

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

Misure di spettroscopia superficiale su campioni di InGaN/GaN

Relatore:
Prof.ssa Daniela Cavalcoli

Presentata da:
Sofia Libraro

Correlatore:
Dott.ssa M. Antonietta Fazio

Anno Accademico 2016/2017

Misure di spettroscopia superficiale su campioni
di InGaN/GaN

Sofia Libraro

Sommario

Tra i materiali semiconduttori più utilizzati nel settore tecnologico, un ruolo molto importante è giocato dalle leghe di azoto ed elementi del III-gruppo. Una delle caratteristiche che li rende così popolari è la possibilità, variando la composizione degli elementi che costituiscono le diverse leghe di questa famiglia, di ottenere materiali il cui bandgap va dall'infrarosso all'ultravioletto, e ricopre così tutto lo spettro visibile. Questa caratteristica permette l'utilizzo di queste leghe in applicazioni di tipo optoelettronico (LED e laser), ma anche nel settore fotovoltaico, poiché si ha una buona corrispondenza tra la regione dello spettro elettromagnetico coperta dal bandgap di queste leghe e lo spettro solare.

Lo scopo di questa tesi è lo studio di alcuni campioni di materiali semiconduttori di questa famiglia, ossia eterostrutture di InGa_xN/GaN, tramite la tecnica della *surface photovoltage spectroscopy*.

In particolare, le misure effettuate si sono rivolte alla misura del bandgap di tali materiali e alla determinazione del tipo di portatori di carica. Un'ampia parte del lavoro sperimentale è stata inoltre dedicata a test volti a determinare le condizioni ottimali in cui lavorare.

Le misure del bandgap dell'InGa_xN nei campioni ne hanno evidenziato l'andamento decrescente per concentrazioni crescenti di indio, e il valore ricavato per il bandgap del GaN è risultato coerente con quanto riportato in altri studi. Dalla determinazione del tipo di portatori di carica, condotta tramite *phase shift spectroscopy*, è emersa la diversa natura (*n* o *p*) dei picchi relativi all'InGa_xN a seconda della quantità di drogante nel materiale. Il layer di InGa_xN è infatti intrinsecamente di tipo *p* ed è stato drogato con silicio per ottenere una conduzione maggioritaria di elettroni.

Dalle misure è anche emerso che uno dei campioni, che ha mostrato dei comportamenti anomali, potrebbe presentare dei difetti nel reticolo cristallino. Un'eventuale prosecuzione di questo studio potrebbe quindi concentrarsi su misure più approfondite volte a determinare la effettiva presenza, ed eventualmente la natura, di tali difetti.

Indice

Introduzione	1
1 Leghe di azoto ed elementi del III gruppo e alcune applicazioni tecnologiche	3
1.1 Bandgap variabile	3
1.2 Applicazioni tecnologiche	5
1.2.1 <i>Light Emitting Diodes</i>	5
1.2.2 <i>Water splitting</i>	8
2 Il metodo SPV per lo studio dei semiconduttori	11
2.1 Principi fisici	11
2.1.1 Struttura a bande	11
2.1.2 L'effetto fotovoltaico superficiale	13
2.2 Apparato sperimentale	14
2.2.1 L'approccio MIS	14
2.2.2 SPS set-up	15
2.3 Applicazioni	15
2.3.1 Determinazione del <i>bandgap</i>	16
2.3.2 Determinazione del tipo di semiconduttori	16
2.3.3 Difetti	17
2.3.4 Strutture multistrato	17
3 Materiali e metodi	19
3.1 GaN e InGaN	19
3.2 Metodi sperimentali	21
3.2.1 Misure SPS	21
3.2.2 Misure del phase-shift	25
3.3 Determinazione delle condizioni ottimali di misura	31

3.3.1	Scelta della grating	31
3.3.2	Effetto della frequenza sul piroelettrico	32
3.3.3	Utilizzo dell'ITO	32
3.3.4	Monocromatore	33
4	Risultati sperimentali	36
4.1	Misure SPV	37
4.1.1	Misure in frequenza	41
4.2	Misure del phase shift	43
	Conclusioni	46
	Bibliografia	49

Introduzione

Le leghe di azoto ed elementi del III gruppo rappresentano una famiglia di materiali il cui bandgap, a seconda degli elementi componenti e della loro concentrazione, spazia dal vicino infrarosso all'ultravioletto, ricoprendo dunque tutto lo spettro visibile. In virtù di tale caratteristica, materiali di questa famiglia trovano applicazioni nel campo dell'optoelettronica, in cui, ad esempio, il nitruro di indio-gallio (InGaN) gioca un ruolo dominante nella realizzazione di laser e LED a luce blu [1].

Ricoprendo tutto lo spettro visibile, il bandgap di questi materiali ha anche una buona corrispondenza con lo spettro solare, rendendo dunque possibile l'utilizzo di questo tipo di semiconduttori nel campo del fotovoltaico. In particolare, negli ultimi tempi, semiconduttori come GaN e InN sono stati studiati nell'ambito delle tecnologie di *water splitting*, ossia la produzione di idrogeno dall'acqua, ottenuta in questo caso mediante l'utilizzo dell'energia solare. La possibilità di realizzare una tecnologia simile che sia stabile ed efficiente rappresenterebbe un grande passo avanti nell'utilizzo di risorse rinnovabili, in quanto permetterebbe di immagazzinare l'energia solare producendo con questa idrogeno da utilizzare come carburante [5].

Lo studio e la comprensione delle proprietà di materiali di questo tipo sono quindi fondamentali per poter migliorare ulteriormente le tecnologie in cui sono utilizzati e per trovare nuove applicazioni in altri settori.

Una tecnica molto popolare per lo studio delle proprietà e della struttura elettronica dei semiconduttori, in quanto relativamente semplice, poco invasiva ed utilizzabile per tipologie molto diverse di materiali in qualsiasi condizione, è la tecnica del *surface photovoltage* o SPV, basata sul monitoraggio dei cambiamenti nel piegamento delle bande del semiconduttore in seguito alla sua illuminazione. Tramite SPV sono ottenibili informazioni non solo sul bandgap dei materiali studiati ma anche sulla loro struttura interna, come ad esempio il tipo di portatori di carica o la eventuale presenza di difetti reticolari che possono alterare le proprietà dei materiali; inoltre, questa tecnica è efficace anche per lo studio di strutture stratificate.

Nel lavoro presentato in questa tesi il metodo SPV è stato utilizzato per studiare alcune proprietà di campioni di InGaN/GaN. In particolare, dopo aver condotto dei test preliminari volti ad ottimizzare l'apparato sperimentale, ci si è concentrati sulla misura del bandgap di questi semiconduttori e sulla determinazione del tipo di portatori di carica.

La struttura della presente tesi è la seguente: nel Capitolo 1 è riportata una introduzione sui materiali composti da azoto ed elementi del III gruppo, mentre in seguito sono descritte brevemente due applicazioni (LED e *water splitting*) in cui possono essere utilizzati.

Nel Capitolo 2 vengono presentati il metodo SPV, i principi fisici sui cui si basa e la descrizione di un possibile set-up con cui realizzare misure di questo tipo.

Nel Capitolo 3, dopo una breve descrizione dei campioni di InGaN/GaN studiati, vengono presentati l'apparato sperimentale utilizzato durante le misure e la tecnica della *surface photovoltage phase spectroscopy*, una variante del metodo SPV dalla quale sono state ottenute informazioni aggiuntive sui campioni. Nella parte finale vengono descritti tutti i test preliminari che sono stati effettuati al fine di determinare le condizioni ottimali in cui compiere le misure.

Infine, nel Capitolo 4, vengono riportati e commentati i risultati delle misure sui differenti campioni.

Capitolo 1

Leghe di azoto ed elementi del III gruppo e alcune applicazioni tecnologiche

Leghe di azoto ed elementi del III gruppo (indio, gallio, alluminio) sono tra i materiali più utilizzati nei settori delle tecnologie laser e dell'illuminazione a stato solido, e vengono impiegati in numerosi altri settori, come quello dell'energia solare e del suo utilizzo per la produzione di idrogeno, o per la realizzazione di sensori e transistor. Per questo motivo sono stati, e sono tutt'ora, al centro di numerosi progetti volti allo studio delle loro proprietà in vista di possibili applicazioni tecnologiche [1].

1.1 Bandgap variabile

Uno dei parametri fondamentali che caratterizzano un semiconduttore è sicuramente il bandgap; per le leghe descritte in questo lavoro, esso varia a seconda del materiale, andando dai 0.64 eV del InN ai 6.2 eV del AlN [1].

I primi studi su questi materiali si sono concentrati principalmente, a causa della maggiore semplicità di realizzazione, su leghe ad alta concentrazione di gallio, le quali presentano un bandgap con energia che copre la parte dello spettro elettromagnetico che va dal vicino ultravioletto fino alla luce blu. Successivamente, nei primi anni 2000, grazie a delle tecniche innovative che hanno permesso di migliorare notevolmente la qualità dei materiali studiati, ricerche sull'InN e su leghe ad alta concentrazione di indio hanno portato alla possibilità di ottenere materiali il cui bandgap coprisse anche la parte ad energia più bassa dello spettro visibile e del vicino infrarosso [1].

In Figura 1.1 è mostrato l'andamento del bandgap di due leghe, InGaN e InAlN, in funzione della concentrazione molare di Ga e Al, indicata con x . Dal grafico si vede che l'energia del bandgap aumenta con una quantità crescente di Ga o Al o, equivalentemente, con una quantità decrescente di indio (rappresentata da $1 - x$). In figura è anche mostrato un fit dei punti sperimentali tramite l'equazione

$$E_g(x) = E_g(0) \cdot (1 - x) + E_g(1) \cdot x - x \cdot b \cdot (1 - x) \quad (1.1)$$

che rappresenta l'andamento del bandgap di un materiale in funzione della sua composizione, e nel quale b rappresenta un parametro che serve ad interpolare i dati sperimentali (detto *bowing parameter*). I valori determinati per b nell'InGaN e InAlN sono mostrati nella legenda in figura [1].

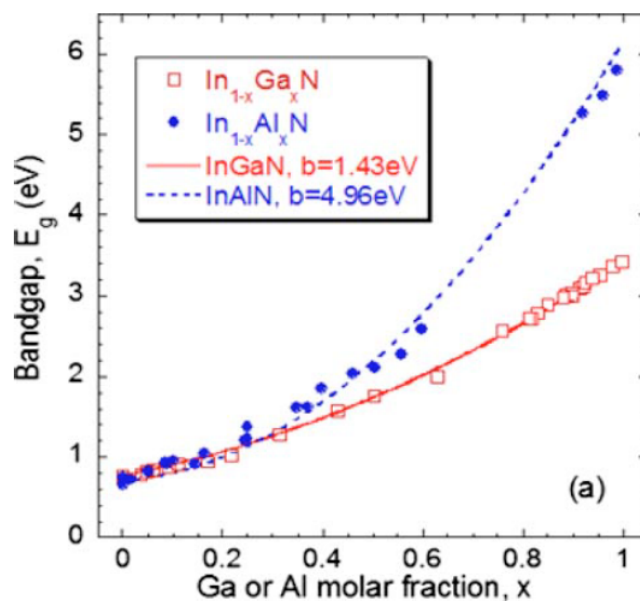


Figura 1.1: Bandgap di InGaN e InAlN in funzione della concentrazione di Ga o Al, indicata con x [1].

Proprio la possibilità di variare il bandgap di un materiale modificando la concentrazione degli elementi che lo compongono rappresenta uno dei motivi per cui le leghe di azoto ed elementi del III gruppo sono largamente utilizzate in applicazioni tecnologiche differenti: il bandgap di questi materiali, andando dal vicino infrarosso all'ultravioletto, ricopre infatti tutto lo spettro visibile ed è quindi utilizzabile nell'ambito di tecnologie LED o

laser, e ha inoltre una quasi perfetta corrispondenza con lo spettro solare, permettendo l'impiego di questi materiali anche nel settore del fotovoltaico e della produzione di idrogeno con energia solare [1].

1.2 Applicazioni tecnologiche

In questa sezione vengono descritte due applicazioni, i LED e la produzione di idrogeno da energia solare, in cui le leghe di azoto ed elementi del III gruppo rappresentano alcuni tra i materiali dominanti impiegati.

1.2.1 *Light Emitting Diodes*

Principi di funzionamento

Il LED, ovvero *light emitting diode*, introdotto nel 1962 da Nick Holonyak, è essenzialmente una giunzione p-n che sfrutta il fenomeno della elettroluminescenza, ossia l'emissione di luce da parte di un semiconduttore sotto l'effetto di un campo elettrico esterno [3].

Quando la giunzione è polarizzata direttamente, con la tensione negativa applicata al semiconduttore di tipo n e quella positiva al semiconduttore p , si ha una corrente dei portatori maggioritari (elettroni nel semiconduttore n e lacune nel p) attraverso la giunzione, poiché essi sono attratti dal polo a carica opposta. A seguito della migrazione dei portatori maggioritari, nella zona della giunzione si verificano fenomeni di ricombinazione: gli elettroni che sono entrati nella regione drogata p si ricombinano con le lacune e viceversa. Tale ricombinazione causa una emissione di fotoni con energia corrispondente al bandgap del semiconduttore [2].

I diodi al silicio o al germanio non sono utilizzabili per la produzione di LED, in quanto il bandgap di tali materiali si trova nella regione dell'infrarosso. Al contrario, materiali diversi, come le leghe descritte in questo capitolo, che hanno bandgap ad energie corrispondenti allo spettro visibile, emettono invece luce in condizioni di polarizzazione diretta della giunzione. Scegliendo adeguatamente il tipo di materiale, a seconda dell'energia corrispondente al bandgap è possibile ottenere LED di diversi colori [2, 3].

Realizzazione di LED

I primi LED realizzati con leghe di azoto ed elementi del III gruppo risalgono agli anni '90, in cui fu sviluppato il LED a luce blu utilizzando InGaN. Gli studi successivi furono focalizzati su leghe ad alto contenuto di gallio (InGaN e GaAlN), il cui bandgap

copre la parte dello spettro elettromagnetico corrispondente al vicino ultravioletto e alla luce blu [1].

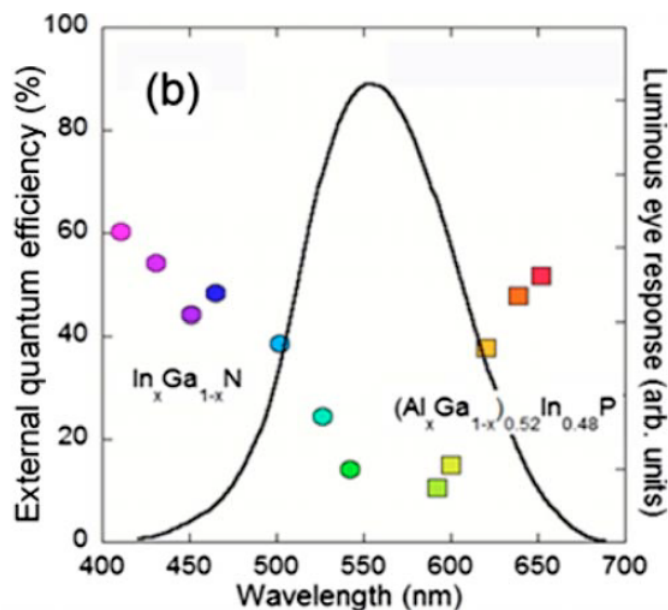


Figura 1.2: Confronto tra la EQE di InGaN (cerchietti colorati) e (AlGa)InP (quadrati colorati) e la sensibilità dell'occhio umano alla luce (curva nera), in funzione della lunghezza d'onda dei fotoni [1].

In Figura 1.2 è mostrata la sensibilità dell'occhio umano alla luce a confronto con la efficienza quantistica esterna (*external quantum efficiency* o EQE) di InGaN e (AlGa)InP. Questo parametro è definito come la probabilità che un fotone incidente su un materiale generi un elettrone, in funzione dell'energia dei fotoni. Come si vede dal grafico, ad un picco di sensibilità dell'occhio umano (in corrispondenza della luce verde) corrisponde una forte diminuzione della EQE dei materiali: un effetto che è stato definito "valle verde della morte" e che si verifica quando la percentuale di indio nelle leghe aumenta (e l'energia del bandgap quindi diminuisce, Figura 1.1). Questo fenomeno ha per anni rappresentato un problema nella realizzazione di LED con elementi del III gruppo e azoto, poiché era molto complicato realizzare leghe contenenti alte percentuali di indio di qualità sufficiente a impedire il crollo dell'EQE [1].

In anni più recenti, in seguito al miglioramento delle tecniche di deposizione dei campioni, la qualità delle leghe contenenti alte percentuali di indio si è notevolmente innalzata e

ha permesso la realizzazione di LED anche a luce verde, risolvendo il problema del crollo della EQE proprio al picco di sensibilità dell'occhio umano. Inoltre, aumentando la concentrazione di indio nelle leghe, è stato anche possibile ottenere materiali di questa famiglia il cui bandgap si colloca nella regione della luce rossa (Sez. 1.1) [1].

La famiglia di leghe formate da azoto ed elementi del III gruppo ha quindi la peculiarità di possedere un bandgap che può ricoprire tutta la regione dello spettro visibile; tali materiali, in virtù di questa loro versatilità, sono di conseguenza tra i più utilizzati per applicazioni nella tecnologia dei LED. Nella Figura 1.3, viene mostrato lo spazio dei colori CIE (in cui vengono rappresentati tutti i colori percepibili dall'occhio umano) nel quale sono anche indicati alcuni tra i principali materiali utilizzati per realizzare LED di un certo colore. Dal grafico si vede che l'InGaN, il cui bandgap va da 2.3 a 3.1 eV per diverse concentrazioni di indio, è il materiale dominante in questo campo di applicazione [1].

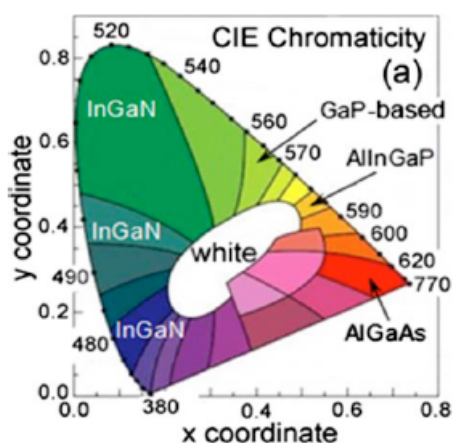


Figura 1.3: Diagramma CIE (*Commission Internationale de l'Éclairage*, Commissione Internazionale per l'Illuminazione) che mostra anche i principali materiali coinvolti nella realizzazione di LED. Il diagramma è costruito partendo da tre colori primari, rosso (corrispondente alla coordinata x), verde (y) e blu (z), combinando i quali è possibile ottenere tutti gli altri colori. Per rappresentare il diagramma in un grafico bidimensionale, si utilizza convenzionalmente una normalizzazione tale che $x + y + z = 1$: in questo modo il parametro z è ottenibile dagli altri due e ogni colore dello spazio è individuabile tramite le due coordinate x e y come nel grafico qui mostrato [1, 4].

1.2.2 *Water splitting*

L'energia solare rappresenta una delle risorse più abbondanti sulla Terra, ed è uno dei principali mezzi impiegati nel settore delle energie rinnovabili. Essa ha però un grosso limite, ovvero l'impossibilità di essere immagazzinata in modo efficiente, il che impedisce di poter utilizzare questa risorsa in modo stabile e continuo. Una soluzione a questo problema consiste nella produzione, tramite l'energia solare, di un carburante che sia facilmente immagazzinabile e trasportabile: l'idrogeno, che può essere ottenuto dal processo di dissociazione dell'acqua nei suoi due componenti, idrogeno e ossigeno [5].

Principi di funzionamento

La tecnica del *water splitting* si basa essenzialmente sull'elettrolisi dell'acqua che, tramite reazioni di ossidoriduzione, viene separata nei suoi due componenti fondamentali. Poichè questa reazione è endotermica, per poter avvenire necessita di una fonte di energia esterna: nel caso qui descritto l'energia proviene dalla luce solare, motivo per cui ci si riferisce a questo processo anche come *solar water splitting* [6].

Uno schema di principio di una cella elettrolitica è mostrato in Figura 1.4: essa è composta da due elettrodi, realizzati con materiali semiconduttori, separati da un elettrolita (di solito un liquido).

Quando i fotoni incidono sulla superficie degli elettrodi, se la loro energia corrisponde al bandgap del semiconduttore, causano l'eccitazione di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione, e quindi la creazione di coppie elettrone/lacuna. Gli elettroni, che attraverso un conduttore passano dall'elettrodo B all'elettrodo A, causano vicino a quest'ultimo la riduzione dell'acqua, con conseguente produzione di idrogeno, mentre le lacune sono responsabili dell'ossidazione dell'acqua all'altro elettrodo, dove viene invece prodotto ossigeno [5, 6].

È quindi evidente che l'efficienza di questa reazione dipende dalla scelta dei materiali utilizzati per gli elettrodi, che devono avere un bandgap corrispondente ad una zona dello spettro solare in cui l'emissione sia il più intensa possibile. I materiali studiati per questa applicazione sono diversi; in particolare, le leghe di azoto ed elementi del III gruppo hanno recentemente attratto attenzione grazie alla loro proprietà di avere bandgap che ricoprono tutto lo spettro solare. Alcuni studi recenti si sono concentrati su elettrodi basati su nanofili di GaN; rispetto ai film sottili di GaN, questi hanno la caratteristica di avere un'area superficiale più ampia e quindi rendere più efficienti le reazioni di ossidoriduzione dell'acqua (Sezione 1.1) [7].

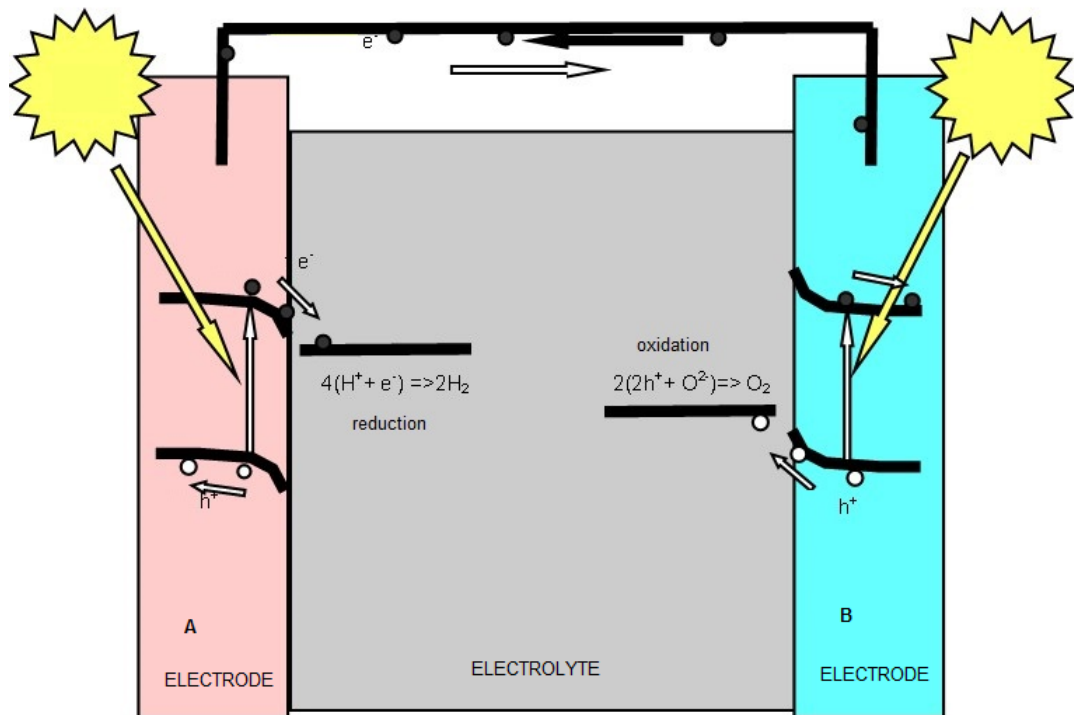


Figura 1.4: Schema di una cella elettrolitica in cui avvengono reazioni di ossidoriduzione dell'acqua. I due elettrodi A e B sono separati da un elettrolita e collegati tramite un cavo conduttore.

Nanofili di GaN

La struttura cristallina del GaN è quella della wurtzite, in cui gli atomi di azoto e gallio sono impacchettati a formare una struttura esagonale, in cui si susseguono alternativamente piani di atomi di uno e dell'altro elemento (Figura 1.5). Lo strato superiore di atomi può essere composto di azoto o di gallio; i due strati estremi dei nanofili sono sempre costituiti da atomi di elementi differenti [7].

I materiali più diffusi basati sul GaN hanno generalmente lo strato terminale composto da gallio (struttura sulla sinistra in Figura 1.5); in questo caso, il momento di dipolo totale della struttura punta verso il basso, ossia verso il substrato sul quale i nanofili sono depositati. Questa caratteristica fa sì che il passaggio di lacune fotogenerate dal *p*-GaN all'elettrolita sia fortemente contrastata, e va quindi ad abbassare notevolmente l'efficienza delle reazioni del processo di *water splitting*. Inoltre, il gallio tende ad ossidarsi

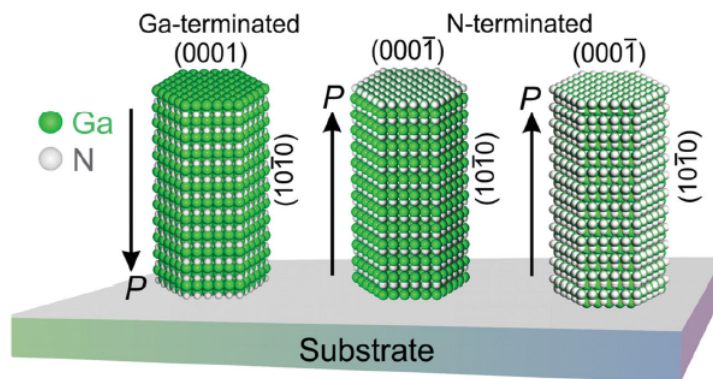


Figura 1.5: Schema di nanofili di GaN con struttura a wurtzite. A sinistra è rappresentato un nanofilo con l'estremo superiore formato da atomi di gallio, per cui il vettore polarizzazione punta verso il basso. La struttura centrale e quella più a destra hanno entrambe lo strato superiore formato da azoto, con conseguente inversione del vettore P , e si differenziano solo per gli atomi che costituiscono le facce esterne (gallio al centro e azoto a destra) [7].

facilmente, sia all'aria sia in un elettrolita liquido come quelli utilizzati per la produzione di idrogeno; anche questo fenomeno fa sì che gli elettrodi realizzati con GaN, drogato p o n , avente la struttura appena descritta siano molto instabili e non utilizzabili per questo tipo di applicazioni [7].

Negli ultimi tempi si è invece arrivati alla sintesi di nanofili di GaN aventi l'altro tipo di struttura, cioè in cui lo strato terminale di atomi è costituito da azoto (in figura, le due strutture più a destra). Di conseguenza, la polarizzazione del nanofilo è invertita rispetto al caso descritto prima, e questo favorisce il passaggio delle lacune dal p -GaN all'elettrolita, rendendo dunque più efficiente la reazione di ossidazione dell'acqua. Questo tipo di strutture mostra, sperimentalmente, una grande stabilità durante i processi di *water splitting*; in particolare i nanofili, se confrontati con altri tipi di elettrodi, si rivelano molto stabili anche quando sono utilizzati in soluzioni acide. L'origine di tale stabilità, che deriva dalle proprietà atomiche di queste strutture, non è ancora stata compresa fino in fondo e dunque i nanofili di GaN sono tutt'ora al centro di numerosi studi [7].

Capitolo 2

Il metodo SPV per lo studio dei semiconduttori

Il metodo *surface photovoltage* (SPV) è una tecnica per l'analisi della struttura elettronica a bande dei semiconduttori basata sulla variazione del potenziale superficiale indotta da illuminazione.

In questa sezione viene descritta brevemente una variante del metodo SPV, la tecnica SPS, ovvero *surface photovoltage spectroscopy*, in cui il cambiamento del potenziale superficiale viene misurato in funzione dell'energia dei fotoni incidenti sul materiale.

Tale tecnica è largamente utilizzata in quanto è molto versatile e può essere applicata in molte condizioni diverse e su diversi tipi di campioni senza comprometterne la struttura. Inoltre, il metodo SPS permette di ottenere moltissime informazioni sui materiali semiconduttori, come la misura del *bandgap* o la determinazione del tipo dei portatori di carica, l'analisi di strutture stratificate o la eventuale presenza di difetti all'interno dei materiali [8].

2.1 Principi fisici

In questa sezione viene data una descrizione dei principi fisici che stanno alla base della tecnica SPV.

2.1.1 Struttura a bande

Una superficie viene definita come un confine tra due materiali con proprietà diverse; in particolare, si parla di “superficie libera” quando ci si riferisce al confine tra il materiale e il vuoto o un gas, e di “interfaccia” quando si descrive l'area di contatto fra due diversi

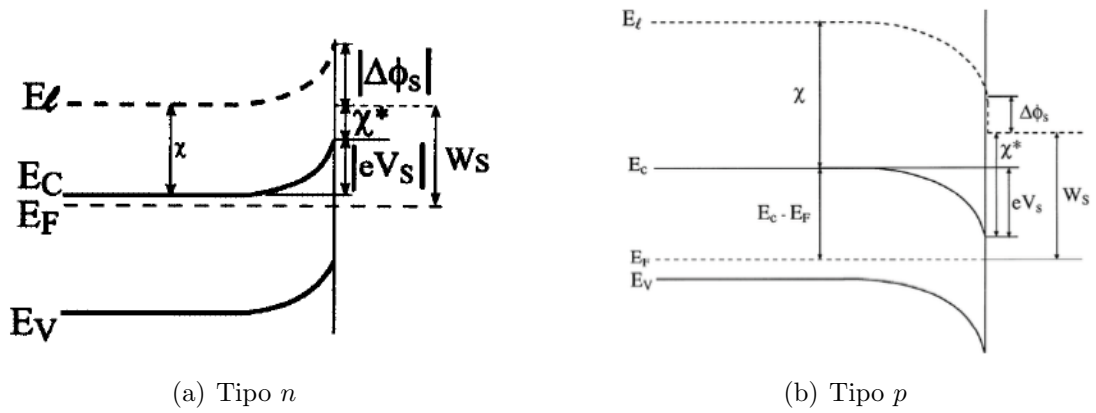


Figura 2.1: Struttura dei livelli energetici in un semiconduttore di tipo n (a) e di tipo p (b) in condizioni di equilibrio. E_V ed E_C rappresentano rispettivamente l'energia della banda di valenza e della banda di conduzione, mentre E_F è l'energia di Fermi; E_l , detta *local vacuum level*, è definita come l'energia di un elettrone a riposo in un dato punto, se questo è libero dall'influenza del potenziale periodico del cristallo (il quale determina la struttura a bande), ma non da potenziali macroscopici come quello dovuto al campo elettrico nella SCR. L'affinità elettronica $\chi = E_l - E_C$ rappresenta l'energia necessaria a rilasciare un elettrone dalla banda di conduzione al vuoto. $W_S = E_l - E_F$ è detta funzione lavoro, mentre $\Delta\phi_s$ è dovuta al dipolo superficiale che si crea in seguito all'accumulo di carica [8].

materiali [8].

La struttura cristallina dei semiconduttori può essere descritta utilizzando un potenziale periodico e funzioni d'onda degli elettroni anch'esse periodiche con la stessa periodicità del cristallo; il risultato di questa descrizione è una alternanza di bande di energia permesse e proibite. L'interruzione della struttura cristallina alla superficie libera di un semiconduttore perturba la periodicità del potenziale e della struttura a bande del solido: in particolare si formano degli stati superficiali che possono trovarsi anche all'interno delle bande di energia proibita.

La presenza di tali stati localizzati sulla superficie libera (ma lo stesso discorso può valere per un'interfaccia presente all'interno del semiconduttore) genera un trasferimento di carica tra la superficie e l'interno del materiale: sulla superficie del materiale si crea un accumulo di carica, in cui la densità è diversa rispetto al valore all'interno del semiconduttore, il quale dà origine alla cosiddetta *space charge region* o SCR [8].

Come conseguenza dell'accumulo di carica, si ha in questa regione una caduta di potenziale: se definiamo il potenziale superficiale V_s , questo ha una forma diversa dal

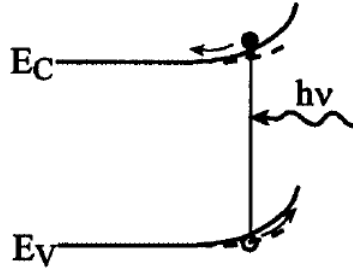


Figura 2.2: Illuminazione *super-bandgap* del semiconduttore di tipo *n* e successiva separazione di cariche sotto l'effetto del campo elettrico [8].

potenziale periodico all'interno della struttura del cristallo, dovuta proprio alla presenza della SCR. La caduta di potenziale nella regione di carica spaziale si traduce in un piegamento delle bande energetiche del semiconduttore; per definizione, un potenziale più alto corrisponde ad un livello energetico inferiore, quindi $V_S > 0$ corrisponde ad un piegamento verso il basso delle bande.

In Figura 2.1 è mostrato il piegamento delle bande per un semiconduttore di tipo *n* (a) e di tipo *p* (b) in condizioni di svuotamento, ossia in cui la concentrazione dei portatori maggioritari vicino alla superficie è più bassa rispetto al valore di equilibrio, ma ancora più alta rispetto a quella dei minoritari.

2.1.2 L'effetto fotovoltaico superficiale

Si parla di effetto fotovoltaico quando, in seguito all'illuminazione della superficie di un semiconduttore, si ha un cambiamento nel potenziale all'equilibrio, dovuto ad un trasferimento o ad una redistribuzione di carica. In particolare in questa e nelle prossime sezioni ci si concentrerà sulla variante detta effetto fotovoltaico *superficiale*.

È bene sottolineare che si può parlare di SPV solo quando la generazione di carica è seguita anche da una sua *ridistribuzione*.

In condizioni di equilibrio, la carica superficiale totale deve essere nulla, anche se localmente si possono avere degli addensamenti dovuti alla SCR, e deve valere l'equazione:

$$Q_{SS} + Q_{SC} = 0 \quad (2.1)$$

dove Q_{SS} rappresenta la carica superficiale e Q_{SC} è la carica totale nella SCR [9].

Quando il semiconduttore è illuminato, sia Q_{SS} sia Q_{SC} possono cambiare, in quanto i fotoni incidenti possono causare la creazione di coppie elettrone-lacuna (Figura 2.2) oppure il rilascio di portatori precedentemente bloccati nelle trappole dovute alla presenza di stati difettivi all'interno del bandgap. Le nuove cariche libere vengono poi separate dal campo elettrico presente nella SCR, e si ha così una redistribuzione dei portatori, la cui concentrazione si modifica rispetto alla situazione iniziale: questo porta ad un cambiamento del potenziale nella SCR e, parallelamente, del potenziale superficiale V_S .

2.2 Apparato sperimentale

La tecnica SPV si basa sulla misura dei cambiamenti nel potenziale superficiale dovuti all'effetto fotovoltaico al variare della frequenza della sonda luminosa. Essendo tale potenziale interno al semiconduttore, vi sono delle difficoltà pratiche nella sua misura, poichè l'applicazione di un contatto al materiale per misurare la tensione andrebbe ad alterare le proprietà della superficie e quindi la misura.

In questa sezione viene descritto l'approccio metallo-isolante-semiconduttore utilizzato per le misure SPV.

2.2.1 L'approccio MIS

Con questo metodo il segnale SPV viene misurato direttamente grazie alla creazione di un condensatore ottenuto accostando un metallo, un isolante e un semiconduttore (*Metal-Insulator-Semiconductor* o MIS). Tale tecnica si basa sul fatto che, a seguito dell'illuminazione del condensatore, il potenziale V_S cambia a causa dell'effetto fotovoltaico, e questo a sua volta genera una modifica del potenziale sul metallo affacciato al campione semiconduttore: per misurare il potenziale presente sull'interfaccia semiconduttore-isolante è quindi sufficiente misurare i cambiamenti di tensione ai capi del condensatore. Poiché questo potenziale è esterno, non si presentano i problemi dovuti alla modifica delle condizioni del semiconduttore quando si effettua una misura, che si avrebbero invece tentando di misurare un potenziale interno [9].

Il condensatore MIS può essere realizzato utilizzando l'aria o il vuoto come isolante, e ponendo una griglia metallica o un conduttore trasparente molto sottile (in questo caso ossido di titanio indio, ITO, su vetro) vicino al campione semiconduttore [8].

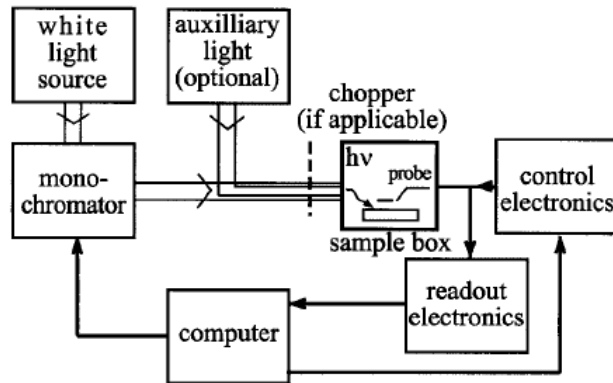


Figura 2.3: Schema di principio di un generico apparato SPV [8].

2.2.2 SPS set-up

In Figura 2.3 viene mostrato uno schema di un generico apparato volto a misure SPS. Per generare nel campione un segnale SPV è necessario che esso sia illuminato; poiché, normalmente, si è interessati a studiare il segnale SPV in funzione dell'energia dei fotoni incidenti, come sorgente luminosa viene solitamente utilizzata una lampada a luce bianca accoppiata ad un monocromatore, il quale separa la luce nelle diverse lunghezze d'onda che la compongono.

Poiché il segnale ha un'intensità sempre molto più bassa rispetto al rumore di fondo (tra 10^{-6} e 10^{-9} V), è necessario l'ausilio di un chopper accoppiato con un lock-in per poterlo estrarre. Un programma di acquisizione dati permette sia di leggere e memorizzare in un computer i dati acquisiti dal lock-in, sia di controllare il monocromatore e quindi i cambiamenti di lunghezza d'onda della luce incidente sul campione.

Per una descrizione dettagliata dell'apparato sperimentale impiegato nel lavoro presentato in questa tesi si rimanda alla Sezione 3.2.1.

2.3 Applicazioni

La tecnica SPS permette di ottenere molte informazioni utili sulla struttura di un semiconduttore. Per i principi su cui si basa, questo metodo può essere applicato allo studio di diversi tipi di campioni (ad esempio, anche a strutture stratificate) e in diverse condizioni. In questa sezione vengono descritte alcune tra le principali applicazioni del metodo SPS.

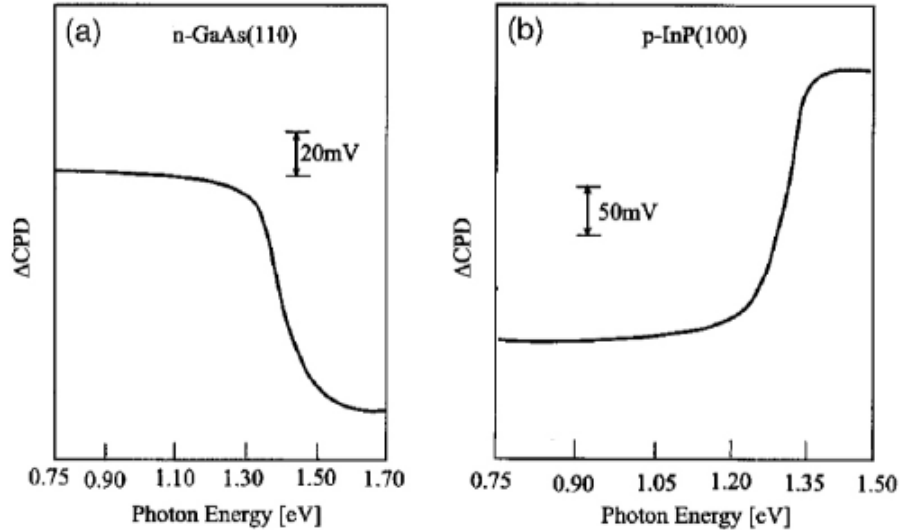


Figura 2.4: Spettri SPS di GaAs (tipo n) e InP (tipo p). In ordinata sono mostrate le variazioni della grandezza detta *contact potential difference* o CPD, che corrisponde alla differenza tra le funzioni lavoro di due materiali differenti. Questa grandezza viene misurata tramite un'altra tecnica utilizzata nelle misure SPV, detta sonda Kelvin, in cui solitamente una delle due funzioni lavoro utilizzate è ben nota mentre l'altra, ignota, è quella del materiale che si vuole studiare [8, 10].

2.3.1 Determinazione del *bandgap*

L'applicazione più semplice della tecnica SPS è la determinazione del *bandgap* di un semiconduttore. Ciò è possibile in quanto il coefficiente di assorbimento nei semiconduttori aumenta considerevolmente quando si hanno fotoni con energia simile a quella del gap E_g , e ciò risulta in un forte aumento del segnale SPS, che presenta una sorta di gradino proprio in corrispondenza dell'energia del gap.

Questa tecnica è molto simile all'ottenimento del *bandgap* tramite spettro di assorbimento, ma presenta il vantaggio di non richiedere la misura dell'intensità luminosa sul retro del campione, e quindi può essere utilizzata anche su campioni molto spessi o formati da più strati sovrapposti [8].

2.3.2 Determinazione del tipo di semiconduttori

Per determinare se il semiconduttore studiato sia di tipo p o n , si analizza il segno del gradino presente nello spettro SPS.

Nella maggior parte dei casi, la superficie di un semiconduttore si trova in condizioni di svuotamento o di inversione (se il numero dei portatori minoritari eguaglia o supera quello dei maggioritari), con le bande energetiche piegate verso il basso per i semiconduttori di tipo p e verso l'alto per i semiconduttori di tipo n . A seguito dell'illuminazione, per effetto fotovoltaico, si ha una diminuzione del piegamento delle bande, che si traduce in una pendenza positiva per il segnale SPS dei semiconduttori n e negativa per quelli di tipo p [8].

In Figura 2.4 sono mostrati due esempi di spettro SPS per due semiconduttori di tipo diverso, in cui viene graficato il cambiamento di CPD e le convenzioni dei segni sono quindi opposte rispetto a quanto appena detto.

2.3.3 Difetti

La tecnica SPS può essere utilizzata anche per determinare energia e posizione di stati difettivi, dovuti alla superficie o alla presenza di alterazioni nella struttura periodica del reticolo. I fotoni incidenti sul semiconduttore possono produrre transizioni da uno stato difettivo a una banda o viceversa, e tali transizioni si manifestano nello spettro SPS sotto forma di piccoli gradini (non corrispondenti all'energia del gap) ogniqualvolta l'energia dei fotoni superi la soglia necessaria a far avvenire la transizione [8].

In particolare, se si ha eccitazione di elettroni dal livello difettivo (dovuto agli stati superficiali) alla banda di conduzione, la carica superficiale diventa più positiva e quindi il segnale SPV cresce. Viceversa, in seguito all'eccitazione di lacune da uno stato difettivo alla banda di valenza, si ha un segnale SPV negativo, poiché la carica superficiale diventa più negativa.

Di conseguenza, dall'analisi dello spettro SPV e dal segno della sua pendenza è possibile ottenere informazioni anche su energia e posizione approssimativa di stati che si trovano sotto il livello del *bandgap* [8].

2.3.4 Strutture multistrato

Nella trattazione del metodo SPV, fino ad ora, si è sempre fatto riferimento a strutture uniformi ed arbitrariamente spesse; quando si ha a che fare con un semiconduttore reale, però, si possono avere casi differenti, come semiconduttori molto sottili o strutture stratificate di diversi materiali (eterostrutture).

Sebbene possa sembrare poco intuitivo, il fenomeno alla base della tecnica SPV influenza non solo le superfici libere ma anche le interfacce tra un semiconduttore e l'altro in una eterostruttura. In realtà, l'assorbimento di fotoni in *qualsiasi* regione non neutra che

si trovi all'interno del semiconduttore contribuisce al segnale SPV, poiché a causa della struttura a bande del materiale, il potenziale sulla superficie libera è connesso a tutte le altre regioni illuminate, indipendentemente da quanto queste si trovino in profondità nel materiale [8].

Di conseguenza, la tecnica SPV può essere utilizzata non solo per studiare la struttura superficiale di un materiale, ma anche per analizzare proprietà della struttura interna. In particolare risulta molto utile nello studio di strutture stratificate. L'unica accortezza necessaria è avere degli strati molto sottili, ovvero più piccoli della lunghezza di penetrazione della luce a frequenze particolari all'interno dei materiali, in modo tale che la luce raggiunga anche gli strati più profondi.

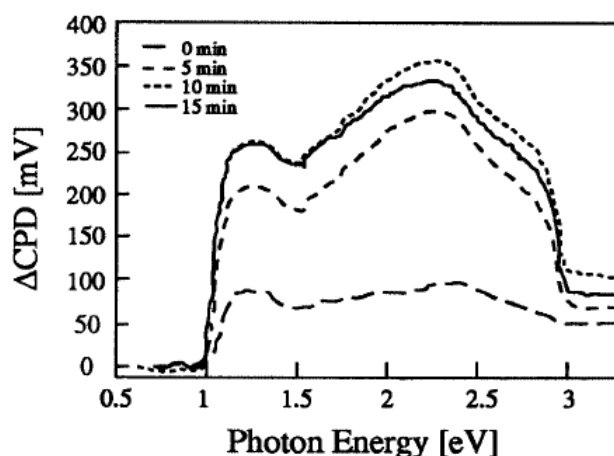


Figura 2.5: Spettro di ZnO:Al/ZnO/CdS/CIGS. I diversi picchi sono dovuti al bandgap dei diversi materiali dell'eterostruttura, mentre il gradino a ~ 1.5 eV non è dovuto alla struttura del materiale ma a un cambiamento dell'apparato sperimentale a quella energia [11].

In Figura 2.5 è riportato, a titolo di esempio, lo spettro di ZnO:Al/ZnO/ CdS/CIGS ($CuInGaSe_2$), che mostra gradini approssimativamente a ~ 1 eV, ~ 2.4 eV e ~ 3.1 eV, corrispondenti ai bandgap di CIGS, CdS e ZnO, e conferma il fatto che le misure SPV siano sensibili anche alle interfacce più profonde del semiconduttore, e possano essere utilizzate quindi per la caratterizzazione completa della struttura superficiale e interna dei materiali.

Capitolo 3

Materiali e metodi

In questa sezione vengono descritti i materiali studiati e alcune tecniche sperimentali utilizzate per la loro analisi. La prima parte è dedicata alle leghe di indio, gallio e azoto, mentre la successiva alla strumentazione usata nelle misure. In particolare vengono descritti l'apparato sperimentale impiegato per le misure SPS e la tecnica della *phase shift spectroscopy*. Nell'ultima sezione sono invece descritte tutte le prove preliminari effettuate per determinare le condizioni ottimali in cui svolgere le misure.

3.1 GaN e InGaN

Il nitruro di indio e gallio (InGaN) è un materiale semiconduttore formato da elementi del III e del V gruppo. Nei campioni analizzati durante il lavoro presentato in questa tesi, l'InGaN è utilizzato in combinazione con il nitruro di gallio (GaN): su un substrato di zaffiro si trova del GaN, spesso circa $3 \mu\text{m}$ e, sopra di esso, uno strato più sottile ($\sim 50 \text{ nm}$) di InGaN. Uno schema della struttura dei campioni viene mostrato in Figura 3.1. Nello strato superficiale, la percentuale di indio varia a seconda del campione; per quelli studiati in questo lavoro la quantità va dal 14% al 20% circa. Tale parametro influenza la posizione del bandgap dell' InGaN, che, nel caso qui presentato, si trova approssimativamente tra $\sim 2.70 \text{ eV}$ per concentrazioni maggiori di indio e $\sim 2.90 \text{ eV}$ per concentrazioni minori, quindi nella regione della luce blu. Il bandgap del GaN ha invece un valore di $\sim 3.4 \text{ eV}$, e si colloca nella regione dell'ultravioletto dello spettro elettromagnetico. La possibilità di variare la posizione del bandgap modificando la concentrazione di indio è alla base dell'utilizzo di questi materiali in applicazioni come la tecnologia laser e LED, e pertanto essi sono già stati studiati approfonditamente in diversi progetti di ricerca [12].

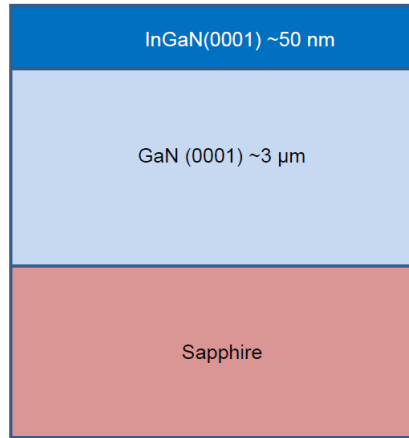


Figura 3.1: Schema della struttura dei campioni analizzati.

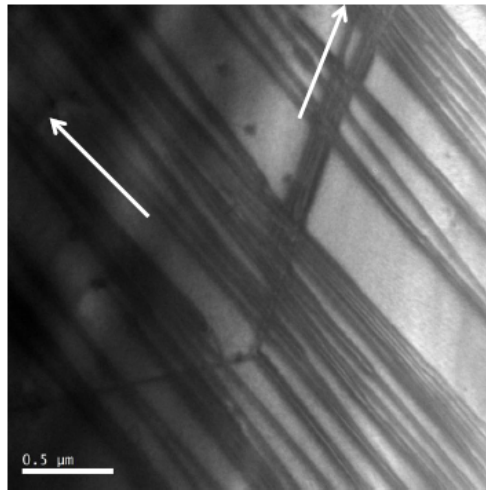
La crescita di materiali con costanti reticolari differenti uno sull'altro (zaffiro e GaN, GaN e InGaN) dà origine a delle irregolarità nella struttura cristallina: l'allineamento forzato degli atomi diversi dalle due parti delle interfacce (sez. 2.1.1) porta infatti alla formazione di dislocazioni, ossia difetti reticolari estesi, che alterano la disposizione ordinata e regolare degli atomi all'interno del cristallo. Queste sono osservabili tramite immagini TEM, come quella mostrata in Figura 3.2.

La presenza di queste dislocazioni nel cristallo può creare degli stati *sub-bandgap*, che sono rilevabili anche attraverso la tecnica SPS, dove appaiono come dei picchi secondari nello spettro dei campioni, a energia più bassa rispetto all'energy gap. Questi stati possono in certi casi alterare le proprietà dei materiali, in quanto costituiscono trappole o centri di ricombinazione per i portatori di carica.

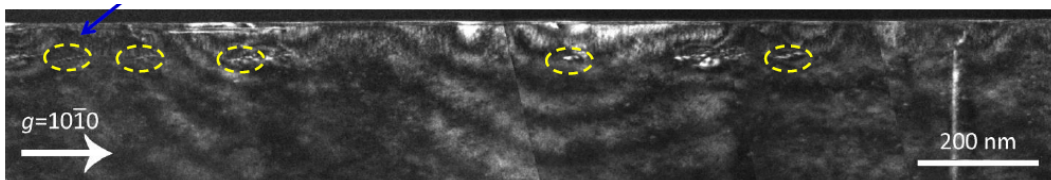
In Tabella 3.1 sono riassunte alcune proprietà fisiche del nitruro di indio e gallio.

Formula chimica	InGaN
Costante reticolare	4.360 Å
Resistività (675°C)	$7.81 \times 10^{-3} \Omega cm$
Densità di elettroni	$3.27 \times 10^{19} cm^{-3}$
Concentrazione intrinseca di portatori	$1018 cm^{-3}$
Bandgap	2.5 eV
Mobilità di Hall	$47.3 cm^2/Vs$
Indice di rifrazione	2.59

Tabella 3.1: Alcune proprietà fisiche dell'InGaN [12].



(a) *plan view*



(b) *cross section*

Figura 3.2: Dislocazioni nella struttura cristallina dei campioni di GaN su InGaN: (a) le due frecce bianche indicano i due diversi gruppi di dislocazioni lungo direzioni reticolari diverse; (b) le dislocazioni sono individuate dai cerchi gialli.

3.2 Metodi sperimentali

3.2.1 Misure SPS

In questa sezione viene descritto l'apparato sperimentale utilizzato per le misure SPS, di cui si mostra uno schema in Figura 3.3.

Per tutte le misure preliminari, con cui si è studiato lo spettro della lampada per determinare le condizioni ottimali di lavoro, di fronte all'uscita del monocromatore è stato posto un sensore piroelettrico, che sfrutta la proprietà posseduta da alcuni materiali di generare una tensione in seguito a cambiamenti di temperatura, indotti in questo caso da irraggiamento luminoso.

La configurazione MIS è stata realizzata ponendo un vetro rivestito di ITO (*indium tin oxide*, materiale conduttivo) di fronte al campione, e utilizzando come isolante tra di essi l'aria. La parte posteriore del campione è stata collegata a terra, mentre l'ITO è

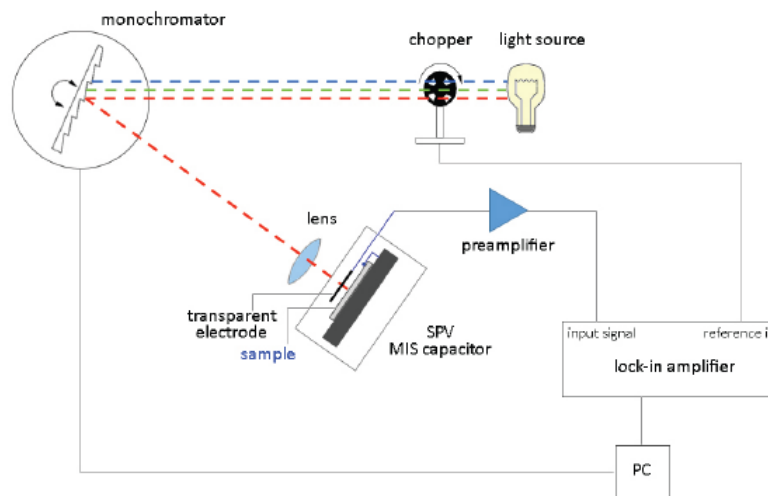


Figura 3.3: Apparato sperimentale utilizzato nelle misure SPS.

stato collegato elettricamente, tramite un filo di rame, ad un preamplificatore, ovvero un amplificatore operazionale. Entrambi i contatti sono stati realizzati utilizzando della pasta d'argento conduttiva.

La luce bianca della lampada, dopo essere passata attraverso il chopper, viene diffratta dal monocromatore che ne separa le diverse lunghezze d'onda e incide poi sull'ITO e sul campione; il segnale di tensione misurato passa dal preamplificatore e viene poi mandato all'amplificatore lock-in. L'utilizzo accoppiato del chopper e del lock-in si rende necessario in quanto i segnali misurati sui campioni sono molto più bassi rispetto al rumore di fondo, ed è quindi necessario isolarli per ottenere delle misure affidabili.

Un programma scritto in LabVIEW permette di gestire l'acquisizione dati; in particolare il software controlla il monocromatore e permette di scegliere in quale range di lunghezze d'onda effettuare la misura. Da programma è anche possibile impostare il passo (in nm) delle misure e controllare alcune impostazioni del lock-in.

Lampada

Come sorgente di luce bianca è stata utilizzata una lampada allo Xenon, il cui spettro viene mostrato in Figura 3.4. Lo spettro è riconducibile a quello di un corpo nero con il picco di emissione a $\sim 2 - 3$ eV, con diversi picchi caratteristici dello Xe nella regione a più bassa energia. Utilizzando questa lampada è stato dunque possibile investigare la parte dello spettro da ~ 320 nm a ~ 800 nm, che rappresenta la regione di interesse per

i materiali analizzati in questo lavoro di tesi. Nella regione delle lunghezze d'onda più alte la lampada ha invece un segnale molto rumoroso e basso, che renderebbe impossibile effettuare delle misure attendibili in tale range.

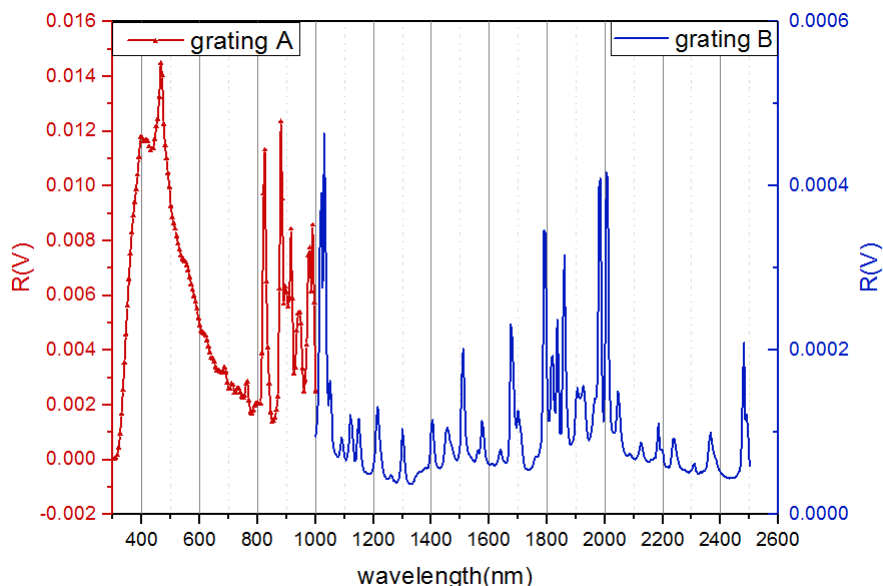


Figura 3.4: Segnale misurato dal piroelettrico all'uscita del monocromatore per illuminazione con la lampada allo xenon. I due diversi colori si riferiscono alle due diverse *grating* del monocromatore utilizzati per la misura: la *grating* A ha un *blaze* a 300 nm e la B a 1500 nm (Sez 3.2.1). R è il segnale (in volt) misurato dal piroelettrico.

Monocromatore

Per le misure è stato utilizzato un monocromatore 500M Spex, di cui viene mostrato un disegno schematico in Figura 3.5. Un monocromatore è uno strumento che, ricevendo in ingresso della luce bianca, la separa nelle diverse lunghezze d'onda che la compongono, selezionandone una alla volta. Tale risultato è ottenuto grazie ad un reticolo di diffrazione interno che può ruotare su se stesso e produce una lunghezza d'onda diversa a seconda dell'angolo con cui la luce bianca incide su di esso [14].

Il reticolo di diffrazione è formato da una serie di scanalature parallele e molto vicine tra di loro ($\sim 1 \mu\text{m}$); quando la luce bianca incide sul reticolo, ogni scanalatura si comporta come una sorgente luminosa secondaria. Le onde emesse da ciascuna di queste sorgenti possono dare interferenza costruttiva o distruttiva a seconda dell'angolo di incidenza, secondo l'equazione:

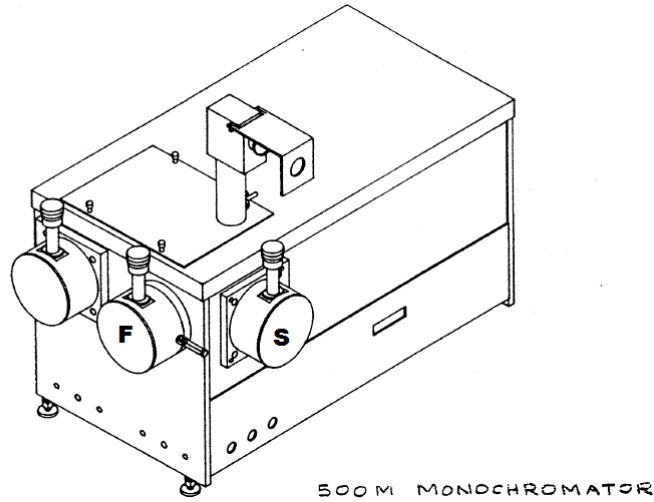


Figura 3.5: Schema del monocromatore utilizzato durante le misure [13]. Le due uscite *front* e *side* sono indicate dalle lettere F e S.

$$n\lambda = d(\sin\alpha - \sin\beta) \quad (3.1)$$

dove d è la distanza tra due scanalature successive, α è l'angolo di incidenza, β l'angolo di diffrazione e n un numero intero che indica l'ordine di diffrazione [15].

I reticoli di diffrazione non sono egualmente efficienti per tutte le lunghezze d'onda; in particolare, è possibile concentrare la maggior parte della luce diffratta in un certo ordine n , fissata la lunghezza d'onda. L'angolo di incidenza e la lunghezza d'onda che corrispondono ad una efficienza massima vengono detti *blazing angle* e *blazing wavelength* [15].

Sul monocromatore utilizzato durante questo lavoro sono installati due diversi reticoli di diffrazione, con *blaze* a 300 nm e 1500 nm, in modo che, a seconda della parte dello spettro che si vuole studiare, si possa scegliere il reticolo più appropriato (Figura 3.4).

Il monocromatore utilizzato in laboratorio ha due uscite diverse, denominate *front* e *side*; sull'uscita *side* è montata una lente. Per ogni uscita è possibile regolare manualmente l'apertura, che può essere quasi completamente chiusa ($\sim 3 \mu m$) oppure larga fino a 3 mm. La stessa operazione è effettuabile sull'ingresso del monocromatore [13].

Lock-in

Il *lock-in* Stanford Research Systems SR830 è stato utilizzato per leggere il segnale di tensione misurato sul campione o dal sensore piroelettrico.

Gli amplificatori lock-in vengono usati per misurare segnali di tensione molto bassi, e permettono di fare misure accurate anche quando il rumore è più forte del segnale stesso. Questo è possibile grazie ad una tecnica che permette di isolare il segnale che si vuole leggere da eventuali rumori tramite un segnale esterno -in questo caso, proveniente dal chopper- che fornisce una frequenza e una fase da usare come riferimento [16].

Questa tecnica è detta *phase sensitive detection* e si basa sulla proprietà per cui il prodotto di due funzioni sinusoidali di frequenze ν_1 e ν_2 , se integrato su un intervallo di tempo sufficientemente grande, dà un contributo nullo a meno che non valga $\nu_1 = \nu_2$. Il lock-in moltiplica quindi il segnale in ingresso per il segnale di riferimento del chopper e integra tale prodotto su un tempo prestabilito: in questo modo, solo il segnale “vero”, che ha la stessa frequenza del chopper, viene letto, mentre altri eventuali segnali di rumore non danno contributi alla misura [16].

Il lock-in è controllato dal programma di acquisizione, che salva i dati su un file di testo rendendoli disponibili per successive rielaborazioni.

3.2.2 Misure del phase-shift

In questa sezione viene descritta la tecnica della *surface photovoltage phase spectroscopy* dal punto di vista dei principi fisici che ne stanno alla base e del metodo per utilizzarla in laboratorio. Essa permette di determinare il tipo dei portatori di carica in un semiconduttore attraverso l'analisi dello spettro del *phase-shift*.

Generazione della fase all'interno del lock-in

La *surface photovoltage phase spectroscopy* si basa sulla misura della fase legata al segnale; essa è il risultato di varie operazioni compiute dal lock-in e volte ad isolare il segnale dal rumore di fondo.

Il lock-in legge il segnale di riferimento esterno (quello fornito dal chopper) e genera una propria onda sinusoidale con la stessa frequenza, ma sfasata rispetto ad esso di un angolo θ_{ref} , che può essere scritta come:

$$f_{ref} = V_L \sin(\omega_L \cdot t + \theta_{ref}) \quad (3.2)$$

dove V_L rappresenta l'ampiezza dell'onda e ω_L è la sua frequenza. Allo stesso modo, il segnale del campione è una funzione sinusoidale che si può scrivere:

$$f_{sig} = V_S \sin(\omega_R \cdot t + \theta_{sig}) \quad (3.3)$$

con V_S ampiezza del segnale, ω_R frequenza del segnale (data dalla frequenza del chopper) e θ_{sig} lo sfasamento tra il segnale del campione e quello di riferimento (in questo caso, dovuto ai processi di generazione e ricombinazione dei portatori di carica in seguito all'illuminazione del campione).

L'uscita del lock-in è un segnale continuo, dato dall'integrale della funzione segnale e di quella di riferimento ed è dunque proporzionale all'ampiezza V_S del segnale che si vuole misurare. Questo segnale non si annulla esclusivamente nel caso in cui le frequenze di riferimento e quella del segnale siano identiche, mentre tutte le altre componenti si integrano a zero. Se si definisce la fase $\theta = \theta_{sig} - \theta_{ref}$, si può scrivere il segnale di output come:

$$V_{OUT} \approx V_S \cos\theta \quad (3.4)$$

in cui sono state trascurate alcune costanti, non significative per i presenti scopi, davanti al coseno [16].

Il lock-in utilizzato il laboratorio è a “fase doppia”, ossia, oltre a produrre l'output in Eq. 3.4, moltiplica il segnale f_{sig} per f_{ref} a cui viene aggiunto un ulteriore sfasamento di 90° , producendo quindi un secondo segnale di output

$$V_{OUT2} \approx V_S \sin\theta \quad (3.5)$$

Il segnale in uscita dal lock-in si può quindi vedere come un vettore, con componenti $X = V_S \cos\theta$ e $Y = V_S \sin\theta$, di cui è possibile calcolare modulo e fase [16]:

$$R = (X^2 + Y^2)^{1/2} \quad \theta = \tan^{-1}(Y/X) \quad (3.6)$$

La *surface photovoltage phase spectroscopy* consiste proprio nell'analisi delle variazioni di θ in funzione dell'energia dei fotoni incidenti.

Determinazione del tipo di portatori tramite phase shift

Come descritto nella Sezione 2.2, nelle misure SPS con l'approccio MIS si misurano le variazioni del potenziale superficiale V_S . Queste variazioni, definite come $\delta V_S = V_S - V_{S0}$, dove V_{S0} rappresenta il potenziale superficiale misurato in assenza di illuminazione mentre V_S rappresenta il potenziale superficiale in presenza di illuminazione, sono legate al tipo dei portatori di carica del semiconduttore considerato: in particolare, le bande

energetiche sono piegate verso l'alto ($\delta V_S > 0$) per un semiconduttore di tipo n e verso il basso ($\delta V_S < 0$) per un semiconduttore p (Sez. 2.2) [17].

Lo studio delle variazioni di V_S al variare dell'energia dei fotoni incidenti potrebbe, in linea di principio, fornire informazioni sui portatori di carica (Sez. 2.3.2); tuttavia, poiché la grandezza in uscita dal lock-in è R (Eq. 3.6), che è ottenuta da una somma di quadrati, l'informazione sul segno del potenziale viene persa e non c'è modo di utilizzare questo dato per determinare il tipo dei portatori liberi. Esiste però un metodo alternativo per fare ciò, basato sullo studio delle variazioni della fase θ legata al segnale [17].

Nel caso ideale in cui la velocità di generazione e ricombinazione delle cariche sia molto elevata, la fase θ legata al *surface photovoltage* è zero per $\delta V_S > 0$ e 180° per $\delta V_S < 0$. Nel caso reale, può essere presente un certo ritardo dovuto a tempi non nulli in cui avvengono i processi legati all'SPV, e questo può introdurre uno spostamento della fase θ dal suo valore ideale. In generale si può dire che, se si esegue una misura in cui viene monitorato il comportamento della fase in base all'energia dei fotoni incidenti, questa, in prossimità del bandgap, tenderà a ruotare verso $\pm 0^\circ$ nel caso di piegamento delle bande verso l'alto (tipo n) e verso $\pm 180^\circ$ nel caso di piegamento verso il basso (tipo p). Lo "spettro" della θ , o meglio del suo modulo (in modo da lavorare solo con valori positivi), avrà quindi, in corrispondenza del bandgap, una sorta di gradino che fornisce informazioni sul piegamento delle bande: misurando il suo segno da energia dei fotoni più bassa a più alta, sarà negativo per un semiconduttore n e positivo per un semiconduttore p [17].

Un esempio è mostrato in Figura 3.6, nella quale sono riportate le variazioni della fase per due campioni di silicio, uno drogato p e uno drogato n . Come ci si aspetta, il valore della θ tende a 180° nel semiconduttore drogato p , e il segno del gradino è pertanto positivo. Per il silicio drogato n , invece, la fase tende a 0° e il suo modulo (nel riquadro più piccolo) mostra un gradino con segno negativo.

Eliminazione dello sfasamento dovuto al setup

L'apparato sperimentale utilizzato per la misura delle variazioni della fase θ è lo stesso usato nelle misure SPS e mostrato in Figura 3.3. Tuttavia, la fase in uscita dal lock-in non è dovuta solo ai processi di generazione e ricombinazione delle cariche, in quanto può essere presente un ulteriore sfasamento dovuto agli strumenti utilizzati. Questo deve essere rimosso in modo da ottenere un valore della fase che sia unicamente dipendente dai processi che avvengono all'interno del semiconduttore durante l'illuminazione.

Un primo sfasamento può essere dovuto al fatto che il segnale di riferimento interno

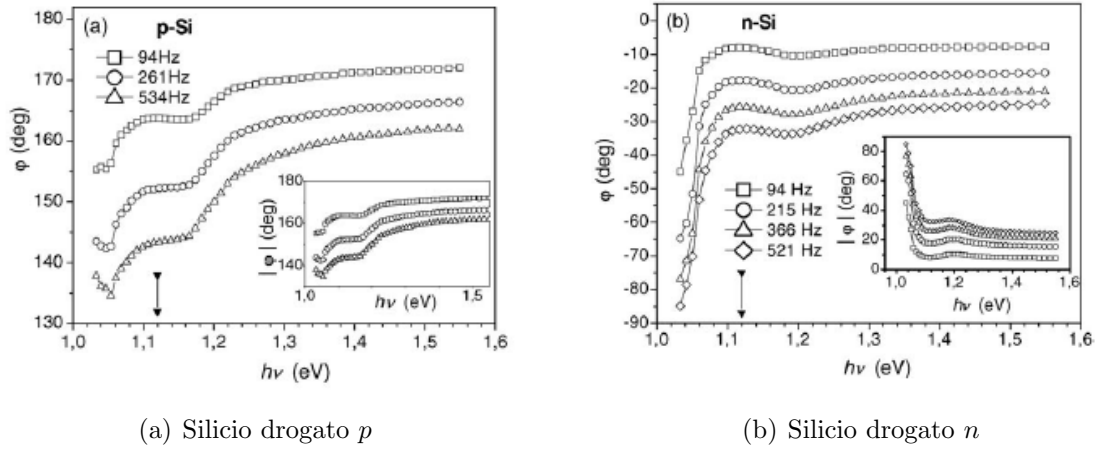


Figura 3.6: Variazioni della fase misurate a diverse frequenze per un campione di silicio drogato p (a) e uno drogato n (b). Nei riquadri più piccoli è mostrato il modulo della fase per evidenziare i due diversi segni dei gradini [17].

del lock-in (dato dalla frequenza del chopper) e gli intervalli luce-buio non abbiano la stessa fase. Nel caso dell'apparato sperimentale utilizzato per il lavoro qui presentato, tale sfasamento è eliminato preliminarmente dal fotodiode installato sul chopper, che permette di avere questi due segnali in fase. Il secondo sfasamento invece, può essere dovuto al resto della strumentazione (pre-amplificatore OPAMP e cavi).

Per misurarlo, è stato necessario disconnettere il campione dalla terra e collegarlo invece ad un oscilloscopio, tramite il quale è stato generato un segnale di onda quadra con ampiezza 3 V. L'onda quadra esterna fungeva anche da segnale di riferimento per il lock-in, con il quale è stata misurata la fase in funzione di diverse frequenze. Il risultato ottenuto è mostrato in Figura 3.7, per due diversi campioni di InGa_N su Ga_N (sez. 3.1). Le maggiori differenze nella fase con piccole variazioni della frequenza del segnale di ingresso si hanno a più basse frequenze (fino a 200 Hz, nella zona indicata dalla freccia); a frequenze maggiori, la curva ha una pendenza più bassa e le variazioni della fase arrivano ad essere di qualche grado anche per cambiamenti nella frequenza dell'ordine della decina di hertz. Dal grafico si nota che le due curve corrispondenti ai campioni differenti sono sovrapposte; prove successive sono state effettuate su altri tipi di campioni (ad esempio al Si) e l'andamento è risultato essere sempre lo stesso.

La Figura 3.7 riporta i dati acquisiti utilizzando la larghezza di banda dell'amplificatore operazionale a 1 kHz. Alcune misure del *phase shift* sono state eseguite utilizzando invece 10 kHz, e, sebbene la forma delle due curve a 1 kHz e 10 kHz sia la stessa, l'andamento è differente; in particolare, per frequenze più alte, il *phase shift* misurato a 10 kHz assume

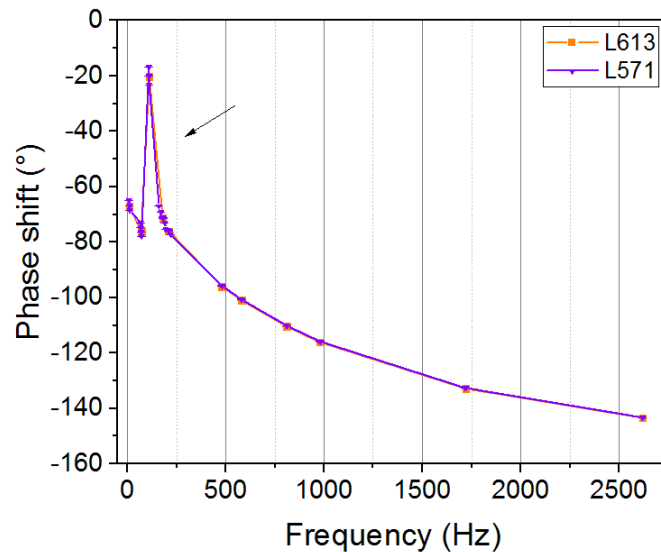


Figura 3.7: Andamento del *phase shift* dovuto all'apparato sperimentale in funzione della frequenza del segnale. Le due sigle rappresentano due campioni con caratteristiche differenti.

un valore pressoché costante da 500 Hz in su. Tutte le misure effettuate sui campioni sono state condotte utilizzando l'OPAMP a 1 kHz e quindi per il calcolo degli sfasamenti è stata utilizzata la curva mostrata in Figura 3.7.

Delle ulteriori prove sono state effettuate per avere una misura dello sfasamento dovuto all'apparato sperimentale il più precisa possibile.

- È stata variata la distanza ITO-campione, dalla posizione estrema in cui i due sistemi sono molto vicini tra loro (ma non a contatto), ad una distanza “grande” di circa 1 mm. Dalle misure è risultato che la distanza tra i due sistemi non interviene in maniera significativa nella determinazione del *phase shift*: la variazione dovuta a questo parametro è infatti inferiore all'1 %.
- Poiché la frequenza del chopper varia durante le misure, sono stati considerati tre punti differenti attorno ad ogni frequenza utilizzata (ad esempio, per 69 Hz sono stati considerati anche 68 e 70 Hz) ed è stato eseguito un fit lineare su tali punti. Il risultato è mostrato in Figura 3.8. Dal fit lineare sono state estratte la pendenza e l'intercetta; questa operazione è stata eseguita per molte frequenze diverse, e l'andamento è mostrato in Figura 3.9

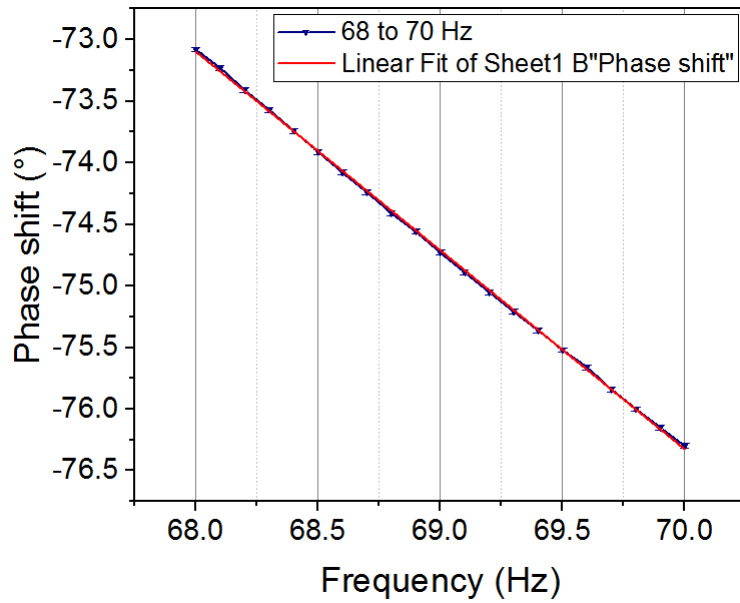


Figura 3.8: Fit lineare per i punti compresi tra 68 Hz e 70 Hz.

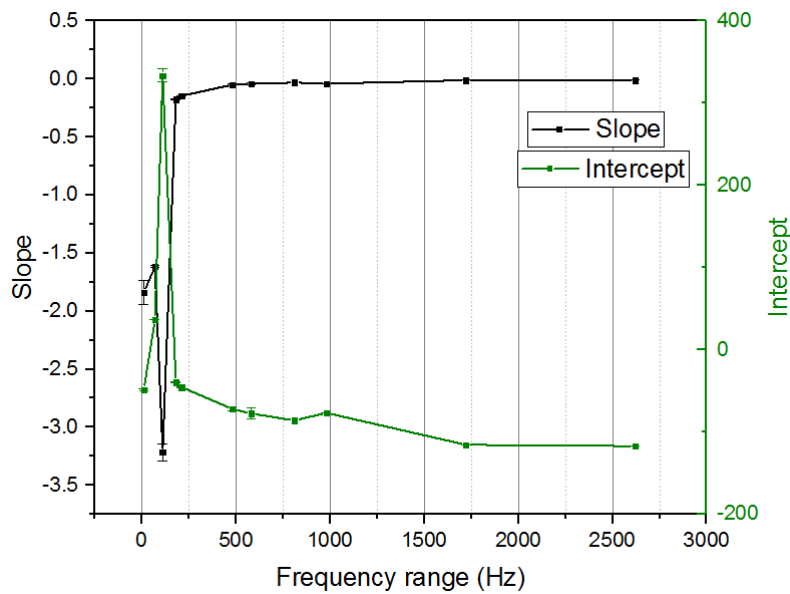


Figura 3.9: Andamento della pendenza e dell'intercetta ottenuti dal fit lineare in funzione della frequenza. Non si evidenzia nessun andamento particolare, ed entrambi i parametri si mantengono più o meno costanti a frequenze alte.

Con le informazioni ottenute mediante questi accorgimenti è stato possibile, per ognuna delle frequenze utilizzate nelle misure sui campioni, estrarre un valore dello sfasamento dovuto al setup che è stato poi sottratto al valore della fase misurato dal lock-in. Questo valore θ è stato poi utilizzato per determinare il tipo di portatori di carica in ognuno dei campioni analizzati.

3.3 Determinazione delle condizioni ottimali di misura

In questa sezione vengono descritti i test preliminari, effettuati utilizzando il sensore piroelettrico, con i quali è stato possibile determinare le condizioni migliori per le misure sui campioni.

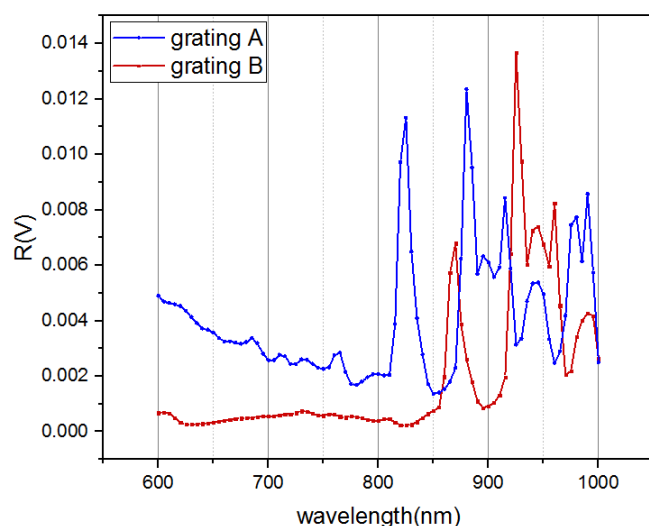


Figura 3.10: Confronto tra le grating A e B (Sezione 3.2.1.)

3.3.1 Scelta della grating

Sul monocromatore sono installate due diverse *grating* rispettivamente con *blaze* a 300 nm e 1500 nm (Sezione 3.2.1). Il primo è più adatto per le misure effettuate a basse lunghezze d'onda, il secondo per misure ad alte λ . In Figura 3.10 è mostrato un confronto tra le due grating nella regione 600 – 1000 nm, effettuato per determinare quale reticolo permettesse di ottimizzare le misure in questo range. Il segnale è decisamente più alto per la *grating* A, almeno fino a 800 nm, dove

inizia la regione in cui il segnale della lampada è molto rumoroso. Poiché il range di interesse per le misure sui campioni di GaN è da 300 a 800 nm, per tutte le misure è stata utilizzata la *grating* A.

3.3.2 Effetto della frequenza sul piroelettrico

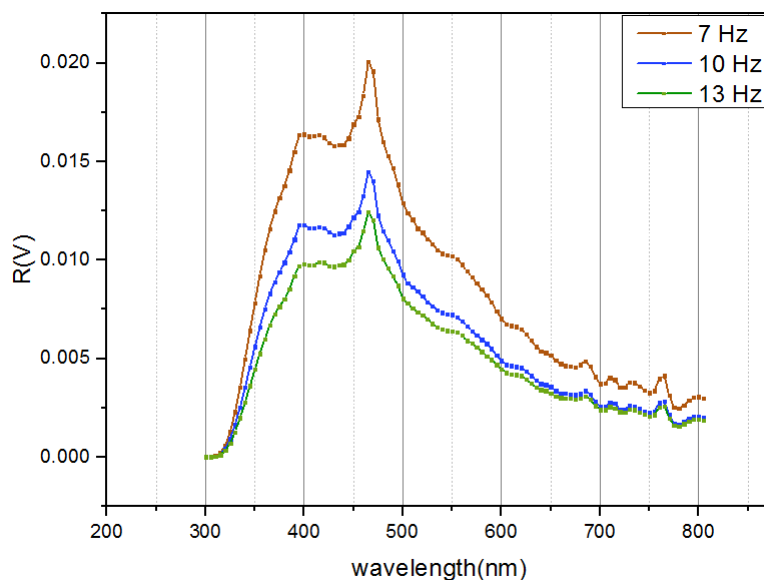


Figura 3.11: Spettri della lampada acquisiti a frequenze diverse. Viene mostrato il segnale solo fino a 800 nm in quanto, per lunghezze d'onda maggiori, è presente molto rumore.

In Figura 3.11 viene mostrato un confronto tra le acquisizioni a diverse frequenze. Poiché il piroelettrico ha la massima efficienza a basse frequenze (idealmente, 1 Hz), ci si aspetta che il segnale decresca all'aumentare della frequenza. Il grafico è coerente con le previsioni teoriche, e una leggera diminuzione, anche se meno evidente, si vede anche nel segnale acquisito utilizzando la *grating* B. Poiché l'efficienza del lock-in cresce all'aumentare della frequenza di riferimento, per le misure è necessario trovare un compromesso che permetta di ottimizzare sia il piroelettrico sia il lock-in. Di conseguenza, tutte le misure preliminari descritte in questa sezione sono state effettuate con frequenza 10 Hz.

3.3.3 Utilizzo dell'ITO

In Figura 3.12 sono mostrati due spettri della lampada, il primo acquisito direttamente dal piroelettrico e l'altro invece frapponendo tra l'uscita del monocromatore e il

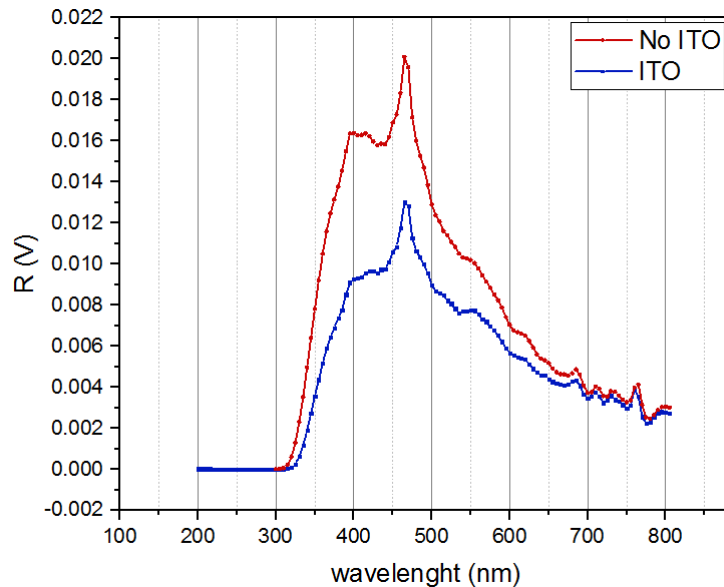


Figura 3.12: Spettri della lampada con e senza ITO.

pireolettrico il vetrino con l'ITO.

Dall'analisi della figura si nota una diminuzione del segnale misurato utilizzando il vetrino: questo è dovuto proprio alla presenza di un vetro spesso qualche millimetro che assorbe i fotoni e riduce l'altezza del segnale. Ai fini delle misure effettuate per questo lavoro di tesi, questo fenomeno non rappresenta un problema, in quanto lo spettro della lampada acquisito col piroelettrico viene utilizzato per normalizzare il segnale del campione. Di conseguenza, l'altezza del segnale non è rilevante, mentre lo è invece la forma, che non è influenzata dalla presenza dell'ITO.

Dal grafico si evince quindi che è possibile utilizzare l'ITO, necessario per realizzare la configurazione MIS nelle misure SPS, senza alterare le condizioni di misura.

3.3.4 Monocromatore

Input e output slit

In Figura 3.13 viene mostrato, per entrambe le *grating*, un confronto tra i segnali acquisiti con diverse aperture dell'ingresso e dell'uscita del monocromatore. Come ci si aspettava il segnale è risultato più alto per l'ingresso e l'uscita completamente aperti (3 mm), per cui tutte le misure successive sono state effettuate sotto questa condizione.

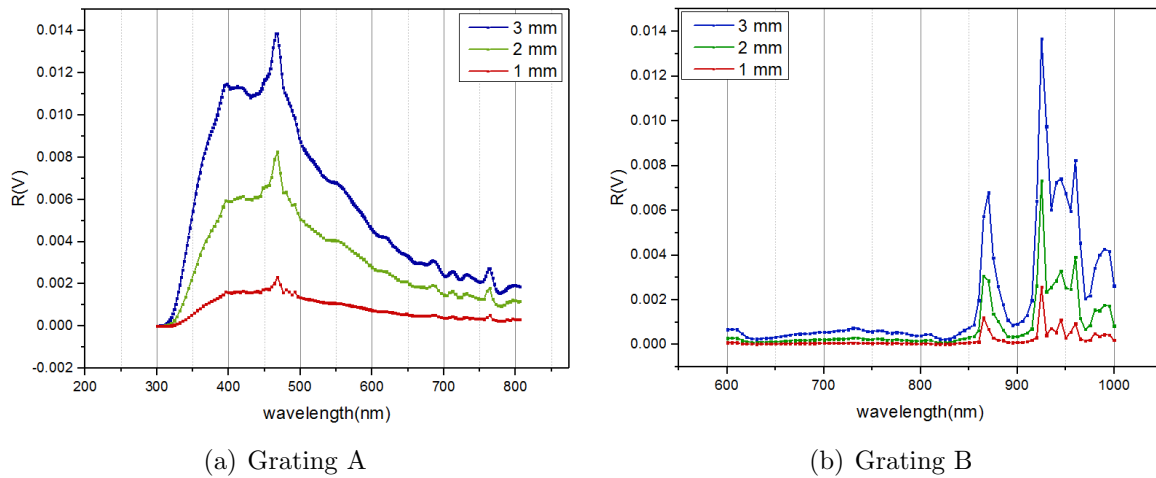


Figura 3.13: Confronto tra spettri acquisiti con diverse aperture del monocromatore per entrambe le *grating*.

Uscita

Per determinare quale delle due uscite (*front* o *side*) utilizzare, sono stati acquisiti due spettri differenti mostrati in Figura 3.14. Il segnale misurato per l'uscita *side* è visibilmente più alto (maggiore di un fattore 4 nei picchi rispetto al *front*) grazie alla presenza della lente, che permette di focalizzare il fascio di fotoni uscente dal monocromatore sul campione e aumentarne l'intensità locale.

Distanza dal monocromatore

Infine è stato necessario scegliere la distanza della lente dal piroelettrico in modo tale da avere il segnale più alto possibile: ovvero posizionare il piroelettrico esattamente alla distanza focale della lente.

In Figura 3.15 vengono mostrati, a confronto, gli spettri acquisiti posizionando il piroelettrico a diverse distanze dall'uscita del monocromatore, per entrambe le *grating*. Si nota subito che gli andamenti nei due casi sono molto diversi: il segnale più alto per il grafico (a) si ha per $d = 10$ mm mentre nel grafico (b) per $d = 5$ mm. Per le misure effettuate durante questo lavoro è stata utilizzata sempre la *grating* A, poiché più efficiente nel range di interesse, e di conseguenza per l'analisi dei campioni è stata scelta la distanza di 1 cm dall'uscita del monocromatore.

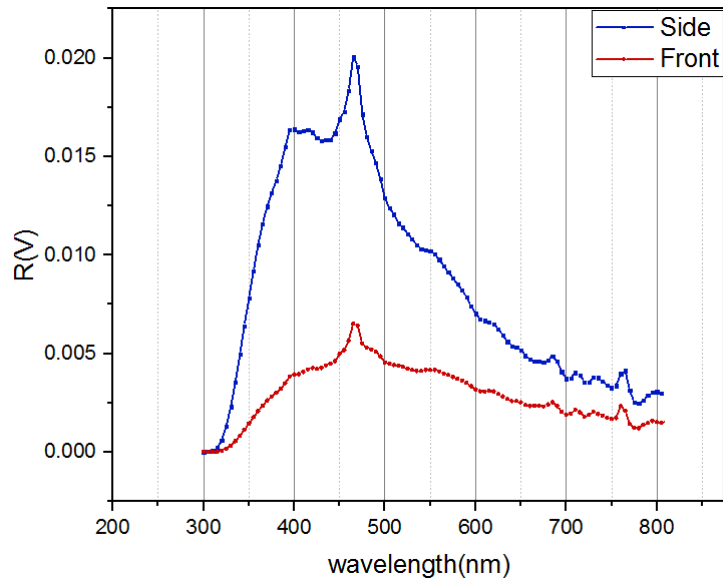
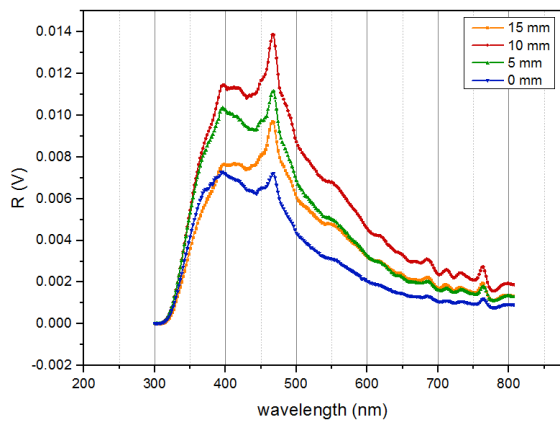
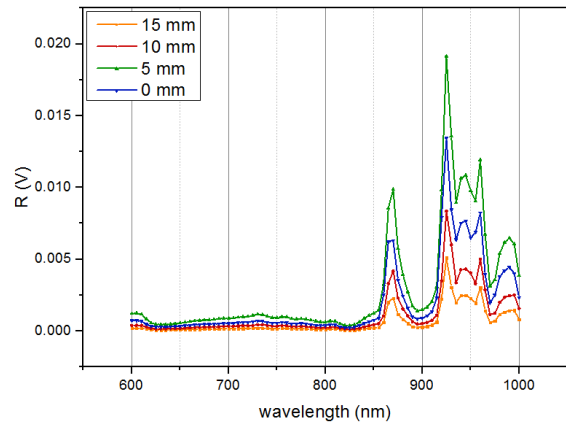


Figura 3.14: Confronto tra gli spettri delle due uscite *side* (con lente) e *front*.



(a) Grating A



(b) Grating B

Figura 3.15: Spettri acquisiti variando la distanza tra uscita *side* del monocromatore e il piroelettrico.

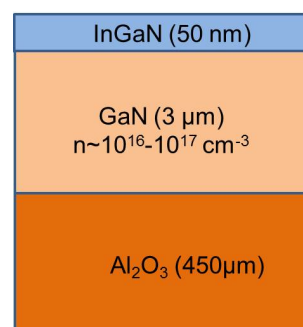
Capitolo 4

Risultati sperimentali

In questo capitolo vengono presentati i risultati sperimentali ottenuti con le misure SPS e con la tecnica della *phase shift spectroscopy* (Sez. 3.2.2).

Sample	Heterostructure		In%	$n \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
	InGaN (nm) nominal	GaN (μm) nominal	XRD AIXTRON	[ECV] AIXTRON
L612	50	3	14	7
L613	50	3	19	10
L614	50	3	22	40
L615	50	3	19.3	90
L616	50	3	19.3	90

(a) Serie dei campioni analizzati



(b) Schema della struttura dei campioni

Figura 4.1: Caratteristiche dei campioni utilizzati per le misure (a); schema della struttura multistrato (b).

I campioni di InGaN/GaN analizzati in questo lavoro presentano la comune caratteristica di avere lo strato di InGaN fortemente drogato n (drogante silicio); alcune proprietà vengono riportate in Figura 4.1. Come si vede nella figura, i diversi campioni di questa serie si differenziano gli uni dagli altri sia per la percentuale nominale di indio presente, sia per il drogaggio; non cambia invece lo spessore degli strati di GaN e di InGaN. Tutti i campioni sono depositati su un substrato di zaffiro (Figura 4.1 (b)).

4.1 Misure SPV

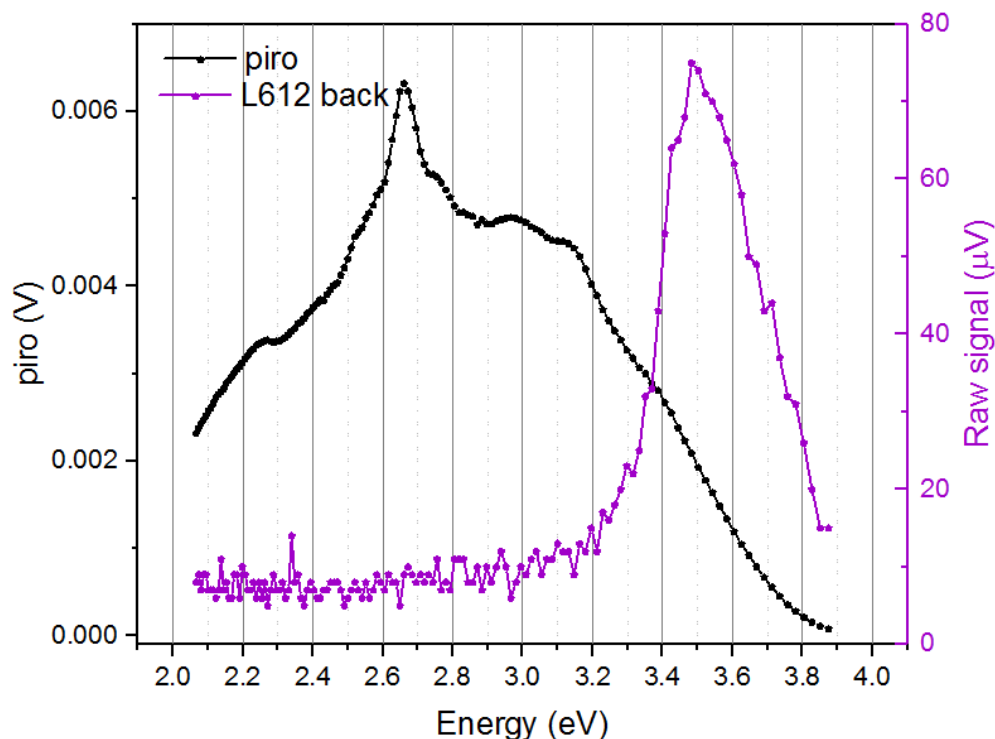


Figura 4.2: Confronto tra gli andamenti del segnale della lampada e del campione L612 (preso come esempio).

Una volta determinate le condizioni ottimali del setup (Sezione 3.2.2), è stato possibile procedere con le misure sui campioni. In Figura 4.2 è mostrato un confronto tra l'andamento dello spettro della lampada, acquisito col piroelettrico, e il segnale acquisito con il metodo del condensatore MIS (sez 2.2.1) per il campione L612. Dal grafico si vede che il segnale della lampada va a zero per valori dell'energia maggiori di 3.8 eV; tali valori sono fuori dal range di interesse per le misure su GaN e InGaN (nel grafico si vede il picco corrispondente al *bandgap* del GaN a ~ 3.4 eV, mentre quello dell'InGaN ha valori più bassi, Sezione 3.1) e quindi la lampada allo xenon è stata sufficiente ad effettuare tutte le misure necessarie sui campioni.

Nella Figura 4.2 è mostrato il segnale “grezzo” acquisito dal lock-in; in alcune situazioni può anche essere utile ricavare a partire da esso un segnale normalizzato utilizzando lo spettro del piroelettrico. Questo può essere ottenuto dalla relazione:

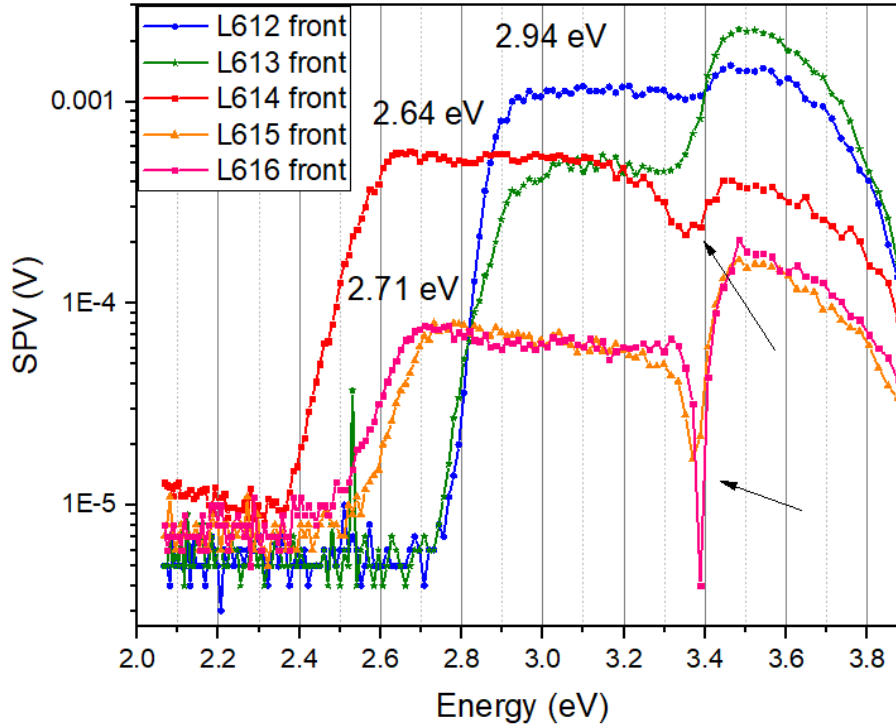


Figura 4.3: spettri di SPV, segnale non normalizzato, a confronto per i cinque campioni.

$$SPV_{norm} = \frac{hc}{\lambda} \cdot \frac{R}{\Phi} \quad (4.1)$$

dove R rappresenta il segnale non normalizzato acquisito dal lock-in, Φ il segnale della lampada acquisito col piroelettrico, ed $E = \frac{hc}{\lambda}$ l'energia dei fotoni incidenti.

Per tutti e cinque i campioni analizzati, sono state effettuate delle misure facendo incidere la luce proveniente dal monocromatore su entrambi i lati: con lato “*front*” si intende quello in cui la luce incide sullo strato di InGa_N, mentre con “*back*” quello in cui la luce incide sullo zaffiro.

La frequenza utilizzata per tutte le misure è 69 Hz, in quanto il segnale è risultato particolarmente stabile con questa scelta.

Lato *front*

In Figura 4.3 vengono mostrati i dati estratti per i campioni dal lato *front*. Nel grafico si notano chiaramente due serie distinte di gradini nel segnale. Ad energie più alte, intorno ai ~ 3.4 eV, si trova il picco corrispondente al bandgap del GaN, che è

Campione	In (%)	Bandgap (eV)
L612	14	2.94
L613	19	2.94
L614	22	2.64
L615	19.3	2.71
L616	19.3	2.71

Tabella 4.1: Posizione del bandgap in funzione della percentuale di indio presente nel campione.

presente per tutti i campioni. Ad energie più basse sono invece presenti i picchi relativi alle transizioni da una banda all'altra nell'InGaN. Questi si trovano in posizioni diverse a causa delle diverse percentuali di indio presenti nei campioni ed alla presenza di più o meno silicio come drogante all'interno dello strato (Figura 4.1). In Tabella 4.1 vengono mostrate a confronto la posizione del bandgap e la quantità di indio dei diversi campioni; si può notare che percentuali maggiori di indio corrispondono ad un bandgap più basso e viceversa.

Nei campioni L614, L615, L616 si nota una improvvisa caduta del segnale prima del picco del GaN (individuata dalle frecce nere nella Figura 4.3), probabilmente riconducibile all'alta concentrazione (Figura 4.1) di silicio presente, maggiore che nei due campioni L612 e L613, i quali non mostrano questa caratteristica. Il drogante potrebbe infatti generare dei difetti (ad esempio centri di ricombinazione per le cariche fotogenerate) all'interno dell'InGaN vicino all'interfaccia, causando una diminuzione di segnale appena sotto la soglia del bandgap del GaN.

Lato *back*

Nella Figura 4.4 sono invece mostrati i segnali (non normalizzati) acquisiti per il lato *back* dei campioni. Nel grafico viene anche riportato il segnale SPV acquisito per un campione di riferimento di GaN con bandgap stimato a 3.3 eV (in nero), utilizzato per confrontare l'andamento dei segnali dei campioni in analisi con uno già noto.

Confrontando il grafico con quello in Figura 4.3, si nota subito che nel segnale *back* è presente un solo massimo corrispondente all'energy gap del GaN intorno ai ~ 3.4 eV. Infatti in questo caso lo strato di InGaN è quello che si trova più in profondità (Sezione 3.1, Figura 3.1) e di conseguenza solo una piccola frazione dei fotoni incidenti sul campione riesce a raggiungerlo senza essere assorbita; questa frazione non è abbastanza grande da provocare fenomeni di generazione e trasporto delle cariche rilevabili tramite il metodo SPV, il che spiega l'assenza del picco dell'InGaN.

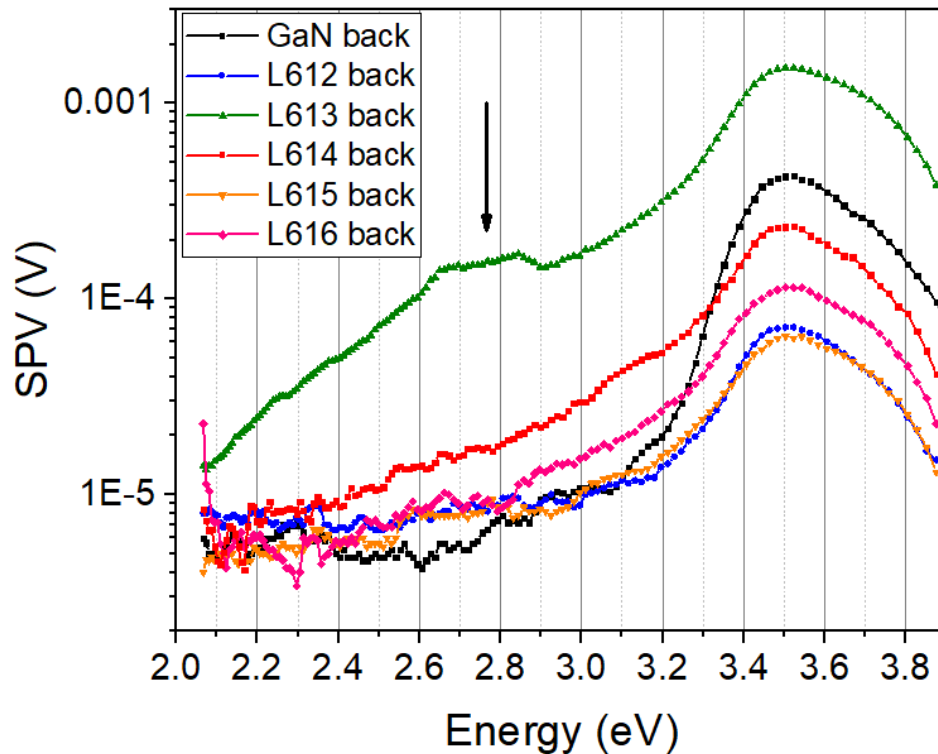


Figura 4.4: Confronto tra i segnali acquisiti per i campioni dal lato back. La curva nera rappresenta un campione di riferimento di GaN dalle caratteristiche note. Viene mostrato un segnale *smoothed* per rendere il grafico più chiaro ed attenuare il rumore.

Il campione L613 (curva verde) mostra un andamento diverso da quello degli altri campioni e dal campione di riferimento. In particolare è presente un picco secondario, meno pronunciato di quello del GaN, che in figura è individuato dalla freccia nera. Tale picco sparisce se si effettuano delle altre misure spostando il punto di acquisizione sul campione, e potrebbe essere quindi dovuto a qualche difetto nel reticolo cristallino, il quale genera delle transizioni che coinvolgono stati *below bandgap*.

Il campione di riferimento di GaN è stato utilizzato nelle misure solo sul lato back in quanto, dal lato front, non è stato possibile estrarre alcun dato a causa della forte instabilità del segnale, dovuta probabilmente ad un danneggiamento della superficie superiore del campione.

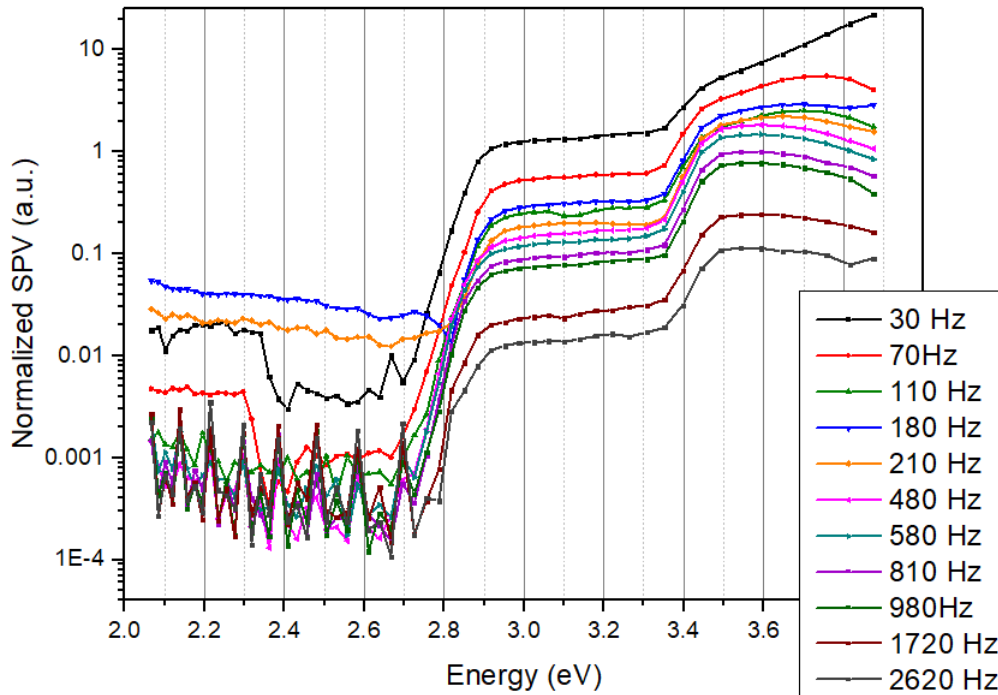


Figura 4.5: Confronto tra i segnali acquisiti per i campioni dal lato front a frequenze diverse. Sull'asse delle y , in scala logaritmica per evidenziare meglio le variazioni di pendenza delle curve, è mostrato il segnale normalizzato (Equazione 4.1).

4.1.1 Misure in frequenza

Il campione L613, per il quale il segnale è risultato particolarmente stabile, e che mostra dal lato back (Figura 4.4) un picco anomalo, è stato scelto per una analisi più approfondita; sono state dunque effettuate delle misure SPV con frequenza del chopper variabile. Il segnale normalizzato acquisito durante tali misure è mostrato in Figura 4.5 (lato *front*).

Dal grafico si nota che l'andamento del segnale è più o meno sempre lo stesso, mentre la sua intensità decresce sempre più man mano che si aumenta la frequenza del chopper. Dai dati sulle misure in frequenza sono state estratte le posizioni e le altezze dei gradini relativi al GaN e all'InGaN, e il loro andamento in funzione della frequenza è mostrato in Figura 4.6.

Analizzando la Figura 4.6 (a), che mostra la posizione (in eV) dei gradini relativi ai bandgap di GaN e InGaN, si nota che questa si mantiene pressoché costante a tutte le frequenze. Una leggera ($\sim 10^{-2}$ eV) variazione è registrata solo per gli ultimi due punti (1720 Hz e 2620 Hz) nell'InGaN.

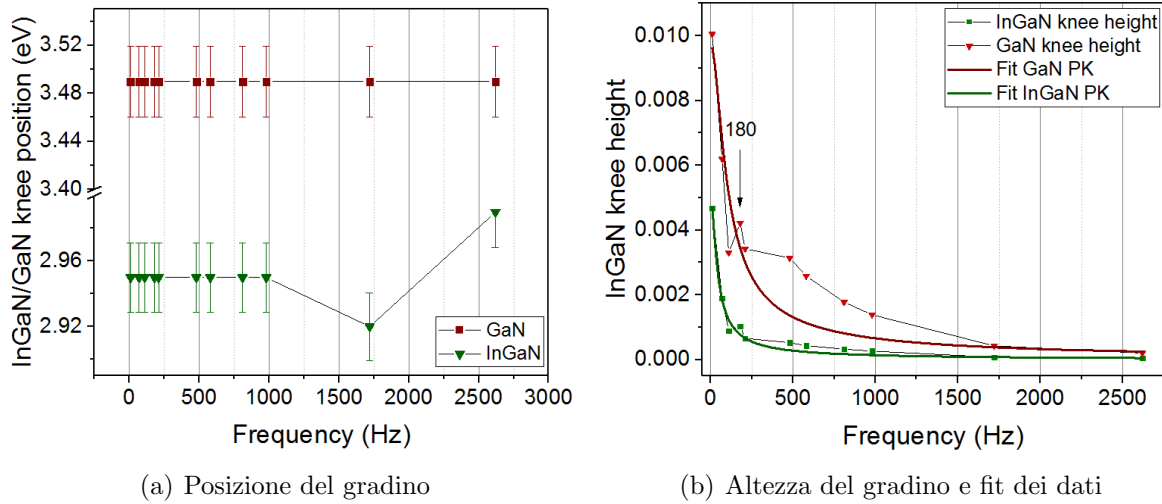


Figura 4.6: Posizione (a) e altezza (b) dei gradini relativi a GaN e InGaN in funzione delle diverse frequenze utilizzate.

Nella Figura (b) invece si evidenzia l'andamento decrescente dell'altezza dei gradini con la frequenza, come già ci si aspettava analizzando la Figura 4.5.

L'equazione utilizzata per il fit è:

$$SPV = \frac{A \cdot \tau}{(1 + \omega^2 \cdot \tau^2)^{1/2}} \quad (4.2)$$

in cui A e τ rappresentano la costante di proporzionalità e la costante di tempo relative ad una particolare *feature* del segnale SPV, mentre $\omega = 2\pi f$ è la frequenza angolare del segnale (data dal chopper). Il parametro τ rappresenta una costante di tempo tipica dello spettro, che in alcuni casi può essere legata ai tempi di vita dei portatori minoritari [18].

I parametri ottenuti dal fit per il parametro τ sono, rispettivamente per GaN e InGaN:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= (2.3 \pm 0.5) \text{ ms} \\ \tau_2 &= (5.6 \pm 0.6) \text{ ms} \end{aligned} \quad (4.3)$$

I tempi così misurati non corrispondono ai tempi di vita di GaN e InGaN, che risultano essere inferiori di diversi ordini di grandezza, ma potrebbero corrispondere a tempi di cattura caratteristici di stati di interfaccia [19].

In Figura 4.7 è invece mostrato il segnale (non normalizzato) acquisito per diverse frequenze, ma dal lato back. Anche in questo caso si osserva una decrescita dell'intensità

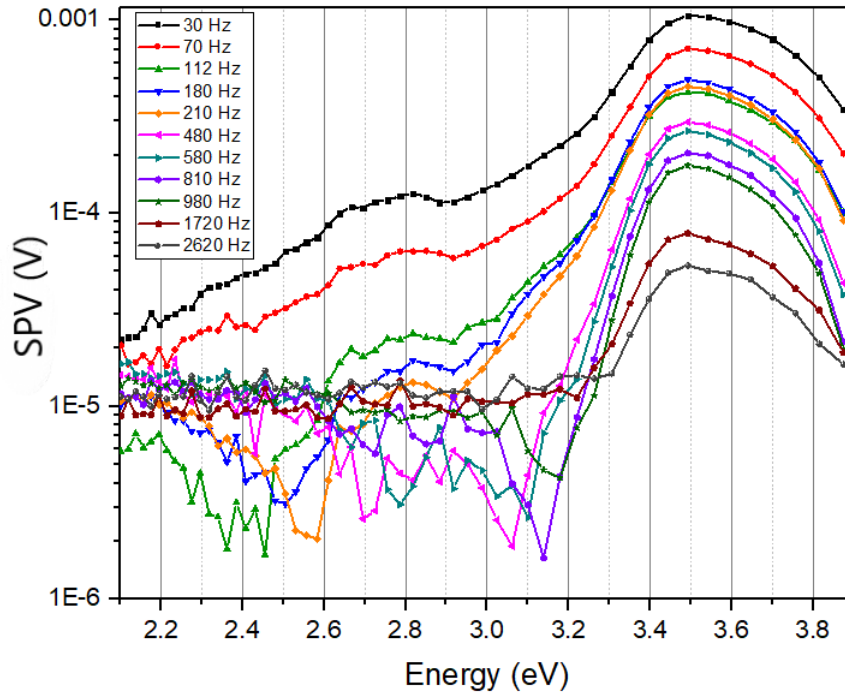


Figura 4.7: Misure in frequenza dal lato *back* del campione.

del segnale all'aumentare della frequenza.

Come in Figura 4.4, anche in questo caso si nota, per le due frequenze più basse, il picco secondario a ~ 2.8 eV, forse dovuto a dei difetti reticolari nella struttura cristallina. Aumentando la frequenza, la zona a energie minori di ~ 3 eV diventa molto rumorosa e quindi non è possibile osservare alcun andamento particolare nel segnale.

4.2 Misure del phase shift

In questa parte vengono presentati i risultati ottenuti con la tecnica della *phase shift spectroscopy* descritta nella Sezione 3.2.2.

Per tutti i campioni, dal lato front, che presentava un segnale più stabile, sono stati acquisiti tramite lock-in i dati relativi ai cambiamenti della fase in funzione dell'energia dei fotoni. Con il procedimento descritto nella Sezione 3.2.2, dalla fase misurata sono stati rimossi gli sfasamenti dovuti all'apparato sperimentale, in modo che la fase otte-

nuta fosse dipendente esclusivamente dai processi di generazione e ricombinazione delle cariche all'interno del semiconduttore.

In Figura 4.8 è mostrato, per ognuno dei cinque campioni, il segnale SPV normalizzato a confronto con il modulo della fase $|\theta|$.

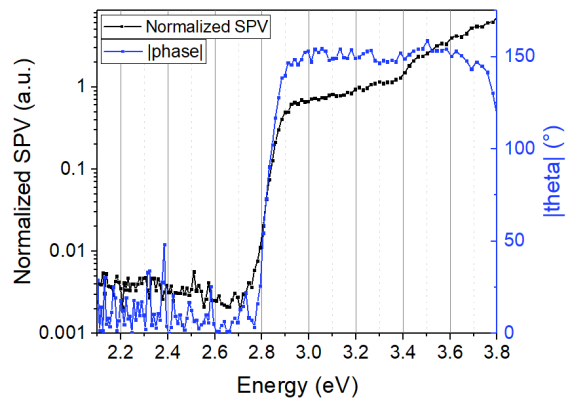
Per tutti e cinque i campioni si nota che, in corrispondenza del picco del GaN a ~ 3.4 eV (linea nera), il gradino del modulo della fase (in blu) è positivo, il che indica un piegamento delle bande energetiche verso il basso, tipico di un semiconduttore di tipo p [17].

I picchi relativi all'InGaN (Tabella 4.1) mostrano invece caratteristiche diverse per ogni campione. In particolare, analizzando la figura si nota che i campioni L615 e L616 presentano, in corrispondenza del picco dell'InGaN a ~ 2.71 eV, un gradino di $|\theta|$ negativo, tipico di un semiconduttore di tipo n in cui le bande energetiche sono piegate verso l'alto. Gli altri tre campioni, L612, L613 e L614 presentano invece un gradino positivo come in semiconduttori di tipo p . Tale comportamento può essere messo in relazione con le differenti percentuali di silicio presenti nei campioni (Figura 4.1): L615 e L616, i due campioni in cui il picco dell'InGaN è di tipo n , sono quelli con la concentrazione di silicio più elevata (90×10^{18} atomi per cm^3). All'interno del materiale è quindi introdotta una grande quantità di portatori di tipo n , che sono responsabili dell'andamento della fase nell'InGaN. Negli altri campioni la concentrazione di silicio è più bassa, per cui i portatori di tipo n sono in questo caso minoritari e il picco dell'InGaN risulta di tipo p [17].

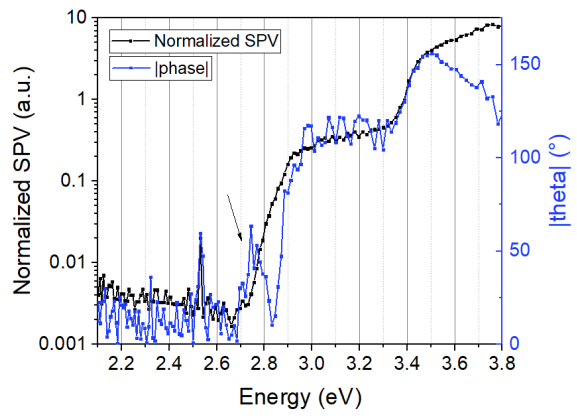
Dai grafici si nota inoltre che i campioni L613 e L614 presentano delle caratteristiche particolari.

Nel campione L613 (Figura 4.8 (b)) è presente un picco anomalo nell'andamento di $|\theta|$ (indicato dalla freccia nera in figura): confrontando questo grafico con il segnale SPV del campione dal lato *back* mostrato in figura 4.4, si vede che il picco nella fase corrisponde ad un andamento anomalo anche nel segnale SPV, forse dovuto ad un difetto nella struttura cristallina.

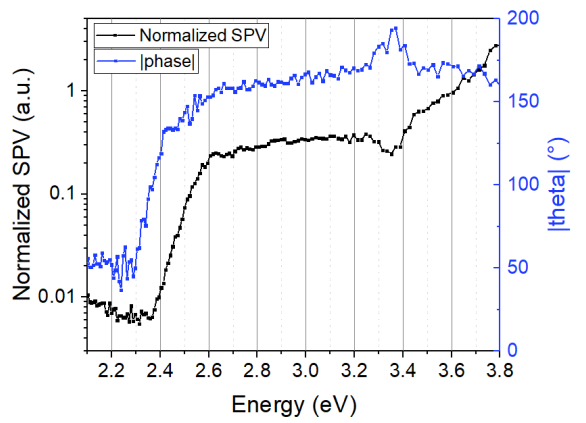
In Figura 4.8 (c) è invece riportato l'andamento della fase per il campione L614, nel quale si nota un'anomalia: attorno ai ~ 3.3 eV, il modulo del segnale della fase supera i 180° , mentre dovrebbe essere compreso tra -180° e $+180^\circ$. Questo comportamento è probabilmente giustificato da un'instabilità del segnale in quel punto, che porta a un errore nella sottrazione della fase dovuta al setup e quindi ad un valore della θ leggermente superiore ai 180° .



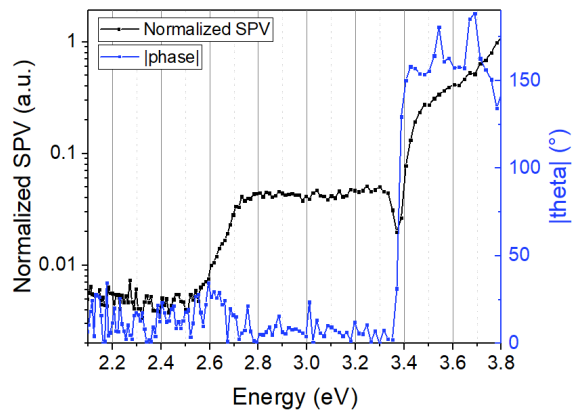
(a) L612



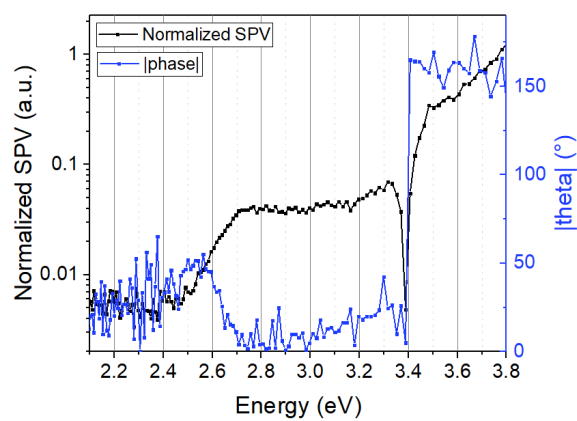
(b) L613



(c) L614



(d) L615



(e) L616

Figura 4.8: Confronto tra il segnale SPV normalizzato e il valore assoluto della fase θ (da cui è stato rimosso lo sfasamento dovuto al setup) per i cinque campioni studiati.

Conclusioni

Materiali semiconduttori come GaN e InGaN trovano al giorno d'oggi moltissime applicazioni in varie tecnologie, alcune già affermate e commercializzate, ma tutt'ora suscettibili a miglioramenti, come i LED, altre molto più recenti e ancora in fase di sviluppo, come la tecnica del *water splitting* da energia solare [1, 7]. In questo contesto la conoscenza approfondita di tali materiali è indispensabile se si vogliono rendere le loro applicazioni tecnologiche sempre più efficienti.

Durante il lavoro che è stato descritto in questa tesi, la tecnica della *surface photovoltage spectroscopy*, che permette di ricavare molte informazioni sulla struttura dei semiconduttori, è stata applicata allo studio di eterostrutture stratificate di InGaN/GaN; nello specifico sono stati analizzati cinque campioni con composizioni differenti (Figura 4.1, Cap. 4), sia per il contenuto di indio, che modifica il bandgap del film sottile, sia per il contenuto di silicio, utilizzato come drogante di tipo *n*.

Prima di effettuare tali misure, è stato necessario ottimizzare l'apparato sperimentale: a questo proposito sono stati condotti diversi test preliminari sulla strumentazione con l'obiettivo di determinare le condizioni migliori in cui svolgere le misure. Queste prove avevano anche l'obiettivo di familiarizzare con la strumentazione di laboratorio. Inoltre, alcune misure aggiuntive si sono rese necessarie in vista dell'utilizzo della tecnica della *phase shift spectroscopy*, per la quale è stato indispensabile misurare gli effetti dovuti al setup, che sono stati poi rimossi dai risultati delle misure.

Dopo aver condotto tutti i test preliminari sono state effettuate le misure vere e proprie. In particolare, gli aspetti su cui ci si è concentrati sono stati:

- Misura del bandgap: questa è stata effettuata su tutti e cinque i campioni in analisi, differenti per composizione (diverse percentuali di indio nello strato di InGaN) e per drogaggio (concentrazione di silicio differente). Si è osservata una variazione del bandgap relativo all'InGaN in funzione della percentuale di indio presente: come previsto dalla teoria è stata registrata una diminuzione dell'energia del bandgap per percentuali di indio crescenti. Anche la stima del bandgap del GaN, che dalle

misure è risultato essere a ~ 3.4 eV, è risultata essere coerente con i valori riportati nella letteratura [1].

- Determinazione del tipo dei portatori di carica: per ricavare questa informazione è stata utilizzata la tecnica della *phase shift spectroscopy*. Dalle misure effettuate è risultato che il layer di GaN mostra conducibilità di tipo *p*, mentre quello dell'InGaN varia a seconda del drogaggio. In particolare è stato osservato che i campioni con concentrazioni più basse di silicio mostrano un picco di tipo *p*, mentre laddove la concentrazione di silicio era più alta il layer di InGaN ha mostrato conducibilità di tipo *n*. Anche in questo caso i risultati ottenuti sono stati coerenti con quelli ricavati in studi precedenti e con le previsioni teoriche [1].

Dalle misure condotte uno dei campioni, L613, ha mostrato una caratteristica particolare, ossia la presenza, nel segnale SPV, di un picco non corrispondente né al bandgap del GaN né a quello dell'InGaN. Un picco anomalo è presente anche nelle misure della fase effettuate su questo campione. Per indagare più in dettaglio questa caratteristica sono state effettuate misure con frequenza del chopper variabile. Da queste misure è in teoria possibile ottenere informazioni sui tempi di vita dei portatori minoritari; i risultati ottenuti non sono però compatibili con i valori teorici dei tempi caratteristici per GaN e InGaN, ma fanno piuttosto pensare alla presenza di stati superficiali nel campione, i cui tempi di vita sono più lunghi di alcuni ordini di grandezza (e compatibili con quelli misurati). Per quanto detto, le anomalie emerse dalle misure sul campione L613 sono probabilmente legate a dei difetti nella struttura cristallina, che generano degli stati *below bandgap* altrimenti assenti. Ulteriori misure più approfondite sul campione, ad esempio effettuate variando il punto di acquisizione, potrebbero chiarire la natura di queste anomalie e permettere l'identificazione di un eventuale difetto reticolare.

Bibliografia

- [1] J. Wu, “When group-III nitrides go infrared: new properties and perspectives”, *Journal of Applied Physics*, 106, 2009
- [2] <http://www.circuitstoday.com/how-a-led-works-light-emitting-diode-working>
- [3] <https://www.elprocus.com/light-emitting-diode-led-working-application>
- [4] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/vision/cie.html>
- [5] J. Jia, L.C. Seitz, J.D. Benck, Y. Huo, Y. Chen, J.W. Desmond, T. Bilir, J.S. Harris, T.F. Jaramillo, ”Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%”, *Nature communications*, 2016
- [6] <http://energyprofessionalsymposium.com/?p=8007>
- [7] M.G. Kibria, R.Qiao, W. Yang, I. Boukahil, X. Kong, F.A. Chowdhury, M.L. Trudeau, W. Ji, H. Guo, F.J. Himpsel, L. Vayssieres, Z.Mi, ”Atomic-scale origin of long term stability and high performance of *p*-GaN nanowire arrays for photocatalytic overall pure water splitting”, *Advanced Materials*, vol. 28, pp. 8388-8397, 2016
- [8] L. Kronik and Y. Shapira, “Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor structures: at the crossroads of physics, chemistry and electrical engineering”, *Surface and Interface analysis*, vol. 31, no. 10, pp. 954–965, 2001
- [9] L. Kronik and Y. Shapira, “Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications”, *Surface Science Reports*, vol. 37, no. 1, pp. 1–206, 1999
- [10] L. Burstein, J. Bregman, and Y. Shapira, “Characterization of interface states at III-V compound semiconductor-metal interfaces”, *Journal of applied physics*, vol. 69, no. 4, pp. 2312–2316, 1991

- [11] L. Kronik, B. Mishori, E. Fefer, Y. Shapira, and W. Riedl, “Quality control and characterization of Cu(In,Ga)Se₂ based thin-film solar cells by surface photovoltage spectroscopy”, *Solar energy materials and solar cells*, vol. 51, no. 1, pp. 21–34, 1998
- [12] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8484>
- [13] <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/OSD/MSeries.pdf>
- [14] <http://www.horiba.com/scientific/products/oem-mini-ccd-spectrometers/monochromators>
- [15] <http://www.horiba.com/scientific/products/optics-tutorial/diffraction-gratings>
- [16] <http://www.thinksrs.com/downloads/PDFs/Manuals/SR830m.pdf>
- [17] V. Donchev, K. Kirilov, Ts. Ivanov and K. Germanova, “Surface photovoltage phase spectroscopy - a handy tool for characterisation of bulk semiconductors and nanostructures”, *Materials Science and Engineering*, B 129, pp. 186–192, 2006
- [18] J. W. Orton, P. Blood, “The electrical characterization of semiconductors: measurements of minority carrier properties”, San Diego, p. 126, 1990
- [19] T. Sharma, S. Kumar, K. Rustagi, *Journal of Applied Physics*, 92, 2002, 5959

