

Alma Mater Studiorum Università di Bologna

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

SPETTROSCOPIA DI FOTOTENSIONE SUPERFICIALE: PRINCIPI E APPLICAZIONI SU MATERIALI SEMICONDUCTORI

Relatore:
Prof.ssa Beatrice Fraboni

Presentata da:
Massimiliano Baravelli

Sessione III
Anno Accademico 2012/2013

ABSTRACT

Nel capitolo 1 si riassumono le proprietà fisiche della superficie dei semiconduttori e sono descritti i principi teorici dell' effetto di fototensione superficiale (SPV) con particolare attenzione sullo studio della SPV in film sottili semiconduttori. Nel capitolo 2 si presenta la strumentazione sperimentale per l'analisi della fototensione superficiale fornendo alcuni esempi di set-up generici e più particolari. Infine nel capitolo 3 si descrivono alcune applicazioni della spettroscopia di fototensione superficiale (SPS).

Indice

Introduzione.....	5
1 Principi teorici per la spettroscopia di fototensione superficiale	
1.1 Struttura elettronica in superficie.....	7
1.2 Surface photovoltaic effect (SPV).....	9
1.3 SPV in film sottili.....	14
2 Strumenti e metodi di rilevamento	
2.1 Misurazione del segnale SPV.....	17
2.1.1 La sonda Kelvin.....	17
2.1.2 Metal-insulator-semiconductor.....	19
2.2 Apparato sperimentale.....	20
2.2.1 Chopper.....	23
2.2.2 Monocromatore.....	23
2.2.3 Amplificatore lock-in.....	26
3 Applicazioni della SPS	
3.1 Determinazione della bandgap.....	27
3.2 Determinazione del tipo di semiconduttore.....	28
3.3 Caratterizzazione degli stati superficiali.....	30
3.4 Caratterizzazione delle strutture a multistrato.....	32
3.5 Combinazione della SPS con altre tecniche.....	34

Conslusioni.	35
Raccolta immagini.	36
Bibliografia.	38

INTRODUZIONE

La possibilità di ottenere immagini dettagliate della struttura elettronica rende la spettroscopia di fototensione superficiale (SPS) un'ottima tecnica per mettere in correlazione le proprietà chimiche, fisiche, ottiche ed elettriche dei semiconduttori. Nella SPS, le variazioni di band bending (ripiegamento delle bande sia in superfici libere del semiconduttore, sia in interfacce di substrato) sono rilevate in funzione della illuminazione esterna. La spettroscopia di fototensione superficiale fornisce informazioni quantitative dettagliate sulle proprietà del bulk (banda proibita, tipo, lunghezza di diffusione e vita media dei portatori di carica) e può essere usata per ottenere i diagrammi delle bande di superficie e interfaccia, inoltre permette di effettuare misurazioni dei livelli energetici nelle strutture quantistiche. Le misurazioni usando la SPS sono non distruttive e senza contatto col campione. Inoltre possono essere effettuate ad ogni temperatura, in tutti i materiali semiconduttori, in ogni ambiente e ad ogni risoluzione fino alla scala atomica.

CAPITOLO 1:

PRINCIPI TEORICI PER LA SPETTROSCOPIA DI FOTOTENSIONE SUPERFICIALE

1.1 STRUTTURA ELETTRONICA IN SUPERFICIE

La struttura periodica di un semiconduttore cristallino ideale risulta essere composta da bande di energia permesse separate da band-gap proibiti, la parte più esterna della struttura può formare degli stati elettronici localizzati che possono essere lo stesso band gap dei semiconduttori o un doppio strato di cariche detto dipolo di superficie. La coda delle funzioni d'onda degli elettroni localizzati nella superficie libera sconfinata nel vuoto, per cui si può pensare che la regione appena oltre l'estremità abbia una carica netta negativa, mentre quella appena all'interno risulti con una carica netta positiva. La presenza di stati legati sulla superficie induce un trasferimento di carica con l'interno per ristabilire l'equilibrio, ciò induce una variazione di densità dei portatori liberi rispetto al resto del cristallo dando origine ad una regione di carica spaziale elettricamente non neutra (space charge region SCR) e quindi ad un campo elettrico che comporta una conseguente caduta di potenziale superficiale V_s . Quindi, anche in condizioni di equilibrio, V_s è diverso dal potenziale elettrico nel bulk.

Il ripiegamento delle bande del semiconduttore [Figura 1.1] è il primo degli effetti che produce la caduta potenziale nella SCR, in cui gli elettroni sono respinti dalla superficie e le lacune vi sono attratte. Da notare che, per definizione, limite delle bande di energia è minore quanto maggiore è il potenziale elettrico, quindi ad un V_s positivo corrisponde un piegamento verso il basso delle bands.

Oltre alla formazione di stati , si può verificare il fenomeno del dipolo superficiale $\Delta\phi_s$: la barriera di superficie è solitamente caratterizzata dall'affinità elettronica χ , definita come l'energia necessaria ad un elettrone per passare dalla banda di conduzione al vuoto. Un'effettiva barriera di superficie può essere determinata dalla sovrapposizione dei contributi dei singoli dipoli. La differenza tra l'effetto degli stati superficiali e il dipolo superficiale è illustrabile sul diagramma a bande del semiconduttore considerato con livello locale E_l ; energia di un elettrone a riposo in un dato punto che dipende dai potenziali macroscopici e libero dall'influenza dei potenziali microscopici del cristallo dovuti alle forze atomiche.

L'affinità elettronica è definita come:

$$\chi = E_l - E_c$$

essendo E_c l'energia della banda di conduzione.

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

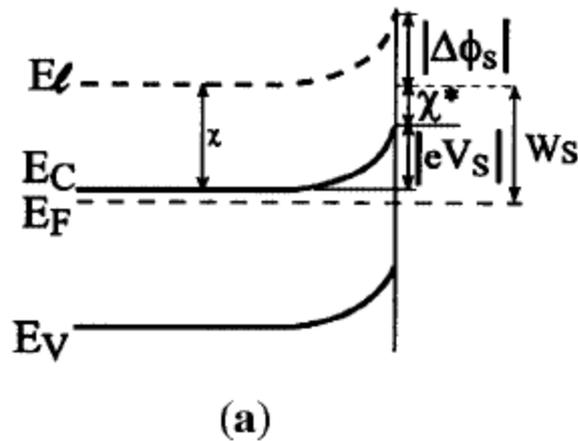


Figura 1.1: band diagram della SCR di un semiconduttore di tipo n in equilibrio, la figura mostra anche la work function W_s della superficie, definita come l'energia di separazione tra il livello di fermi E_f e il livello locale sulla superficie.

1.2 SURFACE PHOTOVOLTAIC EFFECT (SPV)

Il metodo SPS (surface photovoltage spectroscopy) è una tecnica per la caratterizzazione dei semiconduttori e consiste nell'analizzare le variazioni di conduzione della superficie indotte dall'illuminazione¹. Nel metodo SPV in particolare (surface photovoltage), la variazione del potenziale di superficie dipende fortemente dall'energia dei fotoni incidenti e dal fatto che questi siano super-bandgap (che generano transizioni banda-banda) o sub-bandgap (che rilasciano portatori catturati tramite transizioni trappola-banda).

La SPV, indicata con δV_s , è espressa come la differenza tra il valore del potenziale superficiale sotto illuminazione V_s^* e quello al buio V_s :

$$\delta V_s = V_s^* - V_s$$

Consideriamo la SPV indotta ad una superficie libera di un semiconduttore con contatto ohmico nella parte opposta². Se non esistono campi esterni, la legge di conservazione della carica $Q_{ss} + Q_{sc} = 0$ (dove Q_{ss} è la carica negli stati superficiali e Q_{sc} è la carica nella regione di carica spaziale SCR) è valida sia al buio che sotto illuminazione. In quest'ultimo caso le due cariche possono variare separatamente in ampi intervalli, mantenendo comunque valida l'equazione scritta sopra.

La luce eccitante genera dei portatori liberi tramite transizioni banda-banda o trappola-banda; quindi, a causa del campo incorporato nel SCR, una sensibile quantità di carica può essere scambiata tra la superficie e l'interno e/o ridistribuita all'interno della superficie o del corpo.

Poiché il potenziale elettrico e la distribuzione di carica sono indipendenti, si ha una variazione nella regione di carica spaziale superficiale e nel potenziale di superficie.

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

Solitamente al di fuori della SCR non ci sono forze elettriche, per cui l'interno del semiconduttore rimane quasi-neutrale; un'eccezione a questa condizione è l'effetto Dember che consiste nella formazione di campo elettrico nel bulk sotto illuminazione. Ciò è dovuto ad una generazione non uniforme di elettroni e lacune nel campione.

Ci sono due meccanismi per la formazione della SPV dipendenti dalla relazione tra l'energia della luce incidente $h\nu$ e l'energia E_g della banda proibita (bandgap) del semiconduttore.

Per $h\nu > E_g$ si parla di fotoni super-bandgap e per $h\nu < E_g$ di sub-bandgap photons.

- Super-bandgap: il meccanismo principale dell'illuminazione super-bandgap è quello per cui il campo elettrico nella SCR fa sì che gli elettroni in eccesso vengano spinti al di fuori della superficie e che le lacune vengano invece attratte verso essa [Figura 1.2]. Ciò comporta una diminuzione della densità degli elettroni intrappolati nella superficie e una riduzione del band-bending. In un secondo meccanismo avviene che o gli elettroni o le lacune siano intrappolati nella superficie; questo comporta una carica effettiva che modifica la tensione superficiale [Figura 1.3]. Ciò si verifica solo nei semiconduttori massivi e solo se il band-bending superficiale all'equilibrio è abbastanza piccolo.

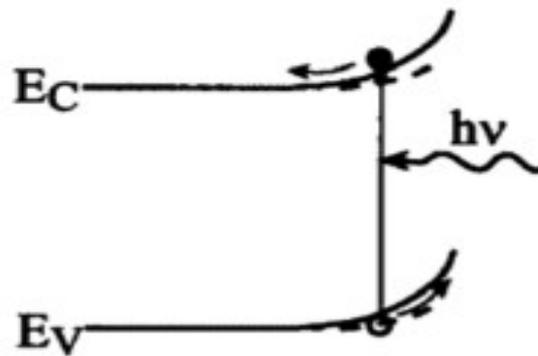
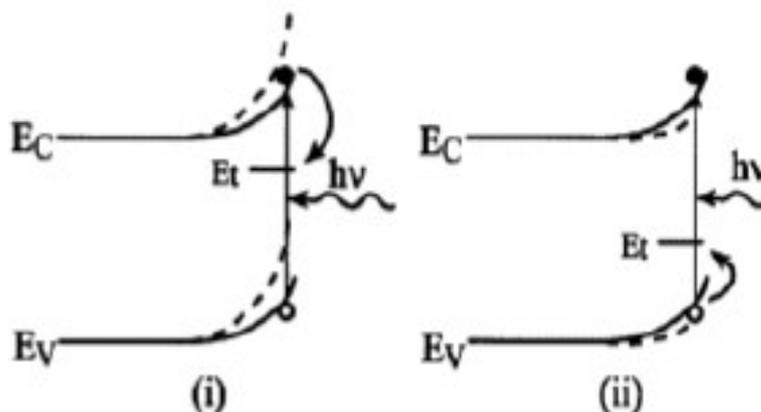


Figura 1.2: diagramma a bande della regione di carica superficiale di un semiconduttore di tipo n sotto illuminazione super-bandgap con separazione di carica, in presenza di campo elettrico.

Figura 1.3:



illuminazione super-bandgap con intrappolamento di elettroni (i) e lacuna (ii)

- Sub-bandgap: sotto l'illuminazione sub-bandgap, la probabilità di assorbimento band-to-band sono essenzialmente zero dato che i fotoni non hanno sufficiente energia per indurre queste transizioni. Il meccanismo più frequente per la SPV sub-bandgap riguarda la variazione diretta della carica superficiale (e quindi del potenziale) tramite l'eccitazione dei portatori intrappolati [Figura 1.4]. L'illuminazione con fotoni ad un energia $h\nu > E_c - E_t$ possono causare una transizione di elettroni da uno stato superficiale, di energia E_t , alla banda di conduzione, dove vengono immediatamente spinti verso il bulk per azione del campo elettrico superficiale. Di conseguenza, la carica superficiale negativa si riduce ed il band-bending diminuisce. Al contrario, illuminazioni con fotoni ad energia $h\nu > E_t - E_v$ possono produrre transizione elettronica dalla banda di valenza ad uno stato superficiale situato ad energia E_t sopra la banda di valenza di energia E_v (che è equivalente alla transizione delle lacune dallo stato superficiale alla banda di valenza).

Queste transizioni incrementano la carica negativa di superficie e quindi anche il band-bending. In questo caso è necessario disporre di una significativa diffusione delle lacune in eccesso all'interno del bulk o una estesa ricombinazione di elettroni e lacune nella SCR, perché non vi è nessuna forza generata da campi per le lacune nel bulk.

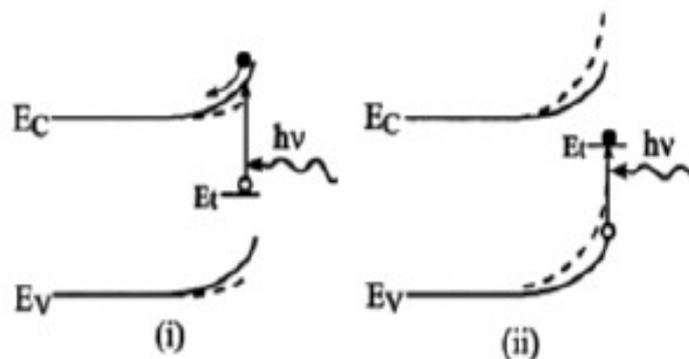


Figura 1.4: illuminazione sub-bandgap con eccitazione di elettroni (i) e lacune (ii) intrappolati.

- Un ulteriore meccanismo per ottenere il segnale SPV è basato sulle transizioni band-to-band, possibile grazie a fotoni di energia sub-bandgap. Un esempio è l'effetto Franz-Keldish nel quale la luce eccita le transizioni band-to-band in un campo elettrico sufficientemente esteso tramite il photon-assisted tunneling. L'energia dei fotoni in queste circostanze si aggira intorno ad E_g . [Figura 1.5]

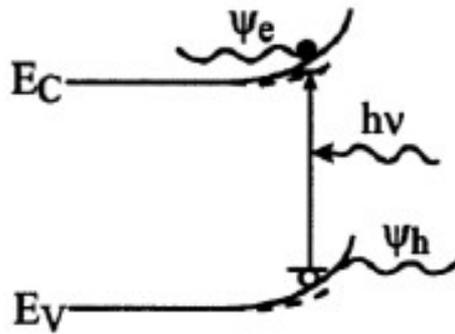


Figura 1.5: illuminazione sub-bandgap; ψ_e e ψ_h denotano le funzioni d'onda degli elettroni e delle lacune

1.3 SPV IN FILM SOTTILI

La discussione precedente riguardava solamente lo studio di semiconduttori con un bulk uniforme e semi-infinito. Nella realtà i campioni possono essere molto sottili, non tanto più larghi della lunghezza di diffusione o di assorbimento, per cui i portatori di carica potrebbero essere presenti vicino alla parte opposta alla superficie interessata. Potrebbero inoltre essere analizzati campioni con una struttura a multistrato con varie interfacce sottostanti.

Consideriamo un semiconduttore che comprende un film sottile posizionato sopra un bulk come sottostrato, composti eventualmente da materiali di differenti proprietà³. In questo campione avremo due interfacce: una interna tra il sottostrato e il film (interfaccia) e una esterna tra il film e l'ambiente (superficie); entrambe provocano una regione non neutrale (non-neutral region).

In queste regioni i gap states possono contribuire al segnale SPV fintanto che la luce può raggiungerle, non importa quanto stiano in profondità, perchè le energy bands sono connesse in serie. Il substrato (neutrale) ha una tensione fissata tramite un contatto ohmico con un contatto a massa, in questo modo il potenziale alla superficie rimane

libero.

Quindi la sensibilità delle misure SPV in una certa regione nel semiconduttore è limitata solo dalla lunghezza di assorbimento dei fotoni, cioè dalla possibilità di introdurre un eccesso di portatori liberi di carica nella zona di interesse.

Possono presentarsi due diverse situazioni mostrate in figura 1.6: in entrambe, il segnale SPV è prodotto dal cambiamento nel band-bending sia dell'interfaccia che della superficie; in un caso però domina l'SPV dovuto alla SCR di superficie, mentre nell'altro il maggior contributo è dato dal contatto tra bulk e superficie. Quindi, tramite l'interpretazione degli esperimenti SPV, si possono ottenere anche informazioni riguardanti le diverse proprietà delle interfacce e del bulk.

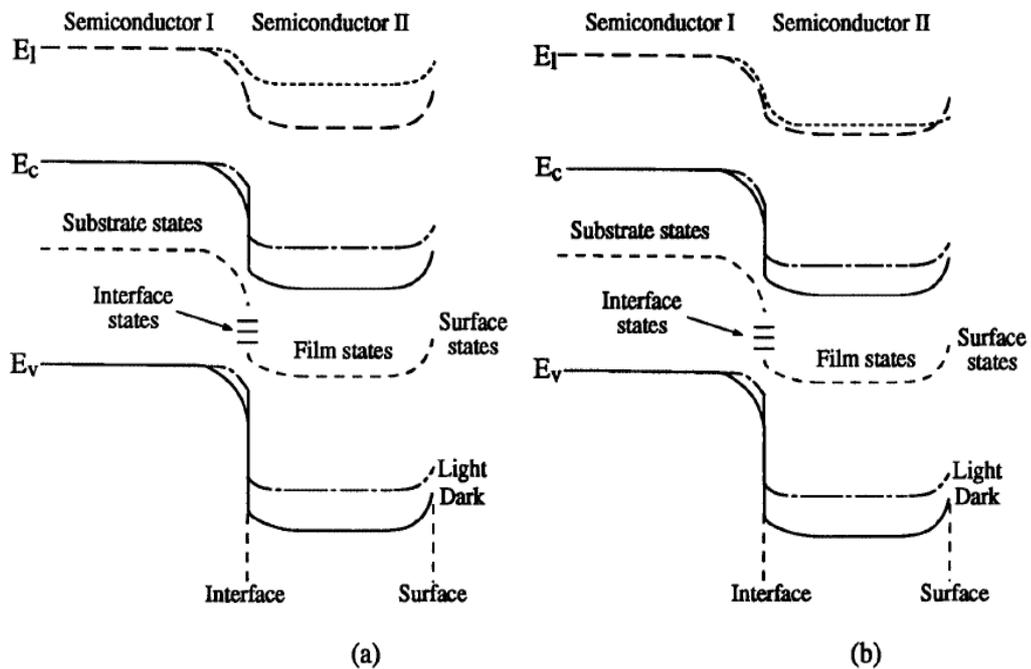


Figura 1.6: band line-up di una tipica struttura a film sottile al buio (curva continua) e sotto illuminazione (curva tratteggiata) dove il contributo dominante al segnale SPV viene da: (a) la SCR dell'interfaccia tra bulk e superficie; (b) la SCR superficiale.

CAPITOLO 2

STRUMENTI E METODI DI RILEVAMENTO

2.1 MISURAZIONE DEL SEGNALE SPV

La misurazione del segnale SPV non è banale, perchè la superficie ha un potenziale intrinseco che quindi non è uguale alla differenza tra la parte superiore e quella inferiore del semiconduttore, per cui non può essere misurato semplicemente con un voltmetro. Inoltre, in caso di superficie libera, l'applicazione di un qualunque contatto per effettuare indirettamente misure elettriche della tensione superficiale modificherebbe le proprietà e le quantità fisiche che si sta cercando di ottenere. Le due tecniche principale per svolgere questo compito sono la sonda di Kelvin ed il metodo metal-insulator-semiconductor (MIS).

2.1.1 LA SONDA KELVIN

Questa tecnica è basata sulla misurazione della contact potential difference (CPD), cioè la differenza di potenziale tra il campione ed un elettrodo metallico posto molto vicino al semiconduttore, i quali sono corto circuitati⁴. Il V_{CPD} è dato dalla differenza tra le due work function W dei due materiali, quindi: $eV_{CPD} = W_s - W_m$.

È importante sottolineare che W_m non dipende in alcun modo dalla illuminazione.

Quindi la variazione della CPD del sistema sotto costante illuminazione rispetto alla condizione senza luce risulterà essere la variazione della work function del campione che è in relazione alla tensione superficiale: $e\delta V_{CPD} = \delta W_s = -e\delta V_s$.

La contact potential difference è ricavata formando un condensatore a piatti paralleli col campione e l'elettrodo metallico [Figura 2.1]. Quando i due piatti sono in corto circuito, la carica passa dal materiale con W minore a quello con W maggiore finchè non si raggiunge l'equilibrio dei livelli di Fermi. Si viene a creare un campo elettrico nello spazio tra i due piatti e, contrariamente ai normali condensatori, la caduta di potenziale è ottenuta senza influenze esterne. Se si introduce un generatore di corrente continua con d.d.p. uguale e opposta alla CPD, i livelli di Fermi in entrambi i materiali differirà di $e\delta V_{CPD}$ come nel caso isolato. Il condensatore si scaricherà quindi per determinare la CPD basterà conoscere la d.d.p. da applicare per esaurire la carica del capacitor.

Figura 2.1:

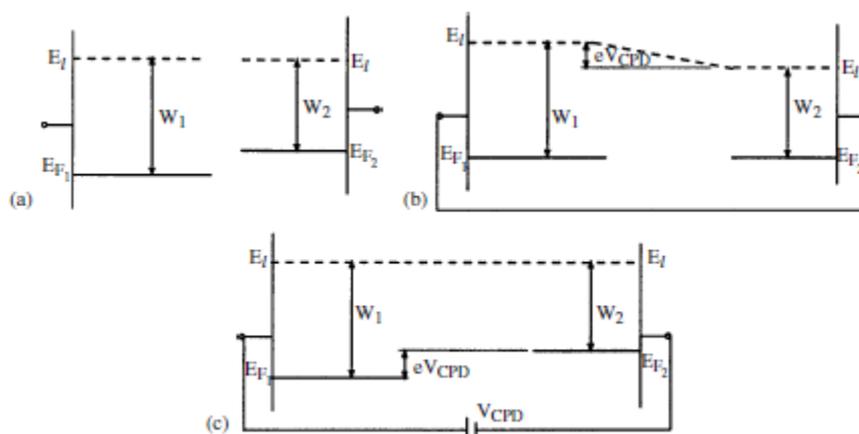


diagramma di un condensatore a piatti paralleli formato da due differenti metalli con i due piatti isolati (a), corto circuito (b) e connessi tramite un d.c. bias uguale e opposto a V_{CPD}

2.1.2 METAL-INSULATOR-SEMICONDUCTOR

In questo metodo il condensatore MIS viene caricato e successivamente posto in open-circuit sconnettendo i due terminali. Se viene applicata una illuminazione, V_s cambierà a causa del photovoltaic effect. Questa variazione di V_s dovrà produrre uno stesso cambiamento nella tensione misurabile tra i due estremi del condensatore. Quindi il segnale SPV in una struttura MIS si può ottenere misurando la variazione della tensione fotoindotta tra le due estremità del condensatore MIS. [Figura 2.2]

Il metodo metal-insulator-semiconductor è applicato anche per studiare la free surface di un semiconduttore posizionando una griglia metallica in prossimità del campione, cosicchè aria o vuoto tra grid e sample funga da isolante.

Il MIS offre alcuni vantaggi rispetto alla sonda kelvin, come ad esempio un minore livello di rumore, migliore risoluzione temporale, scansioni più facili, possibilità di misurazioni a basse temperature, per cui questo metodo è più ampiamente usato del Kelvin probe.

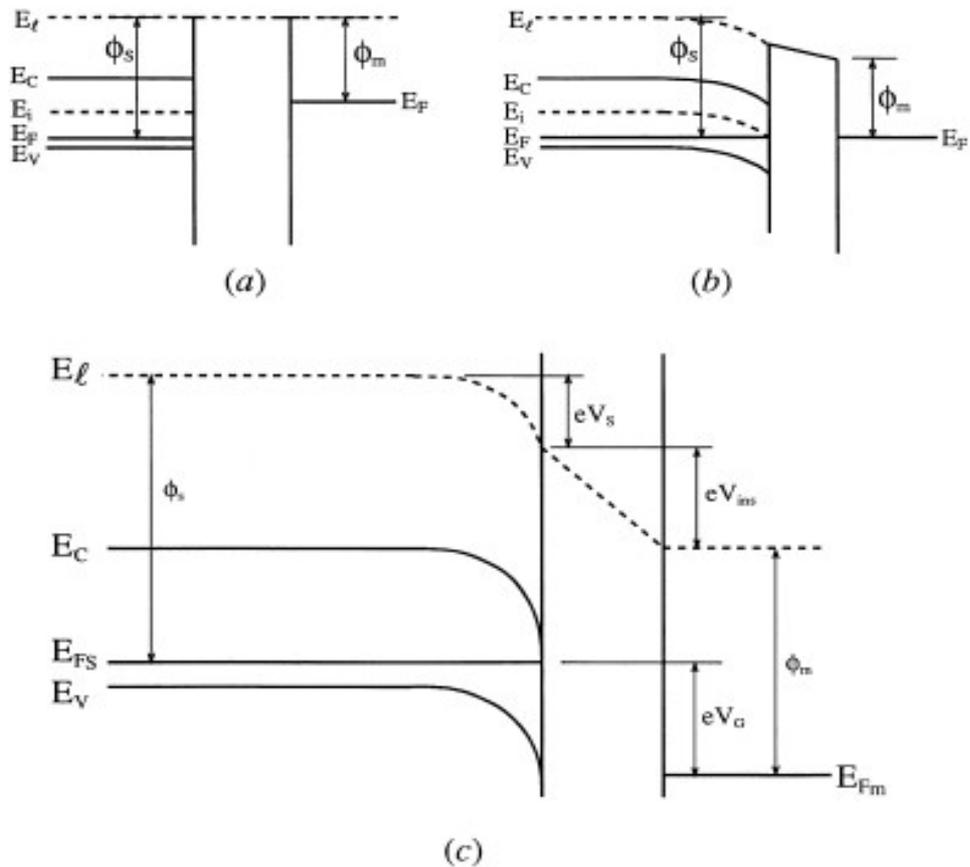


Figura 2.2: diagramma a bande di una struttura MIS: (a) senza stati superficiali, prima del contatto metallo-semiconduttore; (b) senza strati superficiali, dopo il contatto, con bias esterno uguale a 0; (c) caso generico con bias esterno diverso da zero.

2.2 APPARATO SPERIMENTALE

L'apparato tipicamente utilizzato per effettuare le misure SPV⁵ [Figura 2.3] consiste in una sorgente di luce bianca continua che viene resa alternata grazie ad un chopper posto all'ingresso del monocromatore, il quale fornisce il fascio in uscita ad un piroelettrico (sul front), allo scopo di misurarne l'intensità, o al campione (sul side). Il campione, posto in un apparato di metallo che ha la funzione di gabbia di Faraday oltre a quella di isolante dalla luce circostante, è posto a massa tramite contatto ohmico, ed è sovrastato da un elettrodo

sonda (MIS o Kelvin probe) volto a misurare le variazioni della fototensione superficiale.

La registrazione dello spettro SPV è coordinato da un computer che agisce in tempo reale; il programma controlla il monocromatore e quindi le variazioni di lunghezza d'onda, opera sulla gestione elettronica della sonda, legge i risultati di misurazione interfacciandosi con il canale d'uscita del segnale della probe ed infine salva i dati ottenuti dallo spettro e li mostra sul display. Tipicamente la raccolta dei valori richiede pochi minuti, ma potrebbe richiedere anche diverse ore a causa di eventuali stati superficiali con lifetimes molto lunghi.

Figura 2.3:

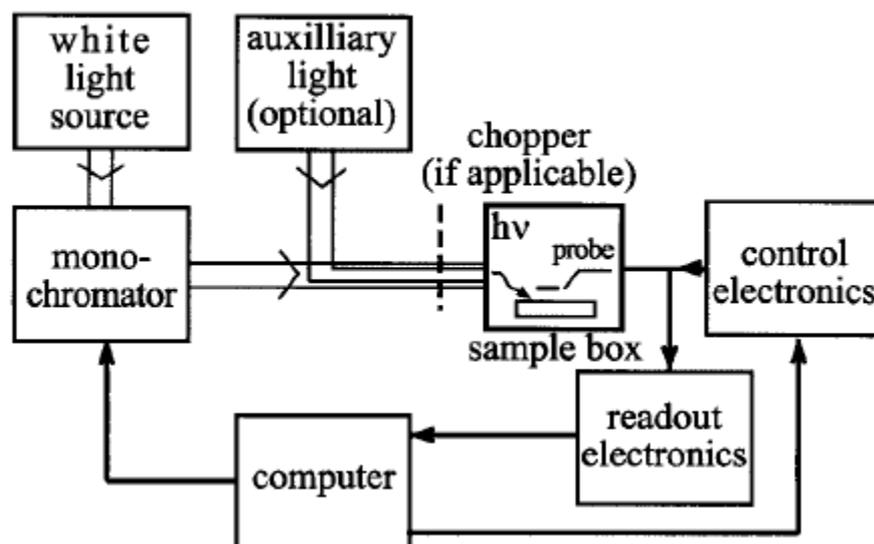


Diagramma a blocchi di un generico apparato sperimentale di misura SPV.

Dato che la configurazione che utilizza il MIS è più frequente si farà anche un esempio di un tipico set-up che utilizza il MIS operation mode [Figura 2.4] e che permette misurazioni completamente automatizzate in un ampio range di spettro e temperature, di seguito verrà riportato qualche dettaglio sulla strumentazione in particolare⁶.

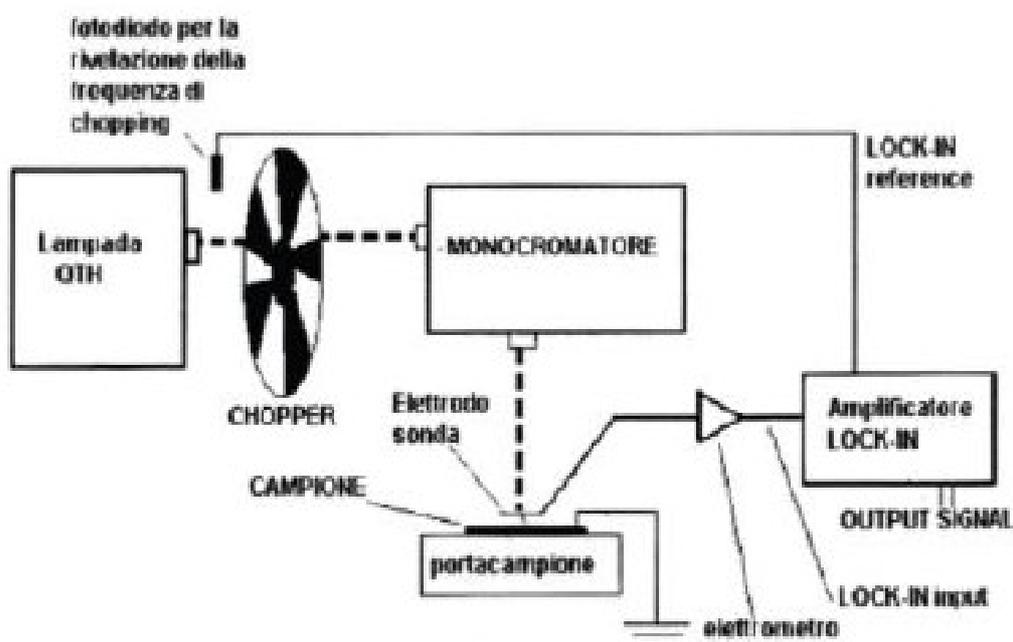


Figura 2.4: schema di una apparato per effettuare misure con metodo MIS.

2.2.1 CHOPPER

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

2.2.2 MONOCROMATORE

Un monocromatore [Figura 2.5] è un dispositivo che scompone un singolo fascio di luce policromatica in più fasci di luce monocromatica, permettendo di scegliere la lunghezza d'onda desiderata per il fascio in uscita tramite rifrazione su un reticolo in riflessione detto grating. Generalmente in un monocromatore la luce bianca entra in una fenditura di cui si può regolare la larghezza tramite una vite micrometrica, viene poi riflessa da un primo specchio sferico in direzione della grating che separa spazialmente le due lunghezze d'onda. Quella selezionata viene mandata verso un secondo specchio che la direziona infine verso la fenditura di uscita anch'essa regolabile tramite una vite micrometrica. Lo strumento permette di direzionare il fascio in uscita tramite uno specchio piano mobile, verso due diverse fenditure: una frontale e una laterale.

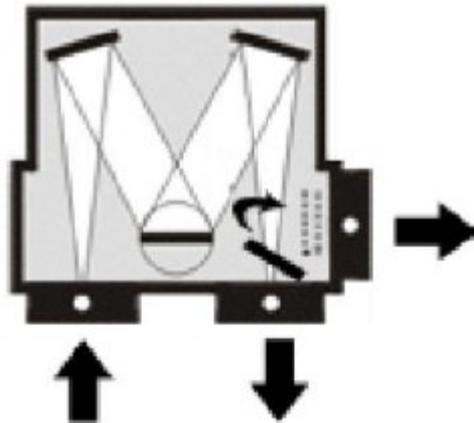


Figura 2.5: monocromatore a doppia uscita

La grating consiste di un substrato di vetro alluminato sul quale vengono incise scanalature angolate molto ravvicinate che, una volta illuminate da luce collimata, la riflettono agendo da sorgenti ravvicinate di onde diffratte che interferiscono tra loro. L'angolo a cui possiamo trovare ogni diversa lunghezza d'onda è dato dall'equazione $\sin \alpha + \sin \beta = 10^{-6} kn\lambda$

Dove α e β sono rispettivamente gli angoli compresi tra la normale della grating [Figura 2.6] e il fascio incidente e quello rifratto, k l'ordine di diffrazione, n la densità di scanalature per mm del reticolo e λ la lunghezza d'onda in nm.

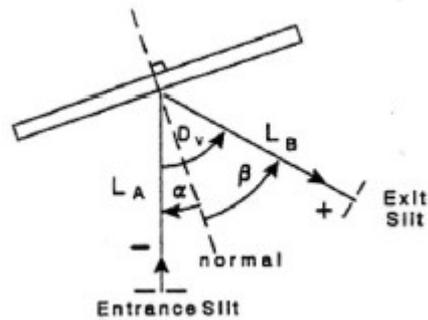


Figura 2.6: funzionamento di un reticolo in riflessione all'interno di un monocromatore.

Nel monocromatore la posizione degli specchi sferici è fissata ed è la grating a ruotare attorno al suo asse verticale per variare α e β , dovendo lasciarne inalterata la somma D_v . In questo modo è possibile selezionare la lunghezza d'onda λ , poichè n è costante, mentre come ordine di diffrazione k si utilizza sempre il primo, essendo quello con maggiore intensità. Il reticolo però non ha uguale efficienza di riflessione su tutte le lunghezze d'onda, ma viene realizzato più efficiente vicino ad una certa lunghezza d'onda, detta di blaze.

Poiché il flusso di fotoni uscente dal monocromatore non è costante in energia, possono essere introdotte caratteristiche fuorvianti nello spettro SPV che non rispecchiano altro che cambiamenti nel livello di eccitazione e non delle proprietà del semiconduttore. Per questo motivo e per ottenere risultati riproducibili, indipendenti dalla strumentazione, è procedura standard normalizzare gli spettri dividendo il segnale SPV misurato per il flusso di fotoni ad ogni energia di misura. Tale procedimento è giustificato dal fatto che in condizioni di debole iniezione il segnale SPV e il flusso luminoso sono direttamente proporzionali.

2.2.3 AMPLIFICATORE LOCK-IN

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

CAPITOLO 3

APPLICAZIONI DELLA SPS

3.1 DETERMINAZIONE DELLA BANDGAP

Questa determinazione è basata sul fatto che in molti semiconduttori vi sia un aumento del coefficiente di assorbimento in prossimità della E_g (bandgap energy). Questo aumento porta ad una variazione del segnale SPV, che si esplicita graficamente in un brusco cambiamento nella curva del segnale [Figura 3.1].

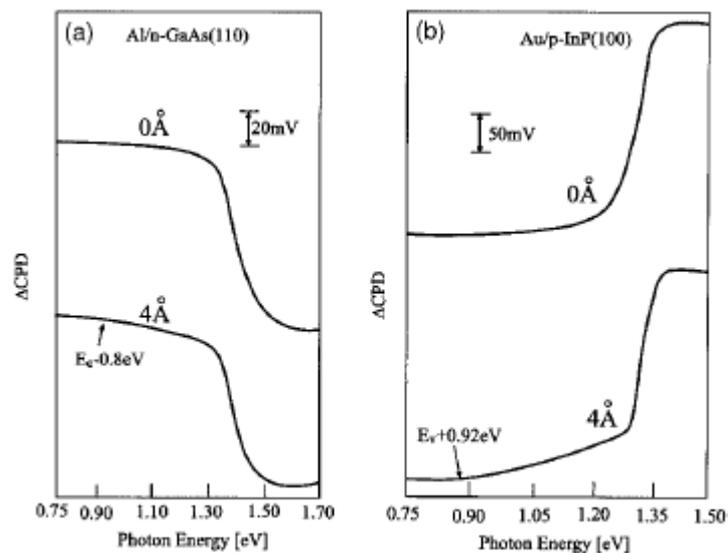


Figura 3.1: SPS di (a) superficie di un GaAs(110) di tipo n, (b) un InP(110) di tipo p

Il valore ottenuto di E_g è solo approssimativo e l'errore è circa di 0.1 eV fino ad un massimo di 0.2 eV.

L'uso della SPS per estrapolare il valore dell'energia della bandgap non è altro che una soluzione alternativa allo spettro di assorbimento; a differenza di quest'ultimo, però, il metodo SPS non richiede la raccolta e lo studio diretto della luce, quindi può essere usato per un campione di qualsiasi spessore (anche eventualmente multistrato)⁷.

Risultati sperimentali di comparazione delle due tecniche dimostrano che queste sono spesso molto simili ma mai identiche.

Nel caso in cui ci siano una dipendenza lineare tra la SPV e l'intensità di illuminazione (si verifica se la seconda è abbastanza piccola), una lunghezza di assorbimento più grande della lunghezza di diffusione e la velocità di ricombinazione superficiale non dipenda fortemente dall'intensità di illuminazione, allora il super-bandgap SPV emulerà propriamente lo spettro di assorbimento.

3.2 DETERMINAZIONE DEL TIPO DI SEMICONDUCTORE

Il diagramma delle bande di un semiconduttore di tipo p mostra una ripiegatura verso l'alto delle linee di banda in corrispondenza della superficie, mentre uno di tipo n è caratterizzato da ripiegamenti che tendono verso il basso; dato che l'illuminazione di tipo super-bandgap tende a diminuire il band-bending alla superficie, si otterrà un segno positivo della SPV per i semiconduttori di tipo n, e un segno negativo per quelli di tipo p. Si analizza quindi il segno della curvatura associata all'onset della SPV (onset si riferisce all'inizio del segnale SPV ad una specifica intensità di eccitazione).

Se il ripiegamento delle bande è piccolo, il meccanismo super-bandgap della SPV potrebbe dominare. Per esempio si è trovato che il film inciso CdSe mostrava una risposta da semiconduttore di tipo p in ambiente umido, e una di tipo n in ambiente asciutto [Figura 3.2]⁸.

La spettroscopia fotoelettronica mostra che questo film rimangono in realtà sempre semiconduttori di tipo n; quindi questa "conversione di tipo" dovuta all'ambiente suggerisce che il segnale SPV e la conducibilità effettiva del CdSe sono dovuti soprattutto all'intrappolamento di lacune o elettroni rispettivamente in ambiente asciutto o umido.

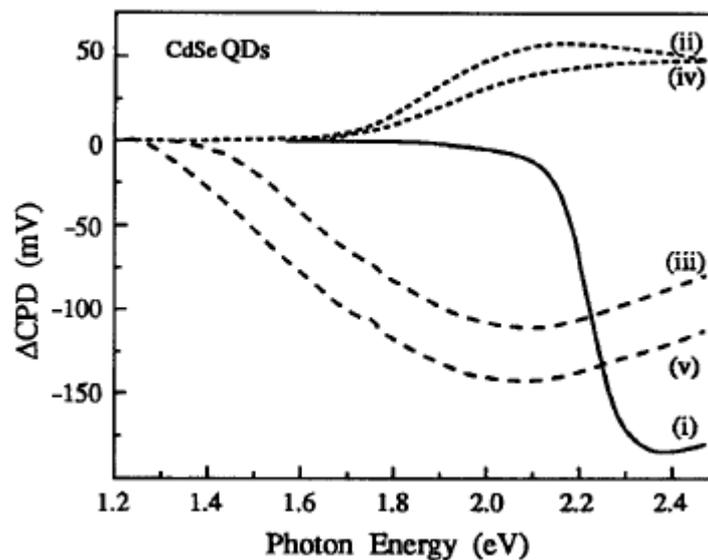


Figura 3.2: spettro di fototensione superficiale in un film CdSe dopo una sequenza di trattamenti: (i) stato iniziale; (ii) dopo l'incisione; (iii) in ambiente secco; (iv) in ambiente umido; (v) di nuovo in ambiente asciutto.

3.3 CARATTERIZZAZIONE DEGLI STATI SUPERFICIALI

Dato che fotoni con sufficiente energia possono eccitare i portatori di carica dallo stato superficiale a uno di banda, o viceversa, ci si aspetta una curvatura nello spettro SPV ogni volta che l'energia del fotone supera quella di soglia per una certa transizione.

Se avviene una transizione, dovuta all'eccitazione di elettroni, dallo stato superficiale alla banda di conduzione, allora ci si aspetterà una SPV positiva (ΔCPD negativo); l'eccitazione delle lacune della banda di valenza rende la carica superficiale più negativa e quindi si otterrà una SPV negativa (ΔCPD positivo).

Il fatto che la SPS venga effettuata senza contatti fisici e non distruttiva fa sì che essa possa essere applicata su qualsiasi superficie reale e in qualsiasi ambiente. Questo rende la SPS adatta a correlare direttamente la struttura elettronica superficiale con eventuali trattamenti chimici.

Un'area delle aree di ricerca è lo studio dei trattamenti di passivazione (trattamento superficiale, spesso con utilizzo di soluzioni acide, per rimuovere contaminazioni). Un esempio illustrativo è lo studio degli effetti di passivazione in vari liquidi sul p-InP(100) ⁹

[Figura 3.3]. In tutti gli spettri si vede un CPD positivo a circa 1.3 eV dovuto alle transizioni banda-banda e il segno indica che ci si trova di fronte a un semiconduttore di tipo p. Lo spettro della SPV del campione in acqua mostra due diversi stati superficiali: la variazione positiva della curva CPD a 0.95 eV è dovuto ad un aumento fotoindotto della popolazione di uno stato superficiale situato a circa 0.95 eV sopra il confine della banda di valenza; la variazione negativa del CPD a 1.2 eV è dovuto ad una diminuzione fotoindotta della popolazione di uno stato superficiale situato a 1.2 eV sotto il limite

della banda di conduzione. L'esposizione del campione in HF elimina il secondo stato. L'esposizione a Na_2S rimuove entrambi gli stati superficiali in accordo con la nota azione di passivazione di questa soluzione.

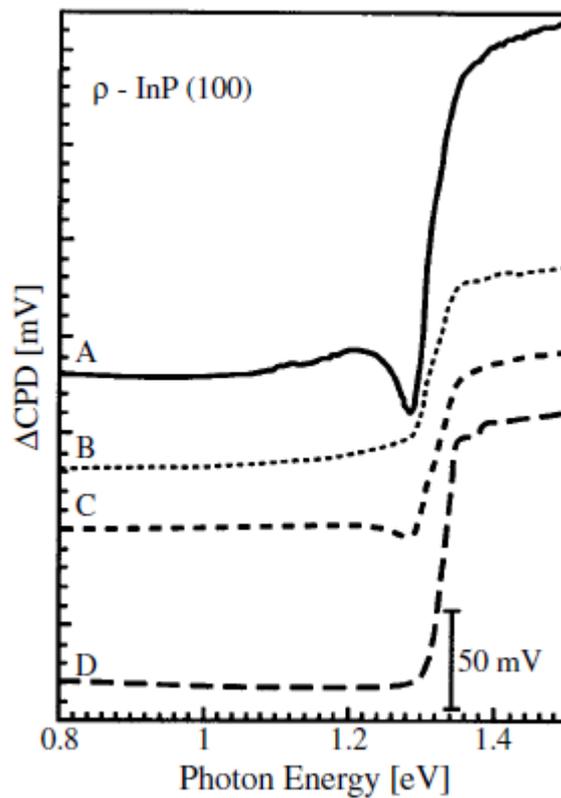


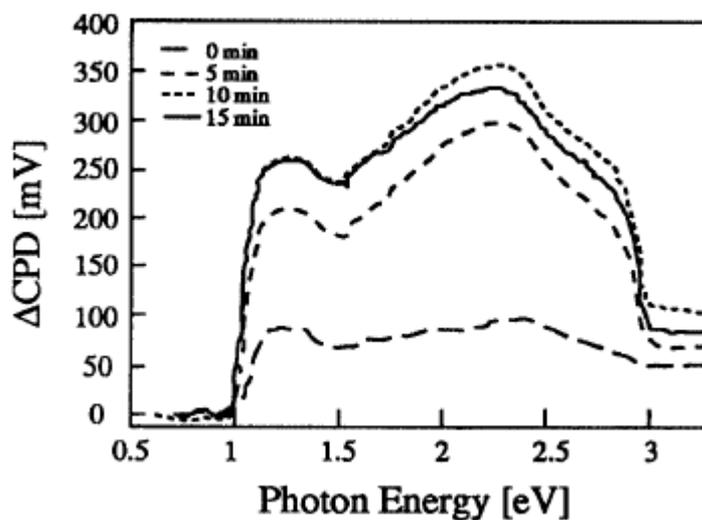
Figura 3.3: Spettro SPV di p-InP(100) in aria dopo una successiva immersione in: A, $18 \text{ M}\Omega\text{H}_2\text{O}$; B, 0.4% HF; C, 30% H_2O_2 ; D, $1.3 \text{ M Na}_2\text{S}$.

Finora sono stati considerati solo gli stati superficiali, ma la SPS è sensibile anche agli stati di bulk. La più semplice distinzione tra stati superficiali e stati interni nella SPS si ottiene esaminando se l'appropriata caratteristica spettrale scompare dopo un trattamento superficiale o dopo un trattamento del bulk (drogaggio).

3.4 CARATTERIZZAZIONE DI STRUTTURE A MULTISTRATO

Un esempio in questo ambito può essere lo spettro SPV di una struttura a multistrato ZnO:Al/ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ [Figura 3.4] usata per la fabbricazione di celle solari. Le diverse curvature dello spettro a circa 1, 2.4 e 3.1 eV corrispondono rispettivamente alla banda proibita di Cu(In,Ga)Se₂, CdS e ZnO.

Figura
3.4: SPS
di



ZnO:Al/ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ in aria a 200°C

Le curvature spettrali sono proprie delle varie bandgap nelle diverse strutture; l'interpretazione del segno della curva, invece, è più complicato a causa del fatto che, in queste interfacce, la direzione del ripiegamento della banda non è determinato solo da accumulazione o esaurimento di popolazione, e che qualche strato causa una riduzione del segnale SPV per semplice assorbimento.

Un altro esempio della caratterizzazione delle strutture a multistrato sono le SPS di strutture MQW (multi-quantum-well) come la GaAs/AlGaAs [Figura 3.5]¹⁰.

Le due curvature dello spettro a 1.38 e 1.78 eV corrispondono rispettivamente all'assorbimento banda-banda di GaAs e AlGaAs. Tra questi due valori, l'andamento della SPS somiglia al tipico spettro di assorbimento (invertito) di strutture MQW. Da notare che prima della incisione del campione, per fotoni di energia minore di 1.38 eV, vi è un segnale non trascurabile della SPV sub-bandgap, che indica la presenza di gap states otticamente attivi. Dato che, dopo la incisione, non vi è alcun segnale, si può dedurre che questi stati siano locati sulla parte esterna della superficie di AlGaAs e non siano associati alla regione MQW.

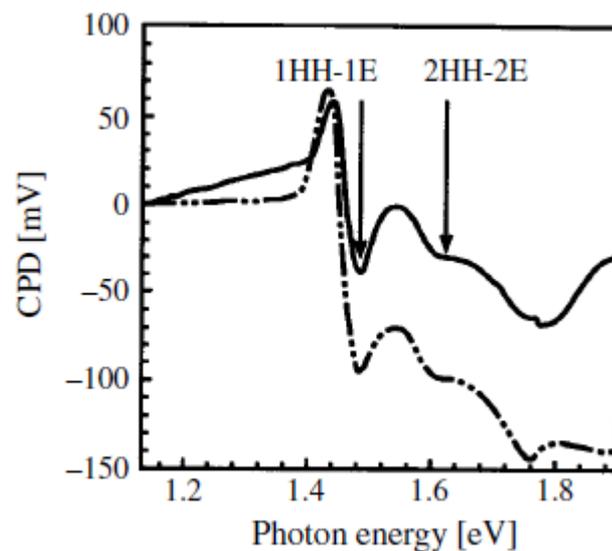


Figura 3.5: SPS di un campione MQW di GaAs/AlGaAs prima (linea continua) e dopo (linea tratteggiata) incisione.

3.5 COMBINAZIONE DELLA SPS CON ALTRE TECNICHE

Le tecniche complementari alla spettroscopia di fototensione superficiale si possono riassumere in due categorie: misurazioni ottiche ed elettriche e analisi chimiche.

Per quanto riguarda la prima categoria, la SPS è usata per interpretare inequivocabilmente i risultati di misure di fotoluminescenza o conduttività superficiale. Inoltre può essere impiegata per intuire la relazione tra stati e proprietà elettroniche di superfici o interfacce. Ad esempio la SPS può essere utilizzata per stabilire una correlazione tra stati superficiali e velocità di ricombinazione superficiale, misurati usando la fotoluminescenza: più lo spettro di SPV è ricco di stati superficiali, e più essi sono vicini al midgap, maggiore è la velocità di ricombinazione superficiale.

Allo stesso tempo, alcuni strumenti optoelettronici permettono di interpretare inequivocabilmente i dati della SPS; per esempio, uno dei più frequenti metodi di distinzione tra stati superficiali e stati di bulk è comparare gli spettri della SPV e della fotoconduttività. Il secondo spettro non risente delle transizioni superficiali, quindi, le transizioni che appaiono in tutti e due gli spettri sono attribuibili solo al bulk, e, di conseguenza, quelle che appaiono solo in quello della SPV appartengono solo agli stati superficiali.

La seconda categoria consiste in qualsiasi analisi che permette di ottenere informazioni sull'origine chimica dei cambiamenti del gap-state osservati nella SPS. L'esempio più ovvio di applicazione è nel test di trattamenti chimici già conosciuti (come quello in figura 3.3). Tuttavia altre applicazioni sono state svolte in accertamenti sugli impatti delle proprietà chimiche di superficie con proprietà elettroniche superficiali.

CONCLUSIONI

In questo elaborato si è mostrato come la spettroscopia di fototensione superficiale possa fornire una analisi dettagliata della struttura elettronica dei semiconduttori collegandone le proprietà chimiche, ottiche ed elettriche. Sono stati descritti, inoltre, alcuni tipici apparati sperimentali per studiare l'effetto SPV, con particolare attenzione al fatto che essi siano non distruttivi, senza contatto col campione, riproducibili in qualsiasi ambiente e che forniscano qualsiasi risoluzione fino alla scala atomica. Si sono discussi infine alcuni esempi di applicazione, sia diretta, che in correlazione con altre tecniche dimostrando quanto la SPS sia un metodo altamente efficace per lo studio dei semiconduttori riuscendo a mettere in relazione diversi campi scientifici come fisica, chimica ed ingegneria elettronica grazie alla sua elevata versatilità.

RACCOLTA IMMAGINI

Figura 1.1: band diagram della SCR di un semiconduttore di tipo n in equilibrio, la figura mostra anche la work function W_s della superficie, definita come l'energia di separazione tra il livello di fermi E_f e il livello locale sulla superficie.

Figura 1.2: diagramma a bande della regione di carica superficiale di un semiconduttore di tipo n sotto illuminazione super-bandgap con separazione di carica, in presenza di campo elettrico.

Figura 1.3: illuminazione super-bandgap con intrappolamento di elettroni (i) e lacuna (ii)

Figura 1.4: illuminazione sub-bandgap con eccitazione di elettroni (i) e lacune (ii) intrappolati.

Figura 1.5: illuminazione sub-bandgap; Ψ_e e Ψ_h denotano le funzioni d'onda degli elettroni e delle lacune

Figura 1.6: band line-up di una tipica struttura a film sottile al buio (curva continua) e sotto illuminazione (curva tratteggiata) dove il contributo dominante al segnale SPV viene da: (a) la SCR dell'interfaccia tra bulk e superficie; (b) la SCR superficiale.

Figura 2.1: diagramma di un condensatore a piatti paralleli formato da due differenti metalli con i due piatti isolati (a), corto circuito (b) e connessi tramite un d.c. bias uguale e opposto a V_{CPD}

Figura 2.2: diagramma a bande di una struttura MIS: (a) senza stati superficiali, prima del contatto metallo-semiconduttore; (b) senza stati superficiali, dopo il contatto, con bias esterno uguale a 0; (c) caso generico con bias esterno diverso da zero.

Figura 2.3: Diagramma a blocchi di un generico apparato sperimentale di misura SPV.

Figura 2.4: schema di un apparato per effettuare misure con metodo MIS.

Figura 2.5: monocromatore a doppia uscita

Figura 2.6: funzionamento di un reticolo in riflessione all'interno di un monocromatore.

Figura 3.1: SPS di (a) superficie di un GaAs(110) di tipo n, (b) un InP(110) di tipo p

Figura 3.2: spettro di fototensione superficiale in un film CdSe dopo una sequenza di trattamenti: (i) stato iniziale; (ii) dopo l'incisione; (iii) in ambiente secco; (iv) in ambiente umido; (v) di nuovo in ambiente asciutto.

Figura 3.3: Spettro SPV di p-InP(100) in aria dopo una successiva immersione in: A, 18 MΩH₂O; B, 0.4% HF; C, 30% H₂O₂; D, 1.3 M Na₂S.

Figura 3.4: SPS di ZnO:Al/ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ in aria a 200°C

Figura 3.5: SPS di un campione MQW di GaAs/AlGaAs prima (linea continua) e dopo (linea tratteggiata) incisione.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Leeor Kronik, Yoram Shapira: *Surface photovoltage phenomena: theory, experiment and applications*. Department of physical Electronics, Tel-Aviv University
- 2 Leeor Kronik, Yoram Shapira: *Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor structures: at the crossroads of physics, chemistry and electrical engineering*. *Surface and interface analysis* 2001; 31:954-965
- 3 M. Leibovitch, L. Kronik, E. Fefer, L. Burstein, V. Korobov, Y. Shapira: *Surface photovoltage spectroscopy of thin films*
- 4 Lüth H. *Surfaces and interfaces of Solids*. Springer-Verlag: Berlin, 1993
- 5 Kronik L, Shapira Y. *Surf. Sci. Rep.*1999; 37:1.
- 6 V. Donchev, Ts. Ivanov, K. Germanova and K.Kirilov *Surface photovoltage spectroscopy - an advanced method for characterization of semiconductor nanostructures* *Trends in applied spectroscopy* 2010
- 7 Burstein L, Bregman J, Shapira Y. *J. Appl. Phys.* 1991; 69: 15.

8 Kronik L, Ashkenasy N, Leibovitch M, Fefer E, Shapira Y, Gorer S, Hodes G. J. *Electrochem. Soc.* 1998; 145: 1748.

9 Bastide S, Cahen D, Gal D, Kronik L. *Rev. Sci. Instrum.* 1999; 70:4032.

10 Gal D, Beier J, Moons E, Hodes G, Cahen D, Kronik L, Burstein L, Mishori B, Leibovitch M, Shapira Y, Hariskos D, Klenk R, Schock H-W. *Proc. AIP* 1995; 353: 453.