

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE
Corso di Laurea in Fisica

Proprietà ottiche di film sottili di Germanio nanoporoso

Tesi di Laurea in Fisica della Materia

Relatore:
Dott.ssa Daniela Cavalcoli

Presentata da:
Alice Evandri

II Sessione
Anno Accademico 2012-2013

Indice

Introduzione	5
1 Ge amorfo e cristallino	6
1.1 Proprietà strutturali ed elettroniche	6
1.2 Struttura a bande di Ge cristallino e amorfo	8
1.3 Transizioni ottiche	10
2 Ge nanoporoso	15
2.1 Crescita del Ge nanoporoso	15
2.1.1 Film sottili ottenuti per MBE	17
2.1.2 Film sottili ottenuti per sputtering	22
2.2 Proprietà elettriche	26
3 SPS: surface photovoltage spectroscopy	28
3.1 La fototensione superficiale Surface Photovoltage	30
3.2 Apparato sperimentale	33
3.2.1 Lampada QHT	34
3.2.2 Chopper	36
3.2.3 Monocromatore	36
3.2.4 Elettrodo sonda	40
3.2.5 Amplificatore lock-in	40

4	Risultati sperimentali	41
4.1	Campioni	42
4.2	Risultati sperimentali	44
4.2.1	Film di Ge ottenuti per MBE	44
4.2.2	Film di Ge ottenuti per Sputtering	47
4.2.3	Film di Ge contenenti nanoparticelle di Au	49
4.3	Confronti	50
4.4	Confinamento quantico	51
5	Conclusioni	55
	Bibliografia	57

INDICE

In questa tesi vengono studiate le proprietà strutturali ed elettriche di una classe di materiali caratterizzata dalla presenza di una struttura nanoporosa.

L'analisi è stata svolta tramite surface photovoltage spectroscopy (SPS) su cinque film realizzati in condizioni diverse, sfruttando due tecniche di impiantazione ionica. Sarà possibile confrontare i risultati che si ottengono per ciascuna tecnica, esaminando anche misure ottenute tramite un campione decorato con nanoparticelle di Au. Valutando il valore in energia e l'ampiezza del picco della curva SPV che si ottiene si possono notare principalmente due effetti: lo spostamento del valore in energia del picco, rispetto al valore che presentano i materiali bulk, verrà giustificato tramite l'ipotesi di confinamento quantico degli elettroni all'interno delle pareti che separano i nanopori. Tale effetto, che avviene solo nei film, è indice di una struttura a bande profondamente modificata per la quale l'energy gap risulta essere posizionato a un valore maggiore di energia.

Secondo effetto è il light trapping, responsabile dell'aumento dell'ampiezza del picco SPV. I risultati ottenuti mettono in risalto le potenzialità di questo nuovo tipo di materiale per realizzare e migliorare applicazioni come sensori, catalizzatori pannelli fotovoltaici.

Introduzione

Fin dagli anni ottanta la ricerca ha aperto le porte alla possibilità di manipolare i singoli atomi, rendendo possibile la fabbricazione di strutture artificiali di dimensioni nanometriche. Le nanostrutture, grazie alla loro capacità di assorbire e interagire con gli atomi rappresentano un enorme passo avanti per lo studio dei materiali e lo sviluppo di nuove tecnologie. Esiste un'ampia gamma di applicazioni per i materiali nanoporosi a partire dalle biotecnologie: possono essere usati come filtri per proteine o altre particelle. In ambito biomedico è stato osservato il possibile rilascio, controllato o intermittente, di farmaci attraverso membrane nanoporose. Una nanostruttura è composta da un agglomerato di atomi di dimensioni confrontabili con l'ordine di grandezza del nanometro, che si può sviluppare in una, due o tre direzioni. L'ampia possibilità di utilizzare questi materiali in applicazioni innovative è legata all'enorme rapporto superficie volume ($\sim 10^9$) e al fatto che il diametro d dei nanopori può variare da $d < 2$ nm (micropori) a $2 < d < 50$ nm (mesopori) fino a $d > 50$ nm (macropori).

In questa tesi sono state studiate le proprietà ottiche e strutturali del Germanio nanoporoso. La ragione dell'interesse focalizzato allo studio del Ge risiede nel fatto che il Ge è un semiconduttore le cui proprietà fisiche sono note da tempo, veniva infatti usato al posto del Si per fare diodi e transistor, la generazione del layer nanoporoso è un procedura nota, compatibile con i processi industriali della microelettronica e ancora oggi è possibile sviluppare un ampio range di applicazioni.

Capitolo 1

Ge amorfo e cristallino

Introduzione

In questo capitolo verranno illustrate le proprietà strutturali ed elettroniche di semiconduttori amorfi e cristallini, in particolare si porrà attenzione alle capacità di entrambe le fasi di condurre corrente. In ultimo verranno analizzate le transizioni ottiche nelle fasi amorphe e cristalline.

1.1 Proprietà strutturali ed elettroniche

Un atomo isolato presenta un insieme discreto di livelli di energia, quando più atomi dello stesso tipo vengono avvicinati e disposti secondo un reticolo ordinato, le barriere di potenziale associate a ciascun nucleo danno luogo ad un *potenziale periodico* e i livelli discreti di energia dell'atomo isolato vanno a formare bande di energia permesse separate da bande proibite.

Le bande di energia interessanti ai fini del comportamento ottico ed elettrico sono quelle più esterne: la banda contenente gli elettroni di valenza e quella immediatamente superiore detta banda di conduzione, si può assumere come livello successivo il livello del vuoto.

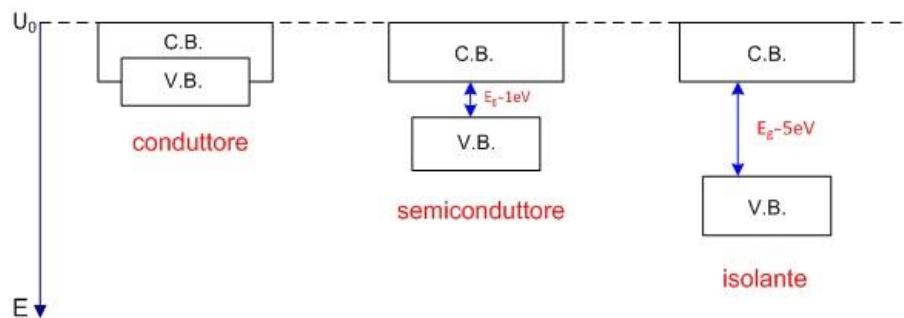


Figura 1.1 Schema dei differenti band gap nei diversi materiali

La struttura a bande di un semiconduttore presenta caratteristiche simili a quella di un materiale isolante, tuttavia la banda proibita è meno ampia (dell'ordine di 1 eV) [Figura 1.1], per cui un numero relativamente elevato di elettroni sono in grado di acquisire energia sufficiente per allontanarsi dai relativi atomi passando dalla banda di valenza alla banda di conduzione, la quale dà luogo a una corrente elettrica. Gli elettroni passati alla banda di conduzione lasciano dietro di sé delle vacanze elettroniche (lacune), che possono a loro volta essere colmate da elettroni di valenza; si origina così un movimento netto di carica che non è più proibito dal principio di esclusione poiché vi sono degli stati liberi nella banda di valenza. Dall'ampiezza del gap energetico si determina se un materiale sia un semiconduttore o un isolante sotto certe condizioni operative.

In un tipico semiconduttore il band gap si estende fino a un massimo di 3–5 eV con una densità di elettroni nella banda di conduzione inferiore ai 10^{20} cm^{-3} .

Se in un solido cristallino quest'impacchettamento non soddisfa certe caratteristiche di regolarità, si definisce una percentuale indicante la presenza di fase amorfa.

Un materiale amorfo si distingue da un materiale cristallino per il disordine della struttura atomica che ne influenza in diversi modi le proprietà elettroniche.

I semiconduttori, in particolare tratteremo Germanio, sono caratterizzati da una struttura tetraedrica degli atomi; mentre il Ge cristallino presenta un ordine a lungo range (non rilevabile però oltre i $2 \mu\text{m}$), il Ge amorfo rispetta un certo

ordine solo per un corto range di lunghezze. Il disordine è descritto tramite la funzione di distribuzione di coppie di atomi che valuta la probabilità che due atomi siano a distanza r uno dall'altro [1].

1.2 Struttura a bande di Ge cristallino e amorfo

Le strutture elettroniche del germanio cristallino e amorfo sono molto simili poiché non ci sono differenze nella tipologia di legami covalenti; il band gap può essere derivato dalla divisione quantistica del legame covalente in stati di legame e anti-legame che vanno a formare la banda di valenza e quella di conduzione; per questo motivo, come anticipato, le bande energetiche risultano più influenzate dall'ordinamento a corto range.

Ciò che risulta interessante studiare è la presenza di una perturbazione al potenziale periodico del germanio amorfo, che si manifesta in una variazione casuale dell'intensità dei suoi massimi e minimi e in un loro spostamento entro un certo intervallo; ciò corrisponde a un allargamento della distribuzione della densità degli stati rispetto al cristallo con la formazione delle code nelle bande, gli stati si localizzeranno in tali code e la lunghezza di diffusione diminuirà a distanze atomiche. Di conseguenza è necessaria la sostituzione della struttura a bande energia-momento $E(k)$ tipica di un semiconduttore cristallino con una distribuzione di densità di stati dipendente dall'energia $N(E)$.

La nuova distribuzione può essere divisa in tre zone energetiche: le bande di valenza e conduzione con le rispettive code e una zona difettiva all'interno del band gap [Figura 1.2], la quale sarà maggiore all'aumentare della perturbazione. Il band gap effettivo sarà minore per gli stati di un semiconduttore amorfo in quanto le code alla base della banda di conduzione e alla sommità della banda di valenza fanno sì che alcuni stati di energia penetrino nella zona proibita. Nonostante la piccola concentrazione di stati vedremo come questi influiscano notevolmente sulle proprietà elettroniche del semiconduttore.

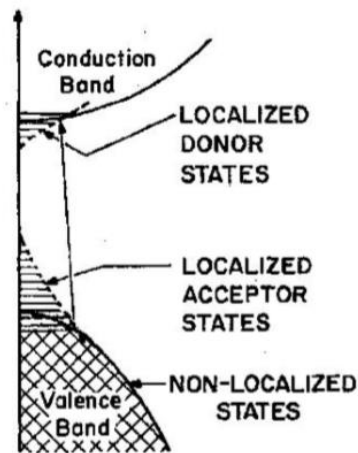


Figura 1.2: Rappresentazione di un diagramma a bande per il Ge amorfo. I limiti delle bande del Ge cristallino sono mostrati tramite linee continue, mentre quelli del Ge amorfo tramite linee tratteggiate

L'altro fattore che determina la differenza tra i band gap è la presenza di stati accettori dovuta all'alta concentrazione di vacanze, legata al disordine a lungo range. Gli stati localizzati nelle code sono separati dagli stati estesi al centro delle bande dal limite della mobilità corrispondente a una determinata energia di soglia [Figura 1.3] che indica il limitare delle bande di un semiconduttore ideale, cioè l'energia minima di un elettrone nella banda di conduzione (o massima di una lacuna nella banda di valenza), affinché alla temperatura di 0 K contribuisca alla conduzione. A temperature superiori, quindi anche a temperatura ambiente, alla conduzione partecipano tutti gli stati delle bande, sia quelli estesi centrali, sia quelli localizzati nelle code che guadagnando energia termica saltano da un sito all'adiacente generando una leggera corrente.

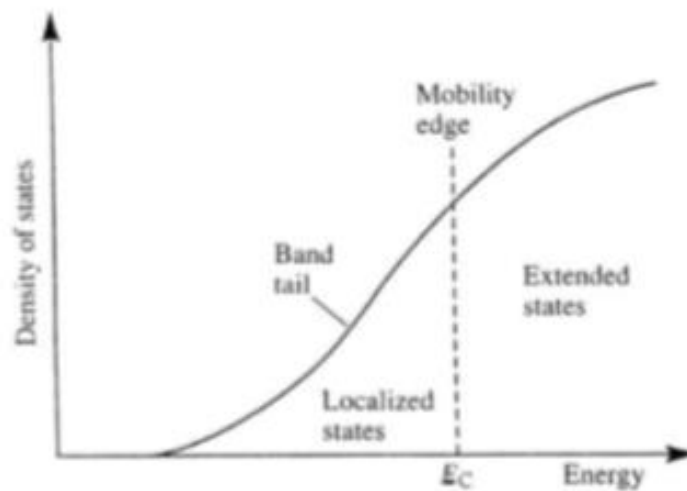


Figura 1.3: La soglia di mobilità separa gli stati estesi delle bande da quelli non localizzati nelle code.

1.3 Transizioni ottiche

Per lo studio delle proprietà ottiche si prendono in considerazione le transizioni tra la banda di valenza e la banda di conduzione; responsabili della parte più significativa del segnale in misura di assorbimento, la quale permette di ricavare una stima dell'energia del band gap.

- Per quanto riguarda i semiconduttori in fase cristallina è possibile distinguere due tipi di transizioni: le transizioni dirette correlano i livelli che conservano energia e vettore d'onda k e le transizioni indirette, avvenendo tra stati di vettore d'onda diverso, emettono o assorbono un fotone per mantenere la conservazione di tale vettore. La non conservazione del momento nei materiali amorfi porta alla mancanza di distinzione tra transizioni dirette e indirette.

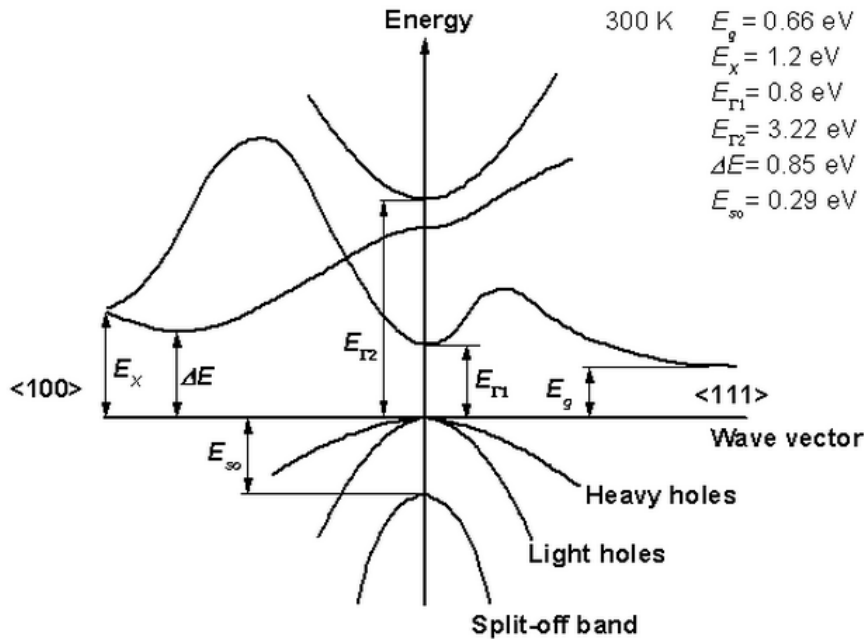


Figura 1.4: Diagramma a bande del Ge cristallino.

I picchi della funzione dielettrica si hanno in corrispondenza delle transizioni tra la base della banda di conduzione e la sommità della banda di valenza e a quelle relative alle zone in cui le due bande hanno curve di dispersione parallele, e perciò una elevata densità di stati associata.

In Figura 1.4 viene mostrato il diagramma a bande del Ge cristallino, il primo Energy Gap si ha per $E=0.66 \text{ eV}$ (a questo valore di energia corrispondono transizioni indirette); il secondo Energy Gap si ha per $E_{T1}=0.81 \text{ eV}$ (caratterizzato da transizioni dirette) [2].

In Tabella 1 è riportato uno schema riassuntivo dei valori dell'Energy Gap per Germanio cristallino e amorfo:

SEMICONDUCTORE	E_{g1}	E_{g2}
Ge cristallino	0.62	0.81
Ge amorfo	0.92	

Tabella 1: valori del Gap energetico di Ge cristallino (a 300 K) e di Ge amorfo.

CAPITOLO 1 GE AMORFO E CRISTALLINO

Il gap energetico può essere determinato da misure di assorbimento; quest'ultimo è espresso in termini del coefficiente α , che rappresenta il tasso di decrescita relativo dell'intensità di radiazione L ad una data energia $h\nu$ lungo il cammino di propagazione, definito come:

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx} \quad [1]$$

Esso tiene conto di tutte le possibili transizioni (banda-banda, tra sotto-bande, tra impurità e bande, etc.) ed è proporzionale alla probabilità P_{if} della transizione in questione moltiplicata per la densità di stati occupati iniziali n_i e di stati vuoti finali n_f , sommata per tutte le possibili transizioni:

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f \quad [2]$$

La probabilità di transizione dipende esponenzialmente dalla distanza tra gli stati perciò la ricombinazione per energie minori sarà più veloce delle transizioni ad alta energia. Se lo spessore d del campione lo permette, il metodo migliore per ricavare la costante α è la trasmissione ottica:

$$T = (1-R)2e^{-\alpha d} \quad [3]$$

Dove T rappresenta il coefficiente di trasmissione e R il coefficiente di riflessione.

Un fotone di energia minore del gap tra banda di valenza e banda di conduzione non può produrre transizioni, di conseguenza viene trasmesso, fotoni con energia maggiore di $h\nu$ vengono assorbiti; è possibile ottenere l'energia del gap E_g per estrapolazione da uno spettro di transizione.

CAPITOLO 1 GE AMORFO E CRISTALLINO

- In un semiconduttore amorfo è possibile visualizzare la variazione dell'assorbimento ottico in funzione dell'energia individuando tre regioni [Figura 1.5]:

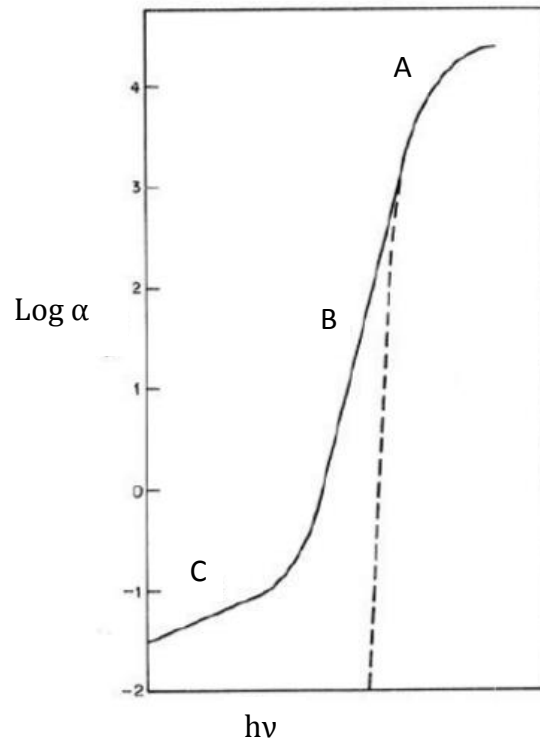


Figura 1.5: Regioni principali dell'assorbimento ottico in un semiconduttore amorfo

Nella regione di forte assorbimento [parte A] la costante α , secondo l'approccio di Tauc è data da:

$$hv\alpha \sim (hv - E_g)^r$$

essendo r una costante che può assumere i valori 2 o 3, E_g è l'energia di band gap ottico. Per $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [parte B] la costante di assorbimento risulta più grande del valore ottenuto con la formula precedente; è possibile approssimarla con

$$\alpha \sim e^{hv/E_1}$$

E_1 si trova nel range compreso tra 0.05 e 0.08 eV se la temperatura è inferiore rispetto alla temperatura ambiente; al di sopra, E_1 aumenta con l'aumentare della temperatura.

CAPITOLO 1 GE AMORFO E CRISTALLINO

Nella coda [parte C], quindi a livelli di assorbimento molto bassi, si osserva un andamento esponenziale del picco definito come coda di basso assorbimento, dato dalla relazione:

$$\alpha(h\nu) \sim e^{h\nu/E_t}$$

con $E_t \sim 0.14$ eV. Quest'ultima zona è molto sensibile alla struttura del materiale; in conclusione si può dedurre che la banda di assorbimento nei materiali amorfi corrisponde all'assorbimento dovuto ai difetti che dipendono dalla purezza del materiale e indotti dalle condizioni di preparazione.

Capitolo 2

Ge nanoporoso

In questo capitolo si studieranno la morfologia e le proprietà di Ge dotato di una porosità di dimensioni nanometriche grazie alla quale può assumere la funzione di setaccio molecolare e assorbente selettivo. I materiali nanoporosi hanno svariate applicazioni nella catalisi e nelle tecnologie di separazione, sia nell'ambito della ricerca sia su scala industriale.

Lo sviluppo di tali materiali è limitato a causa della mancanza di procedure adeguate per la fabbricazione: ad oggi la tecnica che ha riscontrato maggior successo è l'impiantazione ionica essendo in grado di assicurare la minor contaminazione chimica durante la preparazione del campione; la larghezza e la profondità dei pori possono essere controllate semplicemente modificando i parametri del processo.

2.1 Crescita del Ge nanoporoso

L'impiantazione ionica è un processo in cui degli ioni pesanti vengono impiantati in un solido (in particolare tratteremo semiconduttori), cambiandone le proprietà morfologiche e fisiche.

Il Ge nanoporoso può crescere da uno strato di Ge amorfo o cristallino; l'impiantazione ionica crea un danno nel materiale che comporta la formazione di

CAPITOLO 2 GE NANOPOROSO

difetti reticolari, principalmente vacanze, che rappresentano centri di nucleazione della struttura nanoporosa così che all'interno si formi una struttura partizionata da pareti sottili che giace su un sub-strato di Ge. A seguito dell'irraggiamento si crea uno strato nanoporoso dove l'area superficiale aumenta e si osserva l'incremento dell'espansione verticale, che presenta una morfologia a nido d'ape. Nei campioni che prenderemo in esame ioni di Ge^+ vengono impiantati a 300 KeV. Lo spessore di entrambi gli strati dipende dai parametri di ionizzazione utilizzati (massa degli ioni, energia, flusso, e temperatura del substrato). Questi strati nanoporosi possono essere realizzati sia su films sottili sia su Bulk di Ge cristallino o amorfo.

- Materiali Bulk: un esempio della struttura che si ottiene è mostrato in Figura 2.1.

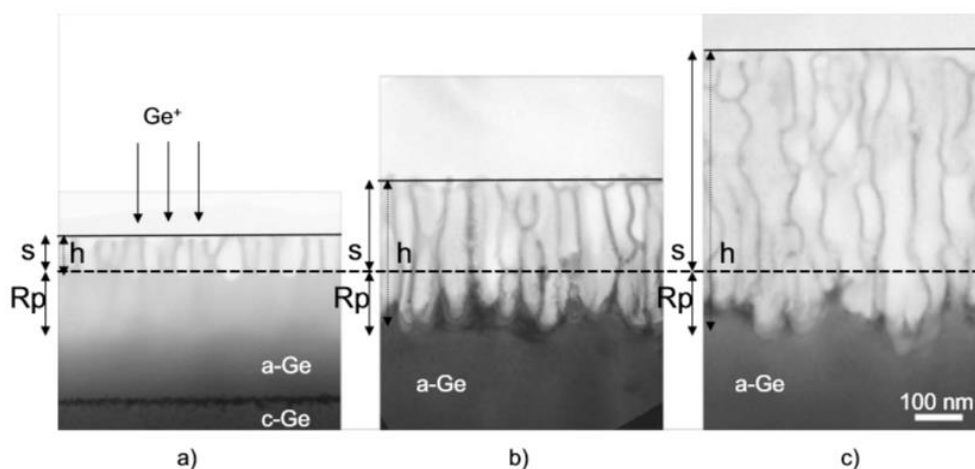


Figura 2.1: Campione di Ge impiantato con flussi di (a) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, (b) $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e (c) $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ a RT, 300 KeV Ge^+ .

La linea tratteggiata indica la posizione della nuova superficie (dopo l'impiantazione); s indica l'altezza del gradino misurata da AFM; h indica lo spessore dello strato poroso.

CAPITOLO 2 GE NANOPOROSO

Il Ge poroso si sviluppa del Ge amorfo, per quanto riguarda i materiali bulk è necessario utilizzare un flusso minimo di $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ottenendo così una distribuzione interna che consiste in uno strato di Ge poroso giacente su un substrato di Ge amorfo. Ad un flusso di $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, il Ge irradiato crea una vera e propria struttura porosa e nonostante il flusso relativamente basso avviene un grande incremento dell'area superficiale e una espansione verticale del bulk.

Il diametro dei pori aumenta da ~15 a ~50 nm in funzione della fluensa d'impiantazione. L'espansione verticale aumenta linearmente con il flusso, raggiungendo un rigonfiamento di ~450 nm per un flusso di $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ [3].

- Film sottili: possono essere ottenuti tramite MBE o Sputtering.

2.1.1 Films sottili ottenuti per MBE: proprietà strutturali

L'epitassia da fasci molecolari (Molecular Beam Epitaxy) è una tecnica che permette la crescita di sottili strati di materiali cristallini su substrati massivi.

In questa tecnologia le sorgenti degli elementi da depositare sono contenute nelle "celle di Knudsen"; esse vengono riscaldate per effetto Joule, producendo una evaporazione controllata delle diverse specie (i campioni che esamineremo in questo capitolo sono ottenuti tramite fasci di ioni di Ge^+) [Figura 2.2]. I fasci molecolari delle specie reagenti, giungono sul substrato riscaldato, ove avviene la deposizione. Condizione necessaria per la sua riuscita è quella di operare in uno stato di alto vuoto (dell'ordine di 10^{-11} mbar), in questo modo la probabilità di avere urti tra molecole o tra gli atomi degli elementi che si trovano nel substrato è minima. Questa condizione porta alla formazione di materiali di alta purezza e permette di monitorarne la crescita in tempo reale tramite la diffrazione di elettroni, ciò non è possibile se si opera con pressioni maggiori. Il monitoraggio in tempo reale e la bassa velocità di crescita (anche inferiore a 0,1 nm/s) consentono di controllare lo spessore dello strato cresciuto con precisione inferiore allo spessore del singolo monostrato atomico del materiale in crescita.

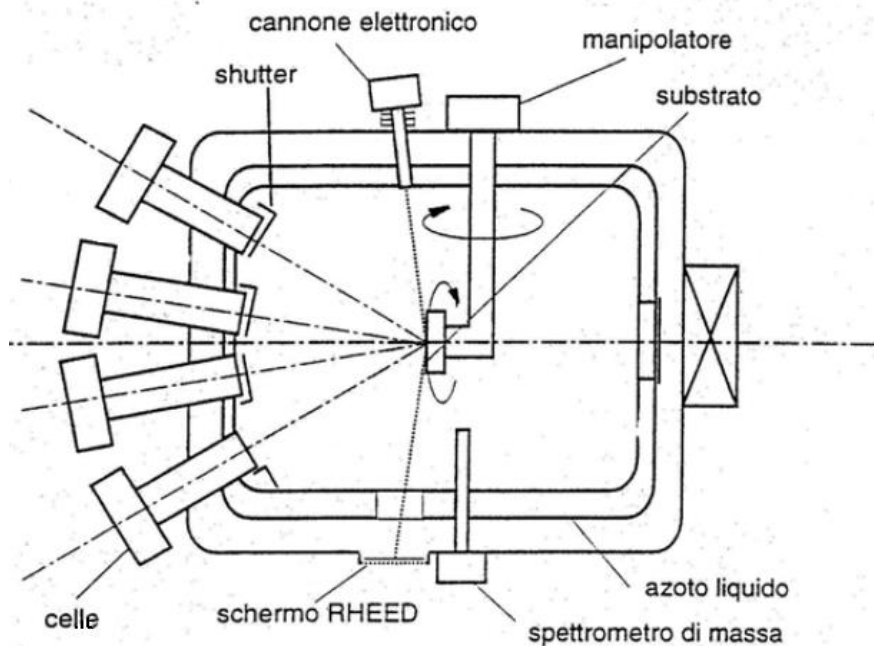


Figura 2.2: schema di un sistema MBE

Il flusso di soglia per permettere la crescita per MBE di una struttura nanoporosa è $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ioni di Ge^+ a 300 KeV (solitamente il range sfruttato va da 3×10^{15} a $2 \times 10^{16} \text{ Ge/cm}^2$).

Prenderemo in esame films sottili di Ge amorfo e policristallino spessi 200 nm, cresciuti su uno strato di SiO_2 sviluppato termicamente su un sub-strato di Si. Per la deposizione viene sfruttata una pressione pari a $5 \times 10^{-11} \text{ mbar}$, il tasso di germanio è posto a 1 A/s e la temperatura del substrato è tenuta a RT (room temperature) o a 400°C durante la crescita.

Per studiare la morfologia e la struttura dei materiali ottenuti si utilizzano due tecniche principalmente: Scanning Electron Microscopy (SEM) [Fig. 2.3] o Transmission Electron Microscopy (TEM) [Fig.2.4].

CAPITOLO 2 GE NANOPOROSO

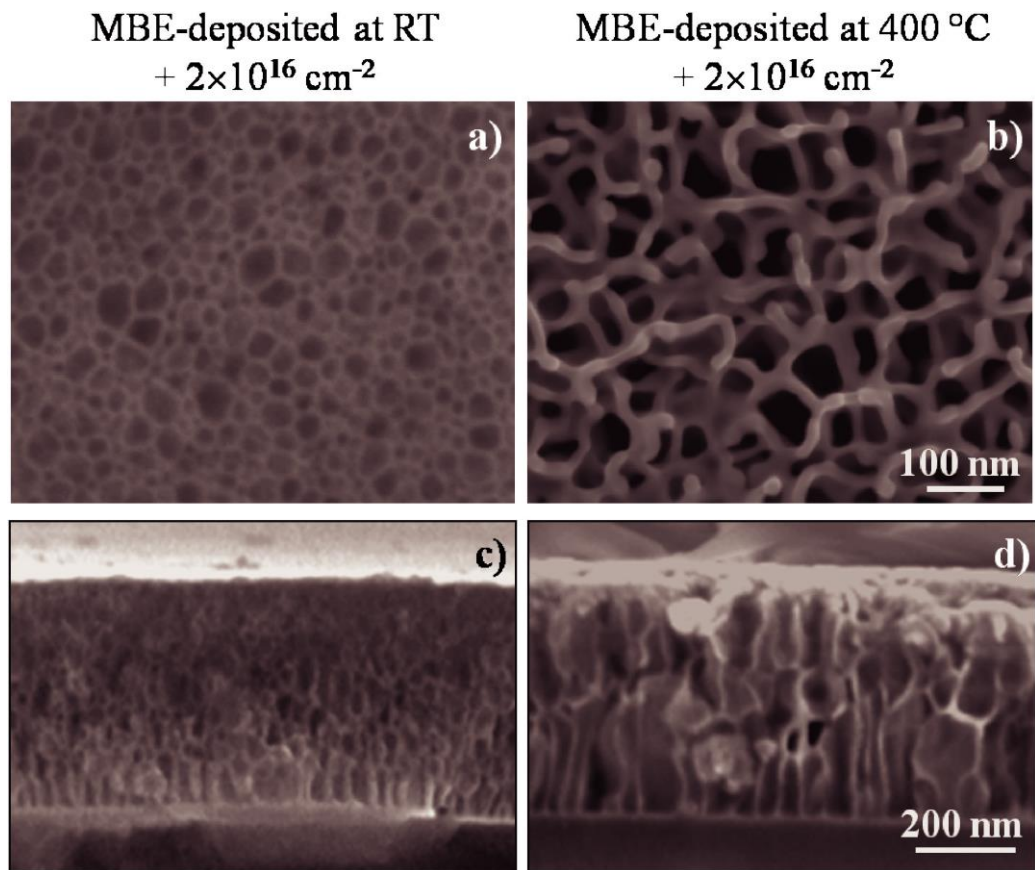


Figura 2.3: Immagine SEM di films di Germanio amorfo e policristallino impiantati a $2 \times 10^{16} \text{ Ge/cm}^2$ a 300keV.

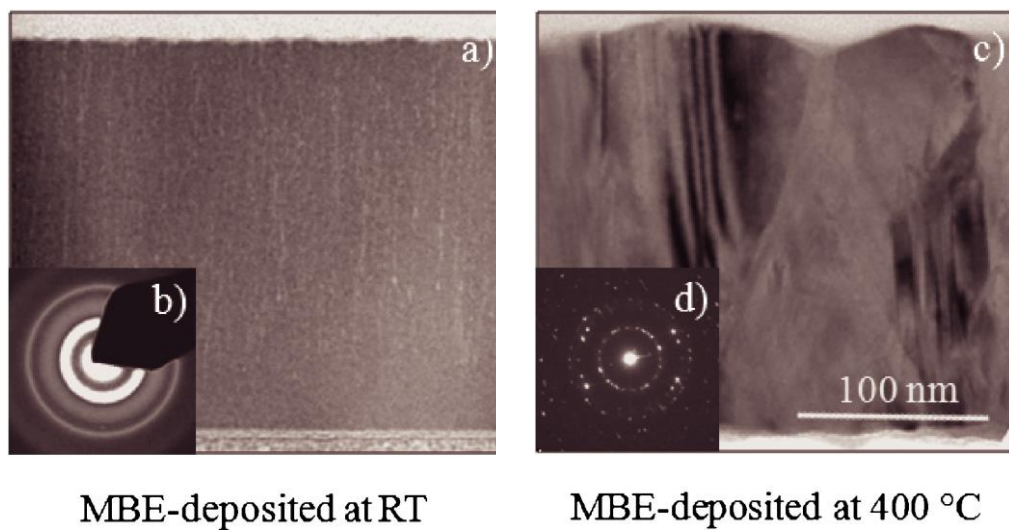


Figura 2.4: Sezione trasversale TEM di campioni MBE di Germanio amorfo (a) e policristallino (b) coltivati a RT o a 400 °C, subito dopo la deposizione. Le figure (b) e (d) mostrano i rispettivi schemi di diffrazione con cui sono stati monitorati i campioni.

CAPITOLO 2 GE NANOPOROSO

RT induce la formazione di Ge amorfo con colonne vuote lungo la direzione di crescita dovute al fatto che una bassa temperatura di deposizione determina una limitata mobilità degli atomi e quindi una piccola interferenza con il substrato che causa la formazione di vuoti, oltre alla crescita di uno strato amorfo. Le colonne di vuoto sono lunghe circa 50 nm e larghe 2nm; esse occupano circa l'1% del volume totale (misure ottenute tramite TEM).

La temperatura di 400°C causa la formazione di Ge policristallino, è possibile stimare la densità del germanio che sta alla base dello spessore del film e la concentrazione di Ge depositata sulla superficie tramite misure fatte usando fasci di ioni di He⁺ a 2 MeV con un angolo di scattering di 165° (Rutherford backscattering spectrometry RBS).

La densità di Ge per il campione amorfo è di $4.4 \pm 0.2 \times 10^{22}$ Ge/cm³, per il campione policristallino è di $4.5 \pm 0.1 \times 10^{22}$ Ge/cm³; ciò implica che le colonne di vuoti non influenzano la densità dello strato di Ge amorfo. Lo strato as-deposited è caratterizzato da una struttura granulare [Fig. 2.5], con grani dell'ordine di 100 nm. Un flusso di ioni di 3×10^{15} Ge/cm² genera la formazione di una struttura porosa; sfruttando un flusso di almeno 1×10^{16} Ge/cm² i grani osservati in precedenza scompaiono, probabilmente a causa dell'alto livello di danneggiamento del materiale durante l'impiantazione di ioni.

CAPITOLO 2 GE NANOPOROSO

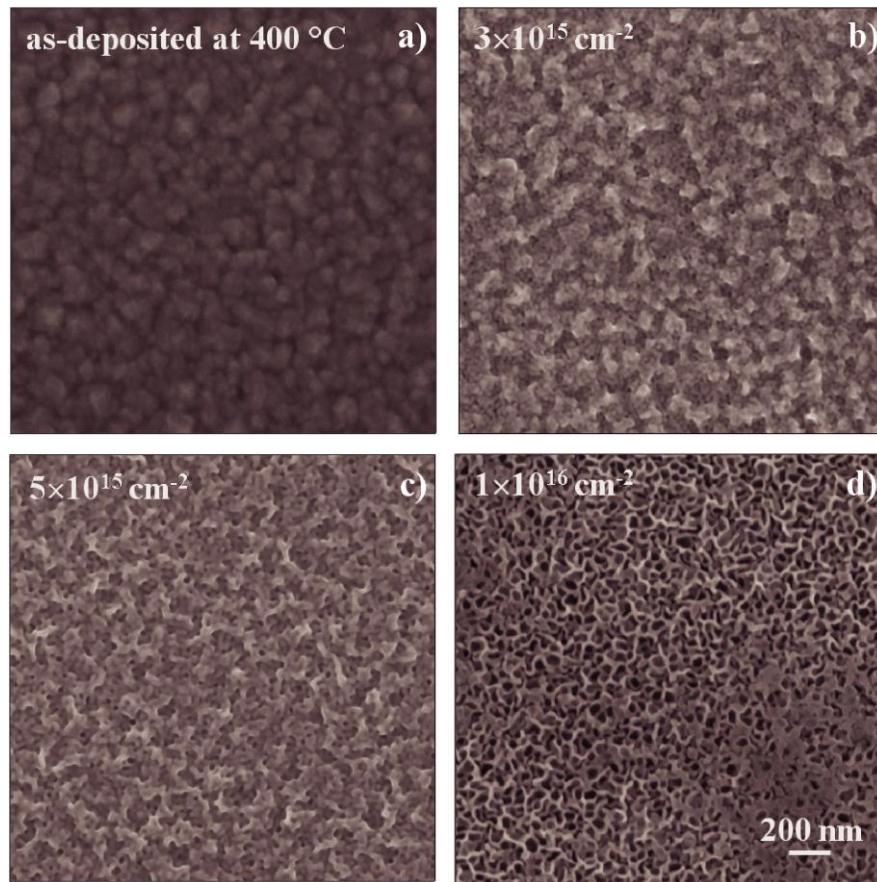


Figura 2.5: immagine planare SEM di film spessi 200 nm di Ge amorfo (a) e policristallino impiantato con un flusso di 3×10^{15} 2×10^{16} Ge/cm² a 300 KeV.

Le nanostrutture ottenute hanno una buona risoluzione in entrambi i campioni, il valore medio del raggio dei pori è di 7 ± 6 e di 19 ± 7 nm rispettivamente per il Ge amorfo e policristallino. Analisi SEM della sezione trasversale rivelano che i vuoti si sviluppano lungo la profondità nel germanio amorfo (e sono verticalmente allineati), in contrasto con le colonne quasi regolari nel Ge policristallino; questa differenza morfologica spiega il contrasto osservato dalle immagini in sezione planare (plan-view).

Poiché i vuoti osservati nel Ge amorfo hanno dimensioni molto piccole, nonostante la direzione verticale, il rate di emissione degli 'elettroni secondari' (secondary electrons) è più piccolo di quello di emissione relativo ai films di Ge in fase policristallina, dove i vuoti si estendono per centinaia di nanometri.

CAPITOLO 2 GE NANOPOROSO

I nanopori realizzati su Ge policristallino sono morfologicamente simili a quelli ottenuti su bulk di Ge cristallino; oltre a coincidere la loro misura, la loro forma in profondità è analoga.

In conclusione, la realizzazione di films porosi di Ge policristallino è un successo, la realizzazione dei pori su film piuttosto che su bulk è interessante perché nei film è possibile ottenere un miglior controllo della distribuzione in profondità dei pori, i film presentano requisiti promettenti per lo sviluppo di applicazioni future [5].

2.1.2 Films sottili ottenuti per sputtering

La polverizzazione catodica (detta sputtering), è un processo per il quale si ha emissione di atomi, ioni o frammenti molecolari da un materiale solido bombardato con un fascio di ioni.

Nell'intervallo di energia degli ioni abitualmente coinvolti in questo processo (solitamente minore di 1 keV per applicazioni di deposizione), l'interazione tra l'ione incidente e gli atomi del bersaglio, e successive interazioni fra questi ultimi, può essere trattata come una serie di urti binari. L'ione incidente colpisce gli atomi impacchettati e li disperde in tutte le direzioni (fenomeno detto "cascata di collisioni"), compresa quella che li porta a uscire dal bersaglio. Il materiale viene emesso dal bersaglio dopo una cascata di collisioni e non dopo un singolo urto particella incidente-atomo del bersaglio perché non è possibile che un singolo urto causi una variazione della direzione del momento sufficiente a far sì che l'atomo del bersaglio abbia una componente di velocità diretta verso la direzione di arrivo dello ione incidente. In base a considerazioni geometriche è chiaro perché l'incidenza obliqua degli ioni che colpiscono il bersaglio aumenta la resa di sputtering: con incidenza non perpendicolare è più facile che le collisioni conferiscano una componente di velocità diretta verso l'esterno del bersaglio agli atomi del bersaglio stesso.

CAPITOLO 2 GE NANOPOROSO

Tipicamente in un processo di sputtering le particelle energetiche che bombardano il bersaglio sono costituite da ioni; la resa maggiore si ha quando gli ioni incidenti hanno massa paragonabile a quella degli atomi del bersaglio perché in questo caso si ha un più efficiente scambio di energia tra ione incidente ed atomo del bersaglio. Gli atomi emessi dal bersaglio si ricondensano sulle superfici interne della camera da vuoto: basta semplicemente introdurre il pezzo da trattare nella camera da vuoto per un tempo sufficiente alla formazione di uno strato di materiale emesso dal bersaglio sulla sua superficie.

Tipicamente lo spessore dei ricoprimenti realizzati con questa tecnica va dalla decina di nm ai μm . La deposizione per sputtering rientra nell'insieme di tecniche raggruppate sotto il nome deposizione fisica da vapore, cioè deposizione con metodi fisici da fase vapore.

Proprietà strutturali:

I due campioni presi in esame sono stati impiantati con ioni di Ge^+ a 300 KeV e un flusso di $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$; essi presentano uno strato di Ge di 200 e 400 nm, depositato per sputtering a RT (room temperature) su SiO_2 spesso 1 μm , cresciuto termicamente su un substrato di Si.

Dalla nanostruttura in evidenza nelle immagini [Fig. 2.7] si evince che il film di Ge impiantato è caratterizzato da pori più piccoli e con una minor risoluzione SEM rispetto al bulk di Ge impiantato. Il raggio dei pori relativi ai film è $11 \pm 5 \text{ nm}$ mentre quello relativo al bulk è $23 \pm 8 \text{ nm}$; è interessante notare che la fluensa di soglia per la formazione di una struttura nanoporosa nel bulk risulta essere $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (per flussi inferiori non è possibile osservare alcuna struttura), mentre per quanto riguarda i film è possibile osservare pori approssimativamente per un flusso di almeno $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

CAPITOLO 2 GE NANOPOROSO

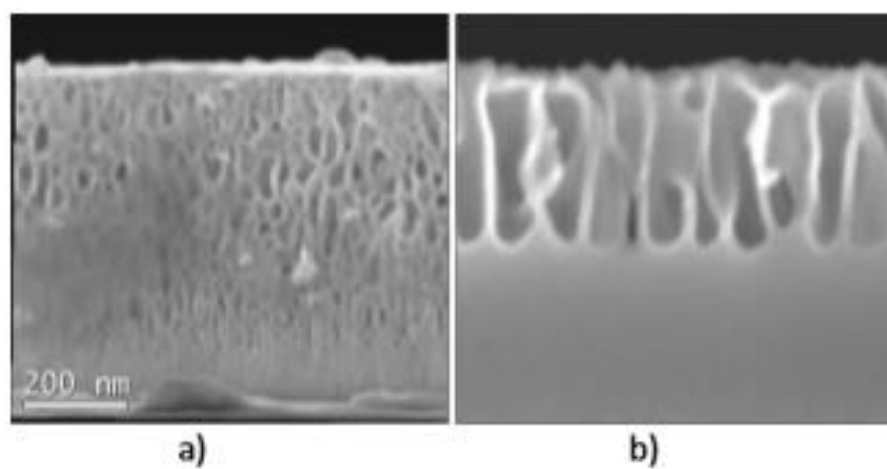


Figura 2.6: sezione trasversale di campioni di film (a) e bulk (b) di Ge di Ge spesso 400 nm, impiantato a 300 KeV con flusso pari a 2×10^{16} ioni Ge/cm²

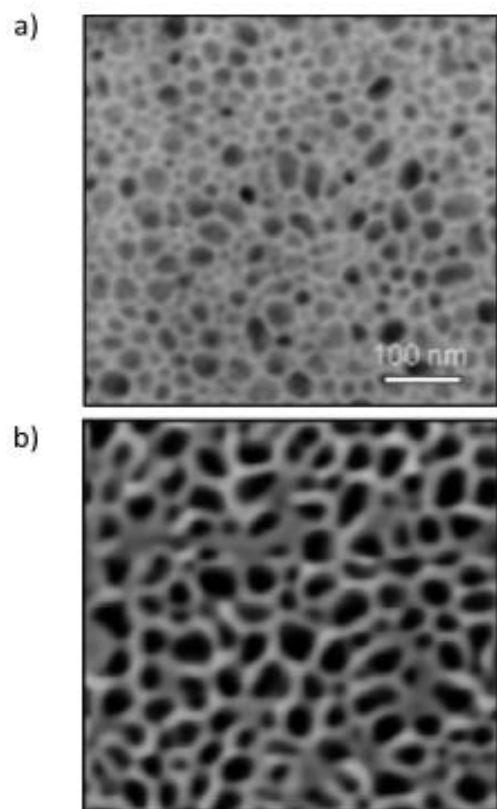


Figura 2.7: sezione planare di un'immagine SEM di film (a) e bulk (b) di Ge spesso 400 nm, impiantato a 300 KeV con flusso pari a 2×10^{16} ioni Ge/cm²

CAPITOLO 2 GE NANOPOROSO

La sezione trasversale di campioni di film 400 nm e bulk di Ge impiantati con un flusso di $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ [Figura 2.6] mostra che i vuoti si sviluppano lungo la profondità come bolle allineate verticalmente nel primo caso, in contrasto con le semplici colonne che si formano nei campioni bulk; differenza che spiega il ridotto contrasto topografico osservato nella sezione planare dei film di Ge. Inoltre lo strato poroso che cresce in questi ultimi si estende per una maggior profondità rispetto al bulk [6].

Secondo quanto proposto recentemente da Darby la formazione dello strato poroso può essere divisa in due processi sequenziali che sono individuati nella nucleazione di vuoti attraverso un meccanismo di microesplosioni e nel processo di crescita governato da un eccesso di vacanze create dall'impiantazione ionica.

La struttura e la misura dei vuoti sono fortemente influenzate dalla preparazione del materiale; ciò che determina il volume d'espansione è l'energia nucleare di deposizione, le varie misure e distribuzioni dei pori finali dipendono dal differente meccanismo di nucleazione.

La presenza di colonne di vuoti è tipica della deposizione per sputtering, la densità dei campioni nanoporosi ottenuti su film è circa uguale a quella dei campioni bulk, inoltre grazie a questa struttura i film di Ge amorfo sputter deposited sono più ricchi di pori rispetto ai film realizzati per impiantazione ionica.

Il confronto tra la struttura nanoporosa tra film e bulk di Ge mostra che la formazione di pori è un meccanismo complesso; la nucleazione (determinata dal materiale di partenza) determina le caratteristiche della struttura dei pori, la crescita di vuoti deriva dal 'rigonfiamento' finale che dipende dai film o bulk; i due processi devono essere visti separatamente per poter capire e predire la formazione e l'evoluzione del sistema in funzione dei parametri d'impiantazione.

2.2 Proprietà elettriche

Per quanto riguarda le proprietà elettriche, le analisi condotte sul materiale poroso, fatto crescere su un wafer di Germanio monocristallino, hanno mostrato che il Germanio poroso ha una conduttività di tipo p, con i portatori positivi originati dal ripiegamento della banda che si verifica come conseguenza del pinning del livello di Fermi nella banda di valenza in prossimità della superficie. I portatori iniettati attraverso lo strato poroso hanno un'elevata mobilità, così che il principale canale di conduzione (il materiale cristallino) sia raggiunto grazie all'alta conduttività dello strato poroso.

Un'analisi della risposta elettrica locale alla nanoscala si può condurre tramite un microscopio a effetto tunnel (STM). Applicando una polarizzazione di 5 V si è ottenuta una mappa di una regione $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ in cui la corrente è risultata essere maggiore del valore di saturazione di 100 nA, più alta di un fattore 5 di quanto già osservato per il Ge amorfo.

È possibile comprendere le caratteristiche della mobilità e del segno dei portatori grazie alle misure di Effetto Hall. Tale mobilità nel range di temperature investigato è molto alta ($3 \times 10^4 - 1.2 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) paragonabile ai valori del Ge cristallino; il best fit dei risultati sperimentali è proporzionale a $T^{2.4}$, pressoché identico ai risultati che si ottengono dal Ge cristallino di tipo p ($T^{2.3}$).

La mobilità del Ge in fase amorfa risulta molto simile a quella del Germanio cristallino, sia in valore assoluto, che per l'andamento della temperatura; si può concludere che la mobilità misurata si riferisca a una regione localizzata all'interno del cristallo sottostante, in cui il meccanismo principale di scattering risulta essere quello che coinvolge i fononi. Ciò è dovuto al fatto che l'impiantazione degli ioni crea un'alta concentrazione dei difetti in prossimità dell'interfaccia superficie-cristallo: i portatori utilizzati nella sonda sulla superficie del campione si spostano nel cristallo sottostante giustificando la mobilità e il comportamento, simile a quello di un metallo, di R_s (resistenza dello strato poroso).

CAPITOLO 2 GE NANOPOROSO

Tali difetti sono efficienti centri di generazione di cariche di tipo p. Come rilevato dalle misure di effetto Hall, l'annealing a 500 °C per un'ora e del Ge amorfo e del Ge poroso non ha variato la conduzione di tipo p, l'andamento di R_s o la mobilità di Hall. A causa della completa ricristallizzazione dello strato amorfo e della rimozione dei difetti elettricamente attivi dovuti a questo processo la conduzione di tipo p va ricondotta all'esistenza di stati superficiali che modificano le proprietà di trasporto, non si deve addurre al danno dovuto all'impiantazione degli ioni.

Nel Ge in cui il livello di Fermi è pinnato in prossimità della banda di valenza a causa dell'alta densità degli stati, tali stati superficiali sono in grado di intrappolare gli elettroni in maniera particolarmente rilevante. Come conseguenza si forma uno strato superficiale di inversione che è direttamente collegato alla conduttività superficiale di tipo p nel Ge bulk. Assumendo che lo stesso fenomeno avvenga nel germanio impiantato, l'enorme superficie esposta del Ge mesoporoso potrebbe significativamente aumentare la densità dei portatori che vengono conseguentemente iniettati nel Ge cristallino sottostante: questo conferma le più rosee aspettative relative a questo innovativo materiale nel campo della scienza dei semiconduttori.

Capitolo 3

SPS: Surface Photovoltage Spectroscopy

Introduzione

Il meccanismo SPS è una tecnica molto ben consolidata per la caratterizzazione di semiconduttori, si basa sull'analisi dei cambiamenti della conduzione della superficie indotti dall'illuminazione; in particolare il metodo SPV (surface photovoltage) monitora tali cambiamenti in funzione dell'energia dei fotoni incidenti.

La struttura periodica di un semiconduttore cristallino ideale risulta essere composta da bande di energia permesse separate da band-gap proibiti, la parte più esterna della struttura può formare degli stati elettronici localizzati che possono essere lo stesso band gap dei semiconduttori o un doppio strato di cariche detto dipolo di superficie. La coda delle funzioni d'onda degli elettroni localizzati nella superficie libera sconfinano nel vuoto, per cui si può pensare che la regione appena oltre l'estremità abbia una carica netta negativa, mentre quella appena all'interno risulti con una carica netta positiva.

La presenza di stati legati sulla superficie induce un trasferimento di carica con l'interno per ristabilire l'equilibrio [Figura 3.0], ciò induce una variazione di

CAPITOLO 3 SURFACE PHOTOVOLTAGE SPECTROSCOPY

densità dei portatori liberi rispetto al resto del cristallo dando origine ad una regione di carica spaziale elettricamente non neutra (SCR) e quindi ad un campo elettrico che comporta una conseguente caduta di potenziale superficiale V_s .

Il ripiegamento delle bande del semiconduttore è il primo degli effetti che produce tale potenziale

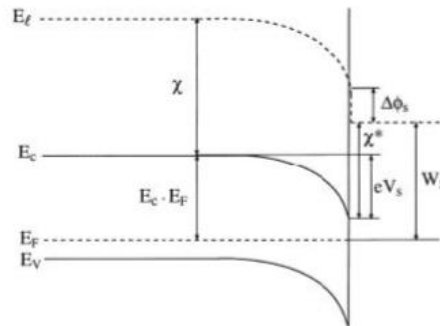


Figura 3.0: Schema della struttura a bande di un semiconduttore di tipo p all'equilibrio termico

Oltre alla formazione di stati, si può verificare il fenomeno del dipolo superficiale $\Delta\phi_s$: la barriera di superficie è solitamente caratterizzata dall'affinità elettronica χ , definita come l'energia necessaria ad un elettrone per passare dalla banda di conduzione al vuoto. Un'effettiva barriera di superficie può essere determinata dalla sovrapposizione dei contributi dei singoli dipoli.

La differenza tra l'effetto degli stati superficiali e il dipolo superficiale è illustrabile sul diagramma a bande del semiconduttore considerato con livello locale E_l ; energia di un elettrone a riposo in un dato punto che dipende dai potenziali macroscopici e libero dall'influenza dei potenziali microscopici del cristallo dovuti alle forze atomiche.

L'affinità elettronica è definita come:

$$\chi = E_l - E_c$$

essendo E_c l'energia della banda di conduzione.

La variazione del valore superficiale dell'affinità elettronica, rispetto all'interno del cristallo, è diretta conseguenza della formazione di dipoli.

3.1 La fototensione superficiale: Surface Photovoltage

L'effetto fotovoltaico fu scoperto sperimentalmente da Becquerel nel 1839 e consiste in un cambiamento della distribuzione del potenziale indotto dall'illuminazione, tipicamente è il risultato di trasferimento e redistribuzione di carica all'interno del dispositivo per effetto dell'illuminazione.

Una specifica variante di tale effetto è l'effetto fotovoltaico di superficie; la fototensione di superficie (SPV) è definita come la variazione del potenziale di superficie in seguito ad illuminazione: dipende fortemente dall'energia dei fotoni incidenti, in particolare i fotoni super-bandgap generano transizioni banda-banda, mentre i fotoni sub-bandgap rilasciano portatori catturati tramite transizioni trappola-banda. Poiché il potenziale elettrico e la distribuzione di carica sono indipendenti, si ha una variazione nella regione di carica spaziale superficiale (space charge region SCR, regione non neutra in cui avviene il trasferimento di carica spaziale all'interno del semiconduttore) e nel potenziale di superficie.

Il segnale SPV potrà essere rilevato solo se la generazione di portatori è seguita da una redistribuzione di carica netta.

CAPITOLO 3 SURFACE PHOTOVOLTAGE SPECTROSCOPY

- Il meccanismo dominante che risulta dall'illuminazione super-bandgap (fotoni con energia maggiore del gap) è la riduzione della densità degli elettroni intrappolati in superficie, diminuendo così il band-bending [Figura 3.1].

Il campo elettrico causa un eccesso di elettroni che deve essere rimosso dalla superficie e un eccesso di lacune che deve trasferirsi verso di essa.

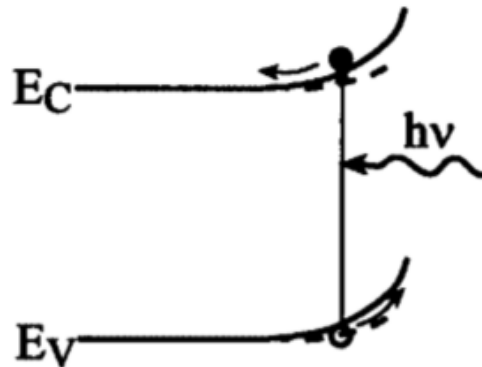


Figura 3.1: diagramma a bande della regione di carica superficiale di un semiconduttore di tipo n sotto illuminazione super-bandgap con separazione di carica, in presenza di campo elettrico.

- In un secondo meccanismo, relativo a fotoni con energia inferiore al band gap, sia gli elettroni che le lacune sono catturati principalmente da trappole.

Elettroni riemessi da una trappola generano portatori in eccesso in prossimità della superficie che diffondono rapidamente verso il bulk, in questo modo il surface band-bending diminuisce [Figura 3.2].

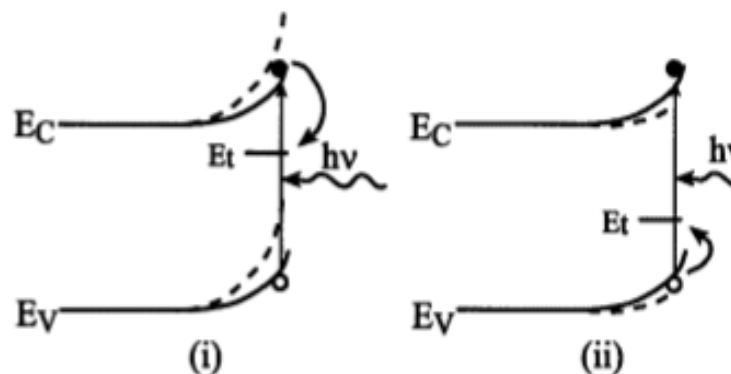


Figura 3.2: illuminazione super-bandgap con intrappolamento di (i) elettroni e (ii) lacuna.

CAPITOLO 3 SURFACE PHOTOVOLTAGE SPECTROSCOPY

- L'illuminazione sub-bandgap (fotoni con energia minore del gap) coinvolge principalmente la modificazione diretta della carica di superficie, e quindi del potenziale, dall'eccitazione delle cariche intrappolate [Figura 3.3]. Vengono prodotte transizioni elettroniche dalla banda di valenza allo stato di superficie situato all'altezza dell'energia E_t sopra il massimo della banda di valenza E_v (equivalenti a transizioni di lacune dalla superficie alla banda di valenza); conseguentemente aumenta la carica negativa di superficie e pertanto il band-banding.

Poiché nel bulk non è presente alcun tipo di campo elettrico, e quindi nessuna forza che agisca sui portatori di carica, per poter ottenere un segnale SPV è necessario che si verifichi una diffusione significativa di lacune in eccesso nel bulk o una forte ricombinazione di elettroni e lacune nella SCR.

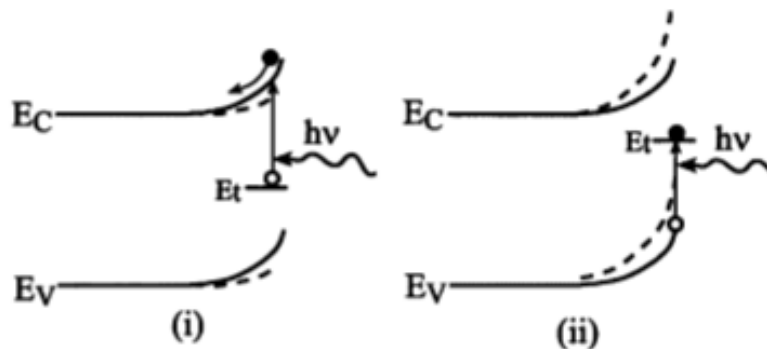
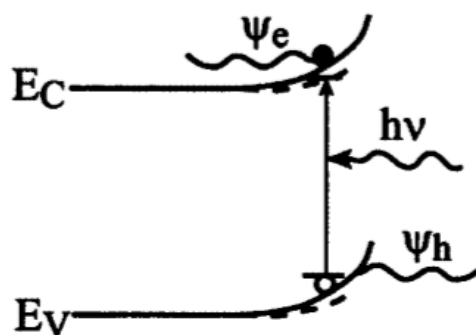


Figura 3.3: illuminazione sub-bandgap con eccitazione di (i) elettroni e (ii) lacune intrappolate

- Un ulteriore meccanismo per ottenere il segnale SPV è basato sulle transizioni band-to-band, possibile grazie a fotoni di energia sub-bandgap [Figura 3.4].



[7]

Figura 3.4: l'illuminazione sub-bandgap; Ψ_e e Ψ_h denotano le funzioni d'onda degli elettroni e delle lacune.

3.2 Apparato sperimentale

L'apparato utilizzato per effettuare le misure SPV [Fig. 3.5] consiste in una sorgente di luce bianca continua che viene resa alternata grazie ad un chopper posto all'ingresso del monocromatore, il quale fornisce il fascio in uscita ad un piroelettrico (sul front), allo scopo di misurarne l'intensità, o al campione (sul side). Il campione, posto in un apparato di metallo che ha la funzione di gabbia di Faraday oltre a quella di isolante dalla luce circostante, è posto a massa tramite contatto ohmico, ed è sovrastato da un elettrodo sonda volto a misurare le variazioni della fototensione superficiale. Questo è possibile perché l'elettrodo e il campione costituiscono un condensatore a facce piane parallele, di cui se ne rileva la capacità tramite l'elettrodo e di conseguenza la tensione $V = C \cdot Q$. Il segnale, stabilizzato da un FET, viene rilevato da un amplificatore lock-in. Tutto questo apparato viene gestito in parte manualmente in parte via computer, grazie al software MyLab, che effettua la lettura e il salvataggio dei dati nonché la gestione dei controlli remoti di monocromatore e amplificatore. Nelle sezioni seguenti si illustrano in dettaglio queste apparecchiature.

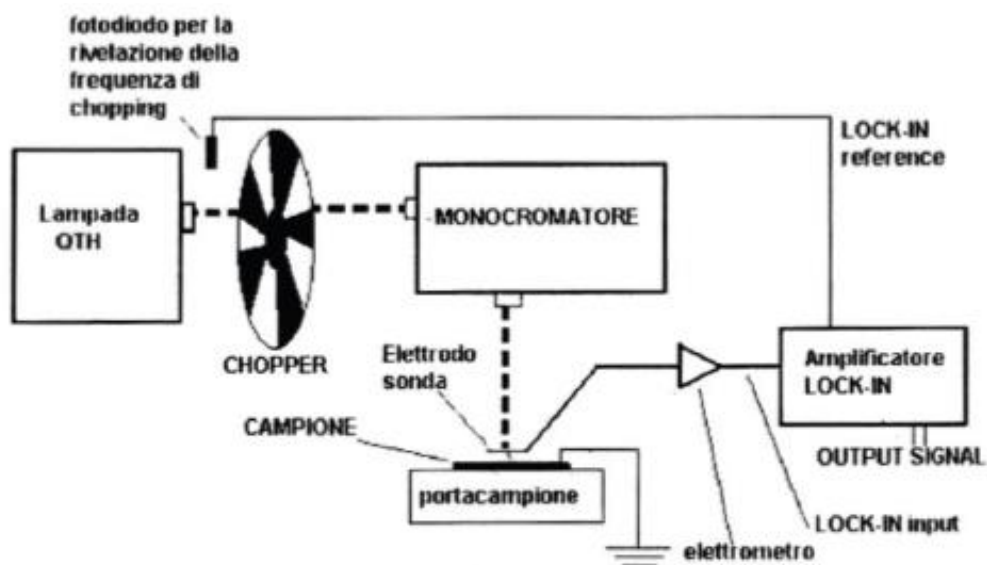


Figura 3.5: schema dell'apparato utilizzato per effettuare le misure SPV

3.2.1 Lampada QTH

La lampada utilizzata come sorgente di radiazione è del tipo QTH quarzo-tungsteno-alogeno, costituita da un filamento di tungsteno drogato all'interno di un bulbo in quarzo riempito con gas nobili e una piccola quantità di gas alogeno. La corrente fluisce nel filamento di tungsteno e lo riscalda a temperature superiori ai 3000 K facendogli irradiare luce bianca molto brillante attraverso il quarzo.

Lo spettro di emissione di questo dispositivo cade nel visibile e nel vicino infrarosso, con una debole incursione nell'ultravioletto. Paragonandone la distribuzione di radiazione con quella di un corpo nero alla stessa temperatura, risulterà chiaramente inferiore. In particolare, il tungsteno ha un'emissività ϵ (rapporto di radiazioni emesse tra i due corpi per unità di area) pari a 0.4, se tale grandezza non varia troppo con la lunghezza d'onda la sorgente risulta paragonabile ad un corpo grigio, cioè ad un corpo nero con distribuzione di energia ridotta di un fattore ϵ .

All'aumentare della temperatura il massimo di emissione si sposta verso lunghezze d'onda minori e quindi energie maggiori [Figura 3.6]. Se ne deduce che al variare della temperatura del corpo varia il colore, di conseguenza lo spettro di emissione di una sorgente reale non deve essere paragonato con un corpo nero alla stessa temperatura di riscaldamento, ma con uno alla stessa temperatura di colore, a cui corrisponde un ben determinato massimo di emissione.

CAPITOLO 3 SURFACE PHOTOVOLTAGE SPECTROSCOPY

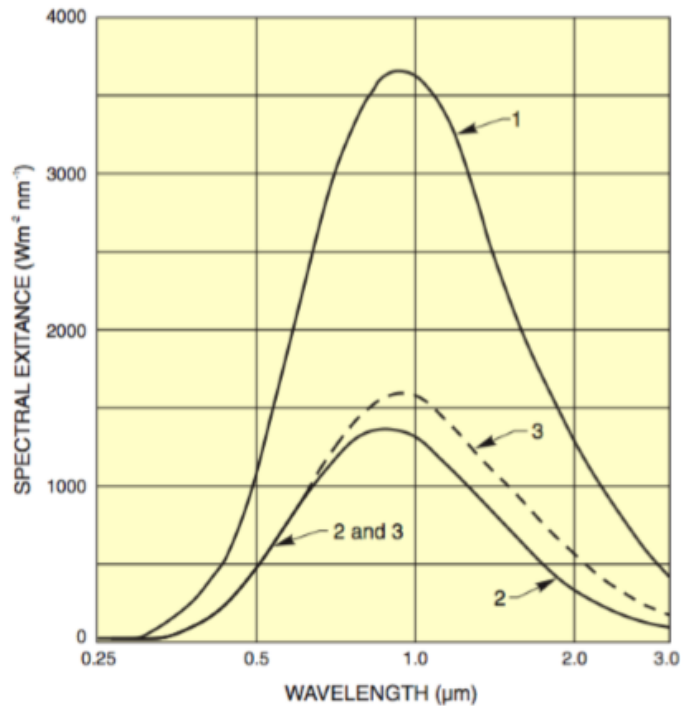


Figura 3.6: Spettri di un corpo nero (1), di una superficie di tungsteno (2), e di un corpo rigido (3) con emissività 0.425 tutti alla stessa temperatura di 3100 K

Se, per esempio, il filamento viene portato alla temperatura di 3300 K, la temperatura di colore corrispondente sarà 3390 K, e dalla legge dello spostamento di Wien

$$\lambda_{\max} \times T = 2.898 \times 10^{-3} \text{ mK},$$

si può ricavare che la lunghezza d'onda alla quale si manifesta il picco dello spettro corrisponde al valore di 855 nm pari ad un'energia di 1.45 eV. Uno spettro centrato attorno a tale valore risulta particolarmente indicato per lo studio di semiconduttori a piccolo gap permettendone l'indagine ad energie sia super- sia sub-bandgap. È importante evidenziare che lo spettro della lampada non rispecchia l'effettiva distribuzione luminosa che colpisce il campione dopo essere stata selezionata dal monocromatore, probabilmente avrà un andamento anche molto diverso, dipendente dalla grating utilizzata e dalle proprietà dei vari specchi lungo il cammino ottico.

3.2.2 Chopper

Il chopper è un disco metallico con fenditure radiali alternate a parti piene, tutte della stessa ampiezza, messo in rotazione alla frequenza desiderata, il cui valore è poi fornito in ingresso all'amplificatore lock-in. Questo strumento, se ben allineato parallelamente alla fenditura di ingresso del monocromatore, permette di avere sul campione luce alternata in forma di onda quadra con due conseguenze principali: la scelta degli stati da analizzare ed il riconoscimento del loro segnale con l'amplificatore lock-in. la modulazione del segnale luminoso consente la misura di quegli stati che ne seguono l'andamento temporale mentre rende insensibile la misura a stati più lenti che rimangono costanti.

3.2.3 Monocromatore

Un monocromatore è un dispositivo che scompone un singolo fascio di luce policromatica in più fasci di luce monocromatica, permettendo di scegliere la lunghezza d'onda desiderata per il fascio in uscita tramite rifrazione su un reticolo in riflessione detto grating.

In questo lavoro si è utilizzato un monocromatore SPEX500M, la configurazione seguita nella costruzione di tale monocromatore è la Czerny-Turner [Figura 3.7]: la luce bianca entra in una fenditura di cui si può regolare la larghezza tramite una vite micrometrica, viene poi riflessa da un primo specchio sferico in direzione della grating che separa spazialmente le due lunghezze d'onda. Quella selezionata viene mandata verso un secondo specchio che la direziona infine verso la fenditura di uscita anch'essa regolabile tramite una vite micrometrica. Lo strumento permette di direzionare il fascio in uscita tramite uno specchio piano mobile, verso due diverse fenditure: una frontale e una laterale.

CAPITOLO 3 SURFACE PHOTOVOLTAGE SPECTROSCOPY

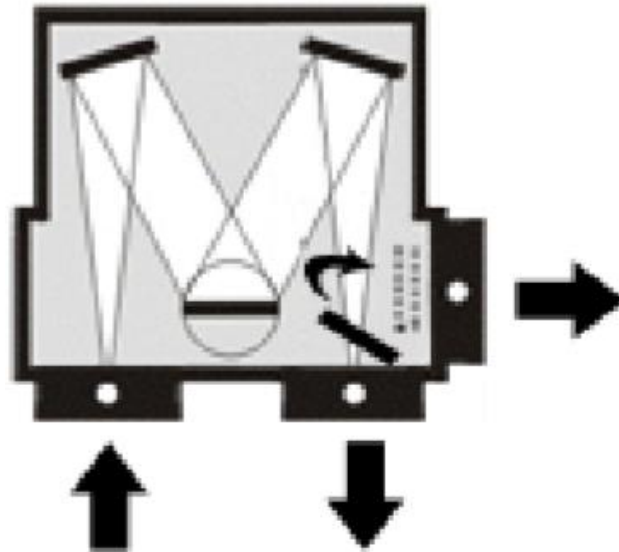


Figura 3.7: Configurazione Czerny-Turner simmetrica per monocromatore a doppia uscita.

La grating consiste di un substrato di vetro alluminato sul quale vengono incise scanalature angolate molto ravvicinate che, una volta illuminate da luce collimata, la riflettono agendo da sorgenti ravvicinate di onde diffratte che interferiscono tra loro. L'angolo a cui possiamo trovare ogni diversa lunghezza d'onda è dato dall'equazione

$$\sin \alpha + \sin \beta = 10^{-6}kn\lambda$$

Dove α e β sono rispettivamente gli angoli compresi tra la normale della grating [Figura 3.8] e il fascio incidente e quello rifratto, k l'ordine di diffrazione, n la densità di scanalature per mm del reticolo e λ la lunghezza d'onda in nm.

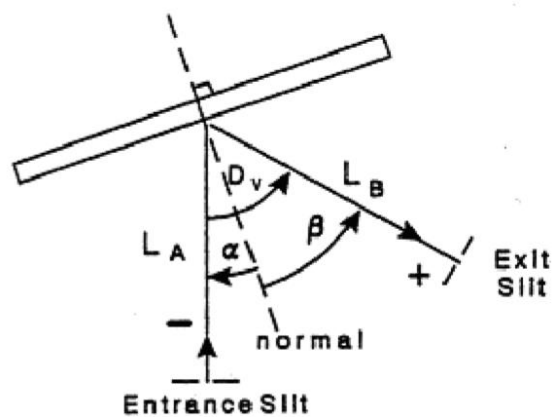


Figura 3.8: Funzionamento di un reticolo in riflessione all'interno di un monocromatore.

CAPITOLO 3 SURFACE PHOTOVOLTAGE SPECTROSCOPY

Nel monocromatore la posizione degli specchi sferici è fissata ed è la grating a ruotare attorno al suo asse verticale per variare α e β , dovendo lasciarne inalterata la somma D_v . In questo modo è possibile selezionare la lunghezza d'onda λ , poichè n è costante, mentre come ordine di diffrazione k si utilizza sempre il primo, essendo quello con maggiore intensità. Il reticolo però non ha uguale efficienza di riflessione su tutte le lunghezze d'onda, ma viene realizzato più efficiente vicino ad una certa lunghezza d'onda, detta di *blaze*. Per tale motivo, al fine di potere ottenere nella misura uno spettro con buona intensità su un intervallo ampio di lunghezze d'onda, lo strumento utilizzato monta due grating con λ blaze diverse: la prima ha lunghezza d'onda di balze 1500 nm mentre la seconda ha lunghezza d'onda di blaze 300 nm.

Considerando che la lampada QTH ha uno spettro simile al corpo nero, centrato intorno a una lunghezza d'onda di circa 1000 nm e la grating utilizzata ha un'efficienza intorno ai 1500 nm, ciò che vedo in uscita è una convoluzione di due sistemi ottici [Figura 3.9]. Poiché il flusso di fotoni uscente dal monocromatore non è costante in energia, possono essere introdotte caratteristiche fuorvianti nello spettro SPV che non rispecchiano altro che cambiamenti nel livello di eccitazione e non delle proprietà del semiconduttore. Per questo motivo e per ottenere risultati riproducibili, indipendenti dalla strumentazione, è procedura standard normalizzare gli spettri dividendo il segnale SPV misurato per il flusso di fotoni ad ogni energia di misura.

Tale procedimento è giustificato dal fatto che in condizioni di debole iniezione il segnale SPV e il flusso luminoso sono direttamente proporzionali.

CAPITOLO 3 SURFACE PHOTOVOLTAGE SPECTROSCOPY

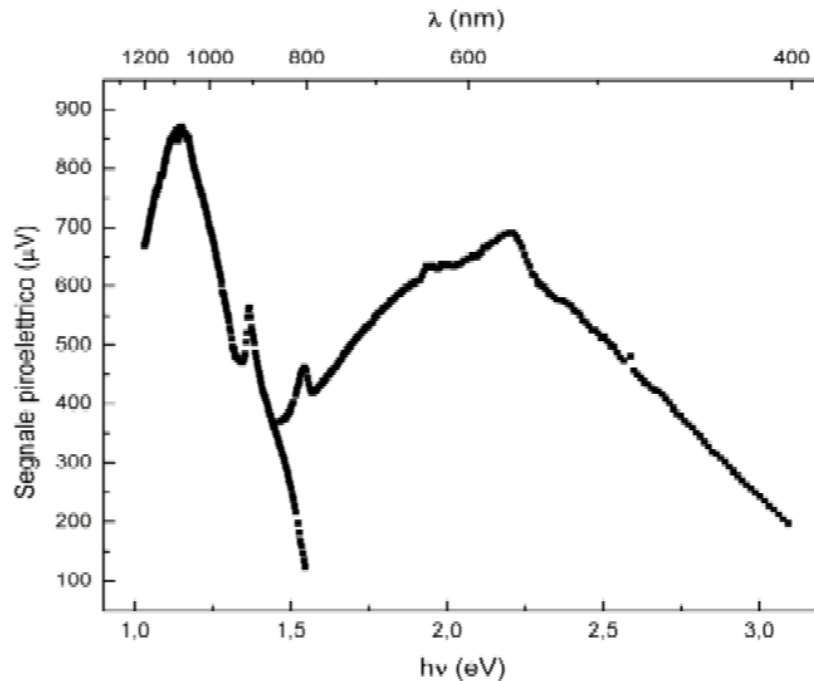


Figura 3.9: Spettro in uscita del sistema ottico, utilizzato per normalizzare le figure

Per lo SPEX500M si hanno le seguenti caratteristiche:

- Lunghezza focale 500 mm;
- Intervallo meccanico 0 – 1500 nm;
- Dispersione lineare 1,6 nm/mm;
- Risoluzione 0,02 nm;
- Accuratezza $\pm 0,05$ nm;
- Ampiezza fenditure 0 – 3000 μm .

Essendo impossibile isolare una sola lunghezza d'onda tramite monocromatore, l'energia del fascio di fotoni è affetta da un'incertezza legata all'errore sulla lunghezza d'onda $\lambda \pm \delta\lambda$; tale intervallo di errore è determinato dalla larghezza delle fenditure. L'incertezza sull'energia si ottiene a partire dalla $\delta\lambda$ secondo la relazione $\delta E = hc \frac{\delta\lambda}{\lambda^2}$ [10].

3.2.4 Elettrodo sonda

Per misurare le variazioni nella fototensione superficiale del campione in analisi si utilizza una retina di rame molto fine e sottile, di quelle utilizzate come supporto per il microscopio elettronico, quindi molto conduttiva elettricamente ma anche abbastanza trasparente al fascio di luce. Questa è montata su di un supporto mobile per poter variare la distanza dal semiconduttore, ma soprattutto per facilitare le operazioni di fissaggio e rimozione del campione. La retina è saldata ad una parte metallica isolata tramite materiali non conduttori dal supporto posto a massa, ed è collegata ad un FET che poi passa il segnale all'amplificatore lock-in. Il FET agisce primariamente da isolante verso l'esterno per la struttura, cioè con la sua alta impedenza in uscita ne conserva lo stato di carica; inoltre non altera i valori misurati in quanto è posto in configurazione tale da dare guadagno unitario. L'elettrodo sonda ed il campione durante la misura sono coperti da una scatola di metallo posta a terra così come il supporto, avente la funzione di gabbia di Faraday elettrostatica e di copertura luminosa per non aver effetti spuri nella misura.

3.2.5 Amplificatore lock-in

L'amplificatore lock-in SR830 è utilizzato per riconoscere e misurare segnali alternati molto piccoli, fino a pochi nV anche in mezzo ad un rumore diverse migliaia di volte maggiore. Per fare ciò si ricorre ad una tecnica detta phase-sensitive detection che individua la componente del segnale ad una specifica frequenza e fase di riferimento, rigettando tutto il segnale a frequenze diverse. Il riconoscimento sensibile alla fase richiede una frequenza di riferimento, data allo strumento dal controller del chopper che determina la modulazione del segnale luminoso sul campione, la quale viene confrontata col segnale in ingresso o dal piroelettrico o dall'elettrodo sonda della struttura.

Capitolo 4

Analisi e risultati sperimentali

Introduzione

Nel seguente capitolo verranno espone le misure SPV relative ai campioni le cui caratteristiche sono riportate al capitolo 2 [par. 2.1], si esamineranno i campioni sottoposti a diverse condizioni operative scelte per la misura e si osserverà come variano i risultati per campioni differenti analizzati a stesse condizioni operative; inoltre verrà mostrato il confronto tra campioni ottenuti tramite diverse tecniche. Nel seguito verrà discusso il valore di energia relativo al picco della curva SPV normalizzata e l'ampiezza del segnale misurato in funzione della dimensione dei nanopori.

CAPITOLO 4 ANALISI E RISULTATI SPERIMENTALI

Tutte le misure relative ai campioni presi in esame sono state effettuate tramite l'apparato SPV presentato nel precedente capitolo [Figura 3.5], nelle seguenti condizioni:

- Lampada QTH alimentata a 0.66 A e 23.0 V;
- Chopper impostato a una frequenza di circa 80 Hz;
- Monocromatore utilizzato nell'intervallo spettrale compreso tra 700 e 1300 nm (per gran parte delle misure), in alcuni casi si è analizzato lo spettro tra 1500 e 1800 nm;
- Fenditure del monocromatore sia in ingresso che in uscita impostate a $(3000 \pm 3) \mu\text{m}$;

Le misure del flusso di fotoni per la normalizzazione degli spettri SPV sono state effettuate con lo stesso apparato registrando il segnale tramite il rivelatore termico piroelettrico posto all'uscita frontale del monocromatore, selezionando però una frequenza di chopping di 13 Hz.

4.1 Materiale analizzato

Le misure sono state realizzate su due set di campioni (riassunti in Tabella 1): il primo costituito da film di Ge nanoporoso ottenuti tramite MBE, il secondo insieme è costituito da campioni depositati mediante sputtering. In entrambi i casi la struttura porosa viene ottenuta mediante impiantazione ionica.

		Flusso (Ge/cm ²)	E (KeV)	T _{deposizione} (°C)	Spessore strato nanoporoso (nm)
MBE	MBE1	1x10 ¹⁶	300	400	200
	MBE2	2x10 ¹⁶			
Sputtered	Sputter1	2x10 ¹⁶	300	27	200
	Sputter2				400

CAPITOLO 4 ANALISI E RISULTATI SPERIMENTALI

Infine sono stati analizzati due campioni contenenti nanoparticelle di Au inserite tramite deposizione elettrochimica, condotta sul germanio poroso a partire da una soluzione di H_2SO_4 0.5 M, contenente 1mM di HAuCl_4 e applicando un potenziale catodico di -0.05 V per 10 e 20 s. In figura 4.1 è mostrata una micrografia TEM del campione di Ge poroso decorato con nanoparticelle di oro.

Misure RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) mostrano che l'oro non si presenta come una pellicola piatta e uniforme sulla superficie, ma è clusterizzata in nanoparticelle di dimensioni ben precise: tra 1 e 10 nm.

La concentrazione di oro sulla superficie dei nanopori è risultata 1.7×10^{16} e 1.9×10^{16} Au/cm²: il fatto che raddoppiando il tempo di deposizione, le concentrazioni superficiali risultino molto simili indica il ruolo cruciale del tempo di immersione rispetto al tempo durante il quale è applicato il potenziale. Le analisi TEM mostrano che per un tempo di 10 s le nano-particelle sono depositate solo sulla superficie del materiale, per quelle a 20 s queste si dispongono lungo la profondità e quindi occupano l'intera superficie del nanoporo.

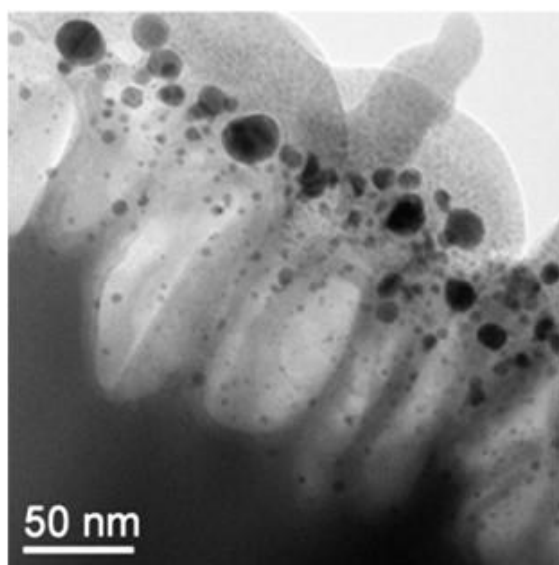


Figura 4.1: Micrografia TEM della sezione trasversale di un campione poroso con nanoparticelle di oro depositate elettrochimicamente.

4.2 Risultati sperimentali

4.2.1 Films di Ge ottenuti per MBE

La Figura 4.2 mostra il grafico dello spettro SPV normalizzato del campione MBE impiantato a 1×10^{16} Ge/cm².

Sono stati acquisiti tre spettri per diversi valori di ampiezza delle fenditure; si può osservare che riducendo tale ampiezza la risoluzione spettrale aumenta. In questo modo, infatti, diminuisce la banda passante in lambda ($\Delta\lambda$): di conseguenza $\Delta\lambda/\lambda$ cala rendendo minore l'errore $\Delta E/E$ [par. 3.3].

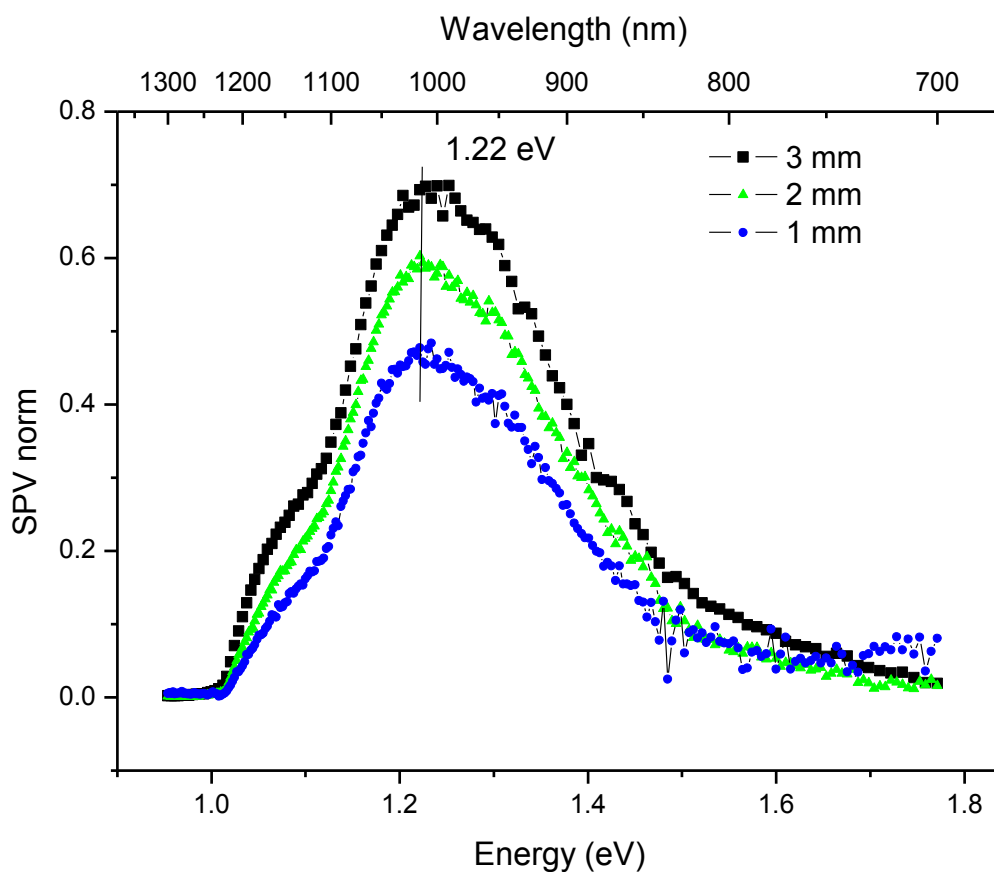


Figura 4.2: confronto del segnale SPV per diverse ampiezze della fenditura, relativo al campione di Ge ottenuto per MBE a 300 KeV con flusso 1×10^{16} Ge/cm².

CAPITOLO 4 ANALISI E RISULTATI SPERIMENTALI

Per quanto riguarda il Ge impiantato a 2×10^{16} Ge/cm², si può osservare che con la fenditura portata a 1mm, la maggior risoluzione permette di evidenziare un secondo picco, il quale rappresenta il secondo livello dello spettro.

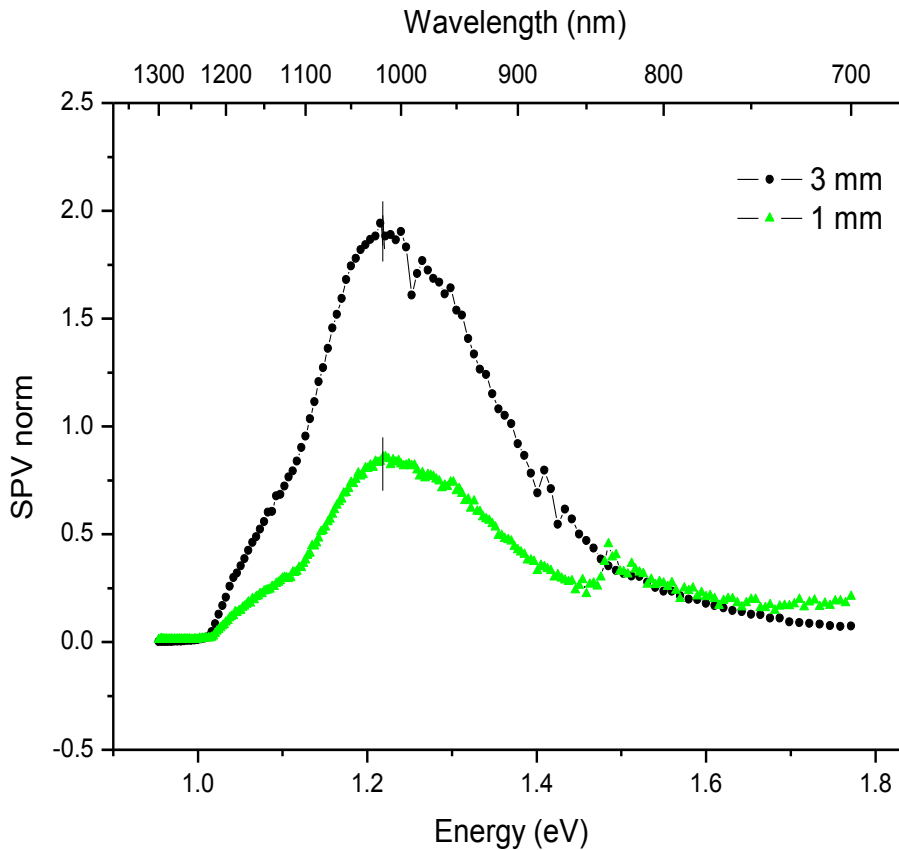


Figura 4.3: confronto del segnale SPV a diverse grandezze di fenditura, relativo al campione di Ge ottenuto per MBE a 300 KeV con flusso 2×10^{16} Ge/cm².

Dal confronto dello spettro SPV dei due campioni impiantati con 1×10^{16} e 2×10^{16} Ge/cm² [Figura 4.4], si osserva che il Ge impiantato con 2×10^{16} Ge/cm² produce un'intensità più alta del segnale; tale effetto è riconducibile al maggiore spessore della zona impiantata grazie al quale si ha un aumento della regione porosa che produce un incremento del *light trapping*, lo scattering multiplo che confina i fotoni nei nanopori.

CAPITOLO 4 ANALISI E RISULTATI SPERIMENTALI

Questo fenomeno è di grande rilevanza poiché permette di spiegare l'intensità del picco e lo spostamento del gap energetico a 1.22 eV, inoltre il picco di ampiezza minore potrebbe essere legato al secondo livello energetico confinato (argomento che verrà approfondito nel paragrafo 4.3).

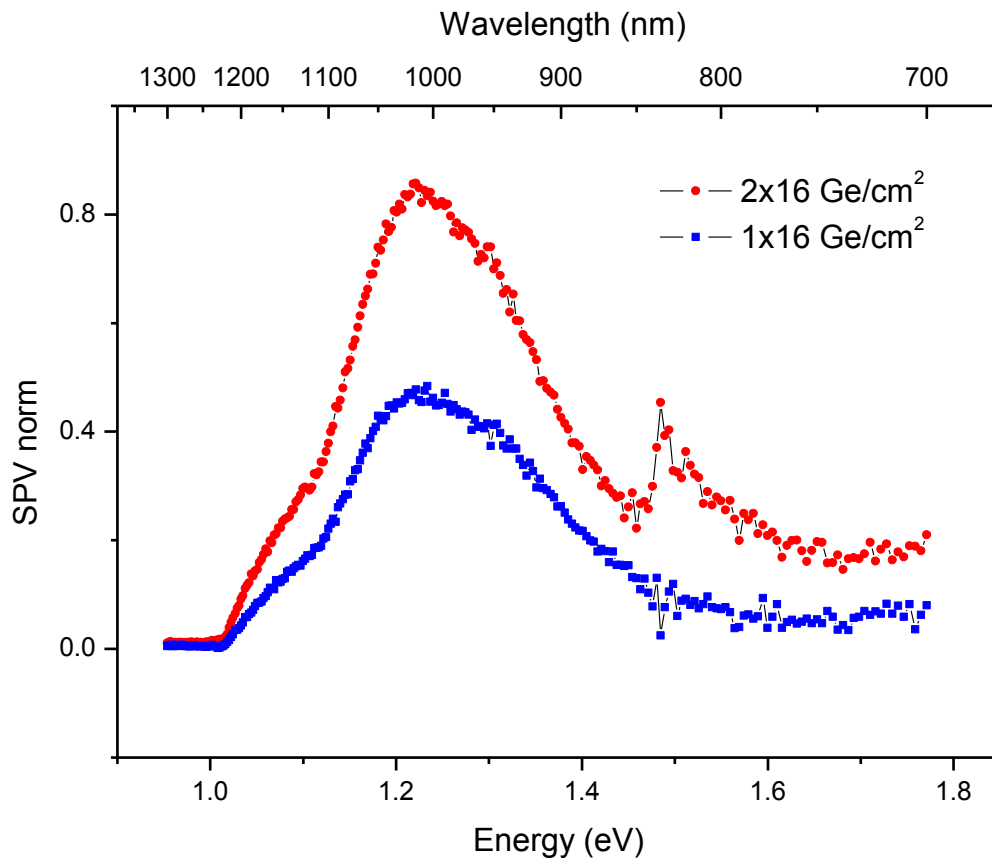


Figura 4.4: grafico SPV ottenuto con fenditure poste a 1 mm di Ge ottenuto per MBE con flussi di 1×10^{16} e $2 \times 10^{16} \text{ Ge/cm}^2$.

4.2.2 Film di Ge ottenuti per Sputtering

In Figura 4.5 è riportato lo spettro SPV ottenuto tramite il campione depositato per sputtering con strato nanoporoso di 200 nm (Sputter1). Poiché il picco dei segnali misurati è molto intenso è stato possibile sfruttare fenditure di diametro minore del millimetro, in particolare vediamo il confronto di curve ottenute con fenditure di ampiezza 0,5 mm e 1 mm [Figura 4.6].

È interessante osservare, al di là del massimo principale a 1.2 eV, la presenza di un secondo picco a 1.5 eV, visibile con la fenditura più piccola. Lo spettro ottenuto con la fenditura a 1 mm non permette di ottenere la risoluzione spettrale sufficiente per osservare questa caratteristica.

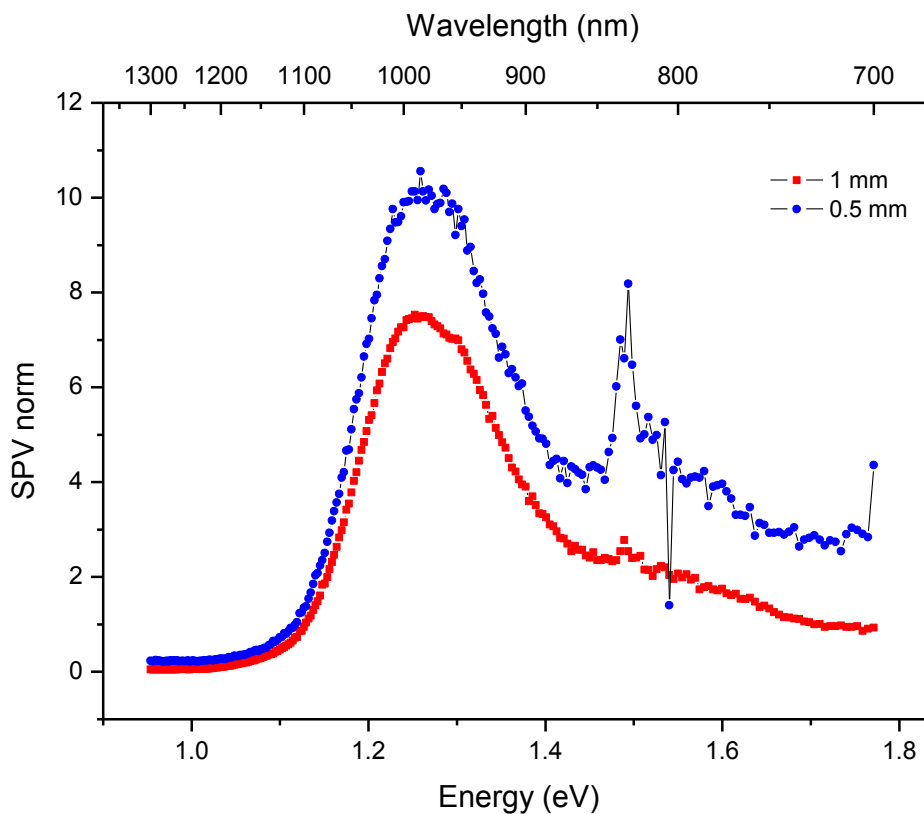


Figura 4.5: Ge sputter deposited 200 nm; confronto del segnale che si ottiene per diverse ampiezze delle fenditure.

CAPITOLO 4 ANALISI E RISULTATI SPERIMENTALI

In Figura 4.6 viene mostrato il confronto dei due campioni ottenuti per sputtering: si può osservare che il segnale SPV del campione Sputter 1 ha un'intensità maggiore rispetto al segnale SPV ottenuto tramite il campione con strato nanoporoso di spessore 400 nm (Sputter 2).

Infatti, anche se nel campione Sputter 2 lo strato poroso è maggiore rispetto a quello del campione Sputter 1 [Figura 2.6], lo spessore maggiore non porta effetti positivi poiché solo le strutture porose in superficie giocano un ruolo positivo nel processo di scattering della luce.

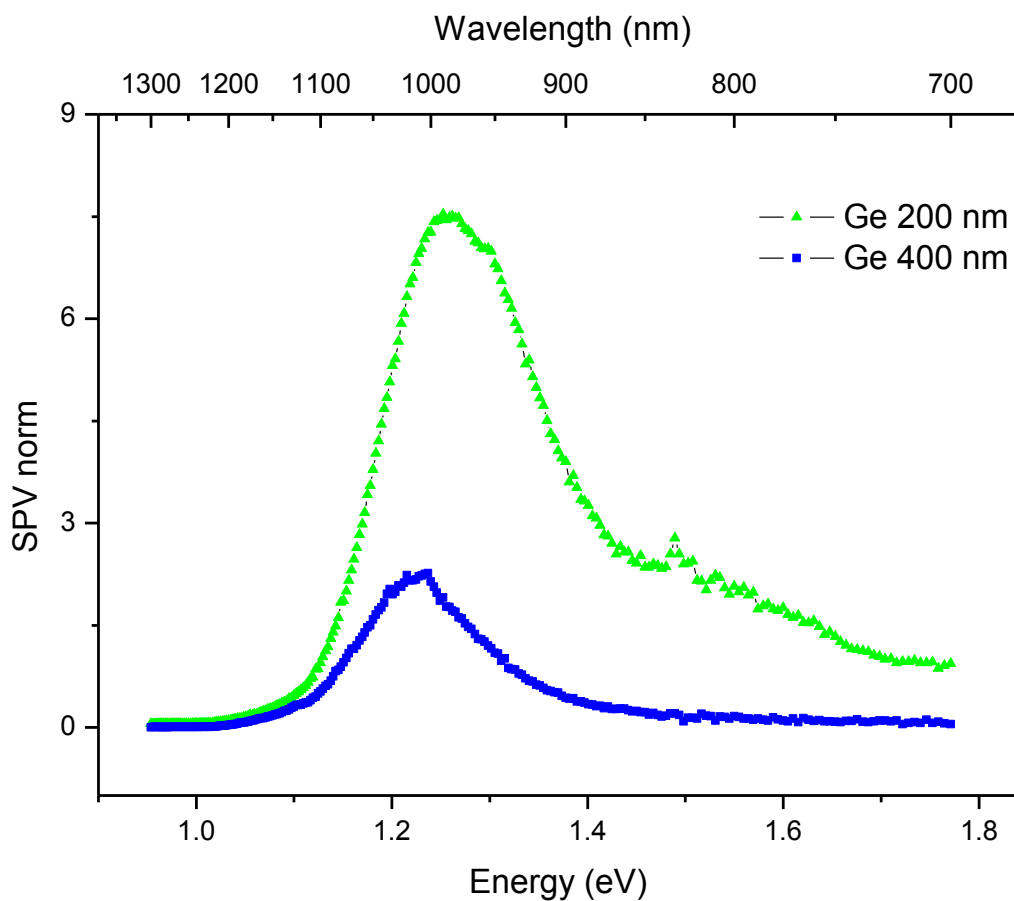


Figura 4.6: grafico SPV ottenuto con fenditura posta a 1 mm di Sputter deposited Ge con spessore 200 nm e 400 nm a confronto.

4.2.3 Film di Ge contenenti nanoparticelle di Au

L'analisi SPV di film contenenti nanoparticelle di Au mostra che all'aumentare della densità di Au nanoporoso il segnale decresce.

Analizzando gli spettri in Figura 4.7 emerge che il Ge decorato con nanoparticelle di oro per 20 s genera un segnale SPV minore rispetto al campione di Ge decorato per 10 s; questa caratteristica si può attribuire all'effetto delle nanoparticelle di oro che non vengono depositate in profondità, ma restando in superficie aumentano la conducibilità e riducono il band bending superficiale e di conseguenza il segnale SPV.

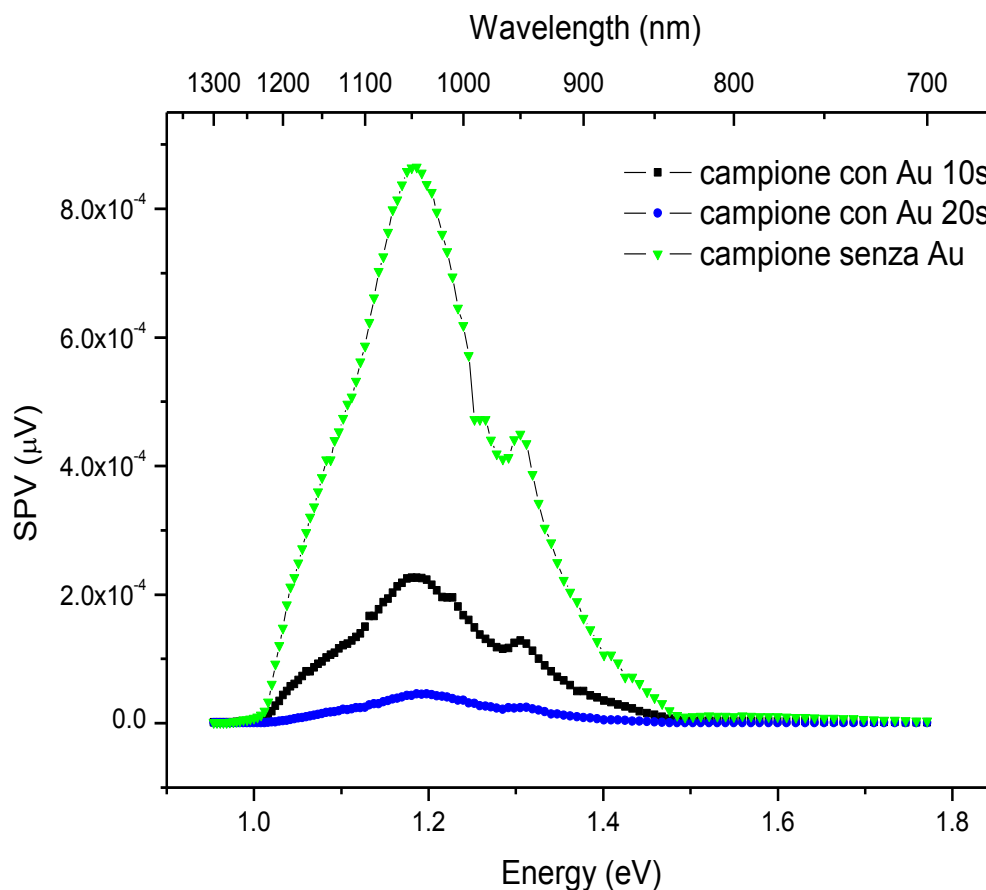


Figura 4.7: Germanio impiantato a 2×10^{16} Ge/cm² con deposizione di nanoparticelle d'oro e non.

4.3 Confronti

Gli spettri dei campioni depositati per sputtering e per MBE sono confrontati in Figura 4.9:

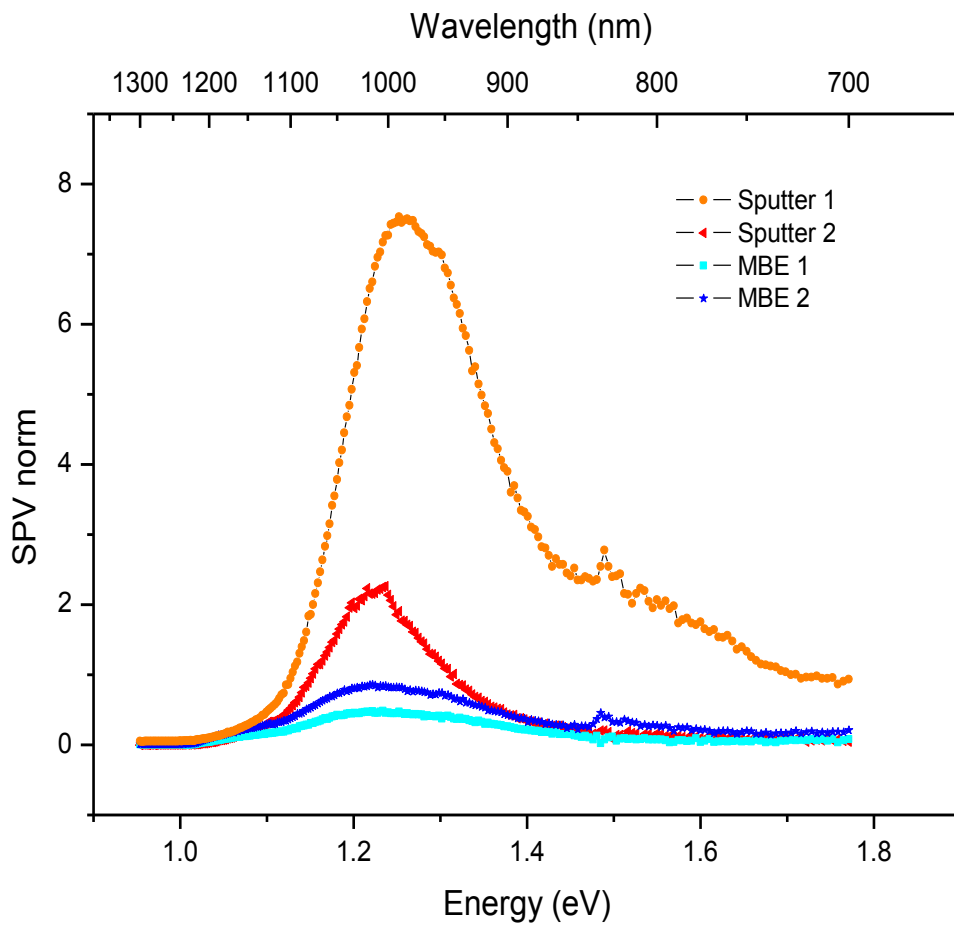


Figura 4.8: confronto delle curve SPV dei films MBE e sputtered, ottenute ponendo le fenditure a 1mm.

Grazie a misure morfologiche [par 2.1] si può ottenere la dimensione esatta dei pori, quando la dimensione del poro si dimezza il massimo della curva SPV diventa sei volte più grande. Quindi si può concludere che maggiore è la nanoporosità del materiale e maggiore è il light trapping multiplo che osserviamo.

4.4 Confinamento quantico

Dal confronto tra un campione bulk e un film, le cui proprietà sono descritte nei [par. 2.1 e 2.2], risulta subito evidente uno spostamento del picco del segnale SPV da 0.78 eV a ~ 1.22 eV [Figura 4.9]. Considerando l'andamento di α^{-1} , reciproco del coefficiente di assorbimento che rappresenta la profondità di penetrazione della radiazione, osserviamo che per $h\nu \sim 1.2$ eV α^{-1} risulta essere < 500 nm. La generazione di coppie elettrone-lacuna avviene quindi nel film e si può concludere che il massimo della curva sia effettivamente originato dal Ge impiantato su film e non dal substrato.

La causa dello spostamento del picco da 0.78 eV nel Ge poroso bulk a 1.2 eV nei films è da ricercare in un sostanziale cambiamento della struttura a bande. L'ipotesi è quella di un confinamento quantico degli elettroni nelle pareti di np-Ge che separano i nanopori.

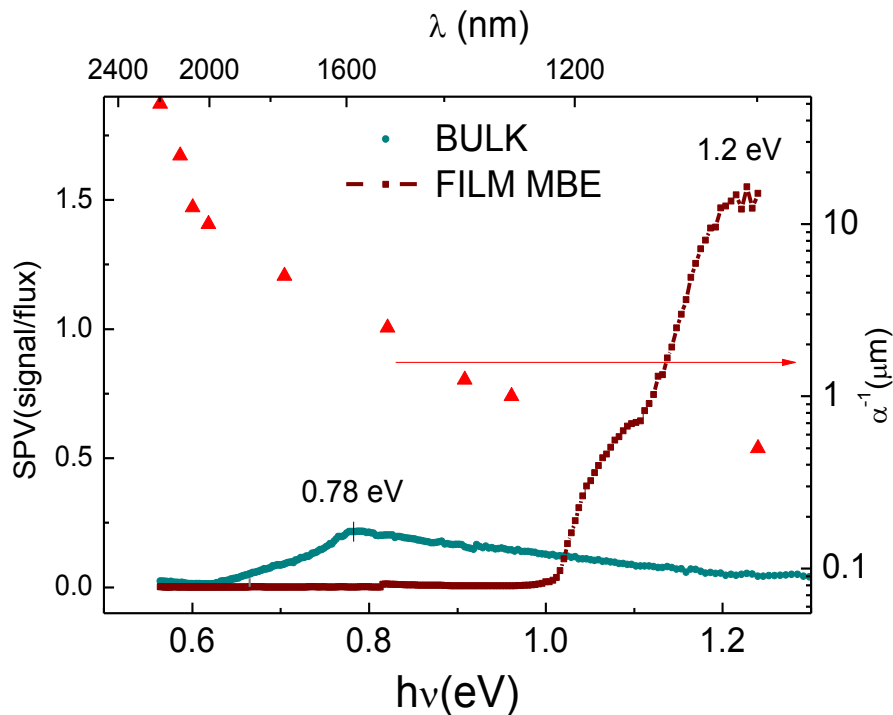


Figura 4.9: Confronto del segnale SPV tra due campioni, uno lm e l'altro bulk, di Ge nanoporoso impiantati a 2×10^{16} Ge/cm².

CAPITOLO 4 ANALISI E RISULTATI SPERIMENTALI

Poiché lo spessore delle pareti non supera la decina di nanometri, valore inferiore alla lunghezza d'onda di Deby nel Ge (la quale ha un valore stimato intorno ai 20 nm); non avviene lo scattering e quindi è possibile considerare l'elettrone come una particella libera in una buca di potenziale. In questo caso è necessario considerare la sua massa efficace m^* , la quale, essendo direttamente proporzionale a $\left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)^{\frac{1}{2}}$, dove $E(k)$ rappresenta la relazione di dispersione e quindi dipende dalla struttura a bande.

Per poter avere confinamento quantico, oltre a tale condizione, occorre che nel cristallo vi siano due barriere infinite di potenziale, distanti L in una certa direzione [Figura 4.10], situazione che nel nostro caso si ottiene grazie alla presenza di voids pieni d'aria attorno alle pareti. Le funzioni d'onda degli elettroni si riflettono e risultano spazialmente confinate.

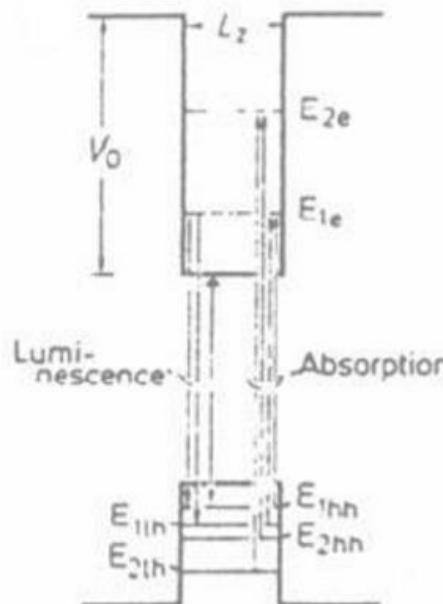


Figura 4.10: Rappresentazione schematica di una quantum well e delle transizioni elettrone-lacuna durante l'emissione o l'assorbimento di un fotone.

CAPITOLO 4 ANALISI E RISULTATI SPERIMENTALI

Nel caso di una particella di massa m^* , confinato tra due barriere di potenziale i vettori d'onda permessi [Figura 4.11] sono dati da:

$$k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n} = \frac{n\pi}{L} \quad n = 1, 2, \dots$$

E l'energia dello stato fondamentale risulta aumentata rispetto a quella dello stato non confinato di:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m^*} = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right) \left(\frac{\pi^2}{L^2} \right) \quad n = 1, 2, \dots$$

Dove \hbar corrisponde alla costante di Planck h divisa per un fattore pari a 2π .

L'energia dell'elettrone confinato risulterà quindi dalla somma tra l'energia del fondo della banda di conduzione E_c , l'energia di confinamento E_n e l'energia cinetica nel piano xy in cui, essendo l'e- confinato solo lungo z , può muoversi come una particella libera:

$$E(k) = E_c + E_n + \frac{\hbar^2 k_{xy}^2}{2m^*}$$

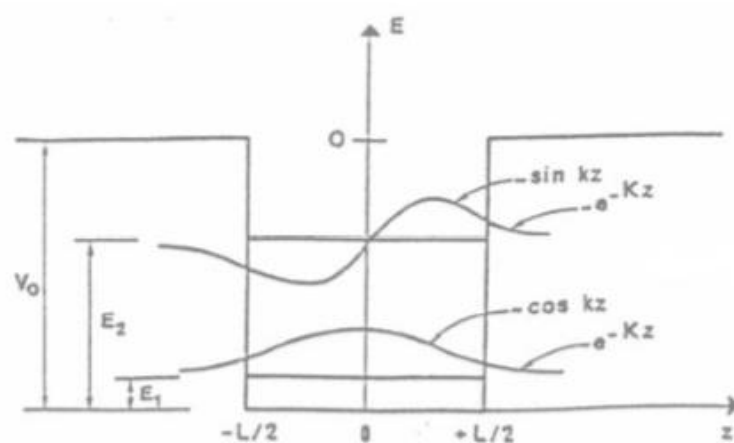


Figura 4.11: Primi due livelli di energia e funzioni d'onda nella banda di conduzione di un quantum well finito.

CAPITOLO 4 ANALISI E RISULTATI SPERIMENTALI

Al confinamento quantico si deve non solo la quantizzazione dei livelli, ma anche la variazione della densità degli stati e in generale, il numero di stati legati in una quantum well di spessore L risulta essere:

$$n(L) = 1 + \text{Int} \left[\sqrt{\frac{2m^*V_0L^2}{\pi^2\hbar^2}} \right]$$

Le caratteristiche del confinamento quantico cambiano al variare della dimensione dei pori; come è possibile notare dalla figura 4.12, dove sono mostrati i valori dei livelli energetici misurati da SPV in funzione delle dimensioni delle pareti ottenute da misure SEM [par. 2.1]

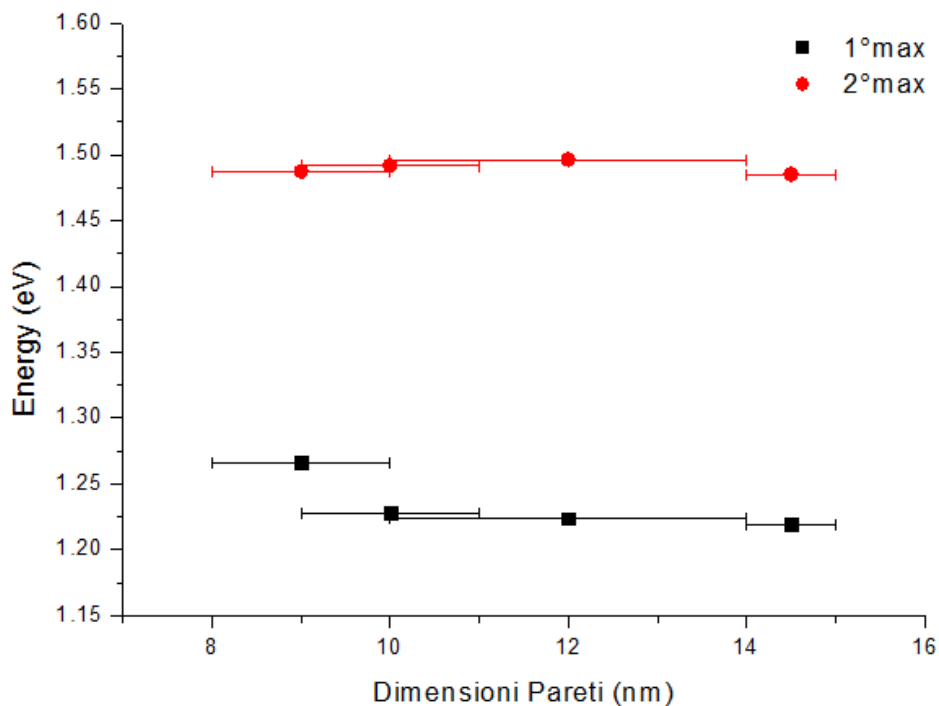


Figura 4.12: il grafico mostra lo spostamento del valore energetico dei massimi in dipendenza della dimensione dei pori.

Capitolo 5

Conclusioni

Le misure effettuate hanno rivelato interessanti proprietà strutturali ed elettriche relative ai nanopori di Germanio.

Analisi elettrochimiche hanno rivelato che il Germanio poroso ha caratteristiche migliorate rispetto al Germanio amorfo o cristallino, ciò è in accordo con i risultati ottenuti dalle analisi della maggior parte dei film che sono stati presi in esame e descritti in questo capitolo.

In conclusione riportiamo due risultati fondamentali: il primo è la possibilità di osservare dai grafici lo spostamento del picco in energia della curva SPV da 0.78 a 1.22 eV; tale fenomeno si spiega ipotizzando un effetto di confinamento quantico degli elettroni nelle pareti della struttura porosa.

Il secondo risultato riguarda l'intensità del segnale misurato, il quale aumenta in relazione alla struttura dei pori e allo spessore dello strato di Ge nanoporoso. Una particolarità è che l'ampiezza del segnale non è direttamente proporzionale allo spessore dello strato nanoporoso ma dipende innanzitutto dalla disposizione e configurazione dei pori in superficie (come dimostra il confronto tra i campioni sputter deposited); infatti ciò che causa l'aumento dell'ampiezza del picco SPV è lo scattering multiplo dei fotoni nelle pareti che generano così coppie elettrone-lacuna (effetto di light trapping efficace).

CAPITOLO 5 CONCLUSIONI

Questi risultati confermano la possibilità di realizzare Ge nanoporoso su film piuttosto che su bulk, permettendo così un guadagno in termine di costi. È possibile pensare ad un ampio range di applicazioni per tale materiale che spaziano dalla microelettronica alla biologia molecolare, dalla tecnologia dei sensori agli impianti fotovoltaici aprendo così la strada ad un nuovo campo del sapere scientifico e tecnologico.

Elenco delle figure

1.1	Schema dei differenti band gap nei diversi materiali	7
1.2	Rappresentazione di un diagramma a bande per il Ge amorfo. I limiti delle bande del Ge cristallino sono mostrati tramite linee continue, mentre quelli del Ge amorfo tramite linee tratteggiate	9
1.3	La soglia di mobilità separa gli stati estesi delle bande da quelli non localizzati nelle code	10
1.4	Diagramma a bande del Ge cristallino	11
1.5	Regioni principali dell'assorbimento ottico in un semiconduttore amorfo	13
2.1	Campione di Ge impiantato con flussi di (a) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, (b) $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e (c) $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ a RT, 300 KeV Ge ⁺ .	16
2.2	Schema di un sistema MBE	18
2.3	Immagine SEM di films di Germanio amorfo e policristallino impiantati a $2 \times 10^{16} \text{ Ge/cm}^2$ a 300keV.	19

2.4	Sezione trasversale TEM di campioni MBE di Germanio amorfo (a) e policristallino (b) coltivati a RT o a 400 °C, subito dopo la deposizione. Le figure (b) e (d) mostrano i rispettivi schemi di diffrazione con cui sono stati monitorati i campioni.	19
2.5	Immagine planare SEM di film spessi 200 nm di Ge amorfo (a) e policristallino (d) impiantato con un flusso di 2×10^{16} Ge/cm ² a 300 KeV.	21
2.6	Sezione trasversale di campioni di film (a) e bulk (b) di Ge di Ge spesso 400 nm, impiantato a 300 KeV con flusso pari a 2×10^{16} ioni Ge/cm ² .	24
2.7	Sezione planare di un'immagine SEM di film (a) e bulk (b) di Ge spesso 400 nm, impiantato a 300 KeV con flusso pari a 2×10^{16} ioni Ge/cm ² .	24
3.1	Diagramma a bande della regione di carica superficiale di un semiconduttore di tipo n sotto illuminazione super-bandgap con separazione di carica, in presenza di campo elettrico.	31
3.2	Illuminazione super-bandgap con intrappolamento di (i)elettroni e (ii) lacuna.	31
3.3	Illuminazione sub-bandgap con eccitazione di (i)elettroni e (ii)lacune intrappolate.	32
3.4	L'illuminazione sub-bandgap; Ψ_e e Ψ_h denotano le funzioni d'onda degli elettroni e delle lacune.	32

3.5	Schema dell'apparato utilizzato per effettuare le misure SPV.	33
3.6	Spettri di un corpo nero (1), di una superficie di tungsteno (2), e di un corpo rigido (3) con emissività 0.425 tutti alla stessa temperatura di 3100 K.	35
3.7	Configurazione Czerny-Turner simmetrica per monocromatore a doppia uscita.	37
3.8	Funzionamento di un reticolo in riflessione all'interno di un monocromatore.	37
3.9	Spettro in uscita del sistema ottico, utilizzato per normalizzare le figure.	39
4.1	Micrografia TEM della sezione trasversale di un campione poroso con nanoparticelle di oro depositate elettrochimicamente.	43
4.2	Confronto del segnale SPV per diverse ampiezze della fenditura, relativo al campione di Ge ottenuto per MBE a 300 KeV con flusso 1×10^{16} Ge/cm ² .	44
4.3	Confronto del segnale SPV a diverse grandezze di fenditura, relativo al campione di Ge ottenuto per MBE a 300 KeV con flusso 2×10^{16} Ge/cm ² .	45
4.4	Grafico SPV ottenuto con fenditure poste a 1 mm di Ge ottenuto per MBE con flussi di 1×10^{16} e 2×10^{16} Ge/cm ² .	46
4.5	Ge sputter deposited 200 nm; confronto del segnale che si ottiene per diverse ampiezze delle fenditure.	47

4.6	Grafico SPV ottenuto con fenditura posta a 1 mm di Sputter deposited Ge con spessore 200 nm e 400 nm a confronto.	48
4.7	Germanio impiantato a 2×10^{16} Ge/cm ² con deposizione di nanoparticelle d'oro e non.	49
4.8	Confronto delle curve SPV dei films MBE e sputtered, ottenute ponendo le fenditure a 1mm.	50
4.9	Confronto del segnale SPV tra due campioni, uno lm e l'altro bulk, di Ge nanoporoso impiantati a 2×10^{16} Ge/cm ² .	51
4.10	Rappresentazione schematica di una quantum well e delle transizioni elettrone-lacuna durante l'emissione o l'assorbimento di un fotone.	52
4.11	Primi due livelli di energia e funzioni d'onda nella banda di conduzione di un quantum well finito.	53
4.12	Il grafico mostra lo spostamento del valore energetico dei massimi in dipendenza della dimensione dei pori.	54

Bibliografia

- [1] G. Ghione; Dispositivi per la microelettronica (1998), pp. 81-93.
- [2] W. C. Dash, R. Newman; *Intrinsic optical absorption in single crystall germanium and silicon at 77 K and 300°C*, in Physical review 1-3 (1955)
- [3] L. Romano, G. Impellizzeri, M. V. Tomasello; *Nanostructuring in Ge by self-ion implantation*, in Applied Physics (2010).
- [4] H. Foll, J. Carstensen, S. Frey; *Porous and nanoporous semiconductors and emerging applications*, in Journal of Nanomaterials (2006), Article ID 91635, pp. 1-10.
- [5] G. Impellizzeri, L. Romano, L. Bosco; *Nanoporosity induced by Ion implantation Germanium thin films grown by Molecular Beam Epitaxy*, in Applied Physics (2012), Article ID 035201, pp. 1-3.
- [6] L. Romano, G. Impellizzeri, L. Bosco; *Nanoporosity induced by ion implantation in deposited amorphous Ge thin films*, in Applied Physics (2012), Article ID 113515, pp. 1-5.
- [7] L. Kronik and Y. Shapira; *Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor structures: at the crossroads of physics, chemistry and electrical engineering*, in Surface and interface analysis 31 (2001) pp.954-965.

BIBLIOGRAFIA

- [8] G. Impellizzeri, L. Romano, B. Fraboni; *Nanoporous Ge electrode as a template for nano-sized (<5 nm) Au aggregates*, in *Nanotechnology* 23 (2012), pp. 1-10.
- [9] L. Kronik and Y. Shapira; *Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications*, in *Surface Science Reports* (1999), pp. 1-10.
- [10] *Guide for spectroscopy*, ed. Jobin Yvon Spex, pp. 33-44.