

---

**Ossidi per ottica ed elettronica:  
relazioni tra proprietà microscopiche  
ed applicazioni**

# Sommario

---

- > **Materiali ed applicazioni del  $\text{SiO}_2$**
- > **Preparativa e proprietà microscopiche**
- > **Conclusioni**

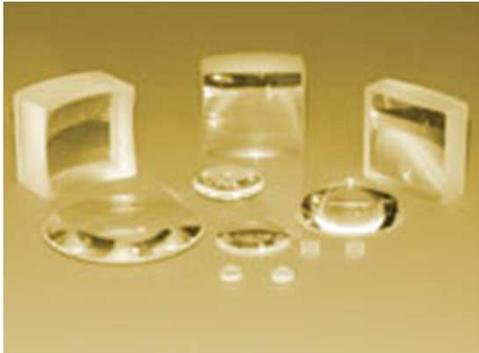
---

> **Materiali ed applicazioni del  $\text{SiO}_2$**

> **Preparativa**

> **Conclusioni**

# Applicazioni del $\text{SiO}_2$



**Vetri di alta purezza  
per applicazioni di  
ottica e fotonica**

**Fibre ottiche per  
telecomunicazioni  
e sensori**



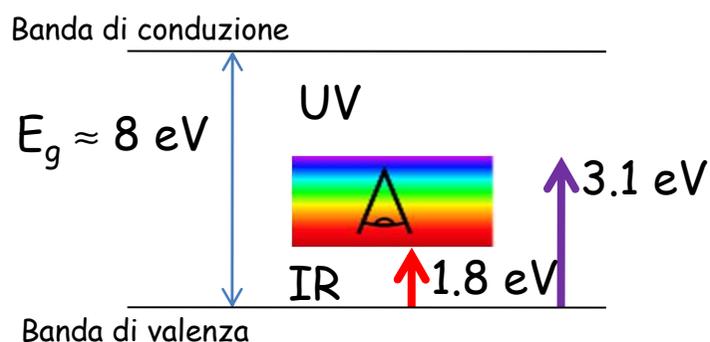
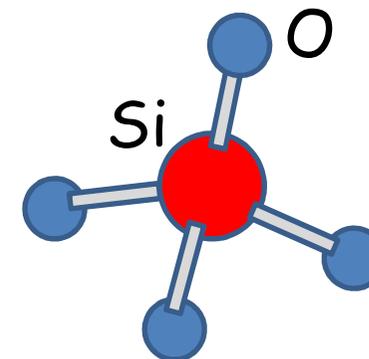
**Materiali isolanti in dispositivi  
MOS**

# I materiali di alta purezza

SiO<sub>2</sub> amorfa = Silice

(Contenuto di gruppi OH) ≤ 1000 ppm in peso

(Contenuto di altri elementi differenti da Si ed O) < ppm in peso



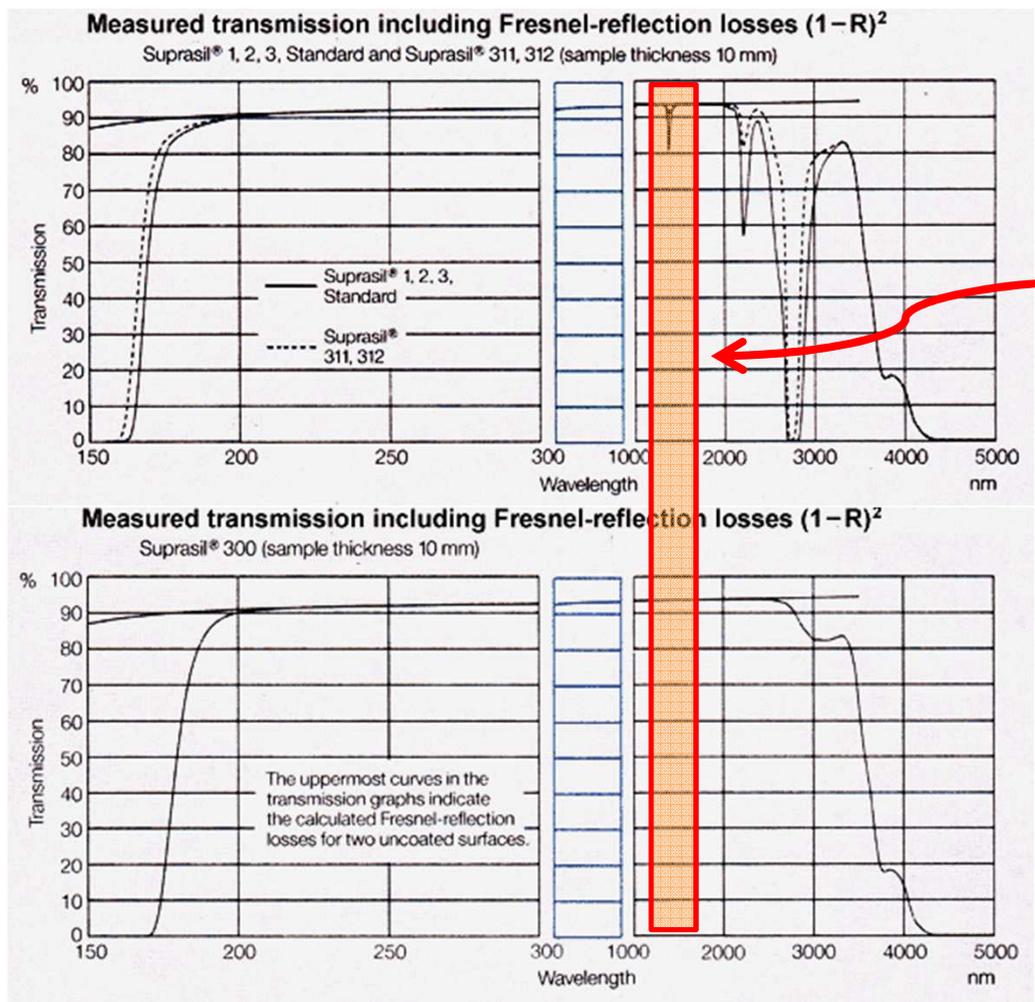
Indice di rifrazione  $n \approx 1.4 \div 1.6$

Elevata trasmissione nel visibile e nell'UV (>90%)

La presenza dei gruppi OH riduce la trasmissione nell'IR

Elevato potere isolante

# I materiali di alta purezza



# I materiali di alta purezza

Nelle fibre ottiche si utilizza  $\text{SiO}_2$

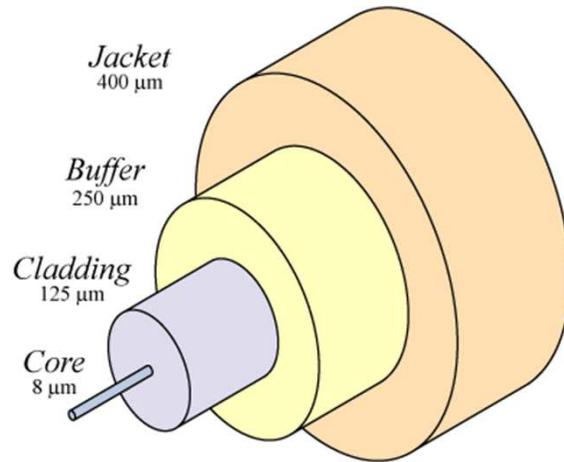
Tipicamente i segnali trasmessi sono in una regione di lunghezze d'onda corrispondente ad una delle seguenti "finestre per le telecomunicazioni":

- **Prima finestra**: 800–900 nm.
- **Seconda finestra** : lunghezze d'onda intorno a 1300 nm (1.3  $\mu\text{m}$ ).
- **Terza finestra** : lunghezze d'onda intorno a 1500 nm (1.5  $\mu\text{m}$ ).

Le perdite per assorbimento sono minime in quest'ultima regione, e sono disponibili amplificatori su fibra drogata con erbio che offrono la possibilità di estendere le distanze di trasmissione.

Band	Description	Wavelength range
O band	original	1260–1360 nm
E band	extended	1360–1460 nm
S band	short wavelengths	1460–1530 nm
C band	conventional ("erbium window")	1530–1565 nm
L band	long wavelengths	1565–1625 nm
U band	ultralong wavelengths	1625–1675 nm

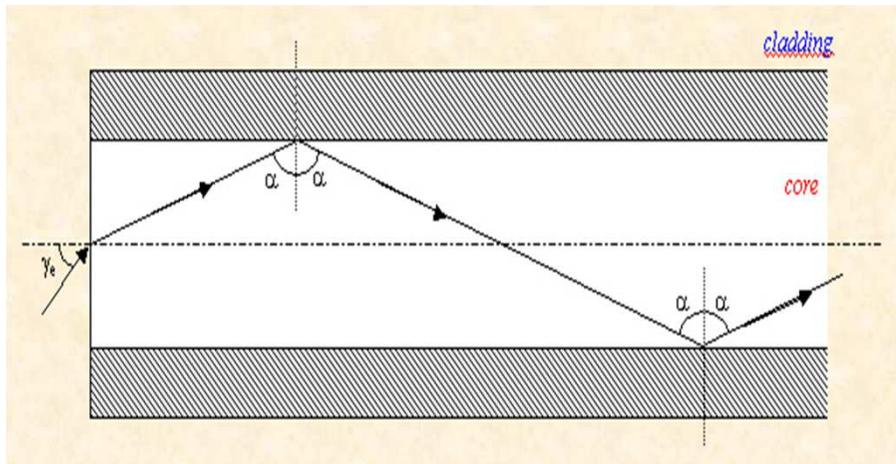
# Fibre ottiche



La trasmissione su OF è basata sul fenomeno della riflessione totale

$$n_{\text{core}} > n_{\text{cladding}}$$

$$\alpha > \alpha_{\text{limite}} = \arcsen(n_{\text{clad}} / n_{\text{core}})$$



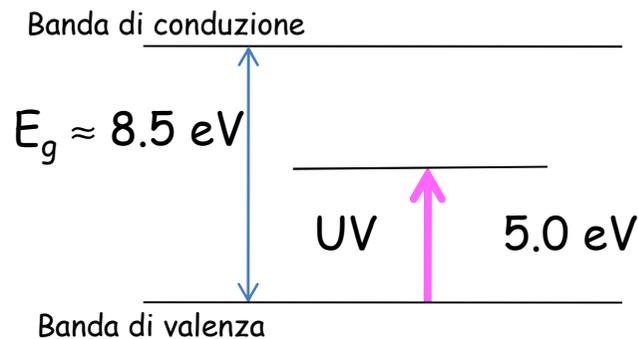
Il valore dell'indice di rifrazione viene modificato attraverso l'inserimento di droganti (Ge, P, F, Cl) nel  $\text{SiO}_2$

# I materiali drogati



Contenuto di Ge ~1÷10%

Disperso e sostituzionale



Explore the **physics** of the chemical elements through this periodic table

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Period	1	2																	
1	H																		He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	* 71	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	** 103	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
*Lanthanoids			* 57	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
**Actinoids			** 89	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

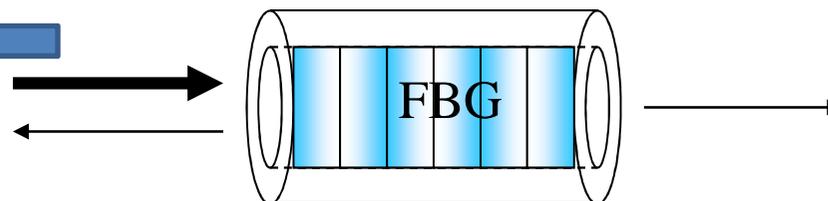
Introduzione di livelli energetici spuri all'interno della gap

**Fotosensibilità:** variazioni dell'indice di rifrazione indotte da esposizione a luce laser

$$\Delta n \approx 10^{-4} \div 10^{-3}$$

# Fiber Bragg Grating

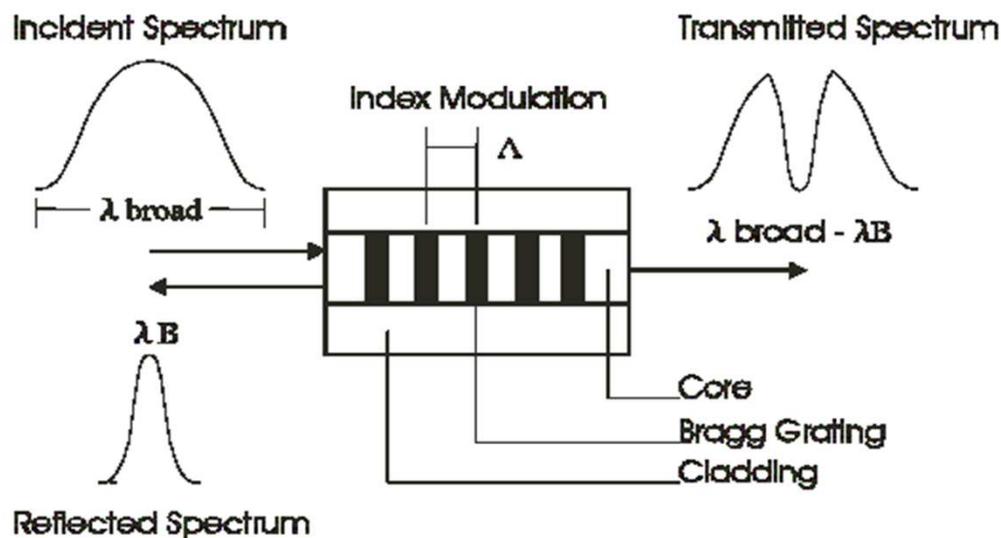
Un reticolo di Bragg in fibra è una perturbazione periodica o pseudo-periodica dell'indice di rifrazione del core di una fibra ottica



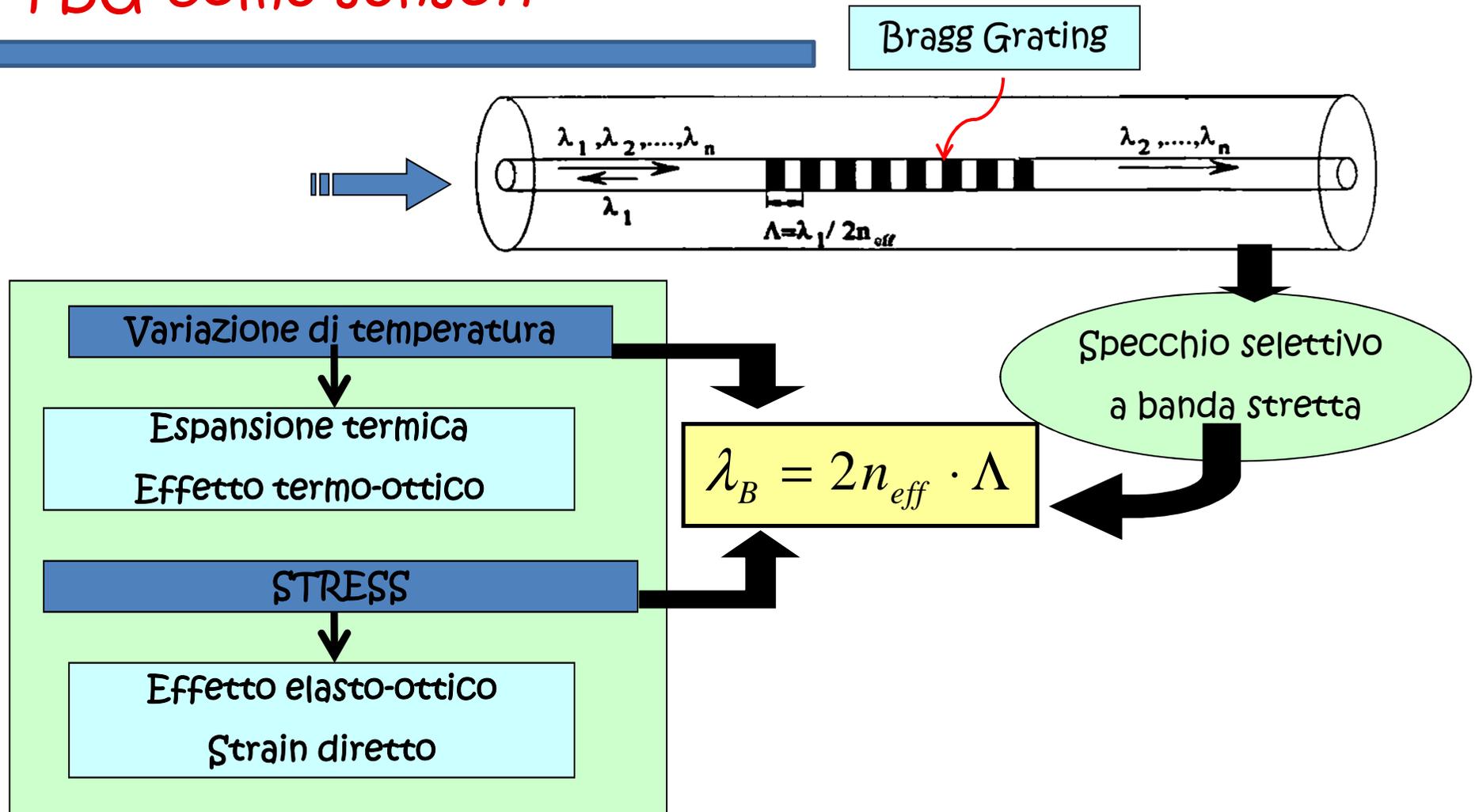
Un FBG è un filtro spettrale selettivo che riflette una banda della radiazione in ingresso intorno alla lunghezza d'onda di Bragg

$$\lambda_{\text{Bragg}} = 2n\Lambda$$

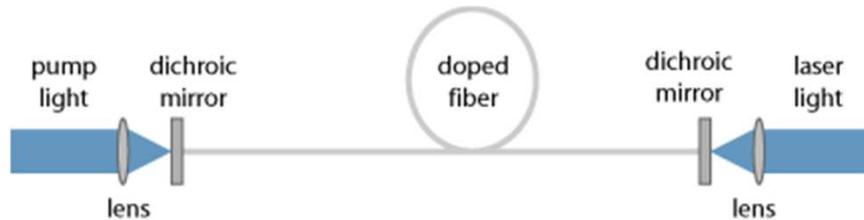
Es. :  $\lambda_{\text{B}} = 1.5 \mu\text{m}$  per  $\Lambda = 0.5 \mu\text{m}$



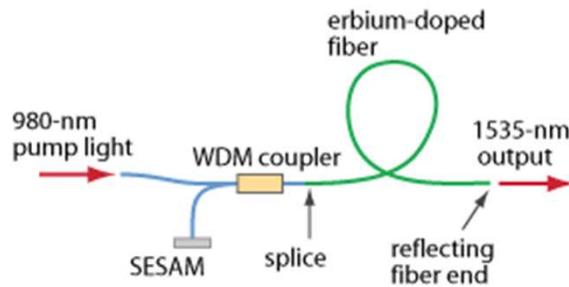
# FBG come sensori



# Fiber Lasers



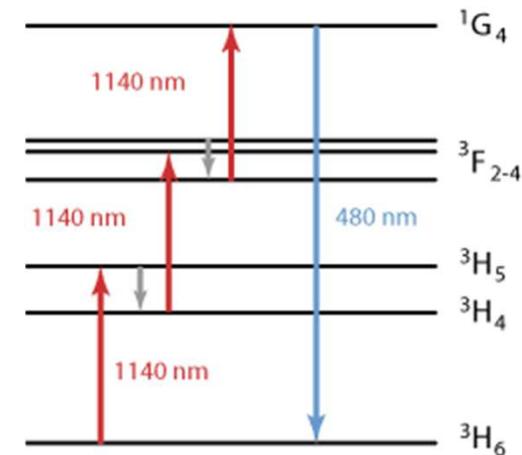
Setup of a simple fiber laser. Pump light is launched from the left-hand side through a dichroic mirror into the core of the doped fiber. The generated laser light is extracted on the right-hand side



A simple erbium-doped femtosecond laser, where the Fresnel reflection from a fiber end is used for output coupling

I Fiber lasers ( $P = 1 \text{ mW} \div 100\text{W}$ ) impiegano fibre ottiche come mezzo attivo

Si utilizza una fibra di  $\text{SiO}_2$  drogata con ioni delle terre rare come **erbio** ( $\text{Er}^{3+}$ ), **neodimio** ( $\text{Nd}^{3+}$ ), **itterbio** ( $\text{Yb}^{3+}$ ), **tulio** ( $\text{Tm}^{3+}$ ), o **praseodimio** ( $\text{Pr}^{3+}$ ), ed impiegando diodi laser per il pompaggio



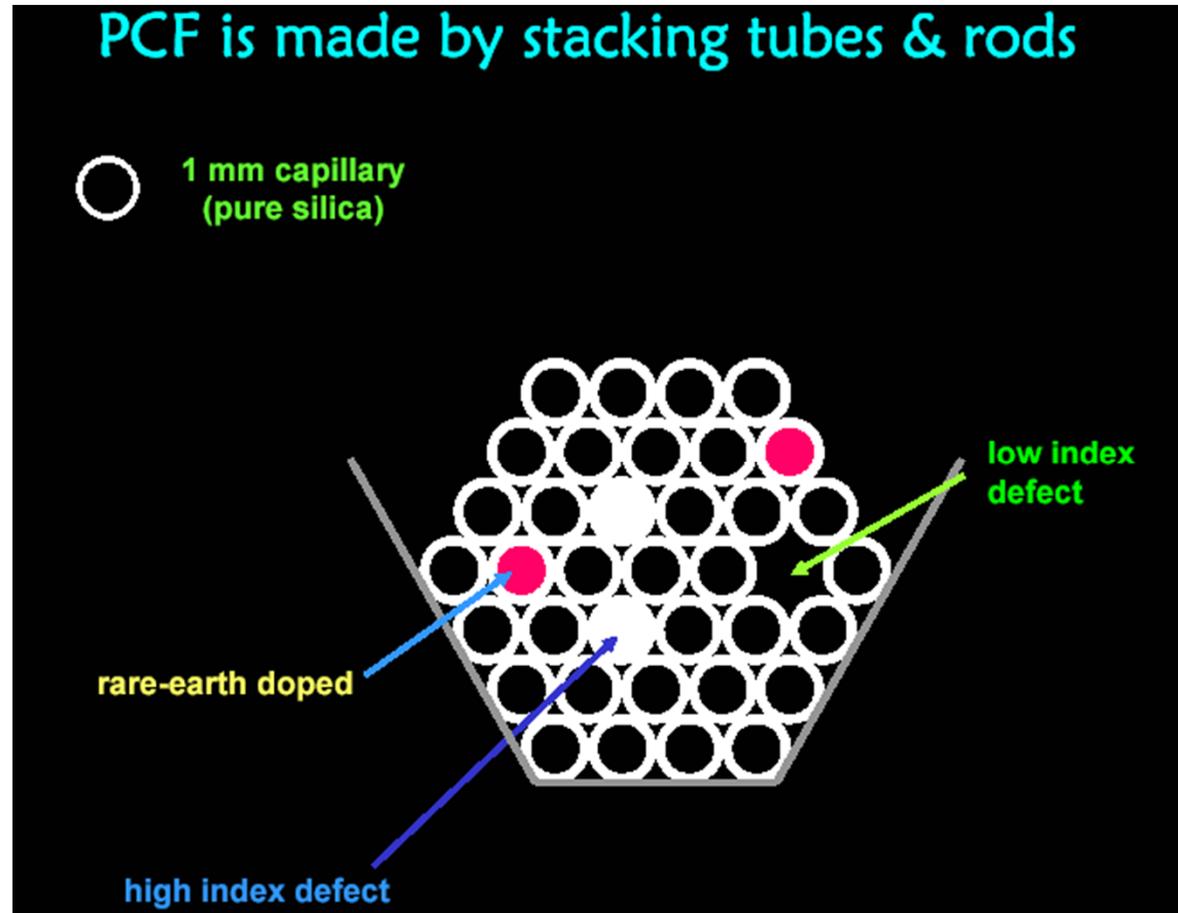
Level scheme of thulium ( $\text{Tm}^{3+}$ ) ions in ZBLAN fiber, showing how excitation with an 1140-nm laser can lead to blue fluorescence and laser emission

# Fiber Lasers

Ion	Common host media	Important emission wavelengths
<a href="#">neodymium</a> (Nd <sup>3+</sup> )	YAG, <a href="#">YVO<sub>4</sub></a> , <a href="#">YLF</a> , <a href="#">silica</a>	1.03–1.1 μm, 0.9–0.95 μm, 1.32–1.35 μm
<a href="#">ytterbium</a> (Yb <sup>3+</sup> )	YAG, <a href="#">tungstates</a> , <a href="#">silica</a>	1.0–1.1 μm
erbium (Er <sup>3+</sup> )	YAG, <a href="#">silica</a>	1.5–1.6 μm, 2.7 μm, 0.55 μm
thulium (Tm <sup>3+</sup> )	YAG, <a href="#">silica</a> , <a href="#">fluoride</a> glasses	1.7–2.1 μm, 1.45–1.53 μm, 0.48 μm, 0.8 μm
holmium (Ho <sup>3+</sup> )	YAG, YLF, <a href="#">silica</a>	2.1 μm, 2.8–2.9 μm
praseodymium (Pr <sup>3+</sup> )	<a href="#">silica</a> , fluoride glasses	1.3 μm, 0.635 μm, 0.6 μm, 0.52 μm, 0.49 μm
cerium (Ce <sup>3+</sup> )	YLF, LiCAF, LiLuF, LiSAF, and similar fluorides	0.28–0.33 μm

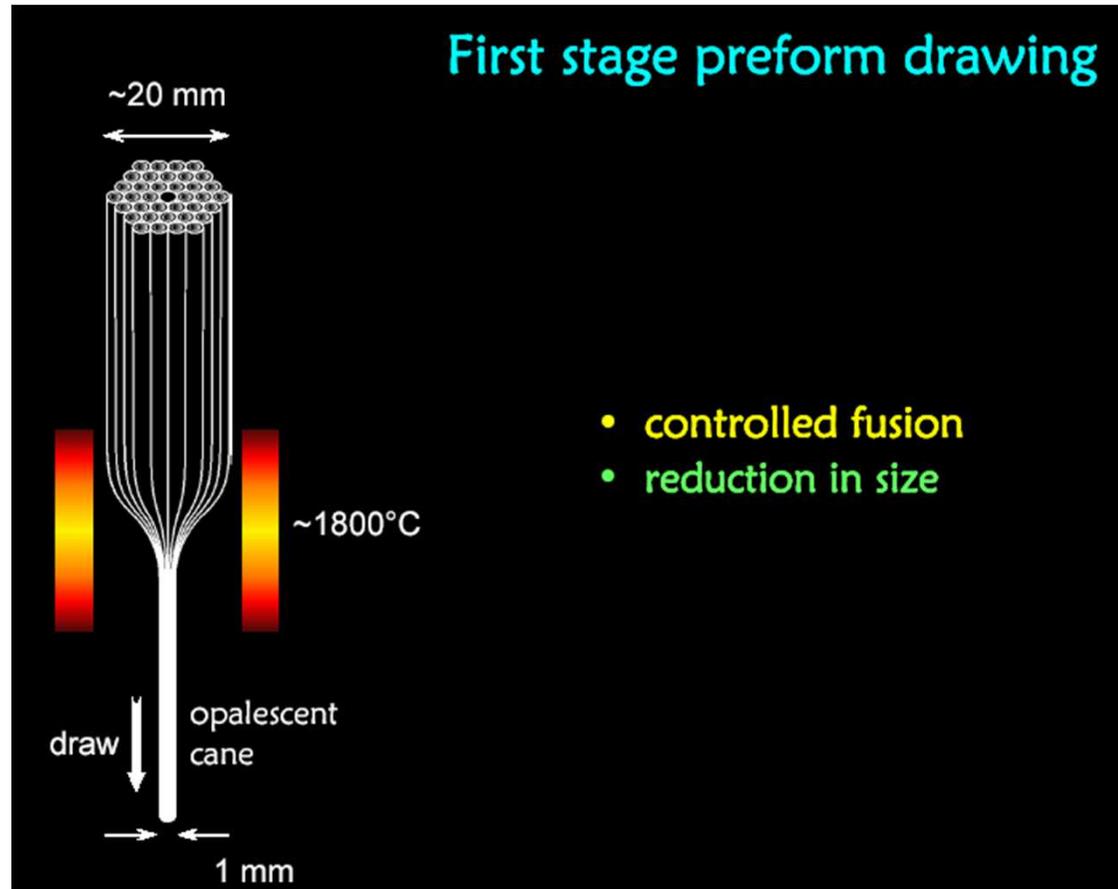
# Photonic crystal fibers: PCF

---



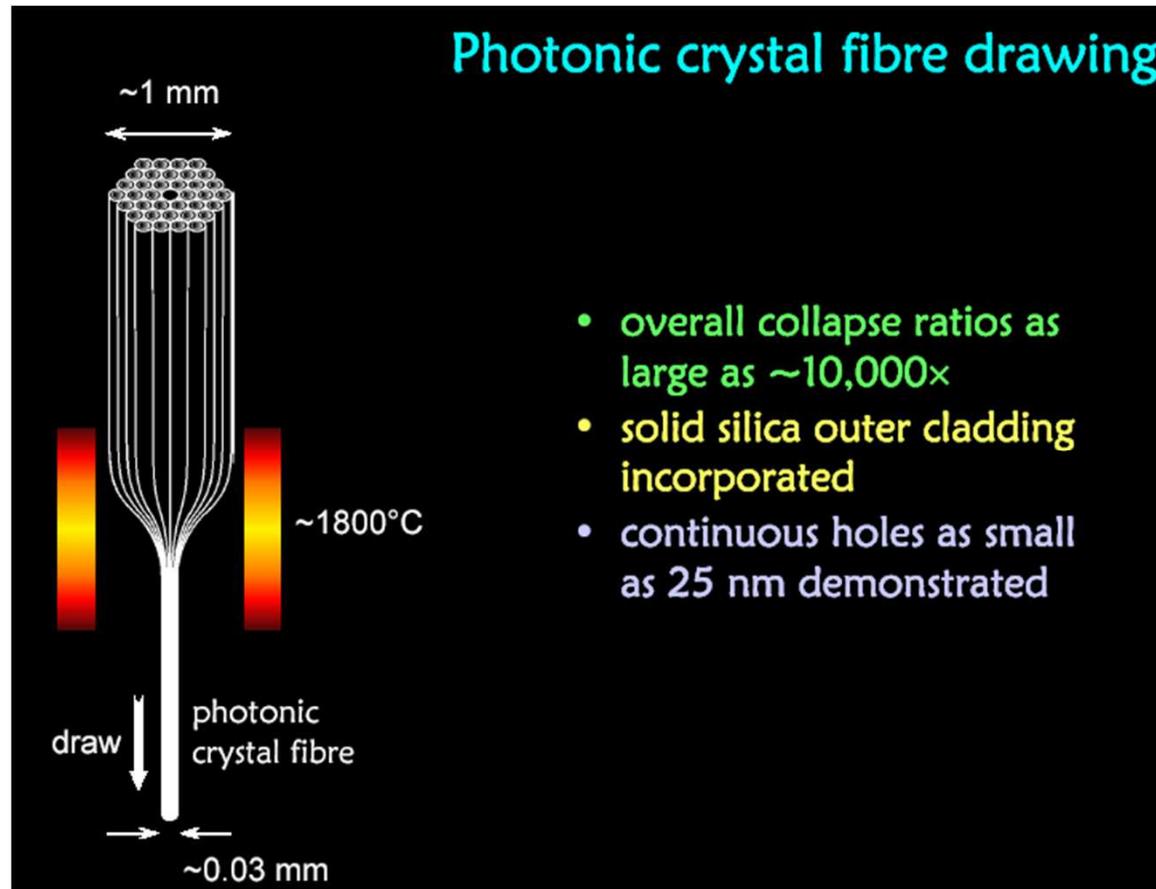
# Photonic crystal fibers: PCF

---

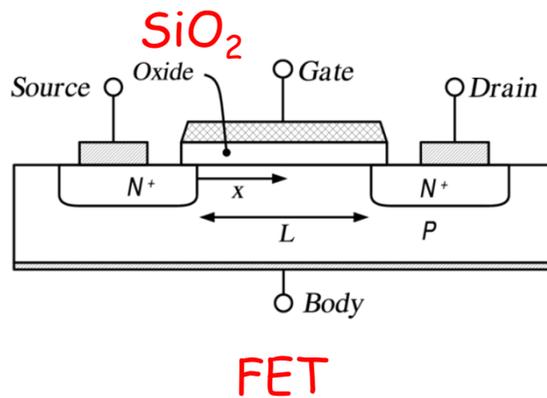


# Photonic crystal fibers: PCF

---



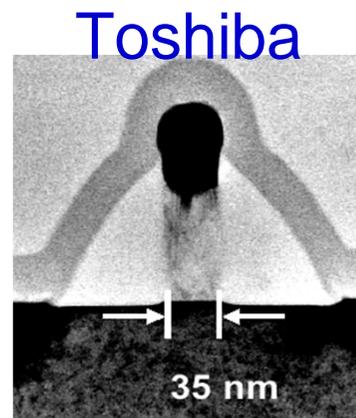
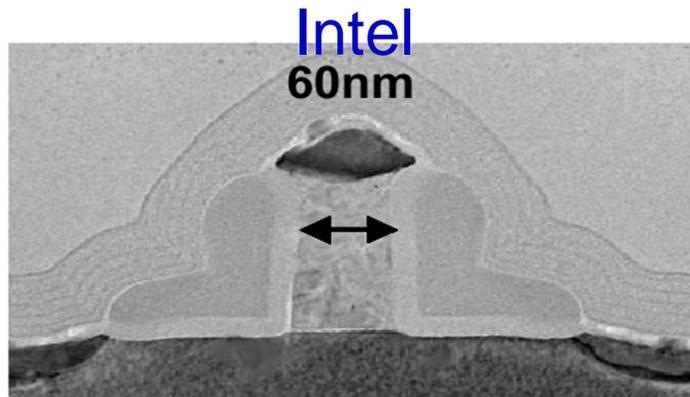
# MOS



- > La purezza e la stechiometria del SiO<sub>2</sub> condizionano l'uso del materiale
- > La presenza di trappole di carica (*difetti di punto*) nell'ossido di gate ne modifica le proprietà dielettriche e causa il malfunzionamento del dispositivo.
- > Fasi di produzione o esposizione a radiazioni ionizzanti (UV, raggi X,  $\gamma$ ,  $\beta$ ) inducono trappole di carica

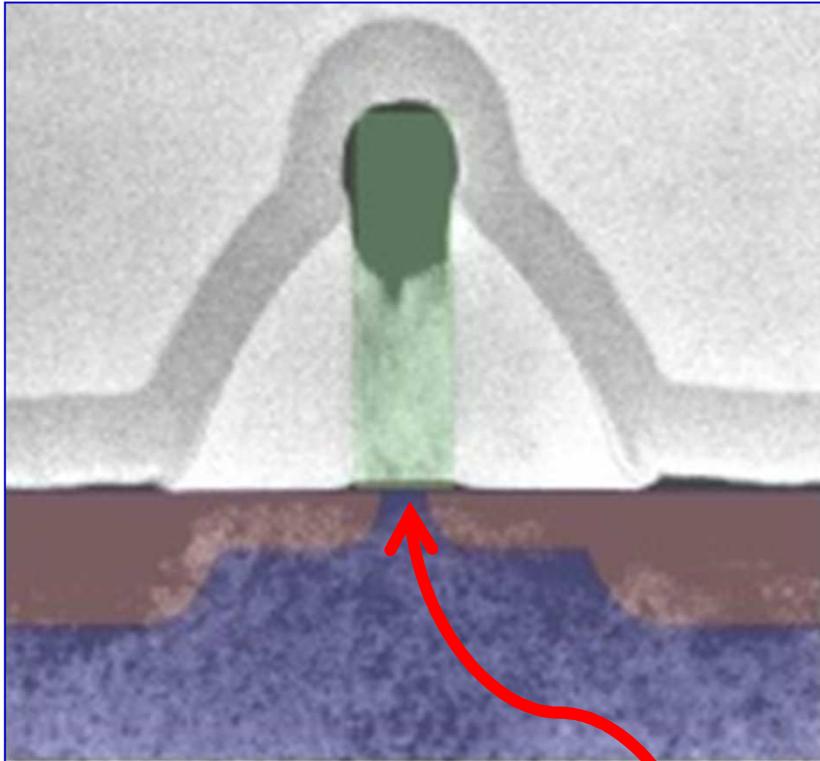
# MO<sub>3</sub>

## Miniaturizzazione



# MOS

## Miniaturizzazione



La miniaturizzazione dei componenti ha portato alla costruzione di strati di  $\text{SiO}_2$  (isolante del gate nei MOSFET) dello spessore di pochi nm

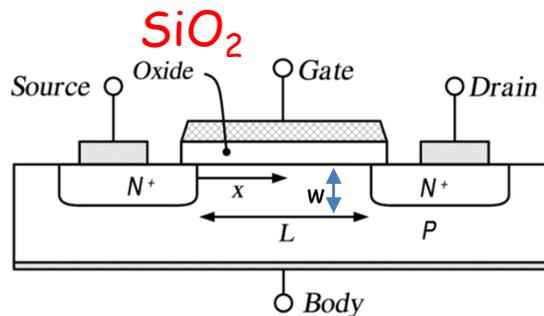
$\text{SiO}_2$

# MOS

## MOSFET a dimensione ridotta

I MOSFET con lunghezze di canale molto minori del micrometro sono una sfida per la tecnologia. Negli anni recenti si è arrivati a poche decine di nanometri (35 nm) creando problemi operativi

### PROBLEMI



FET



#### Conduzione sotto soglia maggiore

A causa delle ridotte dimensioni, il voltaggio che può essere applicato al gate deve essere ridotto

#### Aumento delle perdite gate-ossido

L'ossido di gate, che funge da isolante tra gate e canale, dovrebbe essere reso il più sottile possibile per aumentare la conducibilità nel canale e le prestazioni del transistor.

Tuttavia, con l'attuale spessore dell'ossido di gate in  $\text{SiO}_2$  (circa 1.2 nm, che in atomi di silicio è pari a  $\sim 5$  atomi) il fenomeno quantistico di effetto tunnel di elettroni che si verifica tra il gate ed il canale provoca un aumento del consumo di energia.

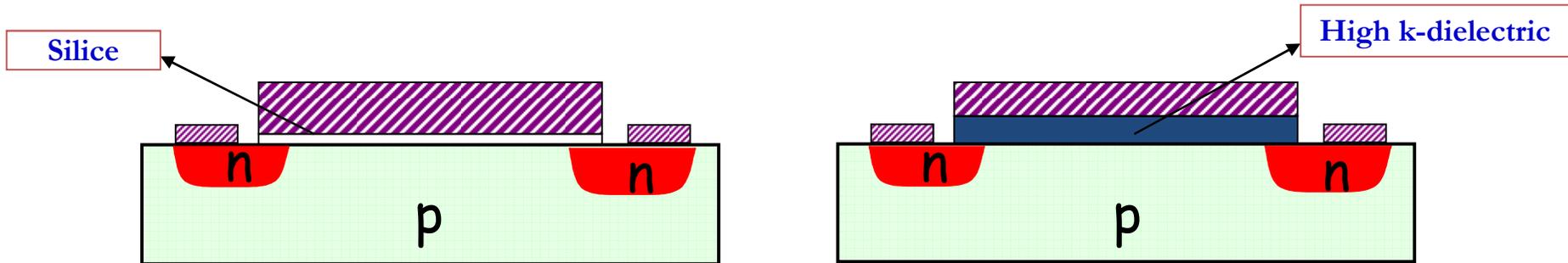
# MOS

## Miniaturizzazione

$$I_D = \mu_n C_{ox} \frac{W}{L} (V_{GS} - V_T - \frac{V_{DS}}{2}) V_{DS}$$

Il MOSFET è un elemento capacitivo

$$C_{ox} = k \frac{\epsilon_0 A}{t}$$



$$C_{SiO_2} = 3.9 \frac{\epsilon_0 A}{t_S}$$

$$C_{SiO_2} = C_{H-k}$$

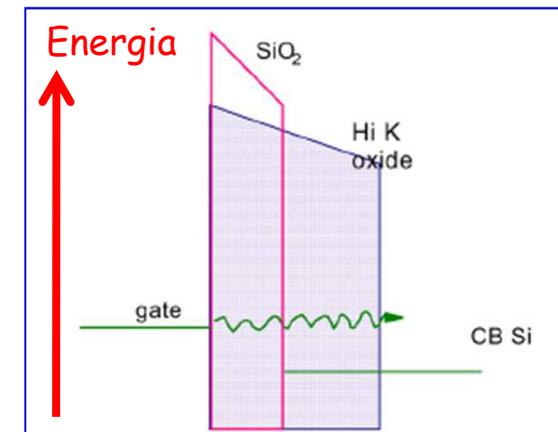
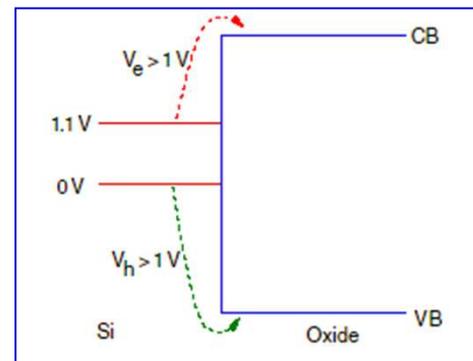
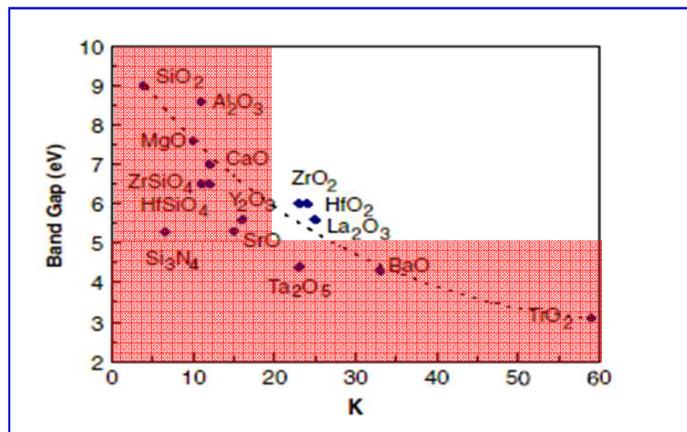
$$C_{H-k} = k \frac{\epsilon_0 A}{t_H}$$

$V_{GS}$  = gate-source,  $V_{DS}$  = drain-source,  $V_T$  = treshold,  $W$ =channel widht,  $L$  = channel length  
 $\mu_n$  = electron mobility

# MO<sub>5</sub>

## MOSFET a dimensione ridotta

Isolanti che hanno una costante dielettrica più grande del biossido di silicio (denominati dielettrici ad alta-k), come metallo-silicati del gruppo IV, ad esempio silicati di afnio o di zirconio, ed ossidi di afnio o zirconio (afnia e zirconia) sono utilizzati per ridurre le perdite del gate nella tecnologia dai 45 nanometri in poi. Aumentare la costante dielettrica del dielettrico di gate consente di aumentarne lo spessore, pur mantenendo un'alta capacità fissate tutte le altre geometrie. Un più alto spessore dielettrico riduce la corrente di tunneling attraverso il dielettrico tra il gate e il canale.



In base alla stabilità termodinamica HfO<sub>2</sub> è risultato il materiale più adatto sul Si

I difetti nel materiale creano livelli energetici elettronici all'interno della gap

Le cariche che vi si intrappolano possono cambiare la  $V_T$

I difetti possono indurre instabilità temporale dei dispositivi

I difetti possono fare da precursori per il "breakdown"

Le cariche intrappolate possono divenire centri di scattering per gli elettroni in transito nel canale

# Nanostruttura in $\text{SiO}_2$

APPLIED PHYSICS LETTERS 90, 133120 (2007)

## Pulsed ion-beam induced nucleation and growth of Ge nanocrystals on $\text{SiO}_2$

N. P. Stepina,<sup>a)</sup> A. V. Dvurechenskii, V. A. Armbrister, V. G. Kesler, P. L. Novikov, A. K. Gutakovskii, V. V. Kirienko, and Zh. V. Smagina  
*Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, prospekt Lavrent'eva 13, 630090 Novosibirsk, Russia*

R. Groetzschel  
*Forschungszentrum Rossendorf, D-01328 Dresden, Germany*

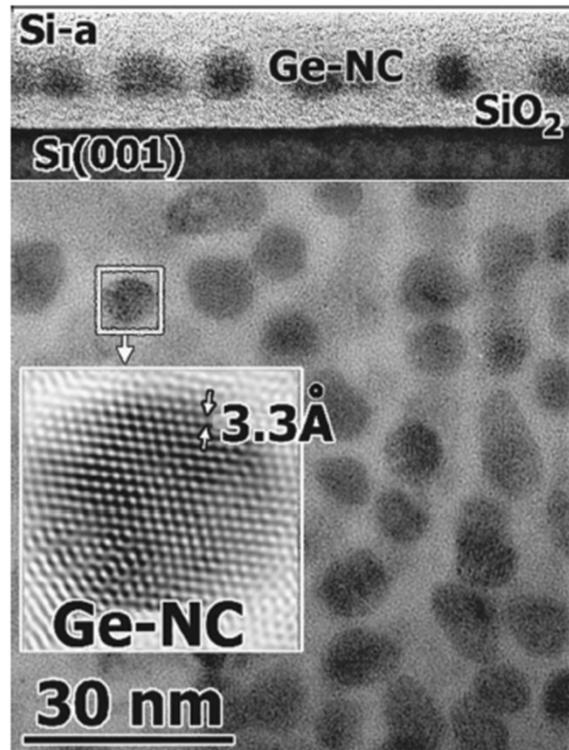


FIG. 2. HREM image (upper part, cross section; lower part, plan view) of nanocrystals on  $\text{SiO}_2$   $J_{\text{Ge}}=0.08$  ML/s,  $T=250$  °C.

Nanocrystals (NCs) in a dielectric matrix have attracted much attention as a promising candidate for a charging nodes in a single-electron memory device (SEMD). An advantage of the nanofloating gate memory over the continuous floating gate is its improved endurance due to preventing lateral charge movement. Faster writing/erasing time, lower operating voltage, and longer retention time have been demonstrated in memory device based on Si NCs embedded in  $\text{SiO}_2$ .<sup>1,2</sup> Recently, King *et al.* showed that Ge-based SEMD has the superior properties over Si-based SEMD in terms of the writing/erasing time and the operating voltage.<sup>3</sup> Since then different methods were used for fabrication of Ge NCs in dielectric matrix, such as ion-beam synthesis,<sup>4</sup> oxidation and reduction of Ge/Si NCs,<sup>5</sup> rapid thermal annealing of cosputtered,<sup>6</sup> molecular beam epitaxy deposited,<sup>7</sup> and chemical-vapor deposited<sup>3</sup> layers, and pulsed-laser deposition.<sup>8</sup> However, space distribution of NCs within dielectric created by most of these techniques is random. To suppress the tunneling distance fluctuation, one should form in-plane distribution of NCs. Moreover, when using NCs for charge storage devices, the general requirements that can be placed upon the control are the size of NCs and their density and homogeneity in growth plane. That is the problem for most of the above-mentioned growth methods. Our prelimi-

# Nanostrutture in $\text{SiO}_2$ : Semiconduttori

Il campo di ricerca delle nanostrutture (**cluster**) in silice e di silice si è rivelato promettente nella tecnologia delle telecomunicazioni e dei dispositivi su scala quantistica per applicazioni ottiche non-lineari.

Il piccolo numero di atomi che formano i cluster e la rilevante frazione di atomi sulla superficie del cluster rendono questi oggetti intrinsecamente differenti dalla fase bulk in termini sia di proprietà fisiche sia chimiche.

Per esempio, il valore della regione di energie proibite (**gap**) tra banda di valenza e di conduzione può essere modulato attraverso la variazione delle dimensioni dei cluster. Questa è una manifestazione dell'effetto di confinamento quantistico che avviene quando il diametro del cluster è minore delle dimensioni del raggio di Bohr (**raggio atomo idrogenoide**) dell'eccitone libero: tipicamente qualche nm.

Questi sistemi sono usualmente riferiti come *punti quantici* (**quantum dots**). In linea di principio, le proprietà fisiche del sistema nanostrutturato possono essere regolate finemente ed adattate per ottenere materiali con caratteristiche predefinite

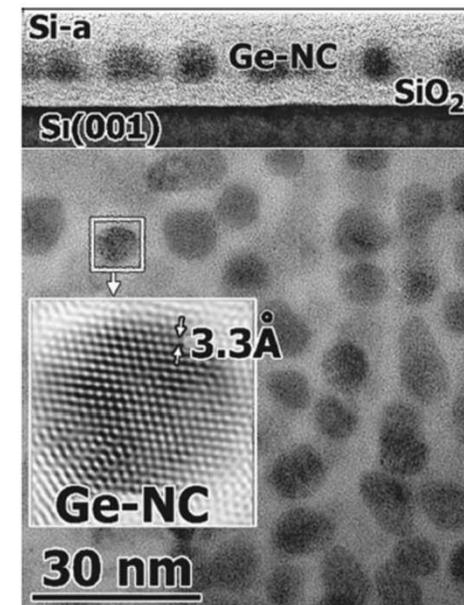


FIG. 2. HREM image (upper part, cross section; lower part, plan view) of nanocrystals on  $\text{SiO}_2$ ,  $J_{\text{Ge}}=0.08$  ML/s,  $T=250$  °C.

# Nanostrutture in $\text{SiO}_2$ : Isolanti

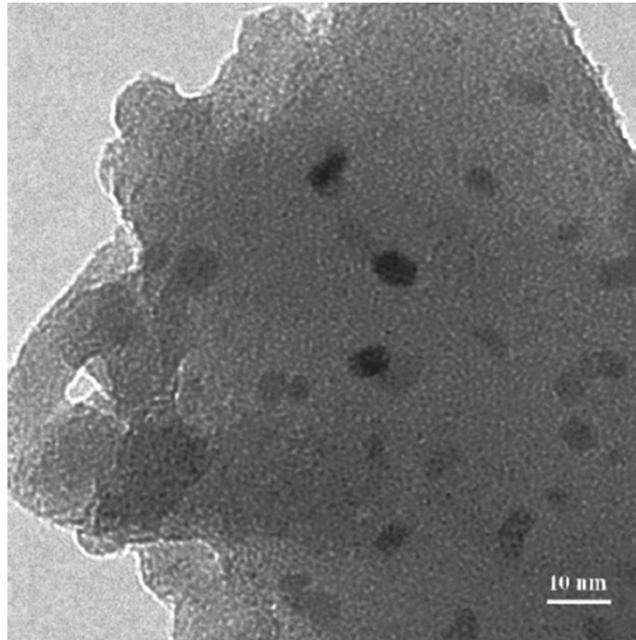


FIG. 1. TEM image of tin dioxide nanoclusters dispersed in  $\text{SiO}_2$  in a glass-ceramic sample prepared by the sol-gel technique.

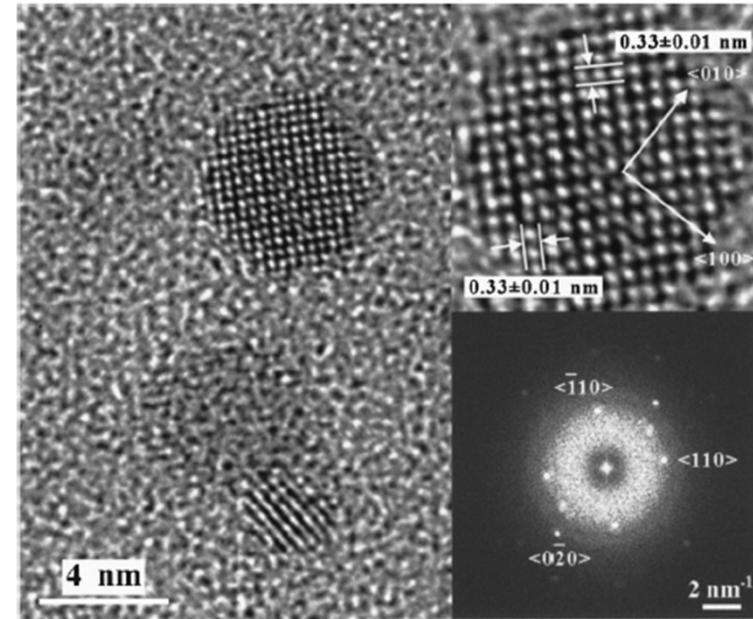
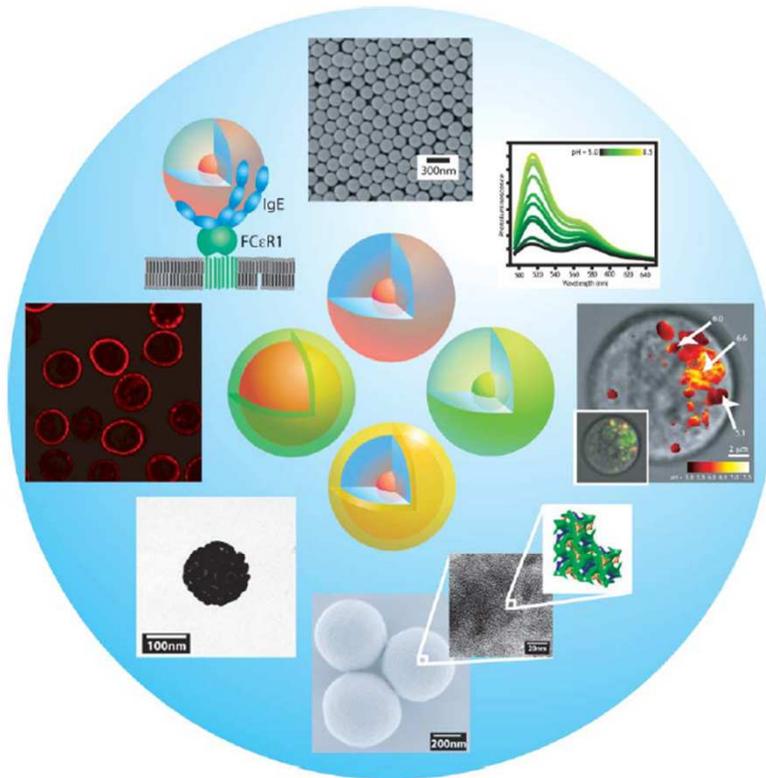
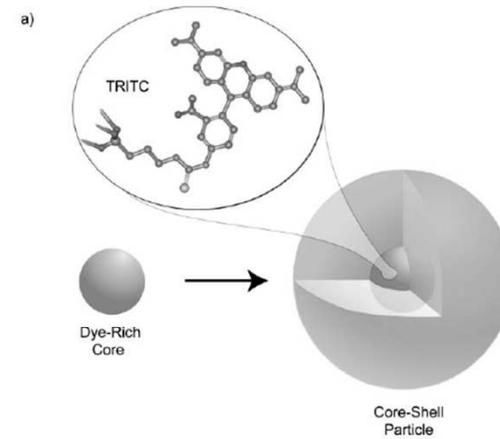


FIG. 2. HRTEM images of 2 mol %  $\text{SnO}_2$ -doped silica, showing the structural features of the crystalline nanophase; the upper inset shows a magnification of the image of a single  $\text{SnO}_2$  dot 5.6 nm in diameter in (001) projection with the measured lattice parameters; the lower inset shows the corresponding ED pattern.

# Nanostrutture di $\text{SiO}_2$



**Fig. 1** An overview of the versatility of the fluorescent core-shell silica nanoparticle platform: illustrations of single and dual-emission particles as well as gold-nanoshell encapsulated core-shell particles are shown at the heart of the figure, while a variety of applications including bioimaging, drug delivery, sensing and therapeutics are shown in the periphery.



**Fig. 1.** Hybrid organic-inorganic materials containing organic chromophores prepared at the Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (Ecole Polytechnique) [10].

---

> **Materiali ed applicazioni del SiO<sub>2</sub>**

> **Preparativa**

> **Conclusioni**

# Produzione di $\text{SiO}_2$

## Overview: Synthetic $\text{SiO}_2$ Products

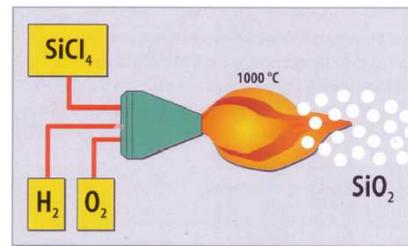
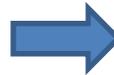
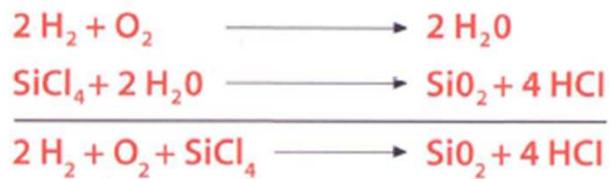
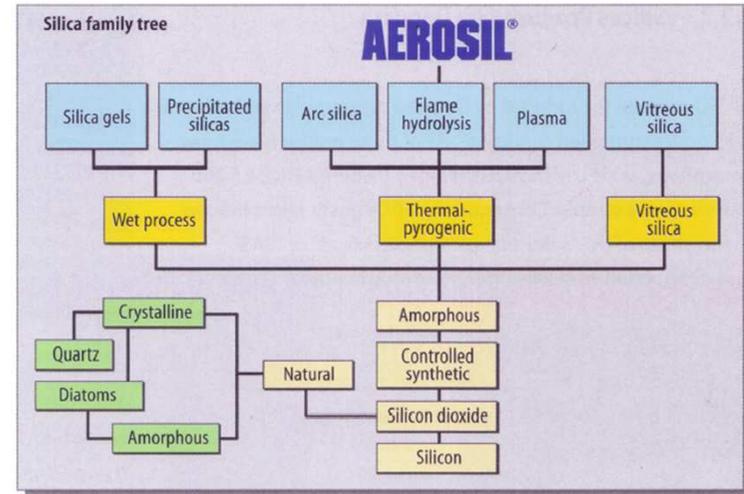
### 1. Thermal or pyrogenic or fumed silica

Silica by flame hydrolysis  
Arc silica  
Plasma silica

### 2. Wet process silica

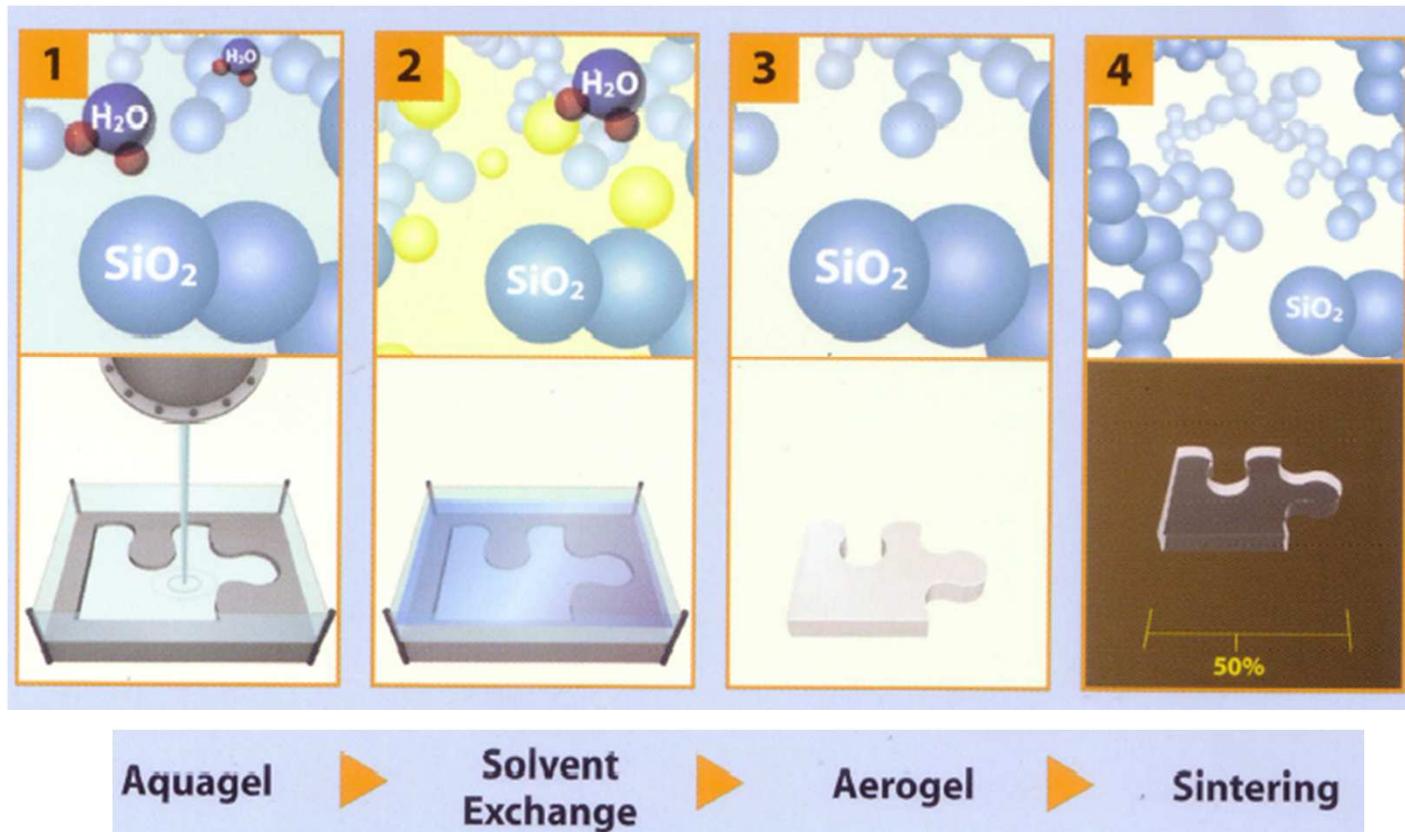
Precipitated silica  
Silica gel

### 3. Vitreous silica



By varying the concentration of the coreactants, the flame temperature, and the dwell time of the silica in the combustion chamber, it is possible to influence the particle size, the particle size distribution, the specific surface, and the surface properties of the silicas within wide boundaries.

# SiO<sub>2</sub> sol-gel



# SiO<sub>2</sub> nanostrutturata

---

## Polveri nanostrutturate di SiO<sub>2</sub>

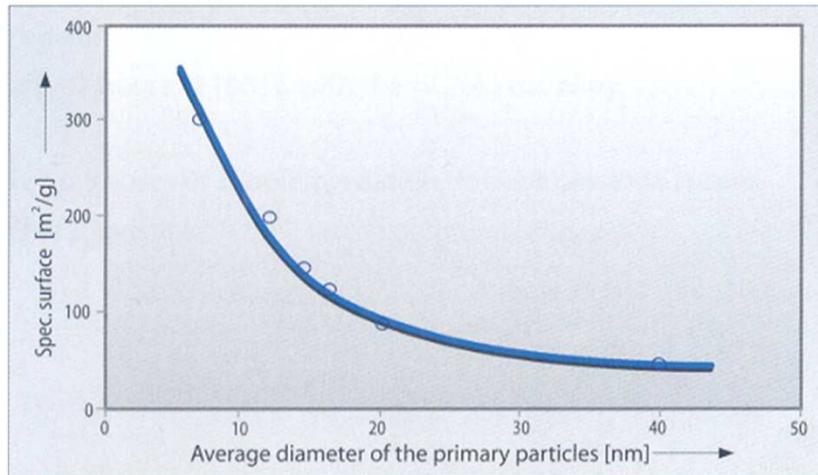
- > Preparazione attraverso la tecnica **sol-gel** a temperatura ambiente: idrolisi e condensazione di tetraetoxisilano (TEOS) o tetrametoxisilano (TMOS)
- > Preparazione di polveri nanostrutturate **fumed silica**: idrolisi di SiCl<sub>4</sub>

**Superficie specifica maggiore di 400 m<sup>2</sup>/g**

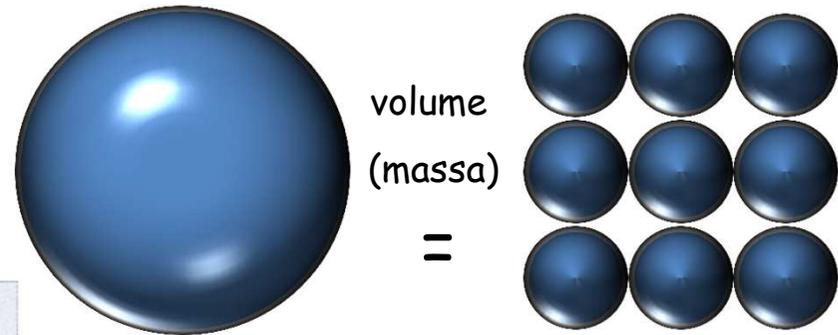
L'auto aggregazione delle particelle è un attrattiva di notevole interesse per costruire nanostrutture. Particelle di silice nanoporosa sono di dimensioni dell'ordine del micrometro (**1/10 di un capello umano**), e posseggono canali di dimensioni nanometriche.

# Produzione di $\text{SiO}_2$

Aerosil							
	OX 50	90	130	150	200	300	380
Diametro particella primaria (nm)	40	20	16	14	12	7	7
Superficie specifica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	50	90	130	150	200	300	380

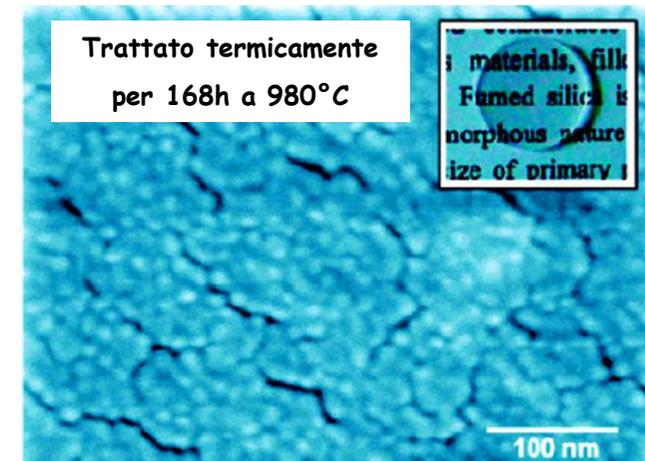
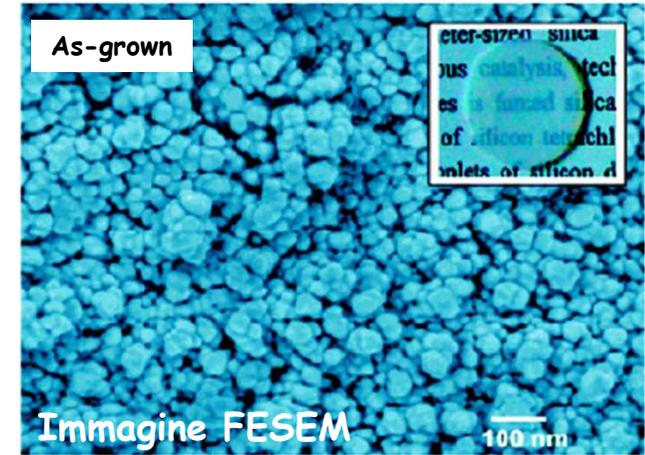
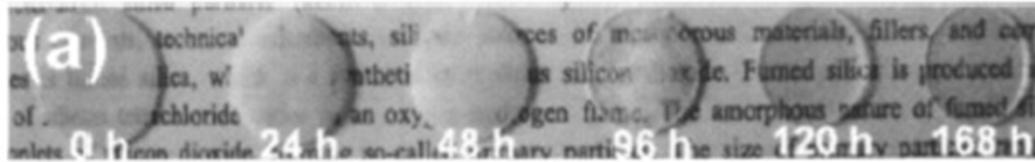


**Superficie  
specifica**  
(superficie/massa)



$$\frac{\text{Superficie}}{\text{Volume}} \propto \frac{1}{r}$$

# SiO<sub>2</sub> nanostrutturata



# Conclusioni

---

- > Il biossido di silicio seppur un materiale di “vecchia data” costituisce ancora un sistema di avanguardia nella fotonica e nell’elettronica.
- > Le novità riguardano applicazioni di materiali di nuova sintesi o sistemi basati su  $\text{SiO}_2$ .
- > Sono in corso ricerche su materiali che possano sostituire l’ $\text{SiO}_2$  in alcune applicazioni standard.
- > La ricerca sui difetti di punto mira a chiarire gli aspetti microscopici che da un lato contrastano l’applicabilità del  $\text{SiO}_2$  e dei suoi sostituti, mentre dall’altro sono alla base delle nuove applicazioni (FBG, Fiber Lasers, nanocristalli).