



Università  
Ca' Foscari  
Venezia  
Facoltà  
di Scienze  
Matematiche  
Fisiche e Naturali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Scienza dei Materiali**

Prova finale di Laurea

**Studio di Catodoluminescenza delle  
proprietà ottiche e strutturali del  
sistema Er:SiO<sub>2</sub> realizzato mediante  
RF-magnetron sputtering**

**Relatore**

Dr. Elti Cattaruzza

**Correlatore**

Dr. Enrico Trave

**Laureando**

Michele Back

Matricola 812891

**A. A. 2011/2012**



# Indice

<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>1. Introduzione</b>	<b>1</b>
1.1. Oggetto della tesi . . . . .	5
<b>2. La terra rara Er: struttura elettronica e proprietà</b>	<b>7</b>
2.1. I lantanidi . . . . .	7
2.2. L'erbio: proprietà, vantaggi e limiti nei dispositivi ottici . . . . .	9
2.2.1. Solubilità in matrice solida . . . . .	11
2.2.2. Interazioni multifononiche . . . . .	12
2.2.3. Interazioni ione-ione . . . . .	13
<b>3. Catodoluminescenza: ruolo chiave nello studio dei difetti della silice</b>	<b>17</b>
3.1. Introduzione alla catodoluminescenza (CL) . . . . .	17
3.1.1. Il processo di luminescenza e la teoria dei difetti puntuali . . . . .	17
3.2. Generazione del segnale di CL: meccanismo e parametri fondamentali . . . . .	20
3.2.1. Interazione fascio elettronico-superficie solida . . . . .	20
3.2.2. Profondità di penetrazione del fascio . . . . .	22
3.2.3. Generazione delle coppie elettrone-lacuna . . . . .	23
3.2.4. Simulazioni Monte Carlo . . . . .	24
3.2.5. Apparato strumentale SEM-CL utilizzato . . . . .	27
3.3. La silice: strutture e polimorfi . . . . .	28
3.3.1. I difetti nella silice . . . . .	30
<b>4. Sintesi e tecniche di caratterizzazione del sistema Er:SiO<sub>2</sub></b>	<b>35</b>
4.1. Deposizione di film sottili . . . . .	35
4.2. Lo sputtering . . . . .	35
4.2.1. Crescita e morfologia dei film: il modello SZM . . . . .	39
4.3. Strumento utilizzato in questa tesi . . . . .	40

## Indice

4.4. Tecniche di analisi . . . . .	42
4.4.1. Profilometro . . . . .	42
4.4.2. Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) . . . . .	42
4.4.3. Fotoluminescenza (PL) . . . . .	43
<b>5. Risultati e discussione</b>	<b>45</b>
5.1. Lo stato dell'arte . . . . .	45
5.2. Sintesi dei campioni . . . . .	45
5.2.1. Generalità sulla sintesi . . . . .	45
5.2.2. Condizioni di sintesi . . . . .	46
5.3. Analisi morfologica e strutturale dei film . . . . .	49
5.4. Misure di catodoluminescenza . . . . .	50
5.4.1. Condizioni sperimentali: la scelta dei parametri di lavoro . . . . .	50
5.4.2. Analisi di CL su film di SiO <sub>2</sub> depositati a caldo e a RT . . . . .	51
5.4.3. Analisi di CL del sistema Er:SiO <sub>2</sub> . . . . .	55
5.5. Analisi di fotoluminescenza e curve di decadimento . . . . .	60
5.5.1. Forma spettrale . . . . .	60
5.5.2. Andamenti di PL . . . . .	64
5.5.3. Tempi di vita, sezioni d'urto di eccitazione e centri attivi . . . . .	65
5.6. Confronto CL-PL . . . . .	69
<b>6. Conclusioni</b>	<b>71</b>
<b>A. Notazione di Russel-Saunders</b>	<b>73</b>
<b>B. Dettagli tecnici SEM-CL</b>	<b>75</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>81</b>

# Abstract

L'importanza tecnologica di film di silice drogati con terre rare in applicazioni optoelettroniche e fotoniche risiede nella sempre maggiore capacità di controllare e ottimizzare le proprietà chimico-fisiche di sistemi che veicolano la luce. Il controllo locale della stechiometria dei film sottili, in relazione alla distribuzione dei diversi difetti della silice, risulta così essere uno dei traguardi per il controllo delle performance di tali sistemi.

L'oggetto di questa tesi è lo studio di catodoluminescenza (CL) di film sottili di  $\text{SiO}_2$  drogati con Er realizzati via RF-magnetron sputtering. La spettroscopia CL, capace di investigare localmente la natura dei difetti della matrice, ha permesso, in combinazione con lo studio di fotoluminescenza (PL, PLE, curve di decadimento e sezioni d'urto) e di Rutherford back-scattering spectrometry (RBS), di analizzare contemporaneamente il comportamento della terra rara in relazione al suo intorno chimico e la substruttura della silice al variare della concentrazione del dopante e dei trattamenti termici effettuati sui campioni.



## Introduzione

Nel vasto panorama delle tecnologie in via di sviluppo, un ruolo cruciale in diversi campi (comunicazioni, computazionali e biomedico per citarne alcuni) spetta sicuramente alla *fotonica*. L'utilizzo dei fotoni come trasportatori di informazione, grazie alle loro basse perdite quando distribuiti su lunghe distanze nello spazio libero o per mezzo di fibre ottiche, è oramai consolidata e la manipolazione delle informazioni per mezzo dei fotoni rappresenta ai nostri giorni una delle grandi sfide tecnologiche, richiedendo un'elevata precisione nella realizzazione e nel controllo dei sistemi quantistici. Lo sviluppo di sistemi ottici di sempre crescente complessità ha portato così ad un conseguente aumento della richiesta di dispositivi miniaturizzati integrati in guida d'onda. Tra i materiali di maggior interesse i materiali dielettrici drogati con terre rare e in particolare i vetri, trovano impiego in diversi dispositivi come guide d'onda [1, 2], amplificatori ottici [3, 4], laser [5–8], dispositivi ottici non lineari e sensori ottici di temperatura [9].

Nelle fibre ottiche con core di diametro dell'ordine delle centinaia di micrometri, il confinamento della luce è basato sulla riflessione interna totale all'interfaccia core/cladding (grazie al maggior indice di rifrazione del cladding rispetto a quello del core). Nel caso di fibre con core di diametro dell'ordine di qualche micron il confinamento si basa sulla realizzazione di una guida d'onda. Come in una guida d'onda ottica, la fibra può supportare uno o più modi trasversi confinati attraverso i quali la luce può propagarsi lungo la fibra; si distingue tra fibre che supportano più di un modo (multi-mode fibre) e quelle che ne supportano uno solo (single o mono-mode fibre) [10, 11]. Il vantaggio di lavorare con le guide risiede essenzialmente nella loro elevata stabilità di fase, nelle loro ridotte dimensioni, nel risparmio di energia (non c'è dissipazione di calore), nelle limitate perdite di segnale e nella possibilità di poter lavorare in configurazione multi-mode oltre che alla massima velocità con cui i fotoni veicolano l'informazione in esse.

I tre principali meccanismi di attenuazione del segnale nelle fibre di vetro sono l'assorbimento intrinseco, lo scattering e fattori geometrici. In Figura 1.1 è riportato uno spettro di attenuazione tipico del vetro di silice. Anche se le moderne fibre ottiche di vetro presentano perdite inferiori al 5% per km (0.2 dB/km) nella loro regione di trasmissione ottimale

## 1. Introduzione

( $\sim 1.54 \mu\text{m}$ ), per mantenere sufficiente l'intensità del segnale a grandi distanze, esso dev'essere amplificato ad intervalli regolari. Fin dagli anni '80 lo sviluppo di amplificatori ottici costituiti da matrici vetrose drogate con elementi otticamente attivi e in particolare amplificatori a fibra drogata con erbio (EDFAs) [12] che sfruttano l'emissione radiativa a 1540 nm dovuta alla transizione tra il primo stato eccitato  ${}^4I_{13/2}$  e lo stato fondamentale  ${}^4I_{15/2}$  dello ione  $\text{Er}^{3+}$ , sono stati al centro di numerosi studi data la vastità di problematiche ad esso connesse [4].

Figura 1.1.: Attenuazione di una fibra di silice misurata e limiti teorici dati dallo scattering di Rayleigh e dalle vibrazioni molecolari [10]. La regione tra 1450 e 1600 nm, nota come la 3<sup>a</sup> finestra delle telecomunicazioni viene comunemente suddivisa in 3 principali bande di interesse: Short-band (banda-S; 1460-1530 nm), Centre-band (banda-C; 1530-1565 nm) e Long-band (banda-L; 1565-1625 nm) [13].

Fin da quando Snitzer e Woodcock, nel 1965, ottennero per la prima volta un laser di ioni  $\text{Er}^{3+}$  in vetro silicato [14], sono stati effettuati innumerevoli studi su vetri drogati con Er per applicazioni laser [5, 6]. Negli ultimi 20 anni sono state proposte e sviluppate versioni miniaturizzate di laser allo stato solido basati su materiali dielettrici drogati con terre rare, il cui funzionamento consiste nel confinamento delle radiazioni dovute a strutture ottiche in guida d'onda [8, 15]. I vantaggi dei laser in guida d'onda pompati otticamente rispetto ai convenzionali laser bulk risiedono nel fatto che sia la luce di pompa che la radiazione laser sono vincolati a propagarsi nella piccola sezione della guida d'onda portando ad una sovrapposizione tra i due fasci piuttosto grande per la propagazione su distanze illimitate, ottenendo grandi intensità per potenze relativamente basse. Oltre che per laser in guida d'onda planari, risulta particolarmente importante per laser in guida d'onda a canale (confinamento della luce in due dimensioni). L'ingegnerizzazione delle geometrie e dei materiali risulta così fondamentale per la diminuzione delle perdite di propagazione della guida d'onda che, se mantenute basse, permettono di raggiungere un alto guadagno per unità di potenza della pompa e un laser a bassa soglia. In Figura 1.2 sono riportati, in forma schematica, il confronto tra un laser bulk convenzionale e un laser in guida d'onda a canale e alcune geometrie base di guide d'onda.

Figura 1.2.: Rappresentazione schematica di un laser bulk convenzionale e un laser in guida d'onda a canale (sopra) e geometrie base per guide d'onda: (a) planar step index, (b) planar graded index, (c) rib channel e (d) diffused channel [8].

L'idea del computer quantistico, dispositivo in grado di sfruttare, tramite algoritmi basati sulla meccanica quantistica, i principi della fotonica e della plasmonica per ottimizzare prestazioni e velocità di trasmissione dati, è sempre sembrato, fin dal suo concepimento ad opera di Richard Feynman agli inizi degli anni '80, un traguardo affascinante ma irrealizzabile, fino ai risultati ottenuti nell'ultimo decennio [16–18]. Gli enormi progressi teorici e sperimentali nel campo dell'Informazione Quantistica (IQ), come la dimostrata capacità di manipolare e misurare gli stati fotonici con dispositivi ottici lineari e non lineari



[19, 20] o di misurare il *quantum entanglement* di fotoni polarizzati in un chip [21, 22], la realizzazione di porte logiche [23, 24] e di misurare la "forma" di un singolo fotone [25], stà portando infatti ad una sempre maggiore consapevolezza e capacità nell'ipotizzare, manipolare e comunicare l'informazione con la massima efficienza possibile.

Figura 1.3.: (a) Rappresentazione schematica di un interferometro di Mach-Zehnder (fase  $\phi$  controllata applicando un voltaggio  $V$  tra i contatti  $p_1$  e  $p_2$ ) in guida d'onda realizzato su un chip di silice su silicio. (b) Illustrazione della cross section di una guida d'onda sotto un riscaldatore resistivo. (c) Simulazione del profilo di intensità del singolo modo guidato in una guida d'onda di silice alla  $\lambda$  di 780 nm [26].

Sebbene appunto i tempi sembrano essere quasi maturi per la realizzazione di dispositivi quantistici in grado di sfruttare la luce per veicolare le informazioni e ci si muova nella direzione di una nuova era tecnologica *all-optical* (nel maggio del 2011 la compagnia canadese D-Wave System Inc. ha annunciato e messo in commercio D-Wave One, il primo processore quantistico della storia [27–29]), molte questioni relative a studi di base sulle proprietà di materiali strategici per la loro realizzazione restano ancora irrisolte. Risulta chiaro quindi, in questo contesto, l'importanza dello studio delle proprietà chimico-fisiche di materiali quali ossidi, ceramici, vetri e semiconduttori e ancor più la necessità di comprendere il ruolo dei diversi parametri termodinamico-cinetici che governano lo sviluppo di materiali cruciali come la silice. Negli ultimi anni si stà infatti diffondendo l'utilizzo dell'ossido di silicio anche per applicazioni quantistiche grazie alle sue caratteristiche chimico-fisiche ed economiche [21, 30, 31].

La catodoluminescenza (CL) è una tecnica utilizzata per una sempre maggior varietà di applicazioni che vanno dallo studio composizionale delle rocce in geologia [32–35], allo studio dei difetti dei materiali [36–38], fino alle più recenti applicazioni nel campo dei nanomateriali [39, 40], dei biomateriali [41] e in farmacologia [42]. Negli ultimi anni sono stati approfondite, in particolare, le relazioni esistenti tra i difetti e gli stress in materiali di diversa natura, con particolare interesse per i difetti della silice vetrosa [43–48], portando di fatto ad una nuova sfida nella comprensione delle proprietà di materiali vetrosi grazie alle caratteristiche peculiari della tecnica stessa. Come si vedrà, tuttavia, l'interpretazione degli spettri di catodoluminescenza solamente in termini di quantità di difetti è in generale riduttiva, risultando necessaria una valutazione dell'intensità dei segnali che consideri la possibile influenza dell'intorno locale del difetto.

## 1.1. Oggetto della tesi

L'oggetto di questa tesi è lo studio di catodoluminescenza (CL) di film sottili di  $\text{SiO}_2$  drogati con Er realizzati via RF-magnetron sputtering. La spettroscopia CL, capace di investigare localmente la natura dei difetti della matrice, in combinazione con lo studio di fotoluminescenza (PL, PLE, curve di decadimento e sezioni d'urto) e di Rutherford back-scattering spectrometry (RBS), è stata utilizzata con il duplice scopo di analizzare

## *1. Introduzione*

contemporaneamente il comportamento della terra rara in relazione al suo intorno chimico e la substruttura della silice al variare della concentrazione del dopante e dei trattamenti termici effettuati sui campioni.

# La terra rara Er: struttura elettronica e proprietà

## 2.1. I lantanidi

Le proprietà ottiche dei lantanidi hanno sempre affascinato gli scienziati fin da quando (circa 1880) l'utilizzo della luminescenza come mezzo analitico per la determinazione della purezza delle cristallizzazioni ne rese evidenti le potenzialità.

Lo studio sistematico degli spettri di emissione, di assorbimento e degli schemi dei livelli energetici effettuato da Dieke e Crosswhite [49] portò al primo diagramma dei livelli energetici degli ioni trivalenti di terre rare, conosciuto appunto come "diagramma di Dieke". Successivamente Carnall et al. [50–52] hanno studiato gli effetti dei campi cristallini in diversi hosts e infine Ogasawara et al. [53–55] hanno descritto la teoria per la descrizione dei livelli energetici VUV. In Figura 2.1 è riportato un diagramma dei livelli energetici degli ioni lantanidi.

Figura 2.1.: Diagramma dei livelli energetici degli ioni lantanidi.

Negli ultimi decenni le terre rare sono state oggetto di un gran numero di studi a causa della vastità di applicazioni in cui possono intervenire grazie alle proprietà legate alla loro particolare struttura elettronica. La loro struttura elettronica generale è  $[\text{Xe}]6s^24f^m$ , ma nella loro forma ionica stabile assumono la configurazione  $[\text{Xe}]4f^n$ , perdendo gli elettroni  $6s$ . Lo scarso schermaggio della carica nucleare dovuta agli orbitali  $4f$  sono la causa della *contrazione dei lantanidi*: i raggi atomici e ionici delle terre rare diminuiscono lungo il periodo a causa dello scarso schermaggio della carica nucleare data dagli orbitali  $4f$  che porta ad una maggiore carica effettiva risentita dagli elettroni esterni (negli orbitali  $5s$  e  $5d$ ). Questo non riguarda solo lo stato fondamentale, ma anche gli stati eccitati, così gli orbitali  $4f$  risultano sepolti e si comportano come orbitali di core, schermati dagli orbitali pieni  $5s^2$  e  $5p^6$ .

## 2. La terra rara Er: struttura elettronica e proprietà

Le transizioni  $f - f$  dei composti dei lantanidi sono tipiche transizioni di dipolo elettrico, del tipo generico  $\Delta l = 0$ . Una transizione di dipolo elettrico si ha quando un atomo oscilla nel tempo tra 2 stati con energie  $E_1$  e  $E_2$  con una frequenza:

$$\nu = \frac{E_1 - E_2}{h}. \quad (2.1)$$

Questo è il caso di un atomo eccitato che potrà emettere un fotone di questa particolare frequenza per ritornare nel suo stato fondamentale. La velocità di emissione e l'ampiezza del dipolo elettrico oscillante sono funzioni della frequenza  $\nu$ . Le transizioni  $\Delta l = 0$  sono parzialmente proibite ma nel caso in cui diventano permesse sono molto intense e strette [56].

Per gli ioni lantanidi la teoria che meglio descrive le transizioni intra-shell  $f - f$  è la teoria di Judd-Ofelt [57–59] per la quale le transizioni di dipolo elettrico possono essere descritte da un'espansione al secondo ordine dell'hamiltoniano perturbato:

$$H = H_0 + \lambda V \quad (2.2)$$

dove  $V$  rappresenta l'influenza del campo cristallino che, anche se debole, è considerato il responsabile delle transizioni di dipolo  $f - f$ . In studi successivi sono stati introdotti termini di ordine superiore e operatori di perturbazione diversi per descrivere i sistemi al meglio, tuttavia il ruolo dei diversi meccanismi nella presenza e nell'aumento-diminuzione delle linee di emissione non è del tutto chiara.

### 2.2. L'erbio: proprietà, vantaggi e limiti nei dispositivi ottici

La struttura elettronica dell'Er è  $[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$ , mentre quando viene introdotto in un solido (cristallino o amorfo), generalmente, assume lo stato trivalente  $\text{Er}^{3+}$  con configurazione elettronica  $[\text{Xe}] 4f^{11}$ . Il livello  $4f$  non completamente pieno è schermato dalle possibili perturbazioni indotte dalla matrice circostante dagli elettroni più esterni dei gusci pieni  $5s^2$  e  $5p^6$ , come detto in precedenza, e le diverse configurazioni elettroniche permesse dal livello  $4f$  portano diverse energie per mezzo di interazioni spin-spin e spin-orbita. Il diagramma in Figura 2.2 mostra i livelli energetici dello ione  $\text{Er}^{3+}$  secondo la notazione di Russell-Saunders (vedi Appendice A).

Figura 2.2.: Rappresentazione schematica dell'effetto di splitting sui livelli energetici causato dall'interazione spin-orbita e dal campo cristallino [60] (sinistra). Livelli energetici dell' $\text{Er}^{3+}$  libero e in una matrice solida [61] (destra).

Nel caso dello ione libero la maggior parte delle transizioni radiative coinvolgenti un fotone risulta proibita dalla parità dei livelli degeneri (impedite dalle regole di selezione dell'operatore di dipolo elettrico), mentre quando l'erbio è incorporato in una matrice solida, le deboli perturbazioni dovute alle specie chimiche circostanti rendono debolmente

## 2.2. L'erbio: proprietà, vantaggi e limiti nei dispositivi ottici

permesse le transizioni fra i livelli. Inoltre i livelli energetici dell' $\text{Er}^{3+}$  (e di una terra rara in generale) in una matrice solida vengono splittati in più livelli degeneri a causa del campo cristallino locale nel quale si trova lo ione (effetto Stark), con conseguente allargamento dello spettro delle transizioni ottiche (Figura 2.3).

Figura 2.3.: Spettro di assorbimento di un vetro a base di silice drogato con Er; i picchi delle bande a 380 nm e 520 nm valgono rispettivamente 1.5 e 1.0 [62].

La bassa probabilità delle transizioni ottiche nell' $\text{Er}^{3+}$  comporta sezioni d'urto (cross sections) per l'eccitazione ottica ed emissione stimolata piuttosto piccole, tipicamente dell'ordine dei  $10^{-19}$ - $10^{-21}$   $\text{cm}^2$  [2, 62, 63] e lunghi tempi di vita radiativi di alcuni milisecondi. Nel processo che porta alla caratteristica transizione  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  a  $1.54 \mu\text{m}$  quando un fotone viene assorbito in uno dei livelli a più alta energia, il livello metastabile  ${}^4\text{I}_{13/2}$  viene velocemente popolato via emissione multifononica non-radiativa. A causa della grande energia di rilassamento di circa 0.8 eV, l'emissione multifononica risulta improbabile e il tempo di permanenza nello stato metastabile può essere anche di circa 10 ms. In molte matrici l'Er mostra tempi di vita molto lunghi permettendo l'inversione di popolazione tra i 2 livelli coinvolti (maggior numero di elettroni nel livello eccitato rispetto a quelli nel ground state), condizione necessaria per il meccanismo di amplificazione.

L'ambiente in cui si trovano gli ioni di terre rare risultano così di importanza cruciale per lo studio delle performance di sistemi di amplificazione drogati con terre rare, influenzando le caratteristiche ottiche dello ione attivo come la sezione d'urto, la forma spettrale delle bande di assorbimento ed emissione, i tempi di vita degli stati eccitati e le interazioni tra gli ioni stessi (ione-ione) e degli ioni con la matrice ospitante (ione-host). In questo senso sono stati effettuati un gran numero di studi sull'influenza dell'host sugli ioni Er e, nel caso di nostro interesse, sull'influenza del tipo di vetro sulle caratteristiche ottiche del sistema Er:vetro (vedi Figura 2.4) [64]. Un ulteriore aspetto tecnologicamente importante è la larghezza spettrale della transizione a  $1.54 \mu\text{m}$ , che può essere modificata controllando la matrice ospitante, fino ad avere larghezze anche di 80 nm, permettendo maggiore capacità di trasporto di informazione.

Figura 2.4.: Spettri di fotoluminescenza dello ione  $\text{Er}^{3+}$  al variare della matrice vetrosa, la cui composizione è riportata nella tabella posta sopra [64].

In Tabella 2.1 sono riportati i valori tipici di tempo di vita del livello  ${}^4\text{I}_{13/2}$  e di larghezza a metà altezza rispetto al massimo FWHM<sup>1</sup> per alcuni tipi di vetro a composizione diversa.

---

<sup>1</sup>Full Width at Half Maximum

## 2. La terra rara Er: struttura elettronica e proprietà

Matrice	Lifetime (ms)	FWHM (nm)
Silicatico	14.5	20.4
Ge/silica	12.1	25
Al/P silica	10.8	43.3
Fluorofosfato	8-9.5	32-44
Fluorozirconato	9.4	63.3

Tabella 2.1.: Valori tipici di tempo di vita e di FWHM per lo ione  $\text{Er}^{3+}$  in diverse matrici vetrose [62, 65].

### 2.2.1. Solubilità in matrice solida

Un parametro molto importante è la concentrazione critica oltre la quale gli ioni di terre rare tendono a formare precipitati in molte matrici. Questi possono formare dei clusters di ioni di terre rare o composti e leghe con i componenti della matrice ospitante. Gli aggregati possono far aumentare le interazioni ione-ione tra gli ioni delle terre rare o formare composti con le terre rare otticamente non attivi, portando ad una generale diminuzione di segnale (*quenching* della luminescenza). Si comprende così come il limite massimo di solubilità nelle diverse matrici sia un parametro critico per lo studio di questi sistemi. Oltre a materiali ceramici con struttura cristallina simile a quella dell'ossido di erbio  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , come  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , che possiedono un'alta solubilità degli ioni  $\text{Er}^{3+}$ , la possibilità di modificare la composizione con diversi ossidi rende i vetri a base di silice delle matrici interessanti per l'ottimizzazione della solubilità dell'Er.

### 2.2.2. Interazioni multifononiche

Il rilassamento multifononico può depopolare velocemente gli stati eccitati più elevati inducendo rapidamente *quenching* [62]. Tuttavia questo avviene solamente quando è richiesto un piccolo numero di fononi per colmare il gap energetico tra gli stati elettronici alti e bassi dello ione. A causa dei diversi spettri vibrazionali, l'importanza di questi fenomeni dipende principalmente dal tipo di matrice. Nel caso dell'Er, l'energy gap della transizione  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  è circa  $6500 \text{ cm}^{-1}$  (0.81 eV), mentre le energie vibrazionali a più alta frequenza degli ossidi vetrosi sono tipicamente dell'ordine dei  $700\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$  (0.09-0.17 eV), con un valore di circa  $1100 \text{ cm}^{-1}$  per la silice, per cui il *quenching* del segnale di luminescenza a  $1.54 \mu\text{m}$  risulta debole a temperatura ambiente (vedi Tabella 2.2).

Da un punto di vista teorico, le principali caratteristiche del rilassamento multifononico sono riassunte nell'equazione per la velocità di decadimento multifononico di ordine  $p$   $w_p$ :

$$w_p = C[n(T) + 1]^p \exp(-\alpha \Delta E) \quad (2.3)$$

dove  $C$  e  $\alpha$  sono parametri relativi alla matrice,  $\Delta E$  è l'energy gap e  $n(T)$  descrive la dipendenza dalla temperatura della velocità multifononica che è legata al numero di

## 2.2. L'erbio: proprietà, vantaggi e limiti nei dispositivi ottici

Vetro	$h\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
Borico	1400
Fosfatico	1200
Silicatico	1000-1100
Germanio	800-975
Tellurico	600-850
Fluorico	500-600
Calcogenuro	200-350

Tabella 2.2.: Energie vibrazionali  $h\nu$  di diverse tipologie di vetri [66].

occupazione di Bose-Einstein dei modi fononici:

$$n(T) = \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (2.4)$$

Studi teorici e sperimentali su vetri drogati con diverse terre rare, per stimare le velocità di decadimento dei vari livelli energetici eccitati [67] hanno portato ai caratteristici valori per gli ioni Er di  $\sim 10^7$  s<sup>-1</sup> per i livelli <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> e <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, e  $\sim 10^5$  s<sup>-1</sup> per il livello <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, mentre si ha un valore di  $\sim 10^2$  per il livello <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> che origina la tipica emissione radiativa con lungo tempo di vita a 1.54  $\mu$ m. A causa di questo rapido depopolamento dei livelli ad alta energia, in uno schema semplificato, gli ioni erbio possono essere trattati come un sistema a quasi 2 livelli dove possono essere popolati solamente lo stato fondamentale e il primo stato eccitato.

### 2.2.3. Interazioni ione-ione

Gli ioni di terre rare in matrice solida hanno una tendenza caratteristica a interazioni ione-ione [2, 68]. In Figura 2.5 sono riportati alcuni processi di energy transfer tra uno ione donore (D) e uno accettore (A). I processi illustrati in (a) e (f) indicano energy transfer di tipo radiativo, mentre i processi di energy transfer in (b) ed (e) sono di tipo non-radiativo, come nei transfer di Förster o Dexter (per maggiori dettagli si veda [69–72]).

Figura 2.5.: Rappresentazione schematica delle varie interazioni Er<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>: (a) resonant radiative energy transfer, (b) energy migration, (c) phonon assisted non-resonant energy transfer, (d) cross-relaxation, (e) co-operative upconversion, (f) excited state absorption. Le frecce piene rappresentano le transizioni radiative coinvolgenti assorbimento o emissione di un fotone, mentre le frecce tratteggiate rappresentano le transizioni non-radiative dovute a interazioni elettrostatiche, magnetostatiche o di scambio tra un donore D e un accettore A.

Di seguito sono riassunti alcuni tra i più importanti meccanismi di trasferimento energetico tra ioni in matrice vetrosa, rappresentati schematicamente in Figura 2.5:

## 2. La terra rara Er: struttura elettronica e proprietà

- (a) **Resonant radiative energy transfer:** processo consistente nell'emissione di un fotone a energia  $h\nu$  da parte di uno ione donore, che viene assorbito da uno ione accettore;
- (b) **Energy migration:** processo risonante ma non-radiativo tra due ioni aventi matching tra i livelli energetici; può essere favorevole come nel caso dei processi di sensitizzazione con altri elementi come il ben noto sistema Er-Yb [73] rappresentato in Figura 2.6, oppure sfavorevole, quando il trasferimento avviene tra due ioni  $\text{Er}^{3+}$  e allora si parla di *excitation migration*.

Figura 2.6.: Schema del processo di energy transfer tra gli ioni Yb e Er [74].

Il trasferimento di energia da uno ione Er eccitato nello stato metastabile  $^4\text{I}_{13/2}$  ad un vicino ione nello stato fondamentale porta ad un aumento della probabilità di avere decadimento non-radiativo dovuto all'accoppiamento di uno ione Er con un difetto che induce la perdita di eccitazione. In un modello semplificato del problema, la velocità di decadimento totale  $w_{1,2}$ , in funzione della concentrazione di Er, può essere scritta come [63]:

$$w_{1,2} = w_0 + 8\pi C_{Er-Er} N_{Er} N_{qc} \quad (2.5)$$

dove  $w_0$  rappresenta la velocità di decadimento in assenza di migrazione,  $C_{Er-Er}$  una costante di accoppiamento,  $N_{Er}$  la densità di ioni Er e  $N_{qc}$  la densità di centri di quenching (difetti ad esempio). Possiamo così osservare l'importante dipendenza lineare del tempo di vita dell'Er dalla concentrazione di ioni Er e di centri di quenching.

Tra i possibili siti di quenching nei vetri di silice ci sono i gruppi idrossilici  $\text{OH}^-$  a causa del valore della seconda armonica dello stretching vibrazionale risonante con l'emissione dell'Er a  $1.54 \mu\text{m}$  [75].

- (c) **Phonon assisted non-resonant energy transfer:** processo che avviene tra livelli energetici non equivalenti di ioni differenti, nel quale la differenza di energia  $\epsilon$ , viene compensata dalla creazione o annichilimento di fononi (si veda ad esempio la teoria di Miyakawa-Dexter [76]);
- (d) **Cross-relaxation:** processo in cui uno ione eccitato trasferisce parte della sua energia ad un altro ione del ground state cosicchè entrambi si trovano nello stesso livello intermedio. Nell'erbio l'energy gap tra i livelli  $^4\text{I}_{9/2}$  e  $^4\text{I}_{13/2}$  è simile a quello tra i livelli  $^4\text{I}_{13/2}$  e  $^4\text{I}_{15/2}$  e, ad una concentrazione di ioni Er sufficientemente elevata, si può avere un incremento della popolazione dello stato metastabile dovuta al decadimento di uno ione dal livello  $^4\text{I}_{9/2}$  e la conseguente promozione di uno ione vicino dal ground state.



- (e) **Co-operative upconversion:** è una forma di quenching da concentrazione che si realizza quando la maggior parte degli ioni sono nel primo stato eccitato (condizione di amplificazione); il processo consiste nella diseccitazione di uno ione  $\text{Er}^{3+}$  con trasferimento di energia ad un altro ione vicino  $\text{Er}^{3+}$  eccitato, promuovendolo al livello  ${}^4\text{I}_{9/2}$  [77]. Successivamente si ha decadimento rapido non-radiativo al primo stato eccitato, con emissione di un fonone [67]. Il risultato è la diminuzione del numero di erbi eccitati e la conseguente necessità di aumentare la potenza di pompa necessaria per avere l'inversione di popolazione richiesta (vedi Figura 2.7).

Figura 2.7.: Effetto di diminuzione del guadagno ottico in funzione della potenza di pompaggio a causa dell'upconversion [78].

Questo meccanismo risulta evidente dalla riduzione del tempo di vita del livello metastabile e un decadimento di luminescenza non esponenziale.

Per modellizzare questo processo generalmente viene assunto che il tempo di vita del più alto stato eccitato sia molto breve rispetto a quello del livello metastabile; è questo il caso dell'Er in silice, in cui il livello  ${}^4\text{I}_{9/2}$  ha un tempo di vita nel range dei nanosecondi, mentre il livello metastabile dell'ordine di  $\sim 10$  ms. Considerando come in precedenza l'Er come un sistema a quasi due livelli, possiamo descrivere il fenomeno con una semplice rate equation che considera il coefficiente di upconversion  $C_{up}$  [2]:

$$\frac{dN_2}{dt} = w_{1,2}N_1 - w_{2,1}N_2 - A_{2,1}N_2 - 2C_{up}N_2^2 \quad (2.6)$$

dove i pedici 1 e 2 corrispondono rispettivamente al livello fondamentale  ${}^4\text{I}_{15/2}$  e al primo stato eccitato  ${}^4\text{I}_{13/2}$ , e i tre coefficienti  $w_{1,2}$ ,  $w_{2,1}$  e  $A_{2,1}$  sono relativi all'assorbimento di un fotone pompato, emissione stimolata e emissione spontanea rispettivamente. Questo fenomeno inizia ad essere rilevante per concentrazioni di erbio dell'ordine dei qualche  $10^{20}$   $\text{Er}/\text{cm}^3$ .

Quando vengono a formarsi coppie di ioni o in generale cluster, gli erbi possono interagire facilmente tra loro per mezzo di un tipo di co-operative upconversion noto come *pair-induced quenching* (PIQ) [79–81].

- (f) **Excited state absorption (ESA):** è un altro fenomeno limitante la luminescenza in cui un elettrone in uno stato eccitato con tempo di vita sufficiente lungo assorbe un fotone dalla sorgente venendo promosso ad un livello ad energia maggiore, risonante con il fotone assorbito. Successivamente può tornare allo stato metastabile per rilassamento multifononico e decadimento radiativo. Il risultato tuttavia è la perdita di uno dei due fotoni assorbiti. Si noti che il termine assorbimento in questo processo è fuorviante in quanto i fotoni non vengono assorbiti ma gli ioni  $\text{Er}^{3+}$  vengono portati ad uno stato eccitato maggiore per mezzo di un energy transfer di tipo Förster o Dexter.

Per quanto riguarda gli ione Er è noto che se si utilizza una sorgente di pompaggio che

## 2. La terra rara Er: struttura elettronica e proprietà

permetta il popolamento diretto del livello  $^4I_{13/2}$ , uno ione Er eccitato può assorbire un fotone, venendo promosso al livello  $^4I_{9/2}$  e depopolando di conseguenza il livello metastabile [78]. Questo processo dipende dalla concentrazione degli ioni nello stato metastabile e dall'intensità di pompaggio.

Figura 2.8.: Rappresentazione schematica dei processi di pair-induced quenching e homogeneous up-conversion in vetro di silice drogata con Er [81].

# Catodoluminescenza: ruolo chiave nello studio dei difetti della silice

## 3.1. Introduzione alla catodoluminescenza (CL)

La catodoluminescenza (CL) è il processo di emissione di luce da parte di un materiale colpito da un fascio di elettroni incidente. Il fenomeno è noto fin dalla prima metà del 1800 quando venne osservata la luminescenza causata dai raggi catodici che colpivano le pareti di tubi di vetro durante gli esperimenti sulle scariche elettriche in tubi di vetro al cui interno è applicato il vuoto. Con lo sviluppo e il continuo miglioramento della microscopia a scansione elettronica (SEM), la catodoluminescenza si è rivelata una tecnica sempre più importante per la caratterizzazione delle proprietà luminescenti dei materiali, portando all'accoppiamento delle due tecniche in quello che è conosciuto come l'apparato CL-SEM. Inoltre, sebbene la CL sia da sempre sfruttata principalmente per lo studio delle proprietà dei semiconduttori, negli ultimi anni, la tecnica sta diventando uno dei principali candidati per il difficile studio delle proprietà chimico-fisiche di materiali dielettrici come la silice. I vantaggi nell'analisi di catodoluminescenza dei materiali sono diverse, come ad esempio la possibilità (1) di sondare le proprietà dei materiali con un'alta risoluzione spaziale, (2) di identificare i centri di luminescenza per misurarne concentrazione, distribuzione e per determinare la composizione di un materiale, (3) di misurare la lunghezza di diffusione dei portatori e le velocità di ricombinazione superficiale misurando la dipendenza dell'intensità di CL dal potenziale di accelerazione del fascio di elettroni incidente e (4) di acquisire mappe di CL dei materiali da cui stimare la concentrazione e distribuzione di difetti.

### 3.1.1. Il processo di luminescenza e la teoria dei difetti puntuali

I meccanismi che portano all'emissione di fotoni nei materiali inorganici sono simili per differenti tipi di energie di eccitazione, così la catodoluminescenza può essere paragonata con altri fenomeni di luminescenza, con differenze sostanziali tuttavia legate alle caratteristiche

### 3. Catodoluminescenza: ruolo chiave nello studio dei difetti della silice

del processo di eccitazione. L'eccitazione con un fascio di elettroni in genere porta all'emissione di luce per mezzo di tutti i meccanismi di luminescenza presenti nel materiale in quanto i centri di eccitazione-diseccitazione ad esempio possono essere stimolati per collisione diretta o tramite trasferimento di energia risonante da un coattivatore. Se nel caso della fotoluminescenza l'energia di eccitazione  $h\nu$  può essere usata per un'eccitazione selettiva e per lo studio di particolari processi di emissione, lo studio di materiali tramite CL può fornire ad esempio informazioni risolte in profondità variando l'energia del fascio di elettroni. Inoltre l'irraggiamento di un solido, come un semiconduttore o un dielettrico, con un fascio di elettroni può portare alla creazione di coppie elettrone-lacuna in concentrazione anche alcuni ordini di grandezza maggiore rispetto a quella ottenibile con tipiche eccitazioni ottiche. In questa maniera si può avere un importante aumento di resa dei processi di luminescenza in materiali con grande energy gap.

Figura 3.1.: Rappresentazione schematica dei meccanismi che portano a luminescenza per (a) ricombinazione da transizione diretta tra le bande (CL intrinseca), (b-e) ricombinazione per mezzo di livelli nel band gap (CL estrinseca) e (f) eccitazione e ricombinazione tra i livelli energetici dei difetti [36].

Nei materiali isolanti, tutti gli elettroni sono presenti nella banda di valenza (VB) a bassa energia, con la banda di conduzione (CB) vuota. Se viene applicata un'energia sufficiente, gli elettroni possono essere promossi dalla VB alla CB, lasciando una buca elettronica (*hole*). Una volta che gli elettroni sono in banda di conduzione, vi rimangono solo un tempo molto breve prima di perdere energia e tornare alla banda di valenza. In un cristallo ideale, nel gap di banda, non c'è niente che impedisca il ritorno degli elettroni alla VB, ma nella realtà, tutti i materiali hanno difetti di qualche tipo, che occupano livelli energetici discreti nel band gap. Esistono molti tipi di difetti (come vedremo successivamente), che rientrano nelle categorie generali di ioni di impurità e difetti reticolari. Questi difetti fungono da trappole per gli elettroni, intercettando e trattenendo gli elettroni che si muovono attraverso il gap di banda [34]. Gli elettroni rimangono intrappolati per un tempo molto breve prima di lasciare la trappola, con una concomitante emissione di fotoni, e ritorno alla VB. Risulta così chiaro come la presenza di queste trappole, come livelli energetici discreti nel band gap, sia una condizione necessaria per l'emissione di fotoni (catodoluminescenza) nel range del visibile, per isolanti ad elevato energy gap come la silice (9 eV). In Figura 3.1 è riportato uno schema delle differenti transizioni che portano luminescenza in materiali isolanti o semiconduttori.

Figura 3.2.: Schema della struttura del quarzo con i principali difetti intrinseci ed estrinseci [35].

Nello studio di CL risulta utile dividere le transizioni luminescenti tra intrinseche (o fondamentali) ed estrinseche (o attivate) [34]. La *CL intrinseca* è dovuta alla ricombinazione tra un elettrone della CB e una buca della VB, con emissione di fotoni ad energia pari all'energy gap del materiale  $E_g = h\nu$  e può avvenire solo nei semiconduttori. Si distingue

### 3.1. Introduzione alla catodoluminescenza (CL)

tra transizioni dirette (per semiconduttori nei quali il massimo della VB e il minimo della CB si trovano allo stesso valore di vettore d'onda  $k$ , come nel caso di GaAs, InP e CdS) e transizioni indirette (per semiconduttori nei quali il massimo e il minimo delle bande non si trovano allo stesso  $k$  e il processo è assistito dall'emissione simultanea di un fotone e un fonone, come per Si, Ge e GaP). L'emissione di CL dei semiconduttori a gap indiretto è relativamente debole data la bassa probabilità di transizioni indirette rispetto a quelle dirette. La *CL estrinseca* si ha per i semiconduttori o per gli isolanti nei quali la transizione è attivata da atomi di impurità o da altri difetti e avviene tra stati localizzati all'interno del gap di banda proibito. In questo caso la luminescenza è caratteristica del particolare tipo di attivatore e può essere molto più intensa della CL intrinseca. I più comuni difetti intrinseci ed estrinseci del quarzo sono schematizzati in Figura 3.2 (una accurata descrizione dei principali difetti presenti nella silice è riportata successivamente).

La presenza di difetti (neutri o carichi) in una matrice può influenzare drammaticamente le sue proprietà ottiche, elettroniche e strutturali e i fattori che possono portare alla loro formazione sono diversi, come il processo di produzione, stress meccanici, variazioni di temperatura e presenza di impurità. In generale, in un solido, i difetti possono essere di tipo puntuale, lineare (dislocazioni) e planari. Per quanto riguarda gli interessi di questa tesi si considerano solamente i difetti puntuali, che possono essere anch'essi suddivisi in intrinseci ed estrinseci, nel caso in cui si considerino solo atomi della matrice o atomi diversi come i dopanti, rispettivamente. Tra i difetti puntuali intrinseci esistono due possibili arrangiamenti conosciuti come difetti di Frenkel e di Schottky (vedi Figura 3.3). I difetti di Frenkel consistono in uno ione spostato in un sito interstiziale (precedentemente vuoto), con conseguente generazione di una coppia di difetti: una vacanza e un atomo interstiziale, che può essere carico. Un difetto di Schottky invece è costituito da una coppia di vacanze senza atomo interstiziale, formato rimuovendo una coppia di ioni di carica opposta.

Figura 3.3.: Illustrazione schematica dei difetti puntuali di Schottky e Frenkel per un cristallo ionico di formula MX [82].

L'importanza delle vacanze create da entrambi i meccanismi si deve alla capacità di intrappolare elettroni rimossi da ioni quando una radiazione energetica interagisce con il sistema. Un centro di intrappolamento di elettroni (*electron trap centre*) viene generato quando un elettrone è presente in una posizione in cui normalmente non viene trovato e, al contrario, un centro di intrappolamento di buche (*hole trap centre*) viene generato quando manca un elettrone da una sua posizione normale. In presenza di un difetto di Frenkel o Schottky, un elettrone rimosso può essere intrappolato in una configurazione stabile, generando un centro di colore F [83].

## 3.2. Generazione del segnale di CL: meccanismo e parametri fondamentali

Nello studio dei solidi per mezzo della CL, l'interazione tra il fascio di elettroni incidenti e il solido, la perdita di energia degli elettroni e la generazione di portatori nei solidi stessi sono di fondamentale importanza.

### 3.2.1. Interazione fascio elettronico-superficie solida

Quando un fascio elettronico colpisce la superficie di un solido avvengono diversi processi. Normalmente il fascio elettronico penetra nel campione e interagisce con la microstruttura per mezzo di collisioni degli elettroni con gli atomi. Dato che le particelle che collidono sono cariche, le interazioni sono governate da forze elettrostatiche.

Considerando l'interazione di un elettrone con la microstruttura si possono avere due fenomeni: l'elettrone colpisce un nucleo atomico (che difficilmente cambia la sua posizione) e viene deflesso senza perdite di energia significative (*scattering elastico*) o collide con gli elettroni delle shells e parte o tutta l'energia viene trasferita agli elettroni del target (*scattering anelastico*).

Lo studio di scattering elastico degli elettroni da parte dei nuclei di un atomo (parzialmente schermati dagli elettroni) si basa sul modello di Rutherford, la cui sezione d'urto relativistica totale è data da:

$$\sigma = (5.21 \times 10^{-21}) \frac{Z^2 4\pi (E + m_0 c^2)^2}{E^2 \delta (\delta + 1) (E + 2m_0 c^2)^2} \quad (3.1)$$

dove  $Z$  è il numero atomico dell'atomo scatterante,  $E$  è l'energia dell'elettrone in KeV, e  $\delta$  è il parametro di screening:

$$\delta = (3.4 \times 10^{-3}) \frac{Z^{0.67}}{E}. \quad (3.2)$$

Tuttavia il modello di Rutherford è sufficientemente accurato per energie comprese tra 20 e 50 KeV e per solidi con numeri atomici piccoli o intermedi. Per elettroni di bassa energia e per solidi con numero atomico elevato si utilizza la sezione d'urto di scattering di Mott, che si definisce come una generalizzazione di quella di Rutherford.

Come descritto da Everhart e Hoff [84], lo scattering anelastico può essere descritto tramite l'espressione di Bethe modificata:

$$\frac{dE}{dS} = -2\pi e^4 N_A \frac{\rho Z}{EA} \ln \left( \frac{1.166E}{J} \right) \quad (3.3)$$

dove  $S$  è la distanza percorsa nel solido,  $A$  il peso atomico e  $J$  il potenziale di ionizzazione medio, che corrisponde all'energia media persa per interazione, in tutti i processi possibili di perdita energetica. Per elettroni a bassa energia ( $E < 6.338J$ ) si deve usare un'espressione empirica per modificare l'espressione di Bethe ( $J = 11.5Z$ ), come l'espressione di Berger e Seltzer [85]:

$$J = (9.76Z + 58.5Z^{-0.19})10^{-3} \quad (\text{KeV}). \quad (3.4)$$

### 3.2. Generazione del segnale di CL: meccanismo e parametri fondamentali

Entrambi i processi di scattering operano simultaneamente originando una grande varietà di segnali (vedi Figura 3.4) come l'emissione di elettroni secondari, elettroni backscatterati, elettroni Auger, emissione di raggi-X caratteristici e di catodoluminescenza, anche se la maggior parte degli elettroni vengono assorbiti e convertiti in calore (fononi).

Figura 3.4.: Rappresentazione schematica dei processi che avvengono nell'interazione tra il fascio elettronico e un materiale.

La forma e le dimensioni del volume di scattering degli elettroni dipende dal materiale, dall'energia del fascio e dall'angolo di incidenza del fascio elettronico. Tuttavia si deve sempre ricordare che i processi di CL sono influenzati da processi di energy transfer che possono influenzare le distanze dei siti emettitori.

Risulta molto importante inoltre la scelta dell'energia del fascio la quale deve considerare la capacità di dare un segnale di CL adeguatamente forte, ma, al contempo, dev'essere limitata alle energie che non inducano la distruzione del campione o dei centri luminescenti da analizzare e non ne producano di nuovi (come nel caso dei difetti). A questo scopo, la tensione di accelerazione utilizzata nelle misure di CL è relativamente bassa, nel range di 1-10 KeV.

#### 3.2.2. Profondità di penetrazione del fascio

Come risultato degli eventi di scattering sopra descritti, la traiettoria originaria dell'elettrone risulta random e la lunghezza di penetrazione dell'elettrone  $R_e$  (nota come lunghezza di penetrazione di Gruen) è funzione dell'energia del fascio elettronico incidente  $E_b$ :

$$R_e = \frac{k}{\rho} E_b^\alpha \quad (3.5)$$

dove  $\rho$  è la densità del materiale e  $k$  e  $\alpha$  dipendono dal numero atomico del materiale e dall'energia. Si distingue tra la lunghezza della traiettoria casuale che un elettrone percorre nel solido, nota come lunghezza di Bethe, e la profondità effettiva alla quale si estende la dissipazione di energia, nota appunto come lunghezza di Gruen.

Utilizzando il modello di Everhart e Hoff [84] descritto precedentemente, la lunghezza di penetrazione risulta:

$$R_e = \frac{0.0398}{\rho} E_b^{1.75} \quad (\mu\text{m}) \quad (3.6)$$

con  $\rho$  espresso in  $\text{g}/\text{cm}^3$  e  $E_b$  in KeV. Questa relazione risulta valida tuttavia solamente per un intervallo energetico da 5 a 25 KeV e per un numero atomico  $10 < Z < 15$ . Un'espressione più generale, in accordo con i risultati sperimentali, per un range di numeri atomici più ampio è quella di Kanaya e Okayama [86]:

$$R_e = \frac{0.0276A}{\rho Z^{0.889}} E_b^{1.67} \quad (\mu\text{m}) \quad (3.7)$$

### 3. Catodoluminescenza: ruolo chiave nello studio dei difetti della silice

dove  $A$  è il peso atomico in g/mol.

Fitting et al. [87] hanno modellizzato il segnale di CL utilizzando delle curve di trasferimento di energia sperimentali:

$$\frac{dE}{dz} = 1.544 \frac{E_0}{R(E_0)} \exp \left[ -75 \left( \frac{z}{R} - 0.3 \right)^2 \right] \quad (3.8)$$

$$R = 90 \rho^{-0.8} E_0^{1.3} \quad (nm), \quad \text{per } E_0 < 10 \text{KeV} \quad (3.9)$$

$$R = 90 \rho^{-0.9} E_0^{1.7} \quad (nm), \quad \text{per } E_0 > 10 \text{KeV} \quad (3.10)$$

dove  $z$  è la profondità,  $R$  la massima lunghezza degli elettroni (in nm) dipendente dall'energia  $E_0$  (in KeV), e  $\rho$  la densità del target (in g/cm<sup>3</sup>). In Figura 3.5 sono riportate le curve di trasferimento di energia nella silice per energie del fascio di 2 e 15 KeV, al variare del modello adottato.

Figura 3.5.: Curve di energy transfer in SiO<sub>2</sub> per elettroni a 2 e 15KeV, per le diverse teorie [88].

Come detto in precedenza, la forma del volume eccitato dipende sia dall'energia del fascio che dal numero atomico degli atomi che costituiscono il solido e, si passa da una forma a goccia per materiali con basso numero atomico ( $Z < 15$ ), a una forma sferica per valori medi ( $15 < Z < 40$ ) fino a quella emisferica per materiali con alto numero atomico ( $Z > 40$ ).

#### 3.2.3. Generazione delle coppie elettrone-lacuna

Il fattore di generazione, definito come il numero di coppie elettrone-lacuna generate per ogni elettrone incidente, è dato da [89]:

$$G = (1 - \gamma) \frac{E_b}{E_i} \quad (3.11)$$

con  $E_i$  energia di ionizzazione,  $E_b$  energia del fascio e  $\gamma$  rappresenta la frazione di energia del fascio incidente persa a causa del backscattering degli elettroni. L'energia di ionizzazione  $E_i$  è una costante dei materiali e dipende dall'energy gap  $E_g$  dei materiali secondo la relazione:

$$E_i = 2.8E_g + M \quad (3.12)$$

dove  $0 < M < 1$  eV, a seconda del materiale [90].

In generale il rate di generazione locale è descritto come:

$$g(r, z) = \langle g \rangle \frac{GI_b}{e} \quad (3.13)$$

dove  $\langle g \rangle$  è la distribuzione normalizzata dell'energia di ionizzazione nel volume di generazione e  $I_b$  è la corrente del fascio elettronico. Per il silicio, Everhart e Hoff hanno



### 3.2. Generazione del segnale di CL: meccanismo e parametri fondamentali

determinato sperimentalmente la funzione:

$$g(z) = 0.60 + 6.21z - 12.40z^2 + 5.69z^3. \quad (3.14)$$

In Figura 3.6 è rappresentata la funzione  $g(z)$  per differenti energie di fascio.

Figura 3.6.: Numero di coppie elettrone-lacuna prodotte da un elettrone incidente sul Si in funzione della profondità al variare dell'energia del fascio elettronico (10, 20, 30 e 40 KeV).

Per una migliore descrizione della generazione dei portatori e della sua distribuzione si rimanda a [48, 91, 92].

#### 3.2.4. Simulazioni Monte Carlo

Le simulazioni Monte Carlo (MC) permettono di stimare accuratamente i profili di perdita di energia degli elettroni e sono oramai largamente utilizzate [93]. Uno dei simulatori Monte Carlo maggiormente conosciuti e utilizzati per modellizzare le curve di profondità è CASINO [94, 95].

Tutte le simulazioni riportate di seguito sono state effettuate simulando 10000 elettroni, utilizzando la Kanaya Okayama e impostando una diametro del probe di 10 nm. Dato che la probe current è stata mantenuta costante a 170 pA durante tutte le misure effettuate, nelle simulazioni è stato impostato un diametro del probe di 10 nm, dato che al variare della tensione del fascio (e quindi dell'accelerazione degli elettroni del fascio) il diametro varia tra circa 2 nm (10 kV) e 10 nm (1 kV), come mostrato in Appendice B.

Per confermare che l'introduzione di ioni erbio come dopante nei film di silice non comporti modificazioni sostanziali nella profondità di penetrazione del fascio e in generale nel volume da cui vengono generati i segnali di CL, sono state effettuate le simulazioni MC al variare della concentrazione di dopante nel film di silice nell'intervallo di concentrazioni utilizzato in questa tesi. In Figura 3.7 sono riportati i risultati delle simulazioni sui due casi limite di film di sola silice e di film con il massimo contenuto di erbio utilizzato (per le stime delle concentrazioni si veda successivamente al Capitolo 5), con fascio fissato a 5 keV per entrambi.

Figura 3.7.: Simulazioni MC per un campione di sola silice (sinistra) e un campione con il massimo contenuto di Er utilizzato in questa tesi (destra).

Si può notare come la distribuzione delle energie al variare della posizione (la forma della "pera") mostrate sopra non varino in maniera significativa, così come il valore di profondità relativo al massimo di intensità del segnale di CL. Questo conferma che l'introduzione di Er nelle quantità utilizzate permette di confrontare i sistemi studiati, lavorando alla stessa energia di fascio e probe current.

Per mostrare le grosse variazioni indotte dall'utilizzo di fasci elettronici ad energie diverse,

### 3. Catodoluminescenza: ruolo chiave nello studio dei difetti della silice

in Figura 3.8 sono riportati i risultati delle simulazioni MC per fasci a 1, 5 e 10 keV effettuate sul campione con il massimo contenuto di Er.

Figura 3.8.: Simulazioni MC per il campione di Er:SiO<sub>2</sub> con il massimo contenuto di erbio al variare dell'energia del fascio.

Si nota come, per i film sintetizzati in questa tesi di circa 1  $\mu\text{m}$ , l'utilizzo di un fascio a 10 keV risulti già troppo elevato per lo studio delle caratteristiche del film, portando segnali di CL dall'interfaccia tra film e substrato e dal substrato stesso. Inoltre risulta evidente come il segnale acquisito con un fascio a 1 keV possa risultare troppo debole e dare informazioni principalmente superficiali. Sebbene le profondità varino in maniera radicale, si nota come la forma della "pera" risulti intermedia tra una semisfera e una goccia per fasci di 1 keV ma come non vi siano variazioni sostanziali da una forma a goccia per fasci con energia superiore.

In Figura 3.9 sono riportate le distribuzioni di intensità del segnale di CL in funzione della profondità al variare dell'energia del fascio e i valori di profondità ai quali si ha il massimo segnale di CL in funzione dell'energia del fascio elettronico.

Figura 3.9.: Intensità del segnale di CL in funzione della profondità al variare dell'energia del fascio (sopra) e valori di profondità al massimo del segnale di CL in funzione dell'energia del fascio elettronico (sotto).

#### 3.2.5. Apparato strumentale SEM-CL utilizzato

Le misure di catodoluminescenza sono state effettuate per mezzo di un microscopio a scansione elettronica a emissione di campo (FE-SEM<sup>1</sup>) equipaggiato con una sorgente di eccitazione di tipo Schottky (Hitachi S-4300 E) dei laboratori di Fisica dei Materiali Ceramici del Dipartimento di Scienze dei Materiali e Ingegneria del Kyoto Institute of Technology (in Figura 3.10 è riportato uno schema dell'apparato). Il FE-SEM è stato montato su un tavolo ottico per ottimizzare l'allineamento e ridurre le vibrazioni. La camera del campione è fornita di un sistema di fast entry per l'introduzione dei campioni direttamente sullo stage senza modificare la pressione. La luce riflessa da uno specchio ellissoidale viene veicolata per mezzo di una fibra ottica e raccolta da un detector CL ad alta sensibilità (Horiba MP-32FE). Infine gli spettri di luce emessa vengono analizzati utilizzando un monocromatore ad alta risoluzione (Horiba/Jobin Ivon-Spex TRIAX 320) dotato di una CCD.

Figura 3.10.: Schema dell'apparato SEM-CL e zoom sulla geometria di raccolta del segnale.

Risulta importante notare come lo specchio non sia fisso ma possa essere opportunamente

---

<sup>1</sup>Field-Emission Scanning Electron Microscope

mosso per ottimizzare la riflessione della luce generata dal campione (posizionato sul suo punto di fuoco) nella fibra ottica, dalla quale verrà veicolato alla CCD che permette di limitare il contributo del rumore di fondo, acquisendo contemporaneamente l'intero range di lunghezze d'onda da circa 300 nm a circa 800 nm.

### 3.3. La silice: strutture e polimorfi

La silice  $\text{SiO}_2$  è l'ossido più abbondante sulla crosta terrestre, ed è quindi da sempre utilizzato in una vasta gamma di applicazioni e largamente studiato sia sperimentalmente che teoricamente [96]. L'unità di base strutturale della silice cristallina è un atomo di silicio circondato da 4, 6 o 8 atomi di ossigeno che formano rispettivamente un tetraedro, un ottaedro o un cubo. Esistono un gran numero di polimorfi della silice, tuttavia i più comuni risultano essere il quarzo, la cristobalite, la tridimite, la coesite e la stishovite. In Figura 3.11 è mostrato un diagramma di fase della silice semplificato e le celle unitarie di alcuni polimorfi. Risulta chiaro come il quarzo- $\alpha$ , essendo la struttura più stabile a temperatura ambiente risulti il più abbondante dei polimorfi sulla crosta terrestre. Le transizioni tra queste strutture vengono suddivise in *transizioni ricostruttive*, nelle quali è richiesta la rottura di legami e la formazione di nuovi, e *transizioni distorsive* quando non vi è rottura di legami ma variazioni degli angoli tra gli atomi. Tra queste ultime la più conosciuta è probabilmente quella tra quarzo- $\alpha$  e quarzo- $\beta$ , con le variazioni più significative riguardanti gli angoli Si-O-Si.

Figura 3.11.: Diagramma di fase della silice e celle unitarie di alcuni polimorfi [97].

In Tabella 3.1 sono riportate le simmetrie e le costanti di reticolo di alcuni tra i più importanti polimorfi della silice.

Polimorfi	Simmetria	Costanti di reticolo
quarzo- $\alpha$	esagonale ( $P3_121$ )	a=4.9160 c=5.4054
quarzo- $\beta$	esagonale ( $P6_122$ )	a=5.01 c=5.47
cristobalite- $\alpha$	tetragonale ( $P4_12_12$ )	a=4.9570 c=6.8903
cristobalite- $\beta$	cubica ( $Fd3m$ )	a=7.16
tridimite- $\beta$	esagonale ( $P6_3/mmc$ )	a=5.03 c=8.22
Stishovite	tetragonale ( $P4_2/mnm$ )	a=4.1801 c=2.6678

Tabella 3.1.: Parametri strutturali di alcuni polimorfi di silice [97]. Le costanti di reticolo sono date in Å

### 3. Catodoluminescenza: ruolo chiave nello studio dei difetti della silice

#### La silice amorfa

Un vetro è definito come “un solido amorfo privo di una struttura atomica periodica a lungo raggio che presenta una regione in cui avviene una transizione vetrosa” [98]. La mancanza di ordine a lungo raggio significa che, a differenza di strutture cristalline, non vi è ripetizione precisa di unità strutturali, tuttavia i vetri, e in particolare la silice amorfa presentano un certo ordine a corto raggio. Gli studi per interpretazione delle proprietà della silice amorfa in funzione della sua sub-struttura a corto raggio sono da sempre uno dei campi di maggior interesse per la comunità scientifica [99–103].

#### 3.3.1. I difetti nella silice

In letteratura sono presenti una vasta serie di studi sperimentali [36–38, 104] e teorici [105, 106] riguardanti le diverse tipologie di difetti della silice, per i quali sono stati sviluppati e proposti diversi modelli. Tuttavia molti aspetti riguardanti la natura delle bande associate ai difetti sono ancora controversi e tuttora non compresi pienamente, specialmente per la regione del vicino infrarosso.

In via generale, i difetti possono essere considerati come delle deviazioni dalla struttura ideale  $\alpha\text{-SiO}_2$ , come vacanze di ossigeno o silicio e i loro interstiziali, legami Si-Si e O-O o silici o ossigeni con coordinazione superiore o inferiore alla norma [102]. Le bande presenti nella regione del blu (380-480 nm) e del rosso (630- 700 nm) sono associate rispettivamente alla presenza di oxygen deficiency centers (ODC) e non bridging oxygen hole centers (NBOHC). Nella regione del verde-giallo (520-580 nm) sono presenti bande derivanti dalla presenza di contaminazione di carbonio o acqua strutturale, e da self trapped exciton (STE). Di seguito si riporta una breve trattazione sull’origine e la formazione dei difetti legati sia alla presenza di vacanze che all’eccesso di ossigeno nella silice.

#### Difetti relativi alle vacanze di ossigeno (3.1-2.7 eV)

La principale famiglia di difetti diamagnetici otticamente attivi nella silice è quella degli ODC, la cui luminescenza viene rilevata nella regione blu tra i 350 e i 460 nm. La banda a 470 nm ( $\sim 2.7$  eV) viene solitamente classificata come ODC(I) ed è riferita semplicemente ad una vacanza neutra di ossigeno, generalmente indicata come  $\equiv \text{Si-Si} \equiv$  [107]. Ciononostante, questa configurazione identifica solamente una delle possibili strutture associate a difetti legati all’ossigeno. Skujia et al. [108] hanno riportato un modello per la descrizione degli ODC differente, in cui il doppio legame al silicio ODC(II) è indicato con  $= \text{Si} \bullet \bullet$ , in presenza di due elettroni spaiati giacenti sull’atomo di silicio. La banda a 400 nm (3.1 eV) è stata associata a questo tipo di difetto [109]. In Figura 3.12(a) è riportato uno schema della trasformazione da una vacanza neutra di ossigeno ad un silicio con doppio legame. Se il difetto ODC(I) è universalmente accettato, al contrario, vi sono alcune controversie riguardo alla struttura di base degli ODC(II). Una diversa ipotesi consiste nel rappresentare gli ODC(II) come una vacanza di ossigeno non rilassata, raffigurata come  $\equiv \text{Si} \cdots \text{Si} \equiv$ .

Figura 3.12.: Rappresentazione schematica della trasformazione da ODC(I) a ODC(II) con i due possibili modelli per gli ODC(II): silicio con doppio legame (a) e vacanza di ossigeno non rilassata (b).

La Figura 3.12(b) illustra una schematizzazione della trasformazione tra un ODC(I) e un unrelaxed ODC(II).

Una spiegazione al meccanismo di generazione della luminescenza dovuta alle vacanze di ossigeno neutre ODC(I) e ODC(II) è stata ottenuta dal confronto tra i risultati sperimentali dovuti all'irraggiamento di silice amorfa e un approccio computazionale. Gli spettri acquisiti durante l'irraggiamento mostrano tre bande centrate a circa 7.6 eV, 2.7 eV e 4.4 eV che, grazie alla conferma dell'approccio computazionale dovuto a Pacchioni et al. [105] sono state associate rispettivamente agli ODC(I) le prime due e gli ODC(II) l'ultima. Sulla base dei loro tempi di vita, le bande 4.4 eV ( $\tau = 4$  ns) e 2.7 eV ( $\tau = 10.4$  ns) sono state attribuite alle transizioni di tipo singoletto-singoletto ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) e tripletto-singoletto ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) [37] e lo studio sulle cinetiche di decadimento della banda a 4.4 eV ha portato alla descrizione dei livelli energetici per le transizioni ottiche coinvolgenti gli ODC(I) e ODC(II) [110], come riportato in Figura 3.13.

Figura 3.13.: Diagramma dei livelli energetici per le trasformazioni sui siti ODC(I) e ODC(II) [110]. La linea trattaggiata rappresenta meccanismi non-radiativi.

Nishikawa ha inoltre osservato la presenza di una banda a 3.1 eV, in silice particolarmente pura, con decadimento lento rispetto alla banda a 4.4 eV ed avendo la stessa banda di assorbimento possono essere considerati stati differenti dello stesso difetto ODC(II). La banda a 3.1 eV è quindi stata associata ai centri con doppio legame.

Infine si deve ricordare che gli ODCs non sono gli unici tipi di vacanze associate all'ossigeno nella silice. I centri  $E'$  rappresentano, ad esempio, un'altra famiglia di difetti associati alla banda di assorbimento a 5.85 eV, che consistono in un orbitale tetraedrico disponibile di un atomo di silicio, legato a tre ossigeni e con un doppietto elettronico (rappresentati come  $\equiv \text{Si}\bullet$  e caratterizzati con la spettroscopia EPR). Questo tipo di difetto non è rilevabile in CL in quanto non possiede un meccanismo di decadimento radiativo.

### Difetti relativi ad ossigeno in eccesso (1.93-1.8 eV)

La banda di assorbimento nella regione del rosso, all'interno dell'intervallo spettrale del visibile attorno a 640 nm, è associata ad uno dei più caratteristici difetti presenti nel vetro siliceo, il non-bridging oxygen hole center (NBOHC). Questo rappresenta il più semplice ed elementare difetto intrinseco legato all'ossigeno e può essere considerato come il risultato della rottura di un legame tra silicio e ossigeno nella struttura di base della silice, portando alla formazione di centri NBOHC ed  $E'$ , come rappresentato in maniera schematica in Figura 3.14(a).

### 3. Catodoluminescenza: ruolo chiave nello studio dei difetti della silice

Figura 3.14.: (a) Formazione di NBOHC e centri  $E'$ . (b) Diagramma energetico per stati energetici di differenti NBOHC [111].

Tra i diversi meccanismi suggeriti per la formazione di NBOHC che portano ad una variazione nelle transizioni nella regione rossa vi sono ad esempio la rottura di un legame perossido che porta al frammento  $^-\text{O}-\text{Si} \equiv$ , possibile candidato per la luminescenza nel rosso [111], come confermato anche computazionalmente (Figura 3.14(b)).

Il legame perossidico può essere coinvolto nella creazione di altri difetti dovuti ad un eccesso di ossigeno: il radicale perossido (POR). La creazione di POR può avvenire con altri meccanismi come la reazione di ossigeno interstiziale con legami di silicio disponibili, o reazione di ossigeno atomico con un NBOHC. Questo difetto è paramagnetico. Le proprietà ottiche di un POR nella silice non sono tuttavia completamente chiare, con un certo disaccordo sul valore della transizione energetica. Alcuni autori riportano la collocazione della banda di assorbimento del POR nel range del rosso [36] tra 1.8 e 2 eV, ma inferiore rispetto alla posizione del NBOHC.

Figura 3.15.: Radicale perossido (POR).

#### Self-Trapped Exciton (STE)

La banda nella regione giallo-verde a 575 nm può essere associata ad un self-trapped exciton (STE), la cui esistenza nella silice amorfa è supportata da consistenti misure sperimentali svolte da Fitting et al. [112]. L'auto-intrappolamento è dovuto allo spostamento di un atomo di ossigeno da un sito del reticolo in un sito interstiziale, con la formazione di un centro  $E'$  su uno dei silici nei pressi della vacanza. Come conseguenza dello spostamento, una buca viene posizionata su quell'ossigeno, mentre un elettrone si ritrova auto-intrappolato su di uno dei due atomi vicini, formando un silicio con triplo legame (Figura 3.16). L'energia di assorbimento di un STE è a 5.2 eV ed è dovuta alla componente dell'eccitazione elettronica dell'eccitone accoppiato con un'interazione elettrone-fonone. La diseccitazione di questo difetto comporta un'emissione radioattiva attorno a 2.1 eV.

Figura 3.16.: Self-Trapped Exciton(STE).

In Tabella 3.2 sono riassunte alcune tra le più note bande di luminescenza nella silice amorfa e la loro assegnazione.

Banda	E (eV)	$\lambda$ (nm)	Assegnazione
Viola	3.1	400	ODC(II)
Blu	2.64	470	ODC(I)
Verde	2.32	535	Contaminazioni
Giallo	2.15	575	STE
Rosso	1.93	640	NBOHC
Magenta	1.8	685	POR (?)
Rosa	1.62	765	Nanocluster di Si / O <sub>2</sub> interstiziale (?)

Tabella 3.2.: Sommario delle principali bande di luminescenza nella silice amorfa. Le bande sono associate ai colori nello spettro. I valori delle  $\lambda$  sono indicativi e possono variare fino ad un massimo di  $\pm 10$  nm.





# Sintesi e tecniche di caratterizzazione del sistema Er:SiO<sub>2</sub>

## 4.1. Deposizione di film sottili

I film sottili rivestono grande importanza nel settore dell'industria, costituendo strutture con spessori che vanno da alcuni nanometri a pochi micrometri. Esistono diversi metodi di produzione di film sottili, ognuno con caratteristiche e risultati differenti, in funzione sia delle condizioni di processo, che del metodo di preparazione utilizzato. Quasi tutte le tecniche di deposizione esistenti possono essere classificate suddividendole in due categorie, i processi PVD<sup>1</sup> e CVD<sup>2</sup>. Tra i più noti processi PVD fanno parte il laser ablation, lo sputtering, la deposizione via arco catodico, l'electron beam physical vapor deposition e l'evaporazione in vuoto, mentre tra i processi chimici CVD si hanno i metodi sol-gel, metodi epitassici in soluzione, precipitazione, pirolisi a spruzzo e spin coating. Per gli interessi di questa tesi si approfondirà la tecnica di sputtering e in particolare di magnetron sputtering assistito da radiofrequenza.

## 4.2. Lo sputtering

La tecnica di deposizione tramite sputtering permette la sintesi di film sottili su substrati, a partire da target solidi.

Con il termine *sputtering* ci si riferisce ad un processo fisico attraverso il quale atomi, ioni e frammenti molecolari con energia di pochi eV, vengono emessi da un materiale solido bersaglio (*target*) bombardato con altre particelle energetiche, generalmente ioni con energie di  $10 \div 10^4$  eV.

I vantaggi nell'utilizzo della deposizione via sputtering sono molteplici, ma i principali risultano essere le migliori proprietà di adesione e durezza dei film rispetto a quelli ottenuti

---

<sup>1</sup>Physical Vapour Deposition

<sup>2</sup>Chemical Vapour Deposition

#### 4. Sintesi e tecniche di caratterizzazione del sistema Er:SiO<sub>2</sub>

per mezzo dell'evaporazione termica (particelle estratte dal target ad energie cinetiche maggiori), la possibilità di effettuare co-deposizioni o sistemi multistrati e nel caso specifico nella possibilità di ottenere film con bassissimo contenuto di OH<sup>-</sup>. Il processo è controllato da un gran numero di parametri rendendolo complesso ma permettendo un largo grado di controllo sulla crescita e la microstruttura del film.

### Plasma sputtering

Un *plasma* è un gas parzialmente ionizzato costituito in parti uguali da particelle cariche positivamente e negativamente. Per i nostri scopi, i plasmi sono generati nei gas in presenza di campi elettromagnetici intensi che rimuovono elettroni dalle molecole di gas o agiscono sugli elettroni liberi presenti accelerandoli. Gli elettroni energetici colpiscono a loro volta le molecole di gas liberando altri elettroni in un processo a cascata che permette di sostenere il plasma.

Per comprendere il comportamento dei plasmi risultano così fondamentali meccanismi di collisione che coinvolgono gli elettroni:

- Ionizzazione:  $e^- + \text{Ar} \longrightarrow 2e^- + \text{Ar}^+$   
è il processo che sostiene il plasma.
- Eccitazione:  $e^- + \text{Ar} \longrightarrow e^- + \text{Ar}^*$   
il trasferimento energetico permette all'Ar di portarsi ad un livello energetico superiore.
- Rilassamento:  $\text{Ar}^* \longrightarrow \text{Ar} + h\nu$   
il decadimento dello ione al livello di partenza avviene con emissione di un fotone, conferendo al plasma il caratteristico bagliore.
- Dissociazione:  $e^- + \text{N}_2 \longrightarrow 2\text{N} + e^-$   
di particolare interesse nel caso di reactive sputtering.

Un parametro che risulta importante nello studio dei plasmi è la *tensione di innesco* (o tensione di breakdown)  $V_B$  della scarica in un gas, che dipende dalla distanza minima tra gli elettrodi  $d$  e la pressione del gas  $p$  come descritto dalla legge di Paschen:

$$V_B = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)} \quad (4.1)$$

dove  $A$  e  $B$  sono costanti. In Figura 4.1 sono riportate le curve di Paschen ( $V_B$ - $pd$ ) per diversi tipi di gas.

Figura 4.1.: Curve di Paschen per diversi tipi di gas.

Si nota come l'argon sia il gas con la tensione d'innesco più bassa.

### Configurazioni di sputtering (magnetron e RF sputtering)

L'evoluzione della tecnologia ha permesso lo sviluppo di diverse tecniche di sputtering, dal primo diodo planare fino alle più sofisticate tecniche che sfruttano campi magnetici e radiofrequenze, permettendo la deposizione di materiali dielettrici altrimenti impossibile. L'utilizzo di un campo magnetico nella configurazione di *magnetron sputtering* ha lo scopo di aumentare l'efficienza di ionizzazione degli elettroni. La presenza del campo infatti induce gli elettroni ad un moto elicoidale, dovuto alla forza di Lorentz, aumentando sensibilmente la lunghezza del loro percorso e quindi il numero di collisioni e impedisce agli elettroni di diffondere al di fuori del plasma, riducendo le perdite. Inoltre le particelle erose, essendo neutre, non sono influenzate dalla trappola magnetica. Il risultato complessivo è quindi un rateo di deposizione più elevato. Il moto circolare degli elettroni causato dalla presenza del campo magnetico è caratterizzato dalla frequenza di ciclotrone  $\omega_c$  e da un raggio  $r_c$  pari a:

$$\omega_c = \frac{eB}{m_e} \quad (4.2)$$

$$r_c = \frac{m_e v}{eB} \quad (4.3)$$

dove  $B$  rappresenta il campo magnetico,  $e$  ed  $m_e$  la carica e la massa dell'elettrone e  $v$  la componente della velocità perpendicolare al campo  $B$ .

L'impiego di una radiofrequenza (RF) nel caso della configurazione *RF sputtering* permette di evitare il caricamento della superficie di materiali isolanti fino al raggiungimento dell'equilibrio tra i flussi di ioni ed elettroni che porta allo spegnimento del plasma. Questo si deve al percorso oscillatorio imposto agli elettroni dalla polarità alternata del potenziale. Normalmente l'alimentazione RF viene accoppiata capacitivamente con il target, mentre le pareti della camera fungono da controlettrodo e sono a terra. Durante il primo semi-ciclo positivo gli elettroni raggiungono il target e vengono raccolti più velocemente di quanto fanno gli ioni durante il secondo semi-ciclo negativo cosicché la corrente di ioni è molto più piccola di quella elettronica, non bilanciando la carica negativa raccolta. Dopo un certo numero di cicli il dc bias medio all'elettrodo diminuisce gradualmente fino a stabilizzarsi ad un certo valore negativo. Per la maggior parte del tempo gli elettroni risultano quindi esterni al plasma che acquista un potenziale positivo. In un sistema di sputtering a radiofrequenza il target deve avere una superficie molto piccola rispetto alla somma dell'area superficiale delle pareti della camera e del substrato per far sì che il target si trovi in media ad un potenziale più negativo del substrato, condizione necessaria affinché si inneschi il plasma e gli ioni del gas di lavoro vengano accelerati verso il target.

Lo sputtering a radiofrequenza è stabile e permette la produzione di film a composizione complessa di alta qualità, sfruttando il tempo di deposizione e la potenza al target come uniche variabili per il controllo dello spessore del film.

### Resa e velocità di sputtering

Il parametro che meglio descrive il processo di sputtering è lo *sputtering yield*  $Y$  (resa di sputtering), definito come il numero di atomi o molecole emessi dalla superficie del target per particella incidente.

La resa di sputtering dipende da diversi fattori come l'energia cinetica degli ioni incidenti, la massa atomica degli atomi coinvolti e l'angolo d'incidenza degli ioni e può essere calcolata utilizzando formule semi-empiriche come quella proposta da Yamamura e Tawara [113]. Seah e Nunney [114] hanno riportato uno studio sulla resa di sputtering di composti, mostrando l'ottimo accordo tra la teoria e i nuovi dati riguardanti lo sputtering yield della silice.

Figura 4.2.: Sputtering yield per  $SiO_2$  utilizzando ioni argon a incidenza normale [114].

La velocità di deposizione, oltre che dalla resa di sputtering, dipende anche dalla geometria del sistema (inversamente proporzionale alla distanza target-substrato), dalla potenza utilizzata alle sorgenti (proporzionalità diretta) e dalla pressione del gas.

#### 4.2.1. Crescita e morfologia dei film: il modello SZM

Il processo di crescita di un film depositato può essere scomposto in tre fasi [115]:

1. trasporto delle molecole del coating al substrato (dipendente dalla geometria dell'apparato e dalla pressione di lavoro);
2. assorbimento e diffusione delle speci sulla superficie del substrato (fase controllata dalla temperatura del substrato);
3. movimento delle particelle fino alla posizione finale.

In Figura 4.3 sono schematizzati i processi elementari che portano alla formazione di un film. Le molecole che colpiscono il substrato durante il processo di deposizione possono essere (a) riflesse immediatamente, (b) adsorbite e desorbite dopo un certo periodo di residenza, (c) adsorbite permanentemente (evento raro) e (d) adsorbite e rimanere bloccate dopo diffusione per trovare un sito appropriato (si può avere fisisorbimento o chemisorbimento). Tuttavia, condizione necessaria per la crescita di un film è sono l'interazione tra le particelle (con formazione di clusters) e la nucleazione.

Figura 4.3.: Schema dei principali processi che avvengono durante la crescita di un film [116].

Durante il processo di deposizione, lo stage iniziale è descritto da tre modelli di crescita ben noti quali: (1) crescita a isole nel modello di Volmer-Weber, (2) crescita a strati nel modello di Frank-Van der Merwe e (3) crescita mista isole e strati nel modello di Stranski-Krastanov [117].

Il modello SZM (Structure Zone Model) utilizzato da Movchan e Demchishin per la prima volta nel 1969, fu esteso ai film depositati via sputtering da Thornton [118], il quale dimostrò come, oltre al rapporto tra la temperatura del substrato durante il processo di deposizione ( $T$ ) e la temperatura di fusione del materiale da depositare ( $T_{\text{melt}}$ ), un ulteriore parametro fondamentale fosse la pressione del gas utilizzato per il plasma. Propose così il diagramma riportato in Figura 4.4, nel quale si possono distinguere diverse regioni:

- Zona 1: regione caratterizzata da un'elevata pressione di Ar e da una struttura porosa;
- Zona T: regione di transizione in cui la microstruttura è controllata dalla diffusione superficiale e caratterizzata da una struttura fibrosa densa;
- Zona 2: regione consistente in una struttura colonnare con grani che tendono ad assumere un'estesa superficie sfaccettata;
- Zona 3: regione in cui la struttura colonnare aumenta in larghezza con il rapporto  $T/T_{\text{melt}}$  e la pressione di lavoro del gas ha una piccola influenza ad alti valori di  $T/T_{\text{melt}}$ .

Figura 4.4.: Modello SZM per materiali depositati via sputtering [118]. I cerchi blu e rosso corrispondono alla microstruttura prevista dalla teoria per i campioni di silice depositata a RT (blu) e a caldo (rosso) preparati in questa tesi.

### 4.3. Strumento utilizzato in questa tesi

Lo strumento per la deposizione di film sottili utilizzato è il magnetron sputtering a radiofrequenza del laboratorio di Scienza dei Materiali del Dipartimento di Chimica Fisica di Venezia (sede di Mestre). Le condizioni di alto vuoto (pressioni dell'ordine di  $10^{-7}$  mbar) si ottengono per mezzo di una pompa turbomolecolare collegata ad una pompa rotativa che ha la doppia funzione di pompa primaria (che permette di raggiungere pressioni dell'ordine di  $10^{-3}$  mbar a cui può essere attivata la turbomolecolare) e di pompa di backing per la turbomolecolare. Il vuoto inoltre può essere migliorato con l'ausilio di una pompa criogenica il cui scopo principale risiede nell'eliminazione dell'umidità (e quindi dei gruppi  $\text{OH}^-$ ) presente in camera, nociva alla sintesi dei film.

Lo strumento è fornito di un sistema fast entry che permette l'inserimento e l'estrazione dei campioni direttamente nella camera senza dover ristabilire il vuoto ad ogni deposizione. La lettura del vuoto nella camera principale è fornita da vacuometri che lavorano in range di pressione diversi: un lettore WRG<sup>3</sup> costituito da un vacuometro Pirani, che lavora a pressioni di  $10^{-2} \div 10^3$  mbar e da un vacuometro Penning, che lavora nel range di  $10^{-8} \div 10^{-2}$

---

<sup>3</sup>Wide Range Gauge

#### 4. Sintesi e tecniche di caratterizzazione del sistema $Er:SiO_2$

mbar, e un manometro capacitivo che lavora nel range di  $10^{-4} \div 10^{-1}$  mbar apprezzando variazioni di  $1 \times 10^{-4}$  mbar e utilizzato durante le deposizioni per regolare la pressione del gas di lavoro.

Lo strumento ha tre diverse sorgenti a radiofrequenza che possono agire indipendentemente su ognuno dei target, presenta inoltre tre linee di gas indipendenti e infine consente il riscaldamento dei substrati sino a  $500^\circ\text{C}$  durante le deposizioni, per mezzo di lampade al quarzo. In Figura 4.5 è riportato uno schema dell'apparato di RF-magnetron sputtering utilizzato.

Figura 4.5.: Schema dell'apparato di RF-magnetron sputtering.

### 4.4. Tecniche di analisi

Nel corso della seguente tesi sono state utilizzate diverse tecniche di caratterizzazione come la spettroscopia di catodoluminescenza (CL) svolta presso i laboratori di Fisica dei Materiali Ceramici del Dipartimento di Scienze dei Materiali e Ingegneria del Kyoto Institute of Technology (Kyoto, Giappone), misure di spessore al profilometro svolte nel laboratorio di Scienza dei Materiali del Dipartimento di Chimica Fisica dell'Università Ca' Foscari Venezia (sede di Mestre), analisi RBS presso i laboratori dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare di Legnaro (Padova) e misure di fotoluminescenza nel laboratorio di Ottica del Dipartimento di Fisica dell'Università di Padova e nei laboratori di ottica del CIVEN. Dato il ruolo principale svolto dalla spettroscopia CL in questa tesi, essa è stata trattata separatamente nel Capitolo 3, nel quale, oltre ad una descrizione dei principi sui quali si basa, è stata riportata una descrizione completa della strumentazione utilizzata.

#### 4.4.1. Profilometro

Il profilometro meccanico, per mezzo di uno stilo, è stato utilizzato per misurare lo spessore dei film depositati come differenza tra l'altezza della zona in cui è presente il film e l'altezza della zona mascherata prima della deposizione. Le misure sono state ripetute in diversi punti al fine di valutare l'omogeneità del film e i valori riportati sono quindi valori medi.

#### 4.4.2. Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

La tecnica di analisi RBS si basa sulla rivelazione di ioni leggeri retrodiffusi elasticamente dai nuclei degli atomi del campione in esame e fornisce informazioni sulla composizione del campione e sull'andamento di concentrazione degli elementi in funzione della profondità. Un fascio di ioni leggeri, accelerati a un'energia  $E_0$ , colpisce il campione (posto in vuoto) e, in seguito alle collisioni con gli atomi del campione (più pesanti dello ione incidente), gli ioni leggeri vengono deflessi all'indietro e rivelati da un detector (Figura 4.6 (a)).

La collisione fra uno ione del fascio e un atomo del campione può essere schematizzata

Figura 4.6.: Schematizzazione dell'apparato di misura RBS (a) e rappresentazione della geometria di scattering (b).

come un urto elastico fra due corpi isolati (Figura 4.6 (b)) e poiché valgono le leggi di conservazione dell'energia e della quantità di moto, conoscendo i parametri geometrici di scattering è possibile determinare la composizione del campione dalla massa e dal numero degli atomi diffusi.

Il rapporto tra l'energia dello ione incidente dopo lo scattering ( $E_1$ ) e prima dell'urto ( $E_0$ ) viene detto fattore cinematico  $K$  e dipende solamente dalla geometria di scattering (angolo  $\theta$ ) e dalle masse  $M_1$  e  $M_2$  dello ione proiettile e dello ione bersaglio rispettivamente:

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{M_1 \cos\theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (4.4)$$

Se l'urto non avviene in superficie, si devono considerare le perdite di energia subite dallo ione mentre penetra nel bersaglio e mentre ne esce, dopo la collisione ( $\Delta E_0$  e  $\Delta E_1$ ) e, data l'elevata frequenza delle collisioni con gli elettroni degli atomi del campione, si può considerare il processo di perdita di energia come continuo e ipotizzare una legge di proporzionalità tra l'energia persa e la distanza percorsa all'interno del campione. L'energia dello ione rivelato dopo lo scattering può essere espressa dalla seguente relazione:

$$E_1(t) = K(E_0 - \Delta E_0) - \Delta E_1 \quad (4.5)$$

Le analisi RBS effettuate in questa tesi sono state condotte con un fascio di ioni  $^4\text{He}^+$  ad energia di 2 MeV e angolo di rivelazione di  $160^\circ$ . Tutte le misure di dose di Er riportate nella tesi presentano un'incertezza di circa il 5%, mentre quelle relative alla concentrazione di Er e di stima dello spessore sono di circa il 10%.

#### 4.4.3. Fotoluminescenza (PL)

Le misure di fotoluminescenza sono state realizzate utilizzando un apparato (Figura 4.7) in cui gli ioni Er sono eccitati mediante un laser (in continua) ad Ar, il cui fascio di circa 1 mm di diametro viene modulato per mezzo di un chopper (frequenza di 9 Hz). La lunghezza d'onda viene selezionata per mezzo di un filtro interferenziale e la radiazione emessa dal campione viene indirizzata e raccolta all'interno di un monocromatore e rivelata da un tubo fotomoltiplicatore. Lo spettro è infine acquisito mediante un amplificatore lock-in (collegato al chopper) e i dati vengono registrati mediante un apposito programma per l'analisi.

In Figura 4.8 è riportato lo schema dell'apparato di fotoluminescenza utilizzato per le misure dei tempi di vita e delle sezioni d'urto, utilizzando una ruota con filtri assorbitivi a densità neutra ThorLabs.

#### 4. Sintesi e tecniche di caratterizzazione del sistema $Er:SiO_2$

Figura 4.7.: Schema dell'apparato utilizzato per le misure di fotoluminescenza e per le curve di decadimento.

Figura 4.8.: Schema dell'apparato di fotoluminescenza utilizzato per la stima delle sezioni d'urto.



## Risultati e discussione

### 5.1. Lo stato dell'arte

Le modalità di sintesi di film sottili costituiti da vetri drogati con erbio riportate in letteratura sono svariate, da tecniche che prevedono l'assottigliamento meccanico di campioni massivi realizzati per modificazione di una opportuna miscela di ossidi primari fusi [119, 120], a tecniche di Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) [121], tecniche sol-gel di vetri silicati [122–126] con eventuale scambio ionico [127], laser ablation [128, 129], metodo di co-evaporazione [130, 131] e ai più utilizzati impianto ionico di Er in vetro [63, 132–137] e co-deposizione di Er in vetro tramite sputtering. Sebbene in letteratura siano presenti un gran numero di lavori riguardanti il deposito di film sottili di silice drogata con erbio realizzati con la tecnica di sputtering [138–153], la maggior parte di questi riguarda il co-dopaggio di erbio e silicio in silice, come in particolare, gli studi sulla sensitizzazione da parte del Si del sistema Er:SiO<sub>2</sub>, per mezzo di RF magnetron sputtering, realizzati da Cueff e collaboratori [154–160]. Uno studio approfondito per l'ottimizzazione del sistema Er:SiO<sub>2</sub> realizzato via RF magnetron sputtering è stato riportato negli ultimi anni da Cattaruzza e collaboratori [161–164].

### 5.2. Sintesi dei campioni

Al fine di indagare le proprietà ottiche e strutturali del sistema Er:SiO<sub>2</sub>, sono state sintetizzate due serie di campioni di sola silice depositate a caldo (circa 450°C) e a temperatura ambiente (RT) e cinque serie di campioni dopati a diverse concentrazioni di Er, depositati a caldo alla stessa temperatura di circa 450°C.

#### 5.2.1. Generalità sulla sintesi

Le deposizioni sono state effettuate nel laboratorio di Scienza dei Materiali (sede di Mestre) mediante magnetron sputtering a radiofrequenza, con target di SiO<sub>2</sub> (puro al 99.999%) e di Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (puro al 99.9%) in atmosfera di Ar. Sono state utilizzate due sorgenti a

## 5. Risultati e discussione

radiofrequenza (13.56 MHz) indipendenti, caricate rispettivamente con silice ed erbia, e le sorgenti magnetron sono state posizionate per ottenere la configurazione di max rate (per favorire una deposizione omogenea sul substrato). Al fine di ottenere una maggiore omogeneità delle deposizioni si è inoltre fatto ruotare il portacampioni a 5 giri al minuto. Con l'unica eccezione della serie di campioni di sola silice depositata a RT, il portacampioni è stato scaldato a circa 450°C per mezzo di lampade al quarzo e come substrato sono state utilizzate delle lastrine di silice HSQ300 di dimensioni 25 mm × 75 mm e spesse 1 mm.

Le lastrine di silice, prima di essere utilizzate per il deposito, sono state sottoposte a un ciclo di pulitura consistente in due lavaggi preliminari con acqua e sapone, successivamente risciacquate con acqua distillata e immerse per alcuni minuti in bagno di ultrasuoni con acqua distillata, poi con trielina, con acetone e infine alcol isopropilico. Per poter misurare lo spessore depositato, alcune lastrine sono state mascherate in un angolo prima di essere inserite in camera e al fine di identificarle, le lastrine sono state numerate mediante un'incisione con punta di diamante. Tutte le deposizioni sono state effettuate realizzando il vuoto in camera per mezzo di una pompa criogenica, al fine di diminuire la quantità di OH<sup>-</sup>, ed è sempre stata eseguita una fase di pre-sputtering, di 20 minuti, sia sui targets (al fine di migliorarne la pulizia) che sul substrato (per attivarlo chimicamente).

Successivamente alla deposizione, ogni lastrina è stata tagliata, con l'ausilio di una punta diamantata, in dieci pezzi di dimensioni 12.5 mm × 15 mm e i campioni così prodotti sono stati trattati termicamente in aria per un'ora a diverse temperature tra 50°C e 1200°C con step di 50°C, per indagare la temperatura ottimale di attivazione degli ioni Er<sup>3+</sup> in matrice di silice. I trattamenti termici sono stati effettuati introducendo i campioni nella muffola all'interno di un crogiolo per termalizzare in maniera uniforme i campioni.

Durante la seguente trattazione i campioni saranno indicati con un'opportuna nomenclatura, come riportato nella prima colonna della Tabella 5.1, secondo cui i campioni della serie di sola silice depositata a caldo e a RT saranno contrassegnati rispettivamente dai simboli SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>RT, mentre i campioni delle serie contenenti erbio con Er<sub>x</sub>, dove x indica il numero di erbi su cm<sup>3</sup> a meno del fattore 10<sup>19</sup> stimati con RBS (x=0.1, 1.0, 2.5, 4.5, 8.2). Per indicare un campione di una serie trattato ad una certa temperatura, ai simboli appena descritti, si aggiungerà la temperatura del trattamento, così, ad esempio, il campione Er8.2-800 ha una concentrazione di erbio di 8.2 × 10<sup>19</sup> atomi/cm<sup>3</sup> e ha subito un trattamento termico a 800°C.

### 5.2.2. Condizioni di sintesi

Come riassunto in [163], lavori precedenti hanno dimostrato come il bombardamento del substrato da parte di ioni Ar<sup>+</sup> del plasma (bias) o il trattamento termico del substrato, siano necessari durante la deposizione dei film di silice dopati con erbio con RF-magnetron sputtering, per poter attivare gli ioni Er<sup>3+</sup>, con un successivo trattamento termico. Al fine di perturbare il sistema il meno possibile durante la deposizione, è stato così deciso di depositare i film a caldo (condizione necessaria all'attivazione dei centri luminescenti

di terra rara), ma non applicando un potenziale di bias negativo per il bombardamento ionico.

Sono state depositate due serie di campioni di sola silice, una a 450°C e l'altra a RT, per indagare le differenze indotte dal trattamento durante la deposizione sulla crescita e la struttura del film e cinque serie di campioni di silice dopata con concentrazioni di erbio variabili. Per ogni serie sono state utilizzate tre lastrine di silice come substrati. Tutte le sette serie di campioni sono state depositate nelle medesime condizioni, lavorando in atmosfera di puro Ar, alla pressione di  $50 \times 10^{-4}$  mbar, con una potenza di 250 W sul target di SiO<sub>2</sub>, un tempo di deposizione di 2 ore e riscaldando il substrato a circa 450°C con l'unica eccezione della serie di silice depositata a RT SiO<sub>2</sub>RT. Al fine di drogare la silice con differenti quantità di erbio, per studiare il comportamento degli ioni Er<sup>3+</sup> al variare della concentrazione e la loro influenza sulla matrice, sono state utilizzate 5 differenti potenze della sorgente di Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, da un minimo di 3 W fino a un massimo di 15 W per non superare il limite di solubilità dell'Er in silice dell'ordine dei  $\sim 10^{20}$  atomi/cm<sup>3</sup> [63, 163] (concentrazione alla quale iniziano a presentarsi fenomeni di quenching).

Lo spessore dei film depositati è stato misurato per mezzo di un profilometro e misure di RBS hanno permesso una stima della concentrazione di Er all'interno dei film e di indagare la stechiometria della silice depositata. In Figura 5.1 è mostrato, a titolo di esempio, lo spettro RBS di un campione Er8.2-AS (non trattato termicamente).

Figura 5.1.: Spettro RBS del campione Er8.2 con indicato gli spigoli dei segnali di backscattering relativi ai vari elementi.

I calcoli per le stime delle concentrazioni di erbio sono stati svolti supponendo una densità della silice prodotta mediante deposizione pari a 2.1 g/cm<sup>3</sup>, dato che i film realizzati mediante RF-magnetron sputtering sono leggermente meno compatti rispetto a quelli ottenuti per fusione [165], di densità pari a 2.2 g/cm<sup>3</sup>. In Tabella 5.1 sono riportati i risultati dell'analisi RBS per le diverse serie di campioni e gli spessori calcolati, i cui valori sono in accordo con i dati ottenuti dall'analisi profilometrica.

Serie	Potenza Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (W)	Stechiometria film	Dose (Er/cm <sup>2</sup> )	Conc. (Er/cm <sup>3</sup> )	Stima spessore film (μm)
SiO <sub>2</sub> RT	/	Si <sub>1</sub> O <sub>2.1</sub>	/	/	1.60
SiO <sub>2</sub>	/	Si <sub>1</sub> O <sub>2.1</sub>	/	/	0.90
Er0.1	3	Si <sub>1</sub> O <sub>2.05</sub> Er <sub>0.00006</sub>	$1.5 \times 10^{14}$	$1.3 \times 10^{18}$	1.20
Er1.0	6	Si <sub>1</sub> O <sub>2.05</sub> Er <sub>0.0005</sub>	$1.1 \times 10^{15}$	$1.0 \times 10^{19}$	1.00
Er2.5	9	Si <sub>1</sub> O <sub>2.1</sub> Er <sub>0.0012</sub>	$2.5 \times 10^{15}$	$2.5 \times 10^{19}$	1.00
Er4.5	12	Si <sub>1</sub> O <sub>2.1</sub> Er <sub>0.0022</sub>	$5.5 \times 10^{15}$	$4.5 \times 10^{19}$	1.20
Er8.2	15	Si <sub>1</sub> O <sub>2.05</sub> Er <sub>0.004</sub>	$11.4 \times 10^{15}$	$8.2 \times 10^{19}$	1.40

Tabella 5.1.: Risultati dell'analisi RBS per campioni al variare della potenza al target di Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e spessori dei film stimati. Tutti i dati riportati hanno incertezze relative non superiori al 10%.

## 5. Risultati e discussione

L'analisi RBS ha evidenziato la formazione di film di silice leggermente sovrastechiometrici, sia per la sola silice che per i campioni dopati con erbio. In Figura 5.2 è riportata la concentrazione di  $\text{Er}/\text{cm}^3$  dei film in funzione della potenza applicata durante la deposizione alla sorgente di  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

Figura 5.2.: Concentrazione di erbio ( $\text{Er}/\text{cm}^3$ ) stimata da misure RBS in funzione della potenza applicata al target di erbia. La curva è una guida per gli occhi.

Si nota come non vi sia una relazione di tipo lineare tra la concentrazione di erbio e la potenza applicata al target di erbia; infatti, la geometria dell'apparato, la pressione del gas di processo presente in camera e l'utilizzo contemporaneo di due sorgenti distinte sono fattori che influenzano il rateo di deposizione in maniera non facilmente prevedibile, a causa della formazione di un plasma complesso.

### 5.3. Analisi morfologica e strutturale dei film

Come descritto precedentemente, la teoria di Thornton [115], sulla base del rapporto tra la temperatura del substrato durante il processo di deposizione e la temperatura di fusione del materiale da depositare  $T/T_{\text{melt}}$  e la pressione del gas utilizzato durante la deposizione, permette di prevedere la microstruttura dei film depositati. Dato che i campioni sono stati depositati tutti nelle medesime condizioni, con l'unica eccezione dei campioni SiORT, è possibile confrontare la microstruttura della silice depositata a caldo e a RT. Considerando la temperatura di fusione della silice  $T_{\text{melt}}(\text{SiO}_2)=1725^\circ\text{C}$ , risulta  $T/T_{\text{melt}}(\text{SiO}_2)=0.26$  e  $T/T_{\text{melt}}(\text{SiO}_2\text{RT})=0.01$ , con la stessa pressione di gas di lavoro pari a 3.75 mtorr ( $50 \times 10^{-4}$  mbar). In entrambi i casi quindi si prevede una struttura porosa costituita da "cristalliti conici separati da vuoti" come riportato nel diagramma di Thornton in Figura 4.4, dove il cerchio blu rappresenta  $\text{SiO}_2\text{RT}$  e quello rosso  $\text{SiO}_2$ .

L'analisi SEM dei campioni ha confermato la stessa struttura porosa per tutte le serie, come mostrato ad esempio in Figura 5.3.

Figura 5.3.: Immagine SEM della morfologia di un film depositato e ingrandimento.

Come previsto dalla teoria inoltre, tutti i campioni depositati a caldo presentano la stessa microstruttura e mostrano una granulometria inferiore rispetto alla serie depositata a RT, come mostrato in Figura 5.4.

Figura 5.4.: Immagini SEM dei campioni  $\text{SiO}_2\text{RT-1000}$  (sinistra) e  $\text{SiO}_2-1000$  (destra) a differente granulometria.

In generale i trattamenti di annealing post-deposizione possono influenzare in maniera sostanziale la microstruttura dei film come l'adesione con il substrato. Substrati con coefficienti di espansione lineare differenti da quelli del film depositato possono indurre fratture

nel materiale durante i trattamenti termici a causa dell'accumulo di stress all'interfaccia. Tutte le deposizioni sono state eseguite su lastrine di silice per evitare questo tipo di problema. Come mostrato dalle micrografie SEM (Figura 5.5) i trattamenti termici non inducono variazioni morfologiche superficiali (sia sulla silice pura che sui campioni dopati) fino alla temperatura di annealing di 1100°C, oltre la quale risulta evidente una densificazione della matrice. Questa temperatura è in accordo con il range di temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) per la silice amorfa riportata in letteratura [98], pari a 1000-1250°C.

Figura 5.5.: Confronto della morfologia dei campioni della serie SiO<sub>2</sub> non trattato (AS) e trattati a 1000, 1100 e 1200°C con immagini SEM.

## 5.4. Misure di catodoluminescenza

Sebbene la catodoluminescenza sia una tecnica largamente utilizzata per lo studio della silice, il lavoro effettuato da Boffelli et al. [166] risulta essere il primo riportante un'indagine completa sugli effetti indotti su film di silice depositati via RF-magnetron sputtering da trattamento termici post-sintesi. Gli studi svolti da Pezzotti e collaboratori [43–48] sulla silice e il recente lavoro di Gonella et al. [167] hanno inoltre dimostrato come la tecnica di CL possa essere una nuova via per la comprensione dell'influenza della concentrazione dello ione drogante e della temperatura di annealing sul comportamento del sistema Er:SiO<sub>2</sub>.

### 5.4.1. Condizioni sperimentali: la scelta dei parametri di lavoro

Prima di essere introdotti nella camera del SEM-CL, i campioni sono stati fissati ad una piastra di alluminio con pasta argentata (lasciata asciugare 1 ora in aria e 1 ora sottovuoto) e sono stati ricoperti con un sottile strato di platino di circa 7 nm depositato con un Hitachi Ion Sputter Coater E-1020 per 100 s ad una pressione di 1 Pa, per evitare il caricamento indotto dal fascio elettronico. Tutti gli spettri CL sono stati raccolti nelle medesime condizioni sperimentali, fissando il voltaggio di accelerazione a 5 kV, con una probe current di circa 170 pA (per 10 s di irraggiamento). La scelta di un basso voltaggio di accelerazione di 5 kV, come spiegato al Capitolo 3, è stata effettuata con il duplice scopo di evitare il deterioramento dei campioni e prevenire lo shift delle lunghezze d'onda che può essere causato da tempi di irraggiamento elettronico lunghi che portano a surriscaldamento. La calibrazione della distanza di lavoro, parametro che influenza l'intensità degli spettri acquisiti, è stata effettuata rispetto al segnale di riferimento di uno standard di GaAs. Inoltre, per testare l'efficienza del fascio elettronico e ottenere una calibrazione spettrale indipendente dello spettrometro, ogni tre campioni, sono stati acquisiti uno spettro CL dal GaAs ed è stato controllato il segnale da una lampada di neon, rispettivamente. Per ogni campione sono stati acquisiti diversi spettri (solitamente 5-10) per aumentare la statistica e controllare l'omogeneità strutturale di ogni campione. Infine, per avere un ulteriore parametro di controllo del buon funzionamento dello strumento, sulla piastrina di alluminio

## 5. Risultati e discussione

di ogni serie è stato aggiunto anche uno stesso campione da noi sintetizzato, utilizzato quindi come standard interno.

### 5.4.2. Analisi di CL su film di $\text{SiO}_2$ depositati a caldo e a RT

Come descritto in 3.3.1 uno spettro CL della silice è costituito da una serie di bande sovrapposte associate ai diversi tipi di difetti. In accordo con quanto riportato in letteratura [44, 45], è stata utilizzata un'opportuna procedura di fitting basata sulla deconvoluzione degli spettri, considerando 3 diverse sottobande, le cui posizioni sono state fissate in corrispondenza dei massimi locali presenti negli spettri. Le tre bande centrate a 470 nm, 550 nm e 650 nm, utilizzate per la deconvoluzione degli spettri delle serie di sola silice, sono associate ai ben noti segnali degli oxygen-deficiency centers ODC(I), segnali causati dalla contaminazione (o self trapped exciton STE) e dei non-bridging oxygen hole centers NBOHC, rispettivamente. In Figura 5.6 è mostrato, a titolo di esempio, uno spettro di silice con la relativa deconvoluzione e assegnazione delle bande.

Figura 5.6.: Spettro CL di un campione di sola silice con la relativa deconvoluzione e assegnazione delle bande.

Le deconvoluzioni sono state effettuate mantenendo costanti le posizioni del massimo delle bande e la loro larghezza a metà altezza (FWHM). Nonostante in letteratura siano riportate molte bande relative a centri di colore di diversa natura (vedi Tabella 3.2), è stato scelto di considerare le sole tre bande relative agli ODC(I), contaminazioni (o STE) e NBOHC, in quanto risultano essere i centri luminescenti più evidenti (e comunque preponderanti rispetto ai segnali di altri possibili difetti). Gli andamenti di CL per le singole bande in funzione della temperatura di annealing post-deposizione, mostrate lungo l'intera trattazione, sono riportati come valori di intensità dei massimi delle bande deconvolute. In Figura 5.7 sono riportati alcuni degli spettri più significativi per le due serie di silice depositate a caldo  $\text{SiO}_2$  e a temperatura ambiente  $\text{SiO}_2\text{RT}$ .

Risulta evidente come gli spettri di CL presentino due bande principali a 470nm e 650 nm e come i trattamenti termici influenzino i segnali dei centri relativi ai difetti in maniera significativa, modificando le intensità relative delle bande luminescenti associate. Sia dagli spettri che dagli andamenti delle singole bande deconvolute riportate in Figura 5.8 si nota come le due serie mostrino comportamenti marcatamente differenti. Particolarmente interessante risulta l'andamento dei centri relativi alle vacanze dovute agli ossigeni non pontanti NBOHC (banda R); infatti, se nel caso della silice depositata a caldo, al variare della temperatura di annealing, il loro segnale è sempre quello preponderante nello spettro, per la silice depositata a RT il loro segnale è molto basso fino a 1000°C e oltre aumenta rapidamente fino ad arrivare a 1200°C dove gli spettri delle due serie si equivalgono tanto nella forma quanto nell'intensità.

Gli andamenti delle bande B e Y relative ai centri ODC e alle contaminazioni (o STE) risultano poco influenzate dal trattamento termico, con andamento simile per entrambe le

serie. Sebbene prive di significato fisico, sono state tracciate delle curve di interpolazione polinomiale, per meglio comprendere la presenza di trend e confrontare gli andamenti altrimenti poco chiari.

In Figura 5.8 si può notare come vi sia una progressiva diminuzione dei segnali associati ad ogni tipo di difetto, sia per i film depositati a caldo che per quelli a RT, rispettivamente fino a 300°C e fino a circa 600°C. Per i campioni depositati a caldo tuttavia i segnali di luminescenza dovuti ai NBOHC non risultano essere spenti come per la serie SiO<sub>2</sub>RT. Questo andamento di diminuzione, in via generale, è stato spiegato per mezzo di un processo di rilassamento degli stress strutturali interni come riportato da Brückner [168], o dal riempimento delle vacanze da parte dell'ossigeno come proposto da Jones [169]. In alternativa, si può anche ipotizzare che gli andamenti osservati possano essere correlati ad una organizzazione strutturale locale della silice in precise fasi metastabili [170]. Dopo questi primi range di temperature per le quali si ha un andamento decrescente d'intensità, entrambe le serie mostrano la tendenza dei segnali dovuti agli ODC e quelli dovuti alla contaminazione a rimanere praticamente costanti, mentre il segnale dei NBOHCs aumenta. L'aumento di segnale della banda R oltre i 1000°C è in accordo con quanto riportato da Shamekh et al. [171] per film di silice depositati a RT via RF-magnetron sputtering e da Salh [172] per film preparati per evaporazione termica. Inoltre tra i 900°C e i 1100°C è stata notata una dilatazione nei vetri silicatici artificiali, associata alla vicinanza con la temperatura di transizione vetrosa di circa 1150°C [98].

Il confronto tra le due serie ha mostrato un andamento del segnale relativo ai centri NBOHCs molto diverso tra loro e inatteso rispetto a quanto suggerito dall'analisi morfologica dei film. Da un'interpretazione classica dei segnali di CL in cui l'intensità delle bande osservate è correlata solamente al numero dei centri difettivi nel materiale, si potrebbe concludere che, mostrando segnali dei difetti ad intensità maggiori, la serie depositata a caldo SiO<sub>2</sub> risulti molto più difettata rispetto alla serie SiO<sub>2</sub>RT depositata a RT. Come verrà evidenziato successivamente, gli spettri di CL della silice possono essere meglio compresi considerando che l'intensità del segnale relativo ai NBOHCs è il risultato della transizione da parte di un elettrone in un sito difettivo che risente lui stesso dell'intorno in cui è inserito. In termini di centri di luminescenza quindi, il segnale relativo ai difetti può risentire fortemente della struttura locale, e quindi il maggior segnale acquisito per la silice depositata a caldo rispetto a quella depositata a RT può essere interpretato come indice di una maggiore organizzazione a medio raggio presente nella silice, come ipotizzato e rilevato da diversi autori [170, 173–177] e non solamente come un incremento del numero dei difetti.

### 5.4.3. Analisi di CL del sistema Er:SiO<sub>2</sub>

L'analisi del comportamento della silice al variare della temperatura di annealing per sistemi drogati con terre rare potrebbe risultare cruciale per il controllo del responso ottico degli ioni dopanti. Il ruolo svolto dai centri luminescenti relativi ai difetti potrebbe



## 5. Risultati e discussione

migliorare infatti la comprensione dei meccanismi che influenzano il riarrangiamento locale della struttura che interagisce con la terra rara come riportato da Gonella et al. [167]. In quest'ottica, sfruttando le peculiarità della CL, è stata studiata la relazione tra i segnali dei diversi centri difettivi della silice e il comportamento ottico dello ione Er al variare della concentrazione dello ione stesso e della temperatura di trattamento termico post-deposizione.

Il principale problema nello studio del sistema Er:SiO<sub>2</sub> con la CL risiede nella deconvoluzione delle bande a causa della sovrapposizione tra i segnali relativi alla matrice e le transizioni della terra rara. Per poter distinguere i segnali dell'Er da quelli dei centri difettivi sono stati acquisiti degli spettri chiudendo le slitte a 0.1 mm, con tempo di acquisizione di 90 s e lavorando a 8 kV per risolvere i picchi dell'Er. In Figura 5.9 è riportato come esempio lo spettro del campione Er8.2-850 in cui sono state risolte le linee caratteristiche dell'Er nel visibile e in cui sono mostrate le relative assegnazioni.

Dallo spettro si può notare come le transizioni  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , centrate a 520 nm e 550 nm rispettivamente, risultino essere le più rilevanti, permettendo di “seguire” l'andamento di luminescenza dell'Er nel visibile. Si osserva inoltre come le ben note transizioni dell'Er nel rosso  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  a circa 635 nm e 655 nm rispettivamente, non siano presenti (o per lo meno non risolvibili e quindi trascurabili). Il segnale centrato a 775 nm infine, seppur associato alla transizione  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  non risulta del tutto chiaro dato che da quanto riportato in letteratura essa dovrebbe essere centrata a 785 nm, per cui verrà tralasciata nel proseguo della trattazione.

La discriminazione delle transizioni della terra rara ha così permesso la deconvoluzione delle bande degli spettri di CL acquisiti a 5 kV nei quali è possibile studiare contemporaneamente il segnale dell'Er e quello dei diversi centri luminescenti. Sono stati acquisiti alcuni spettri risolti per ogni serie sintetizzata (non riportati) per confermare la riproducibilità del rapporto tra il segnale degli spettri raccolti a 5 kV con quelli raccolti a 8 kV. In Figura 5.10 si riporta lo spettro con la relativa deconvoluzione di un campione dopato con Er. Si può notare come la complessità dello spettro complichino notevolmente la deconvoluzione ma come le bande relative agli ODC(I), ai NBOHC e la banda centrata a 550 nm relativa alle contaminazioni e alla transizione verde dell'Er risultino essere ben definite (in particolare le ultime due). La banda R inoltre non risulta sovrapposta a nessuna transizione dell'Er. In Figura 5.11 sono riportati gli spettri CL ad alcune temperature di annealing per le serie Er0.1, Er2.5 e Er8.2.

Risulta interessante notare come solamente per i campioni Er8.2 e Er4.5 (serie non mostrata) i trattamenti termici da 1000°C fino a 1150°C inducano una variazione evidente di tutto lo spettro, il quale subisce un “rigonfiamento” anomalo per poi mostrare la consueta forma a 1200°C. Come per la silice pura (sia depositata a RT che a caldo), anche per i film dopati con erbio, la temperatura di 1200°C sembra essere la temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ , mostrando segnali di CL praticamente identici per tutte le serie sintetizzate. Un'ulteriore conferma è stata ottenuta dalla misura delle lastre di silice pura utilizzate come substrati



durante le deposizioni. Questo “rigonfiamento” dello spettro di CL evidenziato nei campioni a più alto contenuto di erbio (Er4.5 e Er8.2) per le temperature nel range 1000-1150°C potrebbe essere connesso all’avvicinarsi della  $T_g$ .

La deconvoluzione degli spettri ha portato a dei trend per i centri luminescenti relativi alle diverse popolazioni molto interessanti (Figura 5.12).

In via del tutto generale, come prima cosa si osserva la somiglianza degli andamenti alle basse concentrazioni con quanto visto per la silice depositata a caldo e come l’introduzione della terra rara, anche se in quantità molto basse, influisca sui segnali relativi ai difetti in maniera dipendente dalla concentrazione del dopante. Sebbene l’introduzione dell’Er dia origine a nuovi segnali negli spettri dovuti alle sue transizioni caratteristiche, in particolare nella zona del verde, e possa interagire con i diversi centri luminescenti difettivi, in generale si nota come l’andamento dei centri causati dalla deficienza di ossigeno ODC risultino, come per la silice pura, meno influenzati rispetto ai centri delle vacanze causate da ossigeni non pontanti NBOHC, che sembrano svolgere un ruolo cardinale in questi tipi di sistemi. Da un’attenta analisi degli andamenti dei segnali relativi ai centri otticamente attivi della silice al variare della temperatura e della concentrazione di Er si possono distinguere due regimi di concentrazione separati dalla serie Er2.5. Infatti, se per le serie Er0.1, Er1.0 e Er2.5 si nota una diminuzione dei segnali sia degli ODCs che dei NBOHCs alle basse temperature (fino a circa 300°C), per le serie ad “alte” concentrazioni Er4.5 e Er8.2 risulta evidente la variazione del trend dei centri luminescenti dal comportamento della silice pura, con un appiattimento di tutti i tipi di segnali alle basse temperature, fino a 600°C e un aumento complessivo alle alte temperature, oltre i 1000°C.

Come evidenziato precedentemente, in una nuova ottica di interpretazione dei segnali d’intensità considerando che il campo cristallino generato da un possibile ordine a medio raggio modifichi le transizioni dei centri di colore relativi ai difetti della silice, è possibile interpretare gli andamenti come variazioni strutturali nell’ordine a medio raggio della silice.

Concentrandosi sul segnale dei centri di colore relativi alla banda rossa NBOHCs (Figura 5.13), si nota in particolare come le temperature per le quali si hanno variazioni evidenti nell’andamento dei segnali in funzione del trattamento di annealing per le serie Er4.5 e Er8.2 di 600 e 1000°C, risultino essere le medesime per le quali si hanno le transizioni di fase nel diagramma di stabilità dei polimorfi della silice (vedi Figura 3.11). Così una possibile interpretazione degli andamenti potrebbe considerare l’organizzazione a medio raggio di strutture relative alle transizioni di fase quarzo- $\alpha \leftrightarrow$  quarzo- $\beta$  e quarzo- $\beta \leftrightarrow$  tridimite- $\beta$ , come riportato da altri autori [170, 178]. Similmente, la variazione notata a circa 300°C per le serie Er0.1, Er1.0 e Er2.5 potrebbe essere imputata alla formazione di strutture a medio raggio con abito cristallino tipico delle forme metastabili della tridimite e della cristobalite, osservate rispettivamente in un range di circa 110-210°C e 200-260°C [170, 179]. Risulta inoltre interessante osservare come la serie di campioni con concentrazione di Er intermedia Er2.5 che si frappone tra i due “mondi” presenta le caratteristiche di entrambi,

## 5. Risultati e discussione

proponendosi come limite di concentrazione oltre il quale è impedita la formazione di fasi metastabili alle basse temperature (pari a una frazione atomica di Er di  $\sim 4/10^4$ ).

### 5.5. Analisi di fotoluminescenza e curve di decadimento

Il comportamento ottico degli ioni erbio nel sistema Er:SiO<sub>2</sub> al variare della concentrazione dello ione attivo e dei trattamenti termici, necessari all'attivazione degli ioni Er<sup>3+</sup>, è stato caratterizzato anche per mezzo di misure di fotoluminescenza.

#### 5.5.1. Forma spettrale

Per confermare le caratteristiche linee di assorbimento dell'erbio in silice è stato acquisito uno spettro di eccitazione (PLE) del campione Er8.2-850, il quale mostra le due principali transizioni di assorbimento  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$  e  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ , centrate a 378 nm e 520 nm rispettivamente (Figura 5.14).

Gli spettri PL acquisiti eccitando a 488 nm hanno verificato la tipica forma degli spettri di luminescenza dell'erbio in silice, caratterizzata da un picco principale centrato a 1535 nm e una spalla a circa 1550 nm e hanno evidenziato una larghezza a metà altezza FWHM di circa 33 nm come riportato in letteratura [63]. In Figura 5.15 si riportano gli spettri normalizzati al variare della temperature di annealing (700, 750, 850, 900 e 950°C) per tutte e cinque le serie di campioni con diverso contenuto di Er, mentre in Figura 5.16 si riportano gli spettri al variare della concentrazione di erbio per le singole temperature di trattamento termico.

In generale si può notare come vi sia una variazione della forma spettrale lungo la spalla e come questa vari sia in funzione della temperatura di annealing che in funzione della concentrazione di erbio introdotto nel sistema e come questi andamenti possano essere interpretati considerando le modificazioni della struttura fine dei livelli energetici  $4f$  coinvolti nelle transizioni, causati da possibili variazioni dell'intorno locale dello ione erbio. In particolare, per la singola serie Er<sub>x</sub>, si osserva come all'aumentare della temperatura del trattamento termico corrisponda un aumento di intensità della spalla e uno spostamento del suo massimo verso lunghezze d'onda inferiori. Inoltre, all'aumentare della temperatura di annealing si ha un aumento della FWHM che varia da un minimo di 25 nm ad un massimo di 33 nm. Man mano che la concentrazione diminuisce, le variazioni nell'intensità e nella posizione della spalla divengono sempre meno accentuate fino alla serie Er0.1 per la quale sembra che il trattamento termico non induca più variazioni sulla spalla. Ancora una volta è interessante sottolineare come la serie di campioni Er2.5 sembri svolgere un ruolo di separatore tra le serie alle "basse concentrazioni", che sembrano risentire in maniera trascurabile dell'influenza dai trattamenti termici, e le "alte concentrazioni" per le quali l'influenza sui livelli stark da parte della struttura locale nell'intorno dei singoli erbi risulta maggiormente evidente.

Esaminando gli andamenti per le singole temperature di annealing (Figura 5.16) si può

## 5.5. Analisi di fotoluminescenza e curve di decadimento

osservare come all'aumentare della concentrazione dell'Er vi sia un aumento del segnale d'intensità in corrispondenza del massimo della spalla concomitante con un suo spostamento verso lunghezze d'onda inferiori. Inoltre, al diminuire della temperatura di trattamento o della concentrazione di erbio la forma della spalla risulta via via sempre più risolta. L'influenza dei trattamenti di annealing sul comportamento della spalla come risultato della variazione dell'intorno locale degli ioni Er causata dalla presenza di fasi differenti, è stata notata anche in un precedente lavoro sullo studio dello ione Er in allumina [180].

Come si vedrà successivamente, i segnali di fotoluminescenza presentano, per le serie alle basse concentrazioni, una zona di temperature sotto i 300°C in grado di attivare efficacemente gli ioni erbio (in aggiunta al ben noto range di ottimizzazione tra i 700°C e i 950°C) che risulta inusuale rispetto a quanto riportato da studi precedenti [161, 163]. Dal confronto tra gli spettri dei campioni delle serie Er1.0 e Er2.5 trattati a 50, 100 e 200°C con i relativi campioni trattati a 850°C, che come vedremo risultano essere i best performing per tutte le concentrazioni, non sembrano esserci variazioni evidenti in corrispondenza della spalla ( Figura 5.17), tuttavia una spiegazione potrebbe essere fornita dalla risoluzione dei livelli Stark in future misure all'elio liquido.

### 5.5.2. Andamenti di PL

Le misure di intensità di fotoluminescenza realizzate con una lunghezza d'onda di eccitazione di 488 nm, per mezzo di un laser ad argon, sono mostrate in Figura 5.20 al variare del contenuto di Er e del trattamento di annealing.

L'andamento delle intensità in funzione del trattamento di attivazione degli ioni Er<sup>3+</sup> mostra un massimo a 850°C per tutte le concentrazioni (in accordo con quanto riportato in letteratura [163]) e un generale aumento del segnale di intensità all'aumentare del contenuto di Er come aspettato, data la scelta di utilizzare una concentrazione massima al di sotto del limite di solubilità dell'Er in silice, per evitare fenomeni di concentration quenching. Per le serie a “basse concentrazioni” Er0.1, Er1.0 e Er2.5 si nota inoltre un'interessante seconda zona di temperature di attivazione dell'erbio, sotto i 300°C. La possibilità di attivare efficacemente l'Er in silice a basse temperature non è mai stata riportata in letteratura, divenendo di fatto oggetto di possibili studi futuri.

L'andamento delle intensità di PL può essere chiarito da considerazioni sulle cinetiche di decadimento dei segnali e in rapporto al numero di erbi eccitati.

### 5.5.3. Tempi di vita, sezioni d'urto di eccitazione e centri attivi

Le curve di decadimento del segnale dell'erbio sono state raccolte utilizzando una potenza costante per tutte le misure di 20 mW. L'andamento dei decadimenti è stato ben replicato da una funzione a singolo esponenziale secondo la relazione:

$$I_{PL}(t) = I_{PL}(0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5.1)$$

## 5. Risultati e discussione

dove  $I_{PL}(0)$  rappresenta l'intensità di fotoluminescenza iniziale (subito dopo lo spegnimento della sorgente di pompa) e  $\tau$  rappresenta il tempo di vita spontaneo, corrispondente a:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{n-rad}} \quad (5.2)$$

con  $\tau_{rad}$  e  $\tau_{n-rad}$  rispettivamente tempo di rilassamento radiativo e non radiativo.

I valori di tempo di vita  $\tau$  calcolati sono soggetti ad un errore di circa il 10-15%. A titolo di esempio, si mostrano alcune curve di decadimento (in scala logaritmica) dei campioni delle serie Er8.2 al variare del trattamento termico e dei campioni con diverso contenuto di Er allo stesso trattamento di 850°C (Figura 5.19), mentre in Figura 5.20 sono riportati gli andamenti dei tempi di vita al variare della temperatura di annealing per i campioni di tutte le serie.

Tipici valori di tempo di vita tra i 3 ms e i 10 ms nel range di temperature tra i 600 e i 1000°C sono confermati da quanto riportato in letteratura [65, 161, 163], inoltre si nota come a 1200°C i  $\tau$  di tutte le serie di campioni convergono ad uno stesso valore di circa 12 ms.

Nel determinare la temperatura di annealing e la concentrazione di erbio che permettono l'ottimizzazione del sistema, un parametro di particolare importanza risulta essere la figura di merito definita come il rapporto tra l'intensità di fotoluminescenza ( $I_{PL}$ ) e il tempo di vita ( $\tau$ ), in quanto essa risulta proporzionale al numero di ioni Er otticamente attivi nel materiale  $N_{act}$ . In generale, l'intensità di fotoluminescenza segue la relazione:

$$I_{PL} \propto \frac{N^*}{\tau_{rad}} \quad (5.3)$$

con  $N^*$  numero totale di ioni Er eccitati e  $\tau_{rad}$  tempo di vita puramente radiativo della transizione tra  ${}^4I_{13/2}$  e  ${}^4I_{15/2}$ . In condizioni di pompaggio continuo e assumendo che il tempo per il popolamento del livello  ${}^4I_{13/2}$  sia molto inferiore rispetto al tempo di decadimento da questo livello allo stato fondamentale, l'equazione differenziale che descrive il popolamento dello stato metastabile, trascurando gli effetti non lineari di assorbimento e di upconversion, risulta [181, 182]:

$$\frac{dN^*}{dt} = \sigma_{exc}\phi(N_{act} - N^*) - \frac{N^*}{\tau} \quad (5.4)$$

dove  $\sigma_{exc}$  è la sezione d'urto di eccitazione degli ioni erbio e  $\phi$  il flusso di fotoni di pompa. In condizioni di stato stazionario da quest'equazione si ricava:

$$N^* = \frac{N_{act}\sigma_{exc}\phi\tau}{1 + \sigma_{exc}\phi\tau} \quad (5.5)$$

### 5.5. Analisi di fotoluminescenza e curve di decadimento

che, in condizioni di regime lineare, valido per bassi regimi di pompaggio ( $\sigma_{exc} \sim 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>,  $\phi \sim 10^{18}$  fotoni cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> e  $\tau \sim 10^{-2}$ , quindi con  $\sigma_{exc}\phi\tau \sim 10^{-4}$ ), diventa:

$$N^* \cong N_{act}\sigma_{exc}\phi\tau. \quad (5.6)$$

Sostituendo l'equazione (5.6) in (5.3) si ottiene:

$$I_{PL} \propto \frac{N_{act}\sigma_{exc}\phi\tau}{\tau_{rad}} \quad (5.7)$$

che, nel caso in cui  $\tau_{rad}$ ,  $\phi$  e  $\sigma_{exc}$  siano costanti, porta ad una proporzionalità diretta tra il numero di ioni erbio attivi e il rapporto  $I_{PL}/\tau$ :

$$\frac{I_{PL}}{\tau} \propto N_{act}. \quad (5.8)$$

La potenza del laser utilizzata durante le misure è stata mantenuta costante per cui risulta costante anche il flusso  $\phi$ . La sezione d'urto di eccitazione  $\sigma_{exc}$  è stata invece stimata da misure dei tempi di salita  $\tau_{on}$  (*risetime*) in funzione del flusso di fotoni  $\phi$ . Infatti, se un impulso laser di pompaggio viene applicato a  $t = 0$ , l'intensità di PL crescerà con la seguente legge:

$$I_{PL}(t) = I_{PL}(0) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{on}}}\right) \quad (5.9)$$

con  $\tau_{on}$  tempo di salita caratteristico, dato dalla seguente espressione:

$$\frac{1}{\tau_{on}} = \sigma_{exc}\phi + \frac{1}{\tau}. \quad (5.10)$$

Per verificare che la sezione d'urto non vari con il contenuto di Er e la temperatura di annealing, sono state stimate le sezioni d'urto di eccitazione dei campioni Er8.2-850 e Er2.5-200. In Figura 5.21 sono riportati il reciproco del tempo di salita  $\tau_{on}$  in funzione del flusso di fotoni per i due campioni.

La pendenza delle linee di fit nei grafici, in accordo con l'equazione 5.10, corrisponde alla sezione d'urto di eccitazione  $\sigma_{exc}$  e vale  $3 \times 10^{-19}$  cm<sup>2</sup> per il campione Er8.2-850 e  $2 \times 10^{-19}$  cm<sup>2</sup> per il campione Er2.5-200. L'intercetta della linea di fit con l'asse verticale corrisponde invece al tempo di vita  $\tau$  dello ione Er<sup>3+</sup> nei due sistemi e risulta pari a 8 ms e 6.8 ms per i campioni Er8.2-850 e Er2.5-200 rispettivamente, in accordo con i tempi di vita misurati a 1535 nm (Figura 5.20). L'incertezza finale nella determinazione delle sezioni d'urto è dell'ordine del 20-30%.

Si nota come i valori di  $\sigma_{exc}$  calcolati siano in accordo con quanto riportato da Trave et al. [183] e due ordini di grandezza superiori rispetto al valore riportato in letteratura dell'ordine di  $10^{-21}$  cm<sup>2</sup> [2, 62, 63, 182, 184].

Avendo stimato una sezione d'urto di eccitazione dello stesso ordine di grandezza per due campioni a concentrazioni di Er e trattamenti termici molto diversi, risulta sensato considerare la  $\sigma_{exc}$  costante per tutti i campioni, potendo così utilizzare la figura di merito

## 5. Risultati e discussione

decritta dall'equazione 5.8.

In Figura 5.22 si riporta la figura di merito  $I_{PL}/\tau$  normalizzata alla dose di erbio nei film (calcolata dai dati RBS) al variare della temperatura del trattamento termico per le diverse serie. Dalla figura si evidenziano due aspetti principali: (1) ancora una volta si distinguono due mondi, le serie Er4.5 e Er8.2 ad “alte concentrazioni” che presentano la ben nota zona di temperature ottimali tra circa 600 e 1000°C e le altre tre serie alle “basse concentrazioni” che, oltre alla zona conosciuta, mostrano anche una nuova zona di attivazione alle basse temperature al di sotto dei 300°C, (2) la serie intermedia Er2.5, che sembra possedere le caratteristiche di entrambi i mondi, risulta avere la frazione di erbi ottimale per l'attivazione del maggior numero di ioni Er.

### 5.6. Confronto CL-PL

Alla luce dei risultati ottenuti e considerando la nuova interpretazione proposta per la lettura degli andamenti di intensità di CL relativi ai centri difettivi della silice, introducendo l'influenza indotta dall'organizzazione a medio raggio ( $\sim 0.5-1.5$  nm) sulle transizioni dei centri di colore, è possibile interpretare i fenomeni fin qui descritti per gli ioni Er in silice da un nuovo punto di vista.

Infatti come osservato dal grafico a sinistra riportato in Figura 5.23, l'introduzione di ioni Er nella matrice di  $\text{SiO}_2$  sembra indurre la formazione di due “mondi”, separati dall'introduzione di una frazione atomica di erbio pari a  $\sim 400$  ppm (serie Er2.5), valore oltre il quale l'Er in aggiunta induce una diminuzione del grado di ordine a medio raggio provocando un disordine che, inoltre, impedisce la formazione di fasi metastabili alle basse temperature. Paragonando gli andamenti di intensità di CL dei centri luminosi relativi ai NBOHC e dei tempi di vita degli ioni Er al variare del trattamento di annealing per le diverse serie come mostrato in Figura 5.23, risulta evidente la somiglianza che vi è tra gli andamenti sia al variare della temperatura che del contenuto di erbio anche se riferiti a concetti completamente diversi. Tuttavia, nell'ottica dell'esistenza di ordine a medio raggio come ipotizzato, si potrebbe pensare che il campo locale generato da questi domini cristallini influenzi sia i centri di colore che le transizioni degli ioni Er.

Gli andamenti di PL e la figura di merito possono così essere spiegati alla stessa maniera in termini di stabilizzazione di domini locali a medio raggio con abito cristallino tipico dei polimorfi della silice in grado di influenzare le transizioni dello ione Er e, ad esempio, l'esistenza di una nuova zona di attivazione degli ioni Er alle basse concentrazioni sotto i 300°C, descritta precedentemente, potrebbe essere associata alla stabilizzazione a medio raggio di fasi metastabili di tridimite o cristobalite. Il motivo per cui a  $T \geq 900^\circ\text{C}$  l'efficienza quantica continua ad aumentare ma l'intensità di PL diminuisce potrebbe essere imputato alla formazione di cluster di erbio favorita alle alte temperature come riportato in letteratura [63, 163, 185]; la formazione di clusters riduce semplicemente il numero degli ioni Er otticamente attivi senza influenzare il loro tempo di vita. L'effetto risulta inoltre ancora

più marcato per  $T \geq 1000^\circ\text{C}$  alle quali è stata riportata la possibile formazione di silicati di erbio come  $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  e  $\text{Er}_2\text{SiO}_5$  [186] con il conseguente aumento della concentrazione locale di  $\text{Er}^{3+}$  e relativa possibilità di effetti di concentration quenching. L'evidente variazione dall'usuale forma degli spettri di CL per i campioni delle serie Er8.2 e Er4.5 a  $T \geq 1000^\circ\text{C}$ , fino ai  $1150^\circ\text{C}$  (Figura 5.11) può così essere spiegata con la formazione di queste nuove strutture a medio raggio. L'usuale forma spettrale mostrata alle alte T per i campioni delle serie Er0.1, Er1.0 e Er2.5 permette di ipotizzare inoltre che la formazione di questi silicati di Er sia favorita solamente al di sopra di un contenuto di Er pari a  $2.5 \times 10^{-15}$  Er/cm<sup>2</sup>. Il motivo per cui la serie Er2.5 risulta avere il massimo numero di erbi attivi nel range di temperature 600-1000°C può quindi essere spiegato dal fatto che una frazione di Er di  $\sim 400$  ppm risulta essere quella ottimale per avere un certo grado di cristallinità locale in cui gli ioni erbio si trovano nelle migliori condizioni per evitare perdite di segnale. In letteratura sono riportati valori di frazione di Er ottimali per il drogaggio di fibre ottiche dell'ordine delle centinaia di ppm [65] in accordo con quanto studiato. Un'ulteriore conferma del ruolo di soglia svolto da una frazione di Er pari a  $\sim 400$  ppm è data dalle variazioni spettrali evidenziate sulla spalla a circa 1550 nm dei segnali di PL (Figura 5.15). La serie Er2.5 si frappona infatti tra le serie alle "alte concentrazioni" il cui spettro di PL risulta influenzato in corrispondenza della spalla dagli effetti dovuti ai trattamenti di annealing e le "basse concentrazioni" per le quali l'influenza sull'organizzazione strutturale a medio raggio indotta dal trattamento termico sembra essere trascurabile.

Va ricordato inoltre che l'ipotesi riportata permette una spiegazione dei differenti andamenti di intensità di CL al variare del trattamento per le silici depositate a RT e a caldo altrimenti difficilmente interpretabili e come questo permetterebbe di spiegare perché gli ioni Er in silice depositata a RT non siano attivabili anche dopo il trattamento di annealing come riportato in letteratura [161, 163]. L'ipotesi di un'organizzazione locale a medio raggio di tipo cristallino darebbe spiegazione anche del perché la tecnica EXAFS, anche se vastamente utilizzata per lo studio di questi sistemi, ha dato risultati spesso discordanti, indagando la shell dei primi vicini e risultando così una tecnica inadatta a studiare l'influenza della matrice di silice su ioni di terre rare, data l'influenza da fenomeni che competono probabilmente a distanze maggiori alla prima shell (come già ipotizzato [163]).

## 5. Risultati e discussione

Figura 5.7.: Spettri di CL raccolti per le due serie di silice depositate a caldo  $\text{SiO}_2$  e a RT  $\text{SiO}_2$ RT a diverse temperature di trattamento termico post-deposizione.

Figura 5.8.: Trend dell'intensità di CL ai massimi delle tre bande della silice in funzione della temperatura di trattamento termico. Le curve sono solo una guida per gli occhi.

Figura 5.9.: Spettro CL del campione Er8.2-850 raccolto a 8 kV, con slitte a 0.1 mm e tempo di acquisizione di 90 s e assegnazione delle transizioni dell'Er.

Figura 5.10.: Spettro CL di un campione di silice dopata con Er con la relativa deconvoluzione e assegnazione delle bande.

Figura 5.11.: Spettri CL per i campioni delle serie Er0.1, Er2.5 e Er8.2 non trattati (AS) e trattati a diverse temperature.

Figura 5.12.: Trend dell'intensità CL ai massimi delle tre bande principali B, Y e R in funzione della temperatura e della concentrazione di Er.

Figura 5.13.: Trend dell'intensità di CL relativa al massimo della banda R per i centri NBOHCs in funzione della temperatura di trattamento termico e della concentrazione dell'Er in  $\text{SiO}_2$ .

Figura 5.14.: Spettro di eccitazione del campione Er8.2-850.

Figura 5.15.: Variazioni della forma spettrale lungo la spalla in funzione della temperatura di annealing per le singole serie a diverse concentrazioni.

Figura 5.16.: Variazioni della forma spettrale lungo la spalla in funzione della concentrazione di Er introdotta nella matrice per le singole temperature di annealing 700, 750, 850, 900 e 950°C.

Figura 5.17.: Spettri PL per i campioni trattati a 50, 100 e 200°C per le serie Er1.0 e Er2.5 a confronto con i campioni trattati a 850°C.

Figura 5.18.: Andamento dell'intensità di PL al variare del trattamento di annealing per le diverse serie di campioni. Le misure sono affette da un errore di circa il 5%.



Figura 5.19.: Curve di decadimento, in scala logaritmica, del segnale d'intensità normalizzato dei campioni Er8.2 al variare dei trattamenti termici (sinistra) e dei campioni trattati a 850°C al variare del contenuto di Er (destra) .

Figura 5.20.: Andamento dei tempi di vita in funzione del trattamento di attivazione degli ioni erbio per le diverse serie di campioni.

Figura 5.21.: Reciproco del tempo di salita  $\tau_{on}$  in funzione del flusso di fotoni per i campioni Er8.2-850 (sinistra) e Er2.5-200 (destra). La pendenza della linea di fit è la sezione d'urto di eccitazione per lo ione Er nei due campioni.

Figura 5.22.: Andamento della figura di merito ( $I_{PL}/\tau$ ) normalizzata alla dose di Er presente nei film depositati in funzione del trattamento di annealing.

Figura 5.23.: Andamenti di intensità di CL dei centri relativi alla banda rossa R (sinistra) e dei tempi di vita degli ioni  $Er^{3+}$  (destra) al variare della temperatura di annealing.



## Conclusioni

L'oggetto della seguente tesi è stato lo studio di catodoluminescenza (CL) di film sottili di  $\text{SiO}_2$  drogati con Er realizzati via RF-magnetron sputtering in combinazione con lo studio di fotoluminescenza (PL) e di RBS per investigare localmente la natura dei difetti della matrice e il comportamento della terra rara in relazione al suo intorno chimico.

Le principali conclusioni possono essere riassunte come segue:

- I film depositati sono stati analizzati morfologicamente per mezzo di un SEM, presentando una struttura porosa e mostrando una granulometria maggiore per i film di silice depositati a RT rispetto a quelli depositati a caldo, come previsto dalla teoria SZM sviluppata da Thornton per i film depositati via sputtering [115].
- L'ipotesi introdotta di una nuova interpretazione dei segnali d'intensità di CL in termini, non più solamente di quantità di centri difettivi, ma che considera anche l'influenza indotta sui centri luminescenti da un'organizzazione a medio raggio locale (come ipotizzata da diversi autori [170, 173–177]) ha permesso di spiegare sotto un nuovo punto di vista il comportamento del sistema  $\text{Er}:\text{SiO}_2$  in maniera consistente con quanto noto fino ad ora. Un confronto sugli andamenti di CL dei centri relativi alle diverse tipologie di difetti in silice depositata a caldo e a RT via RF-magnetron sputtering, è stata effettuata per la prima volta, mostrando un'adeguata sensibilità della banda R relativa ai NBOHCs alle variazioni indotte dalla possibile organizzazione a medio raggio ( $\sim 0.5\text{-}1.5$  nm) tipica dei polimorfi della silice. Come riportato da Pezzotti et al. [46], la presenza dei centri di colore relativi alla banda rossa risultano essere una caratteristica intrinseca anche della silice altamente pura, come quella sintetizzata in questa tesi, avvalorando l'ipotesi che essi possano svolgere un ruolo cruciale nello studio della silice amorfa. In accordo con quanto riportato da Boffelli et al. [166] risulta inoltre interessante osservare come tutti i campioni trattati termicamente a  $1200^\circ\text{C}$ , sia di silice depositata a caldo che a RT ma anche per tutte le serie dopate con erbio  $\text{Er}_x$  e di silice altamente pura commerciale, presentino

## 6. Conclusioni

spettri di CL uguali in forma e intensità, come risultato della variazione permanente nello stato chimico vetroso oltre la temperatura di transizione vetrosa.

- Le tecniche di CL e PL con cui è stata analizzata l'evoluzione del sistema Er:SiO<sub>2</sub> al variare del contenuto di erbio e della temperatura di annealing, hanno permesso d'individuare una seconda regione di temperature di annealing ( $T < 300^\circ\text{C}$ ) di attivazione degli ioni Er in silice mai riportata in letteratura e una frazione di Er pari a  $\sim 400$  ppm come limite massimo per l'attivazione degli ioni Er<sup>3+</sup> alle basse T e per la massima efficienza del sistema nella regione di temperature  $600^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ . Le variazioni nell'organizzazione a medio raggio proposte per la silice spiegherebbero inoltre gli andamenti osservati per la variazione della forma spettrale lungo la spalla.

Lo studio riportato mostra quindi una serie di risultati preliminari che potrebbero presentare un passo in avanti e un punto di partenza nella comprensione delle proprietà substrutturali della silice amorfa e dei meccanismi che governano il sistema Er:SiO<sub>2</sub> suggerendo una serie di ulteriori indagini:

- Analisi Raman per confermare quanto supposto sulla presenza dei polimorfi della silice cristallina a medio raggio come osservato in letteratura [176, 187].
- Studi cinetici di decadimento dei segnali di CL dei centri di colore per verificare la possibile influenza dell'organizzazione locale a medio raggio sulle transizioni dei centri stessi.
- EPR per verificare se la presenza di Er influenza il numero dei NBOHCs.
- Approfondimento della nuova zona di attivazione dello ione Er<sup>3+</sup> per le basse T e contenuto di Er  $\leq 400$  ppm ed esplorazione di nuove condizioni di sintesi per la sua ottimizzazione.
- Misure di PL all'He liquido per distinguere i livelli Stark in corrispondenza della spalla.
- Simulazioni per la comprensione della possibile influenza delle diverse fasi sui centri luminescenti relativi ai difetti della silice e sull'erbio.

## Notazione di Russel-Saunders

$$^{2S+1}L_J$$

I simboli di termine sono simboli alfanumerici utilizzati per identificare particolari stati energetici di atomi o molecole in forma contratta. I tre parametri da considerare per costruire un simbolo di termine sono: (1) il numero quantico di momento angolare orbitale  $L$ , (2) il fattore di molteplicità  $2S + 1$  e (3) il numero quantico di momento orbitale totale  $L$ .

Dalla configurazione elettronica di un atomo idrogenoide si possono derivare i numeri quantici  $l, s, j$  rispettivamente di momento angolare orbitale, momento angolare di spin e momento angolare totale e le corrispondenti proiezioni lungo l'asse  $z$   $m_l, m_s$  e  $m_j$ . Per tenere conto della presenza di più di un elettrone si devono considerare i contributi di ogni elettrone al momento angolare e il sistema viene descritto dai numeri quantici  $L, S, J$  e le rispettive proiezioni  $M_L, M_S$  e  $L_J$ .

$L$ , intero e non negativo, è dato dalle serie di Clebsch-Gordon:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|. \quad (\text{A.1})$$

Come per la convenzione utilizzata nell'assegnazione delle lettere  $s, p, d, \dots$ , degli orbitali atomici, ogni livello energetico è associato ad una lettera maiuscola come riportato in Tabella A.1.

L	0	1	2	3	4	5	6	...
Label	S	P	D	F	G	H	I	...

Tabella A.1.: Nomenclatura dei livelli energetici.

### A. Notazione di Russel-Saunders

$S$ , intero o semi-intero e non negativo, è anch'esso dato dalle serie di Clebsch-Gordon:

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|. \quad (\text{A.2})$$

In Tabella A.2 sono riportati i valori di molteplicità  $2S + 1$ .

$2S+1$	1	2	3	4	...
Molteplicità	singoletto	doppietto	tripletto	quadrupletto	...

Tabella A.2.: Molteplicità.

La determinazione di  $J$  è piuttosto complicata, ma può essere semplificata utilizzando l'*accoppiamento di Russell-Saunders*, approssimazione applicabile per accoppiamento spin-orbita debole. I valori permessi sono ancora una volta determinati dalle serie di Clebsch-Gordon:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|. \quad (\text{A.3})$$

Nel caso di elementi pesanti, a causa del forte accoppiamento spin-orbita e della diminuzione delle interazioni elettrostatiche, si deve considerare lo schema di *accoppiamento  $j - j$*  che consiste nel considerare ogni elettrone come una particella con momento angolare di intensità  $j$  e combinare i loro momenti per ottenere il momento  $J$ . Tuttavia tra i due approcci esiste una correlazione che permette di utilizzare la notazione di Russell-Saunders anche per atomi pesanti.

Le terre rare sono comunque un caso particolare, avendo interazione coulombiana e accoppiamento spin-orbita dello stesso ordine di grandezza. Questa considerazione porta al cosiddetto accoppiamento intermedio, che può essere derivato dallo schema di accoppiamento di Russell-Saunders, considerando che all'aumentare dell'accoppiamento spin-orbita, l'hamiltoniano che descrive lo stato energetico di un sistema multielettronico non commuta più con  $L$  e  $S$  [188].

# Appendice **B**

## Dettagli tecnici SEM-CL

### **Probe diameter-Probe current**

Come mostrato in [189], il diametro del probe, dipende da diversi fattori quali la probe current, il voltaggio di accelerazione utilizzato e il tipo di strumento. In Figura B.1 sono riportati gli andamenti della probe current in funzione del probe diameter per diverse tipologie di SEM, per voltaggi di accelerazione di 1 kV e 10 kV. Dato che nello svolgimento della seguente tesi è stato utilizzato uno Schottky, ed è stata mantenuta costante la probe current a 170 pA, dai grafici sono stati estrapolati i due estremi di diametro del probe per voltaggi di 1 e 10 kV, pari a circa 10 nm e 2 nm, rispettivamente. Per il voltaggio utilizzato di 5 kV si può così supporre che il probe diameter sia compreso tra i 5 e 10 nm massimo. Le simulazioni effettuate nel Capitolo 3 sono state svolte imponendo un raggio del probe di 5 nm.

Figura B.1.: Andamenti di probe current in funzione del diametro di probe per tre tipologie di SEM e voltaggi di accelerazione di 1 kV e 10 kV [189].

### **Sputter deposition di film di Pt su film per analisi di CL**

In Figura B.2 si riportano le curve di spessore del film depositato in funzione del tempo di deposizione.

Figura B.2.: Spessore del film depositato in funzione del tempo di deposizione.

Si noti come una deposizione di 100 s porti ad un film di Pt di spessore di circa 5-8 nm, come desiderato.





# Elenco delle figure

1.1.	Attenuazione di una fibra di silice misurata e limiti teorici dati dallo scattering di Rayleigh e dalle vibrazioni molecolari [10]. La regione tra 1450 e 1600 nm, nota come la 3 <sup>a</sup> finestra delle telecomunicazioni viene comunemente suddivisa in 3 principali bande di interesse: Short-band (banda-S; 1460-1530 nm), Centre-band (banda-C; 1530-1565 nm) e Long-band (banda-L; 1565-1625 nm) [13]. . . . .	2
1.2.	Rappresentazione schematica di un laser bulk convenzionale e un laser in guida d'onda a canale (sopra) e geometrie base per guide d'onda: (a) planar step index, (b) planar graded index, (c) rib channel e (d) diffused channel [8]. . . . .	3
1.3.	(a) Rappresentazione schematica di un interferometro di Mach-Zehnder (fase $\phi$ controllata applicando un voltaggio $V$ tra i contatti $p_1$ e $p_2$ ) in guida d'onda realizzato su un chip di silice su silicio. (b) Illustrazione della cross section di una guida d'onda sotto un riscaldatore resistivo. (c) Simulazione del profilo di intensità del singolo modo guidato in una guida d'onda di silice alla $\lambda$ di 780 nm [26]. . . . .	4
2.1.	Diagramma dei livelli energetici degli ioni lantanidi. . . . .	8
2.2.	Rappresentazione schematica dell'effetto di splitting sui livelli energetici causato dall'interazione spin-orbita e dal campo cristallino [60] (sinistra). Livelli energetici dell' $\text{Er}^{3+}$ libero e in una matrice solida [61] (destra). . . . .	9
2.3.	Spettro di assorbimento di un vetro a base di silice drogato con Er; i picchi delle bande a 380 nm e 520 nm valgono rispettivamente 1.5 e 1.0 [62]. . . . .	10
2.4.	Spettri di fotoluminescenza dello ione $\text{Er}^{3+}$ al variare della matrice vetrosa, la cui composizione è riportata nella tabella posta sopra [64]. . . . .	11
2.5.	Rappresentazione schematica delle varie interazioni $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$ : (a) resonant radiative energy transfer, (b) energy migration, (c) phonon assisted non-resonant energy transfer, (d) cross-relaxation, (e) co-operative upconversion, (f) excited state absorption. Le frecce piene rappresentano le transizioni radiative coinvolgenti assorbimento o emissione di un fotone, mentre le frecce tratteggiate rappresentano le transizioni non-radiative dovute a interazioni elettrostatiche, magnetostatiche o di scambio tra un donore D e un accettore A. . . . .	13

## Elenco delle figure

2.6.	Schema del processo di energy transfer tra gli ioni Yb e Er [74]. . . . .	14
2.7.	Effetto di diminuzione del guadagno ottico in funzione della potenza di pompaggio a causa dell'upconversion [78]. . . . .	15
2.8.	Rappresentazione schematica dei processi di pair-induced quenching e homogeneous up-conversion in vetro di silice drogata con Er [81]. . . . .	16
3.1.	Rappresentazione schematica dei meccanismi che portano a luminescenza per (a) ricombinazione da transizione diretta tra le bande (CL intrinseca), (b-e) ricombinazione per mezzo di livelli nel band gap (CL estrinseca) e (f) eccitazione e ricombinazione tra i livelli energetici dei difetti [36]. . . . .	18
3.2.	Schema della struttura del quarzo con i principali difetti intrinseci ed estrinseci [35].	19
3.3.	Illustrazione schematica dei difetti puntuali di Schottky e Frenkel per un cristallo ionico di formula MX [82]. . . . .	20
3.4.	Rappresentazione schematica dei processi che avvengono nell'interazione tra il fascio elettronico e un materiale. . . . .	22
3.5.	Curve di energy transfer in SiO <sub>2</sub> per elettroni a 2 e 15KeV, per le diverse teorie [88].	23
3.6.	Numero di coppie elettrone-lacuna prodotte da un elettrone incidente sul Si in funzione della profondità al variare dell'energia del fascio elettronico (10, 20, 30 e 40 KeV). . . . .	24
3.7.	Simulazioni MC per un campione di sola silice (sinistra) e un campione con il massimo contenuto di Er utilizzato in questa tesi (destra). . . . .	25
3.8.	Simulazioni MC per il campione di Er:SiO <sub>2</sub> con il massimo contenuto di erbio al variare dell'energia del fascio. . . . .	26
3.9.	Intensità del segnale di CL in funzione della profondità al variare dell'energia del fascio (sopra) e valori di profondità al massimo del segnale di CL in funzione dell'energia del fascio elettronico (sotto). . . . .	27
3.10.	Schema dell'apparato SEM-CL e zoom sulla geometria di raccolta del segnale. . .	28
3.11.	Diagramma di fase della silice e celle unitarie di alcuni polimorfi [97]. . . . .	29
3.12.	Rappresentazione schematica della trasformazione da ODC(I) a ODC(II) con i due possibili modelli per gli ODC(II): silicio con doppio legame (a) e vacanza di ossigeno non rilassata (b). . . . .	31
3.13.	Diagramma dei livelli energetici per le trasformazioni sui siti ODC(I) e ODC(II) [110]. La linea trattaggiata rappresenta meccanismi non-radiativi. . . . .	31
3.14.	(a) Formazione di NBOHC e centri E'. (b) Diagramma energetico per stati energetici di differenti NBOHC [111]. . . . .	32
3.15.	Radicale perossido (POR). . . . .	33
3.16.	Self-Trapped Exciton(STE). . . . .	33
4.1.	Curve di Paschen per diversi tipi di gas. . . . .	37
4.2.	Sputtering yield per SiO <sub>2</sub> utilizzando ioni argon a incidenza normale [114]. . . .	38
4.3.	Schema dei principali processi che avvengono durante la crescita di un film [116]. .	39

4.4.	Modello SZM per materiali depositati via sputtering [118]. I cerchi blu e rosso corrispondono alla microstruttura prevista dalla teoria per i campioni di silice depositata a RT (blu) e a caldo (rosso) preparati in questa tesi. . . . .	40
4.5.	Schema dell'apparato di RF-magnetron sputtering. . . . .	41
4.6.	Schematizzazione dell'apparato di misura RBS (a) e rappresentazione della geometria di scattering (b). . . . .	43
4.7.	Schema dell'apparato utilizzato per le misure di fotoluminescenza e per le curve di decadimento. . . . .	44
4.8.	Schema dell'apparato di fotoluminescenza utilizzato per la stima delle sezioni d'urto. . . . .	44
5.1.	Spettro RBS del campione Er8.2 con indicato gli spigoli dei segnali di backscattering relativi ai vari elementi. . . . .	47
5.2.	Concentrazione di erbio ( $\text{Er}/\text{cm}^3$ ) stimata da misure RBS in funzione della potenza applicata al target di erbia. La curva è una guida per gli occhi. . . . .	48
5.3.	Immagine SEM della morfologia di un film depositato e ingrandimento. . . . .	49
5.4.	Immagini SEM dei campioni $\text{SiO}_2\text{RT-1000}$ (sinistra) e $\text{SiO}_2\text{-1000}$ (destra) a differente granulometria. . . . .	50
5.5.	Confronto della morfologia dei campioni della serie $\text{SiO}_2$ non trattato (AS) e trattati a 1000, 1100 e 1200°C con immagini SEM. . . . .	51
5.6.	Spettro CL di un campione di sola silice con la relativa deconvoluzione e assegnazione delle bande. . . . .	52
5.7.	Spettri di CL raccolti per le due serie di silice depositate a caldo $\text{SiO}_2$ e a RT $\text{SiO}_2\text{RT}$ a diverse temperature di trattamento termico post-deposizione. . . . .	53
5.8.	Trend dell'intensità di CL ai massimi delle tre bande della silice in funzione della temperatura di trattamento termico. Le curve sono solo una guida per gli occhi. . . . .	54
5.9.	Spettro CL del campione Er8.2-850 raccolto a 8 kV, con slitte a 0.1 mm e tempo di acquisizione di 90 s e assegnazione delle transizioni dell'Er. . . . .	56
5.10.	Spettro CL di un campione di silice dopata con Er con la relativa deconvoluzione e assegnazione delle bande. . . . .	56
5.11.	Spettri CL per i campioni delle serie Er0.1, Er2.5 e Er8.2 non trattati (AS) e trattati a diverse temperature. . . . .	57
5.12.	Trend dell'intensità CL ai massimi delle tre bande principali B, Y e R in funzione della temperatura e della concentrazione di Er. . . . .	58
5.13.	Trend dell'intensità di CL relativa al massimo della banda R per i centri NBOHCs in funzione della temperatura di trattamento termico e della concentrazione dell'Er in $\text{SiO}_2$ . . . . .	59
5.14.	Spettro di eccitazione del campione Er8.2-850. . . . .	60
5.15.	Variazioni della forma spettrale lungo la spalla in funzione della temperatura di annealing per le singole serie a diverse concentrazioni. . . . .	61

## Elenco delle figure

5.16. Variazioni della forma spettrale lungo la spalla in funzione della concentrazione di Er introdotta nella matrice per le singole temperature di annealing 700, 750, 850, 900 e 950°C. . . . .	62
5.17. Spettri PL per i campioni trattati a 50, 100 e 200°C per le serie Er1.0 e Er2.5 a confronto con i campioni trattati a 850°C. . . . .	63
5.18. Andamento dell'intensità di PL al variare del trattamento di annealing per le diverse serie di campioni. Le misure sono affette da un errore di circa il 5%. . . . .	64
5.19. Curve di decadimento, in scala logaritmica, del segnale d'intensità normalizzato dei campioni Er8.2 al variare dei trattamenti termici (sinistra) e dei campioni trattati a 850°C al variare del contenuto di Er (destra) . . . . .	65
5.20. Andamento dei tempi di vita in funzione del trattamento di attivazione degli ioni erbio per le diverse serie di campioni. . . . .	66
5.21. Reciproco del tempo di salita $\tau_{on}$ in funzione del flusso di fotoni per i campioni Er8.2-850 (sinistra) e Er2.5-200 (destra). La pendenza della linea di fit è la sezione d'urto di eccitazione per lo ione Er nei due campioni. . . . .	67
5.22. Andamento della figura di merito ( $I_{PL}/\tau$ ) normalizzata alla dose di Er presente nei film depositati in funzione del trattamento di annealing. . . . .	68
5.23. Andamenti di intensità di CL dei centri relativi alla banda rossa R (sinistra) e dei tempi di vita degli ioni $Er^{3+}$ (destra) al variare della temperatura di annealing. . .	69
B.1. Andamenti di probe current in funzione del diametro di probe per tre tipologie di SEM e voltaggi di accelerazione di 1 kV e 10 kV [189]. . . . .	75
B.2. Spessore del film depositato in funzione del tempo di deposizione. . . . .	76

# Bibliografia

- [1] D. Hewak. *Processing and Application of Glass and Rare Earth-Doped Glasses for Optical Fibres*. INSPEC, 1998.
- [2] A. J. Kenyon. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. *Progress in Quantum Electronics*, 26:225–284, 2002.
- [3] A. Bellemare. Continuous-wave silica-based erbium-doped fibre lasers. *Progress in Quantum Electronics*, 27:211–266, 2003.
- [4] A. W. Najji, B. A. Hamida, X. S. Cheng, M. A. Mahdi, S. Harun, S. Khan, W. F. AL-Khateeb, A. A. Zaidan, B. B. Zaidan, and H. Ahmad. Review of Erbium-doped fiber amplifier. *International Journal of the Physical Sciences*, 6:4674–4689, 2011.
- [5] V. P. Gapontsev, S. M. Matitsin, A. A. Isineev, and V. B. Kravchenko. Erbium glass laser and their application. *Optics and laser technology*, 14(4):189–196, 1982.
- [6] T. Feuchter, E. K. Mwarania, J. Wang, L. Reekie, and J. S. Wilkinson. Erbium-Doped Ion-Exchanged Waveguide Lasers in BK-7 Glass. *IEEE photonics technology letters*, 4:542–544, 1992.
- [7] A. Yu and M. J. O’Mahony. Design and Modeling of Laser-Controlled Erbium-Doped Fiber Amplifiers. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 3:1013–1018, 1997.
- [8] E. Cantelar, D. Jaque, and G. Lifante. Waveguide lasers based on dielectric materials. *Optical Materials*, 34:555–571, 2012.
- [9] S. F. León-Luis, U. R. Rodríguez-Mendoza, P. Haro-González, I. R. Martí, and V. Lavín. Role of the host matrix on the thermal sensitivity of Er<sup>3+</sup> luminescence in optical temperature sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 174:176–186, 2012.
- [10] E. F. Schubert. Optical communication. In *Light Emitting Diodes, Second Edition*, chapter 22, pages 367–381. Cambridge University Press, 2006.

## Bibliografia

- [11] J. Hecht. *Understanding Fibre Optics, Forth Edition*. Prentice-Hall Upper Saddle River USA, 2002.
- [12] R.J. Mears, L. Reekie, I.M. Jauncey, and D.N. Payne. Low-noise erbium-doped fibre amplifier operating at 1.54  $\mu\text{m}$ . *Electronics Letters*, 23(19):1026–1028, 1987.
- [13] D. A. Simpson. *Spectroscopy of Thulium Doped Silica Glass*. PhD thesis, Victoria University, Australia, 2007.
- [14] E. Snitzer and E. Woodcock.  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  glass laser. *Applied Physics Letters*, 6:45–46, 1965.
- [15] C. Grivas. Optically pumped planar waveguide lasers, Part I: Fundamentals and fabrication techniques. *Progress in Quantum Electronics*, 35:159–239, 2011.
- [16] S. Tanzilli, A. Martin, F. Kaiser, M. P. De Micheli, O. Alibart, and D. B. Ostrowsky. On the genesis and evolution of integrated quantum optics. *Laser Photonics Rev*, 1:115–143, 2012.
- [17] J. L. O’Brien, A. Furusawa, and J. Vuckovic. Photonic quantum technologies. *Nature Photonics*, 3(12):687–695, 2009.
- [18] T. D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe, and J. L. O’Brien. Quantum computers. *Nature*, 464(7285):45–53, 2010.
- [19] E. Knill, R. Laflamme, and G. J. Milburn. A scheme for efficient quantum computation with linear optics. *Nature*, 409(6816):46–52, 2001.
- [20] P. Kok, W. J. Munro, K. Nemoto, T. C. Ralph, J. P. Dowling, and G. J. Milburn. Linear optical quantum computing with photonic qubits. *Reviews of Modern Physics*, 79(1):135–174, 2007.
- [21] L. Sansoni, F. Sciarrino, G. Vallone, P. Mataloni, A. Crespi, R. Ramponi, and R. Osellame. Polarization Entangled State Measurement on a Chip. *Physical Review Letters*, 105:200503, 2010.
- [22] M. Lobino and J. L. O’Brien. Quantum photonics: Entangled photons on a chip. *Nature*, 469(7328):43–44, 2011.
- [23] A. Crespi, R. Ramponi, R. Osellame, L. Sansoni, I. Bongioanni, F. Sciarrino, G. Vallone, and P. Mataloni. Integrated photonic quantum gates for polarization qubits. *Nature Communications*, 2(566):1–6, 2011.
- [24] Y. Fu, X. Hu, C. Lu, S. Yue, H. Yang, and Q. Gong. All-Optical Logic Gates Based on Nanoscale Plasmonic Slot Waveguides. *Nano Letters*, 12(11):5784–5790, 2012.

- [25] C. Polycarpou, K. N. Cassemiro, G. Venturi, A. Zavatta, and M. Bellini. Adaptive Detection of Arbitrarily Shaped Ultrashort Quantum Light States. *Physical Review Letters*, 109(5):053602, 2012.
- [26] J. C. F. Matthews, A. Politi, A. Stefanov, and J. L. O'Brien. Manipulation of multiphoton entanglement in waveguide quantum circuits. *Nature Photonics*, 3(6):346–350, 2009.
- [27] [http://www.dwavesys.com/en/dw\\_homepage.html](http://www.dwavesys.com/en/dw_homepage.html).
- [28] M. W. Johnson, M. H. S. Amin, S. Gildert, T. Lanting, F. Hamze, N. Dickson, R. Harris, A. J. Berkley, J. Johansson, P. Bunyk, E. M. Chapple, C. Enderud, J. P. Hilton, K. Karimi, E. Ladizinsky, N. Ladizinsky, T. Oh, I. Perminov, C. Rich, M. C. Thom, E. Tolkacheva, C. J. S. Truncik, S. Uchaikin, J. Wang, B. Wilson, and G. Rose. Quantum annealing with manufactured spins. *Nature*, 473(7346):194–198, 2011.
- [29] R. Harris, J. Johansson, A. J. Berkley, M. W. Johnson, T. Lanting, Siyuan Han, P. Bunyk, E. Ladizinsky, T. Oh, I. Perminov, E. Tolkacheva, S. Uchaikin, E. Chapple, C. Enderud, C. Rich, M. Thom, J. Wang, B. Wilson, and G. Rose. Experimental Demonstration of a Robust and Scalable Flux Qubit. *Physical Review B*, 81(13):134510, 2010.
- [30] A. Politi, M. J. Cryan, J. G. Rarity, S. Yu, and J. L. O'Brien. Silica-on-Silicon Waveguide Quantum Circuits. *Science*, 320(5876):646–649, 2008.
- [31] A. Politi, J. C. F. Matthews, and J. L. O'Brien. Shor's Quantum Factoring Algorithm on a Photonic Chip. *Science*, 325(5945):1221, 2009.
- [32] M. R. Krbetschek, J. Götze, A. Dietrich, and T. Trautmann. Spectral information from minerals relevant for luminescence dating. *Radiation Measurements*, 27(5-6):695–748, 1997.
- [33] A. Gucsik. *Cathodoluminescence and its Application in the Planetary Sciences*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [34] S. Boggs Jr and D. Krinsley. *Application of Cathodoluminescence Imaging to the Study of Sedimentary Rocks*. Cambridge University Press, 2006.
- [35] J. Götze, M. Plötze, and D. Habermann. Origin, spectral characteristics and practical applications of the cathodoluminescence (CL) of quartz - a review. *Mineralogy and Petrology*, 71:225–250, 2001.
- [36] R. Salh. Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review. In S. Basu, editor, *Crystalline Silicon - Properties and Uses*, chapter 8, pages 135–172. InTech, 2011.

## Bibliografia

- [37] L. Skuja. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 239(1-2):16–48, 1998.
- [38] A. N. Trukhin. Luminescence of localized states in silicon dioxide glass. A short review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(8-9):1931–1940, 2011.
- [39] H. J. Fan, F. Bertram, A. Dadgar, J. Christen, A. Krost, and M. Zacharias. Self-assembly of ZnO nanowires and the spatial resolved characterization of their luminescence. *Nanotechnology*, 15(11):1401, 2004.
- [40] N. Yamamoto. Cathodoluminescence of Nanomaterials. In K. D. Sattler, editor, *Handbook of Nanophysics*, chapter 21, pages 1–25. CRC Press, Boca Raton, 2011.
- [41] J. Götze, R. B. Heimann, H. Hildebrandt, and U. Gburek. Microstructural investigation into calcium phosphate biomaterials by spatially resolved cathodoluminescence. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 32(2):130–136, 2001.
- [42] G. Nichols. Applications of cathodoluminescence spectroscopy and imaging in the characterisation of pharmaceutical materials. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 45(1-2):19–42, 2012.
- [43] A. Leto, A. A. Porporati, W. Zhu, M. Green, and G. Pezzotti. High-resolution stress assessments of interconnect/dielectric electronic patterns using optically active point defects of silica glass as a stress sensor. *Journal of Applied Physics*, 101(9):093514, 2007.
- [44] A. Leto, M. C. Munisso, A. A. Porporati, W. Zhu, and G. Pezzotti. Stress Dependence of Paramagnetic Point Defects in Amorphous Silicon Oxide. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(17):3927–3934, 2008.
- [45] G. Pezzotti, A. Leto, and A. A. Porporati. Visualization of microscopic stress fields in silica glass in the scanning electron microscope. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116(1356):869–874, 2008.
- [46] G. Pezzotti and A. Leto. Contribution of Spatially and Spectrally Resolved Cathodoluminescence to Study Crack-Tip Phenomena in Silica Glass. *Physical Review Letters*, 103(17):175501, 2009.
- [47] A. Leto and G. Pezzotti. Cathodoluminescence study of off-stoichiometry and residual stresses in advanced dielectrics and related devices. *physica status solidi (a)*, 208(5):1119–1126, 2011.
- [48] G. Pezzotti. Spatially resolved Raman and cathodoluminescence probes in electronic materials: Basics and applications. *physica status solidi (a)*, 208(5):976–999, 2011.
- [49] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. *Applied Optics*, 2(7):675–686, 1963.



- [50] W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak. Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. II.  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , and  $\text{Ho}^{3+}$ . *Journal of Chemical Physics*, 49(10):4412–4423, 1968.
- [51] W. T. Carnall, H. Crosswhite, and H. M. Crosswhite. Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in  $\text{LaF}_3$ . Argonne National Laboratory, Argonne Illinois (USA), 1977.
- [52] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, and R. S. Rana. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal  $\text{LaF}_3$ . *Journal of Chemical Physics*, 90(7):3443–3457, 1989.
- [53] K. Ogasawara, S. Watanabe, Y. Sakai, H. Toyoshima, T. Ishii, M. G. Brik, and I. Tanaka. Calculations of Complete  $4f^n$  and  $4f^{n+1}5d^1$  Energy Level Schemes of Free Trivalent Rare-Earth Ions. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(5A):611–613, 2004.
- [54] K. Ogasawara, S. Watanabe, T. Ishii, M. G. Brik, H. Ikeno, and I. Tanaka. Optical spectra of trivalent lanthanides in  $\text{LiYF}_4$  crystal. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(2):412–418, 2005.
- [55] K. Ogasawara, S. Watanabe, T. Ishii, and M. G. Brik. Relativistic Calculations of Complete  $4f^n$  Energy Level Schemes of Free Trivalent Rare-Earth Ions. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(10):7488–7490, 2005.
- [56] L. Smentek. Theoretical description of the spectroscopic properties of rare earth ions in crystals. *Physics Reports*, 297(4):155–237, 1998.
- [57] B. R. Judd. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, 127:750, 1962.
- [58] G. S. Ofelt. Intensities of Crystal Spectra of Rare Earth Ions. *The Journal of Chemical Physics*, 37:511, 1962.
- [59] L. Smentek, B. G. Wybourne, and B. A. Hess Jr. Judd-Ofelt theory in a new light on its (almost) 40th anniversary. *Journal of Alloys and Compounds*, 323-324:645–648, 2001.
- [60] P. C. Becker, N. A. Olsson, and J. R. Simpson. *Erbium-Doped Fiber Amplifiers Fundamentals and Technology*. Academic Press, 1999.
- [61] A. Polman. Erbium as a probe of everything? *Physica B*, 300(1-4):78–90, 2001.
- [62] W. J. Miniscalco. Erbium-Doped Glasses for Fiber Amplifiers at 1500 nm. *Journal of lightwave technology*, 9(2):234–250, 1991.

## Bibliografia

- [63] A. Polman. Erbium implanted thin film photonic materials. *Applied physics reviews*, 82(1):1–39, 1997.
- [64] P. M. Peters and S. N. Houde-Walter. Local structure of  $\text{Er}^{3+}$  in multicomponent glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 239(1):162–169, 1998.
- [65] W. J. Miniscalco. Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses. In M. J. Digonnet, editor, *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Second Edition*, chapter 2, pages 17–112. Marcel Dekker, NY, 2001.
- [66] R. Reisfeld and C. K. Jorgensen. Excited state phenomena in vitreous materials. In Jr. K. A. Gschneidner and L. Eyring, editors, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 9*, chapter 58, pages 1–90. North Holland, Amsterdam, 1987.
- [67] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, and M. J. Weber. Multi-phonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses. *Physical review B*, 16(1):10–20, 1977.
- [68] F. Auzel. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chemical Reviews*, 104(1):139–173, 2004.
- [69] D. L. Dexter. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *The Journal of Chemical Physics*, 21(5):836–850, 1953.
- [70] D. L. Dexter and James H. Schulman. Theory of Concentration Quenching in Inorganic Phosphors. *The Journal of Chemical Physics*, 22(6):1063–1070, 1954.
- [71] Th. Forster. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation. *Discussion of the Faraday Society*, 27:7–17, 1959.
- [72] M. Inokuti and F. Hirayama. Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence. *The Journal of Chemical Physics*, 43(61):1978–1989, 1965.
- [73] F. E. Auzel. Materials and Devices with Using Double-Pumped Phosphor Energy Transfer. *Proceedings of the IEEE*, 61(6):758–786, 1973.
- [74] C. Strohhofer and A. Polman. Absorption and emission spectroscopy in  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  doped aluminum oxide waveguides. *Optical Materials*, 21(4):705–712, 2003.
- [75] Y. Yan, A. J. Faber, and H. de Waal. Luminescence quenching by OH groups in highly Er-doped phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 181(3):283–290, 1996.
- [76] T. Miyakawa and D. L. Dexter. Cooperative and Stepwise Excitation of Luminescence: Trivalent Rare-Earth Ions in  $\text{Yb}^{3+}$ -Sensitized Crystals. *Physical review B*, 1(1):70–80, 1970.

- [77] F. Auzel. Upconversion processes in coupled ion systems. *Journal of Luminescence*, 45(1-6):341–345, 1990.
- [78] G. N. van den Hoven, R. J. I. M. Koper, and A. Polman. Net optical gain at 1.53  $\mu\text{m}$  in Er-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  waveguides on silicon. *Applied Physics Letters*, 68(14):1886–1888, 1996.
- [79] E. Delevaque, T. Georges, M. Monerie, P. Lamouler, and J.-F. Bayon. Modeling of pair-induced quenching in erbium-doped silicate fibers. *IEEE Photon. Tech. Lett.*, 5:73–75, 1993.
- [80] P. G. Kik and A. Polman. Erbium doped optical waveguide amplifiers on silicon. *MRS Bulletin*, 23(4):48–54, 1998.
- [81] D. Boivin, T. Föhn, E. Burov, A. Pastouret, C. Gonnet, O. Cavani C. Collet, and S. Lempereur. Quenching investigation on New Erbium Doped Fibers using MCVD Nanoparticle Doping Process. *Proceedings of SPIE*, 7580:1–9, 2010.
- [82] R. J. D. Tilley. *Defects in Solids*. Wiley, 2008.
- [83] K. Nassau. *The Physics and Chemistry of Colour, Second Edition*. Wiley, 2001.
- [84] T. E. Everhart and P. H. Hoff. Determination of Kilovolt Electron Energy Dissipation vs Penetration Distance in Solid Materials. *Journal of Applied Physics*, 42(13):5837–5846, 1971.
- [85] T. S. Rao-Sahib and D. B. Wittry. X-ray continuum from thick elemental targets for 10-50-keV electrons. *Journal of Applied Physics*, 45(11):5060–5068, 1974.
- [86] K. Kanaya and S. Okayama. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 5(1):43–58, 1972.
- [87] H.-J. Fitting, H. Glaefke, and W. Wild. Electron penetration and energy transfer in solid targets. *physica status solidi (a)*, 43(1):185–190, 1977.
- [88] M. Goldberg, T. Barfels, and H.-J. Fitting. Cathodoluminescence depth analysis in  $\text{SiO}_2$ -Si-systems. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 361(6-7):560–561, 1998.
- [89] B. G. Yacobi and D. B. Holt. Cathodoluminescence scanning electron microscopy of semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 59(4):R1–R24, 1986.
- [90] C. A. Klein. Bandgap Dependence and Related Features of Radiation Ionization Energies in Semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 39(4):2029–2038, 1968.
- [91] C. Donolato. An analytical model of SEM and STEM charge collection images of dislocations in thin semiconductor layers: I. Minority carrier generation, diffusion, and collection. *physica status solidi (a)*, 65(2):649–658, 1981.

## Bibliografía

- [92] C. Donolato and P. Venturi. Influence of the Generation Distribution on the Calculated EBIC Contrast of Line Defects. *physica status solidi (a)*, 73(2):377–387, 1982.
- [93] H.-J. Fitting and J. Reinhardt. Monte-Carlo simulation of keV-electron scattering in solid targets. *physica status solidi (a)*, 88(1):245–259, 1985.
- [94] M. Toth and M. R. Phillips. Monte Carlo modeling of cathodoluminescence generation using electron energy loss curves. *Scanning*, 20(6):425–432, 1998.
- [95] H. Demers, N. Poirier-Demers, N. de Jonge, and D. Drouin. Three-Dimensional Electron Microscopy Simulation with the CASINO Monte Carlo Software. *Microscopy and Microanalysis*, 17(Supplement S2):612–613, 2011.
- [96] K. Glaser. *Computational studies of silica*. PhD thesis, University College London, 2011.
- [97] N. R. Keskar and J. R. Chelikowsky. Structural properties of nine silica polymorphs. *Physical Review B*, 46(1):1–13, 1992.
- [98] J. E. Shelby. *Introduction to Glass Science and Technology, Second Edition*. Royal Society of Chemistry, 2005.
- [99] K. Hübner and A. Lehmann. Chemical bond and related properties of SiO<sub>2</sub>. IV. Structure of amorphous SiO<sub>2</sub>. *physica status solidi (a)*, 46(2):451–457, 1978.
- [100] G. Herms and H. Steil. The pentagonal dodecahedral model of vitreous silica and its compatibility with diffraction experiments. *Kristall und Technik*, 15(8):879–884, 1980.
- [101] C. S. Marians and L. W. Hobbs. Local structure of silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 119(3):269–282, 1990.
- [102] H. Nishikawa. Structures and Properties of Amorphous Silicon Dioxide - Issues on the Reliability and Novel Application. In H. S. Nalwa, editor, *Silicon-Based Materials and Device, Vol. 2*, chapter 3, pages 93–122. Academic Press, 2001.
- [103] M. Tomozawa. Amorphous Silica. In H. S. Nalwa, editor, *Silicon-Based Materials and Device, Vol. 1*, chapter 3, pages 127–154. Academic Press, 2001.
- [104] D. L. Griscom. Trapped-electron centers in pure and doped glassy silica: A review and synthesis. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(8-9):1945–1962, 2011.
- [105] G. Pacchioni and G. Ieraño. Ab initio theory of optical transitions of point defects in SiO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 57:818–832, 1998.

- [106] G. Pacchioni, G. Ieraño, and A. M. Márquez. Optical Absorption and Nonradiative Decay Mechanism of  $E'$  Center in Silica. *Physical Review Letters.*, 81:377–380, 1998.
- [107] R. Tohmon, Y. Shimogaichi, H. Mizuno, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama. 2.7-eV luminescence in as-manufactured high-purity silica glass. *Physical Review Letters*, 62:1388–1391, 1989.
- [108] L. N. Skuja and W. Entzian. Cathodoluminescence of Intrinsic Defects in Glassy  $\text{SiO}_2$ , Thermal  $\text{SiO}_2$  Films, and  $\alpha$ -Quartz. *physica status solidi (a)*, 96(1):191–198, 1986.
- [109] H. Nishikawa, T. Shiroyama, R. Nakamura, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama. Photoluminescence from defect centers in high-purity silica glasses observed under 7.9-eV excitation. *Physical Review B*, 45:586–591, 1992.
- [110] H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, and Y. Ohki. Decay kinetics of the 4.4-eV photoluminescence associated with the two states of oxygen-deficient-type defect in amorphous  $\text{SiO}_2$ . *Physical Review Letters*, 72:2101–2104, 1994.
- [111] S. Munekuni, T. Yamanaka, Y. Shimogaichi, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama. Various types of nonbridging oxygen hole center in high-purity silica glass. *Journal of Applied Physics*, 68(3):1212–1217, 1990.
- [112] H.-J. Fitting, T. Barfels, A. N. Trukhin, and B. Schmidt. Cathodoluminescence of crystalline and amorphous  $\text{SiO}_2$  and  $\text{GeO}_2$ . *Journal of Non-Crystalline Solids*, 279(1):51–59, 2001.
- [113] Y. Yamamura and H. Tawara. Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 62(2):149–253, 1996.
- [114] M. P. Seah and T. S. Nunnery. Sputtering yields of compounds using argon ions. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(25):253001, 2010.
- [115] J. A. Thornton. The microstructure of sputter-deposited coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4(6):3059–3065, 1986.
- [116] Z. Cao. *Thin film growth. Physics, materials science and applications*. Woodhead Publishing, 2011.
- [117] D. M. Mattox. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Second edition*. Elsevier Ltd, Oxford, 2010.
- [118] J. A. Thornton. High Rate Thick Film Growth. *Annual Review of Materials Science*, 7(1):239–260, 1977.

## Bibliografia

- [119] S. Pelli, M. Bettinelli, M. Brenci, R. Calzolari, A. Chiasera, M. Ferrari, G. Nunzi Conti, A. Speghini, L. Zampedri, J. Zheng, and G.C. Righini. Erbium-doped silicate glasses for integrated optical amplifiers and lasers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345-346(0):372–376, 2004.
- [120] H. Portales, M. Mattarelli, M. Montagna, A. Chiasera, M. Ferrari, A. Martucci, P. Mazzoldi, S. Pelli, and G.C. Righini. Investigation of the role of silver on spectroscopic features of  $\text{Er}^{3+}$ -activated Ag-exchanged silicate and phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(21-23):1738–1742, 2005.
- [121] A. Podhorodecki, J. Misiewicz, J. Wojcik, E. Irving, and P. Mascher. 1.54  $\mu\text{m}$  room temperature emission from Er-doped Si nanocrystals deposited by ECR-PECVD. *Journal of Luminescence*, 121(2):230–232, 2006.
- [122] B. T. Stone and K. L. Bray. Fluorescence properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped sol-gel glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 197(2-3):136–144, 1996.
- [123] N. V. Gaponenko, A. V. Mudryi, O. V. Sergeev, V. E. Borisenko, E.A. Stepanova, A.S. Baran, A.I. Ratko, J.C. Pivin, and J.F. McGilp. Erbium luminescence in solgel derived oxide glass films. *Spectrochimica Acta Part A*, 54(13):2177–2182, 1998.
- [124] L. H. Slooff, M. J. A. Dood, A. van Blaaderen, and A. Polman. Effects of heat treatment and concentration on the luminescence properties of erbium-doped silica sol-gel films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 296(3):158–164, 2001.
- [125] Y. Li, H. Tang, S. Xiao, L. Xu, and W. Wang. Improvement of Fluorescence Lifetime from Er-Doped Sol-Gel Silica Glass by Dehydration in  $\text{CCl}_4$ . *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 30(1):29–33, 2004.
- [126] M. Fukushima, N. Managaki, M. Fujii, H. Yanagi, and S. Hayashi. Enhancement of 1,54- $\mu\text{m}$  emission from Er-doped sol-gel  $\text{SiO}_2$  films by Au nanoparticles doping. *Journal of Applied Physics*, 98:024316, 2005.
- [127] E. Cattaruzza, F. Gonella, G. Peruzzo, A. Quaranta, C. Sada, and E. Trave. Field-assisted ion diffusion in dielectric matrices:  $\text{Er}^{3+}$  in silicate glass. *Materials Science and Engineering B*, 146(1-3):163–166, 2008.
- [128] Z. Liu and S. P. Ringer. High-resolution TEM study of the Er distribution in Er-doped  $\text{SiO}_2$  films prepared by laser ablation. *Physica B*, 394(2):270–272, 2007.
- [129] S. Lanzerstorfer, J. D. Pedarnig, R. A. Gunasekaran, D. Bäuerle, and W. Jantsch. 1.54  $\mu\text{m}$  Emission of pulsed-laser deposited Er-doped films on Si. *Journal of Luminescence*, 80(1):353–356, 1999.

- [130] G. W. Adeola, H. Rinnert, P. Miska, and M. Vergnat. Influence of the annealing temperature on the photoluminescence of Er-doped SiO thin films. *Journal of Applied Physics*, 102:053515, 2007.
- [131] G. W. Adeola, H. Rinnert, and M. Vergnat. Influence of oxygen content on the 1.54  $\mu\text{m}$  luminescence of Er-doped amorphous SiO<sub>x</sub> thin films. *Physica E*, 41(6):1059–1062, 2009.
- [132] A. Polman, D. C. Jacobson, P. C. Becker, R. C. Kistler, G.E Blonder, and J. M. Poate. 1.54  $\mu\text{m}$  room-temperature luminescence of MeV erbium-implanted silica glass. *Applied Physics Letters*, 57(26):2859–2861, 1990.
- [133] A. Polman, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, Ft. C. Kistler, and J. M. Poate. Optical doping of vwaveguide materials by MeV Er implantation. *Journal of Applied Physics*, 70(7):3778–3784, 1991.
- [134] A. Polman, D. C. Jacobson, A. Lidgard, and J. M. Poate. Photoluminescence and structural characterization of MeV erbium-implanted silica glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 59-60(2):1313–1316, 1991.
- [135] P. G. Kik and A. Polman. Exciton-erbium interactions in Si nanocrystal-doped SiO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 88(4):1992–1998, 2000.
- [136] P. G. Kik, M. L. Brongersma, and A. Polman. Strong exciton-erbium coupling in Si nanocrystal-doped SiO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 76(17):2325–2327, 2000.
- [137] P. G. Kik and A. Polman. Exciton-erbium energy transfer in Si nanocrystal-doped SiO<sub>2</sub>. *Materials Science and Engineering B*, 81(1):3–8, 2001.
- [138] G. Gu and T. Yu Y. Du and. Room temperature photoluminescence from erbium-doped silica thin films prepared by cosputtering. *Thin Solid Films*, 315(1-2):263–265, 1998.
- [139] L. R. Tessler and A. R. Zanatta. Erbium luminescence in a-Si:H. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 277-230(1):399–402, 1998.
- [140] F. C. Yuan, G. Z. Ran, Y. Chen, L. Dai, Y. P. Qiao, Z. C. Ma, W. H. Zong, and G. G. Qin. Room-temperature 1.54- $\mu\text{m}$  electroluminescence from Er-doped Si-rich SiO<sub>2</sub> films deposited on p-Si by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 409(2):194–197, 2002.
- [141] F. Gourbilleau, P. Choppinet, C. Dufour, M. Levalois, R. Madelon, J. Vicens, R. Rizk, and M. Prassas. Emission of Er- and Si-doped silicate glass films obtained by magnetron co-sputtering. *Materials Science and Engineering B*, 105(1-3):44–47, 2003.

## Bibliografia

- [142] F. Gourbilleau, P. Choppinet, C. Dufour, M. Levalois, R. Madelon, C. Sada, G. Battaglin, and R. Rizk. Er emission from Er-doped Si-rich silicon oxide layers synthesised by hydrogen reactive magnetron co-sputtering. *Physica E*, 16(3):341–346, 2003.
- [143] P. Singh, F. Gourbilleau, C. Dufour, M. Levalois, J. Vicens, R. Rizk, P. Pellegrino, C. Garcia, R. Ferré i Tomàs, and B. Garrido. Microstructure and emission properties of Si nanograins and Er-doped silica films obtained by reactive magnetron co-sputtering. *Materials Science and Engineering B*, 105(1-2):221–225, 2003.
- [144] M. Carrada, F. Gourbilleau, C. Dufour, M. Levalois, and R. Rizk. Influence of Er concentration on the emission properties of Er-doped Si-rich silica films obtained by reactive magnetron co-sputtering. *Optical Materials*, 27(5):915–919, 2005.
- [145] Liu-Fang Bian, C. G. Zhang, W. D. Chen, and C. C. Hsu. Local environment of  $\text{Er}^{3+}$  in Er-doped Si nanoclusters embedded in  $\text{SiO}_2$  films. *Applied Physics Letters*, 89(23):231927, 2006.
- [146] D. Biggemann, D. Mustafa, and L. R. Tessler. Photoluminescence of Er-doped silicon nanoparticles from sputtered  $\text{SiO}_x$  thin films. *Optical Materials*, 28(6-7):842–845, 2006.
- [147] B. Garrido, C. Garca, S.-Y. Seo, and P. Pellegrino. Excitable Er fraction and quenching phenomena in Er-doped  $\text{SiO}_2$  layers containing Si nanoclusters. *Physical Review B*, 76(24):245308, 2007.
- [148] K. Hijazi, R. Rizk, J. Cardin, L. Khomenkova, and F. Gourbilleau. Towards an optimum coupling between Er ions and Si-based sensitizers for integrated active photonics. *Journal of Applied Physics*, 106(2):024311, 2009.
- [149] K. Hijazi, L. Khomenkova, F. Gourbilleau, J. Cardin, and R. Rizk. Enhanced fraction of coupled Er in silicon-rich silicon oxide layers grown by magnetron co-sputtering. *Journal of Luminescence*, 129(12):1886–1889, 2009.
- [150] K. Hijazi, L. Khomenkova, J. Cardin, F. Gourbilleau, and R. Rizk. Structural and optical characteristics of Er-doped SRSO layers deposited by the confocal sputtering technique. *Physica E*, 41(6):1067–1070, 2009.
- [151] D. Navarro, A. Pitanti, N. Daldosso, F. Gourbilleau, R. Rizk, B. Garrido, and L. Pavesi. Energy transfer between amorphous Si nanoclusters and  $\text{Er}^{3+}$  ions in a  $\text{SiO}_2$  matrix. *Physical Review B*, 79(19):193312, 2009.
- [152] D. Navarro, Y. Lebour, O. Jambois, B. Garrido, A. Pitanti, N. Daldosso, L. Pavesi, J. Cardin, K. Hijazi, L. Khomenkova, F. Gourbilleau, and R. Rizk. Optically active  $\text{Er}^{3+}$  ions in  $\text{SiO}_2$  codoped with Si nanoclusters. *Journal of Applied Physics*, 106(9):093107, 2009.



- [153] D. Navarro, O. Jambois and F. Ferrarese Lupi, P. Pellegrino, B. Garrido, A. Pitanti, N. Prtljaga, N. Daldosso, and L. Pavesi. Si nanoclusters coupled to  $\text{Er}^{3+}$  ions in a  $\text{SiO}_2$  matrix for optical amplifiers. *Optical Materials*, 33(7):1086–1090, 2011.
- [154] S. Cueff, C. Labbé, J. Cardin, and R. Rizk. Impact of the annealing temperature on the optical performances of Er-doped Si-rich Silica systems. *Materials Science and Engineering*, 6(1):012021, 2009.
- [155] S. Cueff, C. Labbé, J. Cardin, Jean-Louis Doualan, L. Khomenkova, K. Hijazi, O. Jambois, B. Garrido, and R. Rizk. Efficient energy transfer from Si-nanoclusters to Er ions in silica induced by substrate heating during deposition. *Journal of Applied Physics*, 108(6):064302, 2010.
- [156] S. Cueff, C. Labbé, B. Dierre, F. Fabbri, T. Sekiguchi, X. Portier, and R. Rizk. Investigation of emitting centers in  $\text{SiO}_2$  codoped with silicon nanoclusters and  $\text{Er}^{3+}$  ions by cathodoluminescence technique. *Journal of Applied Physics*, 108(11):113504, 2010.
- [157] S. Cueff, C. Labbé, K. Watanabe, B. Dierre, T. Sekiguchi, and R. Rizk. Nature and role of various Si-based sensitizers for  $\text{Er}^{3+}$  ions in Silicon-rich silicon oxide thin films. *Advanced Materials Research*, 324:81–84, 2011.
- [158] S. Cueff, C. Labbé, O. Jambois, B. Garrido, X. Portier, and R. Rizk. Thickness-dependent optimization of  $\text{Er}^{3+}$  light emission from silicon-rich silicon oxide thin films. *Nanoscale Research Letters*, 6:395, 2011.
- [159] S. Cueff, C. Labbé, B. Dierre, J. Cardin, L. Khomenkova, F. Fabbri, T. Sekiguchi, and R. Rizk. Cathodoluminescence and photoluminescence comparative study of erbium-doped silicon-rich silicon oxide. *Journal of Nanophotonics*, 5(1):051504, 2011.
- [160] N. N. Ha, S. Cueff, K. Dohnalová, M. T. Trinh, C. Labbé, R. Rizk, I. N. Yassievich, and T. Gregorkiewicz. Photon cutting for excitation of  $\text{Er}^{3+}$  ions in  $\text{SiO}_2$  sensitized by Si quantum dots. *Physical Review B*, 4(24):241308, 2011.
- [161] E. Cattaruzza, G. Battaglin, F. Visentin, and E. Trave. Er-doped  $\text{SiO}_2$  films by rf magnetron co-sputtering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(18-21):1128–1131, 2009.
- [162] E. Cattaruzza, G. Battaglin, M. Muzio, P. Riello, and E. Trave. Er-doped dielectric films by radiofrequency magnetron co-sputtering. *Surface & Coatings Technology*, 204(12-13):2023–2027, 2010.
- [163] E. Cattaruzza, G. Battaglin, E. Trave, and F. Visentin. Photoluminescence optimization of Er-doped  $\text{SiO}_2$  films synthesized by radiofrequency magnetron sputtering with energetic treatments during and after deposition. *Thin Solid Films*, 519(16):5376–5382, 2011.

## Bibliografia

- [164] E. Cattaruzza, G. Battaglin, F. Visentin, E. Trave, G. Aquilanti, and G. Mariotto. Enhanced Photoluminescence at  $\lambda=1.54 \mu\text{m}$  in the Cu-Doped Er:SiO<sub>2</sub> System. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(39):21001–21011, 2012.
- [165] R. Parsons. Sputter deposition processes. In J. L. Vossen and W. Kern, editors, *Thin Film Processes II*, chapter II-4, pages 177–204. Academic Press Inc., San Diego, 1991.
- [166] M. Boffelli, M. Back, E. Cattaruzza, F. Gonella, E. Trave, A. Leto, A. Glisenti, and G. Pezzotti. Off-Stoichiometry Spectroscopic Investigation of Pure Amorphous Silica and N-Doped Silica Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, Just Accepted, 2013.
- [167] F. Gonella, G. Battaglin, E. Cattaruzza, E. Trave, A. Leto, and G. Pezzotti. Temperature-driven local rearrangement in the Er environment of Er-doped silica glass films prepared by rf-cosputtering deposition. *Thin Solid Films*, 520(14):4758–4761, 2012.
- [168] R. Brückner. Properties and structure of vitreous silica. I. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 5(2):123–175, 1970.
- [169] C. E. Jones and D. Embree. Correlations of the 4.77-4.28-eV luminescence band in silicon dioxide with the oxygen vacancy. *Journal of Applied Physics*, 47(12):5365–5371, 1976.
- [170] C. Z. Tan and J. Arndt. Temperature-dependent optical depolarization in glassy SiO<sub>2</sub>. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 242(2-3):149–153, 1998.
- [171] A. M. A. A. El-R. Shamekh, N. Tokuda, and T. Inokuma. Annealing Effects on Cathodoluminescence Properties of SiO<sub>x</sub> Films Deposited by Radio Frequency Sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(1):01BF04, 2011.
- [172] R. Salh, A. von Czarnowski and M. V. Zamoryanskaya, E. V. Kolesnikova, and H.-J. Fitting. Cathodoluminescence of SiO<sub>x</sub> under-stoichiometric silica layers. *physica status solidi (a)*, 203(8):2049–2057, 2006.
- [173] B. E. Warren and J. Bisce. The structure of silica glass by x-ray diffraction studies. *Journal of the American Ceramic Society*, 21(2):49–54, 1938.
- [174] R. L. Mozzi and B. E. Warren. The structure of vitreous silica. *Journal of Applied Crystallography*, 2(4):164–172, 1969.
- [175] P.H. Gaskell. Structure and properties of glasses - how far do we need to go? *ournal of Non-Crystalline Solids*, 222:1–12, 1997.
- [176] S. V. Sharma, J. F. Mammone, and M. F. Nicol. Raman investigation of ring configurations in vitreous silica. *Nature*, 292(5819):140–141, 1981.

- [177] Y. Ding, T. Nanba, Y. Miura, and A. Osaka. Wavelet structural analysis of silica glasses manufactured by different methods. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 222:50–58, 1997.
- [178] J. H. Koonert and J. Karle. Tridymite-like Structure in Silica Glass. *Nature Physical Science*, 236(67):92–94, 1972.
- [179] C. J. van Nieuwenburg. Investigations on the one-component system  $\text{SiO}_2$ . III<sup>rd</sup> communication: The stability regions of quartz, tridymite and cristobalite. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 48(4):402–405, 1929.
- [180] E. Cattaruzza, M. Back, G. Battaglin, P. Riello, and E. Trave. Er-doped alumina crystalline films deposited by radiofrequency magnetron co-sputtering. *Optical Materials*, 33(7):1135–1138, 2011.
- [181] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, and F. Priolo. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature*, 408(6811):440–444, 2000.
- [182] F. Enrichi and E. Borsella. A simple approach for upconversion determination using low excitation power: the photoluminescence analysis of an Er-doped aluminosilicate glass. *Materials Science and Engineering: B*, 105(1-3):20–24, 2003.
- [183] E. Trave, E. Cattaruzza, and P. Riello. Er and Cu codoped  $\text{SiO}_2$  films obtained by sputtering deposition: Enhancement of the rare earth emission at  $1.54 \mu\text{m}$  mediated by metal sensitizers. *Optical Materials*, In press, 2013.
- [184] L. W. Barnes, R. I. Laming, E. J. Tarbox, and P. R. Morkel. Absorption and emission cross section of  $\text{Er}^{3+}$  doped silica fibers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 27(4):1004–1010, 1991.
- [185] E. Talbot, R. Lardé, P. Pareige, L. Khomenkova, K. Hijazi, and F. Gourbilleau. Nanoscale evidence of erbium clustering in Er-doped silicon-rich silica. *Nanoscale Research Letters*, 8(1):39, 2013.
- [186] Y. Yin, K. Sun, W. J. Xu, G. Z. Ran, G. G. Qin, S. M. Wang, and C. Q. Wang.  $1.53 \mu\text{m}$  photo- and electroluminescence from  $\text{Er}^{3+}$  in erbium silicate. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(1):012204, 2009.
- [187] B. O. Mysen, L. W. Finger, D. Virgo, and F. A. Seifert. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses. *American Mineralogist*, 67(7-8):686–695, 1982.
- [188] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks/Cole, Cengage Learning (USA), 1976.
- [189] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Luman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. R. Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Kluwer Academic / Plenum Publisher, NY, Third Edition, 2003.



# Ringraziamenti