

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

Spettroscopia di livelli profondi in nanofili di silicio cresciuti con metodo MaCE

Relatore:
Prof.ssa Anna Cavallini

Presentata da:
Andrea Melloni

Correlatore:
Dott.ssa Giulia Venturi

Sessione II
Anno Accademico 2013/2014

Abstract

Oggetto di studio di questa tesi è la spettroscopia di livelli profondi (DLTS) in due set di nanofili di silicio cresciuti con metodo MaCE presso l'Università di Jena (Germania) nel team di ricerca del Prof. Vladimir Sivakov, utilizzando oro come catalizzatore.

Il primo set di nanofili non ha subito ulteriori procedure dopo la crescita, mentre il secondo set è stato sottoposto ad annealing (stress termico) per 60 minuti alla temperatura di $700^{\circ}C$.

Scopo delle misure DLTS è quello di rivelare i livelli elettronici intragap e determinare l'influenza del processo di annealing su tali livelli.

Dai risultati sperimentali si è osservata la presenza di due trappole per elettroni in entrambi i campioni: nel campione non soggetto ad annealing sono stati trovati i seguenti stati intragap:

A, con energia di attivazione $E_A = E_C - 0,20eV$ e sezione di cattura $\sigma_A = 7 \cdot 10^{-18}cm^2$;

B, con energia di attivazione $E_B = E_C - 0,46eV$ e sezione di cattura $\sigma_B = 8 \cdot 10^{-18}cm^2$;

nel campione soggetto ad annealing sono stati trovati i seguenti stati intragap:

C, con energia di attivazione $E_C = E_C - 0,17eV$ e sezione di cattura $\sigma_C = 3 \cdot 10^{-17}cm^2$;

D, con energia di attivazione $E_D = E_C - 0,30eV$ e sezione di cattura $\sigma_D = 3 \cdot 10^{-19}cm^2$.

Risulta quindi evidente che il processo di annealing determina una modifica della configurazione dei livelli intragap. In particolare la trappola B, posizionata nelle vicinanze della metà del bandgap, scompare in seguito allo stress termico. Dalle ricerche fatte in letteratura, potrebbe trattarsi di un livello energetico generato dalla presenza di idrogeno, incorporato nei nanofili durante la crescita.

Questi risultati si propongono come una base di partenza per studi futuri riguardanti l'identificazione certa dei difetti responsabili di ciascun livello intragap rivelato, mediante ricerche approfondite in letteratura (riguardo i livelli intragap del silicio bulk) e simulazioni.

Introduzione

In questa tesi viene presentato uno studio sui livelli elettronici intragap osservati in due set di nanofili di silicio. Lo scopo principale è quello di stabilire se una procedura di annealing successiva alla crescita dei nanofili influenza o meno tali livelli elettronici. Nella tesi si possono distinguere due parti. La prima parte consiste in una introduzione sulle proprietà dei semiconduttori, con particolare riguardo nei confronti del silicio, di cui viene discussa la crescita di wafer per la realizzazione di substrati di silicio monocristallino. Vengono quindi introdotte le proprietà dei nanofili di silicio, le principali metodologie e tecniche di crescita e le principali applicazioni pratiche. Vengono infine analizzati i diversi tipi di trappole elettricamente attive e la tecnica DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy), utilizzata per lo studio di trappole a livelli profondi in giunzioni Schottky o diodi pn. La seconda parte, invece, si compone del set-up e dei risultati sperimentali raccolti dall'attività di laboratorio svolta presso il Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università degli Studi di Bologna. I dati raccolti sono riportati in grafici di Arrhenius e tabelle riassuntive. Il lavoro si conclude con la discussione dei risultati ottenuti e proposte per futuri lavori.

Indice

Abstract	iii
Introduzione	v
1 Semiconduttori	1
1.1 Proprietà dei semiconduttori	1
1.2 Silicio	2
1.3 Metodi di crescita dei wafer di silicio	4
2 Nanofili di silicio	7
2.1 Metodi di crescita dei nanofili	7
2.1.1 Meccanismo Vapor-Liquid-Solid (VLS)	8
2.1.2 Molecular Beam Epitaxy (MBE)	8
2.1.3 Laser Ablation	9
2.1.4 Metal-assisted Chemical Etching (MaCE)	10
2.2 Proprietà	11
2.3 Applicazioni	12
3 Giunzioni metallo-semiconduttore	15
3.1 Caratteristiche di una giunzione metallo-semiconduttore	15
3.2 Barriera Schottky	16
3.3 Contatto Ohmico	17
4 Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)	19
4.1 Difetti nei semiconduttori	19

4.2 DLTS	20
5 Set-up sperimentale	23
6 Risultati sperimentali	27
7 Conclusioni	33
8 Bibliografia	35

Capitolo 1

Semiconduttori

1.1 Proprietà dei semiconduttori

I semiconduttori sono aggregati di materia allo stato solido. Essi si presentano principalmente sotto forma di cristalli, ovvero la loro struttura atomica è caratterizzata dalla ripetizione regolare e periodica di una determinata unità strutturale di atomi. Il potenziale che caratterizza la struttura cristallina risulta quindi una funzione periodica dello spazio, con dipendenza spaziale del potenziale del tipo $U(r) = U(r + R)$ dove r è la coordinata spaziale e R è il passo reticolare.

La soluzione dell'equazione di Schrödinger per un potenziale di questo tipo fornisce un'energia per gli elettroni del cristallo caratterizzata dalla presenza di bande proibite di energia.

Definiamo il livello di Fermi come l'energia $\epsilon_F = \lim_{T \rightarrow 0} \mu(T)$ dove μ è il potenziale chimico e T è la temperatura. Se il livello di Fermi cade all'interno di una banda proibita ed il band gap ha un valore maggiore di qualche eV, allora il materiale viene definito un isolante. Se invece il band gap è dell'ordine di alcuni eV allora è definito un semiconduttore. Se il livello di Fermi cade in una banda di energie permesse, allora il materiale è detto conduttore (vedi fig. 1.1).

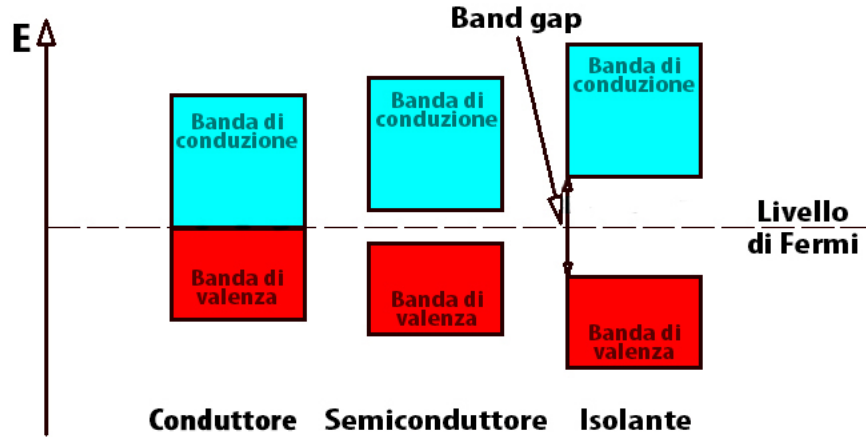


Figura 1.1: Diagramma energetico per conduttore, semiconduttore ed isolante in approssimazione di bande piatte.

1.2 Silicio

Il silicio ($^{14}\text{Si}, 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$) è il secondo elemento per abbondanza terrestre, dopo l'ossigeno(1). Oltre ad essere il componente principale di vetro, cemento, ceramica e silicone, è il principale elemento utilizzato per l'elettronica.

Il silicio è un semiconduttore con band gap pari a $E_G = 1,21\text{eV}$ a 0K .

L'ampiezza del band gap dipende dalla temperatura attraverso la seguente legge empirica(2): $E_G(T) = (1,21 - 3,60 \cdot 10^{-4}T)\text{eV}$

A temperatura ambiente ($T = 300\text{K}$) si ha quindi $E_G = 1,12\text{eV}$.

La struttura cristallina del silicio è analoga a quella del diamante (reticolo diamond cubic(2)) (vedi fig. 1.2).

I quattro elettroni di valenza degli atomi di silicio ($3s^2 3p^2$) sono posti in comune tra atomi contigui del cristallo tramite legami covalenti; in questo modo ogni atomo completa l'orbitale esterno (ottetto) e non vi sono portatori di carica liberi.

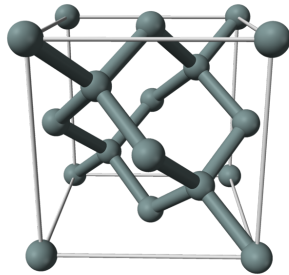


Figura 1.2: Cella elementare del silicio. Immagine di Ben Mills, opera di pubblico dominio.

Aumentando la temperatura e, conseguentemente, l'agitazione termica, si ha una probabilità non nulla che alcuni elettroni posseggano abbastanza energia da rompere un legame covalente, raggiungendo la banda di conduzione. L'elettrone abbandona così l'atomo, che diventa uno ione, lasciando un legame incompleto. La mancanza di un elettrone, che è un portatore di carica negativa, può essere interpretata come la presenza di un portatore di carica positiva, che viene chiamato lacuna. Si crea così una condizione di bipolarità nel fenomeno della conduzione elettrica in un semiconduttore poiché entrambi i portatori di carica positiva e negativa (elettroni e lacune) contribuiscono al fenomeno della conduzione elettrica. Siano p e n rispettivamente la concentrazione di elettroni e lacune liberi nel semiconduttore. Per quanto detto finora, deve vale l'uguaglianza $p = n$.

Tale concentrazione di portatori $n = p = n_i$ è detta *concentrazione intrinseca* e varia con la temperatura T secondo la formula: $n_i^2 = A_0 T^3 e^{-E_{G0}/kT}$ dove E_{G0} è l'ampiezza del band gap a $0K$ in eV , k è la costante di Boltzmann in eV/K e A_0 è una costante indipendente dalla temperatura. Dalla concentrazione intrinseca possiamo ricavare la conducibilità del semiconduttore come: $\sigma = (n\mu_n + p\mu_p)q$ dove μ_n e μ_p sono le mobilità dei portatori di carica (elettrone e lacuna).

È possibile variare il comportamento elettrico del silicio effettuando un drogaggio, ovvero introducendo nella struttura cristallina del silicio degli atomi di elementi diversi, tipicamente trivalenti e pentavalenti.

Se gli atomi introdotti sono pentavalenti, come il fosforo ($[Ne]3s^23p^3$), quattro dei cinque elettroni di valenza vanno a formare dei legami covalenti con i vicini atomi di silicio, mentre il quinto elettrone di valenza rimane non

vincolato, e disponibile come portatore di carica libero. Globalmente si ha un aumento della concentrazione n di portatori di carica negativa e pertanto questo tipo di drogaggio è definito di tipo n .

Se gli atomi introdotti sono trivalenti, ad esempio il boro ($[He]2s^22p^1$) solo tre legami covalenti possono essere saturati, e l'assenza del quarto costituisce una lacuna. Globalmente si ha un aumento della concentrazione p di portatori di carica positiva e pertanto questo tipo di drogaggio è definito di tipo p .

1.3 Metodi di crescita dei wafer di silicio

La realizzazione di cristalli di silicio avviene tipicamente a partire da un lingotto monocristallino a elevatissima purezza, che viene tagliato in sezioni sottili chiamate wafer tramite dischi o fili diamantati. Il processo di crescita più comune per questi lingotti monocristallini è il cosiddetto metodo Czochralski. Esso prende il nome dal ricercatore polacco Jan Czochralski, che lo sviluppò nel 1916 (3), e consiste nel sollevamento verticale (tramite un apparato chiamato puller, o estrattore) e contemporaneamente nella rotazione antioraria di un seme di silicio monocristallino (seed), opportunamente orientato e introdotto nel silicio fuso mediante un'asta metallica mentre il crogiolo gira in verso opposto. La parte di seme immersa fonde, mentre la parte restante lambisce la superficie del fuso. Durante il sollevamento/rotazione, avviene una progressiva solidificazione all'interfaccia tra solido e liquido, che genera un monocristallo (vedi fig. 1.3). La temperatura del silicio nel crogiolo è mantenuta di pochi gradi superiore a quella di fusione; quando il silicio fuso aderisce al seme cristallino si solidifica molto rapidamente, conservandone la struttura cristallina (4).

Un metodo alternativo per la crescita di silicio monocristallino è il metodo Float Zone (FZ). Anche in questo caso la crescita è avviata da un seme di silicio monocristallino. Una serpentina fonde, sezione per sezione, un lingotto di silicio policristallino in ambiente inerte (sottovuoto o sotto gas inerte), creando una zona localizzata di silicio fuso che risolidifica in forma monocristallina (5).

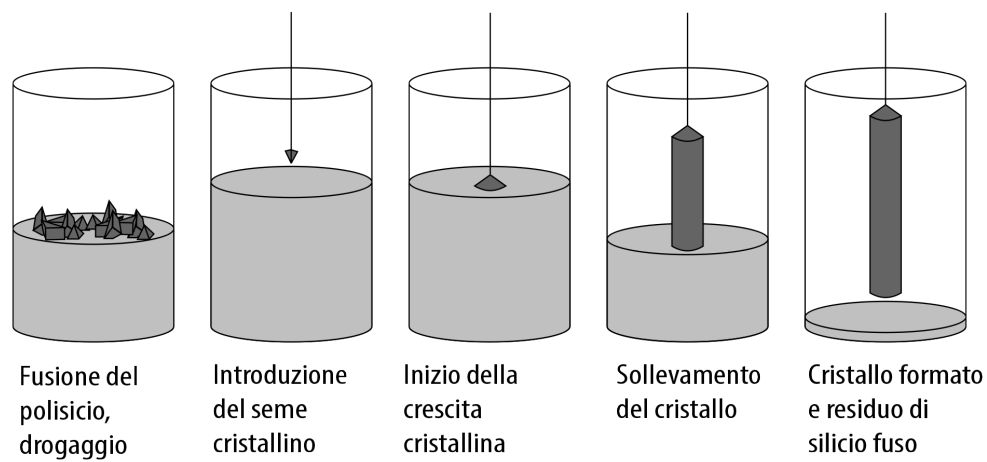


Figura 1.3: Schema di crescita di un lingotto di silicio monocristallino tramite il metodo Czochralski. (Illustrazione da Wikipedia.com, di dominio pubblico dal detentore del copyright)

Capitolo 2

Nanofili di silicio

La prima pubblicazione riguardante la crescita di fili di silicio è del 1957 da parte di R.G. Treuting e S.M. Arnold (6), i quali riportarono la crescita di whiskers, ovvero fili di silicio macroscopici. Successivamente, nel 1964, R.S. Wagner e W.C. Ellis pubblicarono un articolo (7) sul meccanismo Vapor-Liquid-Solid (VLS) per la crescita di whiskers di silicio utilizzando una gocciolina di oro come catalizzatore, che rappresenta oggi il modo più comune per sintetizzare fili di silicio. A partire dalla seconda metà degli anni novanta la ricerca sui fili di silicio accelerò fortemente grazie al rinnovato interesse dell'industria elettronica per tali strutture (8).

2.1 Metodi di crescita dei nanofili

Generalmente esistono due approcci distinti per la creazione di nanostrutture: l'approccio top-down e l'approccio bottom-up. Nel primo caso si utilizzano diverse tecniche tra le quali la litografia, l'attacco chimico e la deposizione di materiale, per formare i nanofili a partire da una macrostruttura. Questo tipo di approccio è quello su cui si basa l'elettronica odierna.

Nel secondo caso invece la struttura è assemblata a partire da piccoli blocchi di materia chimicamente e fisicamente definiti (ovvero che mantengono le proprietà del cristallo esteso). Questo approccio sembra assomigliare maggiormente al modo in cui la natura usa costruire complessi sistemi biologici

attraverso proteine ed altre macro-molecole (9).

Le proprietà dei nanofili sono fortemente influenzate dalle condizioni di crescita. Vengono di seguito esposti e brevemente descritti i principali metodi di crescita dei nanofili.

2.1.1 Meccanismo Vapor-Liquid-Solid (VLS)

Come già menzionato, il meccanismo VLS fu proposto a metà degli anni sessanta da Wagner e Ellis (7). Essi notarono che un prerequisito essenziale per la crescita era l'aggiunta di opportune impurità metalliche, con funzione di catalizzatori, che si posizionavano sulla punta del filo durante la crescita. Il materiale utilizzato come catalizzatore è principalmente l'oro, ma sono presenti anche altri tipi di catalizzatori come *Ag, Al, Bi, Cd, Cu, Dy, Fe, Ga, Gd, In, Mg, Mn, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Te, Ti* e *Zi* (8).

Il VLS consiste nella deposizione di un sottile ($1 \div 10nm$) strato di oro su un substrato di silicio, che viene poi portato ad una temperatura superiore del punto eutettico di Au-Si (circa $363^{\circ}C$) dove si formano delle piccole gocce di lega oro-silicio. Viene quindi introdotto un precursore di silicio in fase gassosa, come *SiCl₄* o *SiH₄*. Quando il precursore gassoso entra a contatto con la goccia *Au - Si*, il silicio che vi è contenuto entra a far parte della fase liquida, fino a quando la goccia non è satura di silicio e si forma un precipitato all'interfaccia liquido/solido, ovvero l'interfaccia di crescita del nanofilo. Il persistere di questo processo comporta la crescita di un sottile filo di silicio (vedi fig. 2.1).

Mediante questo processo è possibile modificare la composizione del filo durante la crescita, oppure ottenere una grande varietà di diametri(10).

2.1.2 Molecular Beam Epitaxy (MBE)

Questo processo è stato inventato alla fine degli anni '60 presso i Bell Telephone Laboratories (USA) da J.R. Arthur e Alfred Y. Cho (11). Esso consiste nel riscaldare un cristallo di silicio altamente puro fino al punto di evaporazione in condizioni di alto vuoto, per evitare contaminazioni esterne. Il fascio di atomi di silicio prodotto dall'evaporazione, che viene diretto

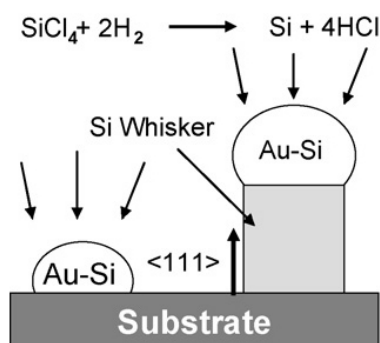


Figura 2.1: Illustrazione schematica del meccanismo di crescita VLS per whiskers di silicio dalla fase vapore di gocce catalizzatrici di $Au - Si$ (28)

su un substrato di silicio gli atomi vengono assorbiti e cristallizzano (vedi fig.2.2). Un vantaggio fornito dalla MBE è la controllabilità in termini di concentrazione di drogaggio ed eterostrutture. Questo metodo non permette di ottenere nanofili con diametro inferiore ai 40 nm, inoltre è caratterizzato da una bassa velocità di crescita, limitata a pochi nanometri al minuto (8).

2.1.3 Laser Ablation

Un laser pulsato ad alta potenza asporta materiale da un bersaglio composto da silicio misto al catalizzatore, che è posto all'interno di una fornace tubolare e immerso in un gas inerte. Il materiale rimosso dal laser si raffredda al contatto con le molecole del gas inerte, e gli atomi condensano in nanogocce liquide della stessa composizione del bersaglio (vedi fig.2.2). Come nel meccanismo VLS, nanofili di silicio cominciano a crescere una volta che le gocce diventano super-sature di silicio, ed il processo continua fino a che le nanoparticelle di catalizzatore rimangono liquide. I vantaggi di questo metodo sono molteplici: non è necessario un substrato e la composizione dei nanofili risultanti può essere variata cambiando quella del bersaglio (8).

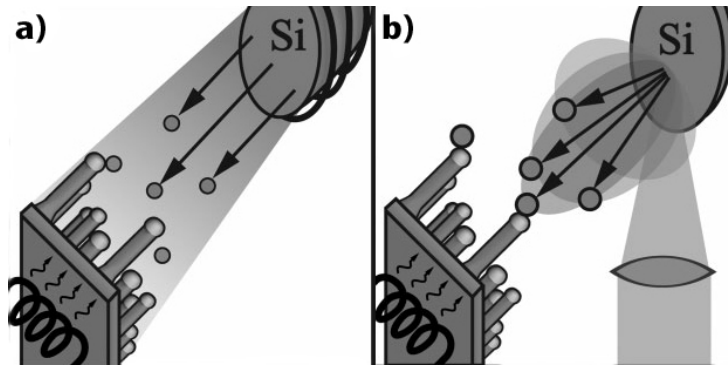


Figura 2.2: Schema illustrativo di a)Molecular Beam Epitaxy, b)Laser Ablation (8)

2.1.4 Metal-assisted Chemical Etching (MaCE)

Un substrato di silicio viene parzialmente ricoperto di un metallo nobile, per poi essere soggetto ad un attacco chimico da parte di HF ed un agente ossidante. La parte di substrato con il ricoprimento di metallo nobile viene attaccata più rapidamente rispetto al substrato di solo silicio, e si vengono a formare dei fili di silicio. La geometria dei fili dipende dalla morfologia del ricoprimento di metallo. Il processo con il quale il Metal-assisted Chemical Etching avviene può essere così sintetizzato (vedi fig. 2.3):

- 1) L'ossidante è ridotto in maniera preferenziale sulla superficie nel metallo nobile, poiché quest'ultimo ha una azione di catalizzatore per la riduzione dell'ossidante;
- 2) Le lacune generate dalla riduzione sono diffuse nel silicio a contatto col metallo nobile;
- 3) Il Si è ossidato dalle lacune iniettate ed è dissolto dall'HF, mentre il reagente (HF) ed i prodotti sono diffusi lungo l'interfaccia Si-metallo nobile;
- 4) La concentrazione di lacune ha il suo massimo nell'interfaccia Si/metallo, per cui il Si a contatto col metallo è attaccato più velocemente dall'HF rispetto al silicio non a contatto col metallo;
- 5) Le lacune diffondono dal Si sotto al metallo nobile verso zone senza metallo, o verso le mura del poro nel caso in cui la velocità di decremento delle lacune all'interfaccia Si/metallo è inferiore rispetto al tasso di iniezione. Di

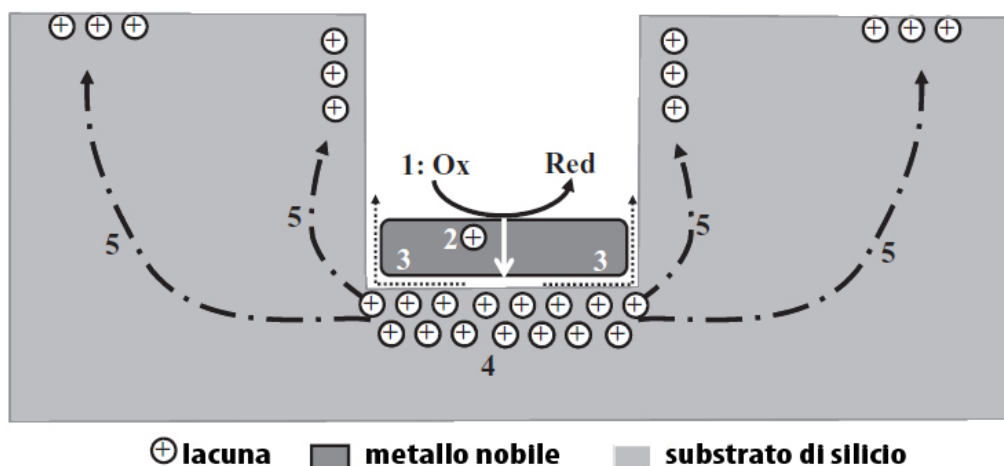


Figura 2.3: Schema illustrativo dei processi coinvolti nel metodo Metal-assisted Chemical Etching. I numeri si riferiscono agli step introdotti in 2.1.4 (11)

conseguenza si possono formare micropori di silicio sulla superficie del poro, poiché c'è un raschiamento di Si da parte dell'HF (12).

Il metodo MaCE è semplice e poco costoso, permette un buon controllo su vari parametri (come la curva della sezione dei nanofili, diametro, lunghezza, orientazione, tipo e livello di drogaggio) e possiede una qualità cristallina elevata (13).

2.2 Proprietà

I nanofili sono caratterizzati da un elevato rapporto superficie/volume, pertanto i fenomeni di superficie influenzano fortemente le proprietà elettriche rispetto al caso di cristalli estesi (bulk) (14). Questo accade perché sulla superficie sono presenti numerosi dangling bonds, ovvero legami non saturati da altri atomi. La superficie presenta sempre una configurazione strutturale diversa rispetto al materiale bulk a causa dell'interruzione della periodicità, rappresentando una interfaccia con un sistema differente dal reticolo cristallino del materiale (15).

Uno dei più affascinanti fenomeni dovuti alla particolare geometria del siste-

ma è il cosiddetto confinamento quantico: i portatori di carica, nella struttura monodimensionale, sono confinati nelle altre due direzioni (perpendicolari). Nel caso più semplice, questo fenomeno è descritto in maniera approssimata mediante il modello della particella in una buca di potenziale, trattato in meccanica quantistica.

È stato dimostrato che gli autostati energetici sono dati da

$$E_n = \hbar^2 n^2 \pi^2 / 2m^* d^2$$

dove m^* è la massa effettiva e d è la larghezza della barriera di potenziale. Il confinamento in una buca di potenziale porta pertanto a una discretizzazione dei livelli energetici, producendo modifiche anche sul band gap (16). I nanofili di silicio possono essere drogati in diversi modi, il più semplice dei quali consiste nell'utilizzare un substrato di partenza drogato. In alternativa, nel caso si utilizzi un catalizzatore durante la crescita, si può incorporare il drogante scelto al catalizzatore, in modo che venga rilasciato e incorporato al filo durante la crescita (9), oppure utilizzare il catalizzatore stesso come elemento drogante (8).

Per i nanofili è stato dimostrato che assorbimento ed emissione ottici sono polarizzati lungo l'asse della lunghezza del filo. Questo fenomeno ha natura puramente classica: è dovuto all'anisotropia della geometria del nanofilo (17).

2.3 Applicazioni

Il campo più naturale per l'utilizzo di dispositivi basati su nanofili di silicio è la nanoelettronica, poiché le nanostrutture possono ridurre notevolmente lo spazio occupato su un singolo chip da un transistor, aumentando notevolmente la velocità di processo (14).

In ambito fotonico, la costruzione di diodi avvenuta incrociando due nanofili con drogaggi p ed n, dove si sono utilizzati nanofili semiconduttori a band gap diretto (per i quali il massimo della banda di valenza ed il minimo di quella di conduzione hanno lo stesso momento cristallino), costituisce un LED (light-emitting diode): sotto polarizzazione inversa si osserva emissione di luce dal

punto di giunzione dei due nanofili (17).

L'elevato rapporto superficie/volume li rende inoltre buoni candidati per la costruzione di dispositivi fotovoltaici altamente efficienti (9). Un ulteriore campo di utilizzo è quello biomedico: i nanofili possono essere utilizzati come biosensori di gas, virus o proteine (18).

Capitolo 3

Giunzioni metallo-semiconduttore

Lo studio delle giunzioni metallo-semiconduttore è estremamente importante per la caratterizzazione elettrica dei semiconduttori, in quanto è sempre necessario porre dei contatti elettrici sul campione studiato.

3.1 Caratteristiche di una giunzione metallo-semiconduttore

Le giunzioni metallo-semiconduttore costituiscono essenzialmente due tipi di contatti elettrici: il contatto ohmico (non rettificante) e il contatto Schottky (rettificante) (19).

Le proprietà di una giunzione metallo-semiconduttore dipendono principalmente dalle funzioni lavoro del metallo e del semiconduttore, dal bandgap del semiconduttore e dal suo livello di drogaggio. I diagrammi energetici di un metallo e semiconduttore sono illustrati in fig. 3.1.

Definiamo $E_{V_{uoto}}$ l'energia dell'elettrone libero, $E_{Fermi,M}$ ed $E_{Fermi,S}$ le energie di Fermi del metallo e semiconduttore rispettivamente, $\Phi_M = \frac{1}{e}(E_{V_{uoto}} - E_{Fermi,M})$ e $\Phi_S = \frac{1}{e}(E_{V_{uoto}} - E_{Fermi,S})$ le funzioni lavoro del metallo e del semiconduttore rispettivamente, $\chi_S = \frac{1}{e}(E_{V_{uoto}} - E_C)$ l'affinità elettronica del semiconduttore.

Ponendo a contatto metallo e semiconduttore, i due livelli di Fermi devono portarsi allo stesso valore. Si ha quindi uno spostamento di carica, per il

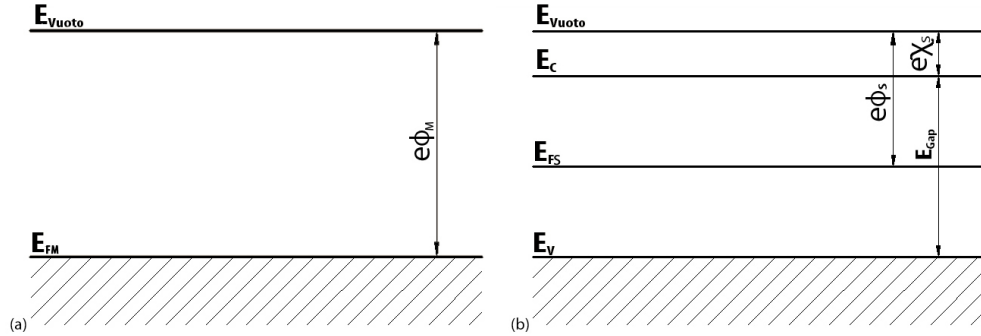


Figura 3.1: Diagrammi energetici di a) un metallo e b) un semiconduttore.

raggiungimento dell'equilibrio.

Distinguiamo quattro possibili configurazioni:

- 1) contatto metallo-semiconduttore di tipo n, con $\Phi_M > \Phi_S$;
- 2) contatto metallo-semiconduttore di tipo p, con $\Phi_M > \Phi_S$;
- 3) contatto metallo-semiconduttore di tipo n, con $\Phi_M < \Phi_S$;
- 4) contatto metallo-semiconduttore di tipo p, con $\Phi_M < \Phi_S$.

3.2 Barriera Schottky

Una giunzione metallo-semiconduttore si definisce barriera Schottky quando ha effetti rettificanti, ovvero si comporta come un diodo (diodo Schottky). Si realizza nei casi 1 e 4 illustrati nel paragrafo 3.1. Al momento del contatto, si ha uno spostamento di elettroni dal semiconduttore al metallo finché:

$$Q_{Metallo} + Q_{Semiconduttore(ioni\ positivi)} = 0 \text{ e } E_{Fermi,S} = E_{Fermi,M}.$$

I diagrammi energetici del sistema metallo-semiconduttore sono mostrati in Fig. 3.2. Si ha un incurvamento delle bande di conduzione e di valenza all'interfaccia metallo-semiconduttore, che creano una barriera di potenziale per i portatori maggioritari. Definiamo il potenziale di built in $\Phi_{BI} = \Phi_M - \Phi_S$, la barriera di potenziale per il flusso di elettroni dal metallo al semiconduttore $\Phi_{Barriera} = \Phi_M - \chi_S$ e la lunghezza della zona di svuotamento $w = \sqrt{2\epsilon/qN_D\Phi_{BI}}$.

La curvatura delle bande impedisce la presenza di elettroni liberi nel semiconduttore in prossimità del contatto (svuotamento), lasciando una distribuzione

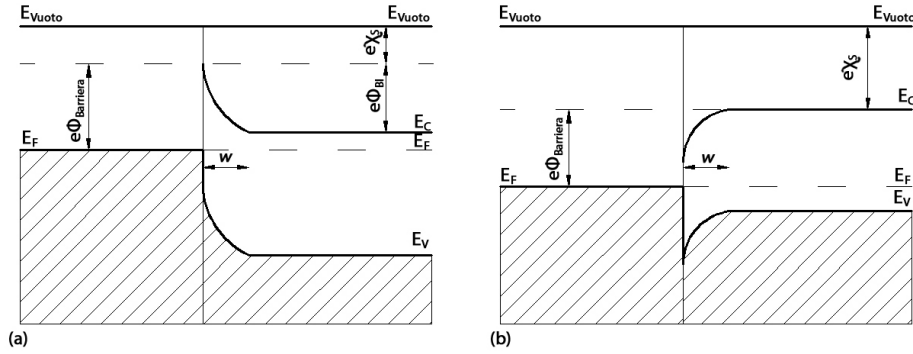


Figura 3.2: (a) Caso giunzione metallo-semiconduttore di tipo n, con $\Phi_M > \Phi_S$ (b) Caso giunzione metallo-semiconduttore di tipo p, con $\Phi_M < \Phi_S$.

di cariche positive dovute agli atomi ionizzati (accettori). La condizione di svuotamento permane finché le bande tornano ad essere piatte, ovvero alla loro configurazione bulk, ed il campo elettrico associato si annulla. (15)

Variando la polarizzazione ΔV ai capi del diodo, si osserva una variazione della quantità di carica fissa per unità di area ΔQ , a cui è possibile associare una capacità

$$C = A \cdot \lim_{\Delta V \rightarrow 0} (\Delta Q / \Delta V) = A dQ/dV$$

dove A è l'area del contatto (20).

3.3 Contatto Ohmico

Una giunzione metallo semiconduttore si definisce contatto ohmico quando presenta una caratteristica tensione-corrente lineare e permette quindi il passaggio di corrente in entrambi i versi, indipendentemente dal tipo di polarizzazione applicata. Un contatto ohmico presenta inoltre una ridotta resistenza relativamente alla resistenza totale del materiale semiconduttore. Ciò si realizza nei casi 2 e 3 illustrati nel paragrafo precedente; in fig. 3.3 sono rappresentati i relativi diagrammi energetici.

Anche in questo caso si osserva un incurvamento delle bande del semiconduttore, ma i portatori di carica soggetti alla barriera di potenziale sono i

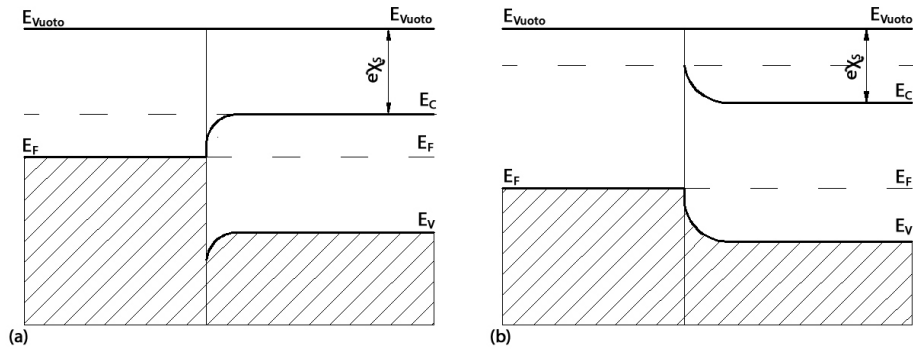


Figura 3.3: (a) Caso contatto metallo-semiconduttore di tipo n, con $\Phi_M < \Phi_S$
 (b) Caso contatto metallo-semiconduttore di tipo p, con $\Phi_M > \Phi_S$.

minoritari perciò non si ha effetto rettificante.

Sia nei circuiti integrati che discreti si fa largo uso dell'alluminio per la creazione degli elettrodi e delle interconnessioni, poiché questo metallo ha un livello di Fermi più basso di quello del silicio. Per formare un buon contatto tra *Al* e *Si*, sia quest'ultimo drogato di tipo *n* o *p*, è possibile drogare fortemente la regione di silicio a contatto del metallo. Infatti, nel caso di contatto *Al* – *Si* n abbiamo un innalzamento del livello di Fermi del semiconduttore, ed un abbassamento della barriera di potenziale che favorisce il passaggio di portatori in entrambi i versi(21).

Capitolo 4

Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)

Il DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) è un metodo sperimentale per lo studio dei difetti elettricamente attivi (conosciuti anche come trappole) nei semiconduttori. Il DLTS studia i difetti presenti nella regione di svuotamento di giunzioni pn o giunzioni Schottky.

4.1 Difetti nei semiconduttori

Durante la crescita di solidi cristallini, possono essere introdotti nella struttura cristallina dei difetti reticolari, quali vacanze, impurezze e, ovviamente, atomi droganti. Tali difetti deformano localmente il potenziale cristallino e possono introdurre nel bandgap del cristallo dei livelli energetici (livelli intragap), che sono generalmente divisi in due categorie: gli stati shallow, in cui il livello energetico giace nelle vicinanze della banda di conduzione o di valenza, e gli stati deep, in cui il livello energetico giace nelle vicinanze della metà della banda proibita del semiconduttore⁽²²⁾. La maggioranza dell'interesse sugli stati intragap è motivata dal fatto che essi influenzano molte proprietà del materiale, come la vita media di ricombinazione dei portatori. L'obiettivo principale del loro studio è quello di identificare il tipo di difetto responsabile dell'introduzione di ciascun livello intragap nel diagramma

energetico di un determinato semiconduttore.

Ci sono quattro processi che definiscono la dinamica elettronica di uno stato intragap: l'emissione e la cattura di elettroni e l'emissione e la cattura di lacune. I processi di cattura sono caratterizzati da una sezione d'urto di cattura σ_n o σ_p , concettualmente analoga alle grandezze usate in fisica nucleare. In presenza di n elettroni liberi per unità di volume, che si muovono a velocità media $\langle v_n \rangle$, il tasso di cattura per un dato stato occupato è dato da

$$c_n = \sigma_n \langle v_n \rangle n$$

In maniera analoga per le lacune

$$c_p = \sigma_p \langle v_p \rangle p$$

Se per una trappola $c_n \gg c_p$ allora la trappola viene definita per elettroni, se invece $c_n \ll c_p$ essa è detta per lacune, mentre se $c_n \approx c_p$ allora avremo a che fare con un centro di ricombinazione (20).

4.2 DLTS

La Deep Level Transient Spectroscopy, introdotta da D. V. Lang nel 1974 (23), è una tecnica utilizzata per la rivelazione delle trappole nei semiconduttori. Questa tecnica si basa sull'analisi dei transienti capacitivi della regione di svuotamento in diodi pn o Schottky, causati dalla ricombinazione e dalla successiva emissione di cariche, in seguito all'applicazione di una tensione impulsata, mentre la giunzione viene sottoposta ad un gradiente di temperatura positivo e costante.

Il diodo viene mantenuto in polarizzazione inversa (offset negativo di tensione) e vengono applicati impulsi di tensione inversa più positiva rispetto all'offset. In questo modo viene fatto diminuire il campo elettrico all'interno della regione di svuotamento. Le cariche libere così prodotte interagiscono con i difetti eventualmente presenti, permettendone la rilevazione.

Definiamo

$c_n = \sigma_n \cdot v_{th,n} \cdot n$ la sezione di cattura di elettroni,

$v_{th,n} = \sqrt{3kT/m_{el,th}^*}$ la velocità termica degli elettroni,

$m_{el,th}^*$ la massa efficace elettronica,

$n = N_C e^{-(E_C - E_F)/kT}$ la concentrazione di elettroni liberi,

$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_{el,th}^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$ la densità di elettroni,

$P = \frac{1}{e^{(\epsilon - E_F)/kT} + 1}$ la distribuzione di Fermi-Dirac e rappresenta il numero di elettroni con energia $\epsilon = E_T$ energia della trappola.

In condizioni di equilibrio, si deve avere un bilancio tra emissione e cattura, espresso da

$$e_n P = c_n (1 - P)$$

ci si ricava quindi

$$e_n = \sigma_n \sqrt{3kT/m_{el,th}^*} 2 \left(2\pi \frac{m_{el,th}^* k}{h^2} \right)^{3/2} T^2 e^{(\epsilon - E_C)/kT} = \sigma_n \gamma_n T^2 e^{-\frac{E_{Att}}{kT}}$$

dove $E_{Att} = E_C - \epsilon$ è l'energia di attivazione della trappola e

$\gamma_n = \frac{v_{th,n} N_C}{T^2}$ è una costante che per il silicio vale $6.84 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-2}$.

Applicando un impulso di tensione, si verifica un transiente di capacità della forma $C \sim e^{-e_n t}$ della quale si misura il valore ΔC a due tempi diversi, t_1 e t_2 , da cui risulta:

$$\Delta C = e^{-e_n t_1} - e^{-e_n t_2}$$

$$\frac{d\Delta C}{dT} = \frac{d\Delta C}{de_n} \cdot \frac{de_n}{dT}$$

I massimi ed i minimi si realizzano quando $\frac{d\Delta C}{de_n} = 0$, da cui

$$-t_1 e^{-e_n t_1} - t_2 e^{-e_n t_2} = 0$$

da cui ricaviamo

$$e_n = \frac{\ln(t_2/t_1)}{t_2 - t_1}$$

e_n diventa a questo punto una variabile dipendente solamente dai tempi t_1 e t_2 da noi scelti, e possiamo quindi ricavare σ_n e E_{Att} dall'equazione $e_n = \sigma_n \gamma_n T^2 e^{-\frac{E_{Att}}{kT}}$ tramite il fit dei dati sperimentali.

22CAPITOLO 4. DEEP LEVEL TRANSIENT SPECTROSCOPY (DLTS)

Un metodo standard per la caratterizzazione della profondità di una trappola è quello di costruire un Arrhenius plot, dove sulle ascisse si rappresenta $1000/T$, mentre sulle ordinate T^2/e_n in scala semilogaritmica. Viene rappresentata nel grafico la funzione

$$y = Ae^{\frac{x E_{Att}}{1000k}}$$

ove abbiamo posto $y = T^2/e_n$ e $x = 1000/T$. In questo modo, la pendenza della retta rappresentata sarà l'energia di attivazione (23).

Capitolo 5

Set-up sperimentale

In questa tesi viene presentato uno studio effettuato su due set di nanofili di silicio cresciuti presso l'Università di Jena (Germania) nel gruppo di ricerca del Prof. Vladimir Sivakov.

I due set di nanofili sono stati cresciuti con metodo MaCE utilizzando l'oro come metallo nobile su un substrato di silicio drogato n con resistività $3 - 6 \Omega cm$. Un sottile strato di oro è stato sputterato sul substrato per 15 secondi ed è stato effettuato l'attacco chimico (etching) con la seguente soluzione: $48\% HF + 30\% H_2O_2$ (10:1), per 60 minuti.

Il primo set non ha subito ulteriori procedure dopo la crescita, mentre il secondo set è stato sottoposto ad annealing (stress termico) per 60 minuti alla temperatura di $700^\circ C$

Viene ora descritto il modo in cui i due campioni sono stati preparati per la realizzazione delle misure DLTS.

Entrambi i campioni sono dotati di barriere Schottky costituite da contatti circolari (dot) di oro altamente puro (99.999%). L'oro viene sublimato e depositato con un angolo di 30° , per realizzare il contatto sulla punta dei nanofili e non creare un indesiderato contatto sul substrato (vedi fig.5.1)

Il contatto viene portato agli strumenti di misura attraverso un filo d'oro, che è fissato al contatto Schottky con pasta conduttiva d'argento.

Ciascun campione viene montato su un supporto, mediante cemento conduttore.

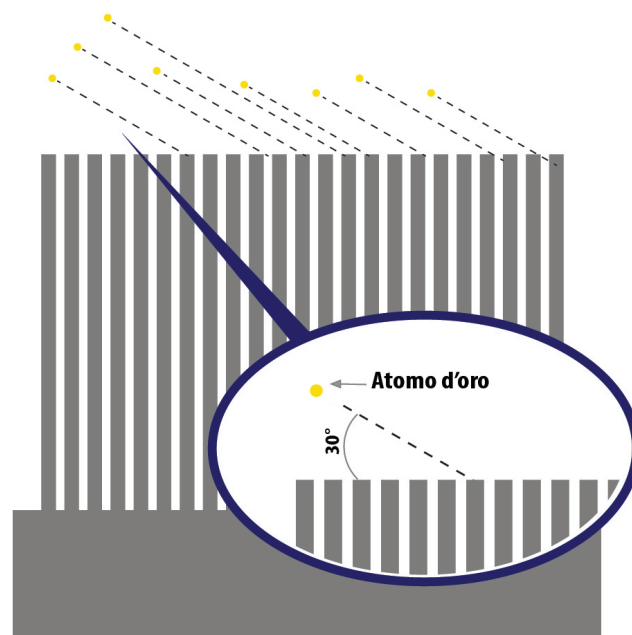


Figura 5.1: Schema illustrativo della deposizione dell'oro con un angolo di 30° .

Il supporto è composto da tre strati: all'esterno due strati di rame, separati da uno strato di ossido, che svolge la funzione di isolante. In questo modo si è sicuri che il campione non sia cortocircuitato con elementi esterni per contatto col supporto.

Sullo strato su cui poggia il campione viene effettuato un contatto ohmico con lega gallio-alluminio, connesso mediante un filo d'oro ad un contatto esterno al supporto.

Anche uno dei dot d'oro, bagnato con pasta d'argento, è connesso mediante un filo d'oro ad un contatto esterno al supporto.

I due contatti (ohmico e Schottky) sono collegati al capacimetro/correlatore Sula Technologies, che svolge anche la funzione di generatore d'impulsi. Questo collegamento avviene utilizzando dei cavi coassiali costituiti da diversi strati (vedi fig. 5.2): un'anima di rame posta al centro del cavo, un dielettrico, uno strato di fili metallici intrecciati per la schermatura e un rivestimento in plastica. L'utilizzo di questa tipologia di cavi è necessario poiché i segnali raccolti hanno intensità debole e risultano molto influenzabili dal rumore elettromagnetico esterno.

Il segnale di capacità uscente dal capacimetro/correlatore viene inviato al un oscilloscopio Lecroy, con opportuna sincronizzazione rispetto alla frequenza degli impulsi di tensione (trigger). Il correlatore misura 4 diverse differenze di capacità ΔC , distinte dai diversi tempi Δt , indicizzati da un ID. Questi quattro segnali vengono inviati al computer attraverso una scheda di acquisizione dati National Instruments. Al computer è inoltre connesso un controllore di temperatura Lakeshore, che mediante una termocoppia monitora

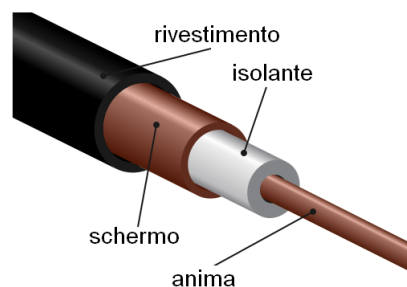


Figura 5.2: Schema costitutivo di un cavo coassiale

la temperatura del campione ed è inoltre in grado di scaldare il campione con un gradiente di temperatura costante attraverso una resistenza, utilizzando un circuito di feedback PID (controllo Proporzionale-Integrato-Derivativo) regolabile. I dati di capacità e di temperatura vengono immagazzinati in un file di testo tramite un programma in Visual Basic 6.0. Lo schema a blocchi dell'apparato sperimentale è mostrato in Fig. 5.3.

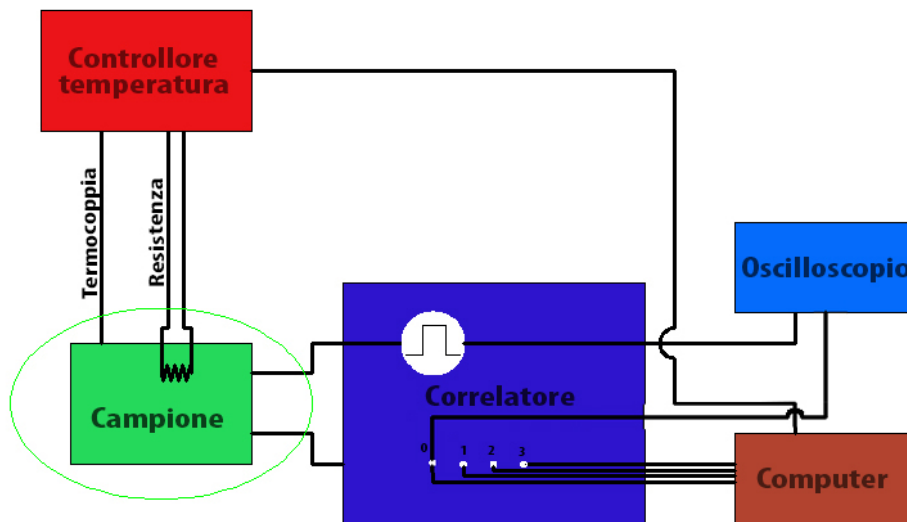


Figura 5.3: Schema a blocchi dell'apparato sperimentale.

Capitolo 6

Risultati sperimentali

Come già illustrato, in questa tesi viene presentato uno studio effettuato su due set di nanofili di silicio: il primo set non ha subito ulteriori procedure dopo la crescita, mentre il secondo set è stato sottoposto ad annealing (stress termico) per 60 minuti alla temperatura di $700^{\circ}C$.

In figura 6.1 è mostrato un tipico spettro ottenuto tramite DLTS sul campione di nanofili non soggetti alla procedura di annealing, con tasso di emissione $46.5/s$. Il range di temperatura in cui è stata effettuata la prova è da $80K$ a $350K$. L'impulso di tensione applicato al campione è $[-2V, 0V, -2V]$ ed è raffigurato nell'inset della figura.

Si osservano due minimi di ΔC , corrispondenti a due trappole per portatori di carica maggioritari indicate rispettivamente con le lettere A e B . Essendo il campione realizzato su un substrato di silicio drogato n , si deduce che le trappole sono per elettroni.

In figura 6.2 è mostrato un tipico spettro ottenuto tramite DLTS sul campione di nanofili soggetti alla procedura di annealing, con tasso di emissione $46.5/s$. Il range di temperatura in cui è stata effettuata la prova è da $80K$ a $350K$. L'impulso di tensione applicato al campione è $[-1V, 0V, -1V]$ ed è raffigurato nell'inset della figura.

Anche in questo osservano due minimi di ΔC , corrispondenti a due trappole per portatori di carica maggioritari indicate rispettivamente con le lettere C e D . Essendo il campione realizzato su un substrato di silicio drogato n , si

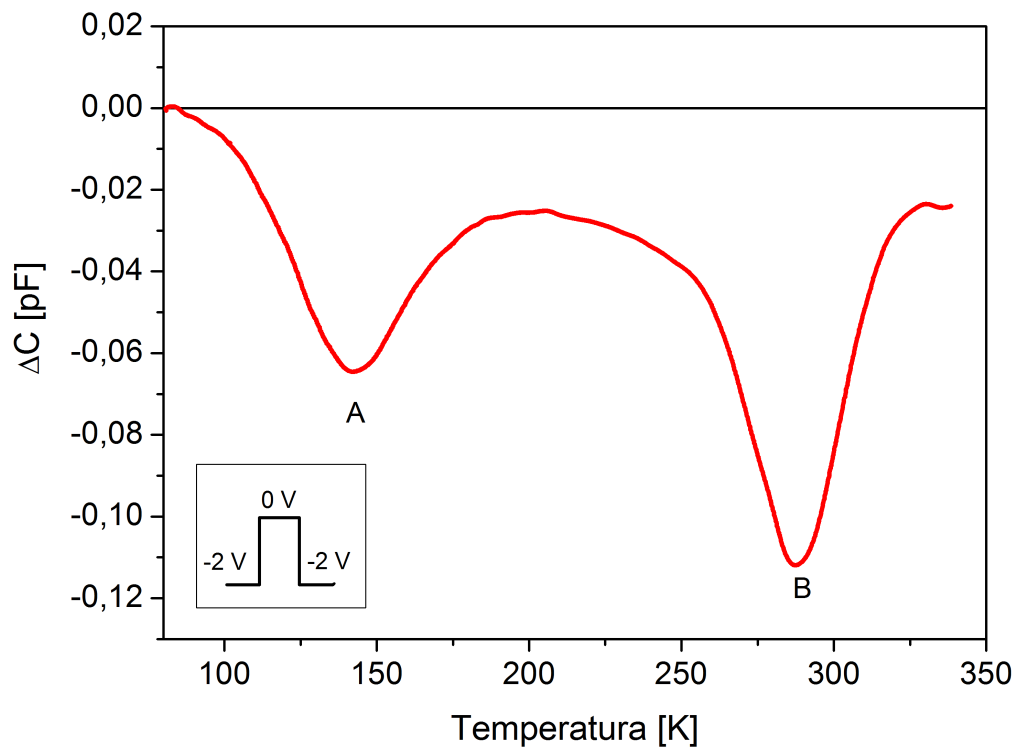


Figura 6.1: DLTS su nanofili non soggetti ad annealing. Inset: impulso di tensione applicato.

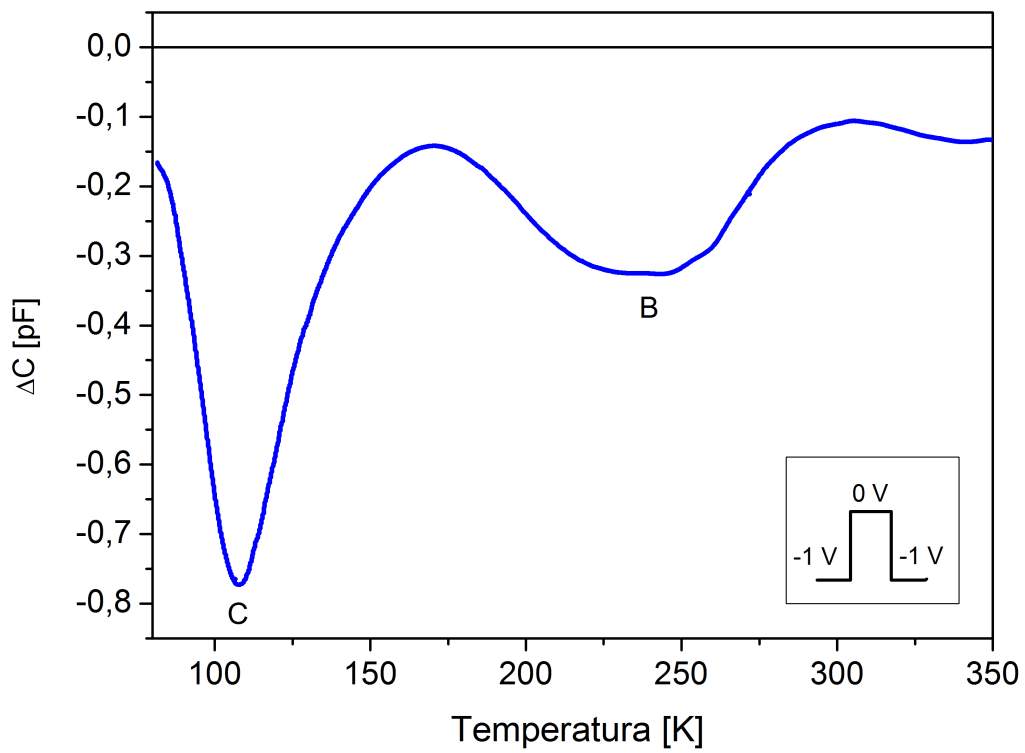


Figura 6.2: DLTS su nanofili soggetti ad annealing. Inset: impulso di tensione applicato.

deduce che le trappole sono per elettroni.

In figura 6.3 è mostrato il confronto dei due precedenti grafici. Si può notare, per entrambi i campioni, la presenza di due distinte trappole.

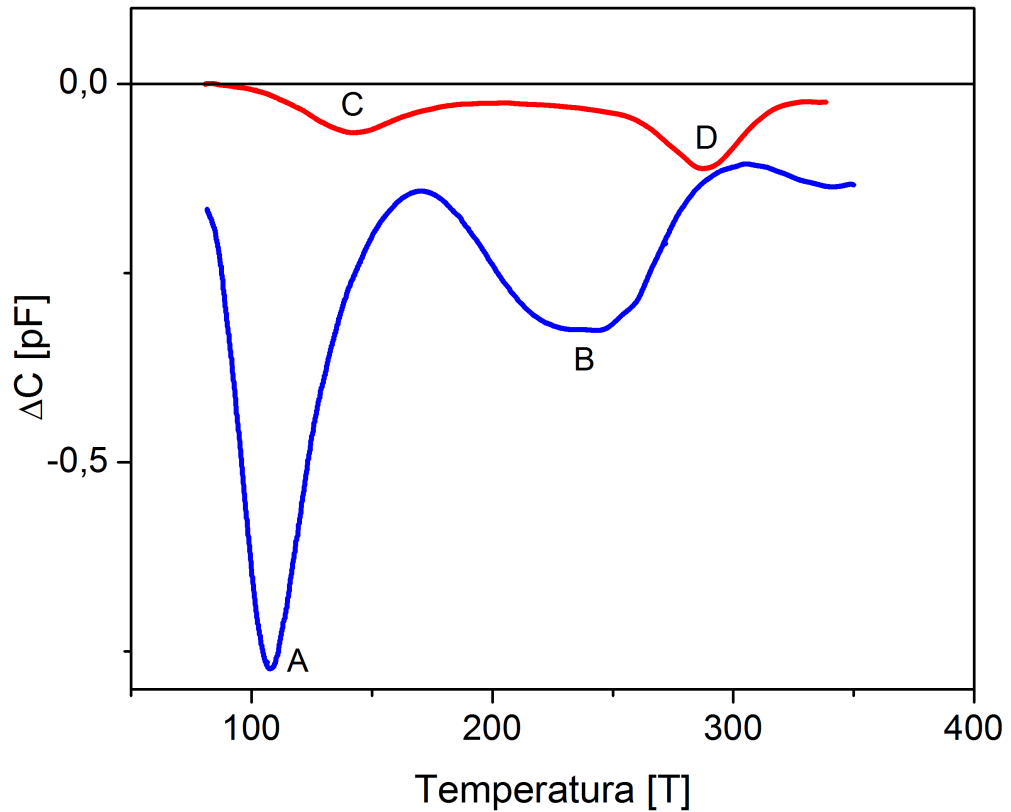


Figura 6.3: Confronto dei dati di DLTS relativi ai campioni di nanofili in rosso prima dell'annealing, in blu dopo l'annealing

In figura 6.4 sono mostrati i dati relativi alle temperature corrispondenti ai minimi del segnale DLTS rispetto ai diversi tassi di emissioni utilizzati nella forma $x = 1000/T$ e $y = T^2/e_n$ (Arrhenius Plot) in scala semilogaritmica. I dati sono fittati mediante la funzione

$$y = \frac{1}{6.84 \cdot 10^{21} \sigma_n} e^{E_{Att} \cdot x \cdot 8,62 \cdot 10^2}$$

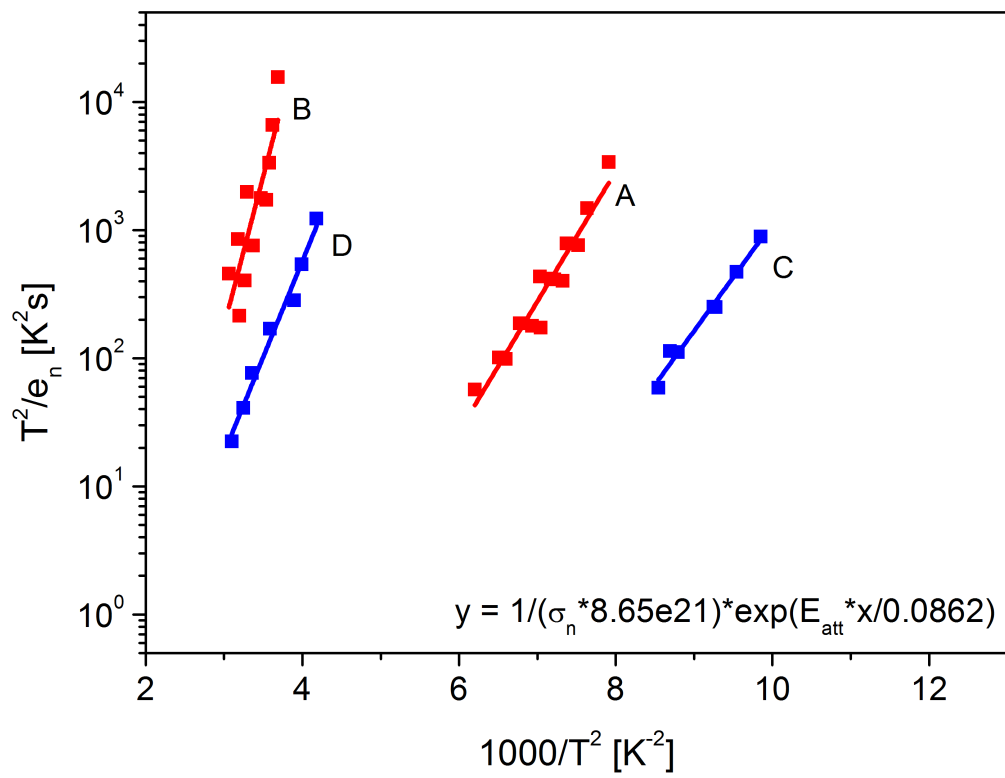


Figura 6.4: Arrhenius plot

In tabella 1 sono riassunti i risultati ottenuti.

Trappola	Energia di attivazione $E_{Att}[eV]$	Sezione di cattura $\sigma_n[cm^2]$
A	$E_C - 0,20$	$7 \cdot 10^{-18}$
B	$E_C - 0,46$	$8 \cdot 10^{-18}$
C	$E_C - 0,17$	$3 \cdot 10^{-17}$
D	$E_C - 0,30$	$3 \cdot 10^{-19}$

Tabella 1: Energia di attivazione e sezione di cattura per le trappole rilevate dal DLTS.

Capitolo 7

Conclusioni

Sono state effettuate misure DLTS su due set di nanofili di silicio: il primo set non ha subito ulteriori procedure dopo la crescita, mentre il secondo set è stato sottoposto ad annealing (stress termico) per 60 minuti alla temperatura di $700^{\circ}C$. Le prove sono state effettuate in un range di temperature da 80 a $350K$.

In entrambi i campioni è stata osservata la presenza di due trappole per elettroni.

Nel campione non soggetto ad annealing sono stati trovati i seguenti stati intragap:

A, con energia di attivazione $E_{Att,A} = E_C - 0,20eV$ e sezione di cattura $\sigma_A = 7 \cdot 10^{-18}cm^2$;

B, con energia di attivazione $E_{Att,B} = E_C - 0,46eV$ e sezione di cattura $\sigma_B = 8 \cdot 10^{-18}cm^2$.

Nel campione soggetto ad annealing sono stati trovati i seguenti stati intragap:

C, con energia di attivazione $E_{Att,C} = E_C - 0,17eV$ e sezione di cattura $\sigma_C = 3 \cdot 10^{-17}cm^2$;

D, con energia di attivazione $E_{Att,D} = E_C - 0,30eV$ e sezione di cattura $\sigma_D = 3 \cdot 10^{-19}cm^2$.

Da questi dati è possibile notare come nel campione le trappole siano cambiate a causa del processo di annealing: le trappole A e B non corrispondono

alle trappole C e D. In particolare, prima dell'annealing si osserva la presenza di una trappola posizionata nelle vicinanze della metà del band gap (trappola B), che scompare in seguito allo stress termico.

Per tentare una attribuzione dei livelli energetici osservati, ovvero per associare ad ogni livello il difetto responsabile, è stato effettuato un confronto con i dati raccolti in letteratura sui livelli intragap presenti nel silicio bulk. In letteratura è stata riportata una grande varietà di livelli accettori nel silicio bulk, introdotti da difetti di diversa natura. Poiché la tecnica di crescita dei nanofili studiati prevede l'utilizzo di oro, idrogeno, azoto e ossigeno, è stata focalizzata l'attenzione sui difetti legati a tali elementi.

Da tale ricerca è emersa una buona corrispondenza tra il livello energetico B e il livello accettore dell'idrogeno (24) (25) con energia di attivazione $E_{H(-/0)} \approx 560\text{meV}$ e sezione di cattura $\sigma_{H(-/0)} \approx 8 \cdot 10^{-16}\text{cm}^2$.

Anche il livello energetico D sembra attribuibile alla presenza di idrogeno (26).

I risultati ottenuti portano a pensare che l'idrogeno utilizzato per il metodo di crescita venga incorporato nei nanofili dando luogo alla presenza della trappola B e che il processo di annealing modifichi la configurazione di tale difetto portando alla sostituzione della trappola B con la trappola D.

Per quanto invece riguarda i livelli energetici A e C, ad oggi non è stata possibile alcuna attribuzione.

Questo risultato si propone come base di partenza in vista di studi futuri, che riguarderanno l'identificazione dei difetti responsabili delle trappole, mediante ricerche approfondite in letteratura (riguardo ai livelli intragap nel silicio bulk) e mediante simulazioni. Tali studi contribuiranno a migliorare la comprensione delle proprietà dei nanofili di silicio e permetteranno di modificare opportunamente le tecniche di crescita allo scopo di migliorare le performance elettriche dei dispositivi basati su nanofili di silicio.

Capitolo 8

Bibliografia

1. *The Geochemical Evolution of the Continental Crust.* **Taylor, S. R. e McLennan, S. M.** 2, s.l. : Review of Geophysics, 1995, Vol. 33.
2. **Millman, J. e Halkias, C. C.** *Microelettronica.* s.l. : Bollati Boringhieri, 1978.
3. *Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle.* **Czochralski, J.** 219-221, s.l. : Zeitschrift fur Physikalische Chemie, 1918, Vol. 92.
4. **Winkler, J., Neubert, M. e Rudolph, J.** *A Review of the Automation of the Czochralski Crystal Growth Process.* Acta Physica Polonica A. 2013, Vol. 124.
5. *Silicon Float-Zone Crystal Growth as a Tool for the Study of Defects and Impurities.* **Ciszek, T. F. e Wang, T. H.** s.l. : NREL, 2000. NREL/CP-520-28569.
6. *Orientation Habits of Metal Whiskers.* **Treuting, R. G. e Arnold, S. M.** s.l. : Acta Metallurgica, Pergamon, 1957, Vol. 57.

7. *Vapour-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth*. **Wagner, R. S. e Ellis, W. C.** s.l. : Applied Physics Letters, 1964.
8. **Schmidt, V., et al.** *Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Thermal Properties*. Advanced Materials. 2009, Vol. 21.
9. *Functional Nanowires*. **Lieber, C. M. e Wang, Z. L.** s.l. : MRS Bulletin, 2007, Vol. 32.
10. **Lu, W. e Lieber, C. M.** Semiconductor Nanowires. Journal of Physics D: Applied Physics. 2006, Vol. 39.
11. *Molecular Beam Epitaxy*. **Cho, A. Y. e Arthur, J. R.** 3, s.l. : Progress in Solid State Chemistry, 1975, Vol. 10.
12. *Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: a Review*. **Huang, Z., et al.** s.l. : Advanced Materials, 2011, Vol. 23.
13. **Chartier, C., Bastide, S. e Lévy-Clément, C.** Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H₂O₂. Electrochimica Acta. 2008, Vol. 53.
14. **Zhao, X., et al.** Quantum Confinement and Electronic Properties of Silicon Nanowires. Physical Review Letters. 2004, Vol. 29, 23.
15. **Rhoderick, E. H. e Williams, R. H.** Metal-Semiconductor Contacts. s.l. : Clarendon Press, 1988. ISBN 0-19-859335-X.
16. *Colloquium: Structural, electronic, and transport properties of silicon nanowires*. **Rurali, R.** s.l. : Reviews of modern physics, 2010, Vol. 82.
17. *Semiconductor nanowires: optics and optoelectronics*. **Agarwal, R. e Lieber, C. M.** s.l. : Applied Physics A, 2006, Vol. 85.

18. *Nanowire-Based Nanoelectronic Devices in the Life Science*. **Patolsky, F., et al.** s.l. : MRS Bulletin, 2007, Vol. 32.
19. **Sze, S. M. e Ng, Kwok K.** *Physics of Semiconductor Devices* 3rd ed. s.l. : Wiley, 2006.
20. **Blood, P. e Orton, J. W.** *The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States*. s.l. : N. H. March, 1992. ISBN 0-12- 528627-9.
21. **Pappalardo, M.** *Elettronica. Fondamenti dei dispositivi e dei circuiti*. s.l. : Franco Angeli, 2004. ISBN8846425863.
22. *Shallow Impurity States in Semiconductors*. **Kohn, W.** 2, s.l. : Il Nuovo Cimento, 1958, Vol. 7.
23. *Deep level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors*. **Lang, D. V.** s.l. : Journal of Applied Physics, 1974, Vol. 45.
24. *Dynamics of negative muonium in n-type silicon*. **Hitti, et al.** 7, s.l. : Physical Review B, 1999, Vol. 59.
25. *Inverted order of acceptor and donor levels of monoatomic hydrogen in silicon*. **Johnson, N. M., Herring, C. e Van de Walle, C. G.** 130, s.l. : Physical Review Letters, 1994, Vol. 73.
26. **Svensson.** 285-289, s.l. : Material Science and Engineering, 1989, Vol. B4.
27. *Piezoelectric Nanostructures: From Growth Phenomena to Electric Nanogenerators*. **Wang, Z. L.** s.l. : MRS Bulletin, 2007, Vol. 32.

28. *Growth of Nanowires*. **Wang, N., Cai, Y. e Zhang, R. Q.** 1-6, s.l. : Material Science and Engineering R, 2008, Vol. 60.
29. *Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors*. **Lang, D. V.** 7, s.l. : Journal of Applied Physics, 1974, Vol. 45.

Ringraziamenti

Ringrazio la professoressa Anna Cavallini per la disponibilità e l'opportunità di realizzare questa tesi. Ringrazio anche la Dottoressa Giulia Venturi per la sua disponibilità e la pazienza. Ringrazio inoltre tutti i professori del Corso di Laurea, per tutto ciò che mi hanno trasmesso e insegnato.

Grazie alla mia famiglia, che mi ha plasmato.

Grazie ai miei amici, che non si arrabbiano quando sparisco.

Grazie ai compagni di corso, con cui ho condiviso questa avventura.

Grazie a Elisa.