

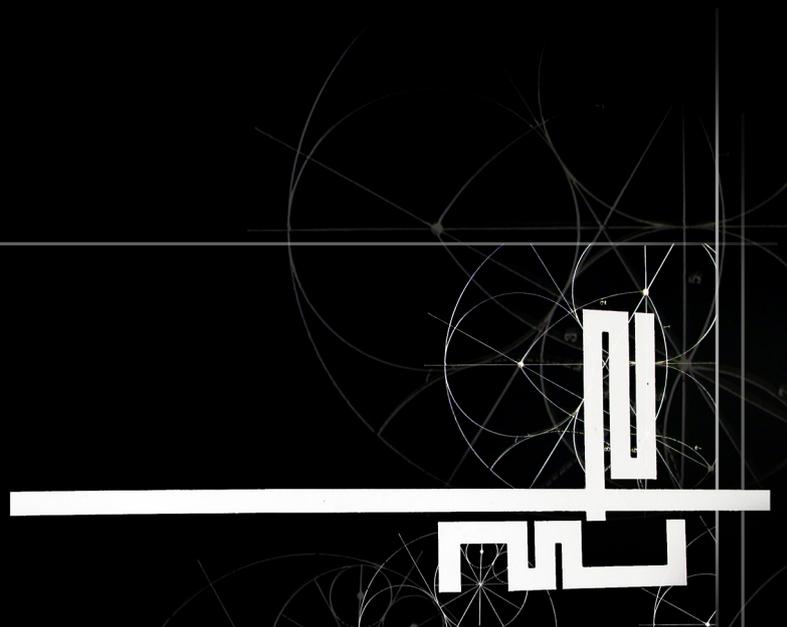
Università degli studi di Roma Tor Vergata
Facoltà di Ingegneria

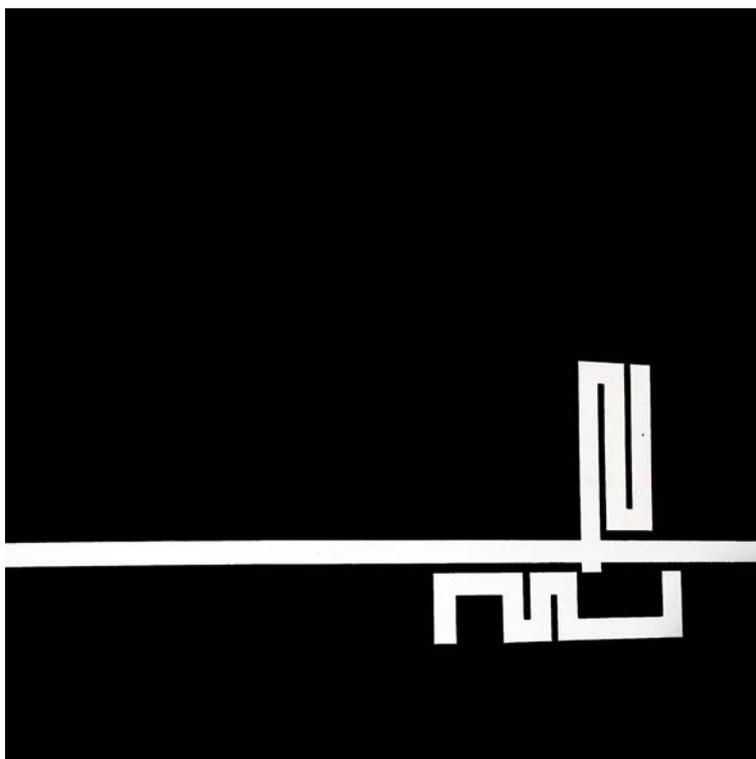
progetto nato dalla collaborazione tra il
gruppo Pld del prof. Giuseppe Balestrino
ed il gruppo Optolab del prof. Aldo di Carlo

deposizione di ossidi mediante
ablazione laser e caratterizzazione di eterostrutture
volte alla realizzazione di un dispositivo
ibrido ad effetto di campo

Marco Infussi
relatore dott. Pier Gianni Medaglia

Luglio 2005





Marco Infussi

dott.ssa Carmela Aruta, dott. Pier Gianni Medaglia, Ing. Francesca Brunetti
prof. Giuseppe Balestrino, prof. Aldo di Carlo

Deposizione di Ossidi mediante Ablazione Laser &
Caratterizzazione di Eterostrutture volte alla
Realizzazione di un Dispositivo Ibrido organico - inorganico
ad Effetto di Campo

[ref. Hybrid Field Effect Transistor with Pentacene - Strontium Rutenate - Strontium Titanate Eterostructures growth in Pulsed Laser Deposition & Molecular Beam Epitaxy with in-situ Reflection High Energy Electron Diffraction diagnostics, characterized with X-Ray Diffraction, Voltage-Current Characteristics, Atomic Force and Scanning Electron Microscopy]

hanno inoltre fornito un indispensabile appoggio, nonché disponibilità e simpatia: dott. Antonello Tebano, dott. Norberto Boggio
redazione e impaginazione: marco.infussi per w.graphique™

prima edizione: @ luglio 2005

realizzare un libro è un'operazione complessa, che richiede numerosi controlli:
sul testo, sulle immagini e sulle relazioni che si stabiliscono fra loro.
l'esperienza suggerisce che è praticamente impossibile pubblicare un libro privo di errori.
sarò quindi grato ai lettori che vorranno segnalarmi:
per segnalazioni o suggerimenti relativi a questo libro rivolgersi a:

w.graphique@alice.it

[supporta il lavoro di 17 3/4skllz_pro con donazioni di qualsiasi genere: wet_graphics@tin.it]
[♣] [⦿] [=] [♣] [♣] [♣]



.underscored_
science editions ltd.®

INTRODUZIONE

Lo sviluppo tecnologico ha generato una domanda sempre crescente di materiali nuovi, per la realizzazione dei quali si è reso necessario far convergere conoscenze provenienti da più discipline: dalla matematica all'elettronica, dall'informatica alla cristallografia, fondendo chimica e fisica.

La necessità è quella di progettare e preparare materiali avanzati, aventi proprietà e strutture predefinite, analizzandoli poi con i più sofisticati metodi di indagine disponibili, vagliandone le possibilità di impiego in miglioramento o sostituzione dei materiali oggi esistenti.

La scienza e tecnologia dei nuovi materiali di sintesi è difatti entrata di prepotenza nell'elettronica dello stato solido, ovvero nell'applicazione delle proprietà magnetiche, ferroelettriche, metalliche, ottiche dei materiali, alle branche scientifiche dell'ottica, dei sensori, dell'optoelettronica, della microelettronica, delle telecomunicazioni.

Uno dei mezzi con i quali è possibile realizzare materiali sintetici è la fotoablazione laser, tecnica attorno alla quale si concentra questa tesi. Anche se in effetti questa tesi tratta argomenti di elettronica, essendo la ricerca universitaria maggiormente orientata verso la ricerca di base, ciò che mi ha guidato nella scelta dell'argomento di lavoro sono state le conoscenze tecnico-scientifiche acquisite, che comunque sono quelle impartite durante il primo triennio, in gran parte comune tra i corsi di ingegneria elettronica e delle telecomunicazioni, e la disponibilità di apparecchiature scientifiche, che permettessero una valida esperienza di laboratorio.

Requisiti ampiamente soddisfatti dal gruppo di ricerca guidato dal prof. Giuseppe Balestrino, nel quale ho avuto la possibilità di inserirmi per più di sei mesi, grazie all'autonomia concessami nell'utilizzo di tutte le apparecchiature in dotazione ai laboratori, e all'umanità e passione di tutti i suoi componenti, che mi hanno seguito come tutor nel lungo tirocinio, anche se effettivamente non era loro compito.

Si è quindi cercato di realizzare, in collaborazione con il gruppo di ricerca del prof. Aldo Di Carlo, un transistor ad effetto di campo ibrido, inorganico-organico, tramite la tecnica di deposizione di films sottili. Notevoli sono le possibili applicazioni, essendo il FET un componente base nella circuiteria elettronica. Gli interessi però sono maggiormente rivolti ai microsistemi, poiché eterostrutture del genere consentono di miniaturizzare dispositivi, con risvolti futuri forse impensabili in termini di efficienza energetica e versatilità.

La tesi è strutturata come segue. Nel primo capitolo verranno illustrate le problematiche generali riguardanti la tecnologia dei microsistemi, le aree di applicazione, e lo stato dell'arte per quanto concerne la deposizione di ossidi polifunzionali. Nel secondo capitolo verranno descritti gli apparati sperimentali utilizzati per la deposizione dei films: laser ad eccimeri, camera di deposizione Molecular Beam Epitaxy con diagnostica in situ Rheed, e camera di deposizione Pulsed Laser Deposition, a me assegnata in laboratorio per la realizzazione del dispositivo ibrido. Nel terzo capitolo saranno esposte le tecniche di misura utilizzate per caratterizzare i films sottili prodotti, verificandone le proprietà di trasporto elettrico (apparato criogenico per misure di resistività tramite il metodo di Van Der Pauw), lo spessore ed il rate di crescita a date condizioni (diffrattometro), la rugosità e l'eventuale presenza di particolati o sporcizia (AFM e SEM). Nel quarto capitolo verrà presentata la classe dei rutenati e la geometria del FET che si è cercato di realizzare. Nel quinto capitolo, infine, verranno illustrati i risultati sperimentali ottenuti e le prove scientifiche effettuate per supportarne la validità.

Capitolo I

Frontiere e direzioni di ricerca

Microsistemi

Ossidi Polifunzionali

1.1 INTRODUZIONE AI MICROSISTEMI

Il termine *microsistema* indica un sistema miniaturizzato, di dimensioni comprese tra uno e dieci micrometri, costituito da sensori che misurano grandezze chimiche e fisiche, da un circuito integrato per il processamento dei segnali di controllo, e da uno o più *attuatori* che hanno lo scopo di modificare l'ambiente circostante [1,2]. La parola microsistema (o MST - Micro System Technology) è usata soprattutto in Europa, mentre in Giappone e negli Stati Uniti sono stati adottati rispettivamente il termine di *micromacchina* e l'acronimo MEMS (Micro-Electro-Mechanical System). La Micro System Technology può essere pensata come figlia di una integrazione armonica tra le metodologie e tecnologie proprie della microelettronica, dell'ingegneria meccanica e dell'informatica, sia in fase di progettazione che in fase di realizzazione del dispositivo: ciò permette di ottenere dispositivi più semplici, affidabili e flessibili. La buona progettazione di un microsistema deve soddisfare le esigenze di rendere automatiche alcune funzioni del dispositivo, e di semplificarne la sequenza di funzionamento. Per possedere una sua parziale "autonomia" un microsistema, quasi come un organismo biologico, deve possedere una certa capacità di adattarsi automaticamente ai cambiamenti delle condizioni di lavoro: per tale motivo alcuni microsistemi

vengono definiti "intelligenti", benchè la loro capacità di reazione a stimoli esterni imprevisti e di adattamento ai cambiamenti debba essere giudicata rudimentale al confronto con il più semplice degli organismi biologici. Il grado di "intelligenza" del microsistema è tanto maggiore quanto migliore risulta la sua capacità di interagire con l'ambiente circostante, nel modo più rapido ed efficace possibile, grazie all'integrazione di un numero sempre maggiore di sensori, attuatori e processori di prestazioni. Questo spiega la tendenza sempre più spinta verso la miniaturizzazione, analogamente a quanto già verificatosi per la microelettronica. I microsistemi pertanto costituiranno il passo successivo dell'integrazione dopo i circuiti integrati. In analogia all'integrazione avvenuta in passato di molti transistori su un unico chip, che ha portato ad una funzionalità maggiore di quella di un singolo transistor, in un microsistema le funzioni elettriche saranno integrate con funzioni ottiche, meccaniche, chimiche, ed altre ancora.

1.2 PRINCIPALI VANTAGGI DELLA MICRO SYSTEM TECHNOLOGY

- **Nuove funzioni:** l'integrazione di funzioni elettriche con altre non elettriche, l'accostamento e la compatibilità in dispositivi eterogenei di materiali diversi (come Si e GaAs, o altri tra i numerosi materiali "polifunzionali", principalmente ossidi) in piccolissimi spazi, produrrà nuove funzionalità. Ciò permetterà di creare nuovi tipi di prodotti, mentre quelli già esistenti saranno resi più competitivi. Un esempio di prodotto completamente nuovo potrebbe essere un endoscopio intelligente, usato per microchirurgia poco invasiva. Tale endoscopio sarà un sistema intelligente multi-sensore e multi-attuatore comprendente sensori miniaturizzati (per esempio tattili o anche chimici), attuatori (come mini-pinze o mini-bisturi), ed un sistema di controllo. Un tale tipo di prodotto è possibile solo grazie alla MST. Un altro esempio potrebbe essere costituito da un sistema intelligente per il dosaggio di sostanze chimiche, impiantabile in un corpo umano (si pensi ad esempio ad un microsistema capace di monitorare e dosare automaticamente la quantità di insulina presente nel sangue di un paziente diabetico). Tale microsistema dovrebbe comprendere in poco spazio diversi sensori, attuatori come micro-pompe e micro-valvole, un sistema integrato di controllo ed un sistema di rifornimento di energia.

- **Affidabilità:** l'integrazione di sensori, attuatori e unità di processamento in oggetti di ridottissime dimensioni permette la riduzione del numero di connessioni con l'esterno, e la quantità di dati che il sistema deve gestire al suo interno per la comunicazione tra ciascuna delle sue parti

componenti. Per di più i sistemi sensore-attuatore saranno presto in grado di effettuare auto-test, auto-calibrazione ed auto-riparazioni. Il risultato sarà un prodotto affidabile, che fornisce una risposta stabile nel tempo, e che non necessita di manutenzione su un arco di tempo anche molto lungo.

- **Basso consumo energetico; dimensione e peso contenuti:** i microsistemi possono essere impiegati laddove i sistemi convenzionali, ancorché efficienti, risultano essere troppo pesanti od ingombranti (come spesso succede in medicina). Essi inoltre consumano meno energia, aspetto di fondamentale importanza per il mercato degli equipaggiamenti portatili.

- **Bassi costi:** la produzione di massa di microsistemi sarà resa possibile dal fatto che la tecnologia di lavorazione del silicio ed i processi della microelettronica sono stati *in toto* applicati alla MST. Sistemi completi potranno essere sviluppati in tempi sempre più brevi ed a costi sempre più bassi.

- **Flessibilità nella progettazione e nella produzione:** la Micro-System Technology permette una maggiore flessibilità ed elasticità in fase di progettazione e realizzazione di microsistemi. Le proprietà di un microsystema potranno essere modificate a costo di minimi cambiamenti progettuali.

- **Vantaggi offerti dall'integrazione in sistemi complessi:** sfruttando i vantaggi della MST, sarà possibile realizzare sistemi complessi con diverse funzioni, con prestazioni ottimizzate, e capacità di compensare l'influenza dell'ambiente sulla risposta del microsystema.

Un esempio può essere utile per illustrare l'importanza "strategica" della MST. Possiamo immaginare, in un futuro non troppo remoto un motore di un'autovettura con 200 o più valvole realizzato grazie alla tecnologia MST (dotato di micro-valvole, micro-pompe, e sistemi integrati di controllo della micro-fluidica). L'industria che controllerà la tecnologia necessaria produrrà non solamente le valvole, ma presumibilmente l'intera testa del cilindro. In questo caso guadagnerà una fetta importante del mercato automobilistico, benché il valore del solo microsystema sarà esiguo rispetto a quello dell'intera autovettura. Un altro esempio può meglio chiarire questo punto. L'industria europea delle apparecchiature fotografiche e cinematografiche è stata fiorente fintanto che la meccanica e l'ottica di precisione determinavano sostanzialmente il valore dell'intero prodotto. Quando i componenti elettronici delle apparecchiature giapponesi sono stati in grado di pervenire allo scopo con risultati di qualità analoga o superiore, l'industria europea del campo ha

cominciato a declinare rapidamente, benché la microelettronica rappresentasse solo una frazione del valore dell'oggetto.

1.3 AREE DI APPLICAZIONE DEI MICROSISTEMI

Le aree di applicazione ed i mercati per i prodotti basati sulle tecnologie dei microsistemi sono molteplici, e tenderanno ad espandersi sempre di più sin dal prossimo futuro.

1) Elettronica di consumo e comunicazioni mobili

Agli attuali ritmi di crescita, considerata poi la diffusione globale e la spasmodica consumistica ricerca all'ultimo ritrovato, che viene investito del ruolo di status-symbol, l'elettronica di consumo è certamente uno dei settori nei quali si può investire con minore rischio:

- Sistemi miniaturizzati di registrazione e di riproduzione dei dati;
- Mezzi di comunicazione personali portatili (telefoni cellulari, personal computers, penpads);
- Motori miniaturizzati (ad esempio per i sistemi di registrazione);
- Sensori compatti d'accelerazione, di campo magnetico, ed altri;
- Sistemi per la grafica e la stampa di alta qualità;
- Nuovi tipi di trasmettitori per i sistemi di comunicazione.

2) Ingegneria automobilistica

E' stato previsto che nel giro di pochi anni i sensori ed i componenti elettronici rappresenteranno circa il 30% del valore complessivo di un'autovettura. In tale ottica, la MST provvederà alla produzione di dispositivi con diverse funzioni:

- accelerometri, sensori di pressione, di temperatura, di flusso d'aria e di carburante, di gas combusti, di rumore; ciascuno di essi sarà integrato in un sistema elettronico intelligente;
- sistemi multisensore-attuatore per il controllo delle sospensioni, il rilevamento radar degli ostacoli e della distanza tra autovetture, sistemi di navigazione miniaturizzati, sistemi di monitoraggio dello stato del motore e di altre parti dell'autovettura, dispositivi d'allarme e di identificazione del conducente, sistemi di comunicazione tra autovetture;
- microattuatori (ad esempio per la iniezione del carburante).

3) Ingegneria medica

I microsistemi potrebbero rivoluzionare completamente il campo dell'ingegneria medica, con prodotti che al giorno d'oggi in alcuni casi è anche difficile immaginare:

- sistemi di monitoraggio della salute e sistemi intelligenti di diagnostica;
- sistemi invasivi usa e getta di monitoraggio del sangue (pressione, temperatura, pressione di ossigeno, flusso sanguigno, controllo del pH e delle quantità di CO₂, di ioni Na⁺ e K⁺);
- microchirurgia;
- pace-makers;
- analisi e controllo d'iniezione dei liquidi;
- dispositivi per la stimolazione di nervi impiantati;
- sistemi intelligenti per la somministrazione di farmaci (ad es. insulina);
- dispositivi per il supporto uditivo.

4) Controllo ambientale

I microsistemi contribuiranno in diversi modi alla protezione ambientale, principalmente permettendo la riduzione del consumo energetico e di sostanze chimiche:

- sistemi portatili di monitoraggio dell'aria e delle acque;
- sensori singoli e sistemi di sensori integrati per lo studio di proprietà chimiche e fisiche;
- sistemi di analisi miniaturizzati per il controllo di flussi;
- monitoraggio dell'inquinamento e della radiazione ambientale;
- sistemi per il controllo delle emissioni (per autovetture ed abitazioni).

5) Domotica

La MST renderà più economiche e sicure tutte le attività riguardanti la sfera domestica:

- sensori selettivi per la temperatura, l'umidità, il valore del pH;
- sensori chimici e dispositivi di controllo di flusso di gas e liquidi;
- sensori di sicurezza per la individuazione della presenza di gas (ad esempio monossido di carbonio o metano);
- dispositivi per la determinazione della durezza dell'acqua.

6) Tecnologia aerospaziale

Possibili applicazioni della MST saranno:

- componenti per mini-satelliti;
- sensori di flusso; sensori per il rilevamento ed il controllo di accelerazione, velocità, posizione;
- sistemi inerziali miniaturizzati.

7) Tecnologia degli impianti, dei processi di automazione e di manufacturing

In questa area di mercato saranno fortemente richiesti nel futuro prodotti quali:

- sensori di pressione, posizione, velocità, accelerazione;
- sensori flusso, riconoscimento di specie chimiche, temperatura, densità e viscosità;
- microattuatori quali micro-membrane, micro-pompe, micro-valvole, dispositivi di posizionamento (micro-posizionatori), filtri;
- sistemi di monitoraggio della salute;
- reti di sensori per il monitoraggio di danneggiamenti strutturali e di perdite di gas.

8) Controllo del traffico e reti di comunicazione

I microsistemi saranno i componenti chiave di macchine o dispositivi elettronici con diverse funzioni:

- sistemi di pagamento (pedaggi o parcheggi);
- sistemi miniaturizzati di controllo e di guida.

9) Sistemi di sicurezza

Possibili applicazioni per la MST sono:

- sistemi di identificazione e carte di credito "multiuso";
- sistemi per la protezione di costruzioni e per la sicurezza di intere aree.

10) Ipotesi per il futuro

E' molto probabile che oltre alle aree di applicazione della MST summenzionate ve ne saranno altre, completamente nuove e non facilmente inquadrabili nelle classi di prodotti esistenti:

- "Occhi" artificiali per applicazioni specifiche;

- Sensori basati su principi biochimici per il monitoraggio di microrganismi;
- Organi artificiali.

Ed infine (tra le applicazioni correlate alla superconduttività, non trattata in questa tesi):

- Condensatori ad elevatissima capacità, basati su barriere di ossidi dielettrici con elettrodi di ossidi metallici (tipicamente ruteniati);
- Elementi di memoria con tecnologia ibrida (ossidi ferroelettrici - semiconduttori);
- Dispositivi optoelettronici basati su dielettrici non lineari, come guide d'onda accordabili;
- Dispositivi passivi a microonde come filtri superconduttivi accordabili (basati su cuprati superconduttori e dielettrici non lineari);
- Dispositivi logici superconduttori come i dispositivi "Rapid Single Flux Quantum";
- Dispositivi a stato solido per la computazione quantistica ("Q-bits") basati su superconduttori ad alta T_c o su manganiti;
- Dispositivi SQUID quali sensori ultrasensibili di campi magnetici;
- Transistor superconduttori ad effetto di campo elettrico, eventualmente anche basati sull'effetto Josephson.

Va osservato che l'elenco precedente comprende applicazioni già mature (come gli SQUID) ed altre solo recentemente proposte a livello concettuale (come i q-bits).

1.4 OSSIDI POLIFUNZIONALI

Gli ossidi funzionali rappresentano una famiglia di materiali dalle più svariate proprietà fisiche (ferroelettriche, ottiche, magnetoresistive, superconduttive) che trova vasta applicazione nel campo della microelettronica, dei sensori e degli attuatori. Lo sviluppo delle tecniche di crescita per films sottili, ha creato le premesse per la scoperta e l'applicazione di nuovi ossidi polifunzionali e l'integrazione armonica degli stessi in eterostrutture e dispositivi complessi. Benchè lo sviluppo di tecniche di deposizione come la Molecular Beam Epitaxy, la Laser-MBE, lo sputtering (tutte con tecnica di diagnostica e monitoraggio *in situ*), abbia ricevuto forte impulso dalla scoperta degli ossidi superconduttori ad alta temperatura critica, e successivamente dai materiali caratterizzati da magnetoresistenza colossale, è indubbio che negli ultimissimi anni l'interesse della comunità scientifica si sia allargato verso una vasta famiglia di materiali con differenti proprietà funzionali, come ossidi ferroelettrici, ossidi magnetici, ossidi metallici, ottici, ecc. In prospettiva, tali materiali hanno un enorme interesse applicativo, tanto da costituire il fondamento di un nuovo importante campo dell'industria elettronica, denominato "elettronica degli ossidi" (Figura 1.1).

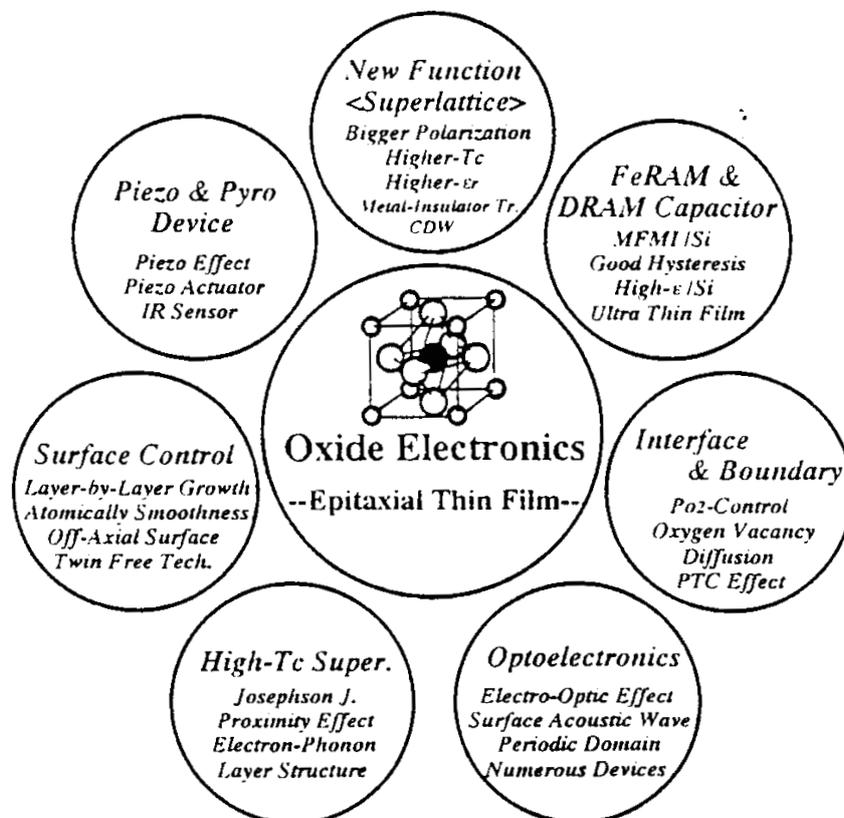


Figura 1.1: campi di applicazione dell'elettronica degli ossidi.

Le applicazioni degli ossidi polifunzionali, tanto in forma bulk quanto come films sottili, sono svariate, e vanno dall'ottica non lineare ai rivelatori di radiazione, dalle memorie non volatili a numerosi dispositivi di ottica integrata o microsensori. Le proprietà fisiche e le applicazioni di alcuni tra i più importanti ossidi funzionali sono state riassunte nella seguente tabella:

Alta trasparenza ottica	MgO, ZrO	Coatings ottici
Effetto elettro-ottico con basse perdite	LiNbO ₃ , LiTaO ₃	Guide d'onda ottiche, ottica integrata, dispositivi SAW
Piezoelettricità	BaTiO ₃ , PbZr _x Ti _{1-x} O ₃	Trasduttori micro-elettromeccanici
Ferroelettricità	PbTiO ₃ , BiTiO ₃	Memorie non volatili
Piroelettricità	PbTiO ₃	Rivelatori IR a temperatura ambiente
Ferromagnetismo	Fe ₂ O ₃	Memorie magnetiche
Non linearità ottica	Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ -Na ₂ O-Ba ₂ O ₃ - TiO ₂	Switches ottici
Alto guadagno ottico	Nd ³⁺ :Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Lasers
Conduttori trasparenti	InSnO _x	Coatings per dispositivi
Metalli epitassiali	LaNiO ₃ , LaNiO ₃ , SrRuO ₃	Elettrodi per dispositivi
Scintillatori	Bi ₁₂ GeO ₂₀	Rivelatori di radiazione
Elettroluminescenza	Ho:Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	Display per schermi per piatti
Conduttori ionici	LaSrCoO ₃ , LaCaCoO ₃	Celle elettrolitiche
Superconduttività ad alta temperatura critica	YBa ₂ Cu ₃ O ₇ , HgBa ₂ CaCuO ₃	SQUID, elettronica superconduttiva
Magnetoresistenza colossale	Nd _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ La _{1-x} Sr _x MnO ₃	Sensori magnetici, bolometri

L'integrazione degli ossidi polifunzionali in eterostrutture ibride anche complesse risulta in molti casi facilitata dalla buona compatibilità reticolare (*matching*) tra ossidi dalle diverse proprietà, nonché tra films e substrati. Di fatto, la stragrande maggioranza dei materiali sopraelencati possiede una struttura cristallografica *perovskitica*, o perovskitica distorta. La formula della generica perovskite è ABX₃, dove A e B sono cationi metallici, mentre X è un anione (nella maggior

parte dei casi ossigeno). Nella **Figura 1.2** è stato riportato lo schema della cella unitaria di tipo cubico semplice che costituisce la struttura cristallina della perovskite ideale. Il parametro reticolare caratteristico a_0 è di circa 0.4 nm. Il catione A -quello tra i due che ha maggiore raggio ionico- è posto al centro della cella unitaria, ed occupa pertanto i siti di coordinate $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; il catione B occupa gli otto vertici del cubo, cioè i siti $(0,0,0)$; gli anioni infine stanno nei punti mediani degli otto spigoli del cubo e risultano quindi disposti ai vertici di ottaedri centrati su ognuno dei cationi.

Strati di ossidi superconduttori, ferroelettrici, dielettrici, magnetici, semiconduttori, ottici, possono essere combinati l'uno con l'altro a formare reticoli artificiali armonici, grazie al fatto che essi possiedono costanti reticolari (nel piano $a-b$) simili nella loro struttura perovskitica. Combinando tra loro questi strati di ossidi dalle differenti proprietà funzionali si ottengono i cosiddetti *superreticoli*, strutture stratificate artificiali che manifestano proprietà nuove per ciò che riguarda la polarizzazione spontanea, la magnetizzazione, la costante dielettrica, le proprietà di switching, le proprietà ottiche, e di trasporto elettrico. L' SrTiO_3 (STO), estesamente utilizzato in questo progetto, possiede interessanti proprietà dielettriche [4] e può essere depositato strato per strato (con controllo su scala atomica) grazie alla tecnica della Pulsed Laser Deposition (PLD), che verrà illustrata nel prossimo capitolo.

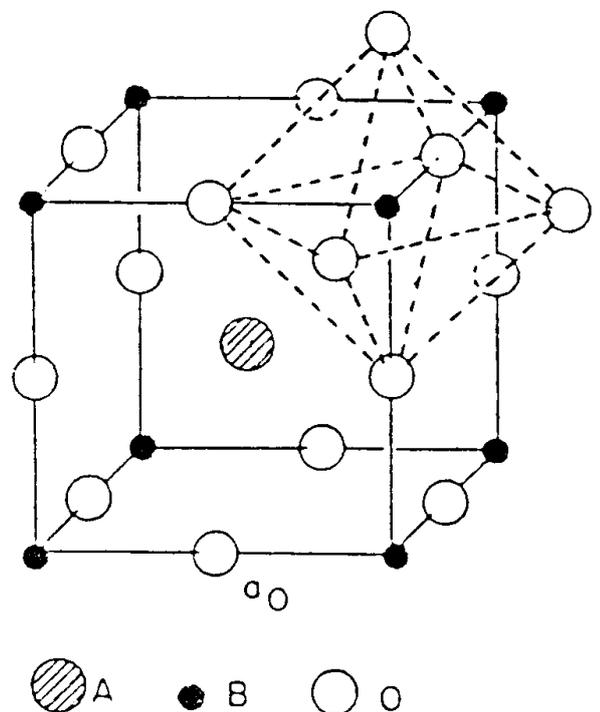


Figura 1.2: struttura della cella perovskitica.

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITOLO I

- [1] J. W. Gardner, *Microsensors. Principles and Applications*, edito da J. Wiley & Sons, (1994).
- [2] L. Lencioni, *Studio teorico e sperimentale di un microsistema per la gestione dei fluidi attuato mediante leghe a memoria di forma*, Tesi di Dottorato In Ingegneria dei Microsistemi, (1998).
- [3] Nexus. *Industrial Working Group on Microsystems. Strategy Paper on Microsystem Technology*, (1992).
- [4] H.Seidel, L.Csepregi, A.Heuberger, H.Baumgartel, *J.Electrochem. Soc.*, **137**, 3612, (1990).
- [5] W.Kern, Chemical etching of Silicon, Germanium, Gallium-Arsenide and Gallium phosphide, *RCA Review*, **39**, 375, (1987).
- [6] H.Seidel, The mechanism of anisotropic silicon etching and its relevance for micromachining, *Transducers '87*, 120, (1985);
- [7] M.Meheregany, S.Senturia, Anisotropic etching of silicon in hydrazine, *Sensors and Actuators*, **13**, 375, (1988).
- [8] Y.S. Liu, "LASER Microfabrication" ed. by D.J. Ehrlich and J.Y. Tsao, Academic Boston, (1989).
- [9] M. Mullenborn, H. Dirac, J.W. Petresen, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3001, (1995).
- [10] D. Bauerle, "Chemical Processing with LASERs", Springer Berlin, (1986).
- [11] F.K. Christensen, M. Mullenborn, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2772, (1995).
- [12] J.Arnold, U. Dasbach, W. Ehrfeld, K. Hesh, H. Lowe, *Appl. Surf. Sci.* **86**, 251, (1995).
- [1] T. Venkatesan, R.P. Sharma, *Materials Science and Engineering B41*, 30, (1996).
- [2] M. Suzuki, T. Ami, *Materials Science and Engineering B41*, 166, (1996).
- [3] T. Kawai, M. Kanai, H. Tabata, *Materials Science and Engineering B41*, 123, (1996).
- [4] B. D. Qu, M. Evstigneev, D.J. Johnson, R.H. Prince, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1394, (1998).
- [5] F. Scott, C.A. Paz de Araujo, *Science* **246**, 1400, (1989).
- [6] M. Suzuki, *J. Ceram. Soc. Japan. Int. Ed.* **103**, 1088, (1993).
- [7] S.L. Miller, P.J. McWorther, *J. Appl. Phys.* **72**, 5999, (1992).
- [8] N.A. Basit, H.K. Kim, J. Blachere, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3941, (1998).
- [9] T. Maruyama, M. Saitoh, I. Sakai, T. Hidaka, Y. Yano, T. Noguchi, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3524, (1998).
- [10] J.C. Jiang, X.Q. Pan, C.L. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 909, (1998).
- [11] K.B. Lee, S. Tirumala, S.B. Desu, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1484, (1999).
- [12] B. Nagaraj, T. Sawhney, S. Perusse, S. Aggarwal, V.S. Kaushik, S. Zafar, R.E. Jones, J.H. Lee, V. Balu, J. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3194, (1999).
- [13] J.H. Cho, S.H. Bang, J.Y. Son, Q.X. Jia, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 665, (1998).

- [14] K.M. Satyalakshmi, M. Alexe, A. Pignolet, N.D. Zakharov, C. Harnagea, S. Senz, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 603, (1999).
- [15] G.R. Bai, I. Tsu, A. Wang, C.M. Foster, C.E. Murray, V.P. Dravid, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1572, (1998).
- [16] M. Tyunina, J. Levoska, S. Leppavuori, *Journ. of Appl. Phys.* **83**, 5489, (1998).
- [17] M. Brazier, M. McElfresh, S. Mansour, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1121, (1998).
- [18] H.M. Christen, E.D. Specht, D.P. Norton, M.F. Chrisholm, L.A. Boatner, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2535, (1998).
- [19] A. Erbil, Y. Kim, R.A. Gerhardt, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1364, (1996).
- [20] M. Viert, *Europhys. Lett.* **39**, 545, (1997).
- [21] K. Ghosh, S.B. Ogale, S.P. Pai, M. Robson, E. Li, I. Jin, Z. Dong, R.L. Greene, R. Ramesh, T. Venkatesan, M. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 689, (1998).
- [22] H.S. Wang, Q. Li, K. Liu, C.L. Chien, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2212, (1999).
- [23] H.S. Wang, Q. Li, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2360, (1998).
- [24] M. Izumi, Y. Konishi, T. Nishihara, S. Hayashi, M. Shinohara, M. Kawasaki, Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2497, (1998).
- [25] K. Steenbeck, T. Eick, K. Kirsch, K. O'Donnell, E. Steinbeiß, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 968, (1997).
- [26] P.S. Isaac, N.D. Mathur, J.E. Evetts, M.G. Blamire, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2038, (1998).
- [27] C. Srinithiwarawong, M. Ziese, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1140, (1998).
- [28] J. Y. Gu, S.B. Ogale, M. Rajeswari, T. Venkatesan, R. Ramesh, V. Radmilovic, U. Dahmen, G. Thomas, T.W. Noh, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1113, (1998).
- [29] K. Steenbeck, T. Eick, K. Kirsh, H-G. Schmidt, E. Steinbeiß, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2506, (1998).
- [30] J.Z. Sun, W.J. Gallagher, P.R. Duncombe, L. Krusin-Elbaum, R.A. Altman, A. Gupta, Y. Lu, G.Q. Gong, G. Xiao, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3266, (1996).
- [31] T. Obata, T. Manako, Y. Shimakawa, Y. Kubo, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 290, (1999).
- [32] X.W. Li, Y. Lu, G.G. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecouer, J.Z. Sun, Y.Y. Wang, V.P. Dravid, *J. Appl. Phys.* **81**, 5509, (1997).
- [33] J. Fontcuberta, M. Bibes, B. Martinez, V. Trtik, C. Ferrater, F. Sanchez, M. Varela, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1743, (1999).
- [34] A.M. Grishin, S.I. Kartshev, P. Johnsson, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1015, (1999).
- [35] C.H. Ahn, S. Gariglio, P. Paruch, T. Tybell, L. Antognazza, J.M. Triscone, *Science*, **284**, 1152, (1999).

Capitolo II

Fotodeposizione laser

Pulsed Laser Deposition

Termodinamica della deposizione di film sottili

Apparati sperimentali, Laser ad eccimeri, Diagnostica in situ Rheed

INTRODUZIONE

I films sottili depositati durante il lavoro di tesi sono stati cresciuti mediante tecniche di fotodeposizione assistita da laser: la Pulsed Laser Deposition (PLD) e la Laser Molecular Beam Epitaxy (Laser-MBE). Nella prima parte di questo capitolo, dedicato agli apparati sperimentali, verranno illustrati i principi generali che stanno alla base del processo di ablazione laser. Saranno quindi descritti il laser ad eccimeri KrF, le due camere di deposizione (PLD e Laser-MBE), e gli apparati per la caratterizzazione dei films sottili depositati (proprietà strutturali e di trasporto elettrico). L'ultima parte del capitolo è dedicata alla tecnica di monitoraggio *in situ* RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction).

2.1 LA PULSED LASER DEPOSITION (PLD): TECNICA DI CRESCITA ED APPARATI SPERIMENTALI

2.1.1 PRINCIPI GENERALI E VANTAGGI DELLA PLD

Dal punto di vista concettuale e sperimentale, la Pulsed Laser Deposition è forse la più semplice tra tutte le tecniche di deposizione di films sottili. I principi generali della PLD [1] possono essere illustrati con l'aiuto dello schematico diagramma riportato nella *Figura 2.1*.

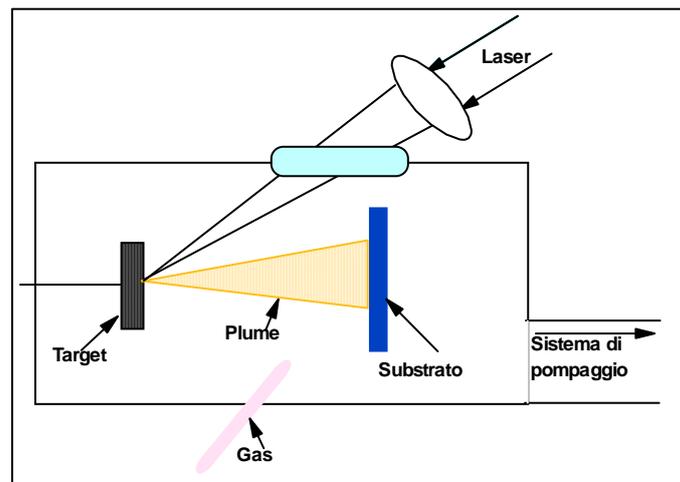


Figura 2.1: Pulsed Laser Deposition - diagramma schematico di un apparato sperimentale di deposizione.

La radiazione di un fascio Laser impulsato (tipicamente un laser ad eccimeri con durate di impulso tra i 15 ns ed i 30 ns) colpisce, all'interno di una camera da vuoto, ed in una atmosfera controllata, un materiale della opportuna stechiometria, il *target*. L'energia della radiazione, secondo un complicato processo in diversi stadi (che verrà meglio illustrato nel prossimo paragrafo), causa la ablazione ed evaporazione degli elementi chimici costituenti il target, e la produzione di un flusso di materiale denominato piuma (o "*plume*"). Tale materiale, depositandosi su un substrato opportunamente scelto, permette la crescita di un film sottile, colpo laser dopo colpo laser. Idealmente, il plasma costituente la piuma (composta da ioni, elettroni, ma anche macromolecole o interi particolati delle dimensioni di qualche micrometro) conserva globalmente la stechiometria del target, che dovrebbe quindi riflettersi anche nella composizione del film depositato. Nella realtà, poiché la termodinamica che governa l'intero processo è estremamente complessa, succede sovente che non ci sia perfetta corrispondenza tra la stechiometria del film e quella del substrato (ad esempio a causa di errata

scelta delle condizioni di crescita, della scarsa qualità del fascio laser, o della energia troppo bassa).

Grazie alle caratteristiche uniche della sua radiazione elettromagnetica (monocromaticità, direzionalità, coerenza, elevata intensità, e radianza), il laser è ormai divenuto negli ultimissimi decenni uno strumento insostituibile in diversi campi della scienza e della tecnologia (si pensi alle molteplici applicazioni in settori quali la medicina, l'industria elettronica, la metallurgia). Con la realizzazione del primo laser al rubidio ed i primi studi teorici sulla fisica che sta alla base della interazione tra un fascio laser di elevata intensità e la superficie di solidi [3,4], liquidi [5], e gas [6], la PLD ha cominciato ad assumere importanza nel campo della scienza dei materiali. L'idea che una radiazione laser ad elevata intensità potesse essere impiegata per la deposizione di films sottili fu suggerita dalla facilità con cui materiali diversi potevano essere vaporizzati, e fu dimostrata sin dal 1965 [7]. La tecnica rimase sostanzialmente nell'ombra sino agli anni '80, benchè fosse stato messo a punto il Q-Switch elettronico, un dispositivo che ha permesso la realizzazione di lasers dagli impulsi ultracorti e densità di potenza di picco molto elevata. Ciò ha portato a deposizioni di qualità sempre migliori, poiché il laser ultracorto permette un processo di ablazione efficiente e quindi una perfetta riproduzione della stechiometria del target nel film depositato. Ciò può avvenire se il tempo di diffusione termica dell'energia all'interno del target è più lungo della durata dell'impulso: in questo caso il riscaldamento delle zone interne del target risulta trascurabile, ed il materiale espulso proviene essenzialmente dalla sua superficie. Uno dei motivi che hanno rallentato il pieno sviluppo della PLD per la sintesi di materiali nuovi presso la comunità scientifica fu inizialmente la concorrenza di tecniche già consolidate dal punto di vista sperimentale, prime fra tutte lo *sputtering* e la *Molecular Beam Epitaxy (MBE)*. Il secondo importante miglioramento nella tecnologia laser è stato rappresentato dallo sviluppo dei generatori di seconda armonica, e la conseguente fabbricazione di laser a più corta lunghezza d'onda. L'assorbimento della radiazione da parte di praticamente tutti i materiali costituenti i targets è tanto più grande quanto più corta è la lunghezza d'onda della radiazione che li investe. Ad un assorbimento maggiore consegue una minore profondità di penetrazione della radiazione. Per quanto accennato in precedenza, quando l'energia del fascio va ad interessare solo la superficie del target si ha una più alta efficienza del processo di fotoablazione, una diminuzione del volume riscaldato ed una migliore riproduzione della stechiometria del target. Un altro importante vantaggio dell'utilizzo di lasers con più corta lunghezza d'onda sta nella riduzione della formazione di macromolecole o particolati durante la

formazione della piuma. I particolati abbassano la qualità del risultato di deposizione, poiché determinano la presenza, sulla superficie del film cresciuto, delle cosiddette “*droplets*”, cioè particelle di dimensioni anche di qualche micron. I notevoli miglioramenti tecnici nel campo dei lasers commerciali hanno finalmente permesso la grande diffusione della tecnica PLD verso la fine degli anni '80, come testimoniano le ricerche compiute nel campo dei film sottili semiconduttori, delle eterostrutture e di superreticoli, con qualità paragonabili a quelle dei film cresciuti mediante MBE. Un ulteriore forte impulso alla diffusione della tecnica fu fornito a partire dal 1987 dall'enorme interesse riscosso dai superconduttori ad alta temperatura critica (SATT) e dalle possibilità offerte dalla PLD per la crescita di tali materiali, come dimostrato dal lavoro di Venkatesan ed altri [8].

Oltre alla relativa semplicità, i costi iniziali relativamente bassi costituiscono uno tra i più importanti vantaggi della Pulsed Laser Deposition, nonché motivo di diffusione e di successo della tecnica negli ultimi anni. Ciò appare evidente quando si stimi che in molti casi è possibile la crescita di films con qualità paragonabile a quelli ottenibili mediante MBE, ma con costi almeno dieci volte inferiori. Un altro dei vantaggi della PLD è la sua grande versatilità e generalità di applicazione. Con la semplice sostituzione del target (o dei targets) è possibile la “conversione” della camera di deposizione ed il passaggio dalla crescita di un materiale a quella di un altro dalla stechiometria e natura completamente diversa. Nel set-up sperimentale della PLD, inoltre, l'apparato per la deposizione (la camera) è totalmente disaccoppiato dalla sorgente di energia (il laser). E' quindi possibile creare un laboratorio per la sintesi di materiali dotato di molteplici camere di crescita, ma servito da un unico laser. Allo scopo sono sufficienti degli specchi per modificare il cammino ottico del fascio.

2.1.2 TERMODINAMICA DELL'ABLAZIONE E DEPOSIZIONE DI FILMS SOTTILI

In contrasto alla apparente semplicità dell'apparato sperimentale, l'interazione radiazione-materia ed il meccanismo della fotoablazione sono fenomeni molto complessi, fortemente dipendenti, oltre che dai parametri sperimentali di crescita, anche dalle caratteristiche del laser e dalle proprietà termodinamiche del target. L'energia elettromagnetica della radiazione laser, dopo essere stata assorbita da un solido, viene convertita dapprima in eccitazione elettronica, quindi in energia termica, chimica e meccanica. Tale energia causa l'ablazione, l'evaporazione e la formazione del plasma nella piuma, che dopo l'irraggiamento si espande dalla superficie del target con le caratteristiche di un flusso idrodinamico. Un esame

accurato dei meccanismi che governano l'interazione della radiazione laser con fasi condensate della materia rivela un fenomeno di elevata complessità che non è stato ancora pienamente compreso. Una gran mole di lavoro è stata compiuta negli ultimi 20 anni per comprendere i fenomeni fisici che sono alla base della ablazione e della formazione della piuma. L'intero processo può essere schematicamente diviso in diverse fasi [9,10] nella maniera seguente:

- assorbimento dell'energia dei fotoni incidenti da parte degli strati superficiali del target;
- fusione della superficie;
- vaporizzazione e ionizzazione;
- emissione e riscaldamento del plasma;
- espansione supersonica della *plume*.

La fusione della superficie del target può comportare l'indesiderato fenomeno della formazione di *droplets*, soprattutto per quei targets con basso punto di fusione e scarsa conducibilità termica.

Dall'analisi dell'idrodinamica del flusso emerge che l'energia delle particelle è notevolmente più alta dell'energia termica, ed aumenta all'aumentare della fluenza del fascio. La *plume* contiene sia particelle neutre, sia atomi ionizzati, cluster di materiale ablato, o particolati di dimensioni dell'ordine del micron (che divengono più probabili quando sono utilizzate basse fluenze o grandi lunghezze d'onda). Lo studio del flusso porta a concludere che la densità di particelle all'interno della piuma diminuisce esponenzialmente con la distanza dal target. Ciò è di fondamentale importanza, perché fattivamente non permette di lavorare con distanze target-substrato superiori a qualche centimetro. E' noto inoltre che la *plume* prodotta ha forma di cono, approssimabile con una funzione $\cos^n(\theta)$ con $8 < n < 12$.

L'interazione del fascio laser con il target può essere divisa in tre regimi separati:

- regime di evaporazione degli strati superficiali del target;
- fase di interazione della radiazione laser con il materiale evaporato;
- regime di espansione adiabatica del plasma.

I primi due regimi iniziano insieme all'impulso laser e continuano per tutta la durata dell'impulso; il terzo regime inizia dal momento in cui l'impulso laser è terminato.

Nella prima fase, che prevede *l'interazione del laser con il target*, i meccanismi di ablazione dipendono dall'accoppiamento del fascio con il solido. A seconda della densità d'energia, si ha forte riscaldamento, fusione e/o evaporazione degli strati superficiali del target. Tanto le proprietà termofisiche

ed ottiche del materiale, quanto le caratteristiche dell'impulso laser (durata e densità d'energia dell'impulso, forma e lunghezza d'onda), determinano la velocità di riscaldamento e condizionano i processi di fusione ed evaporazione. E' possibile calcolare la quantità di materiale evaporato per impulso se si considera che l'intera energia ceduta dalla radiazione si ripartisce in energia necessaria per vaporizzare la superficie del target, energia persa per conduzione termica, energia persa a causa dell'assorbimento da parte del plasma.

L'irraggiamento laser della superficie del target ne provoca l'innalzamento di temperatura, con conseguente emissione di ioni positivi ed elettroni. Quanto più intenso è il riscaldamento, tanto maggiore risulta la frazione delle specie ionizzate contenute nel materiale evaporato, che viene ulteriormente riscaldato dall'assorbimento della radiazione laser. Si ha così un regime di *interazione del fascio laser col materiale evaporato*. Il più importante canale di assorbimento dell'energia da parte del plasma è costituito dalle collisioni tra ioni ed elettroni. Un altro parametro importante è la distanza x dal target, nella direzione perpendicolare alla sua superficie (*Figura 2.2*).

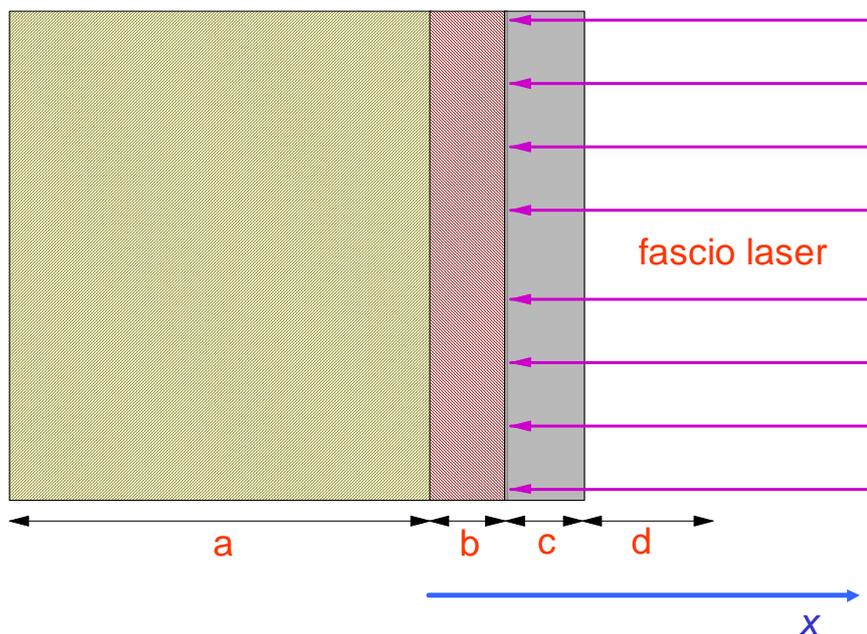


Figura 2.2: schematizzazione dell'interazione tra la radiazione del fascio laser e la superficie del target. Sono indicate quattro zone differenti: a) parte interna del target che non viene investita dalla radiazione laser; (b) superficie del target che subisce fotoablazione; (c) zona del plasma (molto vicina alla superficie del target) che assorbe la radiazione laser; (d) parte del plasma lontana dal target, che non assorbe. E' indicata la distanza x dalla superficie.

L'assorbimento della radiazione da parte del plasma risulta notevole solamente a piccola distanza dalla superficie, laddove elevata è la densità di particelle nella *plume*. La temperatura

all'interno del plasma dipende ovviamente dalla lunghezza d'onda e dalla potenza del laser, con valori raggiunti che tipicamente vanno dai 7000 K ai 20000K. L'interazione dell'impulso laser col target e con il plasma è schematicamente illustrato nella *Figura 2.2*, dove la zona (a) del target rappresenta la parte interna non interessata dalla radiazione laser, (b) è lo strato superficiale che subisce il fenomeno della fotoablazione (la parte più vicina al target del materiale evaporato), (c) è la parte del plasma, ancora molto vicina alla superficie, che maggiormente assorbe la radiazione laser, (d) è la zona in cui l'assorbimento è ormai fortemente ridotto, ed in cui il plasma si espande rapidamente. La rapida espansione del plasma nel vuoto della camera di deposizione (o comunque in pressioni controllate mai superiori a circa 1 mbar) è favorita da un forte gradiente di pressione alla superficie esterna del plasma.

L'energia assorbita dal plasma, inoltre, si distribuisce quasi uniformemente sull'intero suo volume, dal momento che il tempo di termalizzazione è molto più corto di quello di espansione delle particelle. Per lo stesso motivo, in questo regime si stabilisce una temperatura sostanzialmente uniforme in tutto il plasma, ed il fenomeno può essere trattato come un'espansione isoterma. In tal caso la densità di particelle nel plasma risulta essere descritta da una funzione gaussiana:

$$n(x, y, z, t) \propto \frac{t}{zX(t)Y(t)Z(t)} e^{\left(-\frac{x^2}{2X(t)^2} - \frac{y^2}{2Y(t)^2} - \frac{z^2}{2Z(t)^2} \right)}$$

in cui $X(t)$, $Y(t)$, $Z(t)$ definiscono le dimensioni del plasma in espansione, mentre τ rappresenta la durata dell'impulso laser. Durante il regime di espansione isoterma, che termina con la fine dell'impulso laser, l'espansione del plasma interessa un volume molto piccolo. Esso può essere stimato se si assume una velocità di espansione del gas di 10^5 cm/s, che si ricava da misure di tempo di volo. In tal caso, durante i 10^{-8} s di durata dell'impulso (ordine di grandezza tipico per un laser ad eccimeri commerciale), il plasma si espande nelle tre dimensioni di circa 10^{-3} cm. In volumi così piccoli le particelle hanno liberi cammini medi piccoli poiché la densità del plasma è elevata ($10^8 \div 10^9$ atomi/cm³), e l'espansione del gas è governata dalle leggi dinamiche di un fluido ad alta temperatura e sottoposto ad alte pressioni. Il regime di *espansione adiabatica* comincia alla fine dell'impulso laser, quando il plasma non assorbe più energia dalla radiazione ed il fenomeno dell'ablazione si conclude (nessuna particella proveniente dal target viene vaporizzata

ed iniettata nella *plume*). In questa fase l'energia termica delle particelle decresce, essendo convertita in energia cinetica, mentre la velocità di espansione del plasma aumenta conseguentemente, raggiungendo valori molto alti. Durante questo regime, l'espansione del gas può essere trattata appunto come un'espansione adiabatica: temperatura e volume del gas sono pertanto legati dalla relazione $TV^{\gamma}=\text{cost}$, in cui γ rappresenta come noto il rapporto tra il calore specifico a pressione costante e quello a volume costante. La velocità e l'accelerazione delle specie chimiche che compongono il plasma dipende ovviamente, oltre che dai loro pesi atomici o molecolari, anche dalla temperatura e dalle dimensioni iniziali del gas (quelle alla fine del regime di espansione isoterma, cioè alla fine dell'impulso laser). In questa fase, però, la velocità di espansione nella direzione longitudinale è molto maggiore delle due velocità perpendicolari. Ciò ha dirette conseguenze sulla tipica forma allungata della *plume*. In questa fase la composizione del plasma può non essere uniforme, ma risulta fortemente influenzata dalla densità di potenza della radiazione [12]. Anche le differenti specie chimiche presenti nel plasma (ioni, o molecole, o particolati) possiedono velocità differenti tra loro, e tutte dipendenti dalla densità di potenza. Dopo ogni impulso laser gli ioni più leggeri saranno i primi a raggiungere il substrato: tale aspetto non deve essere trascurato nella scelta dei parametri di crescita qualora venga utilizzato un target composto da differenti elementi chimici.

2.1.3 APPARATI SPERIMENTALI PER LA DEPOSIZIONE E LA CARATTERIZZAZIONE DI OSSIDI MEDIANTE PULSED LASER DEPOSITION

Molti dei risultati sperimentali del presente lavoro di tesi sono stati ottenuti utilizzando una camera di deposizione Pulsed Laser Deposition convenzionale (*Figura 2.3*).

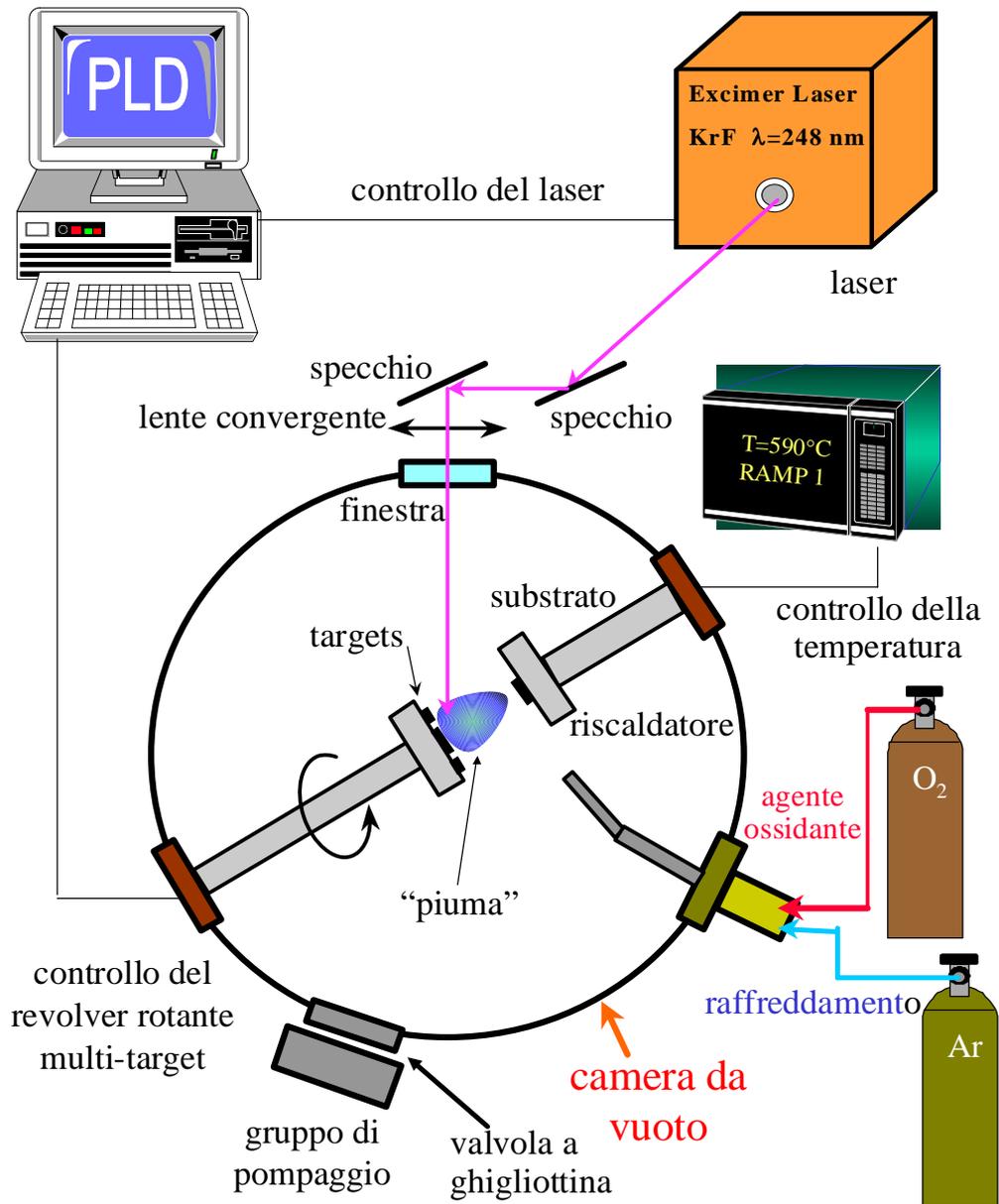


Figura 2.3: Schema dell'apparato sperimentale di Pulsed Laser Deposition convenzionale per la crescita di films sottili di ossidi.

La radiazione di un laser ad eccimeri KrF commerciale ($\lambda=248$ nm, lunghezza di impulso di circa 20 ns, massima energia di impulso di circa 280 mJ) viene focalizzata mediante un set di componenti ottici in una camera da vuoto. Nel nostro set-up sperimentale la radiazione forma un angolo di 45° rispetto alla superficie dei targets. Mediante una lente (con lunghezza focale di 60

cm) lo spot laser viene focalizzato in modo da interessare un'area di circa 3 mm^2 della superficie del target. Su un carosello controllato da un computer possono essere montati fino ad un massimo di 4 targets. Con un semplice software è possibile controllare, durante la deposizione, la rotazione del target investito dalla radiazione laser attorno all'asse perpendicolare alla sua superficie. Ciò si rende necessario per evitare che il laser colpisca sempre la medesima zona del target, rovinandone la superficie. Al contempo è possibile alternare durante la deposizione due o più targets dalla differente composizione chimica: questa necessità si presenta soventemente, ad esempio per la deposizione di materiali stratificati artificiali composti da blocchi strutturali ben distinti, che non sarebbe possibile crescere con un unico target. Nella camera di deposizione trova alloggiamento anche un riscaldatore, che funge contemporaneamente anche da *sample holder* (porta-campione), sul quale viene incollato il substrato mediante pasta d'argento. La posizione del revolver rispetto al riscaldatore e quindi la distanza target-substrato devono essere accuratamente scelti in modo tale che il centro della *plume* risulti di fronte al centro del substrato. Tipicamente la distanza ottimale tra il substrato ed il target va da circa 4 cm a circa 5 cm, e dipende da alcune condizioni di crescita (principalmente l'energia dell'impulso laser e la pressione in camera, due parametri dai quali dipendono tanto l'espansione isoterma, quanto l'espansione adiabatica del plasma). Un'errata scelta della mutua posizione di target e substrato comporta inevitabilmente conseguenze sulla deposizione, quali scarsa qualità cristallografica e disomogeneità del film. Durante la crescita di film sottili ossidi è necessario mantenere un'atmosfera controllata di un agente ossidante: nel caso di questa camera PLD convenzionale viene impiegato ossigeno molecolare, con pressioni parziali che a seconda dei casi variano da circa $5 \cdot 10^{-3}$ mbar a circa 1 mbar. Una crio-pompa assicura un vuoto base di circa $8 \cdot 10^{-5}$ mbar, mentre la regolazione fine della pressione di crescita è permessa da una valvola "gate" a ghigliottina, posta a valle del gruppo di pompaggio. Per la crescita di materiali stratificati è possibile controllare via computer l'alternarsi di due (o più) targets diversi, il numero di colpi laser per ogni singolo target, ed il numero di ripetizioni (cioè il numero di celle cristalline totali). Un apparato sperimentale simile, escludendo il meccanismo di scambio dei target in camera, è stato utilizzato per crescere film di titanato (detto anche STO) e rutenato (SRO) di stronzio, su substrati di lantanato d'alluminio (LAO) o titanato di stronzio a temperature di 600°C o 650°C .

I targets utilizzati nelle crescite sono pastiglie del diametro di un pollice, commerciali o realizzate per sinterizzazione. Il target di SRO (SrRuO_3) utilizzato in questo lavoro di tesi è stato preparato secondo la seguente procedura: la miscela di polveri stechiometriche di RuO_2 ed SrCO_3

di alta purezza viene mescolata e calcinata ad 860°C per 48 ore. Successivamente, le polveri sono pressate e sinterizzate a 1200°C per altre 48 ore. Benché un target ben sinterizzato possa venire utilizzato per molte decine di crescite, estrema cura deve essere prestata al mantenimento di una superficie liscia e pulita, poiché da questo molto dipende la qualità della fotoablazione e quindi la grandezza e la stechiometria della piuma.

Durante la deposizione film sottili mediante la tecnica di Pulsed Laser Deposition convenzionale non sono state utilizzate tecniche di monitoraggio *in situ*: la diagnostica RHEED (Reflection High Energy Electrons Diffraction), ad esempio, non sarebbe stata possibile a causa della pressione parziale di ossigeno relativamente alta, che non permette l'uso di un cannone elettronico. Le proprietà strutturali dei campioni sono state pertanto caratterizzate dopo la crescita principalmente mediante diffrazione di raggi X, usando un diffrattometro θ - 2θ di Bragg-Brentano commerciale (la radiazione X usata è stata la $K\alpha$ del rame, con $\lambda=1.541 \text{ \AA}$). Le misure di trasporto sono state condotte con la tecnica di misura standard a due e quattro punte e con il metodo di Van Der Pauw. Particolare cura è stata prestata nella preparazione dei contatti elettrici, dal momento che i film sottili possono essere facilmente danneggiati tanto dal calore di una microsaldatura quanto dal solvente contenuto nelle comuni paste d'argento. I quattro contatti vengono dunque realizzati manualmente prima della crescita, applicando pasta d'argento direttamente sul substrato, in una configurazione che permetta un fluire uniforme della corrente (nella foto del campione mostrata nella *Figura 2.4* sono chiaramente visibili le quattro aree d'argento). I contatti realizzati in questo modo hanno, nei casi migliori, una resistenza di $1 \div 2 \ \Omega$ a 77K.

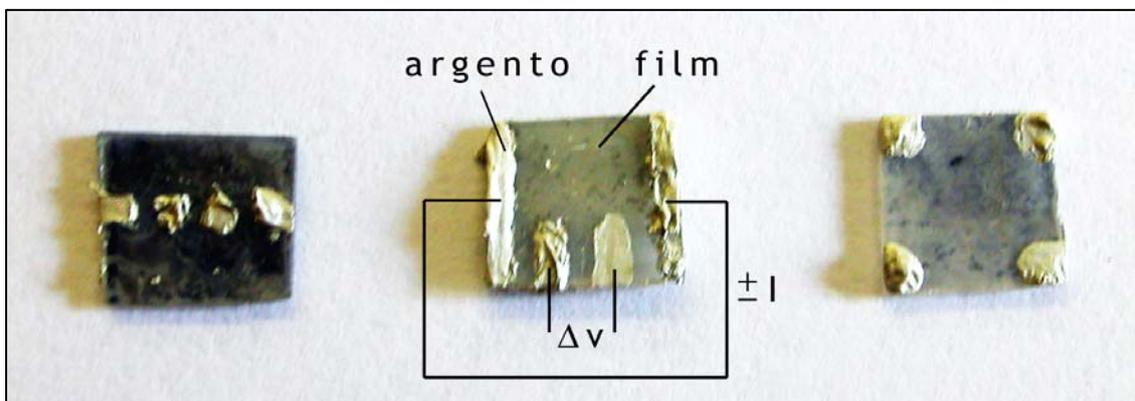


Figura 2.4: foto di un film sottile preparato per la misura di trasporto elettrico mediante tecnica a quattro punte: sono visibili le quattro aree realizzate in pasta d'argento.

3.1.4 IL LASER AD ECCIMERI KRF

Con il termine eccimero ci si riferisce alla forma abbreviata di dimero eccitato (“*excited dimer*” in inglese), dove il dimero indica una molecola biatomica. Nella sua accezione più restrittiva, il termine dimero indicherebbe una molecola biatomica omonucleare (ad es. O_2 , H_2 , ecc.), ma per estensione comprende anche la famiglia di molecole composte da un alogeno e da un gas raro (come KrF , ArF , XeF , $KrCl$, $XeCl$), che nei lasers ad eccimeri fungono da specie attive. I gas nobili, che ovviamente non hanno normalmente alcuna tendenza a reagire con altri atomi, divengono fortemente reattivi se eccitati elettronicamente. In questo caso lo ione positivo dei gas rari (Kr^+ , Ar^+ , Xe^+) può legarsi con gli ioni negativi degli alogeni (F^- , Cl^-), formando il dimero. Nella *Figura 2.5* è mostrato lo schema dei livelli energetici nel caso del KrF .

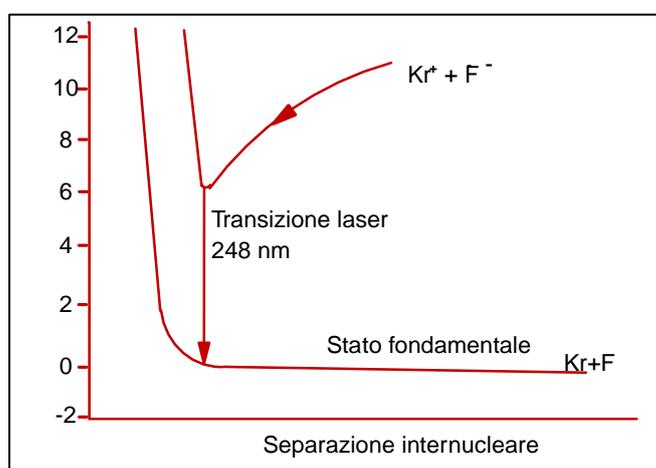


Figura 2.5: schema dei livelli energetici nel caso del laser ad eccimeri KrF . Lo stato fondamentale è quello delle due specie non legate $Kr+F$. Lo stato eccitato, metastabile, è quello relativo al dimero KrF .

La radiazione prodotta dal laser ad eccimeri è conseguente alla transizione tra lo stato elettronico eccitato legato (lo stato metastabile di eccimero) e lo stato elettronico repulsivo o debolmente legato che costituisce lo stato fondamentale. Quando la molecola eccimera si dissocia (in una vibrazione atomica della durata di $10^{-13}s$), un fotone U.V. viene emesso durante la transizione. Le molecole eccimere si formano in una miscela gassosa dei loro gas componenti: nel caso di un laser KrF la miscela è formata da Krypton ultrapuro, da una miscela di HF in Elio e infine da Neon, che funge da “*buffer*” gas. L’energia necessaria per la formazione dell’eccimero viene fornita (“pompata”) attraverso una scarica elettrica a valanga, e trasmessa grazie alle molecole del buffer gas. Il pompaggio permette dapprima la formazione delle specie eccitate a partire dalle molecole componenti la miscela; successivamente, la reazione chimica delle specie eccitate porta alla formazione dell’eccimero, con processi che consistono di diversi stadi dalla

complessa cinetica chimica. I lasers ad eccimeri commerciali, consentendo alte frequenze di ripetizione ed elevate energie di picco (dell'ordine di qualche centinaio di mJ per impulso), costituiscono attualmente quasi una scelta obbligata per gli apparati di deposizione PLD. Nella tabella sottostante sono riportate le lunghezze d'onda dei laser ad eccimeri commerciali.

Eccimero	Lunghezza d'onda (nm)
F ₂	157
ArF	193
KrCl	222
KrF	248
XeCl	308
XeF	351

Tabella 3.1: lista dei lasers ad eccimeri attualmente esistenti in commercio e lunghezze d'onda delle relative radiazioni.

Per ottenere una radiazione di uscita caratterizzata da qualche centinaio di mJ ad impulso è necessario raggiungere una popolazione del livello eccitato (e quindi una densità di eccimeri) dell'ordine di 10^{15} cm^{-3} . Questo è possibile con una pressione totale della miscela nella cavità da circa 2.5 a circa 4 atmosfere. Un sufficiente pompaggio, inoltre, si raggiunge solo se il campo elettrico che produce la scarica a valanga è dell'ordine di 10-15 KV/cm. Dal momento che la distanza degli elettrodi in un laser ad eccimeri commerciale è di circa 2-3 cm, ne consegue che la tensione di scarica va da un minimo di circa 20 KV ad un massimo di 45 KV. Potenze più elevate potrebbero essere ottenute con una maggiore distanza tra gli elettrodi, ma generalmente ciò viene evitato, perché porterebbe a tensioni troppo elevate ed a numerosi problemi in fase di progettazione e realizzazione.

I due lasers ad eccimeri più comunemente usati, per questioni di rendimento e di costi delle miscele gassose, sono il KrF e lo XeCl. Tra i due, il primo presenta il vantaggio di possedere il più alto guadagno tra tutti i lasers ad eccimeri pompati mediante scarica elettrica a valanga. Un altro aspetto importante da considerare riguarda lo spettro di assorbimento della radiazione U.V. da parte dei materiali utilizzati come targets per la deposizione. E' noto che la maggior parte di essi presenta forte assorbimento nell'intervallo spettrale compreso tra i 200 nm ed i 400

nm. A parità di condizioni, un laser caratterizzato da radiazione di più corta lunghezza d'onda è da preferire, perché più alto è il coefficiente di assorbimento, e quindi più ridotta la profondità di penetrazione della radiazione nel target. Ne consegue un più efficiente processo di fotoablazione, che va ad interessare strati più sottili della superficie della target, con minore possibilità di formazione di particolati. Il maggiore assorbimento, inoltre, permette di lavorare abbassando la soglia della fluensa minima necessaria per l'ablazione. D'altra parte, scendendo al di sotto di 200 nm si ha l'inconveniente di un notevole assorbimento della radiazione da parte dell'ossigeno presente in camera, e lo svantaggio di un danneggiamento più elevato degli specchi e delle lenti di focalizzazione.

L'uniformità della radiazione laser riveste ovviamente fondamentale importanza ai fini di una deposizione di buona qualità, in particolar modo per crescite in cui vengono impiegati targets con diversi elementi chimici. Le conseguenze di un fascio laser di bassa qualità si riflettono in una deposizione non perfettamente stechiometrica e nella presenza, sulla superficie del film, delle già citate "*droplets*", i particolati di grosse dimensioni provenienti direttamente dal target. Per quanto riguarda i lasers ad eccimeri, la qualità del fascio è diretta conseguenza della qualità della scarica elettrica.

2.2 LA LASER MOLECULAR BEAM EPITAXY (LASER MBE): APPARATO SPERIMENTALE

2.2.1 LA CAMERA DI DEPOSIZIONE LASER MBE

La Laser-MBE costituisce l'evoluzione della tecnica PLD convenzionale, dalla quale ha ereditato i principi generali ed i vantaggi. Il nome deriva storicamente dal fatto che, pur essendo una tecnica di fotodeposizione laser, essa possiede due caratteristiche proprie della Molecular Beam Epitaxy: l'alto vuoto di base nella camera di deposizione principale, e la possibilità di utilizzare un cannone elettronico per il monitoraggio RHEED (Reflection High Energy Electrons Diffractions) *in situ*.

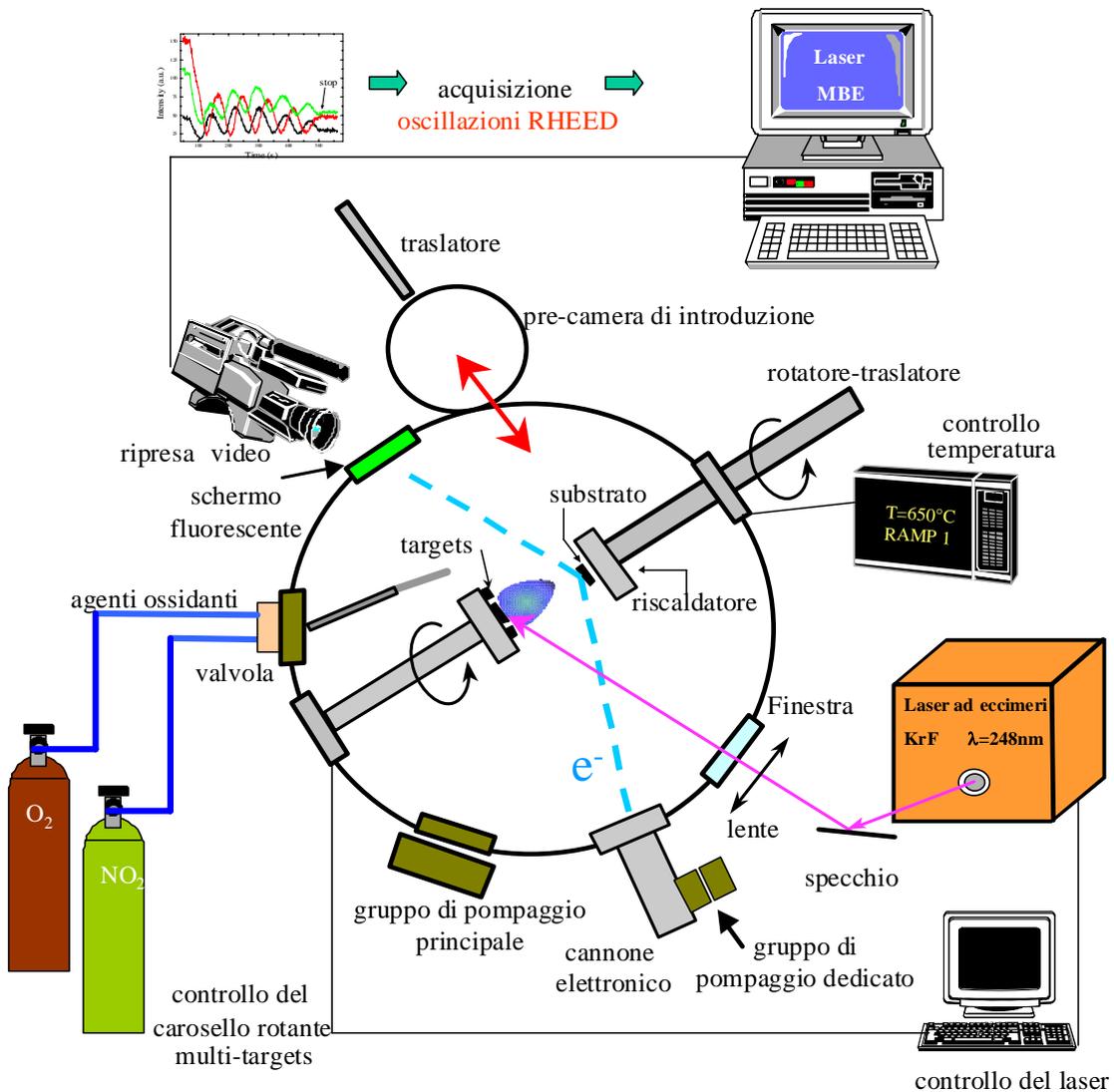


Figura 2.6: l'apparato sperimentale Laser-MBE

L'intero apparato sperimentale, mostrato nella *Figura 2.6*, si differenzia per alcuni particolari fondamentali dalla camera di crescita PLD convenzionale. Innanzitutto, il fascio

elettronico di un cannone (energia massima: 15 KeV) viene focalizzato ad incidenza radente sulla superficie di un substrato (con angoli tipicamente di $1^\circ \div 3^\circ$), e da essa diffratto. La figura di diffrazione dalla superficie così prodotta (*pattern* RHEED), viene rivelata grazie ad uno schermo fluorescente e registrata durante tutta la crescita con una telecamera. Ciò permette pertanto di seguire e monitorare in tempo reale le variazioni di intensità degli spots presenti nella figura di diffrazione (oscillazioni RHEED). I principi fisici che sono alla base della diffrazione da superfici, e le modalità di acquisizione delle oscillazioni RHEED verranno discusse con maggior dettaglio nei prossimi due paragrafi. Nel nostro set-up sperimentale, il substrato viene incollato con silver print su una lastrina d'acciaio, ed inserito in una precamera di introduzione. Dopo una fase di "degassaggio" in precamera, un lungo manipolatore permette di innestare le piastrine all'interno del riscaldatore/*sample holder*, separato dalla precamera con una valvola a ghigliottina, in modo da preservare il vuoto e la pulizia della camera più grande.

In molti casi, l'uso del solo ossigeno molecolare richiederebbe una pressione troppo alta per permettere l'accensione del cannone elettronico. Ad alta pressione, infatti, l'operatività della diagnostica RHEED viene limitata sia dallo scattering elettronico nell'atmosfera ossidante, sia dal pericolo di ossidare e quindi bruciare il filamento del cannone. Diverse sono le soluzioni adottabili per depositare ossidi senza causare un eccessivo innalzamento della pressione media in camera. E' possibile ad esempio utilizzare pressioni parziali decisamente più basse di agenti ossidanti altamente reattivi come l' NO_2 o l'ozono. Questa pressione parziale può essere eventualmente accoppiata ad una pressione di *background* molto bassa di O_2 . In questo caso è necessario l'impiego di una o più valvole a perdita controllata. Una seconda possibilità, adottata per esempio da Gupta, il precursore della Laser-MBE, e da altri [13,14], è l'uso di una sorgente impulsata di ossigeno atomico, più reattivo dell'ossigeno molecolare. E' stato infatti mostrato [15,16] che le specie chimiche ablate da ogni impulso laser hanno una distribuzione molto stretta del tempo di volo ($\sim 10\mu\text{s}$). E' quindi necessario avere una alta pressione dell'agente ossidante solo nel momento in cui le specie arrivano e si depositano sulla superficie del substrato. In altre parole, l'alta concentrazione d'ossigeno vicino al substrato non è richiesta per il lungo periodo di tempo che va da un impulso laser all'altro. In tal modo è possibile quindi mantenere una pressione mediamente bassa. L'apertura della valvola ed il triggering dell'impulso laser devono essere sincronizzati con un opportuno ritardo, in modo tale che le specie ablate ed il flusso di gas arrivino contemporaneamente sulla superficie del substrato. In ogni caso, oltre al gruppo di pompaggio principale, è necessario mantenere un pompaggio differenziale dedicato sul cannone

elettronico. In tal modo la pressione del filamento può essere mantenuta di circa tre ordini di grandezza inferiore rispetto a quella della camera principale. Poiché la massima pressione di lavoro del filamento è pari a $5 \cdot 10^{-6}$ mbar, ne consegue che in questo apparato sperimentale la massima pressione media alla quale è possibile crescere è di $5 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Il blocco riscaldatore/*sample holder* costituisce la parte terminale di un sistema che può essere traslato in avanti ed indietro, e che permette una rotazione del cristallo attorno all'asse normale alla sua superficie fisica (variazione dell'angolo azimutale ϕ). Inoltre l'elettronica del cannone permette di variare l'angolo di incidenza. Le variazioni dell'angolo azimutale e di quello di incidenza sono ovviamente necessarie per lo studio dei diversi patterns RHEED al variare della posizione del cristallo rispetto al fascio elettronico.

Stanti le basse pressioni parziali degli agenti ossidanti, è possibile lavorare con energie di impulso laser più basse rispetto a quelle impiegate nella Pulsed Laser Deposition convenzionale (da 25 mJ a 100 mJ a seconda dei casi, fluente ottenute tramite un filtro applicato al fascio laser). Per lo stesso motivo, la distanza target-substrato è mediamente più grande (8÷10 cm nella camera Laser-MBE, 4÷5 cm nella camera PLD, 3,5 cm nella camera PLD piccola). Il carosello porta-target, anche in questo caso pilotato tramite software, può mantenere fino ad un massimo di 6 targets differenti. Tutte le pastiglie sono realizzate tramite sinterizzazione. Il target di SrTiO₃ è invece un wafer di cristallo singolo di 2.5 cm di diametro.

L'uso della diagnostica RHEED richiede che sia prestata particolare cura al pretrattamento del substrato ed al modo in cui esso viene incollato sul portacampioni. Per un buon pattern di diffrazione di partenza, infatti, è necessario che la superficie del substrato sia pulita e perfettamente parallela al *sample holder* (e tale si deve mantenere anche durante la rotazione del cristallo attorno all'asse normale alla sua superficie). Il pretrattamento del cristallo è tanto chimico quanto termico. Prima dell'incollaggio, i substrati di SrTiO₃ vengono attaccati chimicamente per circa 8 minuti in una soluzione tamponata NH₄F-HF (con pH compreso tra 4.4 e 4.6), secondo la procedura suggerita da Kawasaki ed altri [17]. Dopo l'etching i substrati vengono risciacquati in acqua e metanolo e fissati mediante silver print sulla piastrina di trasferimento. Dopo il "degassaggio" nella precamera di introduzione, le piastrine vengono innestate nel riscaldatore, e quindi portate a 650°C per due ore in un'atmosfera di O₂, al fine di rimuovere le contaminazioni di carbonio sulla superficie. Il trattamento chimico, viceversa, ha lo scopo di diminuire le rugosità della superficie. I wafers di cristalli singoli commerciali, infatti, subiscono normalmente una procedura meccanico-chimica di pulizia mediante una soluzione alcalina

contenente particelle colloidali di silice. Ciò rende la superficie più rugosa, come confermato da studi mediante microscopio a forza atomica (Atomic Force Microscope, AFM) effettuate dal gruppo di Kawasaki. La cosa può essere chiarita con l'aiuto della *Figura 2.7*.

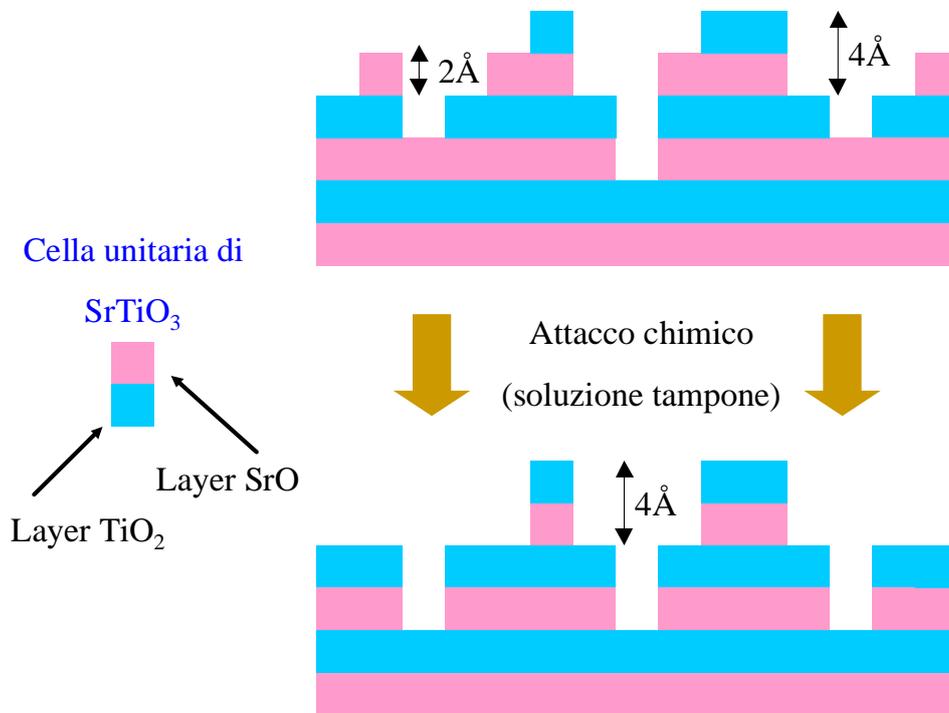


Figura 2.7: schematizzazione dell'azione dell'attacco chimico sulla superficie del cristallo di SrTiO₃: la soluzione tampone rimuove selettivamente solamente i piani SrO [17].

La cella perovskitica dell'SrTiO₃ consiste di strati atomici SrO e TiO₂ alternati. Prima dell'attacco chimico, le immagini AFM (schematizzate nella figura) evidenziano terrazzamenti con altezze comprese tra 2 Å e 8 Å (paragonabili cioè ad un normale wafer di silicio che non ha subito alcun trattamento). Lo strato terminale inoltre (SrO oppure TiO₂), è del tutto casuale. Una superficie di questo genere, non ben definita su scala atomica, non è l'ideale per la l'epitassia di strati atomici e quindi la deposizione di molti ossidi. Un attacco chimico in soluzione acida attacca selettivamente solamente gli strati SrO: il risultato ottenuto dalle misurazioni AFM è quello di una superficie terminata dai piani TiO₂ e con scalini alti sempre circa 4 Å, cioè una cella unitaria. Un trattamento chimico del substrato di questo genere permette di ottenere deposizioni di qualità superiore rispetto a quelle ottenibili con cristalli non trattati, sia in termini di qualità dello spettro di diffrazione sia in termini di oscillazioni RHEED [17]. Ciò è stato confermato anche da altri autori [18]. Altre procedure di pulizia, come il semplice annealing in flusso d'ossigeno [19],

il bombardamento mediante ioni [20], la sublimazione di un film di Bismuto depositato sull'SrTiO₃ [21], permettono di rimuovere le contaminazioni di carbonio ma non hanno alcuna efficacia nel ridurre le rugosità di superficie.

In conclusione, si può affermare che un apparato sperimentale Laser-MBE permette di crescere films con una modalità *strato per strato* con controllo dello spessore a livello della cella unitaria, ed offre la possibilità di realizzare artificialmente una grande varietà di strutture metastabili, che sarebbe difficile od impossibile sintetizzare con le normali tecniche “*bulk*”.

2.2.2 LA DIAGNOSTICA RHEED PER IL MONITORAGGIO IN SITU

La tecnica RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction) costituisce un potente mezzo per l'osservazione *in situ* della crescita di film sottili [22,23]. Essa riveste particolare importanza pratica per monitorare in tempo reale la struttura durante la crescita del film, ed è ormai divenuta indispensabile per caratterizzare trasformazioni di fase durante la sintesi di nuovi materiali di importanza tecnologica. La possibilità di monitorare la crescita *strato per strato* di films sottili (per esempio ossidi) è ovviamente particolarmente attraente nel caso di deposizioni

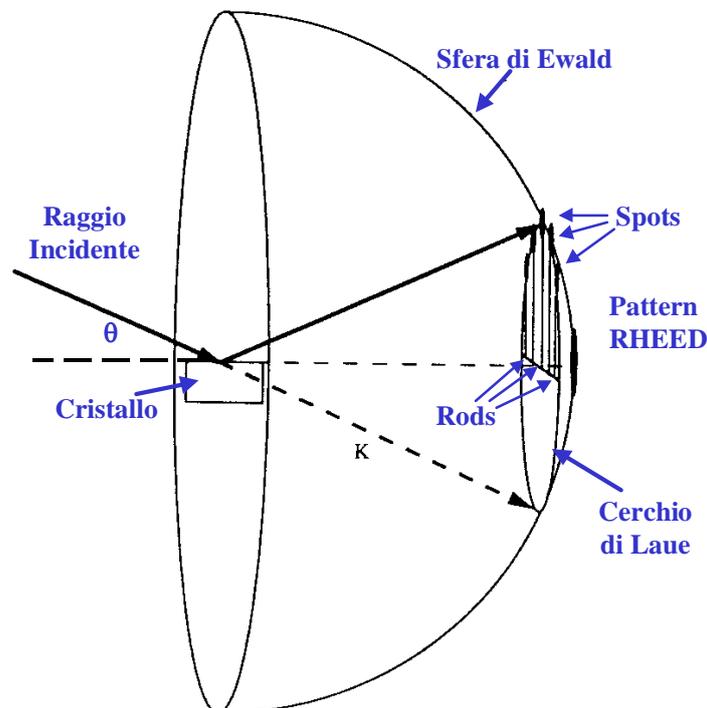
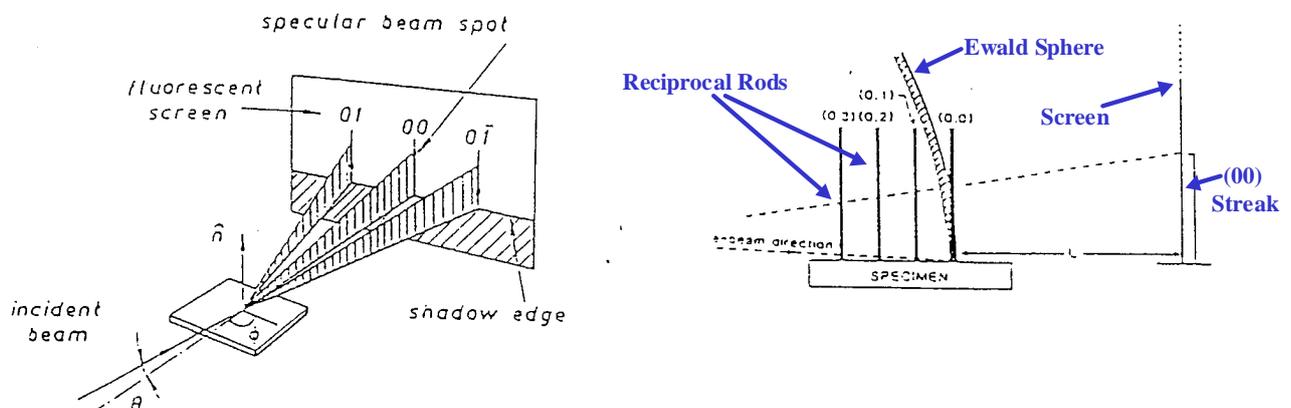


Figura 2.8: Diagramma schematico della diffrazione di elettroni ad alta energia dalla superficie di un cristallo bulk (caso ideale). Sono evidenziati gli spots nel pattern di diffrazione (disposti sul cerchio di Laue) e le rods del reticolo reciproco, proprie di una struttura bidimensionale. L'angolo di incidenza viene usualmente mantenuto al di sotto di 3° per limitare la profondità di penetrazione all'interno del bulk.

di materiali stratificati o eterostrutture complesse. Nella precedente *Figura 2.8* è stato riportato lo schematico diagramma del processo RHEED di diffrazione dalla superficie di un cristallo nel

caso ideale. Nella geometria di scattering del RHEED, il raggio elettronico raggiunge la superficie del cristallo con incidenza radente: l'angolo θ viene mantenuto intorno ad $1\div 3^\circ$ al fine di limitare la profondità di penetrazione all'interno del cristallo. Ciò fa del RHEED una tecnica sensibile alla diffrazione da superfici. Nel caso ideale, in cui solo la superficie del cristallo contribuisce all'intensità della diffrazione (o comunque solo i suoi strati più esterni), il reticolo reciproco di una struttura spaziale bidimensionale non è costituito da punti [22,23], ma da linee perpendicolari alla superficie fisica, le cosiddette *rods*. Usando questo approccio, il pattern RHEED può essere visualizzato (*Figura 2.8*) come l'intersezione della sfera di Ewald con la serie di *rods* del reticolo reciproco. Va ricordato che il raggio della sfera di Ewald è molto grande per energie elettroniche dell'ordine dei 15 KeV (come è nel nostro caso). Il pattern di diffrazione, rivelato mediante uno schermo fluorescente, è costituito dunque da una serie di spots disposti lungo archi di circonferenza (cerchi di Laue). Nel caso reale però, anziché essere costituita da punti, l'immagine RHEED dovuta alla diffrazione di elettroni energetici da una superficie presenta tipicamente delle righe (*streaks*), dovute principalmente alla grande energia del fascio incidente: ciò implica che la sfera di Ewald abbia un raggio molto grande. Poiché inoltre gli elettroni sono solo approssimativamente energetici, la sfera di Ewald ha uno spessore finito (imputabile al $\Delta\vec{k}$ ed alla dispersione angolare del fascio). Le *rods* nello spazio \vec{k} , infine, sono allargate a causa dell'agitazione termica degli atomi e della presenza di imperfezioni reticolari. Per tutti questi motivi (modulazione dell'intensità delle *rods* a causa del contributo degli strati sottostanti, larghezza finita della sfera e delle *rods*) l'intersezione della sfera con le *rods* del reticolo reciproco non avviene in un punto, ma in una riga, o *streak*, come mostrato nelle *Figura 2.9*. In essa è mostrata la streak (00), dovuta alla riflessione speculare del raggio, e le streaks di diffrazione (01) e (0 $\bar{1}$).



*Figura 2.9: schema del processo RHEED nel caso di diffrazione dalla superficie di un cristallo reale: la sfera di Ewald possiede uno spessore finito, mentre le rods nello spazio k sono allargate a causa dell'agitazione termica degli atomi e di imperfezioni reticolari. In questo caso il pattern di diffrazione non è costituito da spots, ma da righe (*streaks*).*

La tecnica RHEED rivela quasi istantaneamente cambiamenti nella struttura cristallografica della superficie del film sottile, transizioni di fase, o ricoprimenti della superficie. Il cannone elettronico e lo schermo fluorescente sono posti lontano dalla superficie del cristallo, in modo da non interferire con il processo di crescita, e non essere esposti direttamente a processi di ablazione. Ruotando il *sample holder*, inoltre, è possibile determinare la struttura della superficie del cristallo da differenti direzioni cristallografiche all'interno della camera.

Uno dei fenomeni fisici più importanti nel processo RHEED è la variazione dell'intensità del pattern di diffrazione durante la crescita epitassiale di films sottili. Il periodo di oscillazione dell'intensità durante la deposizione di *layers* differenti può cambiare in modo significativo, indicando differenze nei *rates* di crescita. Ciò appare evidente dall'esempio riportato nella *Figura 2.10*, riguardante le oscillazioni RHEED ottenute durante la deposizione successiva di strati di GaAs, GaAlAs, AlAs [23].

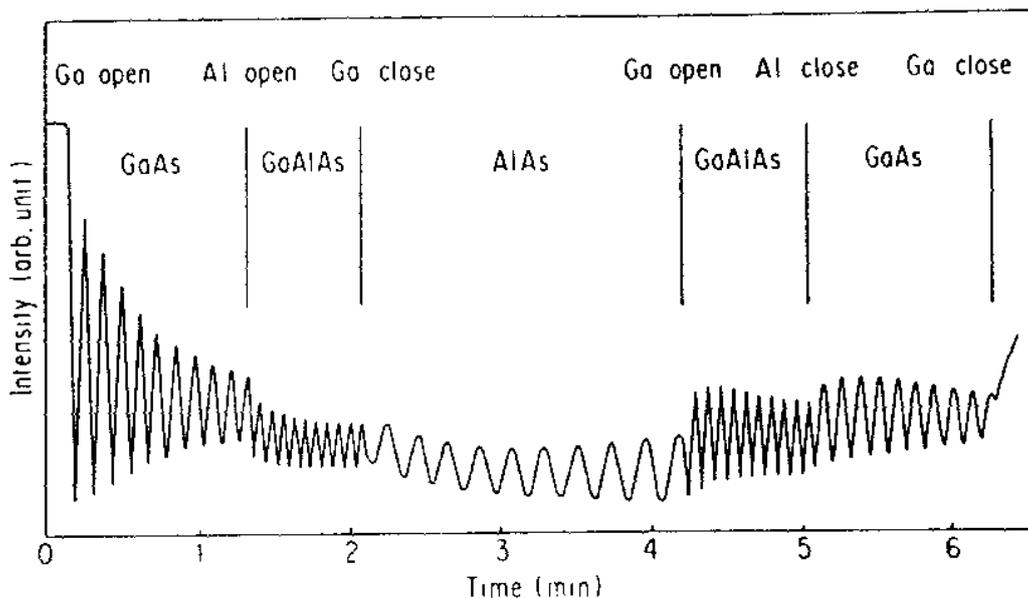


Figura 2.10: Oscillazioni dell'intensità RHEED osservata durante successive deposizioni di strati di GaAs, GaAlAs, AlAs. [23]. Sono evidenti i cambiamenti nel rate di deposizione per i differenti materiali.

La presenza delle oscillazioni RHEED durante una deposizione è un chiaro segno che la crescita avviene con modalità *strato per strato* (2D). In prima approssimazione, si può assumere che l'ampiezza dell'oscillazione raggiunga il suo massimo (*Figura 2.11*) quando viene completato un *monolayer* (massimo nell'intensità riflessa, minimo dell'intensità diffusa), quando cioè la superficie del cristallo è idealmente piana. Si ha invece un minimo dell'intensità dopo la

formazione di *mezzo monolayer* (nel momento in cui si ha la massima densità di strutture a gradino).

Benchè gli aspetti fondamentali di queste oscillazioni e la diminuzione (*damping*) della loro ampiezza non siano stati ancora pienamente compresi, il metodo è largamente utilizzato per monitorare in tempo reale la qualità della crescita, e calibrare il *rate* con la risoluzione del singolo strato atomico. Il processo riveste inoltre importanza scientifica perché permette di determinare la dinamica di processi di superficie come interdiffusione e formazione di *cluster*.

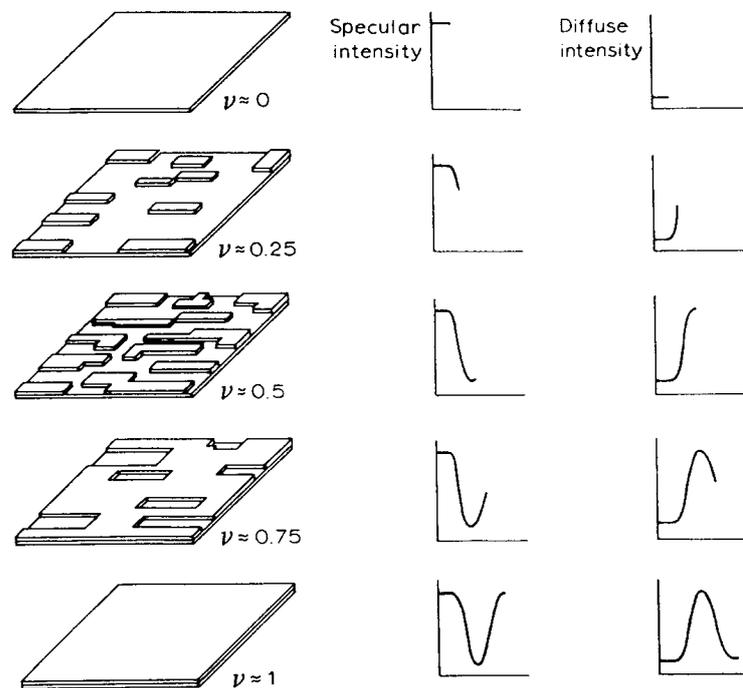


Figura 2.11: Un modello schematico della crescita bidimensionale, che mostra come l'intensità del raggio riflesso specularmente raggiunga un massimo nel caso di completamento di un layer (superficie piatta del cristallo, e percentuale di ricoprimento ν pari ad 1). Viceversa l'intensità raggiunge un minimo quando più alta è la densità delle zone a scalino, cioè per $\nu = 0.5$ (in questo caso si ha il massimo dell'intensità diffusa).

2.2.3 PATTERNS DI DIFFRAZIONE RHEED

Il *pattern* di diffrazione, rilevabile su uno schermo fluorescente, non è una rappresentazione diretta della disposizione reale degli atomi del solido o della superficie coinvolta. È però possibile relazionarlo alla struttura reale durante la fotodeposizione tramite considerazioni sul reticolo cristallino. Se la materia è organizzata in condizioni di estrema regolarità, vale a dire in un cristallo perfetto, lo spettro della radiazione diffratta è costituito da un insieme di raggi discreti, ciascuno prodotto in una particolare direzione sia rispetto ai raggi incidenti sia al cristallo.

Il *pattern* RHEED ha una configurazione diversa [24] a seconda che la superficie in analisi sia piatta o molto rugosa. Nel caso ideale in cui la sola superficie del cristallo contribuisca all'intensità della diffrazione, il *pattern* RHEED (*Figura 2.12*) può essere visualizzato come l'intersezione della sfera di Ewald con la serie di "rods" del reticolo reciproco. Mentre nel primo caso si ha riflessione totale del fascio incidente, nel secondo la riflessione è solo parziale, essendo gli elettroni deviati dalle asperità della superficie (*Figura 2.13*). Se la superficie presenta strutture tridimensionali, a causa della trasmissione degli elettroni attraverso le irregolarità della superficie, le "streaks" proiettate sullo schermo fluorescente si riducono progressivamente fino a costituire un "pattern" di soli punti (*Figura 2.14*). Questi ultimi hanno quindi un significato ben diverso rispetto ai punti rilevabili nell'immagine RHEED del caso 2D ideale. Da tali considerazioni è possibile comprendere come la tecnica RHEED sia un potente mezzo per rivelare istantaneamente cambiamenti di fase nella struttura cristallografica della superficie del film, transizioni di fase o ricoprimenti della superficie.

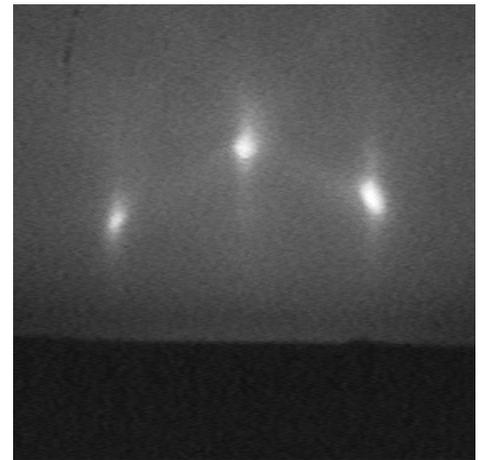


Figura 2.12: pattern Rheed iniziale di un campione SrTiO₃; sono visibili gli "spots" tipici di una crescita 2D ideale.

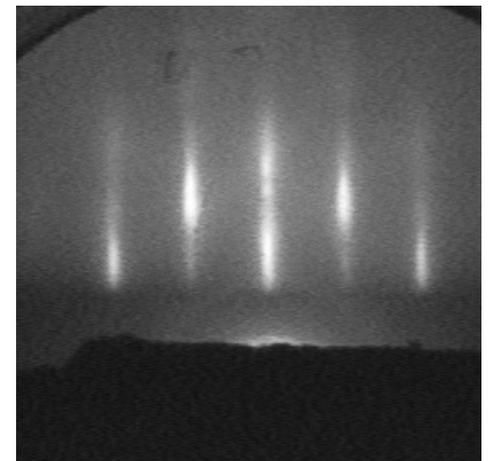


Figura 2.13: pattern Rheed di una manganite bidimensionale; sono visibili le tipiche "streaks" di una struttura 2D.

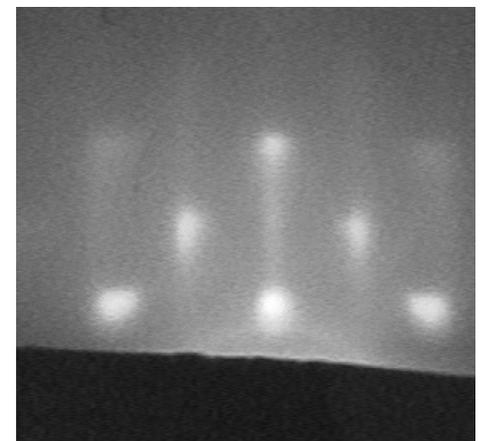


Figura 2.14: pattern Rheed di una manganite tridimensionale.

Nel corso della crescita epitassiale del film si nota una variazione nell'intensità del "pattern" di diffrazione. Il periodo di oscillazione dell'intensità durante la deposizione di diversi strati può cambiare in modo significativo indicando differenze nei "rates" di crescita. Come già detto, ad ogni oscillazione RHEED va associato il completamento di una cella unitaria (*Figura 2.15*). Esaminando una singola oscillazione, si può notare che essa raggiunge il suo valore massimo al completamento di uno strato, anche detto "monolayer". A questo punto, la superficie è idealmente piana e si ha un massimo nell'intensità riflessa ed un minimo dell'intensità diffusa. Si riscontra, invece, un massimo dell'intensità diffusa dopo la formazione di mezzo strato, ovvero quando è massima la densità di strutture a gradino.

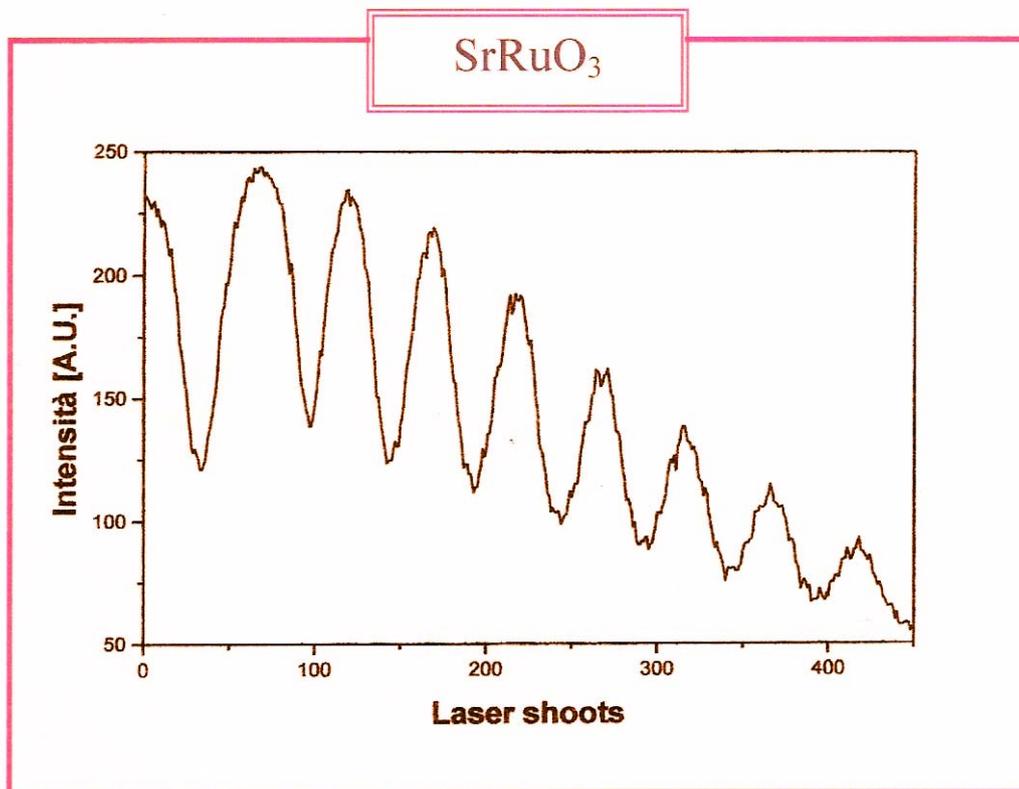


Figura 2.15: corrispondenza tra le oscillazioni Rheed e le strutture di rutenato di stronzio (SRO) cresciute su un substrato. Si dimostra che ad ogni picco dell'oscillazione si ha il completamento di un monolayer di materiale depositato, momento nel quale è massima la quantità di elettroni riflessi. L'andamento generale decresce poiché la crescita del film sottile peggiora le qualità riflettenti della superficie all'aumentare del numero di colpi, e quindi del suo spessore.

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITOLO II

- [1] *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, edito da D.B. Chrisey, G. K. Hubler, J. Wiley and Sons (1994).
- [2] A. Tebano, *Pulsed Laser deposition e applicazione ai Microsistemi*, Tesi di Dottorato in Ingegneria dei Microsistemi (1997).
- [3] J.F. Ready, *Appl. Phys. Lett.* 3, 11 (1963).
- [4] R.M. White, *J. Appl. Phys.* 34, 3559 (1963).
- [5] G.A. Askar'yan, A.M. Pokhorov, G.F. Chantutiya, G.P. Shipulo, *Sov. Phys. JETP*, 17, 6 (1963).
- [6] R.G. Meyerand, A.F. Haught, *Phys. Rev. Lett.* 9, 403 (1963).
- [7] H.M. Smith, A.F. Turner, *Appl. Opt.* 4, 147 (1965).
- [8] D. Dijkamp, T. Venkatesan, X.D. Wu, S.A. Shaheen, N. Jinawi, Y.H. Minke-Lee, W.L. McLean, M. Crogt, *Appl. Phys. Lett.* 51, 619 (1987).
- [9] J. Cheung, J. Horwitz, *Mater. Res. Soc. Bull.* 2, 30 (1990).
- [10] S.R. Foltin, R.E. Muenchausen, R.C. Estler, E. Peterson, W.B. Hutchinson, K.C. Ott, N.S. Nogar, K.M. Hubbard, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 191, 205 (1990).
- [11] R.K. Singh, J. Narayan, *Phys. Rev.* B41, 8843 (1990).
- [12] H.F. Sakeek, M. Higgins, W. G. Graham, T. Morrow, R.J. Turner, *J. Appl. Phys.* 70, 2455 (1991).
- [13] A. Gupta, T.M. Shaw, M.Y. Chern, B.W. Hussey, A. M. Guloy, B. A. Scott, *Jour. of Solid State Chemistry*, 111, 01 (1994).
- [14] M.Y. Chern, A. Gupta, B.W. Hussey, *Appl. Phys. Lett.* 60, 3045 (1992).
- [15] G.Koren, A. Gupta, R.J. Baseman, *Appl. Phys. Lett.* 54, 1920 (1989).
- [16] A. Gupta, B. Hussey, *Appl. Phys. Lett.* 58, 1211 (1991).
- [17] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, H. Koinuma, *Science*, 266, 1540 (1994).
- [18] G. Koster, B.L. Kropman, G.J.H.M. Rijnders, D.H.A. Blank, *Appl. Phys. Lett.* 73, 2920 (1998).
- [19] M. Yoshimoto, H. Ohkubo, N. Kanda, H. Koinuma, *Jpn, Journ. Appl. Phys.* 31, 3664 (1992).
- [20] T. Terashima et al., *Jpn, Journ. Appl. Phys.* 28, L987 (1989).
- [21] S. Watanabe, T. Hikita, M. Kawai, J., *Vac. Sci. Technol.* A9, 2394 (1991).
- [22] M. De Crescenzi, M.N. Piancastelli, *Electron Scattering and Related Spectroscopies*, edito da World Scientific (1996).
- [23] Z.L. Wang, *Reflection Electron Microscopy and Spectroscopy for Surface Analysis*, Cambridge University Press (1996).
- [24] H.N. Yang, *Diffraction from rough surfaces and dynamic growth fronts*, Cp. 2, World Scientific (1993).

Capitolo III

Apparati di misura

Atomic Force Microscope

Diffrattometro a raggi X

Misure di trasporto elettrico

3.1 ATOMIC FORCE MICROSCOPE

La caratterizzazione morfologica dei film sottili prodotti nel lavoro di tesi è stata effettuata tramite microscopio a forza atomica. Dalla sua nascita, collocabile agli inizi degli anni '80, la microscopia a scansione ha avuto un'evoluzione così rapida da permetterne l'applicazione in una vasta gamma di settori: dalla biologia alla scienza dei materiali, dalla microelettronica di strutture circuitali alla fisica delle superfici. La microscopia a sonda permette sia di acquisire immagini con risoluzione nanometrica, sia di fornire informazioni sulla struttura tridimensionale del campione analizzato. Prima della nascita di questa tecnica infatti, le immagini ottenute fornivano solo un'apparente tridimensionalità, dovuta ad opportune manipolazioni dei colori al calcolatore. La scansione tridimensionale della superficie avviene tramite una sonda posta in prossimità del campione, a distanze minori di 200 nm se non addirittura in contatto, che interagisce con la superficie del campione, fornendo informazioni sulla struttura superficiale dello stesso. In base alla sonda utilizzata e conseguentemente alla diversa natura dell'interazione si possono

distinguere vari tipi microscopia a scansione a sonda. Le tre varianti principali sono AFM (Atomic Force Microscopy), STM (Scanning Tunneling Microscopy) e SNOM (Scanning Near Optical Microscopy). Mentre la tecnica STM si avvale della corrente di tunneling per fornire informazioni con risoluzione atomica di campioni conduttori, le tecniche AFM e SNOM consentono l'analisi anche di campioni non conduttori: il primo attraverso le misure delle forze repulsive superficiali, il secondo attraverso le variazioni nel campo ottico vicino. Le diverse varianti sono accomunate dall'uso di dispositivi piezoelettrici per una movimentazione accurata sia nel piano (x,y) (superficie del campione), sia lungo l'asse (z), variando la distanza tra la testa della sonda e la superficie del campione.

3.1.1 PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DELL'AFM

La sonda, una leva elastica di nitruro di silicio dalla lunghezza dell'ordine del centinaio di micron, ha una estremità fissata meccanicamente ad un supporto, mentre l'altra, sagomata a punta, è prossima al campione. Proporzionalmente alla intensità d'interazione punta-campione ed alla distanza [1] si verifica una deflessione della leva. Valutando lo spostamento di un fascio laser riflesso dall'estremità libera della micro-leva è possibile misurare l'angolo di deflessione e da questo risalire alla struttura superficiale del campione. Lo spot luminoso della radiazione laser termina su un fotodiodo a quattro quadranti (dispositivo che, illuminato, emette una corrente in un solo senso) che converte la deflessione in un segnale elettrico. Questo segnale, che rappresenta l'interazione punta-superficie, viene campionato su una matrice di punti da un elaboratore elettronico, interfacciato al sensore ed al dispositivo piezoelettrico: si ottiene così un'immagine tridimensionale (x,y,z).

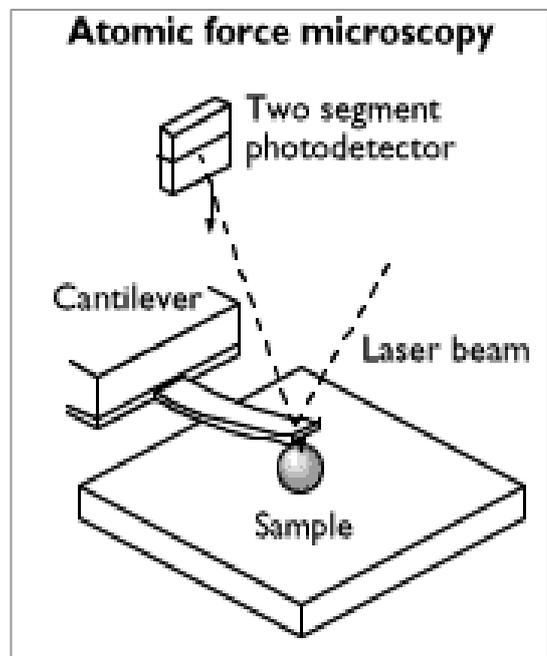


Figura 3.1: Microscopio a forza atomica.

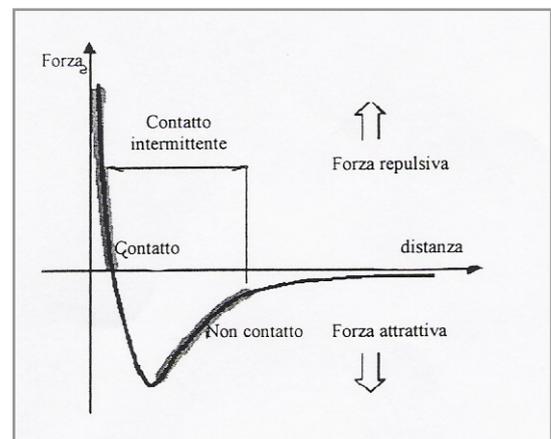


Figura 3.2: punti di lavoro dell'AFM in funzione della distanza e della forza repulsiva tra micro-leva e campione

3.1.2 MODALITA' DI MISURA

La diagnostica AFM prevede tre modalità di misura in base alla zona della curva di forza su cui si lavora: modalità in “contatto”, in “non contatto” ed in “contatto intermittente”.

3.1.2.1 CONTACT MODE

Questa modalità prevede l'esecuzione di una scansione “a contatto”, ovvero ad una distanza di qualche Å dalla superficie del campione. A tali distanze agiscono forze repulsive talmente intense da rendere proibitivo un ulteriore avvicinamento punta-campione. Se si acquisisce l'immagine mantenendo la

forza d'interazione punta-campione costante si parla di “modalità a forza costante”. Durante la calibrazione, il raggio di luce riflesso viene centrato sul fotodiolo in modo da azzerare il segnale differenza. Si procede dapprima all'avvicinamento punta-campione fino alla condizione di “contatto”, segnalata da un piccolo sbilanciamento dell'illuminazione del fotodiolo (ovvero un segnale differenza non nullo), e successivamente alla scansione del piano x,y. Per ogni punto (x,y) un circuito di feedback mantiene costante la forza d'interazione punta-campione rilevando ogni cambiamento nella deflessione della microleva ed azionando il piezo z per riportare la deflessione al valore di riferimento. Infine il computer registra la matrice dei valori di tensione $V(z)$ forniti allo scanner per mantenere la forza costante e, a partire da tali valori, ricostruisce la topografia dell'area in analisi del campione con vista dall'alto (top-view). Un inconveniente di

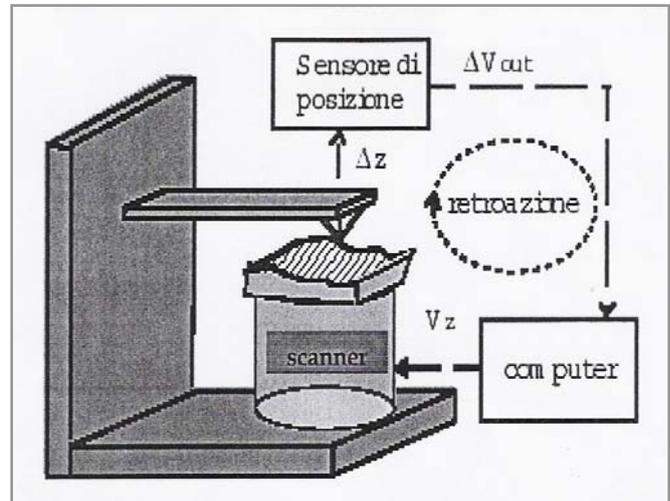


Figura 3.3: Schema di retroazione per la modalità a “contatto”.

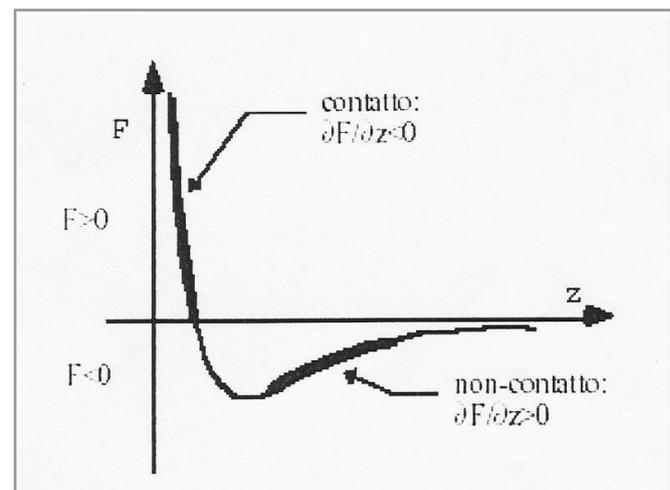


Figura 3.4: la modalità contatto sfrutta la grande pendenza della curva $F(z)$ nella zona in cui la forza interatomica F è repulsiva. Se si ritrae la leva aumentando il valore di z si entra nella regione in cui prevalgono le forze di Van Der Waals, e la forza diventa attrattiva, anche se molto minore in modulo e più debolmente variabile con la distanza.

questa modalità è il rischio di sottoporre il campione a deformazioni provocate da una pressione troppo alta esercitata dalla punta sul campione. Un possibile rimedio consiste nell'utilizzo di microleve con piccole costanti elastiche che accrescono la sensibilità dello strumento. Si deve però considerare che un aumento della sensibilità rende lo strumento più esposto al rumore di fondo ed in particolare alle fluttuazioni termiche.

E' possibile acquisire sia la topografia del campione in esame, che una immagine delle forze laterali agenti. Si misura lo spostamento laterale che la sonda subisce a causa dell'attrito col campione: l'immagine "lateral force" evidenzia le variazioni del coefficiente di attrito durante la scansione e permette di ottenere una mappatura microscopica delle forze di frizione. Per rivelare lo spostamento laterale del raggio laser si usa il fotodiodo ed un sistema che misura il rapporto tra illuminazione differenziale ed illuminazione media per ciascuna coppia di quadrati adiacenti. Con questo sistema è possibile risolvere forze laterali dell'ordine di 10^{-11} N.

3.1.2.2 NON CONTACT MODE

La suddetta modalità prevede che il valore di z superi il limite oltre il quale la forza diventa attrattiva (interazione attrattiva di Van der Waals): ciò avviene allontanando la leva dal campione di pochi nm. La leva avvicinandosi al campione (ovvero situandosi nella regione in cui $F < 0$ e $\frac{\partial F}{\partial z} > 0$ di figura 3-4) provoca uno sbilanciamento dell'illuminazione del fotodiodo, che può essere compensato con un processo di retroazione che mantenga costante la forza al variare della posizione (x,y) della punta. In questo caso è necessario l'utilizzo di una leva con costante elastica maggiore rispetto alla modalità a contatto, poiché essendo $\frac{\partial F}{\partial z} > 0$ si può verificare una retroazione positiva tale da indurre un avvicinamento punta-superficie. In questo caso il sensore meccano-ottico ha una sensibilità inferiore a parità di variazioni della distanza punta-superficie. Una tecnica frequentemente adottata nella modalità non-

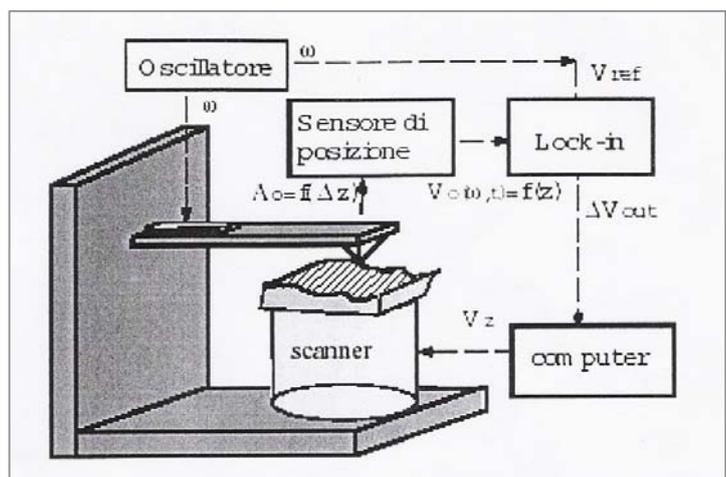


Figura 3.5: Schema di retroazione per la modalità in "non contatto".

contact consiste nel porre la leva attorno alla frequenza di risonanza meccanica ω_0 (tipicamente dell'ordine delle centinaia kHz) tramite un oscillatore che guida un piezo su cui è fissata la base della leva. Al variare della forza d'interazione punta-superficie, si misurano le variazioni dell'ampiezza di oscillazione. Ci si avvale di un rilevatore a sensibilità di fase (*lock-in*) agganciato ad un segnale che fa oscillare la leva ad una frequenza fissa, considerando anche che un gradiente di forza applicato ad un oscillatore, deformando la curva di risonanza, modifica l'ampiezza di oscillazione. L'amplificatore lock-in, aumentando il rapporto segnale/rumore, permette così guadagni elevati.

Il fatto che la forza di interazione punta-superficie sia piccola in modalità non contatto, permette di ottenere immagini anche da campioni relativamente soffici, come quelli biologici, senza danneggiarli.

Si consideri infine che mentre nella modalità in contatto le forze repulsive si aggirano attorno ai 10^{-7} - 10^{-6} N, nella modalità non contact la forza attrattiva è dell'ordine di 10^{-12} N (un salto di 6 ordini di grandezza!), ragion per cui è opportuno avvalersi di microleve dure e con un'elevata frequenza di risonanza.

3.1.2.3 TAPPING MODE

Questa modalità, anche detta “contatto intermittente” [2], costituisce un compromesso fra le due precedenti. Essa prevede che la leva vibri con un'ampiezza di circa un centinaio di nm e che sia di rado in contatto con il campione. Misurando i diversi valori dell'ampiezza di oscillazione della leva si è in grado di risalire alla topografia del campione. È utile per non danneggiare i campioni, ma non è utilizzabile per misure in soluzione, essendo le oscillazioni smorzate dalla viscosità del mezzo.

3.1.3 DESCRIZIONE DELLO STRUMENTO

Possiamo dividere lo strumento utilizzato nel presente lavoro di tesi in tre distinti blocchi operativi: il microscopio, denominato “Perception”, l'elettronica ed il software di controllo.

Il microscopio è situato all'interno di un cilindro di alluminio ed è costituito dalla testa dello strumento e dalla parte inferiore, nella quale è presente un portacampione situato su uno scanner piezoelettrico ed uno “step-motor” (x,y,z), grazie al quale è possibile muoversi fino a ± 3.5 mm nel piano (x,y) e ± 0.5 mm lungo la direzione (z). Il piezoscanner è costituito da due piezoceramiche cilindriche:

all'estremità del piezo superiore vi è un disco magnetico su cui è posto il campione; il piezo inferiore ha invece quattro settori ad esso perpendicolari: due per spostamenti lungo x , i restanti due per muoversi lungo y . La parete interna dei due elementi piezoelettrici è dotata di un elettrodo collegato a terra, quella esterna costituita da quattro elettrodi è invece collegata ad un generatore di tensione. Tramite tensioni applicate agli elettrodi esterni, si induce una flessione dell'asse del cilindro e quindi uno spostamento laterale (x,y) , in maniera analoga tensioni applicate all'elettrodo centrale provocano uno spostamento verticale (z) .

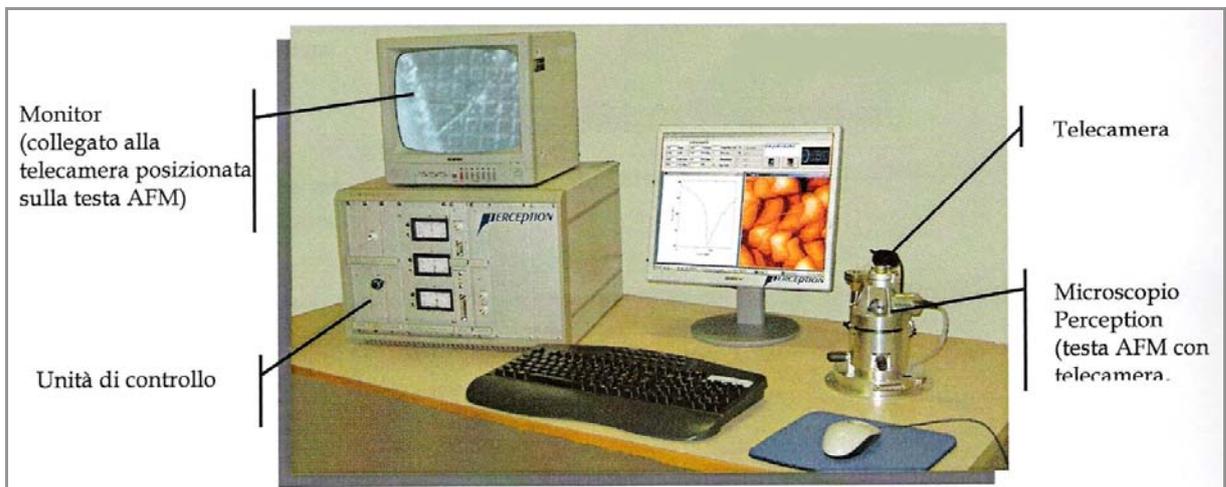


Figura 3.6: Schema di retroazione per la modalità in “non contatto”.

Nel corso dell'acquisizione dell'immagine il circuito di controreazione è preposto al controllo del movimento del piezo z mentre il computer, tramite convertitori DAC che generano due rampe di tensione sincronizzate, regola i movimenti nel piano (x,y) . La punta non rischia di rompersi contro il campione poiché la risposta del circuito di feedback è più rapida rispetto al movimento del campione sotto la punta indotto dallo scanner. Quest'ultimo muove il campione lungo x a passi di lunghezza L/N , dove L indica la dimensione lineare dell'immagine e N il numero totale dei punti da acquisire per ogni riga. Terminata una riga ci si sposta di uno step y , si ritorna nella posizione di partenza e si percorre la nuova riga.

Nella “testa” della AFM è posto il sistema ottico volto a rilevare ogni deflessione della leva, costituito da un fotodiodo ed un laser, con un sistema di lenti che permette di ottenere uno spot minimo di $5 \mu\text{m}$. Lo spot viene focalizzato sul dorso della punta e da qui riflesso verso uno specchio piatto, regolabile in modo tale da far sì che il fascio laser colpisca il fotodiodo a quattro quadranti. Quest'ultimo è in grado di rivelare simultaneamente gli spostamenti verticali dello spot, attribuibili alla deflessione

verticale (topografia), e quelli orizzontali indotti dalla torsione orizzontale della microleva (frizione). Per la qualità della risoluzione in x ed y è poi determinante la scelta delle punte [3].

Punte sottili ed affusolate garantiscono una più alta risoluzione ma sono anche più esposte al pericolo di rottura. La regola generale da seguire consiste, comunque, nell'utilizzare punte con un raggio di curvatura minore della più piccola struttura da risolvere. Punte poco sottili rischiano invece di compromettere la veridicità dell'immagine risultante, poiché generano artefatti dovuti alla convoluzione della forma della punta con quella del campione.

L'elettronica è preposta a convertire la corrente in uscita dal fotodiodo in una tensione che successivamente viene confrontata, tramite un circuito comparatore, con un valore di riferimento precedentemente fissato dallo sperimentatore. Una volta uscito dal comparatore il segnale viene amplificato ed inviato al computer, che lo memorizza come dato di topografia, mentre un meccanismo di controreazione mantiene costante la distanza punta-campione. Il software di controllo permette di inserire i vari parametri necessari all'acquisizione controllando il movimento della punta del microscopio, consentendo inoltre di visualizzare in tempo reale l'immagine scansionata.

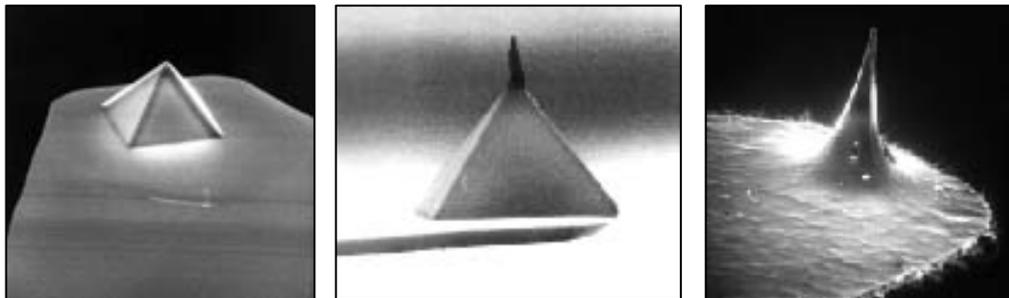
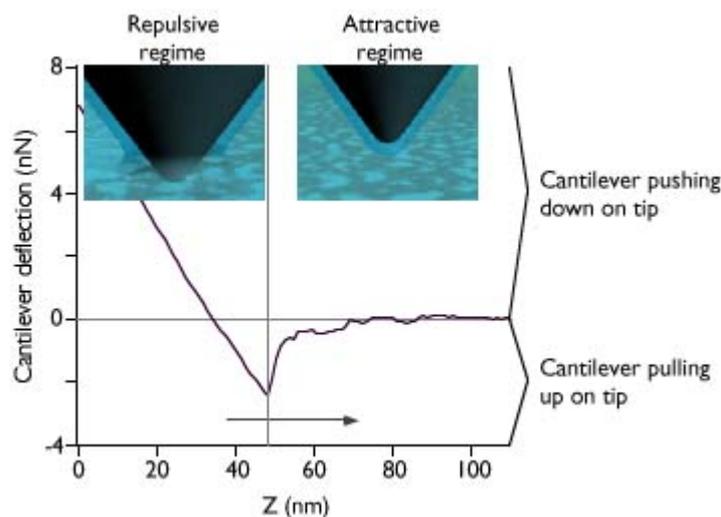


Figura 3.7: Tre tipi di punte per AFM (da sinistra a destra): normale (alta 3 μ m), supertip, ultralever. Sotto: regioni di funzionamento delle punte.



3.2 DIFFRATTOMETRO A RAGGI X

Le proprietà strutturali dei campioni sono state studiate mediante un diffrattometro $\theta - 2\theta$ di Bragg - Brentano. Lo strumento in questione è composto da un generatore di raggi X, da un sistema goniometrico di alta precisione che consente di orientare il cristallo rispetto alla sorgente di raggi X, e da un rivelatore per misurare la posizione e l'intensità dei raggi diffratti. È progettato secondo la geometria di Bragg - Brentano e lavora in riflessione, consentendo così una elevata intensità del fascio diffratto. Il fascio incidente viene emesso da un tubo radiogeno e collimato da una fenditura per fargli assumere un percorso quanto più possibile rettilineo.

Dopo aver investito il campione, posto in opportune condizioni geometriche, il fascio subisce una diffrazione (scattering) e conclude la sua "corsa" nello scintillatore, dopo esser passato attraverso due fenditure, la cui apertura determina la risoluzione dello strumento. L'emettitore è composto da un fototubo (sotto vuoto) dotato di una finestrella trasparente alla radiazione X. Al suo interno vi sono due elettrodi (anodo e catodo) sottoposti ad una elevata differenza di potenziale. Il catodo è fotosensibile ("reagisce" alla radiazione emettendo un elettrone) e se un raggio lo colpisce si instaura nel circuito un flusso di corrente, la cui intensità è misurata da un

galvanometro. Poiché l'intensità di corrente dipende dall'intensità della radiazione stimolatrice (maggiore è il numero di fotoni che incidono sul catodo, maggiore è l'intensità di corrente), si può correlare la misura del galvanometro all'intensità del segnale che ha raggiunto il rivelatore. Il diffrattometro è controllato da un computer che gestisce il goniometro e provvede all'acquisizione dei dati fornitigli dal rivelatore. Un braccio rotante permette infine di acquisire informazioni in diverse modalità ed a diverse

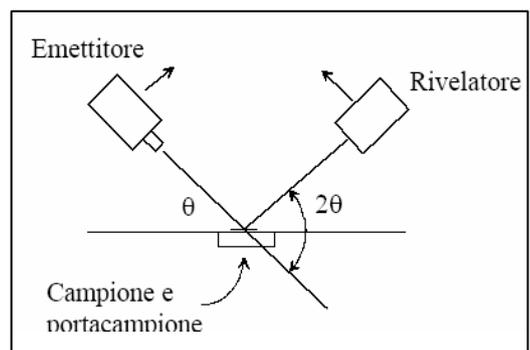
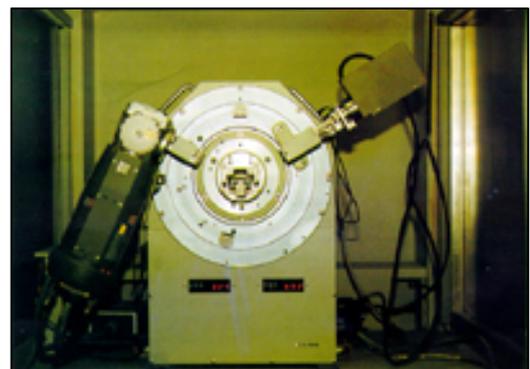


Figura 3.8: nella misura $\theta - 2\theta$ emettitore e rivelatore si muovono di pari passo.

angolazioni. Nella geometria $\vartheta - 2\vartheta$ la geometria viene mantenuta fissa mentre la torretta porta campione ed il rivelatore ruotano rispettivamente di angoli ϑ e 2ϑ . Si ha un massimo nell'intensità diffratta ogni qualvolta è soddisfatta la legge di Bragg :

$$2 \cdot d \cdot \sin \vartheta = n \lambda$$

in cui λ è la lunghezza dell'onda dei raggi X e d la distanza tra i piani cristallografici "riflettenti". Si intendano per "piani paralleli riflettenti" tutti i gruppi di piani che passano per almeno tre punti reticolari non allineati. Notiamo inoltre che i piani riflettenti non hanno niente a che fare con i piani superficiali che delimitano il particolare campione, poiché i raggi X li vedono tutti. Questi piani vengono indicati da indici, detti di Miller. La separazione tra piani diminuisce al crescere degli indici; così, riflessioni di alto indice richiedono lunghezze d'onda più piccole. In teoria il numero di tipi diversi di piani riflettenti è illimitato se il cristallo è infinito.

Quando un atomo è sottoposto a radiazione elettromagnetica, i suoi elettroni possono diffondere elasticamente una parte o tutta la radiazione, alla frequenza della radiazione incidente. A lunghezze d'onda ottiche, la sovrapposizione di onde diffuse elasticamente dai singoli atomi del cristallo dà luogo alla usuale rifrazione ottica. Ma quando la lunghezza d'onda della radiazione è paragonabile con il passo reticolare, o è più piccola di questo, si possono avere uno o più fasci diffratti, in direzioni molto diverse dalla direzione incidente.

Supponendo che le onde incidenti siano riflesse specularmente da piani paralleli di atomi nel cristallo, avremo fasci diffratti solo quando le riflessioni da piani paralleli interagiranno costruttivamente. La condizione per ottenere interferenza costruttiva è data proprio dalla legge di Bragg. Solamente per alcuni valori di theta le riflessioni da tutti i piani paralleli si sommeranno con uguale fase per dare un intenso fascio diffratto. Se invece ciascun piano riflettessero perfettamente, allora solamente il primo piano del gruppo di piani paralleli "vedrebbe" la radiazione, ed ogni lunghezza d'onda sarebbe riflessa. La legge di Bragg è una conseguenza della periodicità del reticolo spaziale: non si riferisce alla disposizione, o base, degli atomi associati con ciascun punto reticolare, ed è una legge verificata solo se $\lambda \leq 2d$. Questa è la ragione per cui non possiamo usare luce visibile. Riguardo i metodi sperimentali per la diffrazione, la legge di Bragg richiede che la lunghezza d'onda e l'angolo di incidenza theta siano legati tra loro. Raggi X con data lunghezza d'onda che incidono su un cristallo tridimensionale sotto un angolo d'incidenza

arbitrario non saranno in generale riflessi. Per soddisfare la legge di Bragg è necessario far variare o la lunghezza d'onda, o l'angolo. Ecco perché i metodi convenzionali usati per l'analisi di strutture cristalline per mezzo della diffrazione sono progettati in modo da mettere a disposizione un intervallo continuo di valori, in genere dell'angolo theta.

3.2.1 LE SORGENTI A TUBO

La sorgente di raggi X è un tubo di vetro sotto vuoto ($p \sim 10^{-3}-10^{-2}$ mbar), in cui sono alloggiati con una precisa geometria due elettrodi ed un filamento al tungsteno. L'anodo del sistema è costituito da un dischetto di metallo, che viene bersagliato dal fascio di elettroni generato per effetto termoionico dal filamento percorso da corrente elettrica. Il fascio di elettroni è accelerato mediante l'applicazione di un potenziale elettrico e viene fatto incidere sul disco metallico. L'urto degli elettroni produce radiazione (con spettro riportato in *Figura 3.9*) la cui intensità dipende dall'energia e dal flusso degli elettroni incidenti. Aumentando il potenziale accelerante oltre una certa soglia caratteristica del metallo costituente l'anodo, nello spettro si presentano nuove linee spettrali molto intense e ad energie fisse: accade infatti che il fascio di elettroni, incidendo, strappi un elettrone di un orbitale profondo e che l'atomo, dopo un breve periodo, si disecciti portando un altro elettrone di un livello più esterno nella posizione lasciata vuota. Durante la diseccitazione l'atomo produce quindi radiazione X_1 . Ad esempio è molto diffuso l'utilizzo del bersaglio di rame che, irraggiato con un fascio di elettroni con un'energia che superi la soglia critica, emette le righe caratteristiche del Cu: $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, K_{β} .

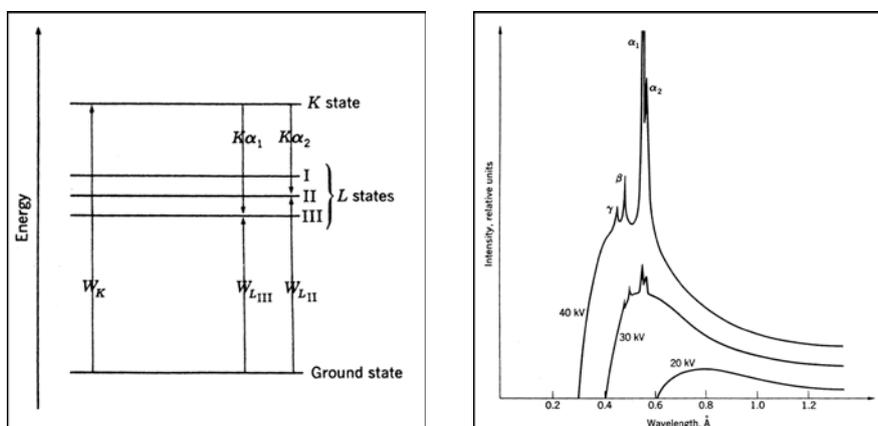


Figura 3.9: Schema dei livelli interni e delle transizioni che producono le righe spettrali emesse dai bersagli irraggiati dal fascio elettronico (sinistra). Spettri emessi in funzione del potenziale accelerante applicato (destra).

Per la caratterizzazione dei campioni oggetto di questa tesi, è stato utilizzato un diffrattometro per film sottili Rigaku equipaggiato con una lampada a raggi X con anodo di rame, con potenza di funzionamento massima di circa 2 kW. Per la divergenza orizzontale le ottiche che definiscono il fascio (*Figura 3.10*) sono semplici fenditure, mentre per la divergenza verticale sono due fenditure “Soller”, costituite da una serie di fogli di acciaio impilati con una spaziatura costante. Tra rivelatore e campione è presente un monocromatore a singolo cristallo curvo di grafite. La curvatura del cristallo consente una maggiore focalizzazione del fascio rivelato e la risoluzione consentita da questo dispositivo è tale da eliminare la riga spettrale K_{β} , ma non la riga $K_{\alpha 2}$.

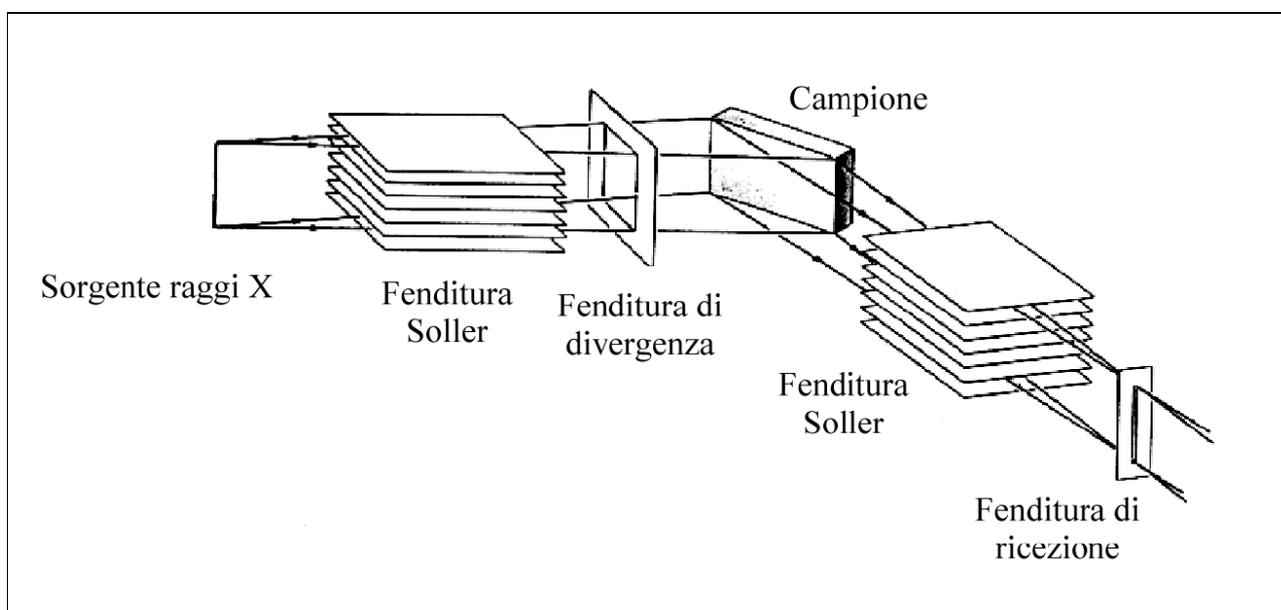


Figura 3.10: Percorso ottico dei raggi X nel diffrattometro Rigaku. Sono mostrate le fenditure di divergenza e di ricezione, che definiscono la risoluzione angolare orizzontale e quelle Soller che definiscono la risoluzione angolare verticale.

Affinché si verifichino interferenza e diffrazione, occorre che le onde interagiscano con strutture geometriche aventi dimensioni paragonabili alla lunghezza d'onda. I raggi X sono onde elettromagnetiche aventi $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$, e vengono diffratti dalle strutture cristalline. Inviando su un cristallo un fascio di raggi X monocromatici (ovvero aventi tutti la stessa λ), gli elettroni degli atomi componenti il cristallo entrano in vibrazione (come delle minuscole antenne) emettendo in tutte le direzioni piccole onde elettromagnetiche aventi la stessa λ del fascio incidente. Queste onde interferiscono costruttivamente solo se le differenze tra le loro fasi sono pari a $2\pi N$ (con N intero), cioè se la differenza di cammino $2d\sin\theta$ tra le onde emesse da ogni piano atomico e da quello sottostante è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda. Quindi solo se è verificata la condizione di Bragg ($2d\sin\theta = N\lambda$) si potrà osservare un intenso fascio diffratto di raggi X, ad un angolo 2θ dal fascio incidente.

3.3 MISURE ELETTRICHE

La resistività di un film sottile può essere definita come la resistenza intrinseca che la superficie del materiale oppone allo scorrere della corrente. La resistività non dipende dalle dimensioni fisiche del materiale. In accordo con la legge di Ohm, la resistenza di un materiale è definita come :

$$R = \frac{V}{I}$$

dove R è la resistenza (ohm, Ω), V il voltaggio (volt, V) ed I la corrente (ampere, A). La resistenza è proporzionale alla lunghezza del campione L , alla resistività ρ e inversamente proporzionale all'area della sezione:

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S} = \frac{\rho \cdot L}{w \cdot t} = \rho_s \cdot \frac{L}{w}$$

dove ρ è la resistività ($\Omega \text{ m}$), S l'area della sezione (m^2), L la lunghezza (m), e ρ_s è la resistività del piano. I film sottili hanno il loro spessore t ($< 1 \mu\text{m}$) molto più piccolo di tutte le altre dimensioni ($t \ll w$, $t \ll L$). Per i film sottili è necessario introdurre un'altra grandezza, chiamata "resistenza di piano" o *resistenza per quadrato* R_s ($\Omega/\text{quadrato}$). Vedremo in seguito che la tecnica di Van Der Pauw fornisce una semplice equazione per ricavare tale valore.

I metodi più comunemente utilizzati per misurare la resistività sono il metodo a due ed a quattro punte. Il primo viene usato maggiormente per misure con alte resistenze e quando sono accettabili ampi margini di errore, mentre il secondo è preferibile per bassi valori di resistenza e quando si desiderano misure più accurate. Per calcolare la resistenza di un campione bisogna conoscere il valore della corrente. Se la corrente è molto piccola (meno di $1 \mu\text{A}$) potrebbe essere

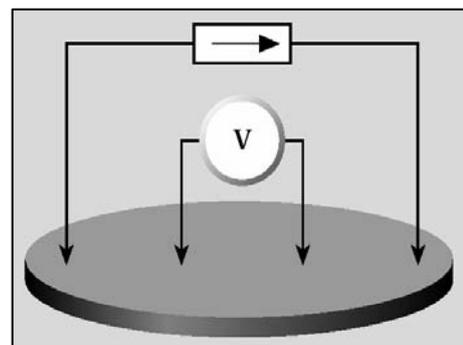
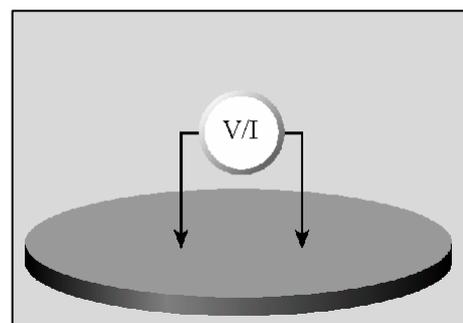
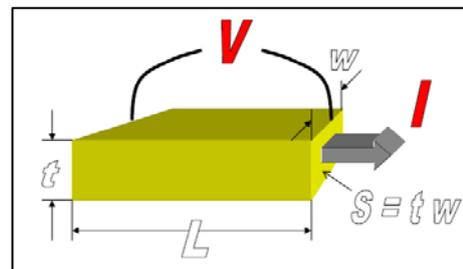


Figura 3.11: Schematizzazione delle metodologie di misura a due e quattro punte

difficile averne una stima esatta; inoltre è necessario che non cambi durante la serie di misurazioni per questo si dice che i metodi prima citati operano a *corrente costante*. Nella misura a due punte vi è un ulteriore problema: la resistenza sconosciuta dei contatti contribuisce nella misura della tensione creando così un errore nella misura. L'errore diventa rilevante soprattutto se la resistenza del campione è così bassa da risultare paragonabile a quella dei contatti. Tale problema è noto come “questione della resistenza di contatto”.

I contatti utilizzati per le misure di corrente e tensione sono note sorgenti di resistenza e di rumore, ed in più implicano una interfaccia tra due materiali dissimili le cui caratteristiche *I-V* sono frequentemente non lineari. I metodi delle due e quattro punte presentano quindi il limite di fornire risultati attendibili solo quando la forma, la superficie e la lunghezza dei contatti dove scorre la corrente sono ben note. I film sotto misura inoltre devono essere uniformi ed omogenei, poiché se il materiale non è ideale non è possibile misurarne la vera resistività a causa di buche e celle sulla sua superficie. La tecnica di Van Der Pauw permette di superare il limite dovuto alla necessità di avere campioni con forme ben determinate: tale metodo può essere infatti applicato a campioni di forma arbitraria ed usualmente è utilizzato per campioni di piccole dimensioni. Nell' eseguire le misure di Van Der Pauw si dispongono sui bordi quattro contatti (*Figura 3.12*).

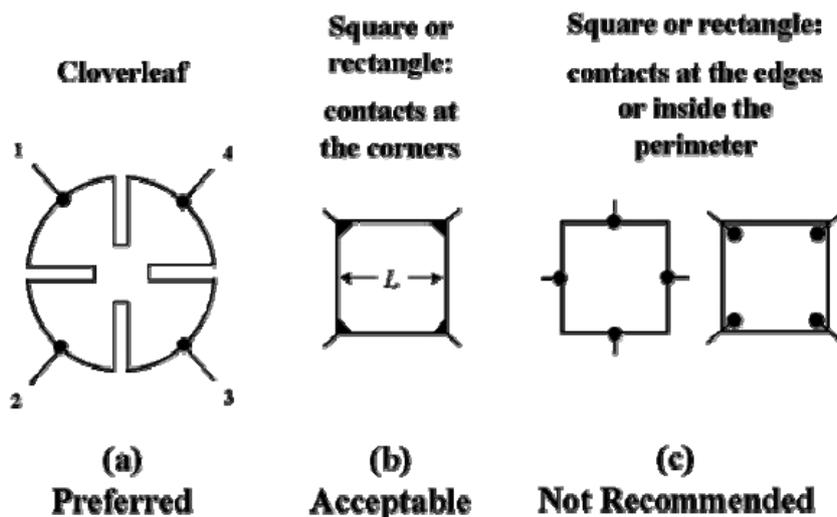


Figura 3.12: Disposizioni preferite, accettabili e da evitare per l'utilizzo in misura di resistività del metodo di Van Der Pauw..

La configurazione da noi scelta è la (b), essendo quella a quadrifoglio troppo laboriosa in fase di preparazione ed inadatta ad altri tipi di misure. Si fa poi scorrere la corrente dal contatto 1 al contatto 2 e si preleva la tensione tra il contatti 3 e 4; successivamente si fa scorrere la corrente tra i contatti 2 e 3 e si misura la ΔV tra i contatti 1 e 4 (*Figura 3.13*).

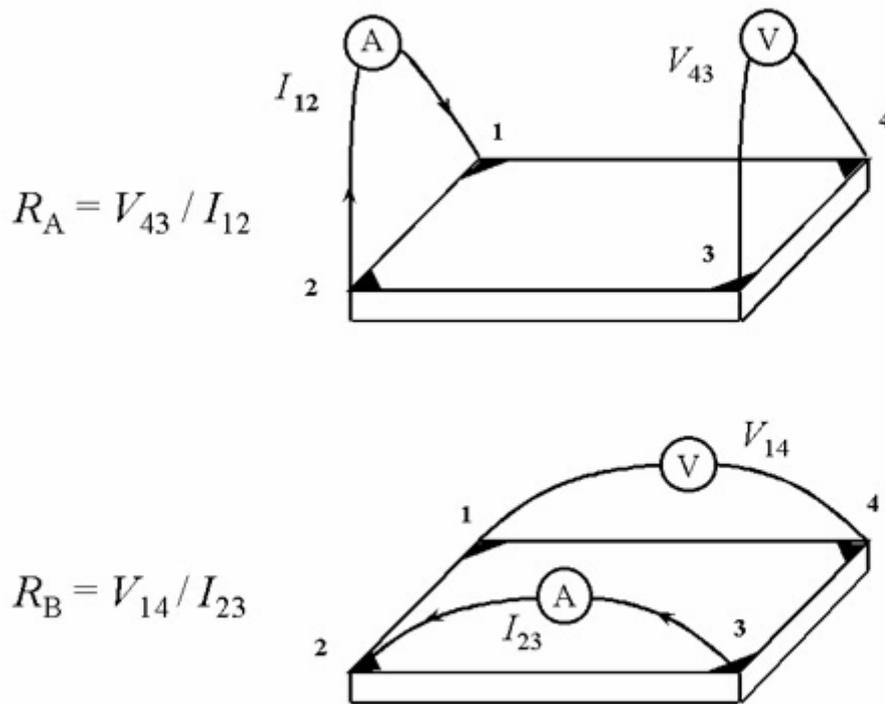


Figura 3.13: Configurazioni per misure di resistività con Van Der Pauw. Dalla prima si può ricavare R_A , dalla seconda R_B , entrambe legate alla resistenza di piano R_S .

Van Der Pauw dimostrò che tali resistenze sono legate alla resistenza del piano atomico R_S dalla relazione:

$$\exp(-\pi R_A/R_S) + \exp(-\pi R_B/R_S) = 1$$

Se i contatti vengono disposti in maniera simmetrica e ortogonale allora si ha che $R_A = R_B$ e l'equazione si semplifica in:

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot R_A$$

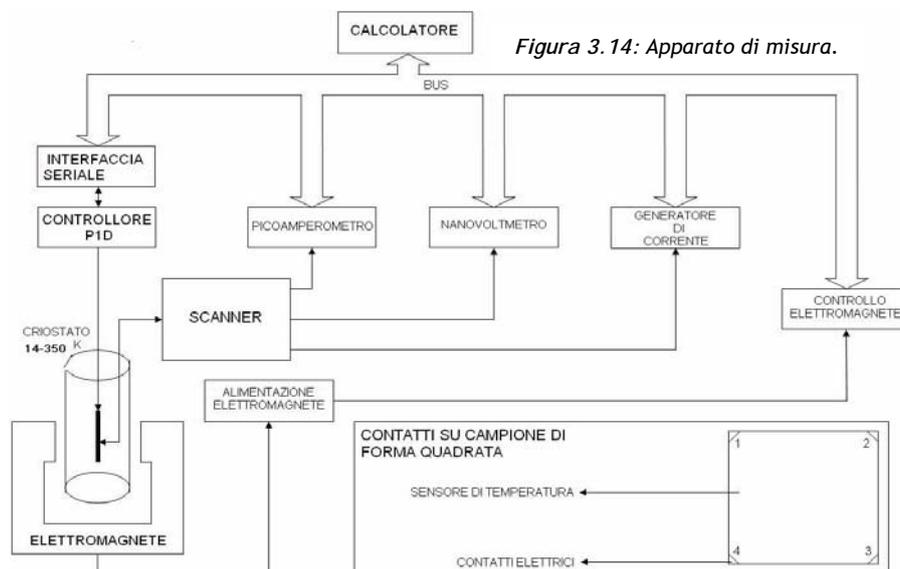
Più in generale però non è possibile calcolare ρ in maniera diretta, infatti se $R_A \neq R_B$ bisogna risolvere l'equazione precedente.

Ci sono infine degli aspetti che bisogna considerare quando si effettuano misure di resistività con il metodo di Van Der Pauw, poiché sono richieste alcune condizioni sulle caratteristiche dei contatti: i contatti devono trovarsi sul bordo del campione; devono essere arbitrariamente piccoli; il campione deve essere di spessore omogeneo; bisogna tener conto degli effetti termomagnetici dovuti alla temperatura non uniforme.

Si può quindi incorrere in una serie di voltaggi spuri, tra i quali:

1. Offset del voltmetro: un voltmetro non azzerato appropriatamente aggiunge una tensione V_0 ad ogni misura. L'offset non varia con la direzione della corrente nel campione.
2. Offset dell'amperometro: un amperometro non azzerato appropriatamente aggiunge una corrente I_0 ad ogni misura. L'offset non varia con la direzione della corrente nel campione.
3. Effetto della tensione di Nerst: se esiste un gradiente longitudinale di temperatura, gli elettroni tendono a diffondersi dalla parte più calda del campione a quella più fredda. Questa corrente di diffusione è soggetta ad un campo magnetico che produce una tensione di Hall. Il fenomeno è noto come *effetto Nerst*. La tensione denominata come V_n è proporzionale al campo magnetico ma non alla corrente esterna. Tale effetto può essere eliminato invertendo il campo e la corrente.
4. Tensione termoelettrica: il gradiente di temperatura attraverso il campione fa sì che i contatti funzionino come una termocoppia. Il risultato della tensione termoelettrica è l'*effetto Seebeck*.

Nel lavoro di tesi è stato utilizzato un apparato sperimentale il cui schema a blocchi è indicato nella figura sottostante.



La misura avviene nell'intervallo 15 K - 300 K, mentre il campione è montato su un "dito freddo", posto in vuoto da una pompa rotativa, in modo da evitare formazione di condensa e quindi ghiaccio durante le variazioni di temperatura. L'iniezione di tensione e corrente è assicurata da un nanovoltmetro ed un nanoamperometro Keithley. In genere la corrente erogata è dell'ordine dei 10:100 μA . Per il trasporto della corrente dal generatore al supporto del campione si utilizzano cavi realizzati in modo da ridurre la dissipazione per effetto Joule.

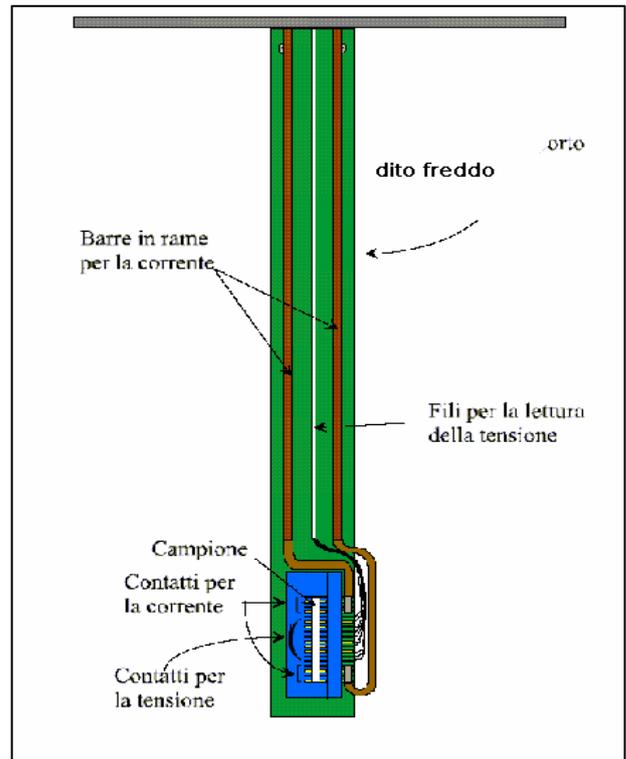


Figura 3.15: Schematizzazione del dito freddo sul quale viene applicato il campione sotto misura.

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITOLO III

- [1] U. Landman, W. D. Luedtke, and A. Nitzan, *Surf. Sci. Lett.* 210, L177 (1989).
- [2] C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, A. Noy, M. S. Wrighton, C. M. Lieber: *Science* 245, 2071 (1994).
- [3] M. Fotino, *Rev. Sci. Instrum.* 64 (1), 159 (1993).
- [4] M.P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interf. Analysis* (1979).
- [5] C. Kittel, *Introduzione alla fisica dello stato solido* (Boringhieri).
- [6] R. Wiesedanger and H. J. Güntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy I / II*, Springer Berlin (1992).
- [7] H.N. Yang, *Diffraction from rough surfaces and dynamic growth fronts*, Chapter 2, World Scientific (1993).

Capitolo IV

Presupposti teorici

Proprietà del Rutenato di Stronzio

Transistor ad effetto di campo

Transistori organici a film sottile

Pentacene

4.1 RUTENATI

Con il nome di rutenati si intendano film epitassiali di SrRuO_3 o strutture a più layer contenenti questo composto. Il rutenato di stronzio (SrRuO_3 , d'ora in avanti indicato con l'acronimo SRO) ha la struttura della perovskite. L'interesse per tale materiale in questo lavoro risiede nelle sue proprietà magnetiche e di trasporto elettrico [1], [2] che ne consentono l'utilizzo nell'elettronica applicata come semplice elettrodo in strutture basate sulle perovskiti (ma anche nel campo delle giunzioni di spin, per la capacità di fornire elettroni polarizzati in spin).

La struttura cristallina dello SRO è ortorombica con parametri reticolari $a^0 = 5.56 \text{ \AA}$, $b^0 = 5.53 \text{ \AA}$ e $c^0 = 7.84 \text{ \AA}$. *La cella ridotta ha la struttura di una perovskite con parametri $a = b = c = 3.93 \text{ \AA}$* (quindi pseudocubica), mentre per i film sottili i valori sono leggermente superiori [3]. Lo SRO presenta una transizione ferromagnetica ad una temperatura di Curie di 150 - 160 K [1]. Notiamo che spesso si associa la temperatura di Curie alla transizione metallo - isolante del composto, ovvero si può intendere con

ragionevole approssimazione che le due temperature critiche coincidano. Ma la temperatura di Curie segna il passaggio tra fase ferromagnetica e fase paramagnetica, mentre la temperatura di transizione metallo - isolante segna il passaggio tra il comportamento isolante e quello conduttore. *Il comportamento dello SRO è invece sempre metallico per qualunque temperatura.* Quel che accadrà alla resistività in corrispondenza della temperatura di Curie, sarà semplicemente una variazione della pendenza nella derivata della resistività rispetto alla temperatura (come si vedrà in *Figura 4.7*).

La spiegazione dell'ordinamento ferromagnetico dello SRO non è totalmente chiara [4], [5] ma alcuni lavori hanno posto in evidenza un forte rapporto fra trasporto elettrico, proprietà magnetiche e strutturali per lo SRO [6], [7], [8]. Nello SRO distorto, i piani RuO_2 sono corrugati, nel senso che gli atomi di ossigeno non sono propriamente allineati col piano del rutenato. Studi sul rutenato hanno indicato come la posizione reciproca degli atomi di rutenio e di ossigeno sia fondamentale nelle proprietà del rutenato di stronzio [9], [10]. Uno dei meccanismi principali che può indurre una distorsione nei piani RuO_2 per i film sottili, è lo *strain epitassiale indotto dal substrato*. Tipicamente film sottili di SRO vengono cresciuti su STO che consente di avere una differenza nel parametro reticolare molto piccola tra film e substrato (circa 1%, quindi un buon matching reticolare). Tuttavia al di sopra di un certo spessore non si è più nella condizione di film strain e quindi il parametro reticolare assume il valore del bulk. Essendo il parametro reticolare del substrato (STO) minore di quello del film, si è nella condizione di strain compressivo, che induce un allungamento dell'asse c del film. Nel caso dello SRO lo studio degli effetti di strain risulta molto importante per comprendere le proprietà di trasporto elettrico e le proprietà magnetiche del composto.

4.2 CRESCITA DI FILM DI SrRuO_3

Come già visto, i film sottili vanno cresciuti su un substrato che funga da supporto meccanico. I substrati utilizzati per questo lavoro sono di tipo commerciale, composti da titanato di stronzio (STO) e lantanato d'alluminio (LAO). Il substrato di STO è una perovskite che alterna piani di SrO a piani TiO_2 : applicando un procedimento di etching chimico si garantisce che alla superficie sia presente un piano TiO_2 , migliore come piano di partenza per la crescita, poiché possiede un parametro reticolare prossimo a quello dello SRO. Essendo i campioni di tipo commerciale, si è assunta la rugosità superficiale pari a $4/8 \text{ \AA}$, ovvero pari alla cella perovskitica unitaria. La validità del trattamento chimico è confermata da misure

AFM effettuate dagli autori che hanno proposto il metodo [12], grazie al quale si è passati dagli 8 Å iniziali dichiarati dalla casa di produzione, a soli 2 Å. Il substrato viene portato in camera di crescita ad una temperatura di circa 650°C, in atmosfera ossidante con pressione parziale di 0.2 mbar di ossigeno, dopo aver assicurato un vuoto base di circa 8×10^{-4} mbar. Si è utilizzato un laser ad eccimeri KrF, con lunghezza d'onda 248 nm. Nei processi di deposizione per laser MBE si preferiscono energie minori rispetto alla PLD: infatti se nella PLD si cerca di calibrare il rate a posteriori, il vantaggio della laser MBE è di avere a disposizione una diagnostica in - situ per il controllo del rate. Poiché i films sono stati cresciuti anche utilizzando la camera Laser Mbe, si sono utilizzate in quei casi energie di circa 15 - 20 mJ per impulso (circa 10 volte minore della PLD), con il campione mantenuto ad una temperatura fra i 450°C ed i 600°C. Si sa infatti dalla letteratura che a più alte temperature si ha una transizione dalla fase ortorombica a quella tetragonale [13], [14]. Per ottenere le migliori condizioni di crescita sono stati cresciuti differenti campioni nel range di temperatura indicato: non si sono ottenute significative variazioni nelle caratteristiche di crescita, pertanto si è scelta come temperatura 650°C. Sono state fatte anche prove a diverse pressioni nel range 10^{-4} - 1 mbar, non ottenendo neanche in questo caso sensibili differenze nelle proprietà. Questo ha consentito l'utilizzo della PLD con risultati analoghi a quelli della Laser MBE, ottenendo caratteristiche strutturali, elettriche e magnetiche simili.

In *Figura 4.1* viene riportato un tipico esempio di oscillazioni RHEED dello spot speculare ottenute durante una crescita di un film di SRO.

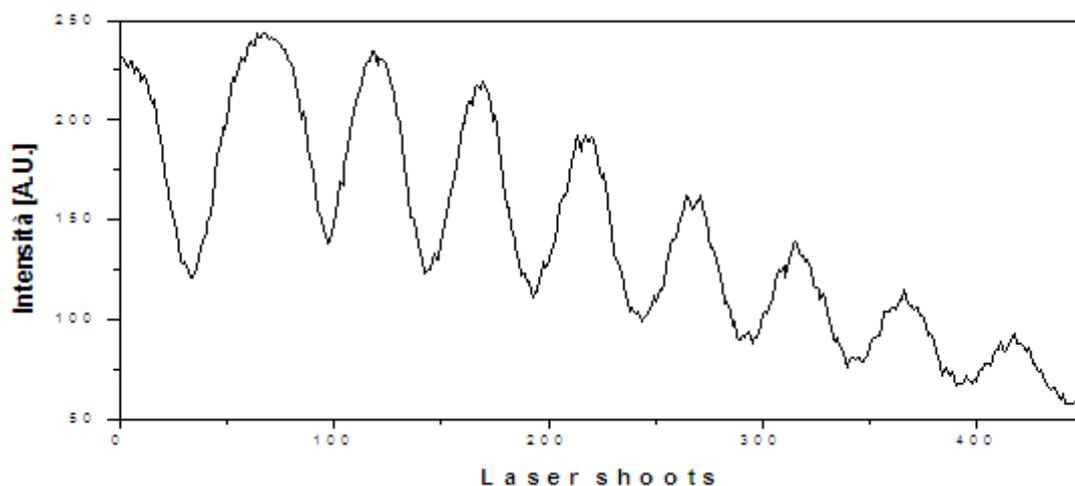


Figura 4.1: Intensità delle oscillazioni RHEED per lo spot speculare durante una deposizione di alcuni layer di SRO.

Ad ogni oscillazione RHEED va associato il completamento di una cella unitaria del materiale. Tuttavia vi è una profonda differenza tra la prima e le altre oscillazioni: contando infatti i numeri di colpi necessari a completare la prima e le successive si osserva che sono diversi. La ragione è probabilmente dovuta al cambio della mobilità delle specie atomiche sulla superficie, che nel primo strato è costituita da substrato mentre negli strati successivi è costituita dal film [15]. In *Figura 4.2* è riportata una immagine RHEED a fine crescita in cui si evidenzia una crescita tipicamente 2-D.

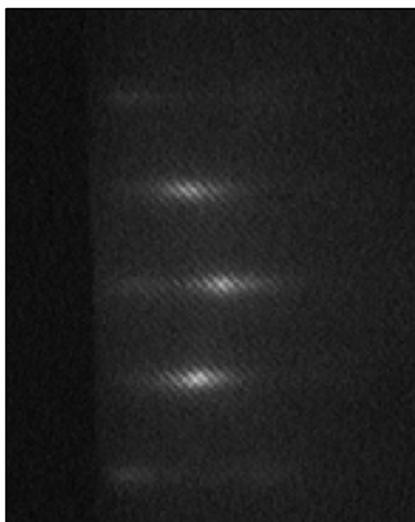


Figura 4.2: Pattern RHEED finale di un tipico campione di SRO in cui si evidenzia la crescita 2 - D.

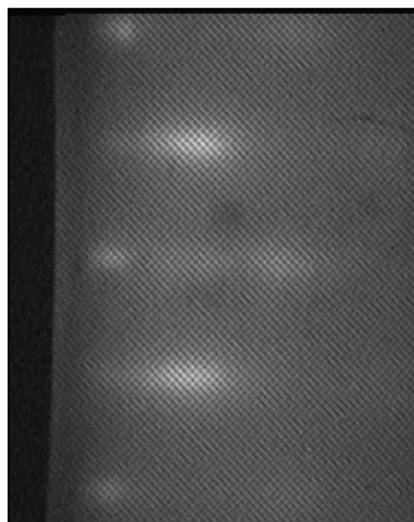


Figura 4.3: Pattern RHEED finale di un campione di SRO in cui si evidenzia la crescita 3 - D.

Questa situazione di crescita 2-D e di persistenza delle oscillazioni non si ottiene per ogni spessore: capita talvolta che dopo alcune centinaia di Å le oscillazioni non siano più rilevabili. Inoltre al crescere dello spessore si perde gradatamente anche la qualità della superficie. *Al di sopra dei 1500 Å risulta particolarmente difficile mantenere una superficie ottima* come quella mostrata in *Figura 4.2*. Si arriva altresì a situazioni di chiaro peggioramento e di pattern 3-D come quello mostrato in *Figura 4.3*. Questo è un fattore importante e va tenuto presente nel momento in cui si passa dal puro studio del materiale alla realizzazione di multilayer, o addirittura di dispositivi come nell'esperimento argomento di questa tesi. Va comunque notato che la qualità cristallografica e le proprietà fisiche rimangono ottime anche quando tale non è la superficie.

4.3 CARATTERIZZAZIONE DEI FILM DI SrRuO_3

Una volta depositati, i film di SRO vengono analizzati con misure standard di XRD. In questi film si osserva la sola presenza di picchi (00l), fatto che implica l'orientamento del film nella direzione medesima. In *Figura 4.4* è riportato lo spettro XRD intorno alla riflessione (002) del substrato di un film di SRO di circa 1000 Å di spessore. Il parametro reticolare risulta di circa 3.96 Å, maggiore di quello atteso per un bulk. Ma dai film ci si attende un valore del parametro reticolare fuori piano superiore, ed il valore trovato rientra in questi parametri.

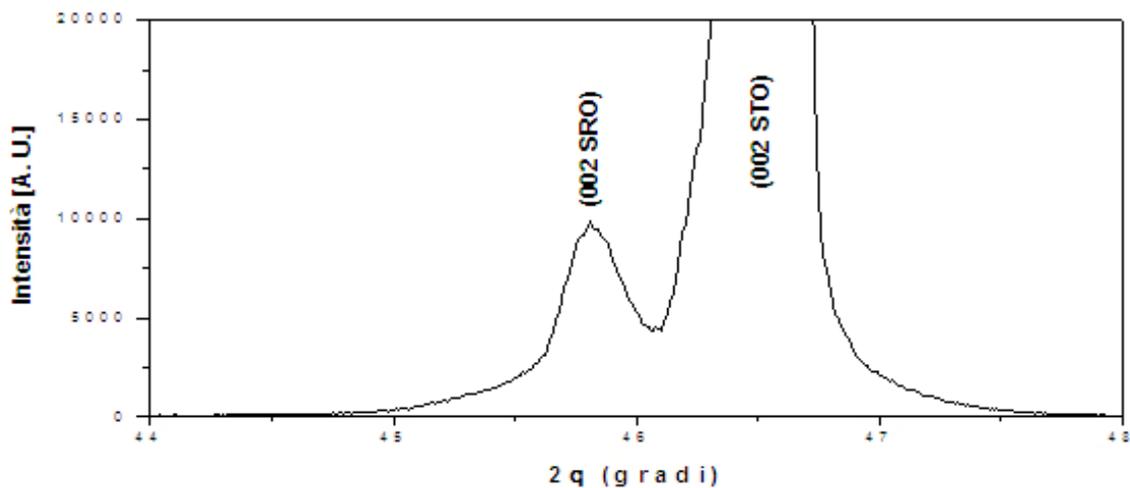


Figura 4.4: Spettro XRD ($\theta - 2\theta$) per un film di circa 1000 Å di SRO intorno alla riflessione (002) del substrato.

I film epitassiali di SRO sembrano qualitativamente differenti dal bulk. La crescita epitassiale su un substrato come lo STO (che presenta una differenza non eccessiva nei parametri reticolari) può comunque indurre notevoli distorsioni nella cella unitaria. Tuttavia tali deformazioni non costituiscono un problema dal punto di vista delle proprietà elettriche e magnetiche.

Film molto sottili sono invece soggetti a strain epitassiale che può indurre serie distorsioni anche sulle proprietà fisiche del materiale. In *Figura 4.5* è riportato lo spettro XRD di un film di qualche decina di celle unitarie, in cui è del tutto evidente la differenza di parametro reticolare rispetto a campioni più spessi e più vicini al bulk. Per confronto nello stesso grafico, viene riportato anche lo spettro del campione di 1000 Å. Diminuendo ancora gli spessori si osserva un sempre maggiore incremento del parametro reticolare (effetto di strain compressivo).

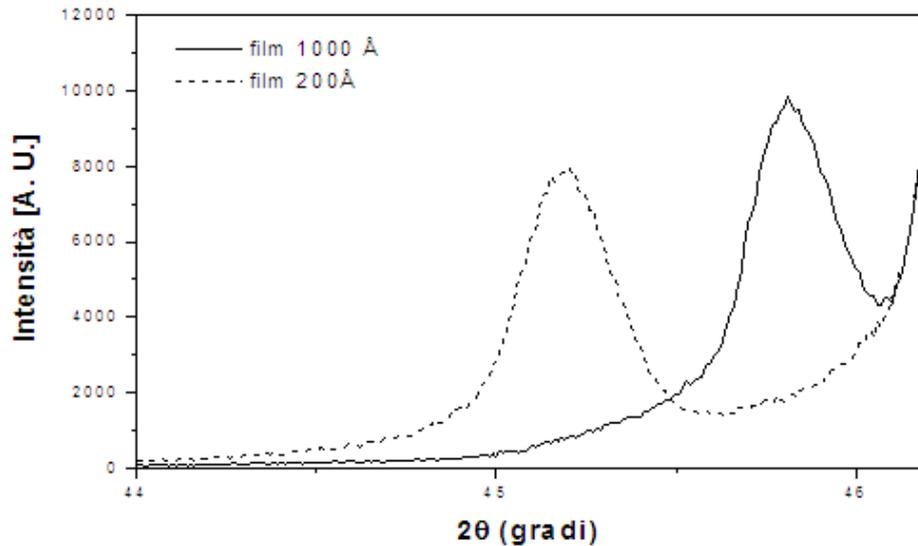


Figura 4.5: Spettro XRD ($\theta - 2\theta$) per un film di circa 1000 Å e di uno di circa 50 Å di SRO. Si osserva lo spostamento del picco (002) a valori del parametro più grandi. L'intensità del film del picco di 200 Å è aumentata per renderlo confrontabile.

Una caratterizzazione elettrica dei campioni realizzata col metodo di misura standard a quattro contatti dimostra che l'andamento al variare della temperatura è esattamente quello atteso: comportamento metallico su tutto l'intervallo di temperature misurato, con una piccola cuspidè in corrispondenza della transizione ferromagnetica intorno ai 150 K. In *Figura 4.6* viene mostrato l'andamento tipico per un film di SRO. Nei rutenati si assiste ad un effetto di spessore che sposta in basso la T_C fino ad un punto in cui anziché una cuspidè si osserva da una certa temperatura in poi un andamento semiconduttivo.

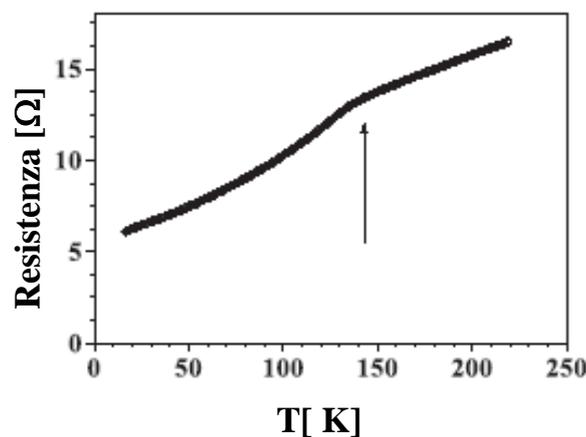


Figura 4.6: Andamento della resistenza di un film di SRO in funzione della temperatura. La freccia indica la cuspidè, che rappresenta la transizione ferromagnetica. La temperatura a cui è presente la cuspidè è proprio la temperatura di Curie (T_C).

4.4 FET BASATO SU ETEROSTRUTTURE STO / SRO

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stata la realizzazione di un transistor ad effetto di campo (FET, Field Effect Transistor) ibrido (nel senso di dispositivo ibrido, ovvero formato da strati di materiali inorganici e strati di materiali organici, non da strati di materiali ibridi), basato su perovskiti e polimeri. L'idea è quella di sfruttare le buone *proprietà metalliche del Rutenato di Stronzio*, unite alla possibilità di *crescere sopra epitassialmente uno strato isolante di Titanato di Stronzio*. Questo sistema viene poi completato con la *deposizione di un polimero*, già utilizzato dal Dipartimento di Elettronica per la realizzazione di dispositivi, e su questo vengono depositati successivamente due *contatti metallici*.

Verranno ora brevemente richiamate le proprietà dei semiconduttori ed esplicitato il funzionamento di un transistor ad effetto di campo.

4.4.1 RICHIAMI SUI SEMICONDUTTORI

I principi fondamentali che regolano il comportamento elettrico dei semiconduttori possono essere riassunti nel modo seguente.

Vi sono due tipi di portatori di carica mobili (lacune-positive, elettroni-negativi): questa natura bipolare del semiconduttore si contrappone alle proprietà unipolari del metallo, che possiede solo elettroni liberi.

Un semiconduttore può essere drogato con impurità di tipo donatore/accettare: in tal modo esso contiene cariche mobili che sono soprattutto elettroni/lacune.

La concentrazione intrinseca dei portatori è funzione della temperatura: a temperatura ambiente quasi tutti i donatori e gli accettori sono ionizzati.

La corrente è dovuta a due fenomeni distinti: la deriva di portatori in presenza di un campo elettrico (corrente di conduzione presente anche in un metallo), e la diffusione di portatori quando esiste un gradiente della concentrazione (fenomeno non riscontrabile in un metallo).

I portatori vengono generati incessantemente a causa della temperatura, che forma coppie elettrone-lacuna, e scompaiono alla stessa velocità a causa dei processi di ricombinazione.

L'equazione di continuità è la legge che regola il flusso delle cariche: tiene conto di tutti i fenomeni di generazione, ricombinazione, conduzione e diffusione. È possibile a questo fine trascurare la corrente di conduzione dei portatori di minoranza.

Il flusso totale dei portatori maggioritari è la somma di una corrente di deriva e di una di diffusione. La corrente di conduzione dei portatori di maggioranza è prodotta da un piccolo campo elettrico creato internamente al semiconduttore dalla presenza dei portatori iniettati.

La concentrazione dei portatori minoritari iniettati in un semiconduttore decresce esponenzialmente con la distanza, come risultato dei fenomeni di diffusione e ricombinazione.

Ai capi di una giunzione p-n a circuito aperto esiste una differenza di potenziale di contatto.

4.4.2 FIELD EFFECT TRANSISTOR

Il transistor ad effetto di campo è un dispositivo a semiconduttore il cui funzionamento dipende dall'azione di controllo operata sulla corrente da un capo elettrico. Ve ne sono di due tipi: a giunzione (JFET) e a gate isolato (IGFET, meglio noti come MOSFET).

Si elencano alcune delle sue importanti peculiarità. Il suo funzionamento dipende dal flusso dei soli portatori maggioritari: si tratta pertanto di un dispositivo unipolare, ovvero che utilizza portatori di un solo tipo. È più semplice da realizzare in forma integrata ed occupa spazi minori rispetto al transistor bipolare a giunzione. Presenta una elevata impedenza d'ingresso, dell'ordine dei megaOhm. È meno rumoroso di un transistor bipolare. Non presenta una tensione diversa da zero per corrente di drain nulla (tensione di offset) e quindi può funzionare in modo eccellente come interruttore. Il principale vantaggio dei FET consiste nel valore del prodotto amplificazione per larghezza di banda, che è relativamente basso in confronto con quello ottenibile con un transistor convenzionale. Le applicazioni principali dei MOSFET si hanno nei circuiti digitali con integrazione su larga scala (VLSI: Very Large System Integration).

Con il termine "transistor organico" si indica oggi un particolare tipo di dispositivo ad effetto di campo in cui l'intera struttura, o solo parte di essa, è realizzata utilizzando materiali organici (basati cioè su composti del carbonio). L'unica configurazione testata con successo per questa nuova classe di dispositivi è per ora quella dei transistor a film sottile o TFT (thin film transistor). Tale tecnologia è stata sviluppata appositamente, già a partire dai primi anni '60, per materiali con bassa mobilità elettronica, in particolare per semiconduttori inorganici amorfi (come ad esempio il polisilicio). Dunque essa si adatta benissimo a solidi intrinsecamente disordinati e poco conduttivi come i semiconduttori organici. Sebbene le *prestazioni dei dispositivi organici* non siano paragonabili a quelle dei dispositivi inorganici, a renderli tanto interessanti sono una serie di loro caratteristiche uniche.

Innanzitutto i *bassi costi di fabbricazione*: ai materiali utilizzati sono infatti applicabili processi di lavorazione estremamente economici. Per la realizzazione dei substrati o per la deposizione dei materiali dielettrici, ad esempio, si possono utilizzare procedure semplici e poco costose quali lo spin-coating o il printing, evitando le complesse fasi fotolitografiche, indispensabili invece nell'ambito dei semiconduttori tradizionali. Altra caratteristica importante è la *possibilità di effettuare tutta la lavorazione senza bisogno di ricorrere a temperature elevate*: fatto che consente di utilizzare una vasta gamma di substrati diversi, come vetro e plastiche di vario tipo. Gli OTFT (Organic TFT) possono essere quindi realizzati su substrati flessibili e/o trasparenti, e ciò aumenta enormemente il numero delle loro possibili applicazioni. Molto promettente sembra l'utilizzo nel campo dei display flessibili, dei sensori, delle etichette identificative per RF e delle smart cards. Si spera che gli OTFT presto possano soppiantare del tutto i classici TFT in silicio amorfo nel mercato dei dispositivi a stato solido per display piatti a matrice attiva. E' stato inoltre dimostrato che le caratteristiche ambientali (ad esempio l'esposizione a particolari sostanze) possono alterare le caratteristiche elettriche dei transistor organici, proprietà che è stata ampiamente sfruttata per produrre sensori chimici e biologici, come quelli per il riconoscimento del grado di umidità atmosferica e di concentrazione di gas. Per quanto riguarda le prestazioni dei nuovi transistor, esse sono drasticamente migliorate negli ultimi 10 anni. Negli anni '80 le mobilità caratteristiche dovute agli effetti di campo erano tipicamente di 10^{-6} e 10^{-3} cm^2/Vs e la corrente poteva essere modulata al massimo di un fattore 10^3 . Recentemente è stato dimostrato che possono essere raggiunte mobilità anche di 10^{-1} cm^2/Vs con modulazioni di corrente dell'ordine di 10^7 . Si riporta in

Figura 4.7 la situazione aggiornata ad Ottobre 2003 delle mobilità di alcuni materiali. Promettenti sono gli ultimi studi su strati organici sottili, con strutture altamente ordinate, utilizzati come layers attivi: ad esempio i film basati su pentacene esibiscono mobilità di $0,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Riportiamo in *Figura 4.8* la struttura chimica di alcuni dei materiali utilizzati

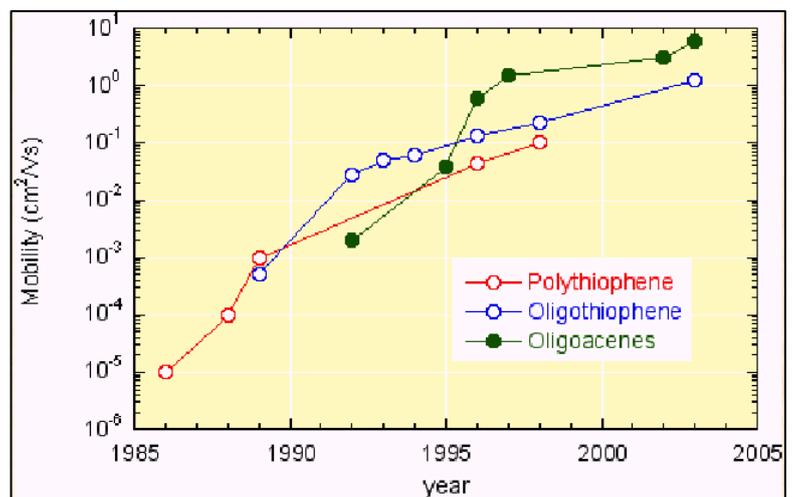


Figura 4.7: Mobilità elettroniche di alcuni dei materiali organici più promettenti.

nella realizzazione di OTFT.

I composti utilizzabili appartengono ad una vasta gamma di classi, e comprendono molecole leggere, oligomeri, polimeri conduttivi. Tutti sono caratterizzati dall'aver estesi sistemi di orbitali π delocalizzati nei quali possono muoversi difetti di carica. I film sottili ottenuti dalla loro deposizione sono di solito solidi con proprietà meccaniche, come la flessibilità, tipiche della maggior parte dei materiali plastici. Nonostante i progressi, non sono ancora disponibili sul mercato vero e proprio dispositivi completamente organici; resta aperto, infatti, un *problema fondamentale: quello dell'efficienza*. I transistor organici sono caratterizzati da densità di correnti dell'ordine dei $\mu\text{A}/\mu\text{m}$, nonostante le elevatissime tensioni

applicate (il range tipico va da 10 a 100V). Tra le cause di questo problema un ruolo preponderante è svolto dall'elevata densità di trappole che caratterizza l'interfaccia tra semiconduttore organico e dielettrico di gate. Naturalmente le tensioni di soglia sono anche esse molto alte, ed è proprio l'elevata dissipazione che ne deriva a diminuire l'affidabilità dei dispositivi. *Uno degli altri problemi fondamentali è la qualità nella deposizione dei dielettrici, che spesso sono incompatibili con i substrati sottostanti o presentano perdite non trascurabili*. Infine è ancora la bassa mobilità a limitare la velocità dei transistor plastici.

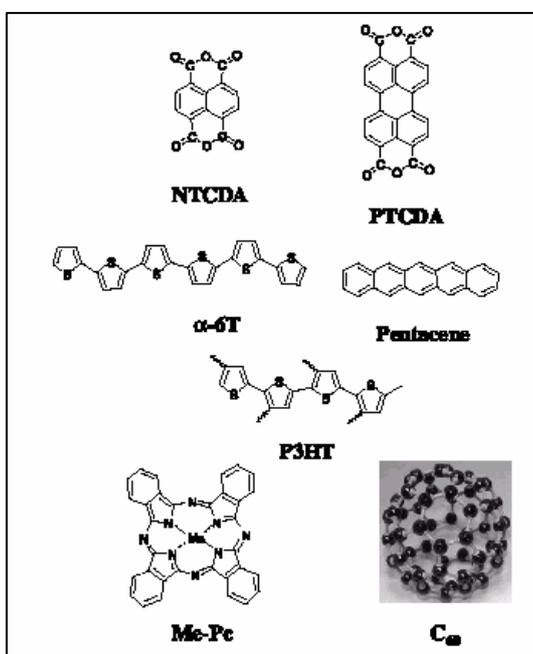


Figura 4.8: Strutture di alcuni dei materiali organici oggi utilizzati nell'ambito degli OTFT.

4.4.3 DISPOSITIVI AD EFFETTO DI CAMPO CLASSICI

Nonostante i significativi passi in avanti compiuti negli ultimi anni, le conoscenze sui meccanismi di funzionamento degli OTFT lasciano ancora molti interrogativi irrisolti: i problemi maggiori nascono dalla mancanza di una valida teoria che spieghi esattamente il trasporto di carica nei semiconduttori organici. Riguardo la modellizzazione delle caratteristiche elettriche, la maggior parte dei ricercatori è orientata all'applicazione agli OTFT delle equazioni comportamentali dei dispositivi ad effetto di campo classici, come i Mosfet: l'approccio è quindi quello di intervenire con la modifica di determinati parametri là dove i risultati sperimentali non collimano con quelli teorici. Sebbene i meccanismi di conduzione siano

completamente diversi, le caratteristiche di ingresso e uscita dei Mosfet a canale p sono molto simili a quelle ottenute per gli OTFT testati fino ad oggi.

4.4.4 PRINCIPI DI CONDUZIONE NEGLI ORGANICI

Il trasporto dei portatori in banda di conduzione, tipico dei semiconduttori inorganici non può essere esteso al caso dei materiali organici, in quanto essi presentano una struttura altamente disordinata. Esso avviene invece per hopping lungo le catene dei monomeri e tra una catena e l'altra: dal momento che ogni catena ha una lunghezza finita, le cariche devono necessariamente "saltare" da una catena all'altra. La maggior parte dei transistor organici oggi prodotta risulta essere di tipo p, con portatori che sono dunque lacune; esistono anche transistor a canale n, ma le loro prestazioni non sono confrontabili con quelle del tipo p e tendono a degradare rapidamente, soprattutto se il dispositivo viene esposto all'aria (in particolare sembrano essere le molecole di ossigeno a rovinare le prestazioni dei dispositivi); attualmente si sta tentando di mettere a punto nuovi materiali più stabili che permettano di superare questo tipo di problemi. Per quanto riguarda le dimensioni dei dispositivi, si può dire che la lunghezza di canale è tipicamente dell'ordine delle decine di micron, mentre lo spessore dell'isolante è di qualche centinaio di nanometri. Per lo strato semiconduttivo, è stato dimostrato che la conduzione avviene sempre nei primi layers di materiale, subito sopra il dielettrico di gate: per questo, a volte, gli OTFT vengono detti dispositivi a due dimensioni. Lo spessore del semiconduttore non risulta quindi di fondamentale importanza ai fini delle prestazioni dei dispositivi: si cerca comunque di mantenerlo nell'ordine delle decine di nanometri. Cruciale è invece il grado di ordine che si riesce a mantenere nella deposizione dei primissimi strati di materiale organico. E' stato dimostrato da molto tempo infatti che minore è il disordine molecolare di questi layers superficiali, maggiore risulta la mobilità. Riportiamo in *Figura 4.9* i risultati (pubblicati già nel 2001) di un noto esperimento, in cui ricercatori dell'IBM riuscirono a mettere in relazione la mobilità elettronica del pentacene di un classico OTFT, all'ordine degli strati superficiali, depositati a varia temperatura.

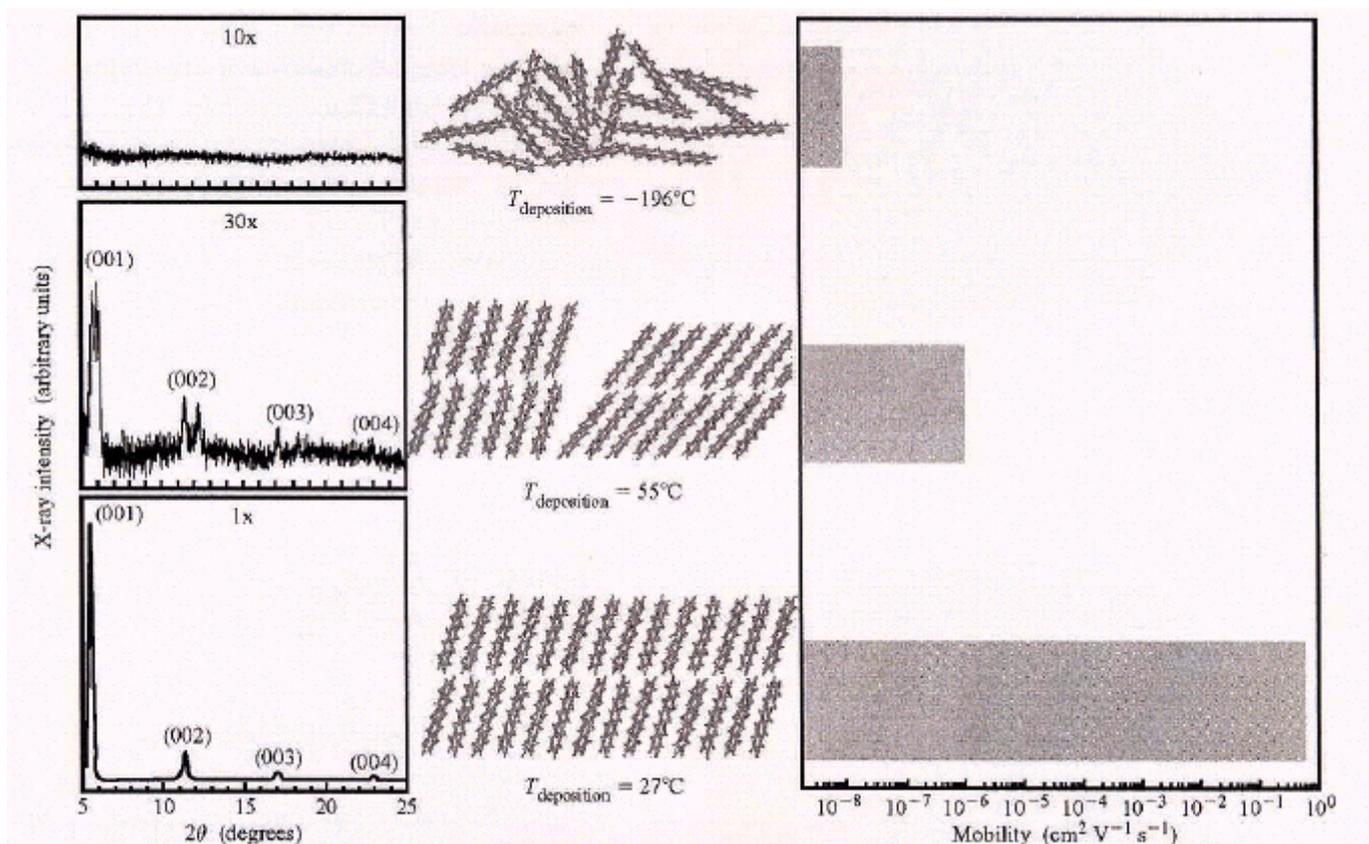


Figura 4.9: Aumento di mobilità all'aumentare dell'ordine strutturale per il pentacene.

A causa degli scarsi spessori dei vari strati (i nostri sono, infatti, transistor a film sottile), accade che le giunzioni tra i materiali si trovino a pochi piani molecolari di distanza dai layers che costituiscono le regioni attive dei dispositivi: le loro proprietà chimiche e fisiche risultano dunque determinanti per l'iniezione e il trasporto di carica [23].

Lo studio di questi sistemi è reso complesso da numerose problematiche, legate a fenomeni di polarizzazione e di rilassamento in presenza di cariche in eccesso, ad eccitazioni vibrazionali delle molecole, al disordine strutturale dovuto alle fluttuazioni termiche. Inoltre l'energy gap negli organici è molto stretta e il trasporto elettronico avviene via hopping tra siti molecolari vicini: il modello delle cariche delocalizzate e quindi del trasporto in banda di conduzione non può essere utilizzato. Anzi, ogni molecola può essere vista come una specie di sistema chiuso con pochi elettroni, e la semplice addizione o rimozione di cariche al suo interno provoca variazioni significative dei livelli di energia. Inoltre *la "morbidezza" della maggior parte dei composti del carbonio permette al loro interno, anche molto in profondità, la diffusione di metalli e di altri materiali inorganici.* Sono stati studiati materiali organici in cui specie metalliche diffondono fino

a 10 nm all'interno della matrice organica e reagendo con le molecole di questa *creano, attorno all'interfaccia, estese regioni di materiale con caratteristiche del tutto diverse da quelle originarie.*

4.5 IL PENTACENE

La caratteristica fondamentale che rende tanto importante la molecola del pentacene nell'ambito dell'elettronica organica risiede nella sua *struttura altamente ordinata, che le consente di manifestare proprietà fisiche molto simili a quelle di un singolo cristallo.* Si pensi ad esempio che, utilizzando il pentacene (la cui formula bruta è $C_{22}H_{14}$) per realizzare strati semiconduttivi negli OTFT si raggiungono anche mobilità pari a $1,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. La sua struttura consiste di cinque anelli benzenici condensati e allineati.

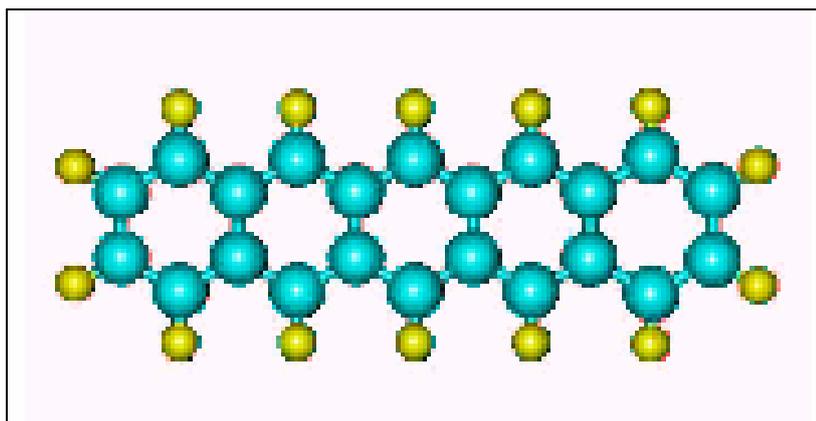


Figura 4.10: Molecola di pentacene.

Il pentacene può trovarsi nello stato policristallino o essere cresciuto come singolo cristallo. Un insieme di microcristalli di pentacene prende il nome di "grano" (o grain), ed è la ripetizione spaziale di più grani a creare le strutture policristalline. *Per i singoli cristalli la mobilità è paragonabile a quella del silicio cristallino,* e le loro proprietà di trasporto possono essere convenientemente descritte con il modello a bande, in cui i portatori si muovono nelle bande delocalizzate e il loro spostamento è limitato allo scattering con il reticolo. Nei policristalli, invece, è il fenomeno dell'hopping tra gli stati localizzati a prevalere. *La mobilità totale dovrà essere calcolata dunque come somma di due contributi, uno legato al contorno della struttura nel suo complesso ed uno legato ai singoli grani.*

BIBLIOGRAFIA CAPITOLO IV

- [1] P. B. Allen, H. Berger, O. Chauvet, L. Forro, T. Jarlborg, A. Junod, B. Revaz, and G. Santi, Phys. Rev. B 53, 4393, 1996.
- [2] G. S. Gausepohl, M. Lee, K. Char, R. A Rao, C. B. Eom, Phys. Rev. B 52, 3459, 1995.
- [3] J. P. Maria, D. G. Schlom, S. Troiler - McKinstry, M. E. Hawley and G. W. Brown, Jour. Appl. Phys. 83, 4373, 1998.
- [4] R. Roussev and A. J. Lillis, Phys. Rev. Lett. 84, 2279, 2000.
- [5] L. Klein, J. S. Dodge, C. H. Ahn, G. J. Snyder, T. H. Geballe, M. R. Beasley and A. Kapitulnik, Phys. Rev. Lett. 84, 2280, 2000.
- [6] Q. Gan, R. A. Rao, C. B. Eom, J. L. Garrett and M. Lee, Appl. Phys. Lett. 72, 978, 1998.
- [7] X. Q. Pan, J. C. Jang, W. Tian, Q. Gan, R. A. Rao, and C. B. Eom, Jour. Appl. Phys. 86, 4188, 1999.
- [8] Q. Gan, R. A. Rao, and C. B. Eom, Appl. Phys. Lett. 70, 1962, 1997.
- [9] G. Cao, S. McCall, M. Shepard, J. E. Crow and R. P. Guertin, Phys. Rev. B 56, 321, 1997.
- [10] J. J. Nuemeier, A. L. Cornelius and J. S. Schilling, Physica B 198, 324, 1994.
- [11] H. Kobayashi, M. Nagata, R. Kano and Y. Kawamoto, Mater. Res. Bull. 1271, 1994.
- [12] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuschia, M. Shinoara, O. Ishiyama, M. Yoshimoto and H. Koinuma, Science 266, 1540, 1994.
- [13] B. J. Kennedy and B. A. Hunter, Phys. Rev. B 58, 653, 1998.
- [14] J. P. Maria, H. L. McKinstry and A. Troiler - McKinstry, Appl. Phys. Lett. 76, 3382, 2000.
- [15] J. Choi, C. B. Eom, G. Rijnders, H. Rogalla and D. H. A. Blank, Appl. Phys. Lett. 79, 1447, 2001.
- [16] A. Gupta and J. Z. Sun, Jour. of Magn. Mat. 200, 24, 1999.
- [17] J. Z. Sun, W. J. Gallagher, P. R. Ducombe, L. Krusin - Elbaum, R. A. Altman, A. Gupta, Y. Lu, G. Q. Gong and G. Xiao, Appl. Phys. Lett. 69, 3266, 1996.
- [18] Y. Lu, X. W. Li, G. Q. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Z. Sun, Y. Y. Wang and V. P. Dravid, Phys. Rev. B 54, R8357, 1996.
- [19] T. Terashima et al., Phys. Rev. Lett. 65, 2684, 1990.
- [20] M. Varala et al., Phys. Rev. Lett. 86, 5156, 2001.
- [21] T. Haage, J. Zegenhagen, H. U. Habermeier and M. Cardona, Phys. Rev. Lett. 80, 4225, 1998.
- [22] M. Angeloni, C. Aruta, G. Balestrino, P. Orgiani, A. Tebano and P. G. Medaglia, Eur. Phys. Jour. B 29, 561, 2002.
- [23] D. L. Windt, Comput. Phys. 12, 360, 1998
- [24] M. Sánchez del Rìo, R.J. Dejus, SPIE Proc. 3448, 340, 1998
- [25] P. Orgiani, C. Aruta, G. Balestrino, S. Lavanga, P. G. Medaglia, A. Tebano, Eur. Phys. J. B 26, 23, 2002.
- [26] S. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn 26, 1239, 1969.

[27] D. Taupin, Bull. Franc. Minér. Crist. 87, 469, 1964

[28] G.T. Baumbach, H. Rhan, U. Pietch, Phys. Stat. Sol (a) 109, K7, 1988.

[29] L. Tapfer, K. Ploog, Phys. Rev. B 40, 9802, 1989.

[30] X. Chu, B. Tanner, Appl. Phys. Lett. 49, 1773, 1986.

Capitolo V

Risultati sperimentali

Stima del rate di crescita

Misura di resistività dei materiali utilizzati

Caratteristica tensione/corrente dell'eterostruttura

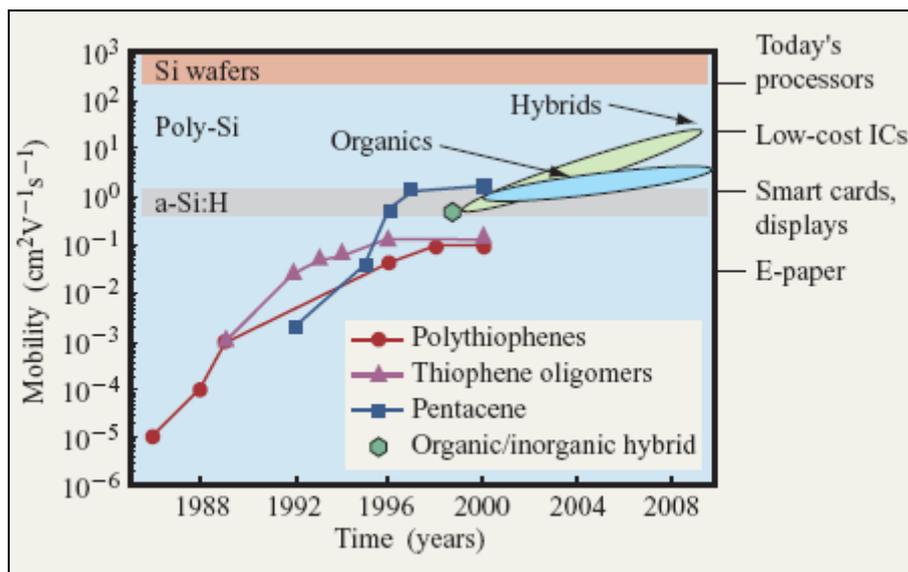
Analisi XRD, SEM, AFM

INTRODUZIONE

La nostra vita quotidiana è permeata dall'utilizzo di transistori ad effetto di campo. Ne vengono annualmente costruiti più di 10^{18} per far funzionare apparecchi che sono diventati quasi indispensabili alla nostra vita. Il Fet è un dispositivo che funziona modulando la densità di portatori, e quindi la resistenza, tramite l'applicazione di un campo elettrico. L'utilizzo di campi esterni (elettrici, magnetici o luminosi) è un metodo reversibile comunque ampiamente utilizzato per mettere a punto le proprietà elettriche di solidi, ed ha portato alla realizzazione di vari concetti di dispositivi. Il transistore ad effetto di campo (FET) è quindi un esempio del significativo impatto che ha avuto l'idea di utilizzare un campo per modificare le proprietà di un dispositivo in microelettronica. La sempre crescente domanda di miniaturizzazione, e conseguentemente l'aumento della densità dei transistor nei circuiti integrati, ha cominciato ad allargare il dominio dell'elettronica basata sul silicio. La bassa densità di portatori, dalla quale conseguono pessime statistiche sui portatori di carica in sistemi molto piccoli, ha portato ad esplorare le caratteristiche di altri materiali ad alta densità di portatori. Tra questi, i potenziali candidati a rivoluzionare gli attuali componenti elettronici sono quelli della famiglia degli ossidi polifunzionali.

In primis, le proprietà di alcuni ossidi possono variare dalla superconduttività ad un comportamento altamente isolante ed essere controllate tramite un appropriato drogaggio e tramite i parametri di film-strain (deformazione reticolare), permettendo anche la scelta della densità di portatori nel canale, e quindi della larghezza di banda disponibile. Secondo, gli ossidi basati su perovskiti mostrano un ampio spettro di comportamenti fisici, come ferromagnetismo, ferroelettricità, transizioni metallo-isolante, magneto resistenza, sensibilità alle frequenze ottiche, alle perturbazioni termiche e meccaniche. In confronto agli altri possibili candidati, permettono quindi la realizzazione di dispositivi multifunzionali. Terzo, gli ossidi sono molto più resistenti contro condizioni meccaniche avverse, comparati ai più soffici metalli puri o alle leghe di materiali organici.

In questo lavoro di tesi si è voluto collegare queste caratteristiche ai vantaggi offerti da molecole organiche, come il pentacene. La possibilità di depositare questo tipo di organico su vaste aree, a basse temperature, e su materiali plastici o cartacei, apre scenari nei quali sono possibili nuove tecnologie (pervasive computing, ovvero elettronica sempre più integrata nel quotidiano) ed una migliorata connettività tra quelle attualmente esistenti. Ma si consideri anche che la maggior parte dei nuovi materiali organici è stata finora utilizzata in un ruolo passivo nell'elettronica (stencils usa e getta, photoresists, isolanti), non prendendo parte attivamente al funzionamento dei dispositivi. Questa potrebbe quindi rappresentare una ulteriore direzione di ricerca.



5.1 PROVE EFFETTUATE

Le prove effettuate, attualmente ancora in corso, sono legate alla realizzazione ed alla caratterizzazione di multilayers di SRO / STO. Anziché utilizzare le tecniche di Laser MBE, si è scelto di operare con la PLD classica per due motivi: il primo è che la realizzazione di film sottili per PLD risulta più veloce ed inizialmente più semplice; il secondo motivo è che una volta realizzato l'elettrodo di SRO è necessario mascherare il campione per poi realizzare la barriera di STO. Poiché i film vengono depositati su un substrato di STO, che è isolante, l'accesso ad uno degli elettrodi deve poter essere libero: si realizza perciò un contatto d'oro sullo SRO ex-situ, di spessore maggiore del film di STO che viene depositato in seguito. L'operazione di inserimento - rimozione del campione è estremamente più agevole nel caso della macchina usata per la PLD che non per quella della Laser MBE, e questo costituisce un notevole vantaggio, anche se questo processo porta a superfici non ottimali, mancando la diagnostica in-situ fornita dall'apparato RHEED. La scelta di operare per PLD ci ha permesso di portare alla luce anche numerose problematiche riguardanti la realizzazione del dispositivo, situazione tipica della fase di prototipazione.

Risolti i problemi iniziali, appurate le specifiche e la più corretta geometria del dispositivo, la realizzazione è approdata alla camera Laser MBE che così, durante la fase iniziale, aveva potuto essere utilizzata per altro genere di fotodeposizioni.

Il primo problema che ci si è posti è stato quello della *calibrazione dei rate di crescita*. Poiché nelle misure di diffrazione i picchi dello STO e dello SRO sono molto vicini (e quindi utilizzare lo STO come substrato per lo SRO porterebbe ad analisi poco riconoscibili), i film sono stati depositi su substrati di LAO, il cui picco di diffrazione è facilmente distinguibile da quelli dello STO e dello SRO ($2\theta_{\text{STO}} \approx 2\theta_{\text{SRO}} = 46.46^\circ$, $2\theta_{\text{LAO}} = 48^\circ$).

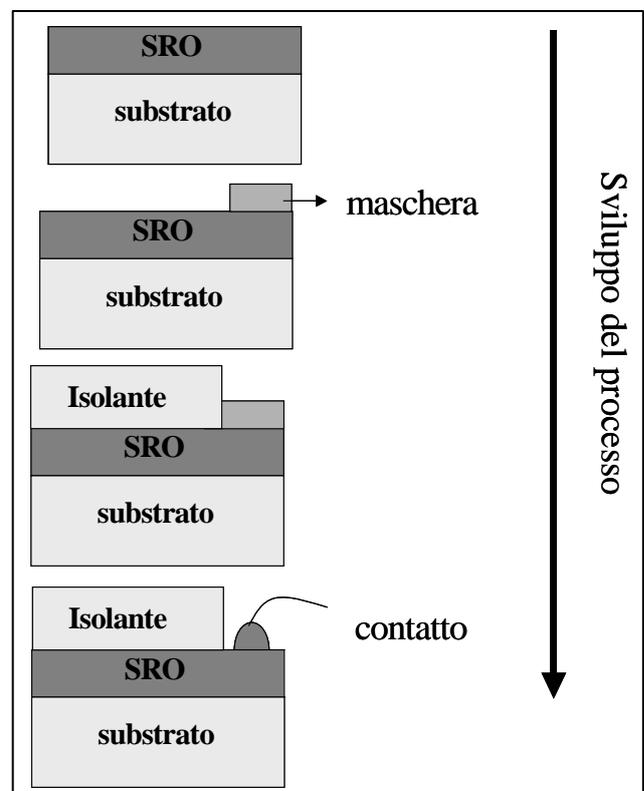


Figura 5.1: Geometria del dispositivo Fet da realizzare.

Per calibrare il rate di crescita si è sfruttato il *size effect*, ovvero la possibilità di utilizzare le oscillazioni periodiche attorno al picco di diffrazione del film sottile per calcolarne lo spessore. Rapportandolo al numero di colpi ed alle altre condizioni di crescita, è possibile ottenere un rate di crescita (calcolato in Å/colpo) che permette di realizzare approssimativamente gli spessori desiderati, ovviamente ponendosi nelle stesse condizioni di crescita. Il size effect è però visibile solo per film omogenei e molto sottili, e richiede numerosi tentativi in diverse condizioni di crescita prima di poter essere individuato correttamente.

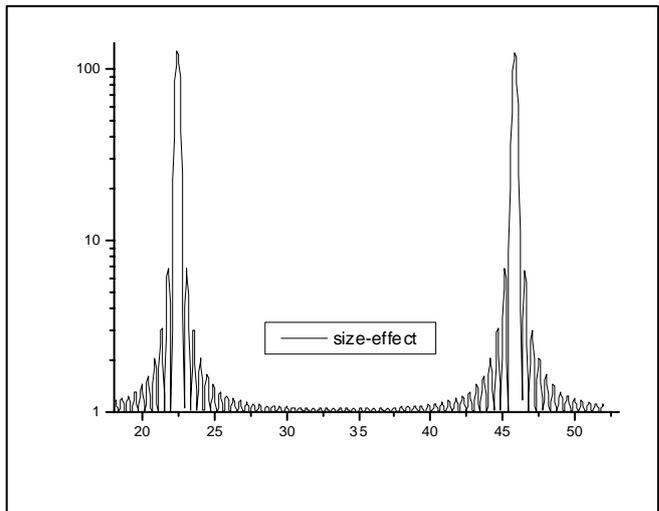


Figura 5.2: Simulazione di sole oscillazioni size-effect.

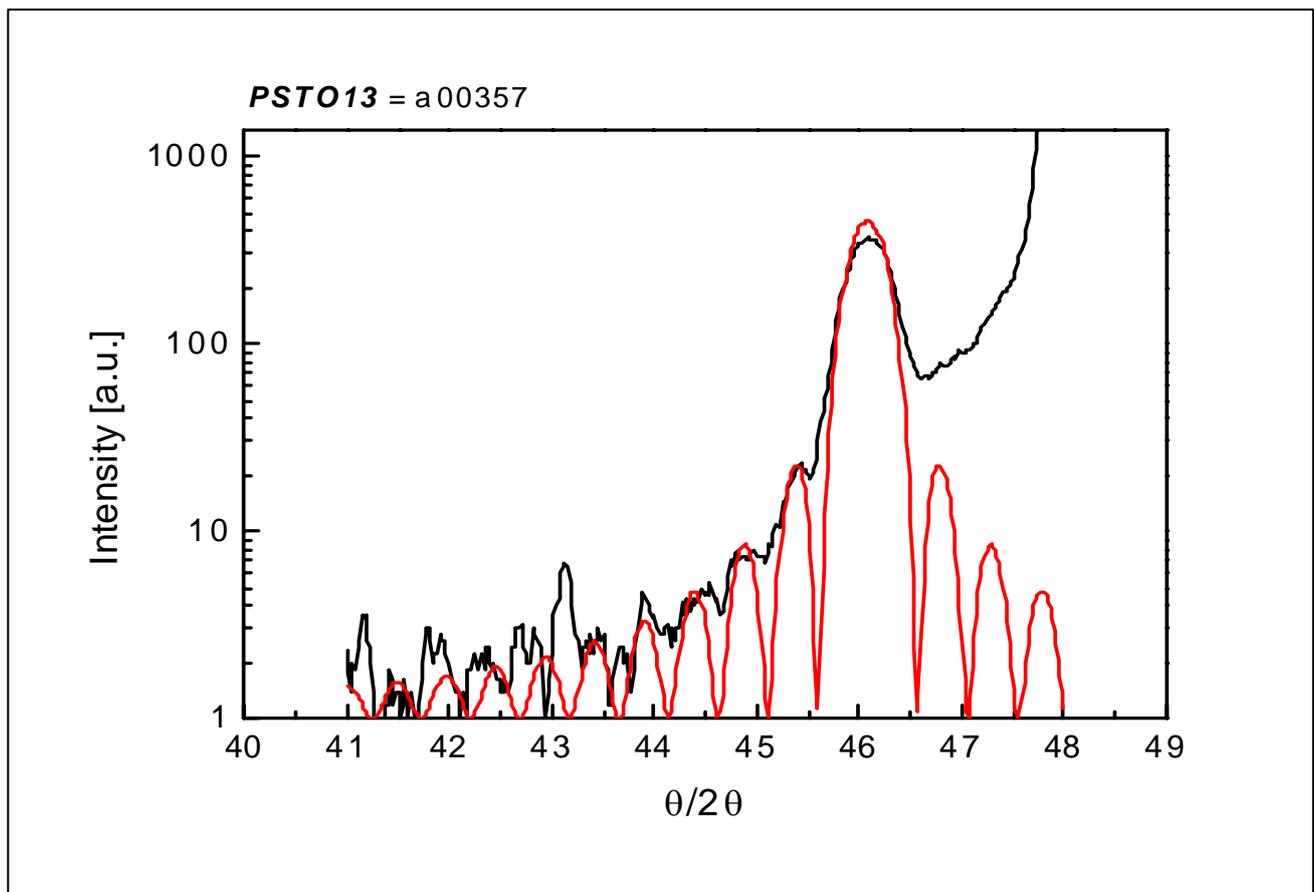


Figura 5.3: Sovrapposizione tra lo spettro del tredicesimo campione di STO (cresciuto nella camera PLD piccola) e la simulazione di size effect programmata. Come vediamo, i dati si sovrappongono fino alla quarta, quinta oscillazione, fatto che permette di affermare che i parametri utilizzati si avvicinano alla reale struttura reticolare del film sottile depositato. Interpolando i dati ottenuti, si può risalire allo spessore del film sottile ed al rate di crescita del materiale nella particolare camera di deposizione utilizzata.

Per realizzare la *simulazione del size effect* si è programmato un fit non lineare nell'ambiente di elaborazione dei dati sperimentali Microcal Origin. Sono state utilizzate le seguenti formule, derivate dalle condizioni di riflessione ed interferenza costruttiva tra i piani cristallini di Laue:

$$I = A \cdot \frac{\sin^2(Q \cdot c \cdot S / 2)}{\sin^2(Q \cdot c / 2)}$$

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta$$

con:

c = parametro reticolare

S = numero di strati

$c \cdot S$ è quindi lo spessore

A = fattore di ampiezza

Q = vettore di scattering

<i>Materiale</i>	<i>Parametro reticolare</i>
STO [SrTiO ₃]	3.905 Å
LAO [LaAlO ₃]	3.788 Å
SRO [SrRuO ₃]	3.930 Å

È possibile aggiungere all'espressione di I anche un fattore di background, del tipo $g + B \cdot \exp [f \cdot (x - z)]$, dove g è un ulteriore fattore di scala e l'esponenziale serve a compensare l'innalzamento dell'intensità rilevata dovuta alla sovrapposizione delle code dei picchi del film (poco intenso) e del substrato (molto intenso).

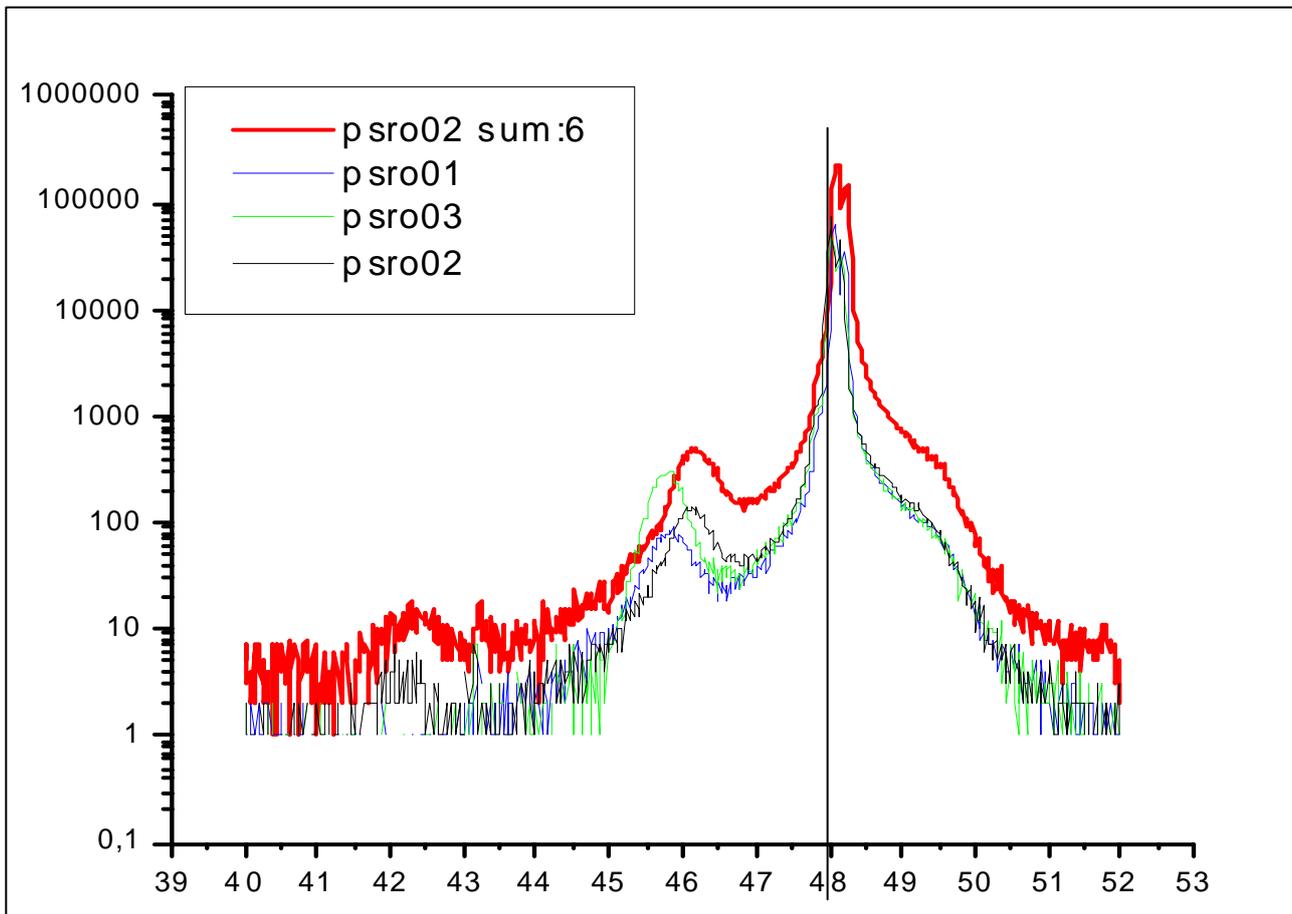


Figura 5.5: Piccole variazioni nelle condizioni di crescita dello SRO cambiano lo spettro e la posizione dei picchi ottenuti dall'analisi al diffrattometro, ovvero lo spessore ed il parametro reticolare con cui cresce il film sottile.

Si definisce mismatch reticolare la quantità:

$$m = \frac{a_{substrato} - a_{bulk}}{a_{substrato}}$$

Essendo i parametri reticolari dello SRO, dello STO e del LAO (tutti in forma bulk, evidenziati nella tabella precedente) rispettivamente 3.930 Å, 3.905 Å e 3.788 Å, a causa del mismatch reticolare tra il substrato di LAO e i film sottili di STO e di SRO, la cella cristallina subisce una deformazione, che è ovviamente minore quando si depositi STO su LAO. Tipicamente film sottili di SRO vengono cresciuti sullo STO, che consente di avere una differenza nel parametro reticolare molto piccola tra film e substrato (circa 1%); ma va tenuto conto anche dell'*effetto di strain epitassiale indotto dal substrato*.

Poiché il parametro del LAO è più piccolo, l'adattamento delle celle cristalline di SRO e STO, entrambe più grandi, è di tipo compressivo: per adattare i propri legami atomici al cristallo di LAO la cella si stringe alla base, subendo di conseguenza una elongazione in altezza per compensare la deformazione, per le leggi dell'elasticità (conservazione del volume). Diminuendo lo spessore è maggiore l'effetto di strain: si

evidenzia quindi un incremento del parametro reticolare c . Dalla legge di Bragg applicata alla riflessione (002) l'asse c risulta:

$$c = \frac{\lambda}{\sin \frac{2\theta}{2}}$$

quindi il picco di diffrazione si sposta ad angoli maggiori al diminuire di c . È evidente che in *Figura 5.5* il campione PSRO02 abbia l'asse c più piccolo del film PSRO03, che subisce maggior strain: applicando la formula ($2\theta_{PSRO02}=46.49$, $2\theta_{PSRO03}= 46.63$, $\lambda_{diffratometro}= 1.541$ Å) si ottiene infatti che $c_{PSRO02}=3.954$ Å e $c_{PSRO03}=3.968$ Å. L'asse c determinato sperimentalmente è sempre stato maggiore di 3.83 Å (quelli in figura oscillano tra 3.948 Å e 3.970 Å, considerando il non perfetto allineamento dei picchi del LAO [$2\theta_{LAO}=48^\circ$] dovuti all'errore di misura). Il fenomeno di film strain ha una grande importanza per spessori piccoli, poiché può indurre serie distorsioni nelle proprietà fisiche del materiale; tuttavia, al di sopra di un certo spessore, non si è più nella condizione di film strain e quindi il parametro reticolare assume il valore del bulk. *Anticipando il caso del dispositivo*, che viene cresciuto su substrato di STO, essendo il parametro reticolare dello STO comunque minore di quello del film di SRO, si rimane sempre nella condizione di strain compressivo, che induce quindi un allungamento dell'asse c del film di SRO. Il successivo strato di STO viene invece cresciuto sul sottostante SRO, di parametro reticolare superiore, e subisce quindi una diminuzione dell'asse c dovuta allo strain elastico: essendo però questo strato molto spesso, l'asse c si rilassa fino a tornare al valore del bulk.

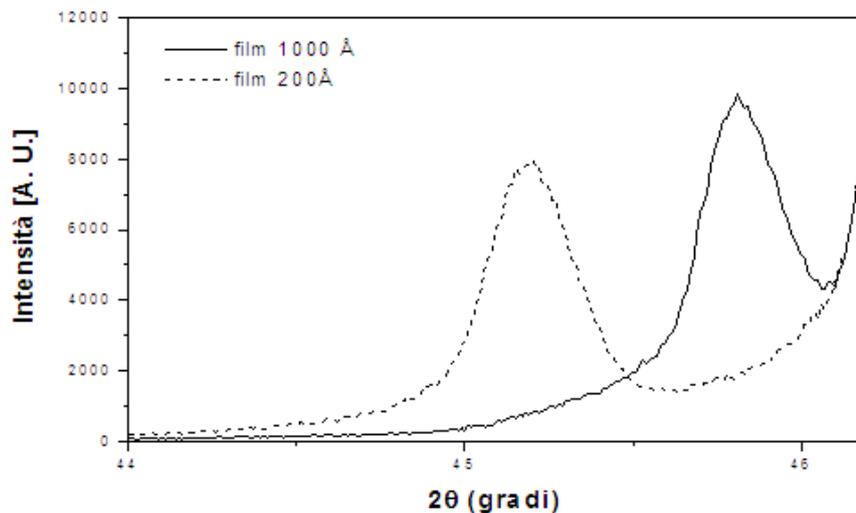


Figura 5.6: Spettro XRD ($\theta - 2\theta$) per un film di circa 1000 Å e di uno di circa 50 Å di SRO. Si osserva lo spostamento del picco (002) a valori del parametro più grandi. L'intensità del picco del film di 200 Å è aumentata in scala per permetterne il confronto.

Le condizioni entro le quali si è operato, considerate ottimali, sono state:

STO su LAO: fluensa laser 80 mJ, 100 colpi alla frequenza di 5 Hz, $P_i = 8.5 \times 10^{-4}$, $p_{O_2} = 0.2$ mbar, $t = 650^\circ\text{C}$, si è ottenuto un film di 50 celle, ovvero circa 200 Å, calcolate estrapolando i dati dal size effect. Il rate di crescita è stato quindi stimato in 0.2 Å/colpo. Per ulteriore riprova degli spessori calcolati è stata depositata una serie di film spessi, a freddo, su vetrini in parte mascherati con gocce di photoresist, per misurarne lo spessore tramite profilometro. Si è ottenuto la seguente corrispondenza tra numero di colpi e spessore:

2000 colpi -> 75/90 nm 6000 colpi -> 250 nm

Il campione PSTO19 è risultato poi spesso circa 350 Å (cresciuto nelle condizioni 120 mJ, 750 colpi a 5 Hz), mentre il PSTO13 circa 196 Å (80 mJ, 1000 colpi a 5 Hz). Si è inoltre stimato il rate di crescita anche per la fluensa 120 mJ, risultato di 0.5 Å/colpo.

SRO su LAO: considerata la grande vicinanza di struttura reticolare tra STO e SRO, si sono utilizzate le stesse condizioni di crescita dello STO, ma si è ottenuto un rate differente, stimato per la fluensa di 120 mJ in 0.5 Å/colpo, e per la fluensa di 80 mJ in 0.1 Å/colpo. I campioni PSRO05, PSRO06, PSRO07 sono stati cresciuti a pressione parziale di ossigeno 0.5 mbar e sono risultati spessi circa 500 Å. Si è poi misurata la resistenza dello SRO con il metodo a due punte, ottenendo un valore di 288 Ω, (PSRO01=350/380 Ω, PSRO02=270/290 Ω) mentre tutti gli STO hanno dimostrato una resistenza maggiore di 10^3 Ω. La *resistenza in funzione della temperatura* è stata misurata con l'apparato criostatico descritto precedentemente, ottenendo un comportamento molto simile a quello dello SRO bulk (cristallo di volume), simile anche a quanto ottenuto con i film depositati per Laser MBE (*Figura 5.7*).

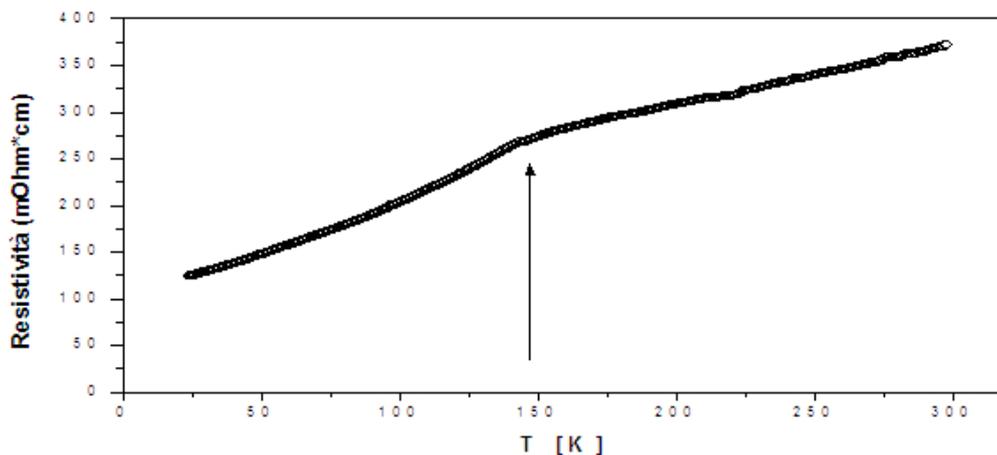


Figura 5.7: Resistività di un campione di SRO realizzato per PLD e utilizzabile come elettrodo. La freccia segnala la cuspide che evidenzia la transizione ferromagnetica.

Una fase successiva ha visto la *crescita di eterostrutture*, composte nell'ordine da substrato STO - film sottile SRO - contatto d'oro AU - film sottile STO. Si sono però ottenute correnti di perdita elevate, che non permettono il buon funzionamento del dispositivo. Si è quindi deciso di crescere quattro campioni uguali su substrato di LAO, nel tentativo di limitare queste correnti di perdita aumentando lo spessore dei film sottili (arrivando a 5 e 2 μm). In effetti per ottenere spessori del genere sarebbe stato più semplice utilizzare tecniche di sputtering; si è tuttavia proceduto ugualmente per PLD per via della maggiore versatilità del processo.

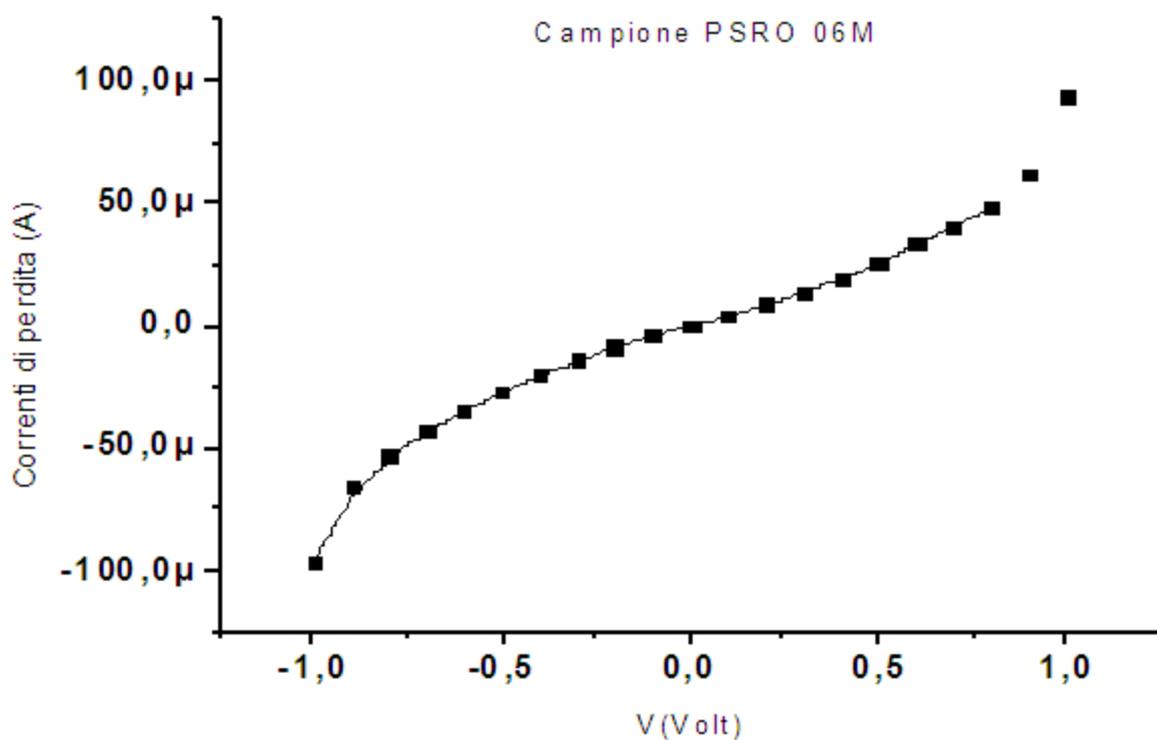


Figura 5.8: Correnti di perdita dell'eterostruttura STO-SRO-STO.

La *caratteristica tensione/corrente* è una misura fondamentale per la determinazione delle correnti di perdita attraverso il dielettrico. Tali correnti possono essere associate a difetti intrinseci al dielettrico, o a difetti interfacciali. La rigidità dielettrica E dello STO è pari a 80 kV/cm, ovvero a $8 \cdot 10^{-3} = 0.008$ V/nm. Per lo spessore $d = 200$ nm = $2 \cdot 10^{-5}$ cm, si ottiene una *massima tensione applicabile al materiale* pari a:

$$V = E \cdot d = 8 \cdot 10^{-3} \text{ [V/nm]} \cdot 200 \text{ [nm]} = 1.6 \text{ V}$$

Oltrepassata questa tensione (tensione di breakdown) l'ossido (STO) non si comporta più da isolante.

Possiamo inoltre calcolare, nel caso ideale, la *massima corrente che può scorrere all'interno dell'eterostruttura*. La resistività ρ dello STO è pari a $10^9 \Omega\cdot\text{cm}$ (quella del SiO_2 , comunemente usato come strato isolante, è invece $10^{15} \Omega\cdot\text{cm}$). Essendo la resistenza:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

dove ρ è la resistività, l la lunghezza ed S la sezione dello strato attraversato dalla corrente, avremo nel dispositivo la seguente situazione: $l = 200 \text{ nm} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$, $S = (0.5)^2 \text{ cm}^2 = 0.25 \text{ cm}^2$, quindi la resistenza del dielettrico (STO) nel caso ideale sarà $R = 8 \cdot 10^4 \Omega$. La resistenza offerta sarà quindi dell'ordine dei 10 k Ω . Applicando una tensione di 1V otterremo tramite la legge di Ohm:

$$I = \frac{V}{R}$$

$I = 1.25 \cdot 10^{-5} \text{ A}$, ovvero una corrente nel caso ideale dell'ordine dei 10^{-5} A .

Nella zona lineare di *Figura 5.8* estrapoliamo (notiamo che lo spessore del film PSRO06m è inferiore):

$$R = \frac{V}{I} = \frac{0.5}{2.7 \cdot 10^{-5}} = 0.18 \cdot 10^5 \Omega = 10^4 \Omega$$

Tale valore di correnti di perdita non è accettabile ai fini della realizzazione di un transistor organico, poiché i massimi livelli consentiti sono dell'ordine delle centinaia di picoampere. Per aumentare R si può quindi pensare di aumentare l , cioè lo spessore: gli strati di STO finora utilizzati sono stimabili come spessi meno di 550 Å.

Dalle misure preliminari della caratteristica tensione/corrente del prototipo della parte inorganica del dispositivo, si sono quindi notate perdite troppo elevate. Si è attribuito il problema alle disomogeneità presenti alle interfacce tra i diversi materiali, in quanto misure complementari della resistività dello STO hanno rivelato valori prossimi a quelli ottimali. Per questo i campioni con pad d'oro sono stati studiati con tecniche di *microscopia a scansione elettronica (SEM)* ed *a forza atomica (AFM)*, non essendo possibile ricavare dati dalle analisi al diffrattometro, a causa della vicinanza dei picchi dello STO (che in questo caso costituisce il substrato ed il secondo strato di film sottile) e dello SRO.

Osservando i campioni di SRO, cresciuti su substrato di STO, si riscontra un peggioramento della qualità della superficie dopo la crescita dello STO sullo strato di SRO con il pad d'oro. Il problema è dovuto al processo ex-situ di vaporizzazione del contatto d'oro, che avviene in un'altra camera. Per questo motivo l'attività di ricerca procederà con la deposizione dell'eterostruttura completamente in-situ, all'interno del sistema Laser MBE, con la realizzazione del contatto d'oro direttamente sul substrato.

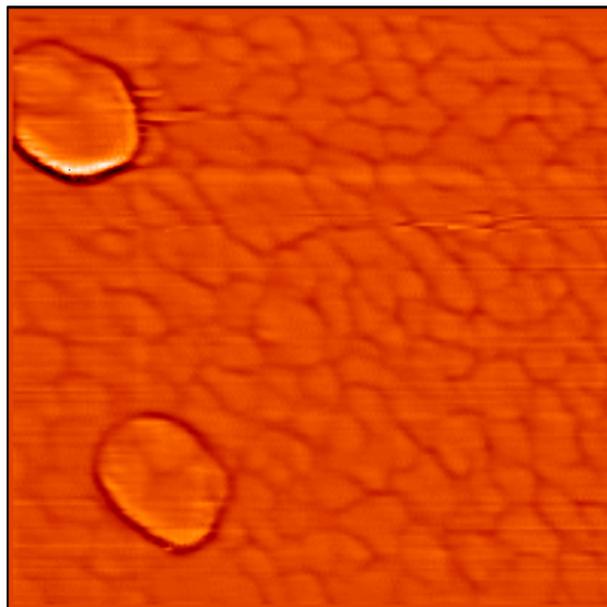
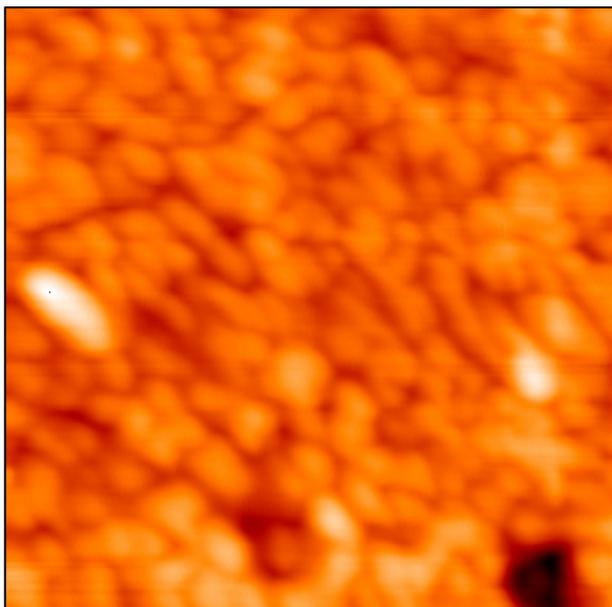
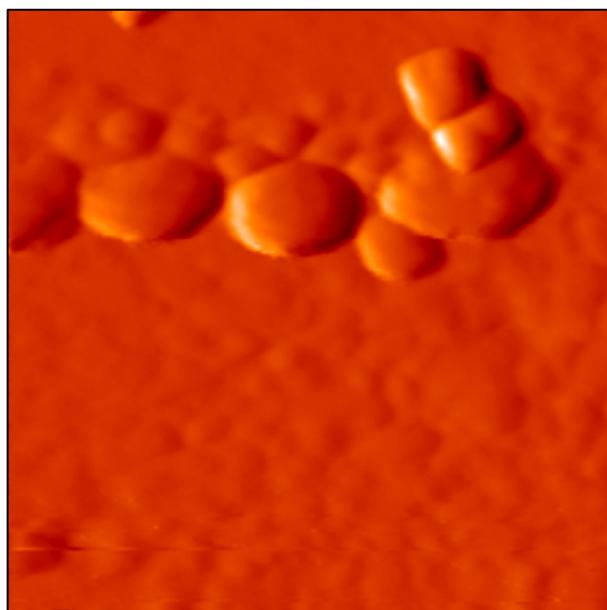


Figura 5.9: Immagini AFM dei film sottili di SRO.

In alto a sinistra: film di buona qualità, nel quale sono riconoscibili imperfezioni dell'ordine degli angstrom, dovute ad una crescita non perfettamente layer-by-layer.

In alto a destra: superficie leggermente rugosa comunque peggiore della precedente, con singoli particolati.

In basso a destra: particolati su superficie rugosa. Questo genere di formazioni (droplets) è dovuto alle alte fluenze utilizzate ed alla non perfetta ablazione del target. Particolati di identica forma sono stati riscontrati anche nell'analisi al SEM (che verrà esposta nella pagina seguente): sono queste formazioni a causare difetti d'interfaccia, "bucando" letteralmente il film sottile che viene depositato sopra di esse, nel caso il suo spessore non sia maggiore dell'altezza dei particolati stessi.



Le analisi al SEM, hanno confermato la tesi sul peggioramento della rugosità della superficie, evidenziando la quantità di sporco che può accumularsi sul film sottile anche utilizzando tutte le accortezze possibili

(ovviamente all'infuori della pulizia con solventi, procedimento che viene sempre eseguito prima dell'inserimento dei campioni in camera).

È stato quindi prodotto come controprova un film di STO (sul campione PSRO07 in condizioni 80mJ, 0.2 mbar, 11600 colpi, quindi circa 2300 Å) con una *maschera laterale*, volta ad assicurare un contatto diretto sullo strato sottostante di SRO (che, comportandosi come un bad metal, è conduttore), in modo da evitare la necessità di una successiva deposizione d'oro.

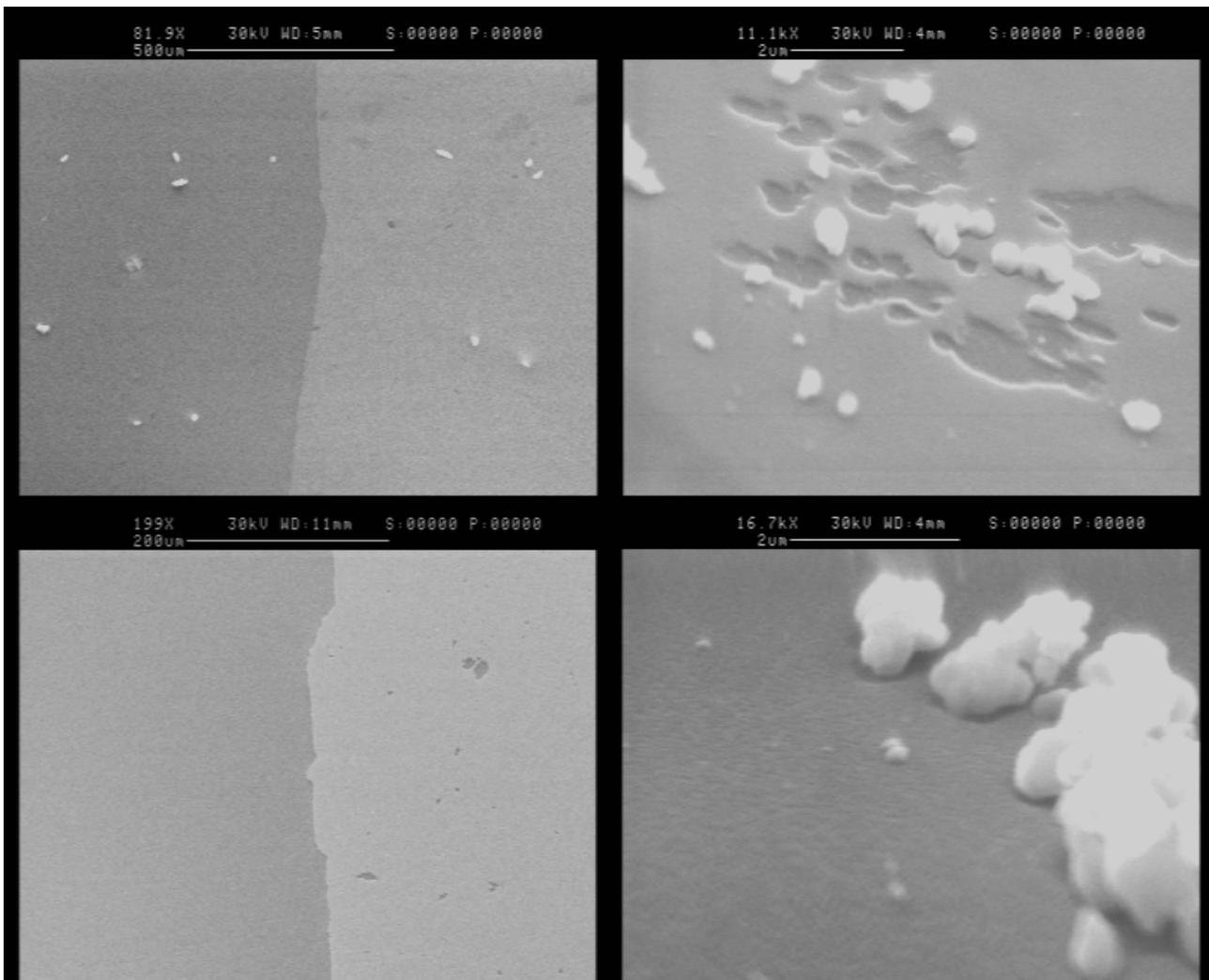


Figura 5.10: analisi al SEM delle superfici dei campioni di SRO. Nella colonna a sinistra è mostrata la superficie del film all'altezza del contatto d'oro prima e dopo una normale pulizia (anche se le scale sono differenti). Nell'immagine in alto a destra sono invece visibili particolati con struttura analoga a quelli riscontrati all'AFM; accanto si notano porzioni di film sottile nelle quali non c'è stato un adeguato afflusso della specie ablata, ed il layer è rimasto incompleto (fatto normale considerando che il campione in questione è stato cresciuto ad alte fluenze e senza diagnostica in-situ Rheed). In basso a destra abbiamo invece un ingrandimento di particelle di sporcizia, molto più grandi dei particolati della figura precedente (la scala è sempre 2 nm).

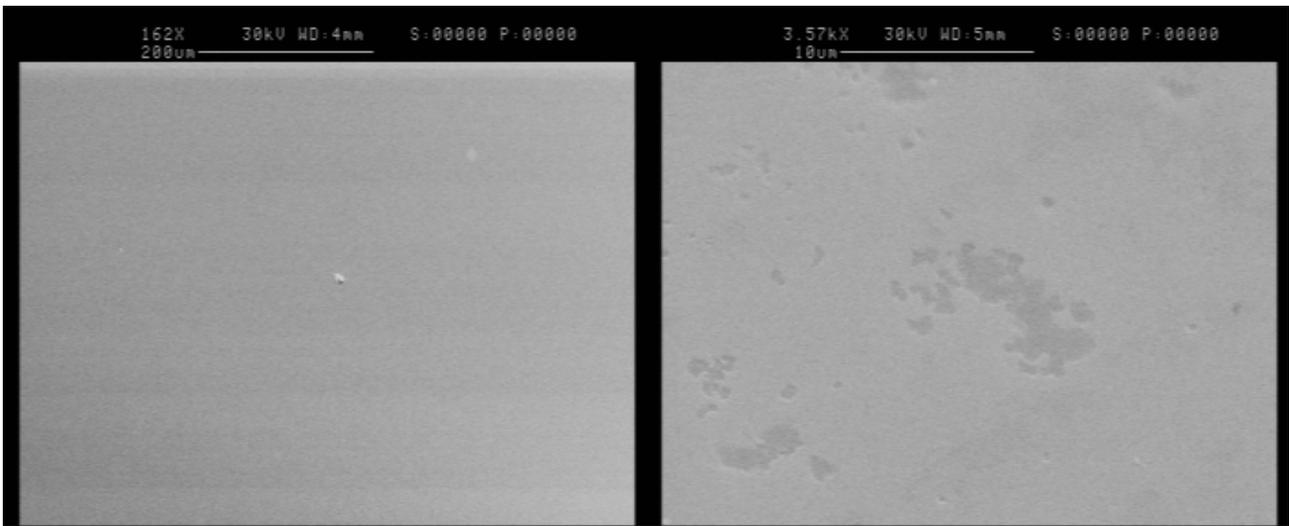


Figura 5.11: analisi al SEM delle superfici dei campioni di STO. A sinistra la superficie dopo la pulizia, a destra le imperfezioni nell'uniformità del ricoprimento dovute alla mancata crescita layer-by-layer.

Le seguenti figure mostrano invece gli spettri di diffrazione delle eterostrutture complete, prima e dopo la crescita dello strato di STO su quello di SRO. Il substrato utilizzato è il LAO, per permettere la distinzione dei picchi.

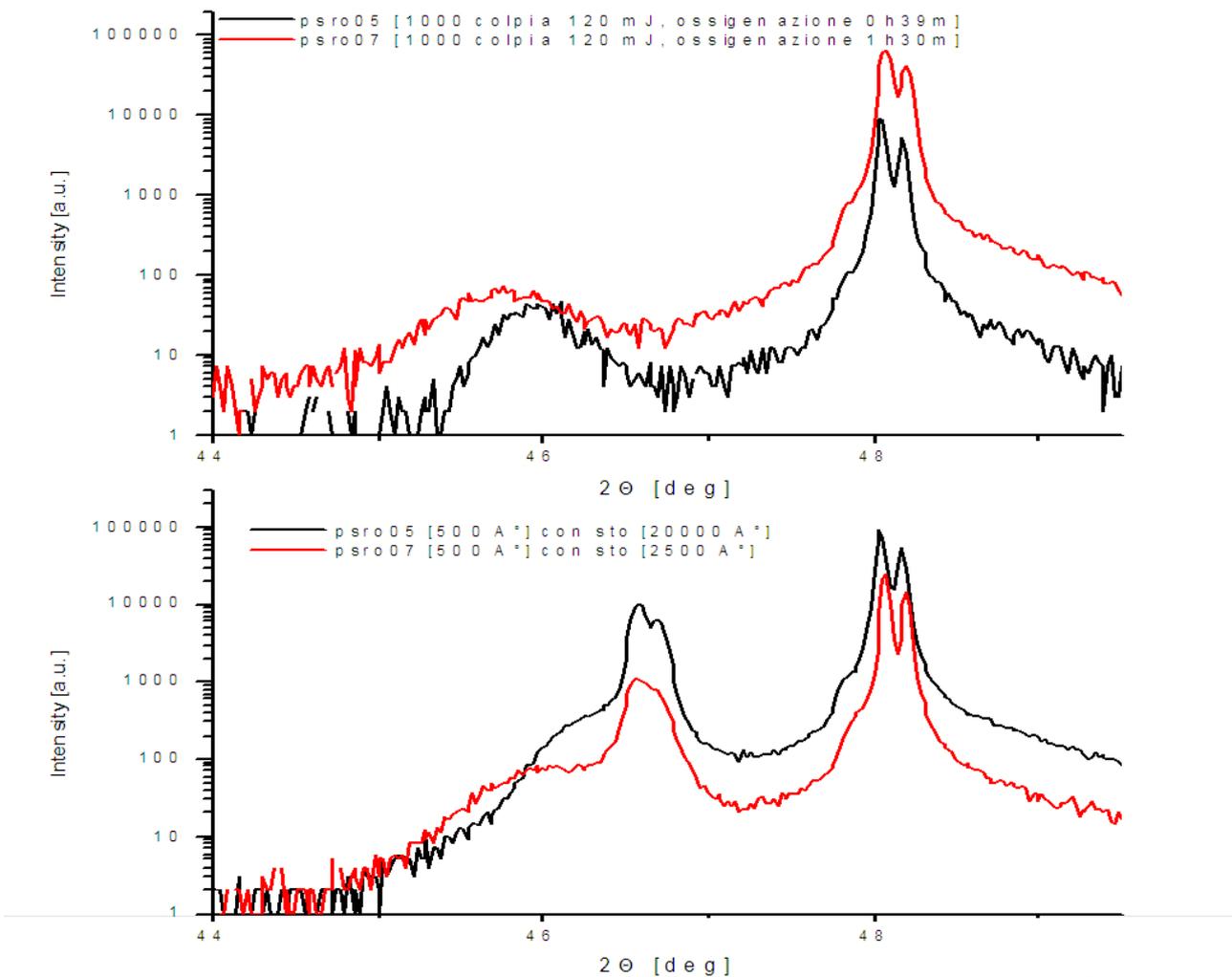


Figura 5.12: eterostrutture SRO/STO.

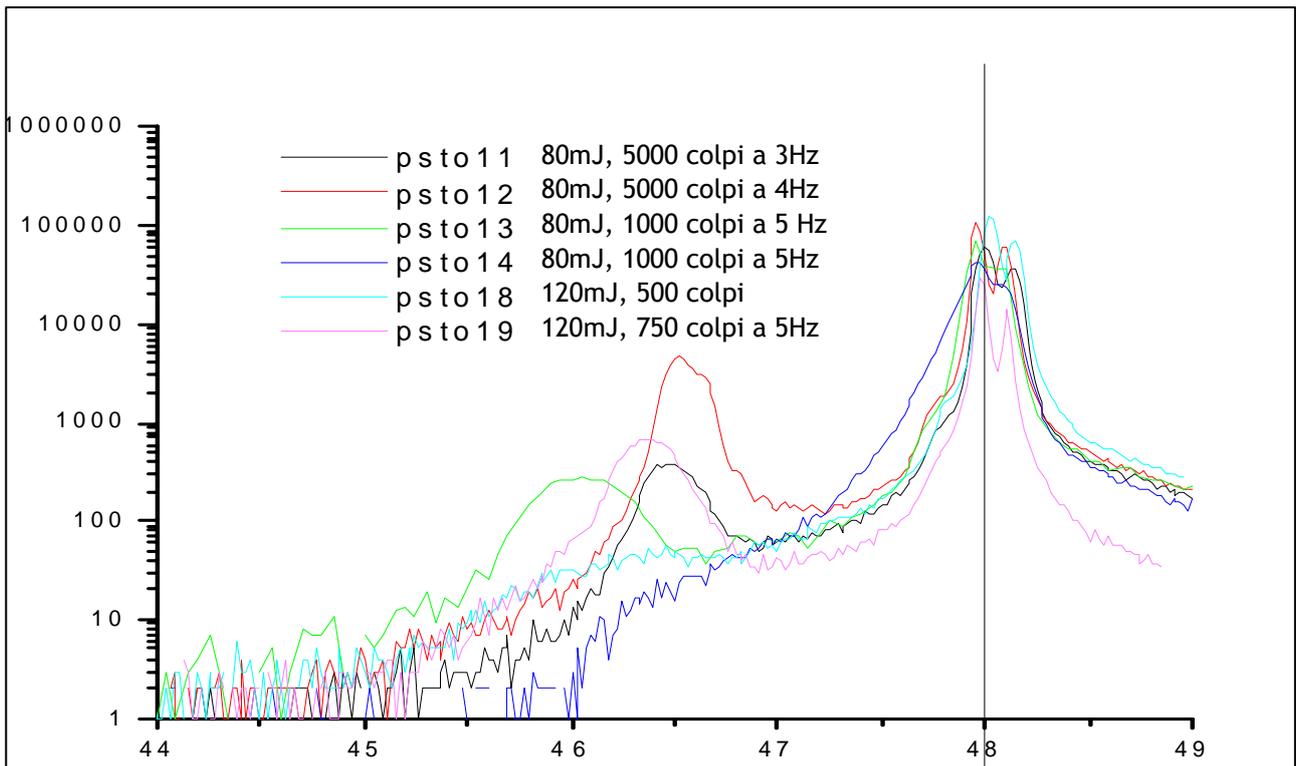
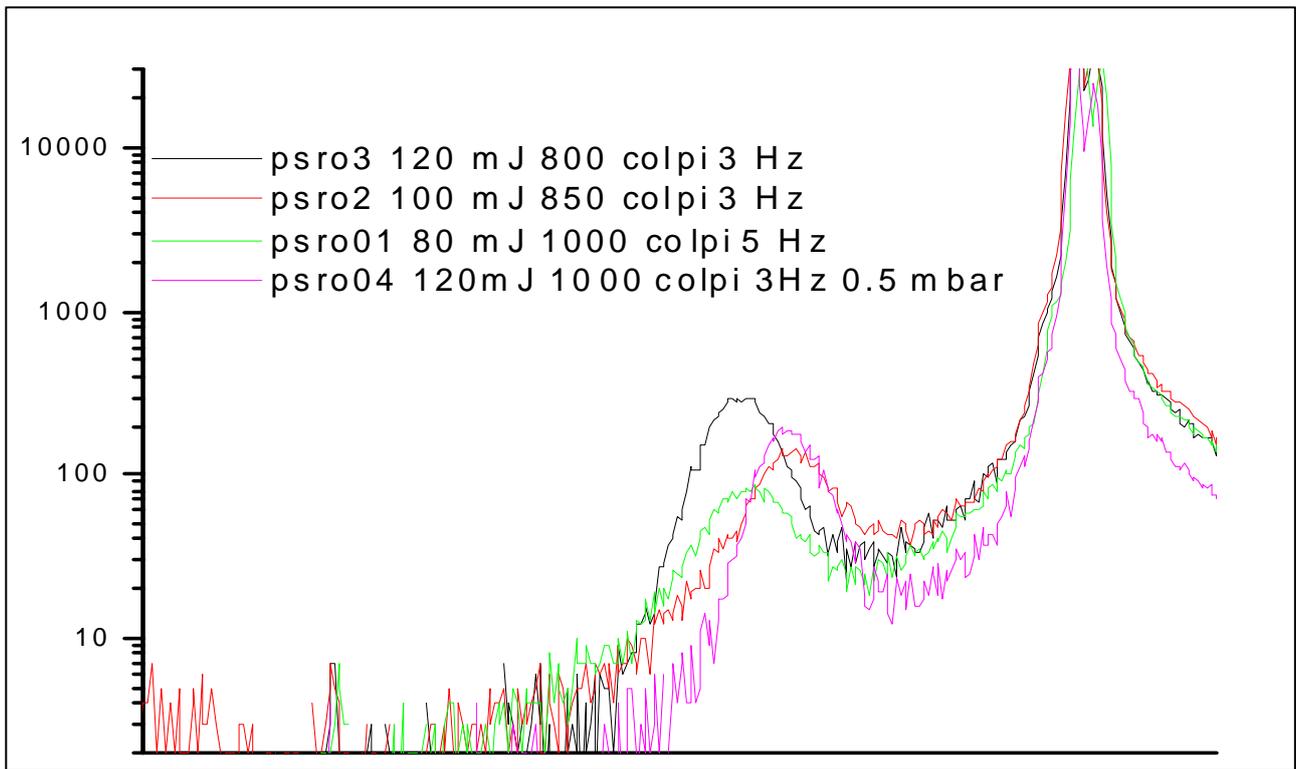


Figura 5.13: condizioni di crescita e spettri dei film di SRO e STO utilizzati.

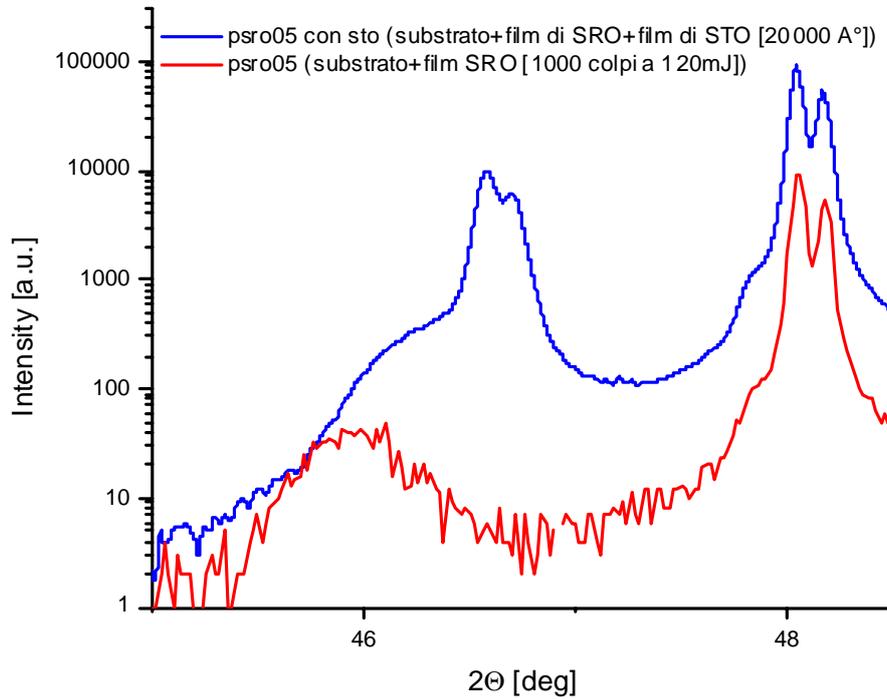
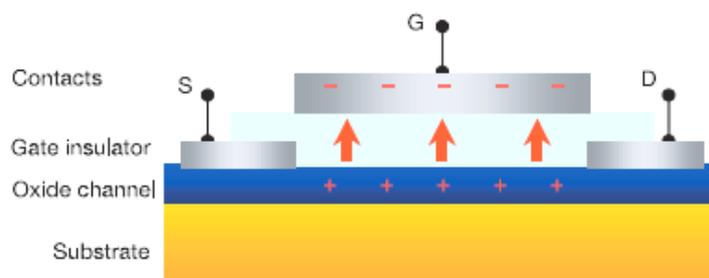


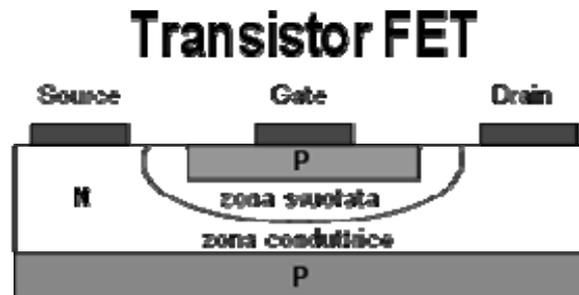
Figura 5.14: spettri sovrapposti dell'eterostruttura.

5.8 DEPOSIZIONE DELL'ORGANICO

La fase successiva consisterà nella realizzazione attraverso un processo litografico dei contatti di source a e drain e nella deposizione dello strato di pentacene, ad opera del laboratorio Optolab del professor Aldo Di Carlo, con il quale questa tesi è stata svolta in collaborazione. Nei semiconduttori organici sia le proprietà individuali delle molecole sia l'ordine strutturale nei film determinano le proprietà del materiale stesso. Nel caso ad esempio di molecole che formano catene con un asse molto più lungo degli altri, per ottenere elevate mobilità è necessario avere lunghi legami di tipo π nella direzione dell'asse maggiore ed un impacchettamento stretto delle molecole lungo gli altri due assi. Importante risulta essere anche la temperatura di deposizione del materiale organico: infatti se si deposita il pentacene a -196 C° si ottiene un film amorfo che è praticamente un isolante, se si deposita invece a temperatura ambiente si ottiene un film ordinato con una mobilità vicina a $0.6\text{ cm}^2/\text{Vs}$.



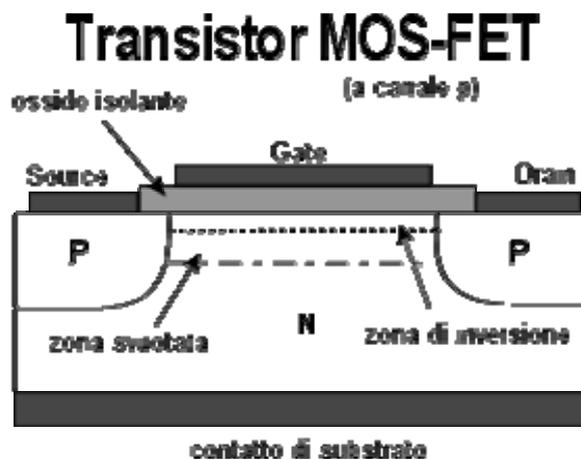
TRANSISTOR FET



In un transistor FET (transistor ad effetto di campo) i tre terminali sono chiamati *gate* G (porta), *source* S (sorgente) e *drain* D (pozzo) rispettivamente, e l'effetto transistor si ottiene tramite il campo elettrico indotto dalla tensione applicata al terminale gate che respinge i portatori di carica del silicio del canale fra source e gate, variandone la resistenza elettrica: più la tensione fra gate e source è grande, più ampia diventa la regione svuotata non conduttrice, priva di portatori, e più cresce la resistenza elettrica fra source e drain. Rispetto ai transistor bipolari i FET presentano il vantaggio di avere il terminale di controllo (gate) isolato, in cui non passa alcuna corrente: lo svantaggio invece è che un transistor FET non è in grado di offrire molta corrente in uscita: in genere i circuiti con transistor FET hanno una alta impedenza di uscita, cioè erogano correnti molto deboli. Anche i FET come i transistor bipolari possono essere realizzati in due versioni complementari, a *canale P* fiancheggiato da regioni N o a *canale N* fiancheggiato da regioni P (come quello nella figura a lato); come nei bipolari il funzionamento è identico, ma a polarità invertite.

Si tratta di componenti a tre terminali nei quali il collegamento tra due terminali, detti drain e source, è realizzato tramite un percorso in materiale semiconduttore drogato, detto "canale". Un terzo terminale, detto gate, che non scambia mai alcuna corrente con i primi due, controlla, producendo un campo elettrico, la resistenza del canale. Il controllo è esercitato restringendo o allargando, attraverso il campo elettrico, la sezione del canale in cui possono scorrere i portatori di carica del semiconduttore drogato.

TRANSISTOR MOS-FET



I transistori MosFet sono dei Fet in cui la tensione applicata sul *Gate* non solo crea una zona svuotata priva di portatori, ma se cresce oltre una tensione detta "di soglia", provoca una *inversione di popolazione* nel silicio a ridosso dello strato di ossido: nella figura a lato, le due regioni dei terminali di source e drain sono ricavate da silicio *P*, e sono in comunicazione elettrica tramite il "canale *P*" creato per inversione nello strato *N* che le separa, grazie alla tensione applicata al gate sulla barriera superficiale di ossido. Anche qui, è possibile invertire le regioni: in figura è riportato un mosfet a canale *p* (*p-mos*), il suo complementare (*n-mos*) si ricava con un substrato *P* su cui sono inserite le regioni *N* di source e drain. Come nel caso dei bipolari, anche il funzionamento dei *p-mos* e degli *n-mos* è (quasi) identico, ma a polarità invertite.

Mentre i transistori BJT sono principalmente usati, per il loro alto guadagno, come amplificatori nell'elettronica analogica, i MOSFET sono largamente utilizzati nell'elettronica digitale, soprattutto per la loro struttura molto semplice che li rende facili da costruire e molto economico l'impiego nei circuiti integrati: un ulteriore vantaggio è il basso consumo di energia che si traduce in meno problemi di dissipazione termica, mentre lo svantaggio principale è che sono più lenti nel cambiare stato rispetto ai transistori bipolari. I moderni circuiti integrati a mosfet (microprocessori, DSP, microcontrollori, etc...) usano tutta la tecnologia CMOS (*complementary mos*), in cui si usano un *p-mos* e un *n-mos* accoppiati, oppure la sua evoluzione BiCMOS.

DIFFRAZIONE NEI CRISTALLI

La struttura cristallina di un materiale può essere studiata per mezzo della diffrazione di fotoni, neutroni o elettroni. L'angolo sotto il quale un'onda è diffratta da un cristallo dipende soprattutto dalla struttura del cristallo e dalla lunghezza d'onda della radiazione.

L'energia di un fotone X è legata alla sua lunghezza d'onda dalla relazione:

$$\varepsilon = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot \nu$$

dove $h = 6,62 \times 10^{-27}$ erg s è la costante di Planck. Avremo che λ (Å) = 12,4 / ε (keV), dove λ è la lunghezza d'onda in angstrom ($1\text{Å} = 10^{-8}$ cm) ed ε è l'energia in kiloelettronvolt ($1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-12}$ erg). Per lo studio dei cristalli si richiedono fotoni con energia di 10 - 50 keV. I raggi X possono essere generati dall'eccitazione anelastica di elettroni interni agli atomi costituenti il bersaglio (ovvero il filamento del diffrattometro). Questo processo dà luogo a righe strette: la radiazione di un bersaglio di rame bombardato con elettroni mostra una riga intensa (la riga $K\alpha_1$) a 1,541 Å. Quando un atomo è sottoposto a radiazione elettromagnetica, gli elettroni degli atomi possono diffondere elasticamente una parte o tutta la radiazione, alla frequenza della radiazione incidente. A lunghezze d'onda ottiche, ad esempio 5000 Å, la sovrapposizione di onde diffuse elasticamente dai singoli atomi del cristallo dà luogo alla usuale rifrazione ottica. Ma quando la lunghezza d'onda della radiazione è confrontabile con il passo reticolare o è più piccola, si possono avere uno o più fasci diffratti, in direzioni molto diverse dalla direzione incidente.

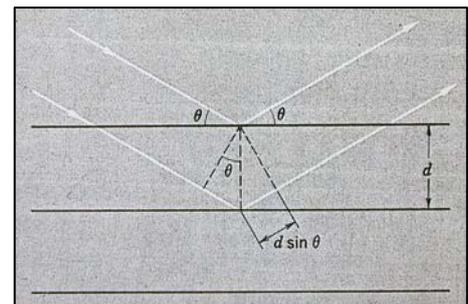
L'energia di un elettrone è legata alla sua lunghezza d'onda di de Broglie λ dalla relazione:

$$\varepsilon = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

dove $m = 0.911 \times 10^{-27}$ g è la massa dell'elettrone. Gli elettroni sono carichi ed interagiscono fortemente con la materia: essi penetrano nel cristallo per una distanza relativamente breve. Gli studi di struttura per mezzo di diffrazione di elettroni sono importanti per superficie, film, cristalli molto sottili e gas.

Supponiamo che le onde incidenti siano riflesse specularmente da piani paralleli di atomi nel cristallo, dove però ogni piano riflette solo una piccolissima frazione della radiazione. Abbiamo fasci diffratti solo quando le riflessioni interagiscono costruttivamente. Consideriamo una serie di piani reticolari paralleli separati dalla stessa distanza d , con radiazione incidente sul piano. La differenza di cammino per raggi riflessi da piani adiacenti è $2d\sin\theta$, con θ misurato dal piano. Si ha interferenza costruttiva della radiazione riflessa da piani successivi ogni volta che la differenza di cammino è un numero n intero di lunghezze d'onda λ .

L'equazione di Bragg è $2d \sin\theta = n \lambda$, dove d è la separazione tra piani di atomi paralleli e $2n\pi$ è la differenza di fase tra riflessioni da piani successivi (ovvero piani paralleli riflettenti che passano per almeno tre punti reticolari non allineati). I piani riflettenti non hanno nulla a che vedere con i piani superficiali che delimitano il particolare campione: i raggi X li vedono tutti. Sebbene la riflessione da ciascun piano venga immaginata come speculare, solamente per alcuni valori di θ le riflessioni si sommeranno per dare un fascio più intenso. Se invece ciascun piano riflettesse perfettamente, allora solamente il primo piano del gruppo di piani paralleli vedrebbe la radiazione ed ogni lunghezza d'onda sarebbe riflessa.



La legge di Bragg è una conseguenza della periodicità del reticolo spaziale. La legge non si riferisce alla disposizione, o base, degli atomi associati con ogni punto reticolare. La composizione della base determina l'intensità relativa dei vari ordini n di diffrazione da un dato gruppo di piani paralleli. La riflessione alla Bragg può avvenire solo per $\lambda \leq 2d$: questa è la ragione per cui non possiamo usare luce visibile.

CONCLUSIONI

La quotidianità è permeata dall'utilizzo di transistori ad effetto di campo: ne vengono annualmente costruiti più di 10^{18} per far funzionare apparecchi che sono diventati quasi indispensabili alla nostra vita. La sempre crescente domanda di miniaturizzazione ha cominciato ad allargare il dominio dell'elettronica basata sul silicio. Le pessime statistiche sui portatori di carica in sistemi molto piccoli ha portato ad esplorare le caratteristiche di altri materiali: tra questi gli ossidi polifunzionali perovskitici e gli organici. I film sottili di ossidi basati su perovskiti mostrano un ampio spettro di comportamenti fisici, come ferromagnetismo, ferroelettricità, transizioni metallo-isolante, piezoelettricità, magneto resistenza colossale, sensibilità alle frequenze ottiche, alle perturbazioni termiche e meccaniche; sono inoltre molto più resistenti a condizioni meccaniche avverse. Queste proprietà sono controllabili tramite i parametri di crescita durante la fotoablazione. Gli organici hanno invece il vantaggio di poter essere depositi su vaste aree, a basse temperature, su materiali plastici o cartacei, con processi semplici ed economici.

In questo lavoro di tesi si è voluto collegare le caratteristiche delle perovskiti ai vantaggi offerti dalle molecole organiche, come il pentacene. Appurate le migliori condizioni di crescita, misure complementari delle proprietà dei materiali da utilizzare hanno rivelato valori prossimi a quelli ottimali. Realizzata l'eterostruttura, le correnti di perdita sono invece risultate eccessive. Si è attribuito il problema alle disomogeneità presenti alle interfacce tra i diversi materiali, in quanto il processo vede fasi ex-situ che deteriorano la qualità del prototipo.

Abbiamo mostrato come, con l'utilizzo della diagnostica RHEED, si riescano a creare eterostrutture in cui i singoli blocchi siano realmente depositati layer-by-layer e con superfici ottime in quanto a rugosità d'interfaccia. La laser MBE è perciò una possibilità concreta per realizzare il dispositivo interamente in-situ, con contatto di gate realizzato direttamente sul substrato. La produzione di multilayer completi in un singolo processo è già cominciata, utilizzando la camera di deposizione Laser Mbe in dotazione al gruppo "Pulsed Laser Deposition", del prof. Giuseppe Balestrino.

La fase finale consisterà nella realizzazione attraverso un processo litografico dei contatti di source a e drain e nella deposizione dello strato di pentacene (che funge da canale), ad opera del laboratorio "Optolab" del prof. Aldo Di Carlo, con il quale questa tesi è stata svolta in collaborazione.

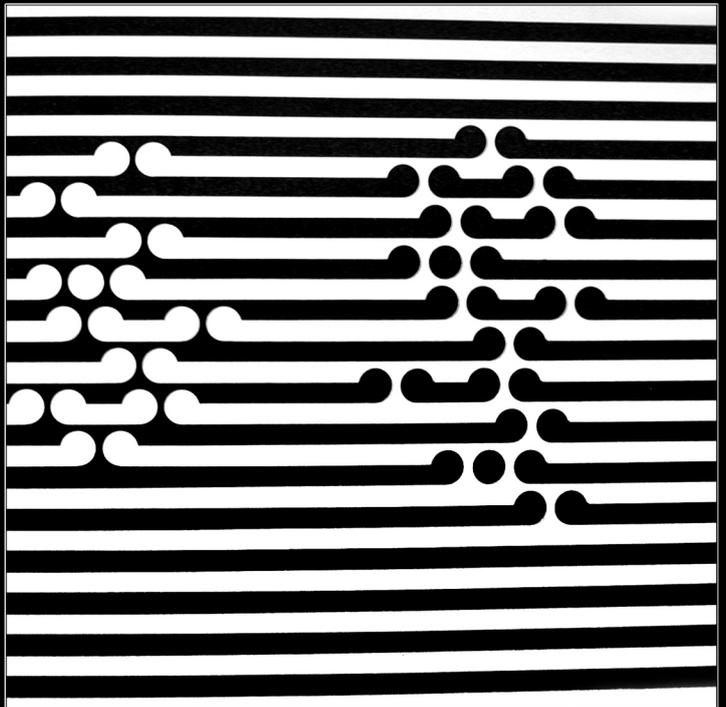
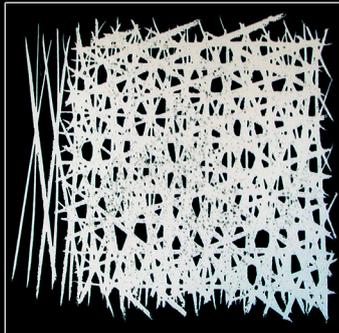
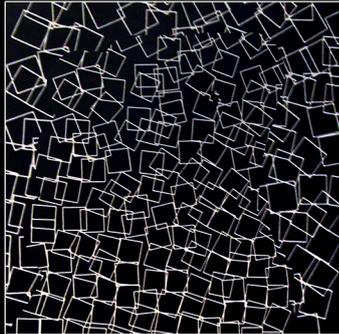
Organic-inorganic hybrid heterostructures have established in the last few years a viable alternative to more traditional, mainstream thin-film devices based on full inorganic heterostructures. Semiconducting, conducting, and light-emitting properties of organics (polymers, oligomers) and hybrids (organic-inorganic composites) materials have considerably improved during the last years thanks to the growing research effort in "organic electronics". In particular, these materials exhibit, by now, conductive and, more generally, electronic properties very close to those of traditional semiconductors and have very low production costs in the presence of a large variety of behaviours, especially promising in view of a completely innovative polyfunctional electronics¹. Among the inorganic materials, perovskite oxides are attractive constituents of hybrid devices for the integration of their broad range of physical properties with those of the organic compounds, thus opening new perspectives in the field of organic-inorganic integrated electronics. Field effect based applications have especially demonstrated to be one of the most interesting. Hybrid field effect devices with Pentacene as channel layer, have been reported, in which perovskite oxide materials have been employed as dielectric gate, such as BST (barium strontium titanate)² and BZT (barium zirconate titanate)³. The development of such hybrids devices cannot disregard the investigation of the interfaces between the different constituent layers and in particular between organic and inorganic constituents. As an example, studies on the properties of pentacene based transistors as a function of the morphology of the organic thin films, demonstrated the influence of the grain boundaries on the charge carrier trapping energy at the interface layers⁴. Traps distribution is influenced by intrinsic defects, but also by the interface roughness and the thickness of each constituent layer. However, the weak van der Waals bonding between the organic and the inorganic layers can give rise to additional sources of traps. A systematic analysis of the devices performance as a function of the growth conditions and the relative thickness, it is therefore fundamental for the comprehension of the physical mechanism occurring at the interfaces and the key parameters which influence the electrical properties, such as dielectric behaviour and leakage current, or the partial localisation of the charge modulation at the organic-inorganic interface.

¹ J.M. Shaw and P.F. Seidler, IBM J. Res. & Dev. **45**, No.1 (2001)

² C.D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, A. Pomp, J. Appl. Phys. **80**, 2501 (1996)

³ C.D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, J. Kymissis, A. Callegari, J.M. Shaw, Science **283**, 822 (1999).

⁴ A. Bolognesi, M. Berlocchi, M. Manenti, A. Di Carlo, P. Lugli, K. Lmimouni, and C. Dufour, IEEE Transaction on Electronics Devices **51**, 1997-2003 (2004)



marco.infussi
luglio.duemila.cinque



.underscored_
science editions ltd.®