

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

Scuola di Scienze  
Corso di Laurea in Fisica

## Studio di livelli profondi in nanofili di silicio

Relatore:  
Prof.ssa Anna Cavallini

Presentata da:  
Nicole Edmea Bollan

Sessione II  
Anno Accademico 2012/2013



# Abstract

Si riassumono le principali proprietà e applicazioni di dispositivi basati su nanofili. Si descrivono le tecniche utilizzate in laboratorio per analizzare livelli profondi in nanofili di Silicio con particolare attenzione ai concetti teorici alla base di questi metodi.



# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Nanofili</b>	<b>11</b>
2.1	Proprietà . . . . .	11
2.2	Tecniche di crescita . . . . .	15
2.2.1	VLS . . . . .	15
2.2.2	MBE . . . . .	17
2.2.3	Laser ablation . . . . .	17
2.3	Applicazioni . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Studio di livelli profondi e Deep Level Transient Spectroscopy</b>	<b>21</b>
3.1	Barriera Schottky e capacità della regione svuotata . . . . .	24
3.2	Stati superficiali e deposizione di barriere metalliche . . . . .	28
3.3	Caratteristiche capacità-tensione . . . . .	29
3.4	Misure di spettroscopia a giunzione (Deep Level Transient Spectroscopy, DLTS) . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Discussione e conclusioni</b>	<b>35</b>
4.1	Preparazione dei campioni . . . . .	35
4.2	Risultati . . . . .	36
4.2.1	Substrato vergine . . . . .	36
4.2.2	Substrato trattato . . . . .	40
4.3	Conclusioni . . . . .	44



# Capitolo 1

## Introduzione

Lo studio delle nanostrutture 1-D, attualmente nel pieno del suo sviluppo, promette di fornire nuovi elementi tecnologici in grado di rivoluzionare la progettazione di moltissimi dispositivi in diversi campi. I nanofili ad esempio potrebbero diventare elementi fondamentali nella progettazione di componenti elettronici ed optoelettronici, sensori chimici o nanogeneratori; oltre a poter essere utilizzati semplicemente come connettori per devices altamente integrati. Lo studio di queste strutture fornisce allo stesso tempo un metodo per esplorare i fenomeni alla scala nanometrica.

I nanofili sono strutture 1-D il cui diametro è dell'ordine del nanometro. Questa particolare morfologia porta i nanofili a presentare caratteristiche diverse dai corrispondenti materiali in bulk. Proprietà ottiche, elettriche e magnetiche nei nanofili variano considerevolmente rispetto alle loro controparti tridimensionali. Il rapporto superficie-volume ad esempio è molto maggiore, la densità di stati elettronici è più alta, il band-gap presenta una dipendenza dal diametro del filo e l'energia di legame tra eccitoni risulta maggiore. In aggiunta la crescita di questi dispositivi può essere controllata su scala atomica permettendo di ottenere materiali con precise composizioni chimiche, struttura, dimensione e morfologia.

Nel caso di nanofili che presentano un diametro inferiore ai 10 nm si verificano effetti quantistici dovuti al confinamento in due dimensioni degli elettroni, il quale si presenta quando la dimensione considerata diventa confrontabile con la lunghezza di de Broglie dei portatori di carica. In questo modo le proprietà elettriche ed optoelettroniche non sono solo determinate dalla composizione del materiale ma anche dalla geometria specifica del device [1].

Nel caso dei nanofili gli elettroni possono muoversi solo in direzione assiale, per questo vengono definiti materiali 1-dimensionali. Strutture di questo tipo sono indicate per applicazioni nelle quali i fenomeni di trasporto elettrico debbano prevalere sul trasporto via tunnelling.

Le nanostrutture 1-D sono le strutture più piccole in grado di trasportare in modo efficace portatori di carica. Il fenomeno di trasporto avviene però sotto condizioni diverse rispetto a quelle nel materiale cristallino. In un cristallo tradizionale la mobilità diminuisce velocemente al crescere della temperatura a causa dello scattering con fononi acustici; nei sistemi 1-D invece lo scattering con i fononi acustici dovrebbe essere soppresso a causa del ridotto spazio di fase per il back-scattering [1]. Il trasporto coerente attraverso centinaia di nanometri indica che i nanofili sintetizzati sono sistemi puri che non presentano pressochè nessuna variazione nella struttura o nel drogaggio [1]. Gli atomi del drogaggio inoltre, introdotti durante la fase di crescita, tendono a collocarsi sulla superficie del nanofilo (self-purification) minimizzando lo scattering da parte di impurità cariche [1]. Queste ottime proprietà di trasporto sono dovute ai metodi di crescita di tipo bottom up; nei dispositivi ottenuti con metodi top down le fluttuazioni strutturali e di drogaggio risultano maggiori.

I metodi di crescita bottom up sono quei metodi nei quali il device è ottenuto componendo i suoi costituenti, al contrario il metodo top down consiste nella riduzione di sezioni di materiale cristallino in parti più piccole mediante procedure come la litografia, la deposizione o l'etching. Nonostante i costanti progressi ottenuti nello sviluppo del metodo top down all'aumento nella risoluzione di queste tecniche è sempre associata una crescita esponenziale nei costi di produzione. Per questo motivo il metodo bottom up risulta oggi il più conveniente oltre a permettere di avvicinarsi più agevolmente e con maggiore precisione alla scala atomica [3]. I nanofili rappresentano una delle classi di strutture nanoscalari meglio definite e più controllate, questo controllo nella struttura dei costituenti del nanofilo è dovuto alla profonda conoscenza dei meccanismi di crescita e all'ampio spettro di composizioni chimiche possibili. Tale controllo ha reso possibile lo sviluppo di un'ampia gamma di devices e strategie di integrazione. Nanofili a semiconduttore sono stati assemblati a formare FET nanoscalari, diodi p-n, LED, BJT, laser nanoscalari, porte logiche complesse e sensori per gas [3].



La bassa dimensionalità di questi sistemi sotto certi aspetti gioca un ruolo meno vantaggioso di quello che potrebbe sembrare; effetti di superficie e concentrazioni di drogaggio possono in alcuni casi peggiorare il rendimento dei devices. I nanofili con un diametro critico inferiore agli 80 nm si comportano ad esempio come isolanti poichè la depletion region che si forma sulla superficie del dispositivo si allarga fino a comprenderne l'intero volume[4]. Anche il livello di drogaggio è soggetto a limitazioni in quanto nel caso in cui l'ordine di grandezza delle impurità sia confrontabile con il diametro del nanofilo lo scattering dovuto ad atomi droganti produce riflessione totale dei portatori. E' necessaria quindi una profonda conoscenza della fisica di questi oggetti per poter regolare i parametri di crescita in modo tale da ottenere nanofili che presentino proprietà ottimali a seconda delle applicazioni per le quali saranno utilizzati. Gli effetti di superficie ad esempio risultano un problema in molti casi ma ricoprono un ruolo fondamentale nello sviluppo dei nanofili come sensori. Se la stabilità del device è spesso una necessità, nel caso dei sensori una variazione nelle caratteristiche di conduzione può essere sfruttata come rivelatore per gas o molecole. Per questo motivo lo studio di livelli profondi in queste strutture ricopre un ruolo fondamentale per la loro caratterizzazione. I livelli profondi (deep states) sono livelli energetici che si trovano nella zona centrale del band gap. La presenza di questi difetti modifica il comportamento dei campioni in modo tale da permetterne l'identificazione e l'analisi. Per caratterizzare elettricamente un campione è quindi necessario effettuare misure che permettano di identificare tutti i livelli energetici presenti in esso e di analizzarne la concentrazione. Misure di questo tipo sono ad esempio misure di tensione-corrente, capacità-corrente e DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy).



## Capitolo 2

# Nanofili

### 2.1 Proprietà

Le proprietà dei nanofili, come è già stato anticipato dall'introduzione, sono determinate dalle condizioni di crescita. La direzione di crescita lungo un particolare asse cristallografico ad esempio è in stretto rapporto con la pressione a cui è sottoposto il nanofilo durante la crescita ma anche al suo diametro [2]. Sono stati concepiti modelli termodinamici per spiegare la dipendenza della direzione di crescita dal diametro del nanofilo e le previsioni sono in buon accordo con i risultati sperimentali.

Anche la sezione trasversale risulta legata all'orientazione di crescita: nonostante si tenda ad immaginare queste strutture come aventi una sezione circolare la realtà è che alla scala atomica non solo questa non è la forma più diffusa ma non si trova neanche tra quelle possibili.

Nel caso di solidi e piccole particelle il problema della sezione trasversa viene affrontato utilizzando la regola di Wulff che lega la forma della sezione all'equilibrio con l'energia libera delle superfici coinvolte. La forma ottimale si trova minimizzando l'energia  $\sum s\gamma_s$  dove  $s$  è il numero di celle unitarie di superficie e  $\gamma_s$  rappresenta l'energia corrispondente. Nel caso dei nanofili è necessario aggiungere altri due termini: un termine che tenga in considerazione l'energia degli spigoli (in questo caso non trascurabile rispetto all'energia di superficie) e un termine che rappresenti l'energia di bulk che non è possibile considerare costante. L'energia da minimizzare diventa quindi

$$F = E_e + E_b + \sum_s s\gamma_s \quad (2.1)$$

Trattandosi di dispositivi con un rapporto superficie-volume molto elevato rispetto ai comuni materiali in bulk è naturale che la superficie ricopra un ruolo molto importante nella determinazione delle proprietà dei nanofili. Tutti i nanofili prodotti sperimentalmente risultano passivati, ovvero i dangling bonds (legami non saturi che portano la struttura superficiale ad essere estremamente reattiva) che si trovano in superficie sono tutti stati occupati e quindi la superficie esterna del dispositivo risulta chimicamente passiva. Generalmente la passivazione avviene per formazione di un sottile strato di  $SiO_2$  o a causa della presenza di idrogeno nell'ambiente di crescita. Spesso la passivazione dovuta all'ossido viene rimossa con un semplice attacco chimico in HF e sostituita con la passivazione H. La maggiore sensibilità dei nanofili ai dettagli strutturali è in parte dovuta al fatto che il rapporto superficie-volume è molto elevato: più il filo è sottile (più il rapporto è grande) più è sensibile a dettagli di questo tipo e più il band gap risulta piccolo, in quanto la struttura elettronica è dominata da stati superficiali che si trovano nel gap e ne causano una riduzione. L'effetto del rapporto superficie-volume sul gap può essere descritto dall'espressione universale

$$E_{gap} = E_{gap}^{bulk} + aS \quad (2.2)$$

dove  $a$  è un parametro e  $S$  è il rapporto  $S/V$ .

Una delle differenze che queste nanostrutture presentano rispetto al materiale bulk è il fatto che abbiano un band gap diretto. Il band gap è diretto se il massimo della banda di valenza e il minimo della banda di conduzione si trovano allo stesso valore di quantità di moto, se ciò non avviene è necessaria la mediazione di un fonone in ogni transizione elettronica per conservare la quantità di moto [2]. Questa caratteristica rende i nanofili strutture particolarmente indicate per l'utilizzo come materiale otticamente attivo per applicazioni fotoniche. La dipendenza del band gap dal diametro del nanofilo può essere invece descritta come

$$E_{gap} = E_{gap}^{bulk} + C \left( \frac{1}{d} \right)^\alpha \quad (2.3)$$

Dove  $C$  e  $\alpha$  sono parametri di fit. Quindi non solo i nanofili presentano un band gap diretto ma è possibile anche controllarne l'ampiezza a causa della dipendenza di quest'ultimo dal diametro del filo. In linea di principio è

quindi possibile selezionare uno specifico band gap crescendo strutture con un determinato diametro. Questa caratteristica rende i nanofili candidati ideali per applicazioni optoelettroniche. Va da se che resta in ogni caso una grande sfida dal punto di vista della tecnica riuscire a controllare in modo abbastanza preciso ed efficace il band gap da rendere effettivamente utile per questo tipo di applicazioni la nanostruttura. Un modo più semplice per ottenere questo controllo sul band gap è ancora una volta l'utilizzo degli effetti di superficie. E' possibile spaziare tra tutti i valori di gap tra la passivazione  $H$  e la passivazione  $I$  variando il rapporto tra le concentrazioni di  $H$  e dell'alogeno.

Un'altra caratteristica peculiare delle nanostrutture come i nanofili è il verificarsi sotto certe condizioni del confinamento quantistico. Per nanofili con diametro inferiore ai 10 nm questo tipo di comportamento diventa predominante. Il confinamento quantistico può essere descritto mediante il modello di particella in una scatola: la particella viene considerata come intrappolata in una buca di potenziale infinito nella quale può muoversi solo lungo la direzione di confinamento. Gli autostati energetici risultano descritti da [2]

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m^* d^2} \quad (2.4)$$

dove  $m^*$  è la massa effettiva e  $d$  la larghezza della buca. Nel regime di confinamento quantistico gli stati di conduzione sono spostati verso l'alto, più il diametro è piccolo maggiore è lo shift; in ogni caso l'entità dello shift è diversa per ogni punto nello spazio  $k$  delle quantità di moto e dipende dalla massa effettiva. Anche la fisica delle impurezze è diversa per un nanofilo per due motivi: i punti del reticolo non risultano più equivalenti nella direzione del confinamento e nel regime di confinamento quantistico anche gli autostati associati ai difetti sono spostati in energia con conseguenze per l'attivazione del drogante. In un nanofilo solo i siti nella direzione assiale sono equivalenti, il confinamento laterale rompe la simmetria traslazionale. Per questo motivo muovendosi lungo la direzione assiale di un nanofilo si trova un numero infinito di siti equivalenti ma muovendosi nella direzione radiale si trova un numero finito di siti non equivalenti. I difetti sostituzionali in questi siti non equivalenti avranno in generale energie di formazione diverse e diversi livelli di drogaggio. Come è già stato accennato le impurità tendono ad essere segregate sulla superficie, aumentando la resistenza del filo. La sostituzio-

ne vicino alla superficie risulta energeticamente meno costosa, soprattutto in presenza di dangling bonds. Le impurità di drogaggio vengono intrappolate da questi difetti di superficie e siccome il complesso dangling bond-dopante è elettricamente inattivo questo fenomeno riduce anche il numero di portatori a temperatura ambiente. Questa tendenza alla segregazione superficiale delle impurità altera il comportamento del materiale poichè le impurità intrappolate si comportano come livelli profondi elettricamente inattivi che non contribuiscono al bilancio dei portatori a temperatura ambiente e inoltre per nanofili con un diametro inferiore ai 4 nm ci sono sempre abbastanza dangling bonds per catturare tutte le impurità. La differenza in energie di formazione tra siti di sostituzione superficiale e nel centro però diminuisce velocemente all'aumentare del diametro, per questa ragione risulta conveniente aumentare il diametro del filo in quanto diminuisce il rapporto superficie volume e contestualmente viene inibito l'effetto delle trappole superficiali. E' stato stimato che la popolazione di droganti nel core e sulla superficie diventa simile dai 3nm in su. La disattivazione delle impurità di drogaggio può essere anche causata dalla formazione di complessi dopante-dopante. Due impurità vicine possono legarsi tra loro sottraendo gli elettroni debolmente legati al bilancio dei portatori liberi coinvolgendoli nel legame impurità-impurità. A temperatura ambiente il processo di conduzione elettrica è dominato da portatori estrinseci, ovvero quei portatori che sono stati eccitati alla banda di conduzione da un livello di drogaggio localizzato nel gap. Perchè un drogante sia efficace nell'aumentare la conduttività di un semiconduttore è quindi necessario che il nuovo livello che forma si trovi molto vicino (qualche meV) alla banda di conduzione, in modo da fornire portatori estrinseci alla banda stessa. I livelli molto vicini alla banda di conduzione o alla banda di valenza sono detti shallow, al contrario i deep levels (livelli profondi) sono quei livelli localizzati verso il centro del band gap. In regimi quantisticamente confinati lo shift dei livelli coinvolge anche i livelli dovuti alle impurità di drogaggio che però si spostano meno della banda di conduzione, di conseguenza al diminuire del diametro un'impurità che nel materiale in bulk funzionava bene come dopante perde mano a mano la sua efficienza e non sarà più utilizzabile per drogare nanofili estremamente sottili. Dal punto di vista delle proprietà ottiche i nanofili presentano ottime caratteristiche. Metodi e condizioni di crescita anche in questo caso hanno una grande influenza su proprietà come l'intensità di emissione, l'ampiezza dello spettro

o la presenza di componenti con grande lunghezza d'onda derivanti da impurità che emettono radiativamente. Tutti questi parametri possono essere controllati durante la crescita, la presenza di livelli profondi ad esempio può essere minimizzata ottimizzando le condizioni di crescita per quasi tutti i materiali[5]. L'alta qualità ottica di queste strutture, cresciute con metodi relativamente poco costosi, è dovuta ad una forte emissione da parte di stati di eccitone. L'assorbimento e l'emissione risultano essere prevalentemente polarizzati lungo l'asse del filo. Eccitando un nanofilo con un laser si osserva l'emissione solo nella zona di eccitazione del laser e agli estremi, ciò dimostra che i nanofili possono essere utilizzati come guide ottiche molto efficienti. La grande differenza dielettrica tra il nanofilo e l'ambiente circostante porta a un confinamento dei fotoni nei nanofili con diametri inferiori alla lunghezza d'onda della luce e in questo modo la luce può essere guidata per grandi distanze con pochissime perdite. L'emissione dal corpo del filo risulta uniforme, al contrario l'emissione agli estremi risulta periodicamente modulata in intensità; essi agiscono come specchi parzialmente riflettenti in grado di creare onde ottiche stazionarie nel nanofilo. Questo tipo di comportamento permette l'utilizzo di queste nanostrutture come laser. Studi dettagliati di singoli nanofili di *CdS* al variare della temperatura hanno mostrato che tra i 4.2 K e i 70 K il comportamento laser è dovuto ad un fenomeno altamente efficiente di scattering eccitone-eccitone mentre a temperature più elevate il meccanismo è dovuto ad uno scattering eccitone-fonone ottico[5]. La dipendenza meno marcata del lasing basato sugli eccitoni potrebbe essere dovuto al forte confinamento fotonico che porta ad una sovrapposizione dei modi ottici con i portatori pompati otticamente, una caratteristica auspicabile per un qualsiasi laser a semiconduttore.

## 2.2 Tecniche di crescita

Di seguito vengono accennati i principali metodi di crescita. La lista non è, ovviamente, esaustiva.

### 2.2.1 VLS

Il meccanismo VLS (vapore-liquido-solido) fu proposto per la prima volta negli anni '60 da R.S. Wagner e W.C. Ellis. Questo metodo è il più conosciuto ed usato per la produzione di nanofili[6]. Esso consiste nel depositare

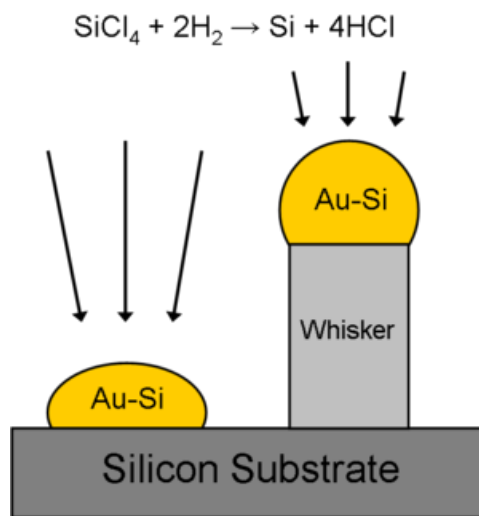


Figura 2.1: *Schema del meccanismo di crescita vapore-liquido solido*

dell'oro su un substrato di silicio e portarlo ad una temperatura superiore alla temperatura dell'eutettico relativa al sistema metallo-s.c. (circa 363 °C) oltre la quale si formano piccole gocce di lega oro-silicio sul substrato. Il substrato così trattato viene esposto ad un precursore di silicio in fase gassosa, ad esempio  $\text{SiCl}_4$  o  $\text{SiH}_4$ . Quando la fase gassosa entra in contatto con la goccia Au-Si il silicio contenuto nel precursore viene incorporato nella goccia. La fase gassosa continua a fornire silicio alla fase liquida fin quando la goccia non è satura di silicio e si forma un precipitato all'interfaccia liquido/solido. Il persistere di questo processo genera un sottile filo di silicio con una goccia di lega Au-Si che lo sovrasta.

L'orientazione cristallografica del nanofilo durante la crescita è tale da minimizzare l'energia libera totale; si tratta di un processo termodinamico. Questo metodo presenta almeno due vantaggi: è possibile modificare la composizione del filo durante la crescita ed è possibile ottenere una grande varietà di diametri. Fornendo precursori droganti si ottengono fili drogati con precisi profili assiali.

Uno dei problemi principali del metodo VLS è che la direzione di crescita tende a variare durante il processo, questo inconveniente è facilmente risolvibile tramite l'utilizzo di un template come AAO (anodic aluminium oxide).



### 2.2.2 MBE

I nanofili cresciuti mediante il metodo MBE (molecular beam epitaxy) sono ottenuti riscaldando un solido di silicio estremamente puro fino al punto in cui il Si inizia ad evaporare. Si punta quindi un fascio direzionale di Si gassoso sul blocco, in questo modo gli atomi vengono assorbiti e cristallizzano sulla superficie. Il processo avviene in alto vuoto per evitare contaminazioni.

Mediante MBE è possibile controllare con precisione la concentrazione dei fili variando le sorgenti di evaporazione. Il diametro dei nanofili ottenuti non può però essere inferiore ai 40 nm, inoltre la velocità di crescita si aggira intorno a qualche nanometro per minuto.

### 2.2.3 Laser ablation

Un bersaglio di silicio misto ad un catalizzatore viene colpito da un fascio laser. Il bersaglio è mantenuta ad alte temperature dentro una fornace tubolare ed è immerso in un gas inerte. Il materiale ablato dal laser si raffredda al contatto con le molecole del gas e gli atomi condensano in piccole gocce con la stessa composizione del bersaglio. Queste gocce contengono sia il silicio che il materiale catalizzatore. Come nel caso del VLS non appena la goccia diventa super satura di Si inizia la crescita del nanofilo che continua fino a quando le nanoparticelle del catalizzatore rimangono liquide. I vantaggi sono molteplici: è possibile ottenere grandi quantità di fili ultrasottili con rapporti superficie/volume molto alti, non è necessario un substrato, la composizione dei nanofili può essere modificata cambiando il bersaglio, la velocità di crescita è dell'ordine del micrometro per minuto e grazie alle temperature molto alte possono essere impiegati catalizzatori che presentano temperature di eutettico molto elevate come ad esempio il ferro.

## 2.3 Applicazioni

Strutture le cui caratteristiche sono così facilmente controllabili offrono la possibilità di essere utilizzate in molte applicazioni. Nanofili semiconduttori possono essere utilizzati in svariati campi anche estremamente diversi tra loro. A seconda delle necessità determinate proprietà, effetti o comportamenti di questi device possono essere utilizzate per moltissimi scopi, in alcuni casi addirittura caratteristiche generalmente considerate negative e non desidera-

bili si rivelano fondamentali per una determinata applicazione. Le possibilità per questi devices sembrano essere infinite.

L'impiego più ovvio e naturale è ovviamente nel campo della microelettronica: nanostrutture di questo genere possono ridurre considerevolmente lo spazio occupato da diodi e transistor e permettono ad esempio di posizionare un maggior numero di transistor su un singolo microprocessore aumentando considerevolmente la velocità del computer. Grazie al controllo esercitato sulla crescita dei nanofili è possibile ad esempio variare la tipologia di drogaggio di un nanofilo durante la crescita stessa ottenendo giunzioni p-n delle dimensioni del nanofilo. Questo tipo di nanostruttura potrebbe diventare un utile strumento anche in campo biomedico migliorando le prestazioni e diminuendo considerevolmente le dimensioni di biosensori e nanogeneratori. Ciò che rende i nanofili ottimi candidati in questo campo è la sensibilità superficiale dovuta al grande rapporto superficie-volume; le dimensioni confrontabili con le specie che si intende sondare inoltre permettono di raccogliere i segnali elettrici e trasferirli per la lettura e la registrazione a strumenti tradizionali. Alla base di queste tecnologie si trova la configurazione dei nanofili in Field Effect Transistors. In questa configurazione un cambio nel campo o nel potenziale sulla superficie del FET di nanofili genera una variazione nella conduttività del device [7]. Quando una specie chimica o biologica polare o carica entra in contatto con il nanofilo questo equivale ad applicare un bias tramite un elettrodo di gate, modificando di conseguenza la conduttività del device. E' possibile applicare al filo recettori per particolari specie ottenendo un device in grado di fornire informazioni in tempo reale e di mostrare il processo di ricezione esattamente mentre avviene collegando un computer al device e monitorandone la conduttanza. Sono stati addirittura ottenuti dispositivi in grado di segnalare la presenza di una particolare sequenza di DNA o di un singolo virus [7]. I FET di nanofili sono quindi sensori ultrasensibili in grado di rilevare un ampio spettro di gas, sostanze chimiche e specie biomediche in settori sia commerciali che di ricerca [3]. Sempre in campo biomedico l'utilizzo della piezoelettricità di nanofili di wurtzite ha permesso di creare nanogeneratori in grado di auto alimentarsi mediante onde acustiche e meccaniche o per esempio grazie al flusso sanguigno [8]. La mancanza di simmetria centrale nella struttura cristallina di questi nanofili causa un effetto piezoelettrico che consiste nella conversione di uno stress meccanico in voltaggio elettrico e viceversa a causa dello spostamento relativo di cationi

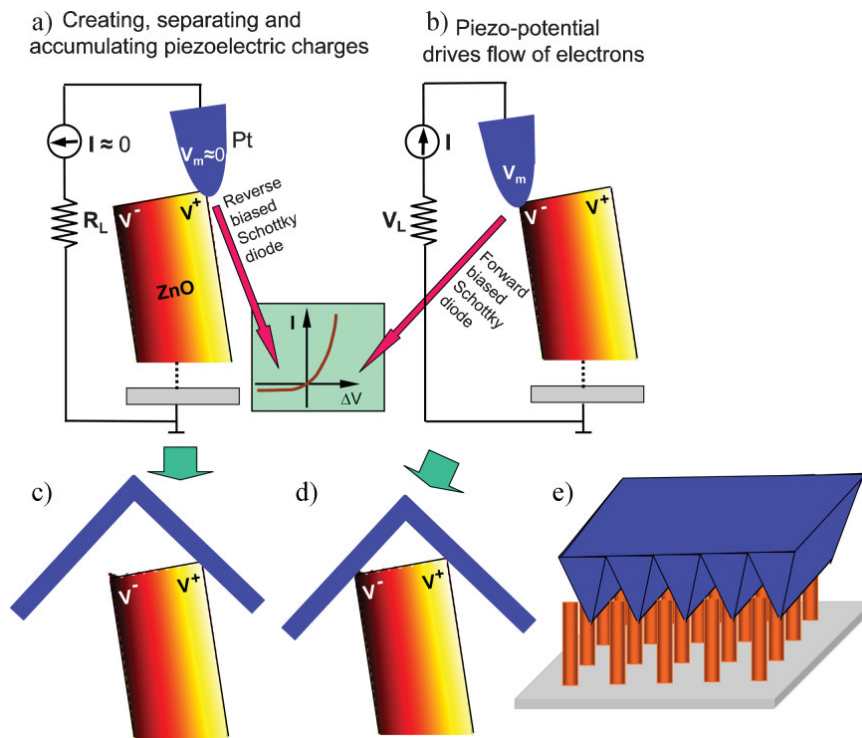


Figura 2.2: Esempio di nanogeneratore alimentato tramite onde acustiche o meccaniche

e anioni nel cristallo. A differenza delle superfici polari, che sono un effetto di superficie, la piezoelettricità è un effetto di volume. Un nanogeneratore piezoelettrico alimentato ad onde meccaniche ad esempio è costituito da un elettrodo dentato in contatto con uno strato di nanofili. Quando le punte passano sui nanofili piegandoli delle cariche libere si accumulano a causa dell'effetto piezoelettrico sulle punte di questi ma non possono passare la barriera perchè il contatto Schottky tra nanofilo ed elettrodo è polarizzato inversamente. Le cariche accumulano nel sito fino a quando l'elettrodo passa alla superficie del filo a potenziale positivo, a questo punto il diodo è polarizzato direttamente e la carica fluisce liberamente. Trattandosi di nanofili collegati in parallelo la corrente è la somma delle correnti nei nanofili che contribuiscono attivamente al processo ma, per lo stesso motivo, la differenza di potenziale nel nanogeneratore è determinata da un solo nanofilo. Sia la corrente che il voltaggio risultano essere alti per questo tipo di nanogeneratore con valori rispettivamente di circa 500nA e 10mV[8].

I nanogeneratori trovano moltissime applicazioni biomedico-sanitarie ma

non solo, grazie alla possibilità di sfruttare l'ambiente in cui si trovano per alimentarsi. Nel caso di dispositivi medici la possibilità di trarre energia dall'ambiente consente di ridurre molto le dimensioni del device altamente dipendenti dalle dimensioni della batteria. In più un dispositivo auto-alimentante idealmente non dovrebbe necessitare di alcuna manutenzione. Film sottili di nanofili semiconduttori allineati mediante tecniche di self assembly (ad esempio electric-field directed o fluidic flow directed [1]) sono usati per produrre thin-film transistors con canali di conduzione formati da nanofili paralleli. Le cariche sono trasportate dal source al drain attraverso un singolo cristallo garantendo un'alta mobilità dei portatori. Questi dispositivi possono essere assemblati su diversi tipi di materiali come polimeri e vetro fornendo un nuovo approccio all'elettronica flessibile (schermi flessibili o usa e getta ad esempio)[3].

## Capitolo 3

# Studio di livelli profondi e Deep Level Transient Spectroscopy

Lo studio di livelli profondi in strutture a bassa dimensionalità è necessario per conoscere e prevedere il comportamento e le principali caratteristiche di questi sistemi. Le tecniche di crescita e i trattamenti a cui sono sottoposti ad esempio i nanofili potrebbero introdurre difetti spesso non desiderabili. Per questo motivo è necessario un confronto dei livelli presenti nel materiale prima e dopo il trattamento al fine di comprendere se questo introduce nuovi difetti. Nello specifico, in questo lavoro, sono stati analizzati substrati vergini e trattati per la crescita di nanofili di silicio. Questi nanofili sono ottenuti mediante un trattamento di etching al plasma noto come Bosch etching. Questo tipo di processo impiega un plasma al fluoro per corrodere in modo selettivo (utilizzando delle maschere per preservare determinate zone) il substrato vergine, combinato con un composto di fluoro e carbonio sotto forma di plasma per favorire una passivazione delle pareti e una migliore selettività delle aree mascherate.

Un processo di etching completo è composto da numerosi cicli di deposizione ed etching i quali portano alla formazione di profondi profili verticali. I precursori gassosi ( $SF_6$ ) passano allo stato di plasma altamente denso prima di raggiungere il wafer di silicio e rilasciare il fluoro. La passivazione invece è ottenuta con il precursore gassoso  $C_4F_8$  che allo stato di plasma produce  $CF_2$ , il quale si deposita sotto forma di polimero sul materiale preservandolo. Si ottiene così un array di nanofili verticali comunemente chiamato silicon grass. I singoli nanofili presentano una struttura a losanghe, ogni losanga

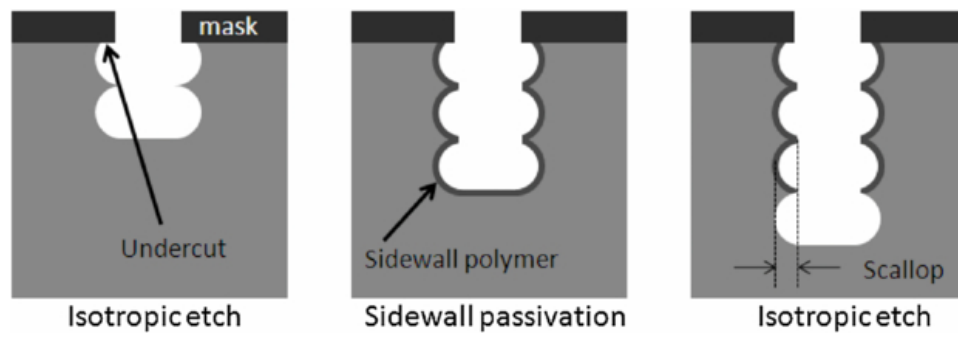


Figura 3.1: *Fasi successive nel metodo di crescita mediante Bosch etching*

corrisponde ad un singolo step deposizione-etching.

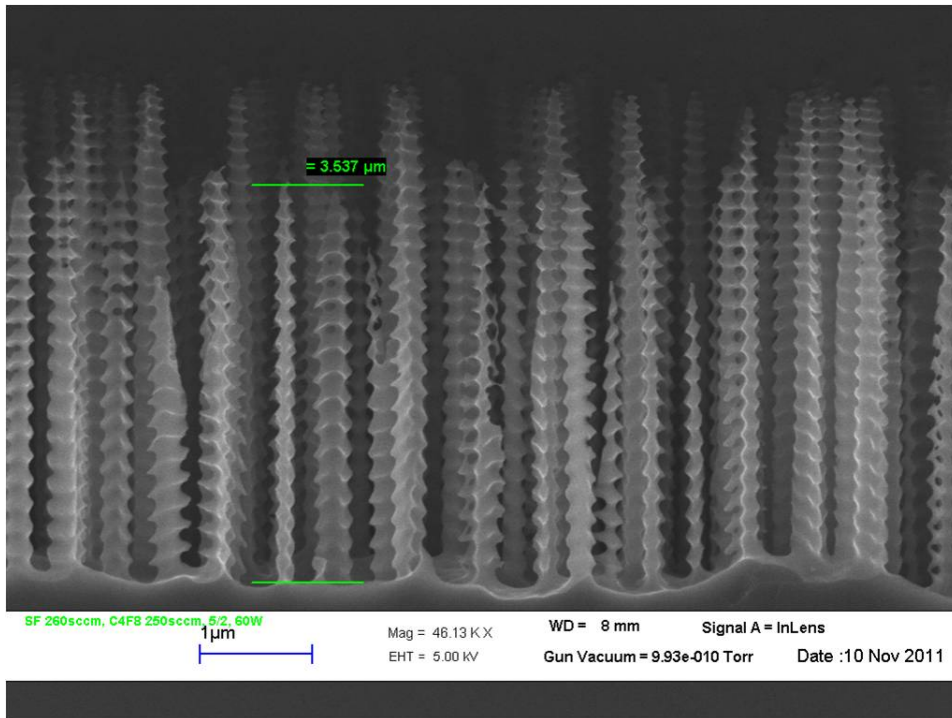


Figura 3.2: *Nanofili ottenuti mediante Bosch plasma etching*

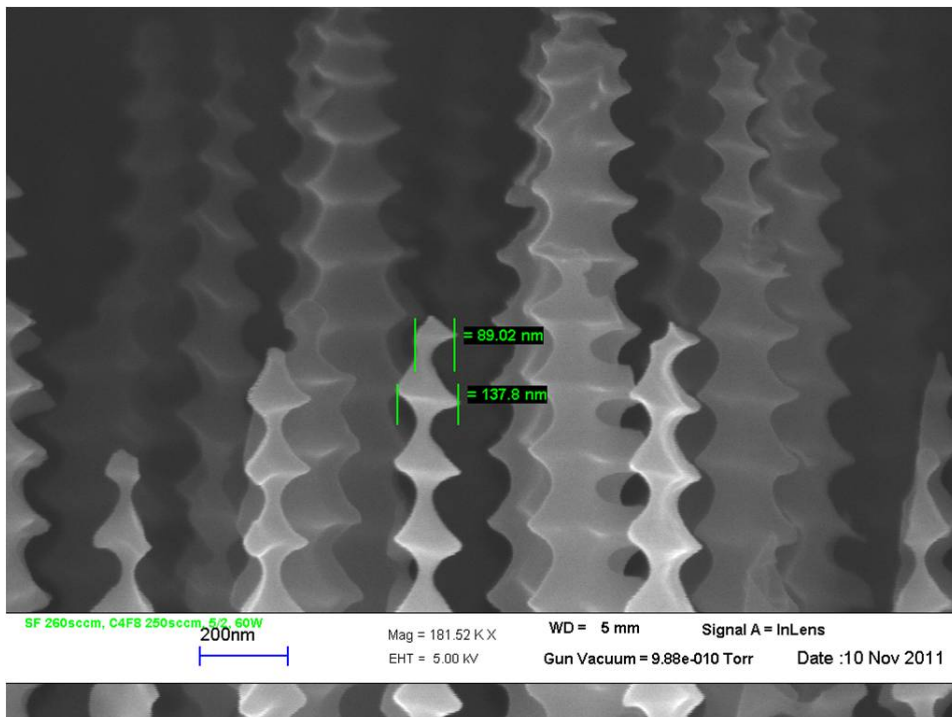


Figura 3.3: *Particolare di nanofili ottenuti mediante Bosch plasma etching*

Le misure effettuate in laboratorio consistono quindi nell'analisi dei livelli nel substrato dal quale sono ottenuti questi nanofili cresciuti con un plasma etch al CNR. Sono stati esaminati due tipi diversi di campione: il substrato di silicio di tipo p vergine che non ha subito nessun tipo di trattamento e il substrato di silicio di tipo p che ha subito lo stesso trattamento dei nanofili ma sul quale questi non si sono sviluppati. In questo modo è stato possibile confrontare i livelli nei due casi e distinguere quali difetti sono dovuti al metodo di crescita. Su questi due tipi di campione sono stati effettuati tre diverse misurazioni: misure di tensione-corrente, misure di capacità-tensione e misure di DLTS (deep level transient spectroscopy). Per effettuare questi tre tipi di misura è stato necessario depositare uno strato metallico sul campione per ottenere un diodo Schottky. Il resto di questo capitolo è dedicato ad alcuni aspetti teorici fondamentali per la comprensione del tipo di misure che sono state effettuate.

### 3.1 Barriera Schottky e capacità della regione svuotata

La caratteristica fondamentale di un contatto metallo-s.c. è la sua altezza di barriera  $\phi_b$  definita come la differenza tra il livello della banda di conduzione  $E_C$  all'interfaccia e il livello di Fermi  $E_F$ [9]. Secondo il modello Schottky il diagramma a bande dell'energia è costruito in riferimento al livello di vuoto (definito come l'energia a riposo di un elettrone fuori dal materiale) utilizzando le proprietà work function ( $\phi_m$ ) del metallo e l'affinità elettronica del semiconduttore ( $\chi_s$ ) definite rispettivamente come l'energia necessaria per rimuovere un elettrone dal livello di Fermi del metallo e dal limite della banda di conduzione misurate rispetto al livello di vuoto. Tutte queste proprietà sono considerate costanti fino all'interfaccia. All'equilibrio termico il livello di Fermi per il semiconduttore deve coincidere con il livello di Fermi per il metallo, questo porta le bande del s.c. a piegarsi all'interfaccia a causa principalmente della differenza tra  $\phi_m$  e  $\chi_s$  (band bending). L'altezza della barriera risulta

$$\phi_b = \phi_m - \chi_s \quad (3.1)$$

Per una barriera Schottky è necessario che  $\phi_m$  sia maggiore di  $\chi_s$  altrimenti la banda si piega in senso opposto. Allontanandosi dall'interfaccia i livelli



tornano a coincidere con i normali livelli di bulk. Il band bending generato si esclude elettroni liberi dal semiconduttore nelle vicinanze dell'interfaccia lasciando una distribuzione di cariche positive e fisse, si crea quindi una depletion region che si estende fino al punto in cui la banda torna ad essere piatta ( $x_d$ ) e il campo elettrico è nullo. Nel metallo, fino a una distanza  $x_m$  dall'interfaccia, si accumulano elettroni. Poichè la concentrazione elettronica nel metallo è molto maggiore della densità di drogaggio nel s.c.  $x_d \gg x_m$  e la differenza di potenziale nel metallo nella zona del contatto ( $V_m$ ) è trascurabile rispetto a quella nel s.c. ( $V_s$ ). Il band bending totale a zero bias (o built-in voltage) può essere scritto come

$$eV_b \approx eV_s = \phi_m - \chi_s - (E_C - E_F) \quad (3.2)$$

che equivale a dire

$$eV_b = \phi_b - (E_C - E_F) \quad (3.3)$$

In un s.c. di tipo n non degenerare in equilibrio termico la densità di portatori liberi è data dalla statistica di Boltzmann per  $(E_C - E_F) > 3kT$ :

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \quad (3.4)$$

Nel caso di una barriera Schottky vale l'equazione

$$V = \frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \int_0^{x_d} x\rho(x) dx \quad (3.5)$$

e in un materiale di tipo n drogato uniformemente  $\rho = eN_d$  quindi la larghezza della depletion region è

$$x_d = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0 V}{eN_d}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.6)$$

Generalmente il band bending  $V$  è la somma del built-in voltage  $V_b$  e del bias  $V_a$

$$V = V_a + V_b \quad (3.7)$$

Una polarizzazione inversa ( $V_f$ ) è opposta a  $V_b$  e riduce il band bending complessivo:  $V = V_b - V_f$ . Per polarizzare inversamente una barriera Schottky su un materiale di tipo n è necessario collegare il terminale positivo dell'alimen-

tatore al semiconduttore. Consideriamo ora il comportamento capacitivo di una barriera Schottky. Quando si aumenta la polarizzazione inversa della giunzione di un piccolo incremento  $\Delta V$  la regione di svuotamento aumenta e di conseguenza aumenta il numero di cariche fisse per unità di superficie  $\Delta Q$ , possiamo quindi definire una capacità per piccoli segnali associata alla regione di svuotamento come

$$C = A \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta V} \right) = A \frac{dQ}{dV} \quad (3.8)$$

Dove  $A$  è l'area del diodo. Poichè  $V = V_a + V_b$  segue che  $dV = dV_a + dV_b$ , se  $V_b$  è indipendente dalla differenza di potenziale applicata allora  $C$  può essere misurata in funzione del bias applicato  $dV_a$ . Al fine di calcolare la carica totale  $Q$  accumulata nella depletion region in funzione del band bending totale si integra l'equazione di Poisson per trovare il campo elettrico  $\mathcal{E}$ , e si applica quindi al campo elettrico il teorema di Gauss per ottenere  $Q(V)$ . In questo modo, applicando il teorema di Gauss alla regione svuotata è possibile ottenere la carica spaziale totale  $Q$

$$\frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \int \rho dv = \oint \mathcal{E} dS \quad (3.9)$$

(dove  $dv$  è l'elemento di volume e  $dS$  è un elemento di superficie ) ottenendo

$$\frac{1}{\epsilon\epsilon_0} QA = -\mathcal{E}_s A \quad (3.10)$$

dove  $\mathcal{E}_s$  è il campo di superficie attraverso il piano in  $x = 0$ , il campo nella regione  $x > x_d$  è nullo e si suppone non ci sia nessun campo ai margini della depletion region. L'equazione (3.10) quindi da

$$Q = (2\epsilon\epsilon_0 e N_d)^{\frac{1}{2}} \left\{ V - \frac{kT}{e} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.11)$$

e derivando rispetto a  $V$  tramite (3.8) si ottiene la capacità

$$C = A \left( \frac{\epsilon\epsilon_0 e N_d}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ V - \frac{kT}{e} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \right] \right\}^{-\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \right\} \quad (3.12)$$

Si tratta di un'espressione esatta della capacità in funzione della differenza di potenziale ai capi della zona di svuotamento per un materiale uniformemente

drogato. Questa equazione può essere semplificata se si considera che a temperatura ambiente  $(kT/e) \ll V$

$$C = A \left( \frac{\epsilon \epsilon_0 e N_d}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( V - \frac{kT}{e} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

Il grafico di  $C^{-2}$  in funzione del reverse bias  $V_r$  in un materiale uniforme è una retta la cui pendenza è proporzionale a  $N_d^{-1}$ . Integrando il campo elettrico mediante

$$\mathcal{E}^2(x) = \frac{2eN_d}{\epsilon \epsilon_0} \left\{ -\psi(x) \right\} \quad (3.14)$$

(valida se  $-\psi(x) \gg \frac{kT}{e}$  in tutta la regione di svuotamento) è possibile ottenere l'andamento di  $\psi(x)$ . L'assunzione fatta per l'eq. (3.14) comporta che  $n(x)$  si azzeri in  $x = x_d$  e rimane circa zero in tutta la zona di svuotamento e quindi  $\rho(x) = eN_d$  per  $0 < x < x_d$ . L'errore introdotto nella densità di carica spaziale è piccolo seppure la forma di  $\rho(x)$  e  $\psi(x)$  ai margini della zona di svuotamento è solo approssimata. Integrando la (3.14) si ottiene

$$-\psi(x) = \frac{eN_d}{2\epsilon \epsilon_0} (x_d - x)^2 \quad (3.15)$$

ponendo  $-\psi(x) = V$  per  $x = 0$  si ottiene il band bending totale

$$V = \frac{eN_d}{2\epsilon \epsilon_0} x_d^2 \quad (3.16)$$

combinando questa equazione con la (3.13) e assumendo  $V \gg kT/e$  si ottiene il risultato approssimato

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{x_d} \quad (3.17)$$

Questa equazione coincide esattamente con quella per la capacità di un condensatore a facce piane e parallele di area  $A$  riempito da un dielettrico con permeabilità  $\epsilon$  e poste ad una distanza  $x_d$ . La zona di svuotamento si comporta quindi come un condensatore a facce piane parallele. Questo risultato è sorprendente in quanto nella zona di svuotamento, a differenza di un normale dielettrico, è presente una distribuzione di cariche e quindi il campo elettrico non è uniforme ma aumenta linearmente allontanandosi dai margini

della zona di svuotamento come si osserva derivando rispetto a  $x$  la (3.15)

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{d\psi}{dx} = -\frac{eN_d}{\epsilon\epsilon_0}(x_d - x) \quad (3.18)$$

### 3.2 Stati superficiali e deposizione di barriere metalliche

La configurazione del cristallo nelle zone superficiali risulta differente rispetto a quella nel bulk in quanto gli atomi superficiali non hanno atomi contigui appartenenti al reticolo, in questo caso la loro posizione di equilibrio risulta diversa da quella del cristallo perfetto e si possono verificare due situazioni. Nel caso in cui la superficie presenta la stessa simmetria del bulk in un piano parallelo alla superficie stessa ma la spaziatura è diversa da quella nel bulk nella direzione perpendicolare si parla di *relaxed surface*. Nel caso in cui la simmetria risulta diversa da quella del bulk la superficie viene definita *reconstructed surface*. Possono anche essere presenti stati superficiali per i quali le funzioni d'onda corrispondono a valori immaginari del vettore  $k$  che decadono esponenzialmente con la distanza dalla superficie entrando nel bulk, questi stati sono detti *surface states*. Quando sulla superficie di un s.c. viene depositata una barriera Schottky è necessario considerare alcuni fenomeni che si verificano a causa del contatto tra metallo e s.c.: è possibile che alcuni atomi del metallo diffondano nel s.c. oppure che avvengano reazioni chimiche tra il metallo e l'ossido che generalmente si forma con la saturazione dei *dangling bonds* del s.c.; inoltre il calcolo del valore della *work function* potrebbe essere affetto da un'incertezza. Quando il metallo e il semiconduttore vengono a contatto possono formarsi i cosiddetti *metal induced gap states*, la funzione d'onda di un elettrone nel metallo che presenta energie situate nel *band-gap* del semiconduttore entra come onda evanescente smorzata nel semiconduttore stesso generando un livello all'interno del *gap* di energia proibita. E' necessario considerare tutti questi fenomeni per una corretta interpretazione del comportamento della barriera. Le evidenze sperimentali ottenute da numerosi studi sull'argomento forniscono informazioni importanti per la scelta del metallo da utilizzare per ottenere la barriera e

sulle procedure in grado di migliorare le caratteristiche della barriera stessa. Dai numerosi studi effettuati emergono le seguenti proprietà:

- Effettuare un wet chemical etching non abbassa la barriera nel caso di Au e Ni
- Al contrario l'etching diminuisce l'altezza di barriera per Cu, Ag e Al
- Nel caso di Au e Ag la contaminazione interfacciale riduce l'adesione tra metallo e s.c.
- Metalli con una work function alta danno barriere alte
- Metalli con una work function bassa danno barriere basse
- L'altezza di barriera nel caso di Au presenta una dipendenza dalla temperatura quasi identica a quella del band gap e risulta quindi una funzione decrescente della temperatura
- Le barriere diventano meno efficaci con il passare del tempo (invecchiamento della barriera)[10]
- La passivazione superficiale prodotta da un wet chemical etching può essere utilizzata per aumentare considerevolmente l'altezza di barriere Schottky su silicio di tipo p [11]
- Il wet etching introduce difetti donatori in silicio di tipo p [11]

E' necessario quindi considerare con attenzione quale tipo di barriera può fornire prestazioni migliori a seconda delle condizioni in cui si opera e dei materiali su cui si lavora. Nel caso di silicio di tipo p trattato con un plasma etching non è stato possibile depositare una barriera di *Au* che avesse proprietà raddrizzanti sufficienti per effettuare le misure, è stato quindi necessario depositare su questi campioni barriere di *Al*.

### 3.3 Caratteristiche capacità-tensione

Misure di capacità del diodo Schottky in funzione della differenza di potenziale applicata forniscono informazioni sulla concentrazione di drogaggio del semiconduttore e sull'altezza di barriera. Questo tipo di misura è soggetta ad alcune limitazioni. Queste sono dovute in primo luogo alle proprietà del

diodo in analisi (ad esempio correnti parassite, resistenze in parallelo o livelli profondi). La misura può essere affetta da questo tipo di fenomeni ed è quindi necessario analizzare con attenzione i dati ottenuti per ricavarne informazioni corrette.

### 3.4 Misure di spettroscopia a giunzione (Deep Level Transient Spectroscopy, DLTS)

La tecnica del DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) per sondare lo spettro delle trappole nei semiconduttori fu proposta per la prima volta da D. V. Lang nel 1974 [12]. Si tratta di un metodo basato sui transienti capacitivi dovuti alla presenza di trappole nella zona svuotata di un diodo Shottky. La giunzione risponde ad un bias impulsivo con un transiente capacitivo, attraverso tale transiente è possibile analizzare i livelli profondi dovuti a trappole e impurità presenti nel campione.

Una trappola di elettroni è una trappola che tende ad essere vuota di elettroni e che quindi tende a catturarli. Una trappola di lacune è invece una trappola che tende ad essere piena di elettroni e quindi capace di far ricombinare un elettrone catturato con una lacuna (e quindi di catturare una lacuna). Indichiamo con  $c_1$  ed  $e_1$  rispettivamente la frequenza di cattura ed emissione termica dei portatori minoritari. Le stesse quantità relative ai portatori maggioritari le indichiamo invece con  $c_2$  ed  $e_2$ . All'equilibrio il diodo è polarizzato inversamente e le trappole osservabili si trovano nella depletion region. Le frequenze di cattura sono zero e l'occupazione dei livelli è determinata esclusivamente da  $e_1$  ed  $e_2$ .

L'occupazione dei livelli all'equilibrio per gli elettroni è:

$$\bar{n}_1 = \left[ \frac{e_2}{(e_1 + e_2)} \right] N \quad (3.19)$$

Dove  $N$  è la concentrazione della trappola.

Di conseguenza una trappola di elettroni deve avere  $e_1 \gg e_2$  e una trappola di lacune deve avere  $e_2 \gg e_1$ . Le frequenze di emissione termica sono proporzionali a un fattore di Boltzmann e quindi dipendono esponenzialmente dalla differenza di energia tra il livello della trappola e la banda di conduzione per l'emissione di elettroni e dalla differenza di energia tra il livello della trappola e la banda di valenza per l'emissione di lacune. Per questo motivo

le trappole elettroniche tendono a collocarsi nella parte superiore del gap e le trappole per le lacune nella parte inferiore. Un impulso di bias introduce portatori e quindi modifica il livello di occupazione elettronica (3.19). Contestualmente al riassetarsi della popolazione all'equilibrio la capacità torna al suo valore iniziale. Il segno della variazione di capacità dipende dal riempimento o dallo svuotamento della trappola da parte dell'impulso di bias. Un aumento di portatori minoritari intrappolati causa un aumento della capacità. Il transiente capacitivo dovuto ad una trappola per portatori minoritari è sempre positivo ed è indotto solo da portatori minoritari iniettati. Il transiente dovuto a trappole di portatori maggioritari è sempre negativo e indotto solo da portatori maggioritari. Ci sono due tipi principali di bias: un impulso che inietta portatori minoritari polarizzando direttamente il diodo (impulso di iniezione) e un impulso che riduce momentaneamente la polarizzazione inversa e introduce solo portatori maggioritari (impulso di portatori maggioritari). L'occupazione elettronica durante un impulso di bias è

$$\bar{n}_1 = \left[ \frac{c_1}{(c_1 + c_2)} \right] N \quad (3.20)$$

Dove  $c_1$  è la frequenza di cattura dei portatori minoritari, proporzionale alla concentrazione di portatori minoritari iniettati e  $c_2$  è la frequenza di ricombinazione dei portatori maggioritari, proporzionale alla concentrazione di portatori maggioritari. Durante l'impulso di bias le frequenze di emissione termica sono trascurabili rispetto alle frequenze di cattura. Un impulso di iniezione che introduce un numero di portatori minoritari abbastanza alto da ottenere  $c_1 \gg c_2$  e interrompere il processo di svuotamento delle trappole può riempirle completamente con portatori minoritari. Un tale impulso è chiamato impulso di iniezione saturante. Un un impulso di portatori maggioritari invece introduce solo portatori maggioritari e quindi tende a svuotare le trappole dei minoritari.

La concentrazione di una trappola può essere ottenuta direttamente dalla variazione di capacità corrispondente al riempimento completo della trappola con un impulso di iniezione saturante (caso di trappole di portatori minoritari) o all'impulso di portatori maggioritari più grande possibile (per trappole di portatori maggioritari). La concentrazione di una trappola è data da

$$N = 2 \left[ \frac{\Delta C}{C} \right] (N_A - N_D) \quad (3.21)$$

Dove  $\Delta C$  è la variazione di capacità a  $t = 0$  dovuta ad un impulso di iniezione saturante,  $C$  è la capacità del diodo in reverse bias all'equilibrio e  $N_A - N_D$  è la concentrazione netta degli accettori. In una misura di DLTS si osservano quindi le variazioni capacitive generate da impulsi di bias in funzione della temperatura, nel nostro caso i campioni sono stati osservati in un range tra gli 80 e i 300 gradi Kelvin. La procedura è la seguente: il campione viene collegato all'apparato sperimentale e portato a 80K con dell'azoto liquido. Quando la temperatura si è stabilizzata è possibile iniziare la raccolta dati. La temperatura viene fatta salire linearmente dal software mediante una resistenza. Quattro correlatori registrano il transiente capacitivo a intervalli di tempo diversi (initial delay). La caratteristica fondamentale del DLTS è la possibilità di selezionare un intervallo di valori per la frequenza di emissione e fare in modo che l'apparato risponda solo a transienti con costante temporale inclusa in questo intervallo. In questo modo se la frequenza di emissione di una trappola varia al variare della temperatura lo strumento mostrerà un picco in risposta alla temperatura in cui la frequenza di emissione della trappola si trova nell'intervallo selezionato. Ogni correlatore registra un punto  $(t, C)$  del transiente. I dati in uscita dai correlatori vengono utilizzati per un plot di  $\Delta C$  su  $T$  (nel nostro caso utilizzando quattro correlatori il plot comprende quattro curve diverse per ogni  $\Delta t = t_n - t_{n-1}$ ). Il  $\Delta C$  presenta un massimo al variare della temperatura quando  $\tau$ , l'inverso della costante del transiente, è dell'ordine di  $t_n - t_{n-1}$ . In questo modo i valori di  $t_n$  e  $t_{n-1}$  determinano l'intervallo temporale del DLTS. Ricaviamo quindi la relazione che lega  $\tau_{max}$  e  $t_n$  e  $t_{n-1}$ . Definiamo il segnale in uscita dal DLTS  $S(T)$  come

$$S(T) = [\exp(\frac{-t_{n-1}}{\tau})] - [\exp(\frac{-t_n}{\tau})] \quad (3.22)$$

Dove  $\tau = \frac{1}{e}$ , e  $\tau$  è legato alla temperatura da

$$e_1 = (\sigma_1 \langle v_1 \rangle N_{D1} / g_1) \exp(\frac{-\Delta E}{kT}) \quad (3.23)$$

L'equazione (3.22) può essere riscritta come

$$S(T) = \exp(\frac{-t_{n-1}}{\tau}) [1 - \exp(\frac{-\Delta t}{\tau})] \quad (3.24)$$



Dove  $\Delta t = t_n - t_{n-1}$ . Derivando (3.24) rispetto a  $\tau$  e ponendo il risultato uguale a zero si ottiene

$$\tau_{max} = (t_{n-1} - t_n) \left[ \ln \left( \frac{t_{n-1}}{t_n} \right) \right]^{-1} \quad (3.25)$$

Quindi, la frequenza di emissione corrispondente al massimo del picco di una trappola osservato in un DLTS è una quantità ben definita e può essere usata con la temperatura corrispondente al massimo per costruire un grafico semilogaritmico dell'energia di attivazione (tenendo in conto l'eventuale dipendenza dal tempo dei prefattori dell'esponenziale nell'eq. (3.23)). Si misura la temperatura al massimo del segnale DLTS e si calcola  $\tau_{max}$  dall'eq. (3.25) ottenendo un punto della curva  $\log e_1$  o  $\log e_2$ -vs- $1000/T$ . Altri punti possono essere ottenuti da altre misure con initial delay diversi e quindi nuovi valori di  $\tau_{max}$  e nuove posizioni dei picchi. Un grafico di questo tipo è comunemente chiamato Arrhenius plot. E' inoltre possibile risalire alla concentrazione delle trappole calcolando  $\Delta C(0)$  attraverso le (3.24), (3.25) e sostituendolo in (3.21). E' importante tenere presente che le (3.22), (3.24) e (3.25) sono valide solo nel caso di transienti esponenziali. Il caso non esponenziale, il quale si può verificare ad esempio per shallow traps deve essere analizzato con maggiore attenzione. L'intera procedura è quasi indipendente dalla velocità con cui varia la temperatura, per questo motivo un buon metodo per verificare che la temperatura ottenuta è quella corretta e che la forma del segnale non ha subito distorsioni è quello di controllare la riproducibilità della curva ovvero verificare che mantenendo gli stessi initial delay la curva ottenuta riscaldando il campione da 80 a 300K è la stessa ottenuta raffreddando il campione da 300 a 80K. Effettuando una misura DLTS si ottiene un grafico del segnale DLTS  $S(T)$  in funzione della temperatura, dal quale è subito possibile capire se sono presenti trappole. Dal segno del picco si può riconoscere una trappola di portatori maggioritari o minoritari e l'altezza del picco fornisce informazioni sulla concentrazione della trappola. La posizione del picco è determinata dalle proprietà di emissione termica della trappola. Con i dati ottenuti si può inoltre tracciare un Arrhenius plot della trappola e risalire all'energia di attivazione della stessa. Regolando i parametri in gioco nella misura è possibile analizzare tipologie specifiche di trappole e sezioni particolari del transiente. L'impulso di bias ad esempio può essere utilizzato come discriminante per ignorare i segnali di trappole lente e potenzialmente me-

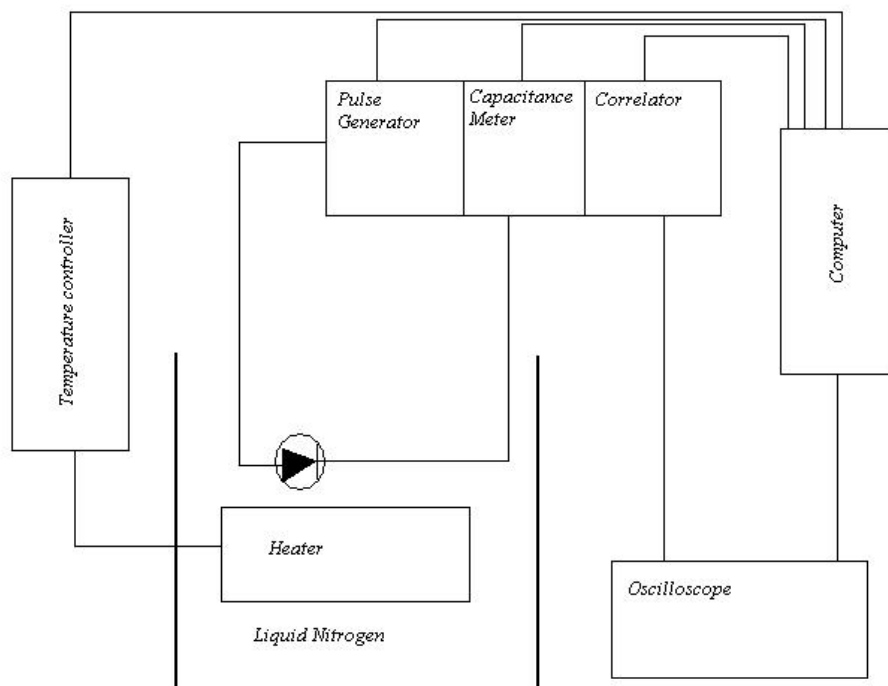


Figura 3.4: *Diagramma a blocchi dell'apparato sperimentale utilizzato per le misure di DLTS*

no interessanti; applicando un bias poco intenso si riempiono solo le trappole più veloci che ricoprono un ruolo fondamentale nella ricombinazione e sono quindi necessarie ad esempio in interruttori veloci a s.c. ma non desiderate per applicazioni come lasers o LEDs. In aggiunta, più l'impulso di bias è intenso più la depletion region penetra in profondità nel semiconduttore. Variare l'intensità dell'impulso permette quindi anche di analizzare i diversi layers che potrebbero costituire un device o semplicemente di concentrarsi sulla superficie di un campione. Modificare invece gli initial delay permette di muoversi lungo il transiente capacitivo, più misure con I.D. diversi portano ad una mappatura più precisa della forma del transiente. E' necessario fare attenzione però a non avvicinarsi troppo all'impulso di bias per ottenere una misura consistente. Per una corretta analisi di un campione è quindi necessario effettuare più prove variando i parametri per esplorare l'intero range di temperature, trappole ed energie.

## Capitolo 4

# Discussione e conclusioni

### 4.1 Preparazione dei campioni

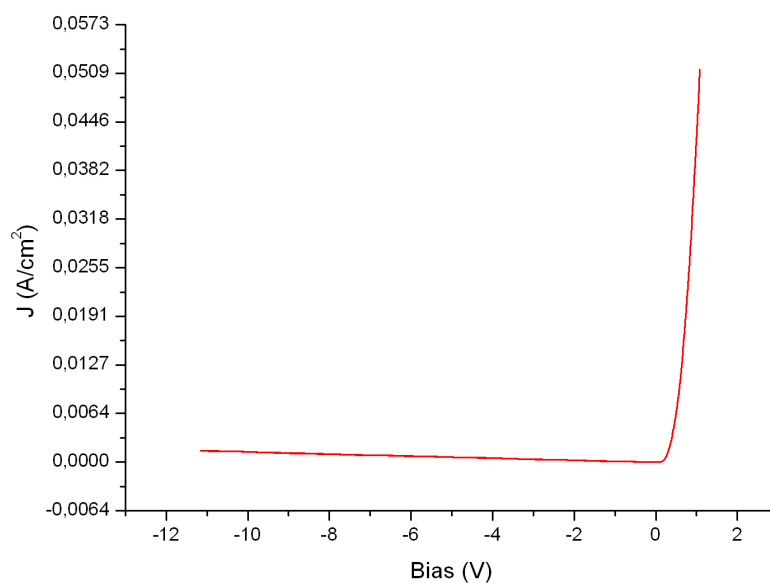
Le slice di silicio Czochralski sono state tagliate per ricavarne piccole sezioni, i campioni vergini e quelli trattati sono stati ottenuti da due slice diverse. Le slice trattate con il plasma presentano una corona circolare sulla quale sono cresciuti i nanofili, i campioni di substrato che hanno subito il trattamento sono stati ricavati dal centro di queste slice. Ottenuto un frammento di silicio su questo è necessario depositare una barriera metallica, per favorirne l'adesione ed eliminare eventuali ossidi prima della deposizione il campione viene attaccato chimicamente con una soluzione 1:10 di  $HF$  e  $H_2O$  (evidenze sperimentali mostrano che questo attacco migliora la qualità della barriera [11]). Successivamente si crea il contatto ohmico sul retro del campione: in un primo momento questo contatto era stato effettuato utilizzando  $GaAl$  ma poichè potrebbe aver generato un effetto raddrizzante antagonista rispetto a quello della barriera in quanto il risultato finale portava ad una barriera poco efficace, sui campioni successivi è stato utilizzato dell'alluminio dopo aver grattato la superficie del campione con una punta di diamante per generare surface roughness rompendo il reticolo. La barriera metallica viene depositata per evaporazione di sottili filamenti in una camera per il vuoto. Il campione viene coperto da una maschera ed inserito sotto la campana, si procede quindi all'evaporazione del metallo (nel nostro caso  $Au$  o  $Al$ ). Una volta depositata la barriera il campione viene montato su un supporto di bronzo fosforoso e si realizzano tutti i contatti. Il contatto sulla barriera è realizzato con un sottilissimo filo d'oro. Effettuati tutti i contatti il campione

è pronto per le misure.

## 4.2 Risultati

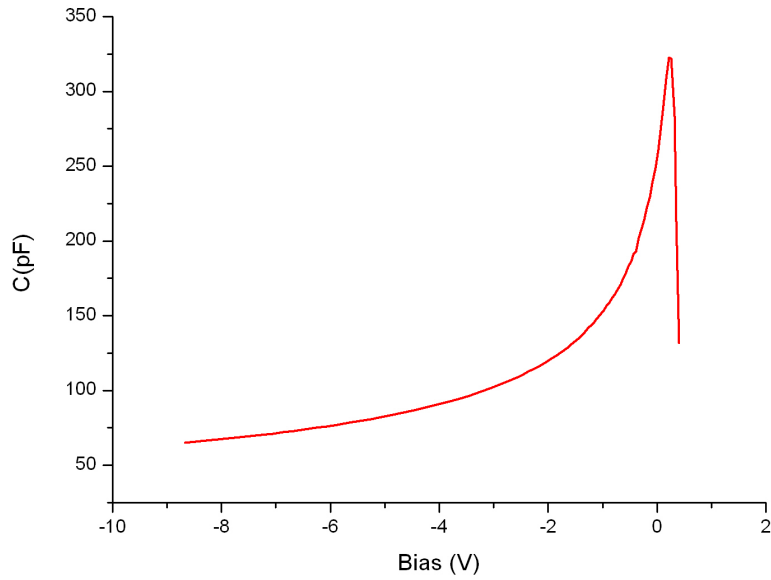
### 4.2.1 Substrato vergine

Di seguito si riportano i risultati e i grafici ottenuti dalle misure svolte.

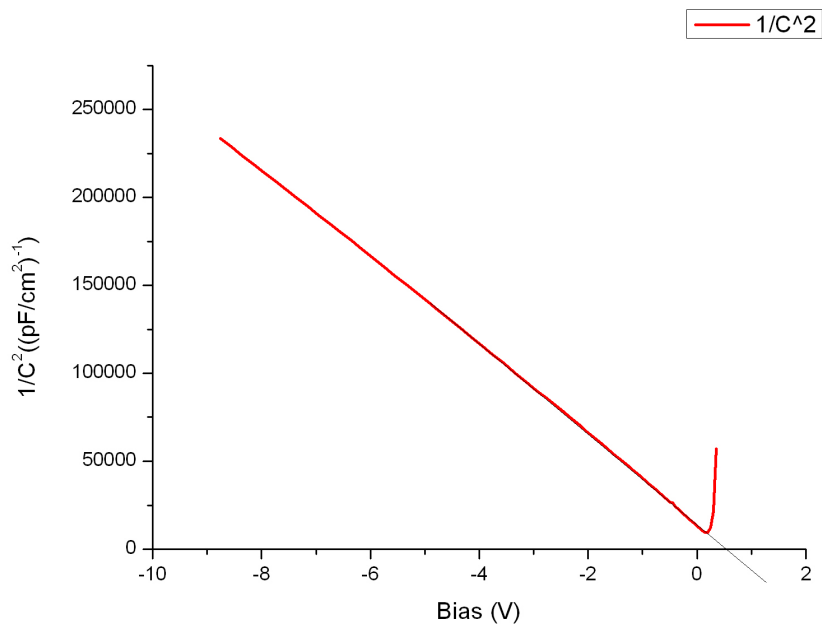


*Caratteristica tensione corrente di un diodo Schottky realizzato con un barriera di Au su un substrato di silicio non trattato*

Eseguendo un fit lineare della caratteristica tensione-corrente in polarizzazione diretta è stato ottenuto un coefficiente di idealità del diodo  $n = 1.38$ .

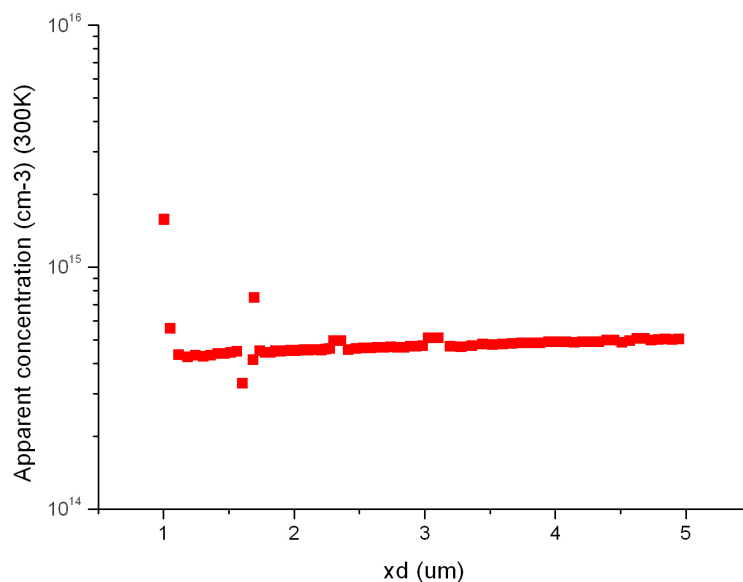


*C-V di un diodo Schottky realizzato con un barriera di Au su un substrato di silicio vergine*



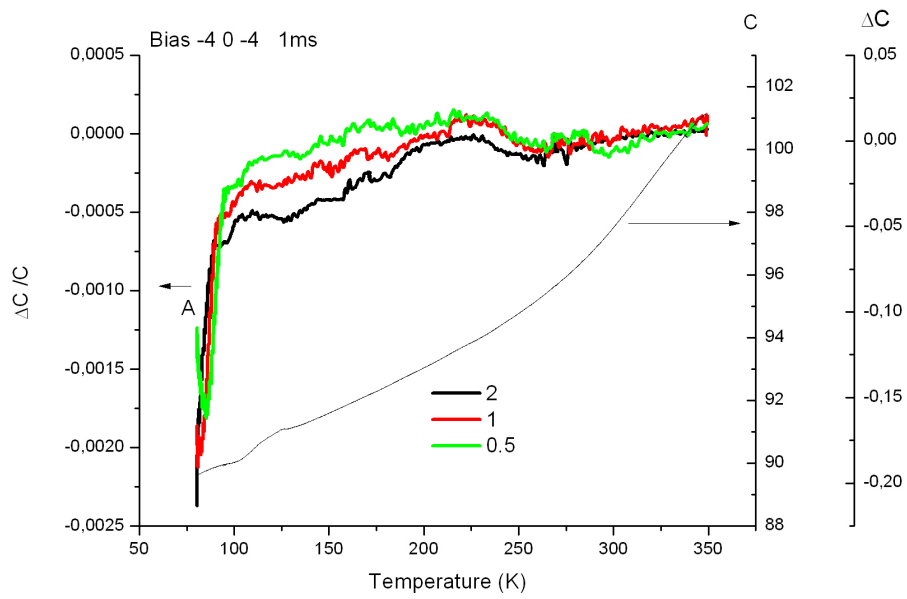
*L'inverso della capacità al quadrato di un diodo Schottky realizzato con un barriera di Au su un substrato di silicio vergine*

Da questo grafico tramite un fit lineare di (3.13) è possibile ottenere il potenziale di contatto del diodo come intercetta della retta di fit con l'asse x. Il potenziale di contatto risulta:  $V_b = 0.68V$ . Trattandosi di un materiale uniformemente drogato la dipendenza di  $C^{-2}$  dal bias  $V_r$  è lineare e la pendenza della retta è proporzionale a  $N_d^{-1}$ . Un plot della concentrazione di portatori in funzione della posizione all'interno della regione di svuotamento mostra chiaramente come  $N_d$  risulti pressochè costante in questo campione.



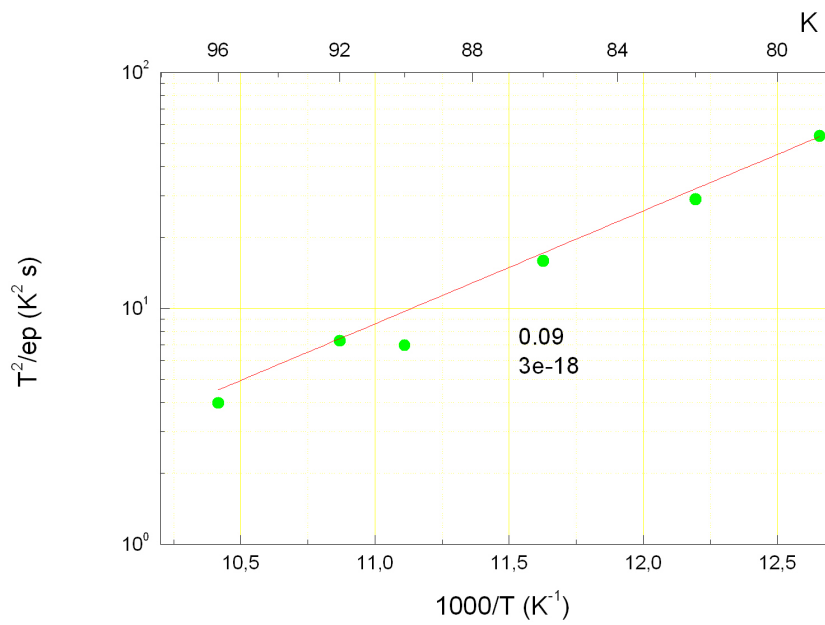
*Variatione della densità di portatori liberi in funzione della profondità all'interno della depletion region*

Il DLTS del campione non trattato presenta una sola trappola dovuta al drogante Boro, si tratta di una trappola di portatori maggioritari. Questa trappola è ben visibile nel seguente grafico che mostra un segnale DLTS, essa si trova intorno ai 75K ed è indicata con la lettera A.



*DLTS di un substrato non trattato*

Ogni traccia corrisponde ad un diverso initial delay.

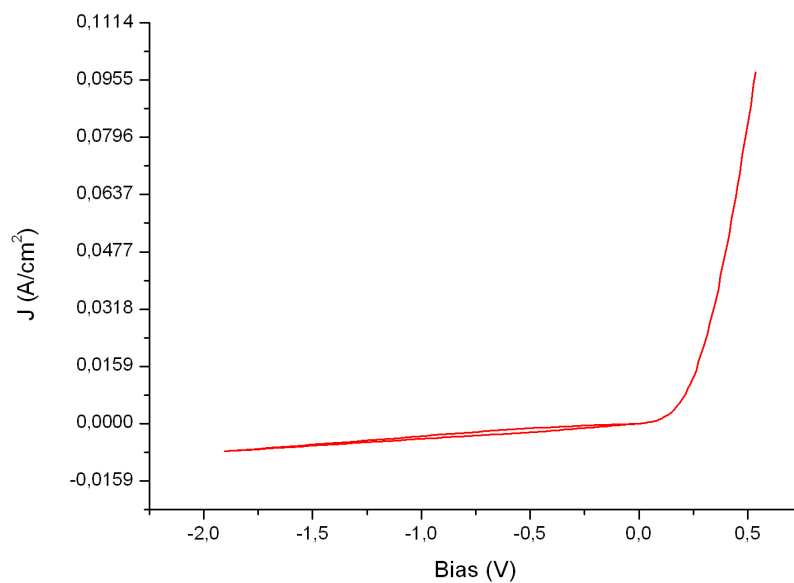


*Arrhenius plot di una trappola dovuta al drogante Boro in un substrato di silicio vergine di tipo p*

La trappola dovuta al Boro ha energia di attivazione  $E_a = 0.09eV$  e sezione di cattura apparente  $\sigma = 3.7 \cdot 10^{-18}cm^2$ .

#### 4.2.2 Substrato trattato

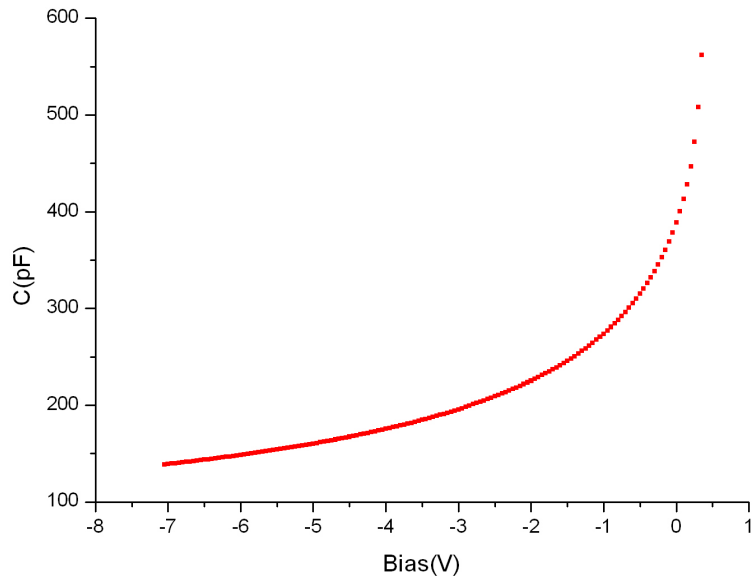
Di seguito si riportano i risultati e i grafici ottenuti dalle misure svolte.



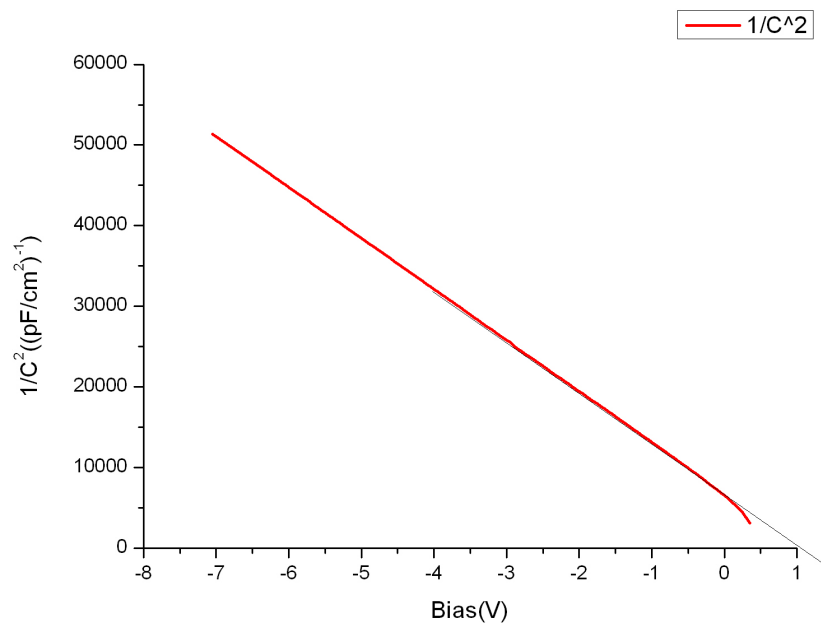
*Caratteristica tensione corrente di un diodo Schottky realizzato con un barriera di Al su un substrato di silicio trattato con un Bosch plasma etch*

Eseguendo un fit lineare della caratteristica tensione-corrente in polarizzazione diretta è stato ottenuto un coefficiente di idealità del diodo  $n = 1.12$ .



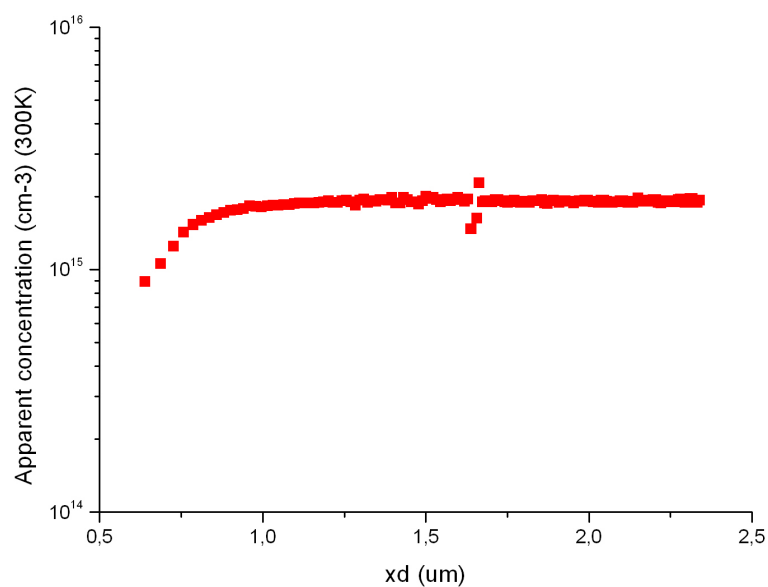


*C-V di un diodo Schottky realizzato con un barriera di Al su un substrato di silicio trattato con un Bosch plasma etch*



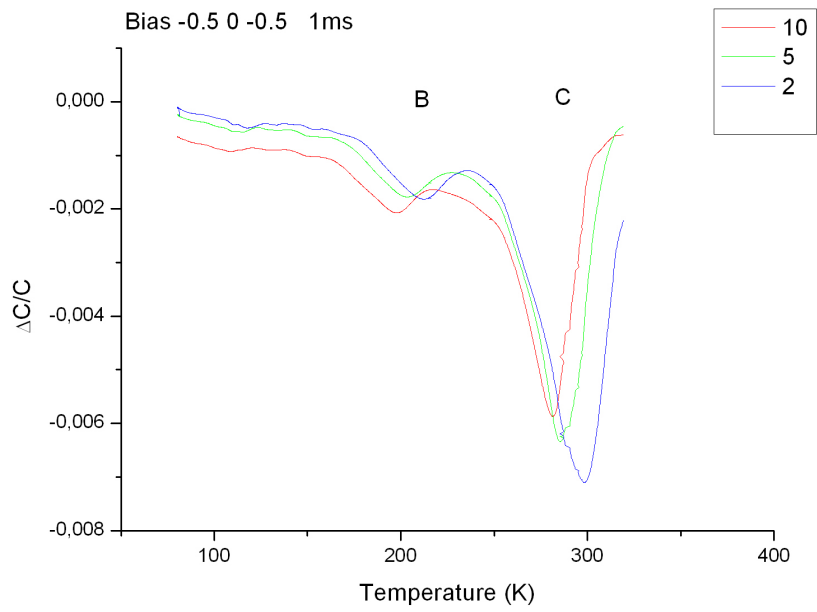
*L'inverso della capacità al quadrato di un diodo Schottky realizzato con un barriera di Al su un substrato di silicio trattato con un Bosch plasma etch*

In questo caso si ottiene un potenziale di contatto  $V_b = 1.07$ . La pendenza della curva risulta praticamente costante e quindi anche in questo caso la concentrazione di portatori è costante all'interno della zona di svuotamento, come mostra il seguente grafico.



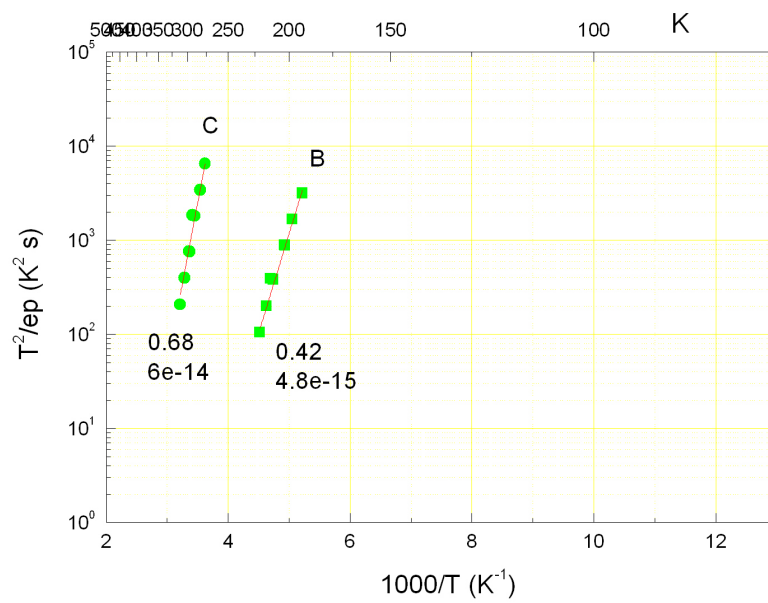
*Variation of the density of free carriers as a function of depth inside the depletion region*

The DLTS of the treated sample shows two new traps indicated in the graph with the letters *B* and *C*. These traps are obviously due to the treatment of the sample.



*DLTS di un substrato trattato con un Bosch plasma etch*

Ogni traccia corrisponde ad un diverso initial delay.



*Arrhenius plot delle trappole in un substrato di silicio di tipo p trattato con un Bosch plasma etch*

L'energia di attivazione della trappola  $B$  è  $E_a = 0.42eV$  e la sua sezione di cattura apparente è  $\sigma = 4.8 \cdot 10^{-15}cm^2$ .

L'energia di attivazione della trappola  $C$  è  $E_a = 0.68eV$  e la sua sezione di cattura apparente è  $\sigma = 6 \cdot 10^{-14}cm^2$ .

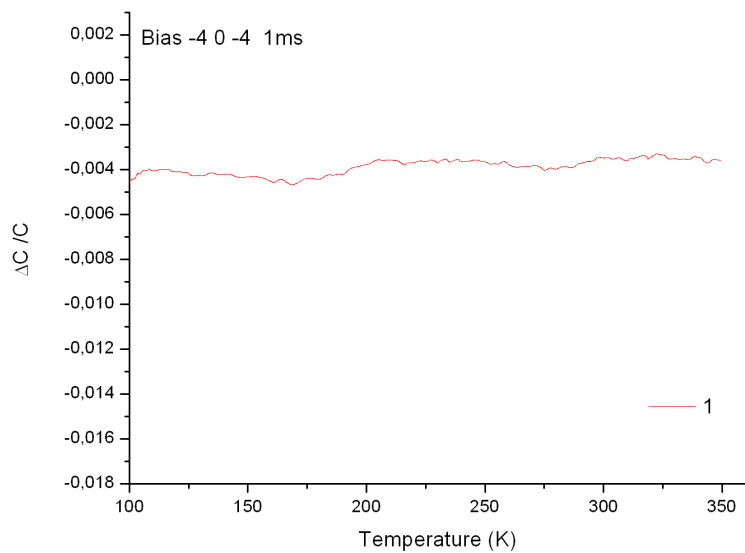
### 4.3 Conclusioni

Dal confronto dei coefficienti di idealità ottenuti per i campioni con barriera di Au e barriera di Al risulta che per il silicio di tipo p si ottengono diodi migliori nel caso dell'alluminio. Infatti per i campioni con barriera in alluminio si ottiene un coefficiente di idealità più vicino ad 1 rispetto al campione con barriera d'oro (nonostante si tratti di un campione trattato e quindi coperto da uno strato di plasma). Quando si opera su campioni di silicio di tipo p conviene quindi utilizzare l'alluminio invece dell'oro per depositare le barriere Schottky.

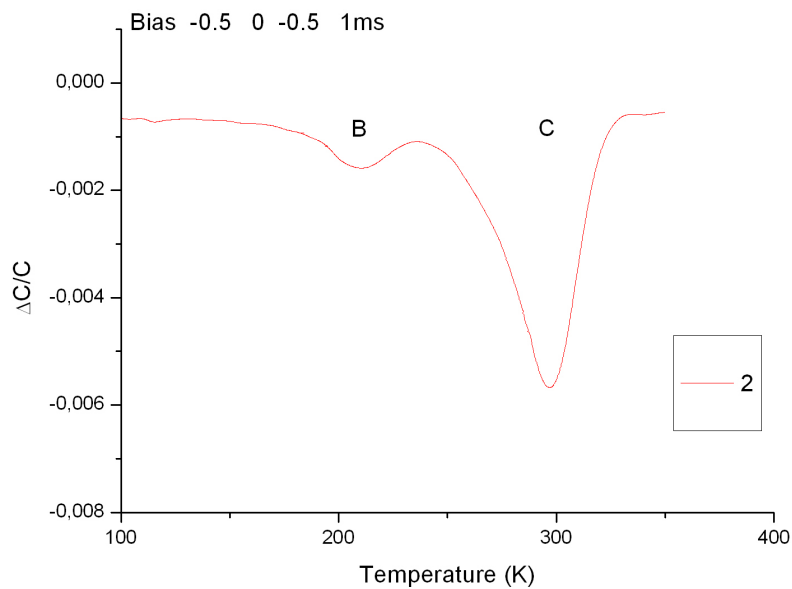
Tabella 4.1: Confronto fra i coefficienti di idealità

<b>Tipo di campione</b>	<b>Materiale barriera</b>	<b>n</b>
p-type Si non trattato	Au	1.38
p-type Si trattato con plasma etch	Al	1.12

Il segnale DLTS ottenuto da campioni trattati con un plasma etch presenta due picchi negativi corrispondenti a due trappole di portatori maggioritari le quali non sono presenti nei segnali DLTS ottenuti da campioni vergini. La differenza è ben visibile se si mettono i due segnali a confronto



(a) Esempio del segnale DLTS di un substrato di silicio di tipo *p* non trattato.



(b) Esempio del segnale DLTS di un substrato di silicio di tipo *p* trattato con Bosch plasma etching.

La figura (a) mostra il segnale DLTS tra 100K e 350K di un substrato di silicio non trattato per un initial delay di  $2ms$ ; il profilo ottenuto non presenta nessun picco, non è quindi presente nessuna trappola in questo intervallo. Il segnale ottenuto nello stesso intervallo di temperature e con lo stesso initial delay per un campione di silicio trattato con un Bosch plasma etch presenta invece due picchi ben distinti e corrispondenti a due nuovi difetti riscontrati solo su campioni di questo tipo. La trappola contrassegnata con la lettera  $B$  si trova ad una temperatura di circa  $210K$  per un initial delay di  $2ms$ . La trappola contrassegnata con la lettera  $C$  si trova ad una temperatura di circa  $300K$  per un initial delay di  $2ms$  e la sua concentrazione è maggiore rispetto alla trappola  $B$  in quanto il picco risulta molto più profondo. Entrambe i picchi hanno segno negativo e corrispondono quindi tutti e due a trappole di portatori maggioritari. La trappola del Boro (trappola  $A$ ) è stata riscontrata in tutti i campioni ad una temperatura di circa  $80K$  a seconda degli initial delay impiegati mentre le trappole  $B$  e  $C$  sono state ottenute solo nel caso di campioni trattati con un plasma etch. (In alcuni casi se si scelgono initial delay troppo ampi la trappola  $A$  dovuta al boro non compare nel segnale ma è in ogni caso presente come difetto in tutti i campioni di silicio di tipo p analizzati). Mettendo a confronto i segnali ottenuti dai due differenti tipi di campione si evince quindi che oltre alla trappola del Boro i campioni che hanno subito un trattamento chimico al plasma presentano due nuove trappole.

In totale le tipologie di trappole riscontrate sono tre: trappole di tipo  $A$  (dovute al drogante boro),  $B$  e  $C$

Tabella 4.2: Confronto fra le trappole

<b>Trappola</b>	$E_a$	$\sigma$
Trappola A	$0.09eV$	$3.7 \cdot 10^{-18} cm^2$
Trappola B	$0.42eV$	$4.8 \cdot 10^{-15} cm^2$
Trappola C	$0.68eV$	$6 \cdot 10^{-14} cm^2$

La trappola  $C$  presenta la sezione di cattura apparente maggiore. Le trappole di tipo  $A$  sono presenti in tutti i campioni analizzati e sono dovute al drogaggio del materiale di tipo p con il boro. Le trappole di tipo  $B$  e di tipo  $C$  sono invece presenti solo nei campioni che sono stati trattati con un plasma etch. Per questo motivo è possibile affermare che un trattamento dei substrati con un Bosch plasma etch introduce nuovi livelli nel campio-

ne in quanto questo trattamento è l'unico trattamento che i campioni che presentano i nuovi difetti hanno subito in più rispetto a quelli non trattati e poichè queste trappole compaiono a temperature alle quali il segnale per i campioni vergini risulta in buona approssimazione piatto. Dai dati raccolti si evince quindi che un trattamento di questo tipo introduce nuovi difetti nel materiale. Per questo motivo a seconda del tipo di applicazioni a cui saranno destinati i nanofili potrebbe essere più o meno indicato l'utilizzo di questo metodo per crescerli in luce del tipo e della quantità di difetti che introduce. I difetti introdotti possono infatti essere desiderabili o nuocere al buon funzionamento dei devices a seconda dell'applicazione specifica per la quale saranno cresciuti [13].





# Bibliografia

- [1] Wei Lu and Charles M. Lieber *Semiconductor nanowires* 2006: Journal of Physics D: Applied Physics
- [2] Riccardo Rurali *Colloquium: structural, electronic and transport properties of silicon nanowires* 2009: Reviews of modern Physics vol. 82
- [3] Charles M. Lieber and Zhong Lin Wang *Functional Nanowires* 2007: MRS Bulletin Feb 2007, vol. 32
- [4] Raffaella Calarco *Surface-induced effects in GaN nanowires* 2011: J. Mater. Res., Vol.26 No.17
- [5] R. Agarwal C. M. Lieber *Semiconductor nanowires: optics and optoelectronics* 2006: Applied physics A, No. 85
- [6] Volker Schmidt, Joerg V. Witterman, Stephan Senz and Ulrich Goesele *Silicon Nanowires: A review on aspects of their growth and their electrical properties* 2009: Advanced Materials
- [7] Fernando Patolsky, Gengfeng Zheng and Charles M. Lieber *Nanowire sensors for medicine and the live sciences* 2006: Nanomedicine
- [8] Zhong Lin Wang *Towards Self-Powered Nanosystems: From Nanogenerators to Nanopiezotronics* 2008: Advanced functional materials, No. 16
- [9] John W. Orton and Peter Blood *The electrical characterization of semiconductors* 1990: Academic press
- [10] E.H. Rhoderick and R.H. Williams *Metal semiconductor contacts* 1988: Clarendon press

- [11] G. A. Adegboyega, A. Poggi, E. Susi, A. Castaldini, A. Cavallini *Schottky contact barrier height enhancement on p-type silicon by wet chemical etching* 1989: Applied Physics A, No. 48
- [12] D.V. Lang *Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors* 1974: Journal of applied Physics, Vol.45, No.7
- [13] Hans J. Queisser *Defects in Semiconductors: Some Fatal, Some Vital* 1998: Science, No.281