



**Universitatea Alexandru Ioan Cuza din Iași
Facultatea de Fizică**

Luminița HUȚUȘORU (căs. POPA)

REZUMAT

**STUDIUL UNOR STRATURI SUBȚIRI ȘI
NANOSTRUCTURI PENTRU APLICAȚII ORIENTATE
SPRE ELECTRONICĂ**

**Conducător științific
Prof. univ.dr. Felicia Dacia IACOMI**

Iași – 2023

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași,

Facultatea de Fizică

RECTORAT

Vă facem cunoscut că în data de 30 Septembrie 2023, orele 10.00, în sala L1, doamna Luminița Huțușoru (căs. Popa) va susține, în ședință publică, teza de doctorat intitulată

**„STUDIUL UNOR STRATURI SUBȚIRI ȘI NANOSTRUCTURI PENTRU
APLICAȚII ORIENTATE SPRE ELECTRONICĂ”**

în vederea obținerii titlului științific de doctor în domeniul fundamental Științe Exacte, domeniul Fizică.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

Președinte, **Prof. univ. dr. Diana MARDARE**, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Conducător științific, **Prof. univ. dr. Felicia IACOMI**, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Referent, **Assoc. Prof. dr. Daniel MORARU**, Universitatea Shizuoka, Japonia

Referent, **C. II dr. Daniel ȚÎMPU**, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

Referent, **Prof. univ. dr. habil. Silviu-Octavian GURLUI** Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Vă invităm să participați la ședința publică de susținere a tezei. Teza poate fi consultată la Biblioteca Facultății de Fizică.

MULȚUMIRI

Cu ocazia finalizării tezei de doctorat aduc alese mulțumiri coordonatorului științific, doamnei Prof. Univ. Dr. Emeritus Felicia Dacia Iacomî, pentru statornică îndrumare științifică, pentru răbdare, pentru timpul pe care mi l-a acordat și pentru încrederea și încurajările oferite în cele mai dificile momente.

Mulțumirile mele se îndreaptă și spre doamna prof. dr. habil. Emilia Dorina Creangă, domnul prof. univ. dr. habil. Liviu Leontie și domnul prof. univ. dr. habil. Silviu-Octavian GURLUI în calitate de membri ai comisiei de îndrumare, pentru sprijinul acordat pe parcursul cercetării.

Respectuoase mulțumiri aduc domnului Assoc. Prof. dr. Daniel Moraru și echipei de studenți a domniei sale din Institutului de Cercetare în Electronică din cadrul Departamentul de Electronică și Știința Materialelor al Universității Shizuoka Japonia. În acest colectiv am găsit înțelegere, bunăvoință și un mediu favorabil aprofundării deprinderilor de cercetare științifică prin inițierea în tainele tranzistorului fără joncțiune co-dopat și introducerea în etapele de preparare și caracterizare a tranzistorilor SET.

Recunoștința mea se îndreaptă și spre doamna Conf. Dr. Maria Ignat de la Facultatea de Chimie a Universității Alexandru Ioan Cuza, pentru sprijinul acordat în realizarea sintezelor pentru obținerea nanocompozitelor magnetice.

Mulțumesc mult colectivelor de cercetare de la Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași și de la Institutul de Cercetare și Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice din Cluj-Napoca pentru sprijinul acordat în investigarea probelor și pentru discuțiile fructuoase.

Sunt recunoscătoare familiei mele ce mi-a fost alături și m-a sprijinit necondiționat în acest demers.

CUPRINS

MULȚUMIRI	4
CUPRINS	5
INTRODUCERE	7
I STUDII RECENTE ASUPRA UNOR STRATURI SUBȚIRI DE SILICIU DOPAT ȘI CO-DOPAT ȘI A UNOR NANOSTRUCTURI PE BAZĂ DE MCM-41	8
1.1 Stadiul actual al cercetărilor privind straturile subțiri de siliciu dopat și co-dopat	8
1.1.1 StratURI subțiri de siliciu dopate și co-dopate	8
1.1.2 Efectul de tunelare cu un singur electron și blocada Coulomb în nano-tranzistorii cu canal de Si dopat	9
1.2 Stadiul actual al cercetărilor asupra unor nanostructuri compozite pe bază de MCM-41	11
1.2.1 Studii structurale ale MCM-41	11
1.2.2 Studii recente asupra nanostructurilor compozite magnetice pe bază de MCM-41	12
II METODE DE OBTINERE ȘI CARACTERIZARE A UNOR STRATURI SUBȚIRI PENTRU NANO-DISPOZITIVE ELECTRONICE ȘI A UNOR NANOSTRUCTURI COMPOZITE	13
2.1 Metode de obținere a straturilor subțiri și de fabricare a dispozitivelor electronice	13
2.1.1 Metode de depunere a straturilor subțiri	13
2.1.2 Metode de modificare a compoziției chimice a straturilor subțiri	14
2.1.3 Realizarea tranzistorior cu efect de câmp. Tehnologia MOSFET și SOI MOSFET	15
2.2 Metode de obținere a matricii mezoporose MCM-41 și a nanocompozitelor pe bază de MCM-41	16
2.2.1 Metode de sinteză a MCM-41	16
2.2.2 Metoda de sinteză a nanocompozitelor oxid/MCM-41	17
2.3 Metode de caracterizare a structurală și funcțională	17
2.3.1 Metode de caracterizare structurală	17
2.3.2 Metode de investigare a proprietăților funcționale	19

III	STUDIUL STRATURILOR SUBȚIRI DE SILICIU CO-DOPAT PENTRU NANO-TRANZISTORI FĂRĂ JONCȚIUNE	20
3.1	Realizarea structurii SOI-FET cu canal co-dopat	20
3.2	Studiul caracteristicilor electrice	22
3.2.1	Măsurători efectuate la temperatură joasă pentru diferite dimensiuni ale canalului	24
3.2.2	Semnături ale transportului 1D	25
3.2.3	Studiul dependenței de temperatură a caracteristicilor curenți-tensiune, rezistență-tensiune	26
3.2.4	Scalarea conductanței, determinarea exponentului α și a parametrului Luttinger	29
3.3	Caracterizarea structurală a SOI-FET-urilor	31
3.3.1	Studiul XRD	31
3.3.2	Studiul XPS	32
IV	STUDIUL UNOR STRUCTURI NANOCOMPOZITE PE BAZĂ DE MCM-41	34
4.1	Sinteza matricii mezoporoase MCM-41 și a nanocompozitelor Fe ₂ O ₃ /MCM-41 și CoFe ₂ O ₄ /MCM-41	34
4.1.1	Sinteza matricii mezoporoase MCM-41 asistată de ultrasunete	34
4.1.2	Sinteza nanocompozitelor Fe ₂ O ₃ /MCM-41 și CoFe ₂ O ₄ /MCM-41	34
4.2	Caracterizarea matricii mezoporoase MCM-41 și a nanocompozitelor Fe ₂ O ₃ /MCM-41 și CoFe ₂ O ₄ /MCM-41	35
4.2.1	Caracterizarea structurală și morfologică	35
4.2.2	Studiul izotermelor de adsorbție-desorbție și distribuția porilor	39
4.2.3	Studiul proprietăților magnetice cu metoda spectroscopiei de rezonanță paramagnetică electronică	41
	CONCLUZII	44
	ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ	45
	Bibliografie	47

INTRODUCERE

Teza de față este dedicată studiului efectului co-dopării asupra performanțelor tranzistorilor fără jonctiune, urmărind fenomenele de transport cu un singur electron și semnătura blocadei Coulomb pe de o parte și pe de altă parte, este dedicată dezvoltării de materiale nanocompozite poroase pe bază de MCM-41 pentru aplicații în electronică.

Teza este structurată în patru capitole urmate de concluzii și activitatea științifică. În primul capitol se prezintă rezultate recente asupra efectului de tunelare cu un singur electron și blocada Coulomb în nano-tranzistorii cu canal de Si dopat și stadiul actual al cercetărilor asupra unor nanostructuri compozite magnetice pe bază de MCM-41.

Al doilea capitol oferă o descriere succintă a metodelor de obținere a unor straturi subțiri, metodele de modificare a compoziției straturilor prin dopare, oxidare, precum și tehnologia de realizare a MOSFET-urilor. Sunt prezentate și metodele de sinteză a matricilor mezoporoase de tip MCM-41 și metoda impregnării umede pentru obținerea nano-compozitelor magnetice.

Al treilea capitol este dedicat studiului straturilor subțiri de siliciu co-dopat pentru nano-tranzistori fără jonctiune. Se prezintă tehnologia realizării structurilor SOI-FET cu canal co-dopat, proiectată în laboratorul Institutului de Cercetare pentru Electronică de la Universitatea din Shizuoka și rezultatele originale obținute în urma investigării caracteristicilor curent-tensiune și rezistență-tensiune, în funcție de temperatură. S-a studiat efectul dimensiunii canalului și a temperaturii asupra anomaliilor de la $V=0$ și s-au găsit semnături ale fenomenului SET, respectiv ale blocadei Coulomb.

Capitolul al treilea este dedicat rezultatelor originale obținute în urma sintezei asistate de ultrasunete a matricii mezoporoase MCM-41 și a sintezei nanocompozitelor $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ și $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$. Caracterizările efectuate cu ajutorul difracției de radiație X, SEM-EDX, izotermelor de adsorbție-desorbție a N_2 , și spectroscopie paramagnetică electronică au reliefat stabilitatea termică a nanocompozitelor și au arătat condițiile de tratament termic în care acestea au cea mai mare arie a suprafeței specifice.

Teza este rezultatul colaborării cu Universitatea Shizuoka din Hamamatsu, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași, Institutul Național de Cercetare și Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice și Moleculare din Cluj Napoca și Facultatea de Chimie a Universității Alexandru Ioan Cuza din Iași.

CAPITOLUL I

STUDII RECENTE ASUPRA UNOR STRATURI SUBȚIRI DE SILICIU DOPAT ȘI CO-DOPAT ȘI A UNOR NANOSTRUCTURI PE BAZĂ DE MCM-41

1.1. Stadiul actual al cercetărilor privind straturile subțiri de siliciu dopat și co-dopat

1.1.1. Straturi subțiri de siliciu dopate și co-dopate

Dispozitivele pe bază de straturi subțiri de siliciu sunt intens studiate ca urmare a aplicabilității lor în celulele solare și în tranzistorii MOSFET (tranzistor cu efect de câmp oxid metalic semiconductor).

Dopanții și defectele au o mare importanță în stabilirea proprietăților dispozitivelor semiconductoare și magnetice și deși s-au stabilit o serie de strategii, controlul lor rămâne încă o problemă critică.

Co-doparea constituie o strategie promițătoare ce poate fi utilizată efectiv pentru controlul populației de dopanți și a proprietăților electronice, putând crește solubilitatea dopanților și stabilitatea defectelor dorite. Co-doparea crește rata de activare prin scăderea energiei de ionizare a acceptorilor și donatorilor crescând mobilitatea purtătorilor de sarcină. Creșterea concentrației de dopanți este importantă în condiții de ne-echilibru de depunere a straturilor subțiri, determinând introducerea de noi specii chimice de co-dopanți.

Ariel G. Benvenuto și colab. au depus, pe substraturi de sticlă, straturi subțiri de siliciu policristalin co-dopate cu P și B folosind metoda depunerii chimice din fază de vapori (CVD) la presiune atmosferică [1].

La concentrații mici de bor s-a observat creșterea rezistivității stratului subțire, conductivitatea fiind de tip n, posibil datorită difuziei impurităților de la substrat în stratul de siliciu, sau datorită contaminării cu oxigen. Creșterea concentrației de bor conduce la obținerea unei conductivități electrice de tip p și la scăderea treptată a rezistivității [2].

Creșterea concentrației de bor a condus și la creșterea fracțiunii cristaline, borul acționând ca centru de nucleație, difractogramele evidențiind o orientare preferențială [9].

Doparea cu fosfor conduce la o conductivitate de tip n^+ , straturile subțiri fiind policristaline în condițiile de depunere cu metoda CVD la presiune

atmosferică, difractogramele neindicând nicio orientare preferențială. S-a concluzionat că, în cazul depunerii CVD la presiune joasă, la concentrații mari de fosfor, apare tendința de distrugere a orientării preferențiale [3].

Prin co-dopare cu B și P se pot obține straturi subțiri de tip n, straturi compensate, straturi ușor de tip p și straturi de tip p.

1.1.2. Efectul de tunelare cu un singur electron și blocada Coulomb în nano-tranzistorii cu canal de Si dopat

Doparea controlată a straturilor subțiri de siliciu a permis formarea de joncțiuni pn ca parte în proiectarea de dispozitive electronice precum tranzistorii npn sau pnp, diodele tunel sau diodele pn/pin.

Transferul de sarcină în lungul unei joncțiuni tunel este cuantificat în unități de sarcini electronice (tunelare cu un singur electron) și poate fi suprimat de interacțiunea Coulombiană (blocadă Coulomb). Acest fenomen stă la baza noului tip de dispozitive electronice denumite dispozitive cu tunelare cu un singur electron (SET).

Majoritatea proiectărilor tranzistorilor cu nanofire se bazează pe formarea de joncțiuni între contactele sursei puternic dopate și drenă și canalul unidimensional nedopat. Studiile teoretice și experimentale au arătat variații la scală atomică în profilul de dopare fapt ce a condus la o variabilitate puternică în comportarea tranzistorului. Necesitatea de a obține surse și drene ultra înguste a condus la constrângeri severe asupra tehnicilor de dopare.

În scopul de a depăși problemele legate de controlul profilului de dopare la nivel de nanoscală s-au proiectat tranzistorii fără joncțiune [4].

Tranzistorii fără joncțiune au devenit funcționali când s-a apelat la tehnologia siliciu pe izolator (SOI). Tranzistorii fără joncțiune necesită o dopare ridicată (mai mare de 10^{19} atomi cm^{-3}) pentru a asigura circulația unui curent ridicat și a minimiza rezistența de contact.

M. M. Mirza și colab. au dopat nanofirul de siliciu cu fosfor prin implantare, realizând o densitate de dopare de $9,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [16].

Dependența puternică a caracteristicii current-tensiune de diametrul canalului a sugerat o tranziție de dimensionalitate de la 1D la 3D a transportului electronic la trecerea de la un diametru de 8nm la unul de 24 nm.

Semnăturile transportului 1D murdar în care predomină transportul difuziv includ scalarea conductanței universale, blocada Coulomb, anomaliile tensiunii zero și conducția prin salt [5,6].

Studiul conductanței normalizate, în funcție de tensiunea de drenă și temperatură a evidențiat un dip simetric, centrat în jurul $V_D=0$, care se micșorează cu creșterea temperaturii. Studiile teoretice care au investigat tranziția de la transportul balistic la cel difuziv în conductorii cvasi-1D au atribuit apariția anomaliilor de la tensiunea egală cu zero interacțiunilor electron-electron, care în sistemele murdare conduc la o localizare slabă [7].

Scalarea conductanței universale în funcție de o scală de energie renormalizată la temperatură permite determinarea coeficientului de tensiune și a parametrului Luttinger. S-a observat că pentru tensiuni de poartă pozitive g se apropie de valoare 1 și conductorul devine metalic. Pentru valori negative ale tensiunii de poartă, g scade pe măsură ce densitatea de sarcină scade.

Mishenko și colab. au dezvoltat un model de lichid Luttinger multi-canal pentru nano-firele dezordonate, care produce o dependență de temperatură cu un exponent $n=0,5$. Acest model fitează datele experimentale ale dependenței de temperatură a conductanței.

În tranzistorii nanoscalari dopați cu concentrații mici s-a raportat că dopanții individuali, donori sau acceptori pot controla transportul de la temperaturi joase precum punctele cuantice (Fig.1.1.a și b) [8].

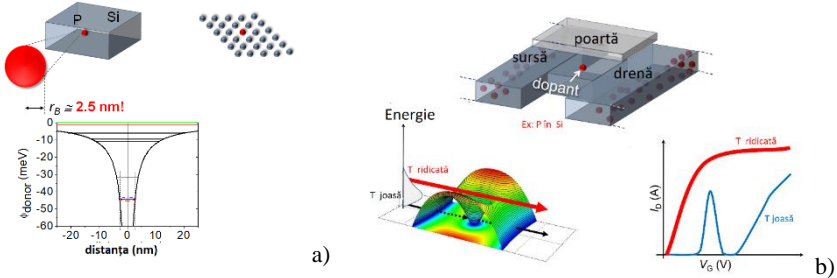


Fig.1.1. a) Compararea atomului dopant cu un punct cuantic (QD); b) semnătura mecanismului de transport cu un singur electron la temperaturi joase [8].

Pentru transportul electronic, un atom donator individual lucrează ca un QD format ca urmare a groapei de potențial Coulombiene când e ionizată pozitiv, la fel ca în cazul modelului atomului de hidrogen în primă aproximație. Însă datorită ecranării induse de matricea de Si înconjurătoare, nivelul energetic al stării fundamentale a donorilor este unul de suprafață (ex. 45 meV pentru P) (Fig.1.1. a și b). Aceasta înseamnă că barierele de tunelare în raport cu nivelul Fermi din sursă și drenă sunt joase și electronii pot fi termic activați peste barieră chiar la temperaturi sub temperatura camerei [8,9].

D. Moraru și colab. au studiat formarea unui QD la un nivel mai adânc în groapa de potențial, prin cuplarea câtorva atomi donori strâns localizați. Într-o groapă de potențial adâncă, energia nivelului stării fundamentale a unui QD format din câțiva donori este semnificativ mai joasă comparativ cu energia cazului unui singur donor (Fig.1.8.a)

Pentru realizarea de QDs formate dintr-un număr de donori, plasați în apropiere, este necesară realizarea dopării astfel încât valoarea concentrației dopanților să fie mai mare decât cea corespunzătoare tranziției metal-izolator ($N_D = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

1.2. Stadiul actual al cercetărilor asupra unor nanostructuri compozite pe bază de MCM-41

1.2.1. Studii structurale ale MCM-41

În anul 1990 cercetătorii de la Mobil Oil Corporation au sintetizat primele materiale silicice mezoporoase, cunoscute sub denumirea de familia M41S. Termenul M41S este folosit pentru a generaliza diferitele tipuri de MCM (Mobil Composition of Matter) sintetizate în condiții bazice în prezența surfactanților alkilamoniu și a sursei de siliciu și a căror dimensiune a porilor este cuprinsă în intervalul 3-10 nm (Fig.1.2) [10]

Cel mai cunoscut reprezentant al acestei clase este MCM-41 (structură hexagonală, grup de simetrie 6mm, sistem de canale unidirecționale cu dimensiune controlabilă) adesea propus ca model de adsorbant mezoporos, fiind materialul perfect pentru compararea rezultatelor experimentale cu cel teoretice din domeniul adsorbției [11].

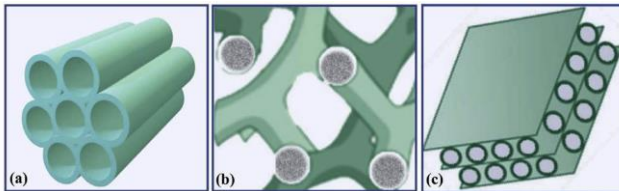


Fig. 1.2. Reprezentarea schematică a structurii: a) MCM-41; b) MCM-48; c) MCM-50 [10]

Materialele MCM-41 sunt alcătuite dintr-o carcasă de oxid de siliciu amorf cu un sistem de canale cilindrice ordonat, structura cvasi-cristalină fiind datorată aranjării ordonate a canalelor. MCM-41 are o arie a suprafeței ridicată, în

jur de $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ și un volum al porilor mai mare de $0,5 \text{ mlg}^{-1}$. Materialul prezintă o bună stabilitate termică, hidrotermală și hidrofobică [12].

MCM-41 poate fi sintetizat printr-o varietate de metode care diferă prin sursele de oxid de siliciu, surfactanți și condițiile experimentale (timp, temperatură, pH).

Materialul mezoporos poate fi caracterizat prin diferite tehnici: TEM, SEM, XRD, SAXS, adsorbție-desorbție de N_2 , FTIR.

1.2.2. Studii recente asupra nanostructurilor compozite magnetice pe bază de MCM-41

Particulele magnetice precum cele de oxid de fer (hematită, magnetită, maghemită) și cele de ferite (ferita de cobalt, ferita de nichel, ferita de zinc) ca urmare a faptului ca au o suprafață mare, nu sunt toxice și sunt ușor de preparat, au aplicații în diferite domenii precum îndepărtarea poluanților din apele reziduale, degradarea poluanților, cataliză, livrare țintită de medicamente, imobilizarea enzimelor, etc. [13].

Deoarece particulele magnetice sunt instabile în medii acide și bazice s-au aplicat straturi de stabilizare de oxid de siliciu, polimeri, surfactanți, carbon, etc.

Khalil și colab. au sintetizat nanocompozite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ cu o metodă directă ne-hidrotermală la temperatura camerei și au studiat efectul amestecului de bromură de cetiltrimetilamoniu, CTAB, cu bromură de dodeciltrimetilamoniu, DTAB, în timpul formării nanocompozitului (DTAB:CTAB=1 sau 2), asupra aspectelor fizice și chimice ale coloidului și interfeței. Ei au constatat că amestecul surfactanților îmbunătățește combustia iar îndepărtarea templatului conduce la o distribuție uniformă a nanoparticulelor (10%) în matricea MCM-41 și la o suprafață și porozitate mai mare [14].

Cara și colab. au preparat două seturi de matrici MCM-41 (MCM-41-N și MCM-41-M) cu același conținut în faza activă (10%) și au folosit o metoda de impregnare cu două soluții pentru formarea nanocompozitelor (Fe_MCM41_M , Fe_MCM41_N) [15].

Bardapurkar și colab. au studiat sinteza, proprietățile magnetice și spectrale ale nanoparticulelor de ferită de cobalt dispersate în matricea MCM-41. Ei au constatat că matricea mezoporoasă își menține structura cristalină, distribuția cationilor și poziția benzilor IR și au evidențiat că proprietățile magnetice sunt afectate semnificativ din cauza distanțelor inter-particule alterate și modificării dimensiunilor cristalitelor la dispersarea în matrice [16].

CAPITOLUL II

METODE DE OBȚINERE ȘI CARACTERIZARE A UNOR STRATURI SUBȚIRI PENTRU NANO-DISPOZITIVE ELECTRONICE ȘI A UNOR NANOSTRUCTURI COMPOZITE

2.1 Metode de obținere a straturilor subțiri și de fabricare a dispozitivelor electronice

2.1.1 Metode de depunere a straturilor subțiri

Spin coating

Metoda spin-coating constă în depunerea unui fluid vâscos pe un suport, urmată apoi de rotirea suportului cu o anumită frecvență și, în final, de efectuarea unui tratament termic asupra stratului depus. Această metodă este utilizată îndeosebi pentru a obține straturi uniforme, cu grosimi de ordinul micrometrilor/nanometrilor, cu o compoziție chimică controlată.

Parametrii implicați în procesul de obținere a straturilor subțiri sunt: volumul de soluție depus și densitatea acestuia, viteza finală de rotire, grosimea finală a stratului, vâscozitatea soluției, concentrația soluției, timpul de rotire și temperatura de uscare.

Evaporare termică în vid

Metoda de depunere prin evaporare termică rezistivă și condensare din fază de vapori este o metodă fizică de depunere a straturilor subțiri în vid, în care materialul ce trebuie depus este adus în stare de vapori, ca urmare a efectului încălzirii până la evaporare sau sublimare și recondensat pe un substrat care se află la o temperatură mult mai redusă decât a vaporilor. Această tehnică permite realizarea de straturi subțiri de înaltă puritate, este ușor de operat, implică un număr minim de parametri de proces și nu distruge prin radiație substratul. Mecanismul de condensare pe suporturi, a straturilor subțiri depuse, depinde de: temperatura suportului, natura suportului, planeitatea și gradul de curățire a acestuia, factori ce pot influența formarea stratului pe suportul de condensare.

Pulverizare catodică magnetron

Depunerea prin pulverizare este o metodă fizică de depunere din fază de vapori. În general metoda pulverizării este utilizată pentru prepararea straturilor subțiri semiconductoare, dielectrice sau metalice și are avantajul că permite

acoperirea unor suprafețe mari și o aderență ridicată, iar metoda magnetron contribuie la obținerea unei rate de depunere ridicate la o temperatură joasă și fără defecte.

Pulverizarea magnetron include pulverizarea magnetron în curent continuu (DC) și pulverizarea magnetron în curent alternativ de radiofrecvență (RF). Avantajul pulverizării magnetron RF este că nu necesită ținte conductive.

Depunere chimică din fază de vapori

În procesele CVD, reactanții rezultați din precursori migrează în poziții de pe suprafața substratului, unde are loc creșterea stratului subțire. Un sistem CVD include un sistem de alimentare cu vapori la presiune, un reactor CVD (pentru încălzirea substratului) și un sistem de evacuare a gazelor. Vaporii precursori depind de tipul de reacții și de materialele ce urmează a fi depuse și sunt circulați de un gaz reducător (H_2) sau un alt gaz dintr-o sursă ne-metalică (oxidant).

PECVD prezintă o modificare a sistemului CVD în care plasma este utilizată pentru creșterea descompunerii gazului reactiv sursă. În acest proces diferitele tipuri de ioni și radicali formați din reacțiile din plasmă difuzează spre substrat unde sunt promovate reacțiile chimice de suprafață ce conduc la formarea stratului subțire.

2.1.2 Metode de modificare a compoziției chimice a straturilor subțiri

Metoda de dopare prin difuzie termică

Procesul de dopare a straturilor subțiri constă în introducerea de atomi impuritate cu scopul de a controla structura de benzi și implicit proprietățile funcționale ale acestora.

Procesul de dopare se poate efectua fie în procesul de formare a stratului subțire, fie după depunerea stratului subțire.

În tehnologia de formare a dispozitivelor electronice se folosesc tehnici de dopare post depunere. Acestea pot fi de dopare prin difuzie termică sau dopare prin implantare ionică. Procesul de difuzie are loc în două etape. În prima etapă dopantul este introdus în strat iar în a doua etapă atomii de dopant difuzează în strat pentru a crea gradientul de concentrație necesar.

Metoda de dopare prin implantare ionică

Implantarea ionică este o metodă care lucrează la temperaturi apropiate de temperatura camerei, fiind compatibilă cu procesele convenționale de litografiere, permițând doparea pe suprafețe mici, difuzia laterală fiind neglijabilă.

În implantarea ionică atomii de dopant sunt ionizați, izolați și accelerați pentru a intra în suprafața stratului subțire.

Metoda de oxidare termică

Oxidarea termică poate fi efectuată la temperaturi de 1000 °C. Cuptoarele de oxidare constau dintr-un tub de cuarț cu diferite zone de încălzire, parcurs de gazul de oxidare, O₂.

Oxidarea termică poate fi uscată sau umedă. Oxidarea uscată are loc doar în prezența oxigenului, la temperaturi de 1000-1200 °C. Dacă se dorește un strat de oxid la suprafața probei mai subțire, oxidarea se poate efectua și la 800 °C.

În cazul oxidării umede oxigenul este trecut printr-un vas de barbotare cu apă încălzită la 95°C, astfel că în tubul de cuarț o să fie și vapori de apă. Procesul de oxidare se realizează la temperaturi de 900-1000°C.

2.1.3 Realizarea tranzistorior cu efect de câmp. Tehnologia MOSFET și SOI MOSFET

Un tranzistor este un dispozitiv electronic semiconductor pentru comutarea și amplificarea curentului electric. Curentul circulă prin două joncțiuni numite drenă și sursă, în timp ce a treia, numită poartă, este utilizată pentru control. Tranzistorii cu efect de câmp, FET, sunt cunoscuți ca tranzistori unipolari, și folosesc electronii și golurile pentru transportul curentului [17].

Un tranzistor este construit prin depunerea succesivă a straturilor subțiri componente.

Pentru construirea unui canal de tip n FET se parcurg 21 de etape prezentate în Fig. 2.1.

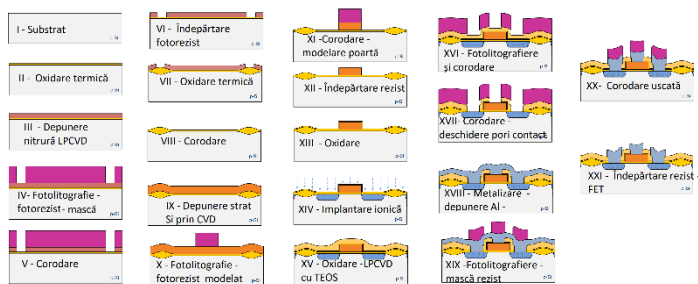


Fig.2.1. Etapele obținerii unui canal n pentru FET [17]

Dintre operațiile necesare de mare importanță este litografierea care oferă posibilitatea localizării pe placheta de siliciu a operațiilor de oxidare, dopare,

metalizare. Litografia cu fascicul de electroni (EBL) folosește un fascicul de electroni pentru a forma un circuit modelat pentru depunerea unui material (sau îndepărtarea lui) pe substrat, oferind o rezoluție a modelării mai mare decât litografia optică din cauza lungimii de undă mai mici (10-50 keV).

Tehnologia SOI-MOSFET parcurge unele etape similare cu cele din tehnologia MOS-FET cu excepția că utilizează în locul plachetelor de siliciu substraturi SOI.

2.2 Metode de obținere a matricii mezoporose MCM-41 și a nanocompozitelor pe bază de MCM-41

2.2.1 Metoda de sinteză a MCM-41

Sinteza hidrotermală

O metodă des utilizată de sinteză a matricii mezoporoase MCM-41 utilizează CTAB ca agent de formare (template) și TEOS ca material precursor pentru oxidul de siliciu [18].

În metoda hidrotermală se prepară un amestec conținând 0,35g NaOH, 30 ml apă distilată în care se dizolvă 1,01 g CTAB. Amestecului i se adaugă, picătură cu picătură, 5,78 g TEOS, sub agitație timp de 1h, la temperatura camerei. Amestecul omogen se cristalizează la o temperatură hidrotermală de 110 °C, timp de 96 de ore într-o autoclavă. Produsul solid obținut prin filtrare este spălat cu apă distilată pentru a îndepărta agentul de micro-suprafață. Materialul solid obținut la 40 °C este apoi uscat peste noapte și apoi se efectuează o calcinare la 550 °C timp de 6 ore pentru a elimina agentul de suprafață, obținându-se MCM-41 [19].

Sinteza sol-gel

În metoda sol gel, bromura de cetiltrimetilamoniu, CTAB se dizolvă în apă și se agită 30 min pentru obținerea unei soluții omogene și se ajustează pH-ul în domeniul 11-12, prin adaus de amoniac.

Sursa de oxid de siliciu, TEOS, se adaugă în soluție și se amestecă 8 h. Soluția rezultată se spală cu apă deionizată și se filtrează. Precipitatul alb obținut după filtrare este uscat la 120 °C peste noapte și apoi supus la o calcinare timp de 5h la 550 °C, cu o rată de încălzire de 1°C/min [20].

Procesul sol-gel poate fi considerat ca fiind alcătuit din două etape: hidroliza și reacțiile de condensare. Reacțiile hidrolitice produc o soluție de particule coloidale, care poate fi stimulată într-un larg domeniu pH, acid sau alcalin. [21].

2.2.2 Metoda de sinteză a nanocompozitelor oxid/MCM-41

Metoda impregnării umede

Metoda impregnării umede se aplică după sinteza materialului mezoporos MCM-41 prin una din metodele descrise anterior (sol-gel, hidrotermală, etc.) și constă în amestecul unei soluții a unei sări a metalului oxidului ce urmează a fi înglobat cu o soluție a matricii mezoporoase, urmat de procesele de agitare, filtrare, spălare, uscare și calcinare.

Dhal și colab. au propus pentru formarea oxidului de fier în MCM-41 procedura de impregnare umedă [32]. Pentru soluția de impregnare au dizolvat 0,05g FeSO₄ în 10 ml de apă distilată și au adăugat-o la o soluție formată din 0,5g MCM-41 în 10 ml alcool etanol. Amestecul s-a agitat timp de 3 ore pentru a asigura pătrunderea ionilor Fe²⁺ în canale. Materialul rezultat s-a filtrat, spălat cu etanol, uscat la temperatura camerei și apoi calcinat la 823 K timp de 4 h pentru formarea oxidului de fier. Concentrațiile soluțiilor, timpul de agitare, spălare și uscare, precum și temperatura și timpul tratamentului termic depind de natura sării folosite (sulfat, azotat, acetat), de concentrația dorită a fi obținută și natura oxidului rezultat. Etapele metodei trebuie să asigure îndepărtarea elementelor nedorite, respectiv formarea stoichiometrică a oxidului din canale.

2.3. Metode de caracterizare a structurală și funcțională

2.3.1 Metode de caracterizare structurală

Metoda difracției de radiație X, XRD

XRD oferă informații legate de fazele cristaline, structura cristalină, dimensiunea medie a cristalitelor, texturarea și tensionarea cristalină, pentru materiale cristaline, straturi subțiri policristaline, structuri multistrat sau nanomateriale [33-35].

Difracția de radiație X se bazează pe interferența constructivă a radiației X monocromatice cu proba cristalină.

În general, ca sursă de radiație X se folosește radiația CuK_α, λ=1.5406 Å. Condiția de interferență constructivă (relația lui Bragg) este îndeplinită atunci când:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.12)$$

unde d_{hkl} este distanța interplanară, θ este unghiul de împrăștiere a radiației X, hkl sunt indicii Miller ai planelor cristaline, iar n=1,2, 3, Reprezentarea intensității picurilor de difracție în funcție de valoarea 2θ formează ceea ce se numește o difractogramă.

Domeniul de înregistrare a unei difractograme depinde de natura probei. Pentru probele policristaline difractograma se înregistrează în domeniul $2\theta > 10^\circ$. Pentru probele cvasi-cristaline sau care prezintă o periodicitate a structurii de pori difractogramele se înregistrează la $2\theta < 10^\circ$.

Din pozițiile picurilor XRD, se pot determina parametrii celulei elementare.

Microscopia electronică de scanare (SEM)

Microscopul electronic de scanare, SEM, folosește un fascicul focalizat de electroni de înaltă energie pentru a genera o varietate de semnale la suprafața probelor solide.

Aceste semnale includ electroni secundari, SE (care produc imagini SEM), electroni retroîmprăștiați (BSE), radiație X caracteristică (utilizată pentru analiza chimică elementală), catodoluminescența -CL), electroni Auger și o radiație continuă.

Componentele principale ale unui microscop electronic de baleiaj sunt: tunul de electroni, lentile electrostatice sau magnetice utilizate pentru focalizarea electronilor, o cameră cu vid în care este plasată proba, un sistem de răcire și o serie de detectori care colectează semnalele emise de probă.

Electronii secundari, SE, sunt utilizați la producerea de imagini topografice, iar electronii retroîmprăștiați furnizează informații legate de variația compoziției probei.

Detectarea radiației X permite obținerea spectrului EDX care dă informații legate de compoziția chimică elementală a suprafeței.

Determinarea suprafeței specifice și a distribuției porilor cu metoda BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Metoda BET este utilizată pentru determinarea ariei specifice și a distribuției porilor în materialele solide. Metoda se bazează pe adsorbția fizică a unui gaz inert (N_2) pe suprafața probei.

Reprezentarea grafică a cantității de gaz adsorbită de probă funcție de presiunea relativă a gazului în condiții de temperatură constantă se numește izotermă de adsorbție. Există șase tipuri de izoterme de adsorbție, conform cu IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), în funcție de tipul materialului solid pe care are loc fenomenul.

Din izotermele de adsorbție-desorbție se pot determina aria suprafeței specifice, diametrul și volumul porilor.

2.3.2 Metode de investigare a proprietăților funcționale

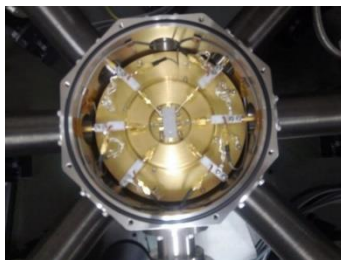
Măsurarea caracteristicilor curent-tensiune și rezistență-tensiune în funcție de temperatură

Investigarea caracteristicilor curent-tensiune ale unor dispozitive electrice în funcție de temperatură se poate realiza cu echipamentul Grail 10-305-LV-6H prezentat în Fig. 2.1.a.), cuplat cu un analizor al parametrilor electrici Agilent B1500A.

Echipamentul Grail 10-305-LV-6H conține o unitate de probă criogenică (Fig.2.2.b.) și un compresor cu He. Echipamentul permite efectuarea de măsurători în intervalul 5 K-300 K, timpul de răcire până la 5,5 K fiind de 150 min.



a)



b)

Fig.2.2. a) Echipamentul Grail 10-305-LV-6H; b) unitatea de probă criogenică [44].

Unitatea de probă criogenică, prezentată în Fig 2.2. b), este o cameră răcită și vidată în centrul căreia se așază cipul cu nanotranzistori. Capetele de sondă mobile pot măsura o suprafață cu aria de 10mm×10mm.

Studiul proprietăților magnetice prin EPR

Rezonanța paramagnetică electronică (EPR) este fenomenul fizic de absorbție rezonantă de unde electromagnetice de la o sursă de microunde de către o substanță paramagnetică în prezența unui câmp magnetic extern care ridică degenerarea nivelelor (energetice) electronice de spin ale probei analizate [48, 49].

Parametrii principali ai spectrelor EPR sunt: factorul g , mărimea absorbției, forma liniei de rezonanță, lărgimea liniei de rezonanță, ΔB și despicerile liniilor,

Factorul g permite aprecierea gradului de localizare a electronilor neîmperecheați ce provoacă absorbția EPR, și furnizează informații referitoare la simetria câmpurilor cristaline locale. Intensitatea integrală a liniei, permite să se determine numărul speciilor paramagnetice din proba studiată.

CAPITOLUL III

STUDIUL STRATURILOR SUBȚIRI DE SILICIU CO-DOPAT PENTRU NANO-TRANZISTORI FĂRĂ JONȚIUNE

3.1. Realizarea structurii SOI-FET cu canal co-dopat

Tranzistorii fără joncțiune necesită tehnici de fabricare relativ simple compatibile cu tehnologia CMOS și o cameră curată. Aceste condiții au fost îndeplinite la Institutul de Cercetare pentru Electronică de la Universitatea Shizuoka, Japonia.

Dispozitivele SOI-FET cu canal dopat și co-dopat cu una sau două porți, au fost proiectate și realizate în colectivul condus de Prof.Asoc. Daniel Moraru.

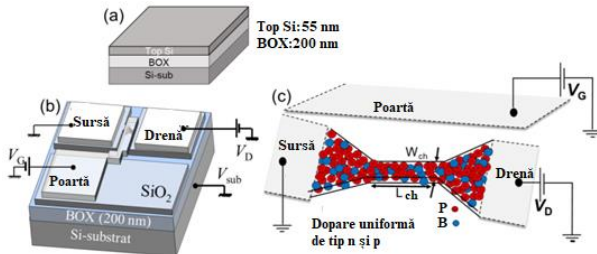


Fig.3.1.a) Structură SOI b) structura și alimentarea unui SOI-FET co-dopat: c) ilustrarea dopării cu canalului cu P și B [21].

Pentru realizarea structurilor SOI-FET s-a stabilit o concentrație donoare $N_D = 2,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ și una acceptoare de $N_A = 1,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, și o grosime a Si de top, $t_{\text{SOI}} = 18 \text{ nm}$. S-au ales pentru lungimea canalului L_{ch} valorile 100 -1000 nm, iar pentru lățimea canalului, W_{ch} valori cuprinse între 40 – 800 nm.

Fabricarea tranzistorilor pornește de la structura SOI ce prezintă un strat de oxid de siliciu îngropat (BOX) cu dimensiuni de 150-200 nm, care izolează Si de top de substrat (Fig. 3.1.a-c).

Pentru realizarea tranzistorului SOI-FET s-au parcurs 11 etape (Fig. 3.2.).

I. Tăiere suport SOI și curățare

După tăiere la dimensiuni $1 \times 1 \text{ cm}^2$, suporturile SOI rezultate se curăță cu soluție $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4=1:4$ amestecată cu $\text{HF}:\text{DIW}$ (apă deionizată) 1:20.

La finalul procesului de tăiere, s-au obținut 60 de probe, fiecare fiind marcată pe partea din spate cu ajutorul unui vârful de diamant (probe SOI eșantion,

probe pentru dopare cu fosfor, probe pentru dopare cu bor, probe pentru codopare fosfor și bor, probe pentru același tip de dopare, dar cu concentrații diferite de dopare, probe pentru cip cu tranzistori SOI-FET, probe pentru tranzistori fără joncțiune).

II. Subțiere strat Si de top

Se realizează o oxidare uscată la 1000 °C, timp de 60 min, pentru a forma un strat de oxid de aproximativ 10 nm, după care se corodează cu soluție de HF diluată timp de 2 min, procesul repetându-se de mai multe ori.

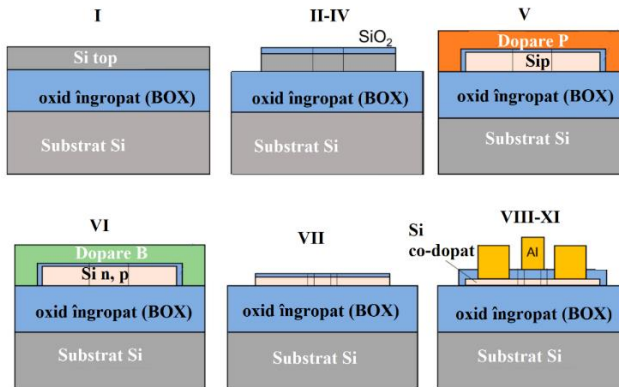


Fig.3.2. Schema de realizare a etapelor I -XI [22].

III. Modelare marcaj de aliniere

Se realizează pentru alinierea cu precizie a modelărilor cu fascicul de electroni din diferitele etape de modelare succesive (patterning).

IV. Modelare siliciu cu pad mare

Se aplică o oxidare uscată (1000°C, 27 min) și se trece la litografiere EB (curent $1,0 \times 10^{-10}$ A, timp de 0,1 μs), dezvoltare (MFCD26 la 23 °C timp de 40 s), corodare SiO₂ (BHF 119 s, SiO₂=2 nm) și corodare siliciu. Se realizează aceste operații pentru a realiza contactele cu electrozii metalici.

V. Dopare cu fosfor

Pentru a proteja structura SOI de dopare se depune un strat subțire de oxid de siliciu de 10-13 nm prin oxidare uscată. Pentru dopare cu fosfor se depune prin spin-coating sursa de dopare OCD-59230 (3000 rpm, 15 s) ce conține P₂O₃, apoi se realizează o difuzie termică în două etape: pre-depunere la 600 °C, 30 min în N₂ cu un debit de 1l/min urmată de difuzia dopantului în siliciu, la 860°C, 30 min în N₂ 1L/min .

VI. Dopare cu bor

Pentru a proteja structura SOI de doparea cu bor se folosesc măști de Si_3N_4 de 10-20 nm. Pentru doparea cu bor se depune un strat de dopant sursă PBF6M-10 prin spin-coating (3000 rpm, 30s) ce conține B_2O_3 , după care se realizează difuzia termică în două etape: pre-depunere la 600°C , 30 min în O_2 , 1,5 l/min urmată de difuzie în strat la 960°C , în N_2 , 1 L/min.

După dopare suprafețele sunt curățate cu soluții $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ (4:1), soluții diluate de HF, HF:DIW (1:20).

Modelare canal la nano-scală

Pentru nano-modelare (nano-patterning) se depune un strat de oxid și se depune un strat de rezist prin spin-coating. Se realizează procesul de litografie EB (curent $1,8 \times 10^{-11}\text{A}$, timp de $1\mu\text{s}$) urmat de dezvoltare (o-xilen, 22°C , 15s) pentru definirea modelării. Se aplică o corodare ionică reactivă pentru îndepărtarea stratului de siliciu nedorit (14 s) și îndepărtarea rezistului.

VII. Formarea stratului oxidic al porții

Stratul oxidic al porții se realizează prin oxidare uscată (O_2 , 800°C , 13 min) pentru a menține calitatea interfeței Si/SiO₂.

VIII. Formarea de goluri pentru contacte sursă și drenă

Se depune rezist - HMDS prin spin-coating, 3000 rpm, 60s și ZEP520-A, 2000 rpm, 60s. Se aplică procesul de expunere litografie EB: curent $2 \times 10^{-9}\text{A}$, $0,1\mu\text{s}$ urmat de dezvoltare: o-xilen, 22°C , 60s, IPA 40 s, corodare BHE 1s.

IX. Formarea electrodului de aluminiu prin lift-off

Se depune rezist prin spin-coating -HDMS cu 3000 rpm, 60s, după care se depune OEER 1000LB, 1500 rpm, 60s. Se aplică procesul de litografie EB (curent $3 \times 10^{-9}\text{A}$, $1\mu\text{s}$) cu dezvoltare OEER, 23°C , 50s, și spălare cu apă ultrapură 40s de 2 ori. Depunere lift-off Al-300 nm (prin evaporare termică în vid).

X. Tratament termic în hidrogen

Pentru pasivarea legăturilor libere se realizează un tratament termic în atmosferă de hidrogen. Se efectuează o încălzire la 380°C în flux N_2 , 5 min, urmată de expunere în atmosferă H_2 și N_2 (90%/10%) la 380°C 10 min.

În Fig.3.3 sunt prezentate schematic etapele de procesare pentru realizarea tranzistorului fără joncțiune cu canal co-dopat [2].

3.2. Studiul caracteristicilor electrice.

După realizarea etapelor descrise mai sus canalul format este investigat prin SEM. Din imaginea SEM s-a evaluat dimensiunea canalului (Fig.3.3.a, b). Grosimea canalului s-a măsurat prin elipsometrie.



Fig. 3.3. Imagini SEM ale canalelor tranzistorilor fără joncțiune pentru lățimi ale canalului de: a) 100 nm; b) 500 nm.

Pentru a înțelege transportul de sarcină prin intermediul clusterelor multiplu donoare, ce pot fi privite ca niște puncte cuantice (QDs), s-au studiat caracteristicile electrice ale SOI-FET-urilor înalt co-dopate în funcție de temperatură, în intervalul 8,3 K-300 K, în vid, utilizând echipamentul Grail 10-305-LV-6H cuplat cu un analizor al parametrilor electrice Agilent B1500A.

	A	B	C	D	E	F
1	A1	B1	C1	D1	E1	F1
2	A2	B2	C2	D2	E2	F2
3	A3	B3	C3	D3	E3	F3
4	A4	B4	C4	D4	E4	F4
5	A5	B5	C5	D5	E5	F5
6	A6	B6	C6	D6	E6	F6

a)

B6	W _{ch} (nm)			
	120	140	160	180
Număr porți /Lățimea porții	0/100	0/100	0/100	0/100
	1/100	1/100	1/100	1/100
	2/100	2/100	2/100	2/100
	2/300	2/300	2/300	2/300
	1/300	1/300	1/300	1/300
	0/300	0/300	0/300	0/300

b)

Fig. 3.4. a) Harta cipului măsurat; b) detaliu zona B6.

Pentru măsurătorile electrice s-a folosit un cip care are 6 rânduri cu câte 6 zone notate ca în Fig. 3.5.a. fiecare zonă având 24 de dispozitive.

Cipul ce urmează a fi investigat s-a introdus în camera criogenică și s-au fixat sondele de măsură pe electrozii dispozitivului ce urmează a fi măsurat.

Măsurătorile electrice pentru trasarea caracteristicilor curent-tensiune și rezistență-tensiune s-au efectuat pentru 48 de nano-tranzistori fără joncțiune, cu canal co-dopat, situați în zonele A6-F6 (Fig.3.4.a).

Detalii legate de zona de măsurare și tipul nanodispozitivelor în zona de măsurare sunt prezentate în Fig. 3.4.b).

Pentru măsurători s-au folosit doar contactele sursă și drenă, iar ca poartă s-a folosit substratul (back gate), care s-a legat la masă.

Din totalul dispozitivelor analizate, doar 30 au dat semnale cuantificabile în acest tip de măsurători.

3.2.1. Măsurători efectuate la temperatură joasă pentru diferite dimensiuni ale canalului

S-au măsurat caracteristicile curent de drenă-tensiune de drenă, $I_D = f(V_D)$, pentru tensiunea de poartă $V_G=0$ V, cu un nivel de zgomot de ordinul 10~100 fA. S-au efectuat măsurători pentru polarizarea directă și inversă, dând valori pentru tensiunea de drenă, V_D , în intervalul [-0,2 V; +0,2 V], cu trepte de 2 mV, notând cu I_D^+ curentul pe electrodul din dreapta și cu I_D^- curentul pe electrodul din stânga

S-au găsit dispozitive care aveau un caracter rezistiv, dar s-au găsit și dispozitive pentru care s-a putut observa o anomalie la o valoare zero a tensiunii de drenă (Fig. 3.5. a, b).

Gap-ul observat în caracteristicile curent-tensiune ale tranzistorilor fără joncțiune cu dimensiuni ale canalelor în domeniul 140-800 nm prezintă un interes deosebit deoarece poate fi corelat cu gap-ul Coulombian observat în dispozitivele SET (Fig.3.5.b, Fig.3.6. a și b; Fig.3.7 a și b).

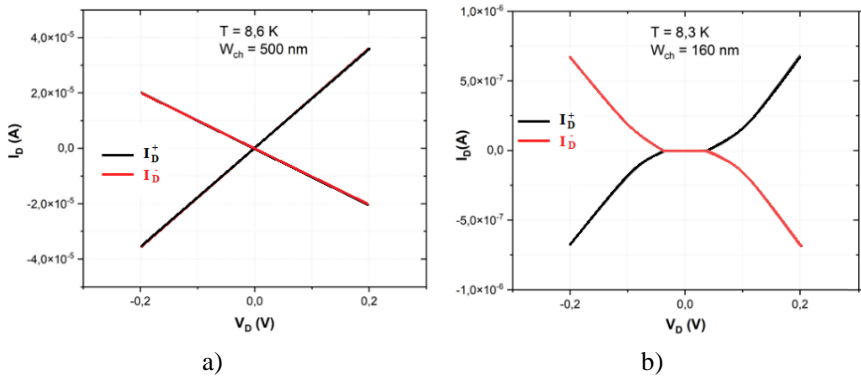


Fig.3.5. Caracteristici curent - tensiune cu caracter:a) rezistiv; b) cu anomalie la $V_D=0$ V

În Fig. 3.6. a)-d)) sunt prezentate caracteristicile curent-tensiune și rezistență-tensiune pentru diferite dimensiuni ale canalului [23-26]. Fiecare caracteristică s-a trasat de mai multe ori constatându-se reproductibilitatea măsurătorilor.

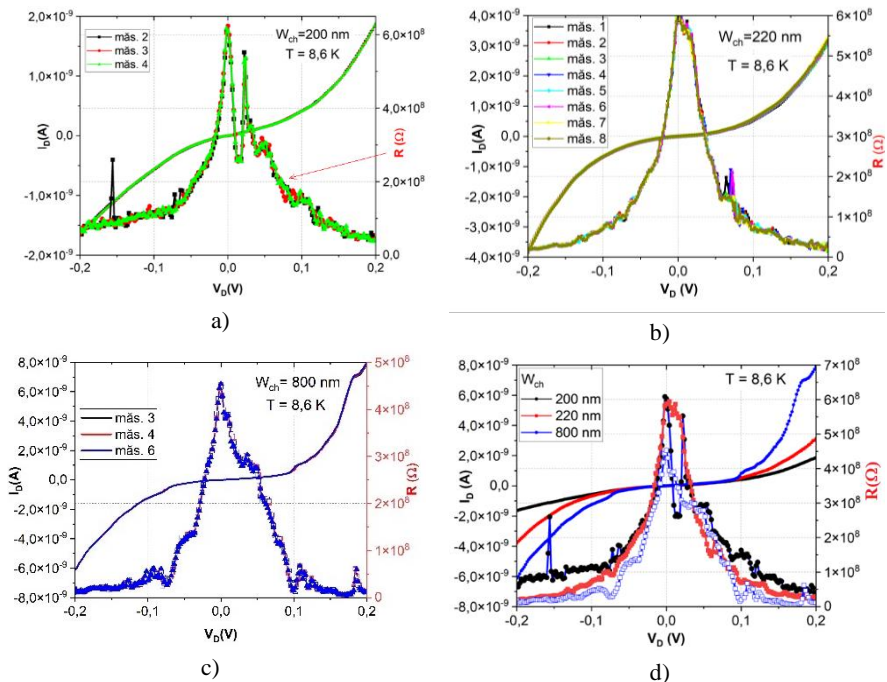


Fig. 3.6. Dependență caracteristicilor curent-tensiune și rezistență-tensiune de dimensiunile canalului: a) 200 nm; b) 220 nm; c) 800 nm; d) studiul efectului dimensiunii asupra caracteristicilor electrice.

Studiul dependenței caracteristicilor curent de drenă-tensiune de drenă de lățimea canalului, la temperatura de 8,6 K a evidențiat o creștere a intensității curentului de drenă cu creșterea lățimii canalului (Fig. 3.6.d).

3.2.2 Semnături ale transportului 1D

Un interes deosebit îl prezintă apariția picului rezistenței la valori ale tensiunii de drenă apropiate de 0V (Fig.3.6). Acest pic rezistiv poate fi comparat cu dipul conductanței observat de Mirza și colab. în tranzistorii fără joncțiune, cu canal de 8 nm, dopat intens cu fosfor [6,27].

Micșorarea rezistenței electrice o dată cu creșterea lățimii canalului conduce la ideea tranziției de la transportul 1D la transportul la unu 3D (Fig.3.7.a) [9].

Analizând dependența lărgimii picului rezistiv de lățimea canalului s-ar putea spune că există o dependență neliniară. Această dependență nu a fost menționată în literatură și necesită a fi investigată pe viitor pentru a găsi un model specific (Fig.3.7.b).

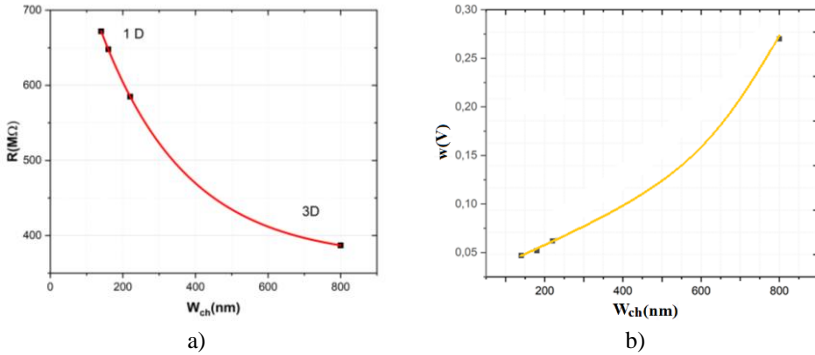


Fig.3.7. a) Dependența valorii picului rezistenței de dimensiunea canalului; b) dependența lărgimii picului rezistiv de dimensiunea canalului [28].

3.2.3. Studiul dependenței de temperatură a caracteristicilor curent-tensiune, rezistență-tensiune

S-au efectuat măsurători în funcție de temperatură pentru transistori fără joncțiune cu lățimi ale canalului de 180 nm, 500 nm și 800 nm.

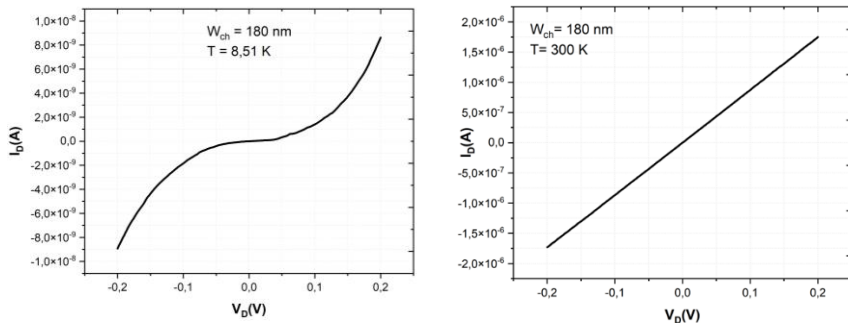


Fig.3.8. a) Semnătura gap-ului Coulombian la 100K; b) dispariția gap-ului Coulombian la 300 K.

Caracteristicile curent-tensiune înregistrate pentru $V_G = 0 \text{ V}$, au arătat că anomalia observată la temperaturi scăzute este încă vizibilă la 100 K (Fig. 3.8 a), pentru ca apoi să dispară la temperatura camerei, dispozitivul căpătând un comportament

asemănător unui rezistor (Fig.3.8. b). Anomalia de zero este semnătura blocadei Coulomb, observată de Mirza, precum și de alți autori [6,27].

După cum se observă din Fig.3.9 a și b, gap-ul Coulombian devine mai îngust cu creșterea lățimii canalului respectiv cu creșterea temperaturii.

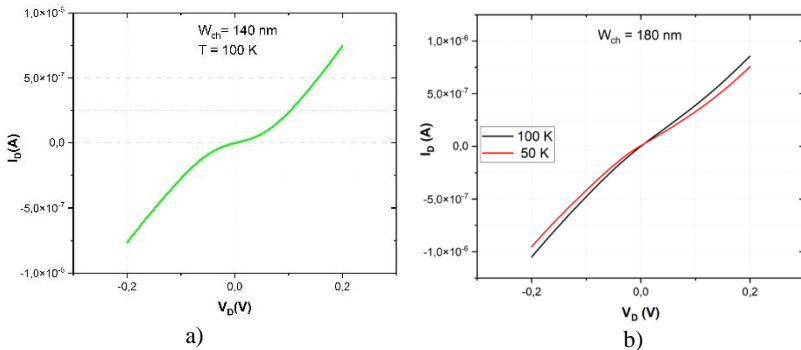


Fig.3.9 a) Semnătura blocadei Coulomb la 50K și la 100 K; b) Dispariția gap-ului Coulomb la 300 K.

Studiul dependenței de temperatură a picului rezistiv observat la temperaturi joase, atribuit blocadei Coulombiene, a evidențiat că acesta devine din ce în ce mai slab și mai larg, dispărând la temperatura camerei (Fig.3.10. a,b; Fig.3.11.a) .

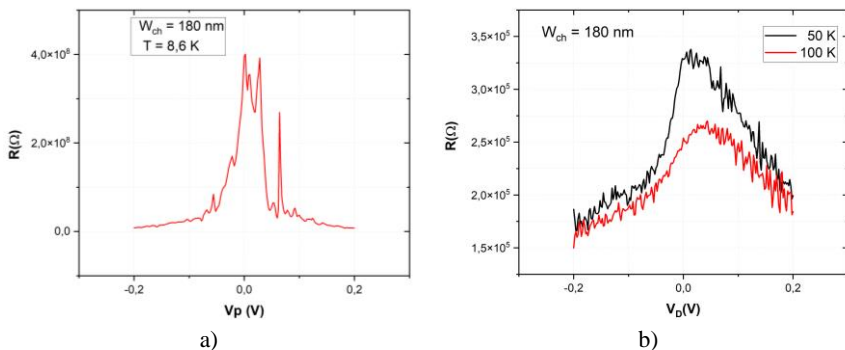


Fig.3.10. a) Pic rezistiv observat la 8.6 K; b) micșorarea intensității picului rezistenței cu creșterea temperaturii.

Reprezentarea grafică a dependenței picului rezistiv de temperatură arată scăderea bruscă a valorii rezistenței la 50K, continuând cu o scădere lentă până la temperatura camerei și o creștere a lărgimii picului rezistiv(Fig.3.11.b; Fig. 3.11.d).

În Fig.3.11.c sunt redate valorile obținute pentru valoarea rezistenței maxime și valoarea lărgimii picului rezistiv, măsurată la jumătatea valorii maxime. Scăderea bruscă a valorii rezistenței conduce iar la ideea tranziției de la un mecanism de conducție 1D la unul 3D la temperaturi sub 50 K. Această tranziție poate fi datorată corelării electron-electron puternice, ca urmare a fluctuațiilor puternice ale potențialului din cauza co-dopării.

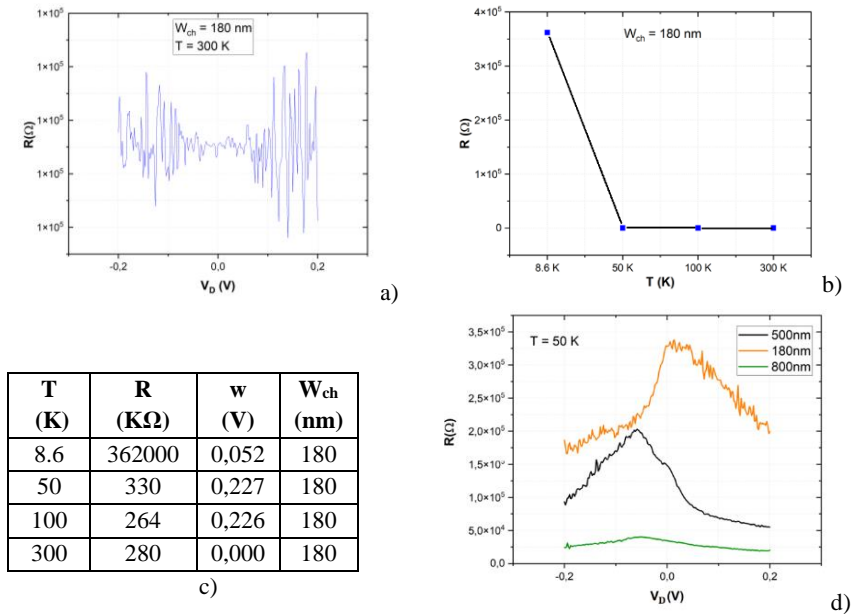


Fig.3.11. a) Dispariția picului rezistenței la temperatura camerei; b) micșorarea intensității picului rezistenței cu creșterea temperaturii; c) valorile maximului picului rezistenței și a lărgimii lui în funcție de temperatură, pentru canalul de 180 nm; d) dependența picului rezistiv de lățimea canalului la 50K.

Dependența de temperatură a picului rezistiv pentru dispozitivele cu canale mai late, de 500nm sau 800 nm arată o scădere mai rapidă a valorii maxime a picului rezistiv (Fig.3.11.d) însoțită de o deplasare spre valori negative ale tensiunii de drenă.

Aceste rezultate sunt prezentate pentru prima dată în literatură și prin urmare necesită efectuarea de studii mai aprofundate.

3.2.4. Scalarea conductanței, determinarea exponentului tensiunii α și a parametrului Luttinger

Pentru a putea compara mai bine rezultatele obținute de noi pentru tranzistorii fără joncțiune cu canal co-dopat cu cele obținute pentru tranzistorii fără joncțiune cu canal dopat cu un singur element, s-a determinat dip-ul conductanței universale pornind de la picul rezistiv. În Fig.3.12.a) este prezentat dip-ul conductanței, rezultat din picul rezistiv observat la 100 K, pentru dispozitivul cu lățimea canalului de 140 nm. Forma dependenței conductanței universale de tensiunea de drenă este asemănătoare dependențelor găsite de Mirza și colab. [27].

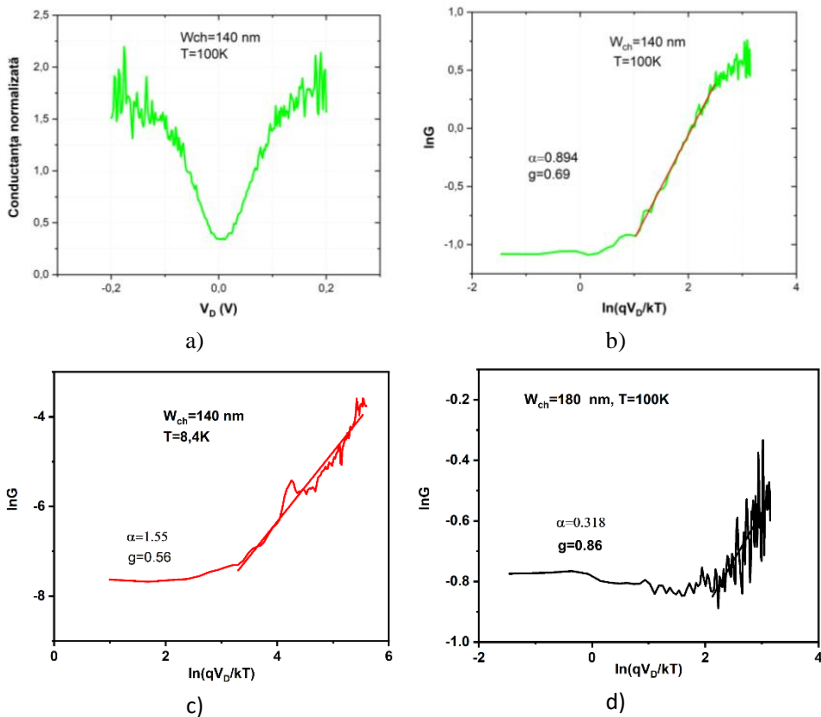


Fig.3.12. a) Conductanța normalizată în funcție de tensiunea de drenă, la 100 K, pentru un canal de 140 nm; b) și c) scalarea conductanței universale pentru un canal de 140 nm la 100 K și 8,4K; d) scalarea conductanței pentru un canal de 180 nm la 100 K.

Studiile teoretice efectuate pentru investigarea tranziției de la transportul balistic la cel de difuzie în conductorii cvasi-1D au atribuit anomalia tensiunii de zero interacțiunii electron-electron, care în sistemele murdare pot conduce la o localizare slabă [6,15]. Semnătura transportului 1D murdar, cu un transport difuziv predominant, include scalarea conductanței universale, gap-ul Coulombian, blocada Coulombiană și anomalia tensiunii de zero, iar în materialele foarte murdare conducția prin salt [6,29].

Reprezentarea logaritmului conductanței (normalizate la conductanța de la temperatura camerei) în funcție de logaritmul energiei normalizate la temperatură, $\ln G = f(\ln(qV_D/kT))$, pentru tensiunea de poartă zero, prezintă două regiuni distincte, una pentru $qV_D \ll kT$, unde conductanța este constantă și una $qV_D \gg kT$ unde conductanța are o dependență după o lege de putere. Conform cu Mirza și colab. din dependențele $\ln G = f(\ln(qV_D/kT))$, din panta drepte se determină exponentul tensiunii α , iar cu relațiile

$$\alpha = \frac{1}{g} - 2 \quad (3.1)$$

se poate determina parametrul Luttinger care definește tipul de transport din sistemele 1D (Fig.3.12.b-c).

Pentru fermionii care nu interacționează, $g=1$ și transportul electronic dă o conductanță Ohmică [29]. În Fig.3.12. b)-c) sunt prezentate scalările conductanței universale pentru canale de 140 nm și 180 nm la 8,4 K, respectiv 100 K.

Se poate observa că dacă α scade cu creșterea temperaturii, g are o creștere cu creșterea temperaturii, respectiv o creștere cu creșterea dimensiunii canalului. Valorile $g < 1$ sunt asociate cu transportul de lichid Luttinger 1D cu interacțiuni Coulombiene la mare distanță, conform cu Bockrath și colab. și Mirza și colab. [27, 30].

În urma studiului dependenței conductanței de temperatură am reprezentat grafic logaritmul conductanței în funcție de $(1/T)^n$, conform cu relația

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^n] \quad (3.2)$$

Încercând să comparăm rezultatele obținute de noi cu cele obținute de Mirza și colab. am fitat datele atât pentru $n=0,5$ și $n=0,6$ cât și pentru alte valori ale lui n ($n=1$, $n=1/4$) și am constatat că cea mai bună fitare se obține tot pentru $n = 0,6$ (Fig.3.13.a-b) așa cum au observat și Mirza și colab. [27].

Nu există teorii cu $n = 0,6$ care să explice dependența de temperatură observată experimental. Conform cu Mirza și colab. și Mischenko și colab. modelul lichidului Luttiger cu mai multe canale, dezvoltat pentru nanofirele dezordonate, ar fi modelul potrivit pentru a descrie mecanismul de conducție.

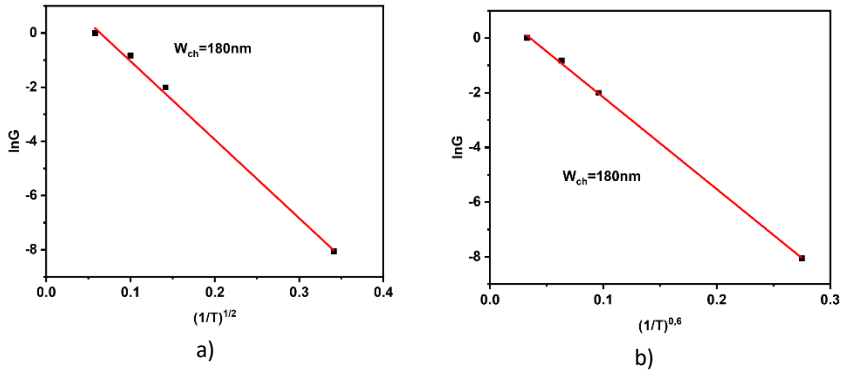


Fig.3.13. Dependența conductanței de temperatură pentru un canal de 180 nm: a) $\ln G = f(T^{-0.5})$ b) $\ln G = f(T^{-0.6})$.

Din observațiile noastre se poate spune că am evidențiat mecanismul 1D din scalarea conductanței până la temperaturi de 100 K și că este necesar un studiu mai aprofundat pentru a clarifica mecanismele de conducție care se manifestă în canalele tranzistorilor fără joncțiune cu canal co-dopat, fiind necesare informații mai detaliate despre temperatura la care are loc tranziția de la transportul 1D de la temperaturi joase la cel 3D de la temperaturi situate peste 100 K.

3.3. Caracterizarea structurală a SOI-FET-urilor

3.3.1. Studiul XRD

S-au investigat cu ajutorul difracției de radiație X o serie de tranzistori SOI-FET cu canal dopat fie cu fosfor, fie cu bor și s-au comparat cu structura SOI, pentru a putea observa modificările structurale impuse de dopanți (Shimadzu LabX XRD-6000, radiație $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

În Fig.3.14.a) sunt prezentate difractogramele caracteristice a doi tranzistori cu canal puternic dopat cu un singur element, notați cu T18-P (SOI-Si-P) și T47-B (SOI-Si-B), în comparație cu difractograma structurii SOI utilizată pentru realizarea lor.

Difractogramele indică o structură cubică cu volum centrat, grup de simetrie Ia3 (PDF:72-1088), cu planul cristalin (422) orientat paralel cu suprafața.

Se observă că doparea cu P, respectiv cu B determină o deplasare spre unghiuri 2θ mai mari, respectiv determină o micșorare a parametrului celulei elementare de la valoarea $a = 0,6652 \text{ nm}$ corespunzătoare structurii SOI, la $a = 0,6644 \text{ nm}$ pentru T18-B și la $a = 0,6639 \text{ nm}$ pentru T47-B.

Intrarea prin substituție în rețeaua siliciului a P, respectiv a B determină și o lărgire a picului de difracție de radiație X, ca urmare a creșterii distorsionării rețelei, respectiv a creșterii dezordinii ca urmare a diferențelor care există între razele coordonării tetraedrice ale Si, P și B: 0,1176 nm; 0,107 nm și respectiv 0,091 nm [31].

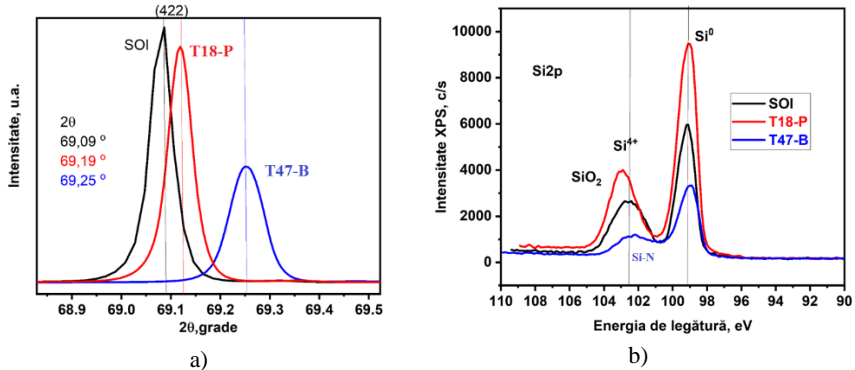


Fig.3.14.a, Difractogramele tranzistorilor cu canal dopat cu un singur element comparativ cu structura SOI; b) spectrele XPS Si2p ale tranzistorilor analizați.

3.3.2. Studiul XPS

Prezența dopanților în rețeaua siliciului a fost investigată și cu ajutorul spectroscopiei fotoelectronice de radiație X. Înregistrarea spectrelor s-a efectuat cu un echipament SPHY-ULVAC Versa Probe 5000 (Al K_α, 1486,6 eV).

Deoarece suprafața structurilor analizate era contaminată cu carbon liber, s-a utilizat ca referință pentru toate energiile de legătură, picul C1s de la 284,6 eV.

Spectrele XPS în înaltă rezoluție ale Si2p, O1s, N1s, B2s și P2p evidențiază intrarea B și P în poziții de substituție ale rețelei Si (Fig.3.14.b și Fig.3.15 a-d).

Se observă o deplasare a poziției picurilor Si2p în urma dopării ca urmare a legăturii Si-P, Si-B mai slabe decât a legăturii Si-Si. Picul XPS B1s de la 102,3 eV s-a atribuit legăturii Si-N [31]. Având în vedere procedura de dopare cu bor este posibil ca la suprafață să mai fi rămas urme de Si₃N₄, sau în timpul tratamentelor efectuate în atmosfera de azot cu hidrogen, azotul să intre în strat în vecinătatea dopanților.

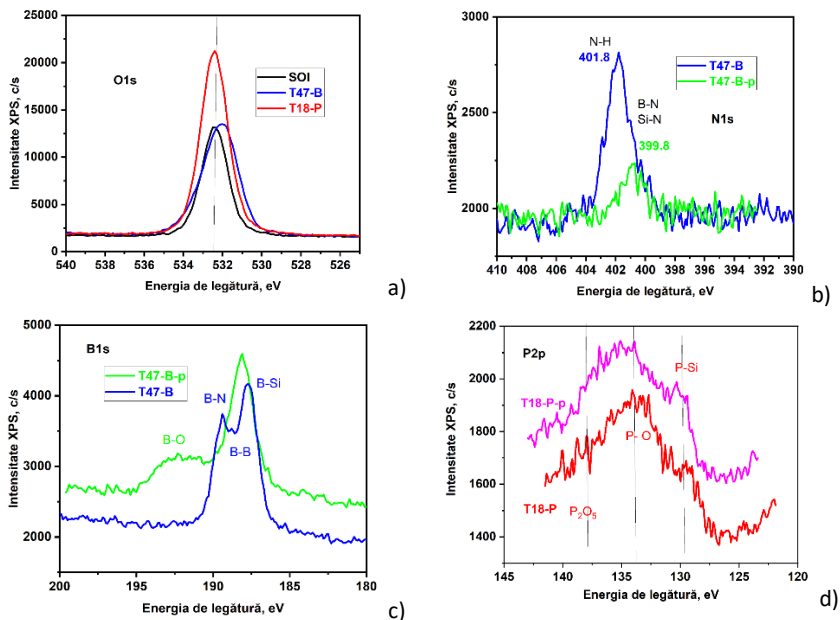


Fig.3.15. Spectrele XPS în înaltă rezoluție ale: a) O1s b) N1s; c) B1s; d) P2p.

Pentru tranzistorul SOI-FET T47-B s-a evidențiat spectrul XPS al N1s la 401,8 eV, tipic pentru speciile adsorbite pe suprafață, cu legături N-C-O, dar care are o coadă spre energii mai mici conducând la ideea că există și un pic XPS ce poate fi atribuit legăturii B-N, Si-N (Fig. 3.15.b) [32].

Spectrul XPS B1 evidențiază picul de la 187,5 eV atribuit legăturii B-Si din rețeaua siliciului; cel de la 188,8 eV legăturilor B-B și picul de la 189,4 eV legăturii B-N de suprafață. Procesul de pulverizare produce defecte de suprafață care atrag oxigenul liber (picul larg de la 192,4 eV, Fig.3.15..c).

Spectrele XPS ale P2p evidențiază picul de la 129,7 eV atribuit legăturii P-Si din rețeaua siliciului și de la 133,8 eV atribuit legăturilor P-P din siliciu și P-O de suprafață și cel de la 137,9 eV atribuit legăturii P-O din P₂O₅ [25]. Am presupus că la concentrații mari există posibilitatea să apară legături P-P în rețeaua siliciului, care să contribuie la forma spectrului XPS P2p.

Faptul că în urma pulverizării atât spectrul XPS al B1s cât și al P2p se micșorează, conduce la ideea unei concentrații maxime la suprafață, care se micșorează pe măsură ce se intră mai adânc în stratul de siliciu.

CAPITOLUL IV

STUDIUL UNOR STRUCTURI NANOCOMPOZITE PE BAZĂ DE MCM-41

4.1 Sinteza matricii mezoporoase MCM-41 și a nanocompozitelor $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ și $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$

4.1.1 Sinteza matricii mezoporoase MCM-41 asistată de ultrasunete

Sinteza elaborată în acest studiu este o sinteză sol-gel asistată de ultrasunete (Fig.4.1). În prima etapă s-a realizat un amestec din 2,37 g bromură de cetiltrimetilamoniu (CTAB) cu 56 ml de apă distilată, 74 ml etanol și 12 ml NH_4OH . Acest amestec a fost supus unei agitări în prezența ultrasunetelor timp de 10 minute după care s-a adăugat picătură cu picătură 4,8 ml TEOS și s-a continuat sonicarea 2h. Precipitatul rezultat s-a filtrat prin centrifugare, spălat cu apă distilată și uscat la 60°C timp de 24 h. La final s-a efectuat un tratament termic la 550°C timp de 6h, procesul de încălzire realizându-se cu $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

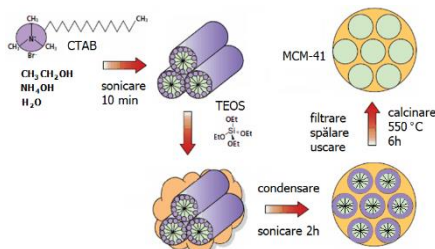


Fig.4.1. Sinteza MCM-41 prin metoda sol-gel asistată de ultrasunete.

4.1.2. Sinteza nanocompozitelor $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ și $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$

Pentru sinteza nanocompozitelor $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ s-a preparat o soluție din 0,0253 g de azotat de fer și 25 ml apă distilată. În 10 ml din această soluție s-au adăugat 0,4 g MCM-41, soluția astfel formată păstrându-se la temperatura camerei 10 min, sub agitare, după care s-a supus unui proces de uscare la 60°C timp de 24 h. Pentru formarea fazei oxidice în canale, proba uscată a fost împărțită în trei cantități egale, care au fost supuse la trei tratamente de calcinare diferite: I - 550°C timp de 6h; II - 800°C timp de 3h; III - 900°C timp de 2h. Probele rezultate s-au notat cu I- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$; II- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ și III- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (Fig.4.2).

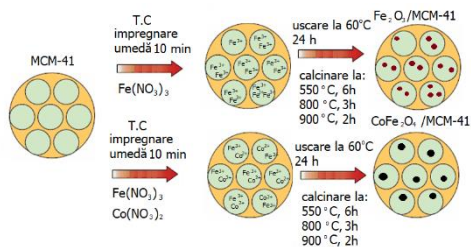


Fig.4.2. Sinteza compozitelor $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ și $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ prin metoda impregnării umede.

Pentru sinteza nanocompozitelor $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ s-a preparat o soluție cu un amestec de 0.056 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ și 0.040 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (1Co:2Fe) în 100 ml. Procedura de impregnare este similară cu cea pentru $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$. Probele rezultate în urma celor trei tratamente aplicate sunt notate cu I- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$; II- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$; și III- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$.

Prin procesul de impregnare, ionii Fe^{3+} și Co^{2+} difuzează în canalele mezoporoase, unde în timpul tratamentului termic suferă un proces de oxidare. Tratamentul termic are și rolul de a elimina surfactantul și compușii rezultați în urma descompunerii azotaților și a oxidării.

4.2. Caracterizarea matricii mezoporoase MCM-41 și a nanocompozitelor $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ și $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$

4.2.1. Caracterizarea structurală și morfologică

Studii XRD

Studiile de difracție de radiație X s-au efectuat cu ajutorul difractometrului Shimadzu LabX XRD-6000 (radiație $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) în domeniul unghiurilor mici (SAXRD) și în domeniul unghiurilor mari (WAXRD). Imaginile difractogramelor sunt prezentate în Fig. 4.3.a-f.

Analiza XRD la unghiuri mici permite punerea în evidență a modificărilor structurii de pori a MCM-41, ce pot avea loc după procesul de impregnare. E important de subliniat prezența celor trei picuri legate de reflexiile (100), (110) și (200) [33,34].

Picul intens observat la 2.617° - 2.668° ce aparține picului caracteristic (100) al structurii hexagonale ordonate de canale a MCM-41, suferă o deplasare spre unghiuri mai mari pentru nanocompozitele tratate la 550°C , 800°C și 900°C

(Fig.4.3 a, c, e). Această deplasare indică o micșorare a distanței interplanare, respectiv o micșorare a parametrului rețelei hexagonale, a (Tab. 4.1).

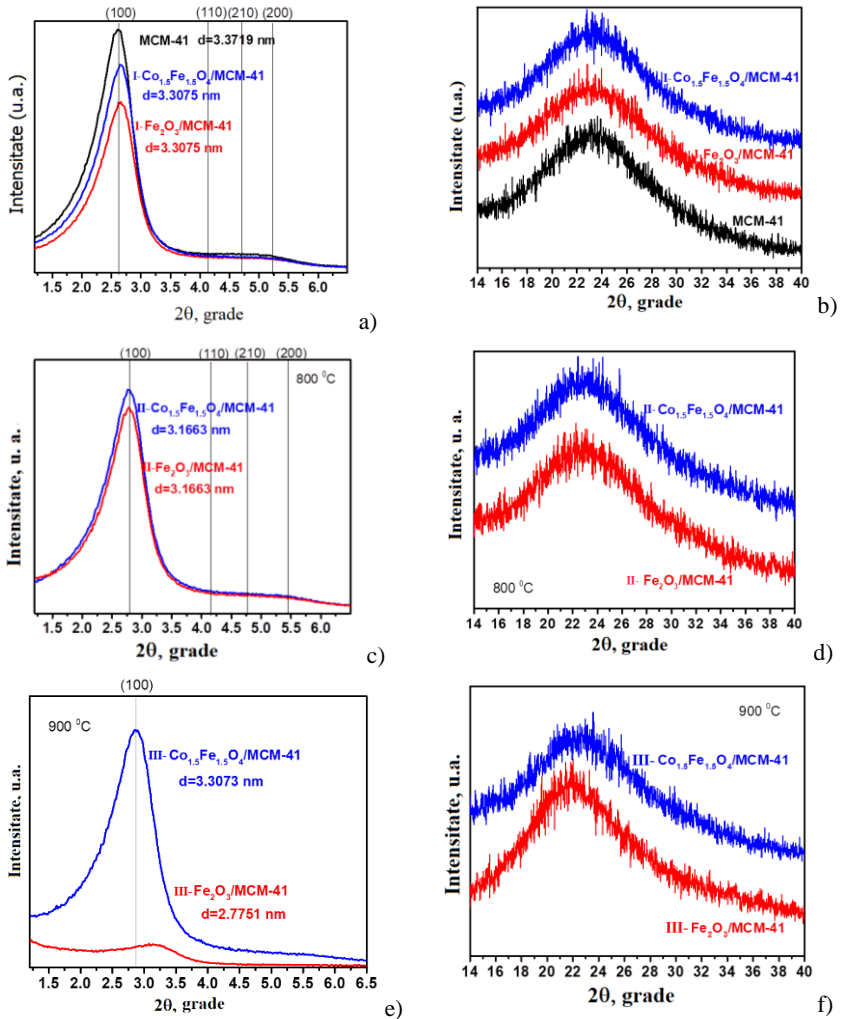


Fig.4.3. Difractograme înregistrate la unghiuri mici și unghiuri mari, ale: a) și b) matricii MCM-41 și nanocompozitelor tratate la 550 °C; c) și d) nanocompozitelor tratate la 800 °C; e) și f) nanocompozitelor tratate la 900 °C.

Difractogramele înregistrate în domeniul $2\theta = 14^\circ\text{-}40^\circ$ nu evidențiază apariția picurilor XRD care să poată fi atribuită speciilor oxidice (Fig.4.3.b, d,f). Acest fapt sugerează că formarea structurilor oxidice s-a realizat în interiorul canalelor matricii MCM-41 și sunt suficient de mici pentru a fi evidențiate de XRD, sau sunt amorfe.

Aspectul difractogramelor de la unghiuri mici arată că pentru nanocompozitele III- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (tratament termic șa 900°C) are loc o degradare a ordinii structurii de pori (Fig.4.3.e).

Studii SEM-EDX

Imaginile SEM (Verios G4 UC echipat cu EDAX Octane Elite) ale MCM-41 prezintă particule sferice sau aproape sferice cu o distribuție a dimensiunii cuprinsă între 300-600 nm, predominând cele cu dimensiuni de 400 nm (Fig.4.4.a, b), comparabile ca aspect cu cele obținute în literatură [34,35]. S-a observat că în condițiile de sinteză utilizate de noi unele particule au suferit un proces de agregare (Fig.4.4.c).

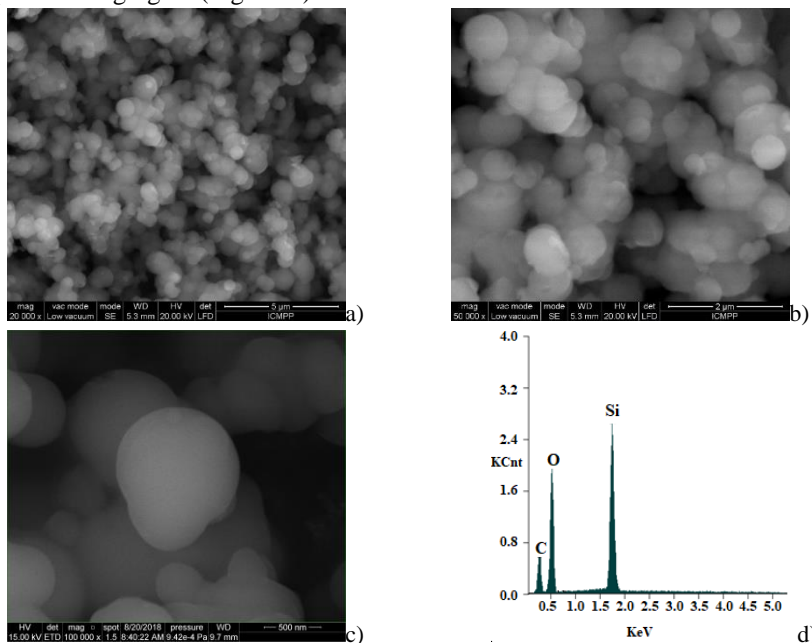


Fig.4.4.a-c) Imagini SEM ale MCM-41 la diferite măritri; d) Spectrul EDX al MCM-41.

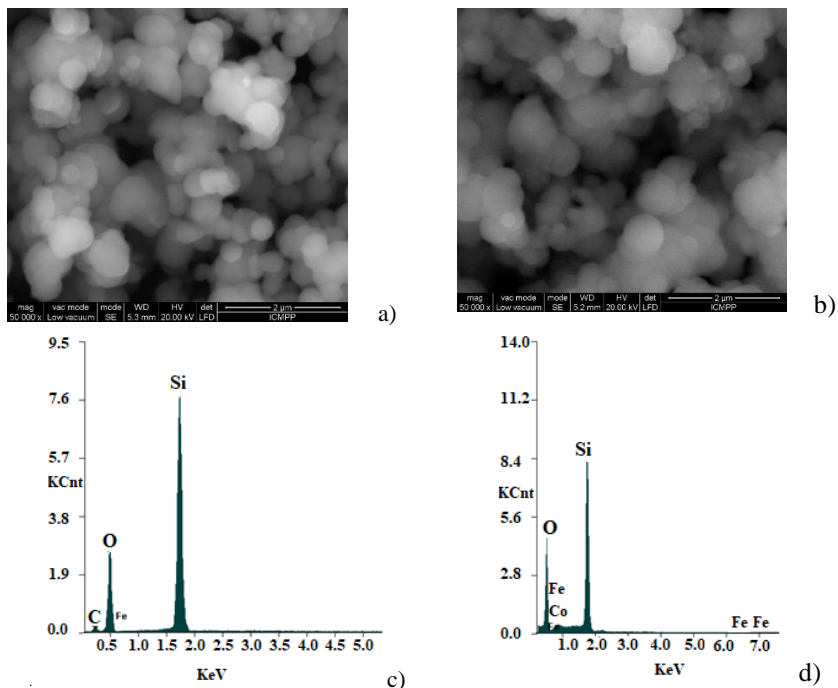


Fig. 4.5. a) și c) Imagine SEM și spectrul EDX corespunzător pentru III-Fe₂O₃/MCM-41; d) și e) imagine SEM și spectrul EDX corespunzător pentru III- CoFe₂O₄/MCM-41.

Imaginile SEM evidențiază păstrarea morfologiei pe parcursul proceselor de impregnare și tratament termic, confirmând stabilitatea termică a nanostructurilor (Fig.4.5.a, b).

Analiza EDX a suprafeței nanocompozitelor III-Fe₂O₃/MCM-41 și III-CoFe₂O₄/MCM-41 a permis determinarea concentrației fazei oxidice din probe. Pentru probele tratate la 900 °C concentrația în oxid de fer respectiv ferită de cobalt s-a găsit a fi egală cu 1,8%, valoare apropiată de valoarea teoretică de 2%.

Pentru nanocompozitele de ferită de cobalt s-a determinat formula chimică CoFe_{1,5}Co_{0,5}O₄, care exprimă că în celula elementară cobaltul intră atât în poziții octaedrice cât și tetragonale.

Analiza EDX a reliefat că nanocompozitele III-Fe₂O₃/MCM-41 au un procent mai redus de oxigen comparativ cu CoFe_{1,5}Co_{0,5}O₄. Acest rezultat indică un comportament diferit pentru procesul de formare al nanostructurilor de oxid de fer în canalele MCM-41, respectiv un proces reactiv între oxidul de fer și pereții canalelor MCM-41.

4.2.2. Studiul izotermelor de adsorbție-desorbție și distribuția porilor

Izotermele de adsorbție-desorbție (Quantachrome Nova 2200e) corespunzătoare probelor MCM-41, I-CoFe₂O₄/MCM-41 și I-Fe₂O₃/MCM-41 sunt de tip IV (conform cu IUPAC) (Fig.4.6.a)-e [36].

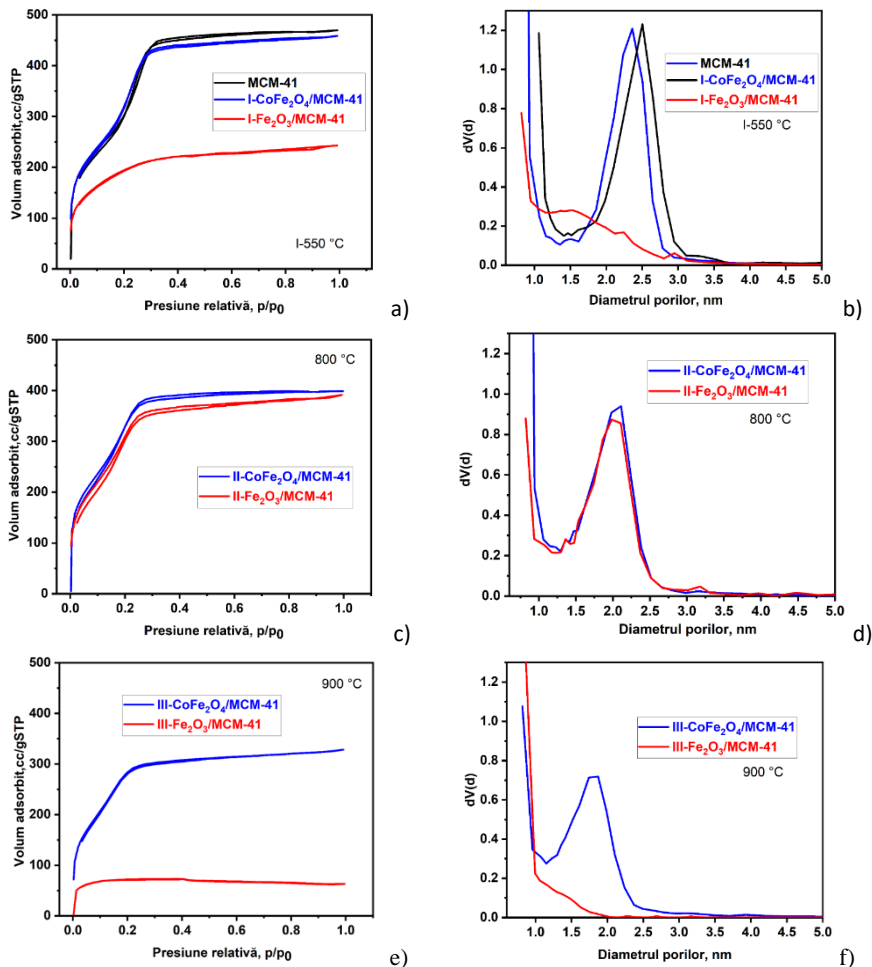


Fig.4.6 a), c), e) Izotermele de adsorbție-desorbție a N₂ și b) d), f) distribuția porilor pentru MCM-41 și nanocompozitele I-III- Fe₂O₃/MCM-4 și I-III- CoFe₂O₄/MCM-41.

Histerezisul MCM-41 și I- CoFe₂O₄/MCM-41 este unul de tip H1, iar histerezisul I-Fe₂O₃/MCM-4 este unul de tip H4.

Histerezisul de tip H1 este asociat materialelor poroase ce conțin canale bine definite, ordonate. Histerezisul H4 este asociat cu pori înguști tip fantă. Procesul de impregnare și formare a nanoparticulelor oxidice determină o micșorare a ariei suprafeței ca urmare a micșorării semnificative a adsorbției pe mezopori (Tab.4.1). Nanoparticulele oxidice formate se depun pe pereți și în interiorul canalelor.

Din distribuțiile porilor (Fig.4.6. b, d, f) se observă că procesul de formare a particulelor oxidice în interiorul canalelor determină o micșorare a diametrului canalului, o scădere a ordinii ca urmare a distribuției dezordonate a nanoparticulelor, respectiv pot conduce la blocarea canalelor, fenomen observat pentru I-Fe₂O₃/MCM-4.

Izotermele obținute pentru nanocompozitele tratate termic la 800 °C păstrează caracterul de izotermă tip IV cu histerezis H1 pentru II- CoFe₂O₄/MCM-41, având loc o ușoară micșorare a volumului adsorbit. Aspectul izotermei de tip IV observat pentru II-Fe₂O₃/MCM-41 arată că la această temperatură de tratament termic are loc o aranjare favorabilă a nanoparticulelor în canalele MCM-41 fără blocarea canalelor. Distribuția porilor pentru ambele tipuri de nanocompozite este aproximativ aceeași.

Creșterea temperaturii tratamentului termic la 900°C determină modificări drastice în curbele de adsorbție-desorbție ale III-Fe₂O₃/MCM-4, care devin de tip I, caracteristice materialelor microporoase. Acest fenomen este reflectat și în distribuția porilor.

Tabelul 4.1. Parametrii structurali și texturali ai MCM-41 și nanocompozitelor Fe₂O₃/MCM-41, CoFe₂O₄/MCM-41

Proba	d ₁₀₀ nm	a nm	D _p nm	W _t nm	V _p cm ³ /g	S _{BET} m ² /g
MCM-41	3,372	3,893	2,368	1,53	0,723	1021,67
I-Fe ₂ O ₃ /MCM-4	3,308	3,819	1,645	2,17	0,373	649,216
I-CoFe ₂ O ₄ /MCM-41	3,308	3,819	2,232	1,59	0,705	1048,806
II-Fe ₂ O ₃ /MCM-4	3,154	3,641	2,19	1,45	0,590	1092,497
II-CoFe ₂ O ₄ /MCM-41	3,154	3,641	1,99	1,65	0,616	1238,857
III-Fe ₂ O ₃ /MCM-4	2,762	3,189	1,19	2,00	0,096	220,052
III-CoFe ₂ O ₄ /MCM-41	3,082	3,558	1,85	1,73	0,503	1001,36

După cum se observă din Tab.1 cea mai mare arie a suprafeței specifice se obține pentru nanocompozitele tratate la 800 °C, respectiv pentru II-CoFe₂O₄/MCM-41. Aceste valori sunt mari comparativ cu cele relate în literatură.

Din studiul efectuat rezultă că nanocompozitele $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ au o stabilitate termică mai mare comparativ cu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-4}$, indicând aceste nanocompozite pentru aplicații cu orientare spre electronică.

Analizând dimensiunile grosimii pereților canalelor am constatat că acestea au o valoare maximă pentru nanocompozitele cu oxid de fer, pentru situația în care aria suprafeței specifice este minimă, fapt ce sugerează o depunere preferențială a nanoparticulelor oxidice pe pereții canalului, justificându-se astfel și scoaterea oxigenului din pereții matricei MCM-41 pentru formarea oxidului de fer stoichiometric.

4.2.3. Studiul proprietăților magnetice cu metoda spectroscopiei de rezonanță paramagnetică electronică

Spectrele de rezonanță paramagnetică electronică s-au înregistrat în banda X ($\nu=9,514$ GHz) cu o instalație Bruker ELEXSYS E 500, la temperatura camerei. Măsurătorile s-au efectuat la INCDTIM Cluj-Napoca, în cadrul departamentului de Fizica Sistemelor Nanostructurate.

Spectrul EPR al matricii MCM-41 rezultate în urma sintezei, evidențiază două linii care pot fi atribuite prezenței oxidului de fer rezidual. Semnalul de la $g=2$ este de obicei atribuit Fe^{3+} izolat în coordinare octaedrică, ce ar putea fi în faza $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Prezența vacanțelor în apropierea acestor centre rupe interacțiunea de schimb ce conduce la proprietățile ferimagnetice ale maghemitei. Semnalul de la $g=2,23$ este de obicei atribuit clusterelor oxidice izolate, formate în canalele matricii MCM-41 (Fig.4.8.a) .

Spectrele EPR ale nanocompozitelor formate în urma tratamentului efectuat la 500°C , prezintă o linie largă la $g=2,33$ $\Delta H=1555$ G, respectiv la $g=2,28$, $\Delta H=1279$ G atribuită superschimbului $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$, respectiv $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+}$ din particulele cu diametre de ordinul nanometrilor și o linie îngustă la $g=2,02$, $\Delta H=259$ G, și o linie îngustă de mică intensitate la $g=2,24$ (Fig.4.7.a), respectiv o linie îngustă $g=2,00$, $\Delta H=410$ G și una de mică intensitate la $g=2,28$ (Fig.4.7.b) [37]. Semnalul de la $g=2,02$ este atribuit fazei $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectiv Fe^{3+} în pozițiile tetraedrice ale structurii de tip spinel.

În cazul acestor nanocompozite predomină linia largă la temperatura camerei. Această linie este tipică semnalului superparamagnetic al particulelor monodomeniu în absența tranziției la o stare magnetică ordonată [21-26]. Pentru nanocompozitul cu oxid de fer, linia largă poate fi asociată cu faza $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Linia EPR largă a nanocompozitului cu ferită de cobalt este ceva mai îngustă, din cauza

fluctuațiilor superparamagnetice, respectiv reducerii energiei de anizotropie magnetică din cauza imperfecțiunilor structurale [21].

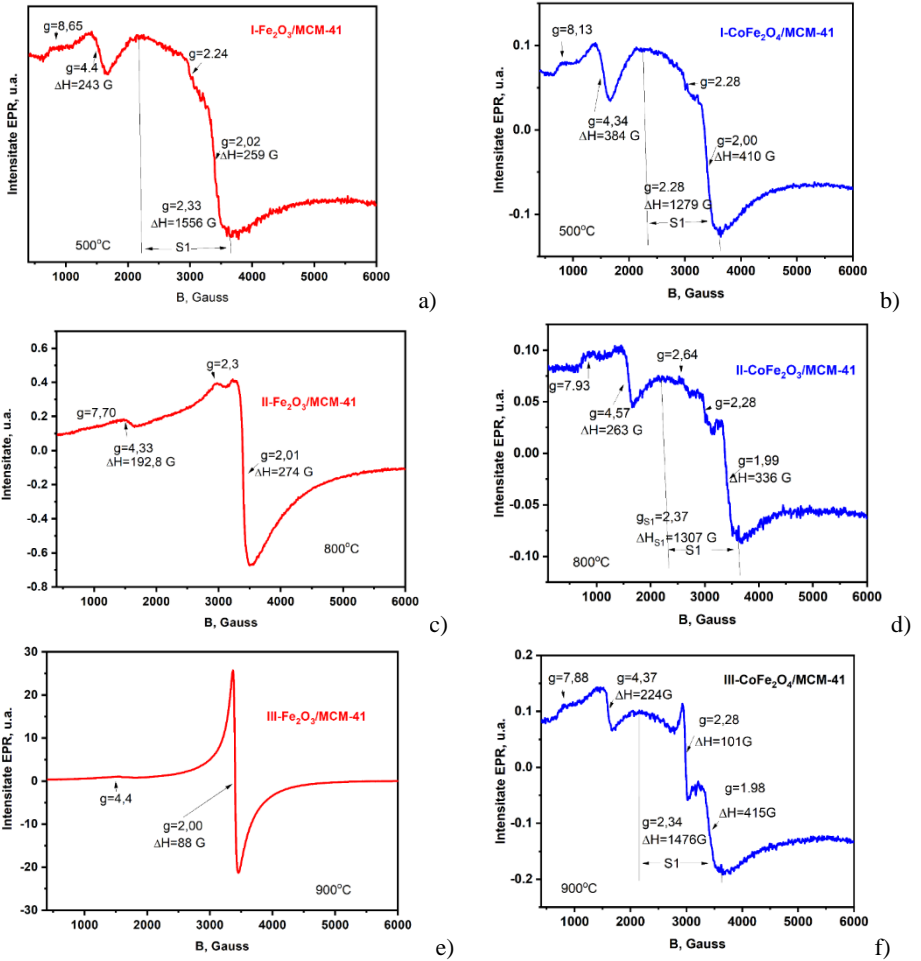


Fig.4.7 Spectrele EPR ale nanocompozitelor formate prin impregnare și tratament termic la 500 °C: a) I-Fe₂O₃/MCM-41; b) I-CoFe₂O₄/MCM-41.

Semnalul de la $g = 4,3$ este caracteristic stării de spin ridicat a Fe^{3+} în câmp cristalin de simetrie rombică. O depărtare de la simetria axială se realizează în faza α -Fe₂O₃ în apropierea unui defect cu o anumită distribuție a vacanțelor. Defectul astfel format este izolat magnetic și deci e paramagnetic [38-40].

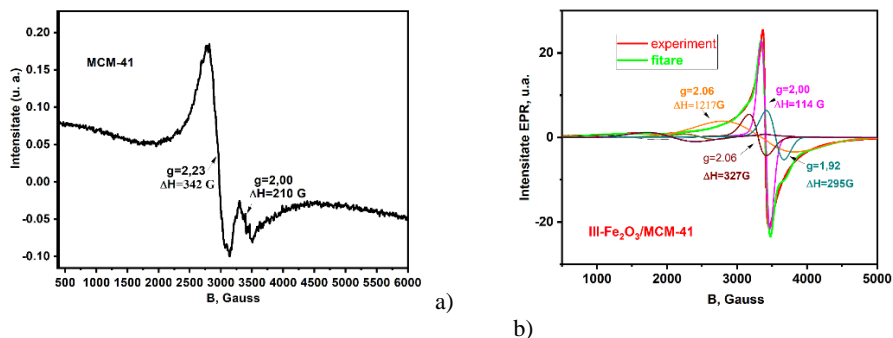


Fig.4.8. a) Spectrul EPR al matricii MCM-41; b) Deconvoluția spectrului RPR a nanocompozitelor III- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$

Tratamentele termice efectuate la temperaturi mai ridicate, 800 °C sau 900 °C determină modificări în forma spectrelor EPR care sunt conectate cu diferențele în pozițiile și fazele ionilor Fe^{3+} . Tratatamentul termic efectuat la 900 °C duce la apariția liniei înguste și foarte intense de la $g = 2,0$ cu $\Delta H = 88$ G (Fig.4.8.a). Acest fapt sugerează că la temperaturi ridicate are loc o migrare a particulelor formate în canale, având loc un proces de coalescență care duce la creșterea interacțiunii de superschimb și la modificări în distribuția nanostructurilor oxidice. La 900 °C apare ordonarea magnetică, respectiv creșterea intensității semnalului de rezonanță de la $g = 2,0$. Formarea particulelor mai mari duce la ruperea pereților canalelor și la ruperea ordonării canalelor matricii MCM-41.

Descompunerea spectrelor înregistrate la 800 °C și 900°C în componentele posibile au evidențiat că semnalul larg datorat superschimbului se suprapune cu semnalul de la $g = 3,3$ (apare în materialele dezordonate) (Fig.4.8.b). Semnalul de la $g = 1,9$, atribuit prezenței vacanțelor de oxigen, susține reactivitatea fazei $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cu pereții canalelor matricii MCM-41, însoțită de condensarea pe pereții canalelor, în concordanță cu rezultatele obținute din spectrele EDX și analiza BET.

Spectrul EPR al III- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ arată o creștere a intensității semnalului de la $g=2,28$ însoțită de îngustarea lui, $\Delta H=101$ G (Fig.4.7.b). Această modificare poate fi legată de micșorarea ariei suprafeței specifice și a creșterii ușoare a grosimii pereților canalelor. Modificările observate în spectrul EPR sunt mici comparativ cu cele observate pentru III- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$, susținând stabilitatea termică superioară a acestor nanocompozite.

Pentru o mai bună interpretare a spectrelor EPR sunt necesare investigații la temperaturi joase.

CONCLUZII

Tema abordată este una de mare actualitate, nano-tranzistorii fără joncțiune cu canal co-dopat și nanocompozitele oxizi magnetici/MCM-41, fiind elemente potențiale în revoluționarea electronicii.

În urma studiilor efectuate putem spune că scopul tezei a fost atins și că s-au obținut o serie de rezultate originale.

S-au elaborat tranzistori fără joncțiune cu canal uniform dopat cu concentrații mari de fosfor și bor și s-au caracterizat proprietățile electrice în funcție lățimea canalului și de temperatură.

S-au adus contribuții originale la punerea în evidență a prezenței transportului 1D la temperaturi joase urmat de o tranziție 1D-3D spre temperaturi mai ridicate.

S-a evidențiat influența dimensiunii canalului asupra anomaliilor de zero.

S-a evidențiat că anomalia de zero apare la temperaturi joase prin apariția gap-ului Coulombian în caracteristicile curent-tensiune și apariția picului rezistiv la tensiunea $V_D=0$ și că dispare la temperatura camerei.

Studiile XRD și XPS au permis confirmarea intrării dopanților în rețeaua siliciului prin deplasarea picurilor XRD spre valori mai mari ale lui θ și prin evidențierea picurilor XPS de înaltă rezoluție ale B1s și P2p. Aceste studii au evidențiat o concentrație maximă la suprafață urmată de scăderea ei cu creșterea adâncimii în stratul de siliciu.

S-au obținut rezultate originale în sinteza nanostructurilor compozite. Astfel pentru II-Fe₂O₃/MCM-41 și II-CoFe₂O₄/MCM-41, obținute prin efectuarea tratamentului termic la 800 °C, aria suprafeței specifice, este mult superioară celei obținute în literatură, recomandându-le pentru aplicații orientate spre electronică.

Studiile XRD, EDX, BET și EPR au evidențiat modificări drastice în structura și proprietățile nanocompozitelor tratate la 900 °C datorate migrării particulelor oxidice cu formarea de particule mai mari, care duc la distrugerea mai mult (III-Fe₂O₃/MCM-41) sau mai puțin (III-CoFe₂O₄/MCM-4) a distribuției ordonate de pori, creșterea grosimii pereților canalelor și creșterea intensității semnalului EPR de la $g=2$ în III-Fe₂O₃/MCM-41, respectiv a semnalului EPR de la $g = 2,28$ în III-CoFe₂O₄/MCM-4.

Informațiile structurale obținute în această cercetare constituie baza unei cercetări viitoare orientate spre aplicații electronice.

ACTIVITATE DE CERCETARE

Articole publicate în reviste cotate ISI

1.D. Moraru, T. Kaneko, Y. Tamura, T. T. Jupalli, R. Singh, C. Pandey, **L. Popa**, and F. Iacomi, *Single-charge tunneling in codoped silicon nanodevices*, *Nanomaterials* 2023, 13, 1911. <https://doi.org/10.3390/nano13131911>

AIS=0.707

Participări la conferințe internaționale

1. **L. Popa**, F. Husanu, O. Condurache, D. M. Aceti, D. Timpu, S. Tascu, M. Ignat, F. Iacomi, *Hematite/MCM-41 and cobalt ferrite/MCM-41 nanocomposites*, prezentare orală, Conferința Internațională TIM 17, Timișoara 2017;

2. D. Moraru, **L. Popa**, F. Iacomi, *Effects of non-uniform dopant distribution near Si surfaces for advanced applications*, prezentare poster, 7th International Conference NANOSEA -Nano-structures and nanomaterials Self-Assembly, Carqueiranne, France (2018).

3. K. Magyari, S. Ionita, M. Dobromir, S. Tascu, F. Turcu, M. Mureșan Pop, M. Todea, **L. Popa**, E. Mahu, M. Ignat, F. Iacomi, *Synthesis and characterization of bioglasses in the system (64-x) SiO₂-27CaO-4P₂O₅-3TiO₂-xAl₂O₃*, <https://icpams.com/main/history/>, Book of Abstracts(PAMS), p.124, (2018) prezentare poster, PAMS-3, Heraklion, Creta,

4. **L. Popa**, M. Ignat, E. Ware, A. Popa, D. Toloman, F. Iacomi, „*Oxide nanostructures isolated in MCM-41*” <https://icpams.com/main/history/>, Book of Abstracts(PAMS), p.124, (2018) prezentare poster, PAMS-3, Heraklion, Creta.

5. **L. Popa**, T. Negoro, R. Tsujimura, G. Prabhudesai, D. Moraru, and F. Iacomi, *A study on the effect of channel size on the transport phenomena in highly co-doped junction-less transistors* Conferința Internațională a doctoranzilor (prezentare orală), București (2019).

6. R. Bosinceanu, A. Vasile, E. Vasile, I. Deac, M.N. Palamaru, A.R. Iordan, M. Iacob, S. Ando, M. Cazacu, D. Toloman, A. Popa, **L. Popa**, F. Iacomi,

Magnetic properties of some iron oxide nanoparticles, nanocomposites, and thin films, **oral presentation** ICPAM-13 (2021).

7. D. Moraru, H. Mimura **L. Huțușoru**, M. Dobromir, F. Iacomi, *Studies on the Si codoped channel of a junctionless transistor*, PAMS-5, Dubrovnik (2022) prezentare poster, Book of abstracts PAMS-5, pg.102, <https://icpams.com/main/history/>

Participări la școli de toamnă și stagii Erasmus

1. 3-rd Autumn School on Physics of Advanced Materials, PAMS-3, 2018, Heraklion, Greece.

2. Stagiul de cercetare obținut prin Proiect Erasmus la Institutul de Cercetare în Electronică, Universitatea Shizuoka, Japonia, sub îndrumarea prof. D. Moraru și prof. F. Iacomi, Stagiul I: 1 mai-31 iulie 2017, Stagiul II: 1 octombrie 2018-16 ianuarie 2019;

3. 4-th Autumn School on Physics of Advanced Materials, PAMS-4, 2021 San Feliu de Guixols, Spain

4. 5-th Autumn School on Physics of Advanced Materials, PAMS-5, 2022 Dubrovnik, Croatia.

5. Stagiul de cercetare III prin Proiectul Erasmus de scurtă durată ce a avut loc la Universitatea Dubrovnik, Croația 3-17 septembrie 2022.

Membri în proiecte de cercetare

1. Proiect JINR, Dubna, Rusia, 2017, *Oxide thin films and nanocomposite structures with tunable properties for advanced applications*, tema 04-4-1121-2015/2020, poz.63-Responsabil F. Iacomi.

2. Proiect JINR, Dubna, Rusia, 2018, *New resistive switching oxide thin films for non-volatile memory devices*, tema 04-4-1121-2015/2020, poz.86-Responsabil C. Doroftei

Bibliografie selectivă

- [1] A. G. Benvenuto, R. H. Buitrago, J. A. Schmidt, Doped Polycrystalline Silicon Thin Films Deposited on Glass from Trichlorosilane, *Chem. Vap. Deposition* 21, 54–62 (2015), DOI: 01002/cvde201407139
- [2] B. Caussat, E. Scheid, B. de Mauduit, R. Berjoan, Influence of dopant concentration and type of substrate on the local organization of low-pressure chemical vapour deposition in situ boron doped silicon films from silane and boron trichloride, *Thin Solid Films*, 446, 218 (2004) DOI: 10.1016/j.tsf.2003.10.010.
- [3] M. Sarret, A. Liba, O. Bonnaud, F. L. Bihan, B. Fortin, Comparison of physical and electrical properties of ULPCVD and VLPCVD in situ phosphorus doped polysilicon or undoped polysilicon *J. Phys. IV*, 3, 411 (1993).
- [4] J.P. Colinge, C. W. W. Lee, A. Afzalian, N.D. Akhavan, R. Yan, I. Ferain, R. Murphy, Nanowire transistors without junctions. *Nature Nanotechnol.*, 5, 225–229 (2010).
- [5] A. L. Efros, B. J. Shklovskii, Coulomb interaction in disordered systems with localised electronic states. In *Electron-electron interactions in Disordered Systems* (eds Efros, A. L. & Pollak, M.), vol. 10 (North Holland, 1985)
- [6] E. G. Mishchenko, A. V. Andreev, L. I. Glazman, Zero-Bias Anomaly in Disordered Wires. *Phys. Rev. Lett.* 87, 246801 (2001).
- [7] K. L. Kane, M. P. A. Fisher, Transport in a one-channel Luttinger liquid. *Phys. Rev. Lett.* 68, 1220–1223 (1992)
- [8] D. Moraru et al. Tunneling in Systems of Coupled Dopant-Atoms in Silicon Nano-devices, *Nanoscale Res. Lett.* 10, 372 (2015) DOI 10.1186/s11671-015-1076-z
- [9] S. Horiguchi, M. Nagase, K. Shiraishi, H. Kageshima, Y. Takahashi, K. Murase, Identification of double quantum dots in nanowire devices by single-gate sweeps *J. Appl. Phys.* 40, L29 (2001).
- [10] V. Zelenák, M. Badaničová, D. Halamová, J. Čejka, A. Zukal, N. Murafa, G. Goerigk, Amine-modified ordered mesoporous silica: effect of pore size on carbon dioxide capture, *Chem. Eng. J.* 144 (2008) 336–342, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.025>
- [11] R. Schmidt, M. Stöcker, E. Hansen, D. Akporiaye, O.H. Ellestad, MCM-41: a model system for adsorption studies on mesoporous materials *Microporous Mater.*, 1995, 3(4/5), 443-448.
- [12] L.F.S. Santos et al. Evaluation of MCM-41 and MCM-48 mesoporous materials as sorbents in matrix solid phase dispersion method for the determination of pesticides in soursop fruit (*Annona muricata*), *Inorg. Chem. Commun.* 101 (2019) 45–51, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.01.013>.
- [13] J. Rivas, M. Bañobre-López, Y. Piñeiro-Redondo, B. Rivas, M.A. López-Quintela, Magnetic Nanoparticles for Application in Cancer Therapy, *J. Magn. Magn. Mater.* 324, 21 3499–3502 (2012). DOI: 10.1016mmm.2012.02.075.

- [14] K. M.S. Khalil, M. M. Khalaf, H. S. Mohran, A. A. Elsamahy, Direct formation of iron oxide/MCM-41 nanocomposites via single or mixed n-alkyltrimethylammonium bromide surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* 368, 56–63(2012).
- [15] C. Cara et al. MCM-41 support to ultrasmall α -Fe₂O₃ nanoparticles for H₂S removal, *J. Name.* 00 (1-3) 1-11 (2013) DOI: 10.1039/c7ta03652c
- [16] P P Bardapurkar, S S Shewale, N P Barde, K M Jadhav, Structural, magnetic and catalytical properties of cobalt ferrite nanoparticles dispersed in silica matrix, *Mater. Res. Express* 6(4) 045055 (2019)b DOI 10.1088/2053-1591/aafe32
- [17] P. Dahlen, *Semiconductors from A to Z*, G/L Tab Books (1969).
- [18] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120(24), 6024-6036 (1998).
- [19] T. M. Albayati, G. M. Alwan, O. S. Mahdy, High performance methyl orange capture on magnetic nanoporous MCM-41 prepared by incipient wetness impregnation method. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(1), 259-265. (2017).
- [20] [29] K. Djayanti, P. Maharjan, K. Hyung Cho, S. Jeong. M. Su Kim, M. Cheol Shin, K. Ah Min, Mesoporous Silica Nanoparticles as a Potential Nanoplatfrom:Therapeutic Applications and Considerations, *Int. J. Mol. Sci.* 24, 6349 (2023)
- [21] T.T. Jupali, PhD thesis , Shizuoka, (2022)
- [22] D. Moraru, T. Kaneko, Y. Tamura, T. Teja Jupalli, R.Shailendra Singh, C. Pandey, **L.Popa**, F. Iacomi, Single-Charge Tunneling in Codoped Silicon Nanodevices, *Nanomaterials* 13, 1911 (2023), <https://doi.org/10.3390/nano13131911>
- [23] D. Moraru, H. Mimura, L. Popa, M. Dobromir, F. Iacomi, Structural and electrical investigations on a junctionless transistor, ICPAM-13, San Feliu de Guixols, Spania (2020), prezentare poster, pg 34, Book of abstracts (ICPAM), [https://icpams.com/main/history/poster T1-P, pg 34, Book of abstracts ICPAM-13](https://icpams.com/main/history/poster%20T1-P,%20pg%2034,%20Book%20of%20abstracts%20ICPAM-13), <https://icpams.com/main/history/>
- [24] D. Moraru, H. Mimura **L. Hutusoru**, M. Dobromir, F. Iacomi, Studies on the Si codoped channel of a junctionless transistor, PAMS-5, Dubrovnic (2022) prezentare poster, Book of abstracts PAMS-5, pg.102, <https://icpams.com/main/history/>
- [25]**L. Popa**, T. Negoro, R. Tsujimura, G. Prabhudesai, D. Moraru, and F. Iacomi, A study on the effect of channel size on the transport phenomena in highly co-doped junction-less transistors, Conferința Națională a doctoranzilor (prezentare orală), București (2019).
- [26] D. Moraru, **L. Popa**, F. Iacomi,, Effects of non-uniform dopant distribution near Si surfaces for advanced applications, prezentare poster, 7th International Conference NANOSEA -Nano-structures and nanomaterials SElf-Assembly, Carqueiranne, France (2018).
- [27] M. M. Mirza, F. J. Schupp, J. A. Mol, D. A. MacLaren, G. A. D. Briggs, D. J. Paul, One dimensional transport in silicon nanowire junction-less field effect transistors, *Sci. Rep.* 7, 3004 (2017) | DOI:10.1038/s41598-017-03138-5.

- [28] **L. Popa**, T. Negoro, R. Tsujimura, G. Prabhudesai, D. Moraru, and F. Iacomi, A study on the effect of channel size on the transport phenomena in highly co-doped junction-less transistors, Conferința Națională a doctoranzilor (prezentare orală), București (2019).
- [29] A. L. Efros, N. V. Lien, B. I. Shklovskii, Variable range hopping in doped crystalline semiconductors. *Solid State Comm.* 32, 851–854 (1979).
- [30] M. Bockrath, et al. Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes. *Nature* 397, 598–601 (1999)
- [31] W.-J. Lee și colab, A Comparative Study on the Si Precursors for the Atomic Layer Deposition of Silicon Nitride Thin Films, *J. Korean Phys. Soc.* 45 (5) 1352~1355 (2004).
- [32] J. Qu, Q. Li, C. Luo, J. Cheng, X. Hou, Characterization of Flake Boron Nitride Prepared from the Low Temperature Combustion Synthesized Precursor and Its Application for Dye Adsorption, *Coatings*, 8, 214, 1-12 (2018) doi:10.3390/coatings8060214
- [33] I. Ursachi, A. Stancu and A. Vasile, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, 377, 184–190.
- [34] **L. Popa**, M. Ignat, E. Ware, A. Popa, D. Toloman, F. Iacomi, „Oxide nanostructures isolated in MCM-41, <https://icpams.com/main/history/>, Book of Abstracts(PAMS), p.124, (2018) prezentare poster, PAMS-3, Heraklion, Creta.
- [35] D. Georgescu, Targeted delivery systems for active pharmaceutical ingredients, PhD thesis, București (2017).
- [36] J.E. Shields, S. Lowell, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*; Kluwer Academic Publisher: Boston, MA, USA,; pp. 43–45 (2004).
- [37] M.-H. Kim, H. Na, Y. Kim, S. Ryoo, H. S. Cho, K. E. Lee, H. Jeon, R. Ryoo, D.-H. Min, Facile synthesis of monodispersed mesoporous silica nanoparticles with ultralarge pores and their application in gene delivery, *ACS Nano*, 5, 3568–3576 (2011)
- [38] Yu. A. Koksharov, D. A. Pankratov, S. P. Gubin, I. D. Kosobudsky, M. Beltran, Y. Khodorkovsky, A. M. Tishin, Electron paramagnetic resonance of ferrite nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 89 (4) 2291-2298 (2001)
- [39] E. Popovici, F. Iacomi, G. Singurel, E. Trif, A. Nicula, N. Dusoiu, The study of natural clinoptilolite acid treatment using EPR, IR and X-Ray diffraction methods, *Anal. Lett.* 21 (10) 1901-1915 (1988).
- [40] R. Bosinceanu, A. Vasile, E. Vasile, I. Deac, M.N. Palamaru, A.R. Iordan, M. Iacob, S. Ando, M. Cazacu, D. Toloman, A. Popa, L. Popa, F. Iacomi, Magnetic properties of some iron oxide nanoparticles, nanocomposites, and thin films, oral presentation, Book of abstracts ICPAM-13, p.136 (2020).