

Politecnico di Milano  
Scuola di Ingegneria industriale e  
dell'Informazione  
Corso di laurea in Ingegneria Fisica



*Fabbricazione e caratterizzazione di rivelatori  
metallo-semiconduttore-metallo su Ge*

Relatore: Prof. Giovanni Isella

Tesi di Laurea di:

Marco Rota

Matr. 804093

Anno Accademico 2014-2015

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Diodo Schottky</b>	<b>4</b>
2.1	Elettrostatica del diodo Schottky ideale . . . . .	4
2.1.1	Diagramma a bande . . . . .	4
2.1.2	Applicazione di una differenza di potenziale . . . . .	6
2.2	Stati superficiali . . . . .	7
2.3	Caratteristica J-V ideale . . . . .	8
2.4	Corrente dovuta alle lacune . . . . .	11
2.5	Misure sul dispositivo N101 . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Fotorivelatori Metallo-Semiconduttore-Metallo</b>	<b>19</b>
3.1	Introduzione . . . . .	19
3.2	Processo di fabbricazione . . . . .	22
3.2.1	Substrati utilizzati . . . . .	22
3.2.2	Litografia ottica . . . . .	22
3.2.3	Cleaning superficiale pre-deposizione dei contatti . . . . .	25
3.2.4	Deposizione dei contatti metallici . . . . .	28
3.3	Misure elettriche . . . . .	31
3.3.1	Caratteristica J-V ideale e calcolo altezza barriera . . . . .	31
3.3.2	Effetti dovuti al cleaning . . . . .	35
3.3.3	Effetti dovuti al drogaggio . . . . .	39
3.4	Misure ottiche . . . . .	41
3.4.1	Calcolo coefficiente di assorbimento . . . . .	41
3.4.2	Apparato sperimentale . . . . .	45
3.4.3	Misure sul campione Ge15 . . . . .	47
3.4.4	Energy gap diretta dei campioni 9636 e 9656 . . . . .	50
3.4.5	Energy gap indiretta Ge15 . . . . .	52

---

3.4.6	Campione 8666: misure in temperatura su Multiple Quantum Wells . . . . .	53
<b>4</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>55</b>
4.1	Risultati ottenuti e sviluppi futuri . . . . .	55
4.2	Applicazioni . . . . .	56
	<b>Bibliografia</b>	<b>61</b>

# Elenco delle figure

1.1	Struttura a bande del germanio . . . . .	2
2.1	Diagramma a bande in energia per un metallo e un semiconduttore di tipo n isolati (a) e a contatto (b) . . . . .	5
2.2	Applicazione di una differenza di potenziale al diodo con polarizzazione in diretta (sinistra) e in inversa (destra) . . . . .	7
2.3	Stati superficiali: nessun <i>pinnning</i> del livello di Fermi (a) e presenza degli stati superficiali con <i>pinnning</i> del livello di Fermi (b) . . . . .	7
2.4	J-V di un diodo Schottky Pt/n-Ge calcolata per diversi drogaggi: in ciano con $N_D = 1 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ , in rosso $N_D = 1 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , in verde $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ e in blu $N_D = 1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ . . . . .	12
2.5	J-V calcolata per un diodo Schottky Pt/n-Ge per tempi di vita medi delle lacune differenti: in blu $\tau_p = 10^{-6} \text{s}$ , in verde $\tau_p = 10^{-7} \text{s}$ , in rosso $\tau_p = 10^{-8} \text{s}$ , in ciano $\tau_p = 10^{-9} \text{s}$ . . . . .	13
2.6	Caratteristica J-V misurata (nero) e dopo l'estrazione della resistenza in parallelo (rosso) . . . . .	14
2.7	Schema circuitale diodo Schottky . . . . .	15
2.8	Caratteristica tensione-corrente del dispositivo N101: $I_d$ estratta dalla misura (cerchi blu) e fitting (linea verde) . . . . .	17
3.1	Schema MSM; vista verticale (a) e sezione trasversale (b). L è la lunghezza del dito, W la larghezza e D la distanza tra due contatti . . . . .	20
3.2	Schema del processo di fabbricazione . . . . .	21
3.3	Resist positivo e negativo: comportamento quando illuminati (a) e profilo risultante (b) per resist positivo (a sinistra) e negativo (a destra) . . . . .	24
3.4	Frazione di resist rimanente dopo lo sviluppo in funzione della <i>dose</i> [15] . . . . .	25



3.5	Confronto tra caratteristiche J-V sullo stesso substrato senza nessuna pulizia . . . . .	27
3.6	Confronto caratteristiche J-V su uno stesso substrato con cleaning BOE . . . . .	28
3.7	Immagine SEM di un dispositivo MSM interdigitato alla fine del processo di fabbricazione . . . . .	30
3.8	Schema circuitale MSM con connessione diodi <i>back-to-back</i> . . . . .	31
3.9	Caratteristica I-V di un dispositivo MSM su Ge15: in nero la corrente misurata, in rosso la corrente calcolata estraendo i contributi delle resistenze in parallelo . . . . .	33
3.10	Caratteristica I-V di un MSM su Ge15 senza il contributo $R_P$ (in blu) con fitting (linea verde) . . . . .	34
3.11	Caratteristica J-V di un dispositivo MSM su Ge15 simulata (linea blu) e misurata senza la componente di resistenza in parallelo (in verde) . . . . .	35
3.12	Confronto delle densità di corrente tra due dispositivi su campione 9656: in nero con cleaning BOE e in rosso senza cleaning . . . . .	36
3.13	Confronto delle densità di corrente in tre dispositivi su substrato Ge15: con cleaning BOE (in nero), con cleaning $H_2O : H_2O_2 : HCl$ (in rosso) e con cleaning $H_2O_2$ al 5% (in verde). Insetto in scala lineare tra 0V e 2V . . . . .	37
3.14	Caratteristiche I-V a differenti livelli di drogaggio in scala logaritmica: campione Ge15 in nero, Ge17 in rosso, Ge18 in verde. . . . .	39
3.15	Schema a bande per transizioni indirette: transizione permessa per dipolo elettrico (linea tratteggiata) e contributo dovuto al fonone (linea continua) . . . . .	44
3.16	Schema dell'apparato sperimentale . . . . .	46
3.17	Fotocorrente (A) in nero e responsivity (A/W) in blu in funzione della lunghezza d'onda incidente . . . . .	48
3.18	Fotocorrente in funzione della tensione a 1550nm . . . . .	49
3.19	Fotocorrente in funzione della tensione a 1300nm: in blu i valori misurati e in verde il fitting con la formula di Hecht. . . . .	50
3.20	Tauc plot normalizzato in funzione dell'energia del fotone incidente per i campioni 9636 (in rosso) e 9656 (in verde), con fitting . . . . .	51
3.21	Tauc plot per il campione Ge15 con fitting . . . . .	52

3.22 Quantum Yield in funzione dell'energia del fotone incidente a due temperature differenti applicando 0.5V di bias: in nero a temperatura ambiente e in rosso a 80K . . . . . 53

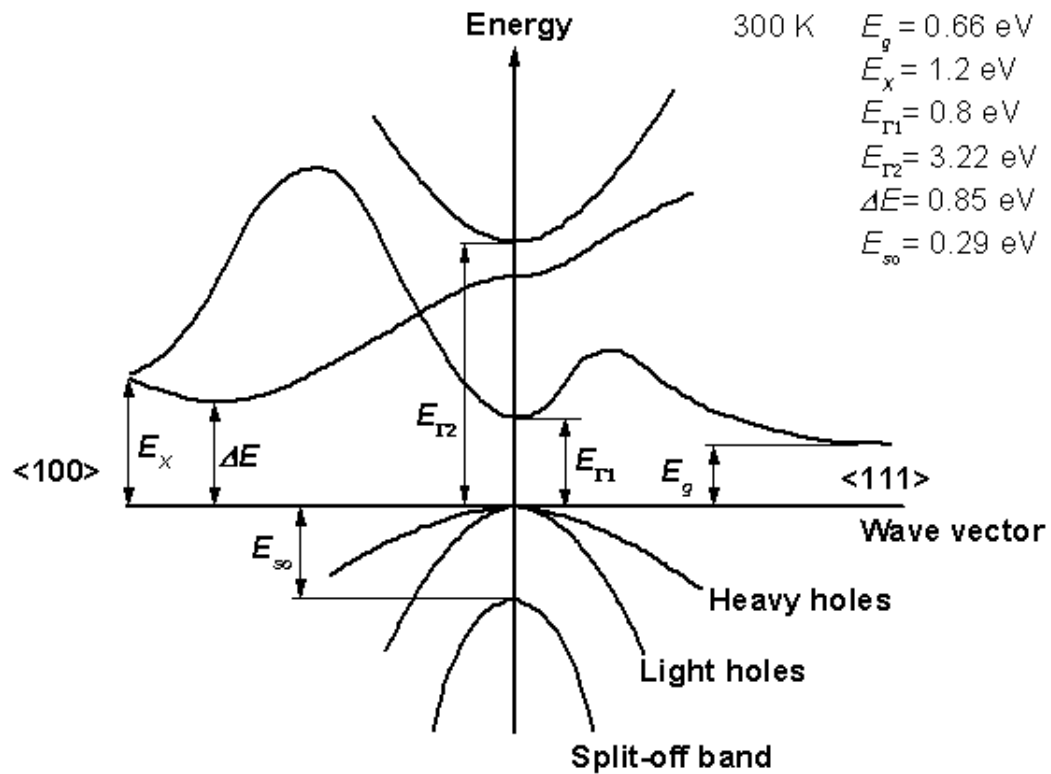
# 1 Introduzione

I fotodiodi nell'infrarosso (IR) basati sui semiconduttori hanno numerose applicazioni in diversi ambiti, dal mondo delle applicazioni militari alle telecomunicazioni. Proprio in quest'ultimo ambito diventa sempre più importante la possibilità di effettuare delle interconnessioni ottiche on chip. Per lo sviluppo di questa tecnologia servono materiali in grado non solo di generare la luce ma anche di guidarla, amplificarla, modularla e rilevarla. A tal proposito servono dei materiali che operino efficientemente nelle finestre di trasmissione delle fibre ottiche di silicio a  $1300nm$  e a  $1550nm$ . In questo range i semiconduttori del gruppo III-V forniscono un'alta efficienza di rivelazione; tuttavia la loro scarsa compatibilità con la tecnologia del silicio e gli alti costi di produzione non li rendono una soluzione efficiente.

Le strutture in SiGe rappresentano una alternativa migliore in quanto totalmente compatibili con la tecnologia basata su Si, con ottimi risultati a  $1300nm$  [1, 2]; ciò nonostante presentano scarse risposte a  $1550nm$ .

Il materiale che riesce a coniugare nel migliore dei modi sia la compatibilità su Si che la risposta nel range di interesse per le telecomunicazioni risulta essere il germanio.

Tutti i dispositivi creati durante il lavoro di tesi si basano proprio sul germanio e sulla sua struttura a bande, riportata in Figura 1.1.



**Figura 1.1:** Struttura a bande del germanio

Il germanio è un semiconduttore a gap indiretta, con  $E_g = 0.66 \text{ eV}$ , corrispondente ad una lunghezza d'onda di  $1880 \text{ nm}$ ; la gap diretta ha un valore di  $E_{\Gamma_1} = 0.8 \text{ eV}$  ossia  $1550 \text{ nm}$ .

La differenza tra le due gap è di soli  $140 \text{ meV}$  il che ha come conseguenza che, all'onset della transizione indiretta l'intensità di quella indiretta è praticamente trascurabile il che rende il germanio un "*quasi-direct semiconductor*". Inoltre il Ge è compatibile con molti dei processi utilizzati per la fabbricazione di dispositivi microelettronici in silicio.

Il mio lavoro di tesi è incentrato sulla fabbricazione e la caratterizzazione elettrica e ottica di fotorivelatori metallo-semiconduttore-metallo in germanio. Mi sono occupato personalmente di tutti i passaggi del processo produttivo, dalla litografia ottica dei dispositivi, alla deposizione dei contatti metallici per mezzo di un evaporatore a

fascio elettronico, per giungere infine alle misure elettriche e ottiche; ho svolto anche un'ottimizzazione del sistema di acquisizione della responsività dei dispositivi. Inoltre ho reso possibile, tramite un programma scritto con LabView, l'esecuzione di misure di fotocorrente in funzione della tensione applicata.

Il primo capitolo tratterà prima la teoria del diodo Schottky - elettrostatica, caratteristica tensione-corrente, corrente dovuta ai portatori minoritari e stati superficiali - e successivamente le misure sul dispositivo N101.

Un'organizzazione simile si trova anche nel secondo capitolo sui rivelatori metallo-semiconduttore-metallo: prima verrà illustrato il processo di fabbricazione realizzato, analizzando *step by step* l'effetto dell'ottimizzazione del processo. In seguito, dopo aver ricavato la caratteristica I-V ideale, verranno analizzate le misure elettriche effettuate. La sezione seguente è dedicata alle misure ottiche: come prima cosa si ricaverà il coefficiente di assorbimento per le transizioni dirette, in seguito si illustrerà l'apparato sperimentale per poi analizzare le misure effettuate sui campioni Ge15, 9636, 9656 e 8666.

# 2 Diodo Schottky

## 2.1 Elettrostatica del diodo Schottky ideale

### 2.1.1 Diagramma a bande

Il contatto metallo-semiconduttore (M-S) gioca un ruolo importante in tutti i dispositivi a stato solido, dalla connessione del semiconduttore con il mondo esterno, all'interconnessione tra circuiti integrati. In base alle proprietà del metallo e del semiconduttore si possono ottenere due tipi di contatti con caratteristiche differenti: un contatto ohmico, che idealmente presenta una caratteristica lineare della corrente e un'assenza di caduta di tensione all'interfaccia M-S, o un contatto Schottky, che prevede la formazione di una barriera di potenziale rettificante e una caratteristica non lineare della corrente.

Analizziamo ora la formazione della giunzione rettificante, la cui teoria risale a Schottky nel 1938. In Figura 2.1 (a) vengono mostrate le bande energetiche di un metallo e di un semiconduttore drogato n isolati tra loro, cioè in assenza di interazioni;  $\phi_m$  è la funzione lavoro del metallo, ossia la differenza energetica tra il livello di vuoto e il livello di Fermi del metallo,  $E_0 - E_{FM}$ ,  $\phi_s$  quella del semiconduttore, dipendente dal drogaggio del semiconduttore poichè la posizione del livello di Fermi nel semiconduttore dipende a sua volta dalle concentrazioni di donori e accettori,  $\chi$  è l'affinità elettronica, ossia la differenza tra l'energia del livello di vuoto e l'energia della banda di conduzione  $E_0 - E_c$ . Si ottiene quindi che  $\phi_s = \chi + (E_c - E_{FS})$ .

Consideriamo ora il caso in cui  $\phi_m > \phi_s$ , come mostrato in Figura 2.1 (a). Quando i due materiali sono separati, il livello di Fermi del metallo è più basso di quello del semiconduttore e ciò implica che l'energia media degli elettroni nel metallo sia inferiore rispetto a quella del semiconduttore. Portando ora a contatto i due materiali, questa differenza energetica fa in modo che avvenga un trasferimento di carica dal semiconduttore al metallo fino a quando le energie medie degli elettroni non si



si può quindi ricavare usando

$$\mathcal{E}(x) = \frac{1}{\epsilon_s \epsilon_0} \int_x^W \rho(x) dx \quad (2.1.3)$$

con  $\epsilon_s$  costante dielettrica del semiconduttore, da cui

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{qN_d}{\epsilon_s \epsilon_0} (W - x) \quad (2.1.4)$$

Integrando Equazione 2.1.4 si ottiene

$$V(x) = -\int_x^W \mathcal{E}(x) dx + A_2 = \frac{qN_d}{\epsilon_s \epsilon_0} Wx - \frac{qN_d}{\epsilon_s \epsilon_0} \left( \frac{x^2}{2} \right) + A_2$$

dove  $A_2 = V_{bi} - \frac{qN_d W^2}{2\epsilon_s \epsilon_0}$  si ricava imponendo il potenziale nullo al metallo da cui

$$V(x) = V_{bi} - \frac{qN_d}{2\epsilon_s \epsilon_0} (W - x)^2 \quad (2.1.5)$$

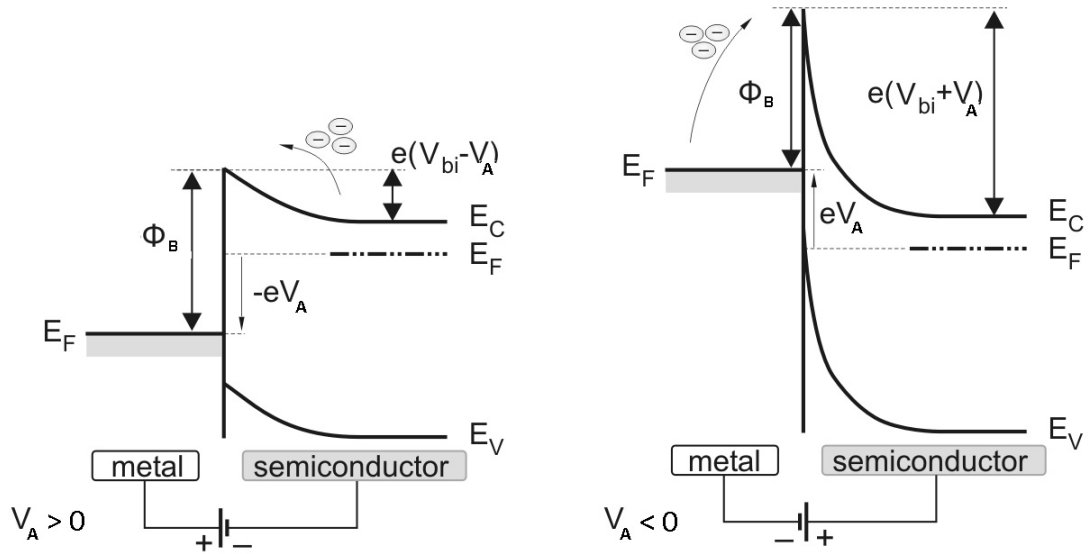
Ricavando  $V_{bi}$  da Equazione 2.1.2 e invertendo Equazione 2.1.5 si ottiene

$$W = \sqrt{\frac{2V_{bi}\epsilon_s \epsilon_0}{qN_d}} \quad (2.1.6)$$

## 2.1.2 Applicazione di una differenza di potenziale

L'applicazione di una differenza di potenziale ai capi della giunzione M-S, come mostrato in Figura 2.2, provoca una traslazione delle bande dipendente dal potenziale applicato. Applicando un potenziale  $V_A > 0$  dal metallo al semiconduttore, polarizzando il diodo in diretta, si ottiene uno spostamento verso l'alto delle bande del semiconduttore che comporta un abbassamento della barriera (Equazione 2.1.2)  $q(V_{bi} - V_A)$  per il moto degli elettroni dal semiconduttore al metallo, con una conseguente riduzione della zona svuotata  $W$ . Se invece si polarizza il diodo in inversa, applicando cioè un potenziale  $V_A < 0$ , le bande del semiconduttore si abbassano e la barriera (Equazione 2.1.2) aumenta di un valore  $|qV_A|$ .

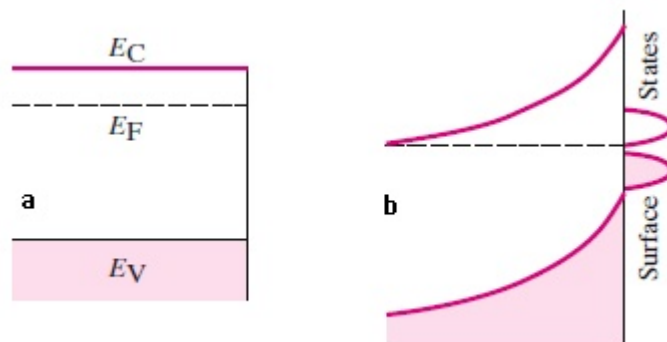




**Figura 2.2:** Applicazione di una differenza di potenziale al diodo con polarizzazione in diretta (sinistra) e in inversa (destra)

## 2.2 Stati superficiali

Consideriamo la superficie pulita di un semiconduttore dove gli atomi avranno un legame disponibile, un *dangling bond*. Se consideriamo un monolayer di questi legami, questi formeranno delle bande energetiche bidimensionali poiché date dalla simmetria traslazionale della superficie che possono stare nella gap energetica proibita; in questo caso si parla quindi di stati superficiali.



**Figura 2.3:** Stati superficiali: nessun *pinning* del livello di Fermi (a) e presenza degli stati superficiali con *pinning* del livello di Fermi (b)

Se questi stati superficiali non sono presenti la posizione delle bande rispetto al level-

lo di Fermi è costante dall'interno del semiconduttore fino alla superficie; si hanno cioè delle bande piatte, come mostrato in Figura 2.3 (a). Se invece questi stati sono presenti la loro alta densità degli stati blocca il livello di Fermi, come mostrato in Figura 2.3 (b), nel caso di un semiconduttore drogato  $n$  e di stati superficiali di tipo accettore, ovvero neutri se non occupati, e caricati negativamente se occupati. Questo comporta una piegatura delle bande e la formazione di una zona svuotata qualitativamente simile a quella descritta nel caso di una giunzione MS ideale, poiché il livello di Fermi deve rimanere costante per tutto il semiconduttore. Si avrà quindi un fenomeno di pinning del livello di Fermi all'interfaccia metallo-semiconduttore. Una volta formata la giunzione MS il passaggio di elettroni tra semiconduttore e metallo (nel caso in cui la funzione lavoro del metallo sia maggiore di quella del semiconduttore) avverrà di fatto a spese della carica immagazzinata negli stati superficiali rendendo l'altezza della barriera debolmente dipendente dal particolare metallo che forma la giunzione. In questo caso l'altezza della barriera non è più ottenibile dalle relazioni Equazione 2.1.1 e Equazione 2.1.2, e richiede una trattazione che può essere trovata ad esempio in Ref. [5]. È importante sottolineare che, una volta ricavata l'altezza della barriera, la caratteristica J-V presentata nella prossima sezione è in prima approssimazione indipendente dal meccanismo, giunzione ideale o con stati superficiali, che porta alla formazione della barriera MS.

## 2.3 Caratteristica J-V ideale

Procediamo ora a ricavare l'espressione della densità di corrente che scorre in un diodo Schottky in funzione del potenziale applicato. Prendiamo in considerazione solamente la componente di corrente dovuta al moto dei portatori maggioritari, gli elettroni, in entrambe le direzioni della giunzione M-S. Va notato come, anche in presenza di un potenziale applicato, come mostrato in Figura 2.2, la barriera  $\phi_B$  non cambia. Per ricavare la formula analitica della corrente applicheremo la teoria dell'emissione termoionica di Bethe [5], facendo le seguenti assunzioni: (1) l'altezza della barriera  $q\phi_B \gg kT$ , (2) si è raggiunto l'equilibrio termico nel piano che determina l'emissione, (3) la presenza di un flusso netto di carica non influisce su quest'equilibrio cosicché si possano sovrapporre due flussi di correnti, dal metallo al semiconduttore e viceversa. Se l'emissione termoionica è il meccanismo limitante, allora  $E_{Fs}$  è piatto nella zona svuotata. La densità di corrente dal semiconduttore al metallo,  $J_{s \rightarrow m}$ , è data dalla concentrazione di elettroni con un'energia sufficiente

a superare la barriera di potenziale in direzione x

$$\begin{aligned}
 J_{s \rightarrow m} &= \int_{E_F + \phi_B}^{\infty} qv_x N(E) F(E) dE \approx \\
 &\approx \int_{E_F + \phi_B}^{\infty} qv_x \frac{4\pi(2m^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_C} \exp\left(-\frac{E - E_C + q\phi_n}{kT}\right) dE \quad (2.3.1)
 \end{aligned}$$

dove  $E_F + \phi_B$  è l'energia minima che deve avere un elettrone per oltrepassare la barriera per emissione termoionica,  $v_x$  è la velocità dei portatori nella direzione del trasporto,  $N(E)$  la densità degli stati e  $F(E)$  la funzione di distribuzione e  $q\phi_n = E_C - E_F$ . Esprimendo l'energia degli elettroni in approssimazione di massa efficace si ha,

$$E - E_C = \frac{1}{2}m^*v^2 \quad (2.3.2)$$

$$dE = m^*v dv \quad (2.3.3)$$

$$\sqrt{E - E_C} = v \sqrt{\frac{m^*}{2}} \quad (2.3.4)$$

Sostituendo le Equazione 2.3.2-Equazione 2.3.4) nella Equazione 2.3.1, si ottiene il numero di elettroni per unità di volume con velocità comprese tra  $v$  e  $v + dv$  distribuite in tutte le direzioni. Scomponendo la velocità nelle componenti lungo gli assi x, y e z e integrando si ottiene

$$J_{s \rightarrow m} = \left(\frac{4\pi qm^*k^2}{h^3}\right) T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_n}{kT}\right) \exp\left(-\frac{m^*v_{0x}^2}{kT}\right) \quad (2.3.5)$$

dove  $v_{0x}^2$  è la velocità minima in direzione x necessaria per superare la barriera ed è data da

$$\frac{1}{2}m^*v_{0x}^2 = q(V_{bi} - V_A) \quad (2.3.6)$$

Sostituendo la Equazione 2.3.6 nella Equazione 2.3.5 si ottiene

$$J_{s \rightarrow m} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV_A}{kT}\right) \quad (2.3.7)$$

dove  $A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3}$  è la costante di Richardson efficace.

Poiché la barriera che vedono gli elettroni che passano dal metallo al semiconduttore rimane costante al variare del potenziale applicato, la corrente che scorre verso il semiconduttore rimane costante. Deve quindi essere uguale alla corrente in condizione di equilibrio termico, cioè con  $V_A = 0$ . Imponendo questa condizione alla Equazione 2.3.7 si ottiene

$$J_{m \rightarrow s} = -A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \quad (2.3.8)$$

Sommando l'Equazione 2.3.7 e l'Equazione 2.3.8 si ottiene

$$J_n = J_{n0} \left( \exp\left(\frac{qV_A}{kT}\right) - 1 \right) \quad (2.3.9)$$

dove  $J_{n0} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right)$  è la densità di corrente di saturazione.

Se si considerasse la teoria della diffusione di Schottky, in cui si tengono in considerazione anche fenomeni quali la diffusione, si otterrebbe un valore per la densità di corrente di saturazione con una dipendenza da  $\sqrt{V_{bi} - V_A}$ . Poiché tuttavia la variazione di questa funzione è piccola rispetto a quella data dall'esponenziale, si può introdurre nell'Equazione 2.3.9 un fattore di idealità  $n$  che tenga conto di questa variazione, di effetti di natura quantistica, come la corrente dovuta all'effetto tunnel, o di altri effetti quali la dipendenza dell'altezza della barriera dalla tensione applicata, l'abbassamento della barriera dovuto alla carica immagine o alla ricombinazione nella regione svuotata.

La caratteristica ideale del diodo Schottky è quindi

$$J_n = J_{n0} \left( \exp\left(\frac{qV_A}{nkT}\right) - 1 \right) \quad (2.3.10)$$

## 2.4 Corrente dovuta alle lacune

Nella trattazione fin qua svolta si è tenuto in considerazione solo la componente di corrente dovuta ai portatori maggioritari, poichè per una giunzione tra metallo e semiconduttore drogato n, ad esempio silicio, la componente dovuta alle lacune è trascurabile [5]. Tuttavia è stato mostrato come per il germanio leggermente drogato la componente di minoritari non sia più trascurabili [6].

Analizziamo quindi il contributo alla densità di corrente dovuto alle lacune. Sia  $J_p$  la densità di corrente corrispondente all'iniezione di lacune dal metallo alla zona neutra del semiconduttore, che corrisponde ad un flusso di elettroni dalla banda di valenza al metallo. Queste lacune ricombinano all'interno della zona neutra del semiconduttore. Considerando le approssimazioni che portano a ricavare l'equazione di Shockley del diodo [4] si ottiene

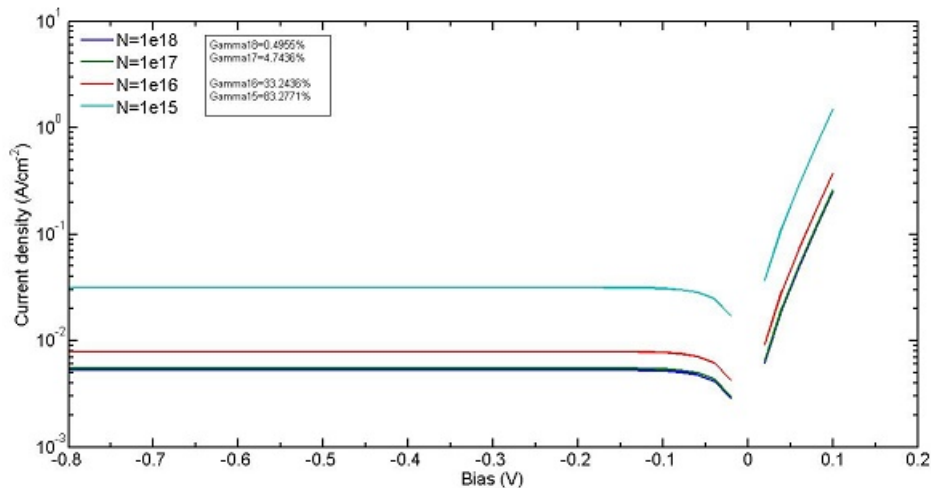
$$J_p = J_{p0} \left[ \exp\left(\frac{qV_A}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.4.1)$$

avendo posto  $J_{p0} = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p}$  dove  $D_p$  è il coefficiente di diffusione per le lacune,  $L_p$  è la lunghezza di diffusione delle lacune,  $p_{n0}$  è la concentrazione di lacune all'equilibrio nella zona neutra drogata n, con  $p_{n0} = \frac{n_i^2}{N_D}$  dove  $n_i$  è la concentrazione dei portatori intrinseci. La densità di corrente totale sarà quindi data dalla somma dei contributi dovuti agli elettroni, Equazione 2.3.9, e da quello appena calcolato delle lacune, Equazione 2.4.1, ossia

$$J = J_n + J_p = (J_{n0} + J_{p0}) \left[ \exp\left(\frac{qV_A}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.4.2)$$

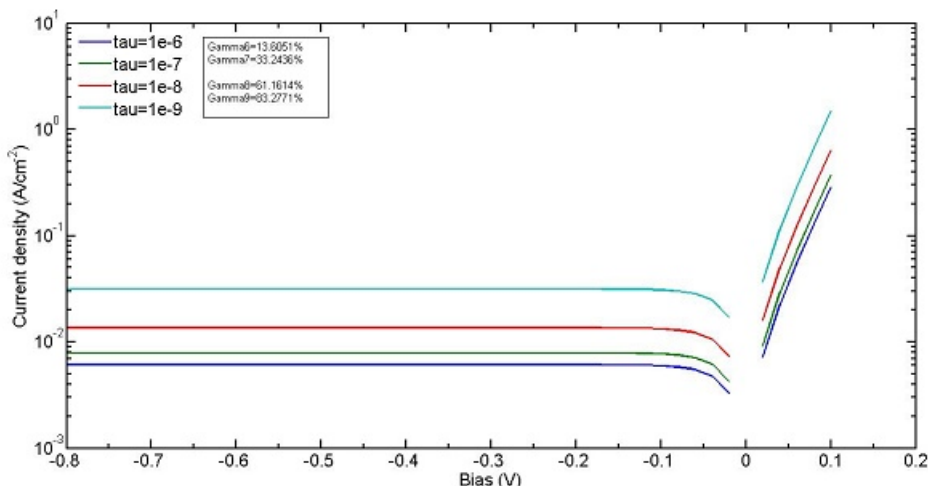
Analizziamo ora per quali variazioni dei parametri presenti nell'Equazione 2.4.2 sia necessario considerare entrambi i contributi o si possa trascurare quello dovuto alle lacune senza commettere errori significativi. Per fare ciò è utile introdurre il parametro  $\gamma = \frac{J_p}{J_p + J_n}$  ossia il rapporto tra la componente della densità di corrente dei minoritari rispetto a quella totale. Più  $\gamma \rightarrow 1$  più il comportamento del diodo Schottky si avvicina a quello di una giunzione p-n. Notiamo come  $\gamma$  dipenda da quattro parametri caratterizzanti il diodo: (1) l'altezza della barriera  $\phi_B$ , (2) il drogaggio  $N_D$  del semiconduttore, (3) il coefficiente di diffusione per le lacune  $D_p = \frac{kT\mu_p}{q}$  dove  $\mu_p$  è la mobilità delle lacune, e infine (4) la lunghezza di diffusione  $L_p = \sqrt{D_p\tau_p}$  con  $\tau_p$  tempo di vita medio delle lacune.

Per poter comprendere dal punto di vista quantitativo gli effetti che producono le variazioni dei parametri sopra riportati, si è proceduto a effettuare delle simulazioni numeriche con il software MATLAB usando l'Equazione 2.4.2. I valori di alcuni parametri, quali  $\phi_B$  o  $\mu_p$  sono noti dalla letteratura [7, 8, 9].



**Figura 2.4:** J-V di un diodo Schottky Pt/n-Ge calcolata per diversi drogaggi: in ciano con  $N_D = 1 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ , in rosso  $N_D = 1 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , in verde  $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$  e in blu  $N_D = 1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$

In Figura 2.4 si possono vedere le densità di correnti simulate per un diodo Schottky con una giunzione M-S formata da platino e germanio drogato n per differenti livelli di drogaggio. I restanti parametri da cui dipende  $\gamma$  sono stati tenuti costanti e il loro valore è quello che si trova in letteratura; nel caso specifico si è scelto  $\phi_B = 0.584 \text{eV}$  [8] che è l'altezza della barriera Schottky misurata per un'interfaccia Pt/n-Ge, un valore della mobilità  $\mu_p = 1900 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  [9], e un valore del tempo di vita medio delle lacune pari a  $\tau_p = 10^{-7} \text{s}$  [6]. Dalla simulazione si nota come, all'aumentare del drogaggio,  $\gamma$  diminuisca sensibilmente passando da valori di circa il 63% per drogaggi dell'ordine di  $10^{15} \text{cm}^{-3}$  fino allo 0.5% per drogaggi di  $10^{18} \text{cm}^{-3}$ . Questo indica come la componente di corrente dovuta alle lacune diventi trascurabile per drogaggi  $N_D > 10^{17} \text{cm}^{-3}$  cioè, quando la concentrazione di portatori maggioritari diventa sufficientemente elevata, cade l'ipotesi che la concentrazione di portatori in zona p sia molto maggiore di quella in zona n. Questa diminuzione di  $\gamma$  all'aumentare del drogaggio del semiconduttore, che si traduce in una riduzione di  $J$ , si spiega poiché il valore di  $J_p$  diminuisce, mentre la densità di corrente elettronica rimane costante, non entrando in questo modello la dipendenza esplicita dalla concentrazione.  $J_p$



**Figura 2.5:** J-V calcolata per un diodo Schottky Pt/n-Ge per tempi di vita medi delle lacune differenti: in blu  $\tau_p = 10^{-6}s$ , in verde  $\tau_p = 10^{-7}s$ , in rosso  $\tau_p = 10^{-8}s$ , in ciano  $\tau_p = 10^{-9}s$

diminuisce poiché, aumentando la concentrazione di portatori maggioritari in zona n, aumento la loro ricombinazione con le lacune, portatori minoritari iniettati in zona n, ottenendo quindi una diminuzione del valore della densità di corrente.

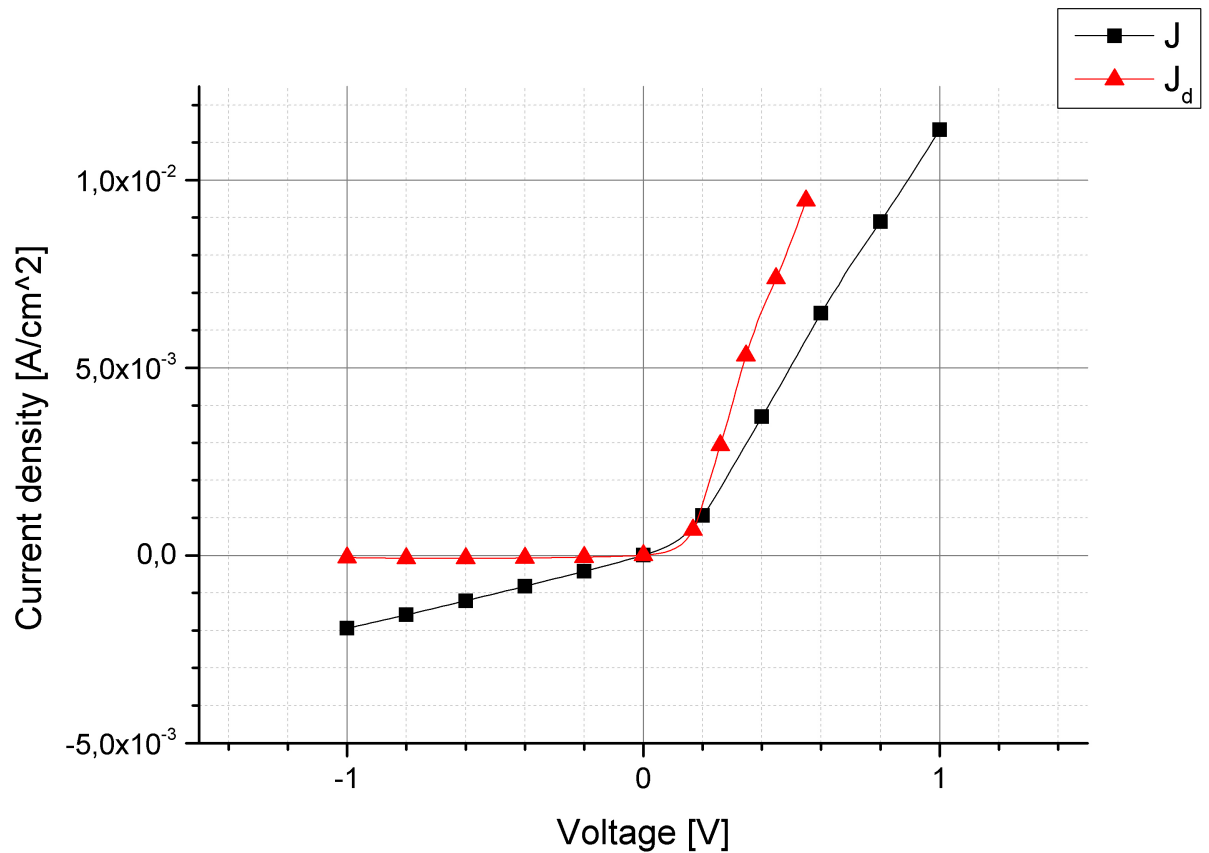
In seguito si è simulata la caratteristica J-V al variare del tempo di vita medio delle lacune per vedere come questa variazione influenzi  $\gamma$ . In Figura 2.5 sono riportate le densità di corrente calcolate mantenendo gli stessi valori dell'altezza della barriera e della mobilità e scegliendo un drogaggio di  $10^{16}cm^{-3}$ . Si può notare come, aumentando la vita media dei portatori da  $1ns$  a  $1\mu s$ , si trovino valori decrescenti di  $\gamma$ , rispettivamente del 83% e del 19%, dovuti a una diminuzione nel valore assoluto della densità di corrente. Questo avviene poiché  $J_p$  è direttamente proporzionale alla derivata prima di  $p_n$ , concentrazione di portatori minoritari in zona n; avendo  $p_n$  un andamento del tipo

$$p_n(x) = p_{n0} + p_{n0} \left( \exp\left(\frac{qV_A}{kT}\right) - 1 \right) \exp\left(-\frac{x}{L_p}\right) \quad (2.4.3)$$

dove l'origine dell'asse delle ascisse è posta al bordo tra la zona svuotata e quella drogata n, si intuisce facilmente come aumentando il valore di  $L_p$  il valore di  $\frac{dp_n(x)}{dx}$  diminuisca.

## 2.5 Misure sul dispositivo N101

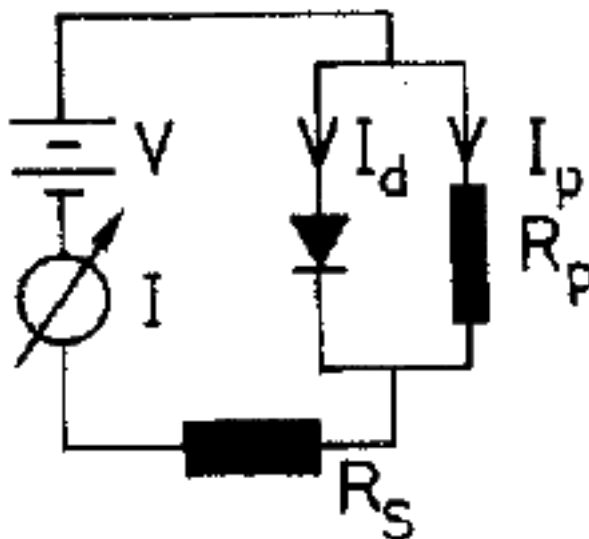
Analizziamo ora i risultati sperimentali ottenuti misurando la caratteristica I-V di un diodo Schottky precedentemente realizzato su un substrato di germanio con drogaggio  $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Il dispositivo è formato da un *back-contact* in AgSb, per avere un contatto ohmico, e da un *front-contact*, per realizzare una giunzione Schottky M-S, dove si sono depositi  $4 \text{ nm}$  di Pt su Ge su di un'area quadrata di lato  $4 \text{ mm}$ . Dalle misure ottenute si vuole ricavare l'altezza della barriera tra Pt e n-Ge [10, 11, 12].



**Figura 2.6:** Caratteristica J-V misurata (nero) e dopo l'estrazione della resistenza in parallelo (rosso)

Tramite due punte posizionate sui due contatti del diodo, si impone una differenza di potenziale per mezzo di un generatore *Keithley 236 Source Measure Unit* per poi leggere, attraverso il medesimo strumento, la corrente che vi scorre. Per tutte





**Figura 2.7:** Schema circuitale diodo Schottky

le misure elettriche riportate qui e in seguito si è acquisito un valore di corrente ogni  $10mV$  di tensione applicata. Si può quindi realizzare la caratteristica J-V presente in Figura 2.6 in nero. Come si può osservare dalla caratteristica misurata, la densità di corrente in inversa non è una costante ma mostra una dipendenza lineare dalla tensione applicata. Questo fenomeno si può spiegare modellizzando il diodo reale come un diodo ideale con una resistenza in parallelo  $R_P$  e una in serie  $R_S$ , come mostrato dallo schema circuitale della Figura 2.7. Per poter quindi estrarre la caratteristica ideale si effettuano i passaggi previsti dal modello di Werner [10]. La densità di corrente misurata è data da

$$J = J_d + J_P = J_0 \left[ \exp \left( \frac{q}{nkT} (V_A - JR_S) \right) - 1 \right] + G_P (V_A - JR_S) \quad (2.5.1)$$

dove  $J_d$  è la densità di corrente che scorre nel diodo,  $J_P$  quella che scorre nella resistenza in parallelo,  $G_P = 1/R_P$  è la conduttanza. Si assume che la densità di corrente di saturazione  $J_{n0}$ , il fattore di idealità  $n$  e la conduttanza  $G_P$  siano tutte grandezze indipendenti dalla tensione  $V_A$  applicata. Tutte le deviazioni dalle caratteristiche ideali del diodo sono tenute in considerazione all'interno del fattore di idealità.  $G_P$  viene calcolata dal regime in inversa considerando tensioni applicate tali per cui  $|V_A| \gg \frac{kT}{q}$  e considerando che per un piccolo segnale  $G_P = dJ/dV$ , cioè è la pendenza della curva J-V. Facendo un fitting lineare si ottiene un valore di  $R_P = 4936\Omega$ . Calcolata  $R_P$  si può sottrarre il contributo  $J_P$  per ottenere  $J_d = J - J_P$ . La resisten-

za serie influenza la caratteristica J-V per tensioni maggiori di  $0.3V$ . Nell'ipotesi di  $V_d = V_A - JR_S \gg \frac{kT}{q}$  si può trascurare il fattore  $-1$  ottenendo dall'Equazione 2.5.1

$$\frac{G}{J_d} = \frac{q}{nkT} (1 - GR_S) \quad (2.5.2)$$

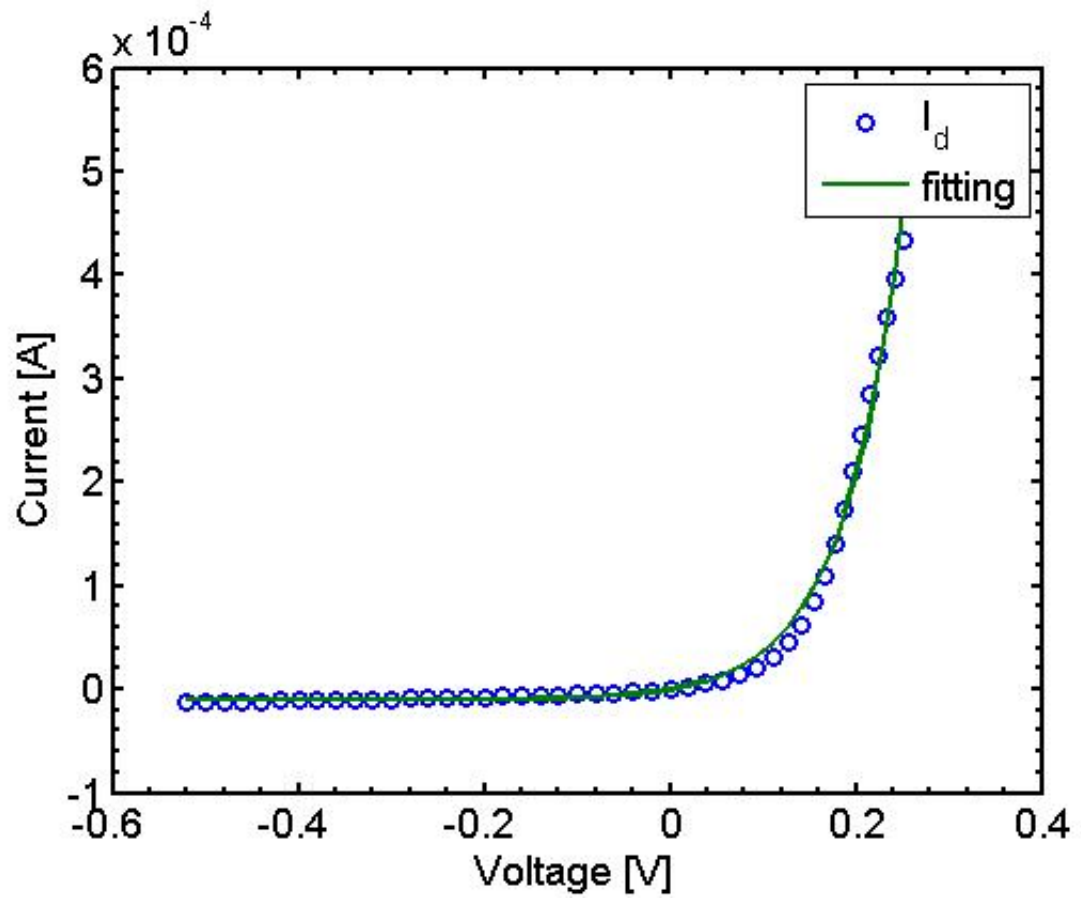
dove  $G = \frac{dI_d}{dV}$ .

Inserendo in un grafico  $\frac{G}{J_d}$  in funzione di  $G$  si ottiene come intercetta sull'asse y il valore  $\frac{q}{nkT}$ , come intercetta sull'asse delle ascisse  $\frac{1}{R_S}$  e come pendenza  $\frac{qR_S}{nkT}$ . Il fitting tra  $0.3V$  e  $0.7V$  di tensione applicata, porta a ricavare una resistenza serie  $R_S = 297\Omega$ , un fattore di idealità  $n = 1,91$ . Il valore della resistenza serie si può usare per correggere l'asse delle ascisse della caratteristica J-V da cui si può ricavare la densità di corrente di saturazione eseguendo un fitting lineare nel regime di inversa. Da questa analisi si ricava  $J_0 = 6.60 \cdot 10^{-4} \frac{A}{cm^2}$  da cui, usando

$$\phi_B = \left( -\frac{kT}{q} \right) \ln \left( \frac{J_0}{A^*T^2} \right) \quad (2.5.3)$$

si ricava  $\phi_B = 0.601eV$  avendo usato un valore della costante di Richardson  $A^* = 143 \frac{A}{cm^2K^2}$  [14] e  $T = 295K$ . L'altezza della barriera risulta comparabile a quanto riportato in letteratura [7].

Per avere una conferma dei risultati ottenuti si può usare il software MATLAB per fare un fitting completo della densità di corrente  $J_d$  estratta in precedenza, usando l'Equazione 2.3.10 e tenendo come parametri liberi del fitting  $\phi_B$  e  $n$ . La Figura 2.8 mostra i risultati del fitting effettuato sulla corrente  $I_d = J_d \cdot Area$ ; si ricavano i valori di  $\phi_B = 0.661eV$  e  $n = 2.56$  coerenti con quelli ricavati in precedenza. Le discrepanze tra i due valori si possono spiegare poiché i range su cui vengono fatti i due fitting sono differenti: nel primo caso l'altezza della barriera si ricava dalla densità di corrente di saturazione in regime di polarizzazione inversa, mentre il fattore di idealità dalla diretta, tra  $0.3V$  e  $0.7V$ . Nel secondo caso invece è tutta la caratteristica I-V che concorre ai due parametri, aumentando l'estensione del range. Inoltre il valore di  $n$ , come mostrato in letteratura [14], non è costante per tutti i valori di  $V$ ; il valore ricavato nel secondo caso è una sorta di *valore medio* dato sia dalla polarizzazione in diretta che da quella in inversa.



**Figura 2.8:** Caratteristica tensione-corrente del dispositivo N101:  $I_d$  estratta dalla misura (cerchi blu) e fitting (linea verde)

Finora si è trascurato il contributo dato dai portatori minoritari che è stato trattato nella sezione precedente; procediamo ora a verificare come cambia l'altezza della barriera se si considera anche questo contributo. Considerando le lacune la densità di corrente di saturazione diventa

$$J_0 = J_{n0} + J_{p0} = A^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) + \frac{qD_p n_i^2}{L_p N_D} \quad (2.5.4)$$

Notiamo quindi che il valore usato in precedenza comprende un fattore indipendente dalla barriera. L'altezza della barriera è quindi

$$\phi_B = \left(-\frac{kT}{q}\right) \ln\left(\frac{J_0 - J_{p0}}{A^*T^2}\right) \quad (2.5.5)$$

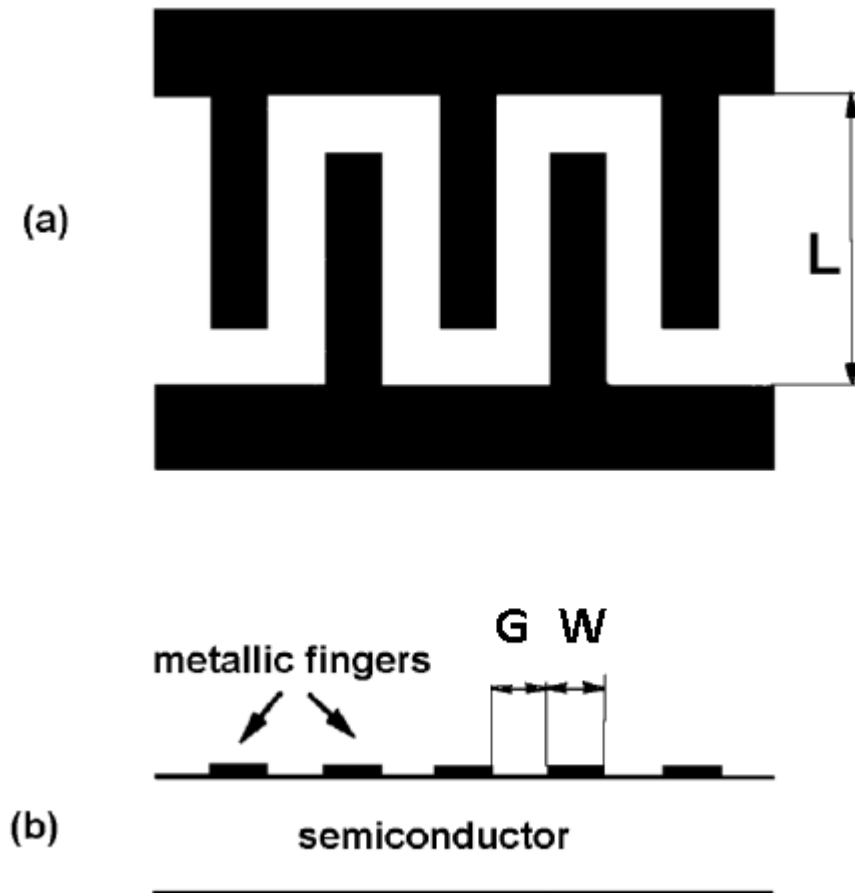
Mantenendo gli stessi valori usati in precedenza per stimare la componente delle lacune, otteniamo  $J_{p0} = 1.4 \cdot 10^{-4} \frac{A}{cm^2}$  da cui  $\phi_B = 0.608eV$ . Si ottiene quindi una variazione di circa l'1% sul valore dell'altezza della barriera a fronte di un valore di  $\gamma \simeq 15\%$ . Possiamo quindi concludere che, al fine del ricavare i parametri caratteristici della giunzione M-S, il contributo dei portatori minoritari si può trascurare.

# 3 Fotorivelatori

## Metallo-Semiconduttore-Metallo

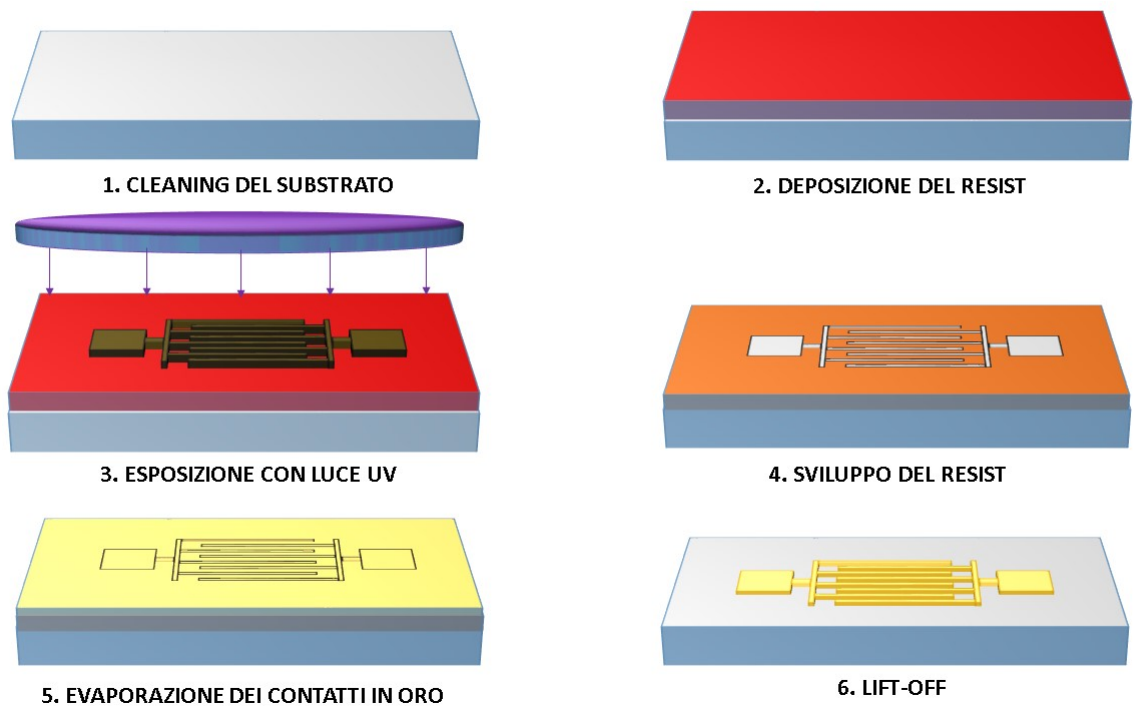
### 3.1 Introduzione

Nel precedente capitolo si è trattato il diodo Schottky formato da una giunzione metallo-semiconduttore. Un tipo di rivelatore di luce basato su questo tipo di giunzione è il fotorivelatore metallo-semiconduttore-metallo o, più brevemente, MSM. Un dispositivo MSM consiste in due elettrodi di metallo a contatto con un semiconduttore. Questo tipo di dispositivo, a differenza di altri rivelatori come ad esempio i p-i-n, richiede un processo più semplice di fabbricazione e garantisce una velocità di risposta, una piccola capacità e la possibilità di integrazione con i transistor FET; inoltre si può variare la larghezza dei contatti e l'area attiva con un semplice cambio della maschera usata [13].



**Figura 3.1:** Schema MSM; vista verticale (a) e sezione trasversale (b).  $L$  è la lunghezza del dito,  $W$  la larghezza e  $D$  la distanza tra due contatti

I dispositivi trattati in seguito sono MSM in cui gli elettrodi formano due pettini interdigitati tra loro, come mostrato nello schema in Figura 3.1 dove  $L$  è la lunghezza del dito,  $W$  la sua larghezza e  $D$  la spaziatura tra due dita. I dispositivi MSM possono quindi essere modellizzati come due diodi Schottky connessi *back-to-back*. In questo capitolo verranno illustrati il processo di fabbricazione relativo ai dispositivi MSM e le misure elettriche e ottiche eseguite per la caratterizzazione degli stessi.



**Figura 3.2:** Schema del processo di fabbricazione

## 3.2 Processo di fabbricazione

In questa sezione verrà descritto tutto il processo (mostrato schematicamente in Figura 3.2) eseguito per fabbricare i dispositivi MSM. Per prima cosa si effettua un processo di cleaning dei campioni; in seguito si deposita il resist sul campione per eseguire una litografia ottica per creare il layout del dispositivo. Si sviluppa il resist e in seguito si effettua un processo di cleaning prima dell'evaporazione dei contatti metallici. Infine un processo di lift-off rimuove il metallo che non si trova sugli elettrodi.

Vediamo ora nel dettaglio i passaggi effettuati.

### 3.2.1 Substrati utilizzati

I diversi substrati presi in esame sono:

- Campione 9636:  $1\mu m$  di Ge, cresciuto nel laboratorio L-NESS mediante la tecnica LEPECVD (*Low-Energy Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition*) su un substrato di Si, con un capping protettivo di  $10nm$  di Si. Il campione ha subito un processo di annealing al termine della crescita al fine di ridurre le dislocazioni presenti nello strato di Ge;
- Campione 9656:  $1\mu m$  di Ge, cresciuto nel laboratorio L-NESS mediante la tecnica LEPECVD su un substrato di Si, con un capping protettivo di  $10nm$  di Si. Il campione *non* ha subito processi di annealing;
- Campione 8666: quantum well multiple create alternando strati di SiGe al 85% a Ge puro;
- Campione Ge15: wafer di germanio drogato n con  $N_D = 2.06 \cdot 10^{15} cm^{-3}$  ;
- Campione Ge17: wafer di germanio drogato n con  $N_D = 8.26 \cdot 10^{16} cm^{-3}$ ;
- Campione Ge18: wafer di germanio drogato n con  $N_D = 1.76 \cdot 10^{18} cm^{-3}$ .

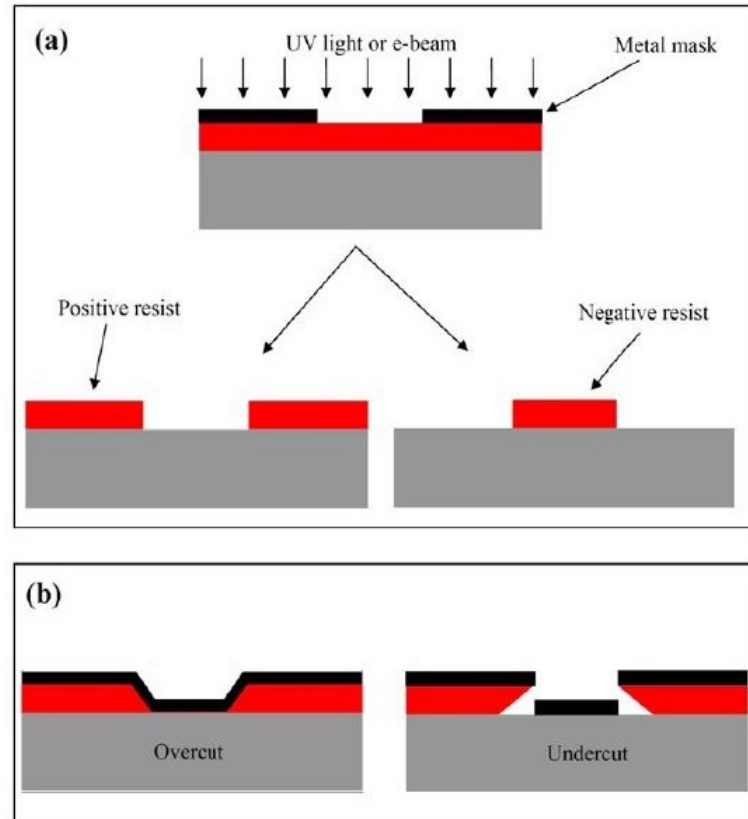
### 3.2.2 Litografia ottica

Per creare il layout interdigitato degli MSM si è utilizzato un processo di litografia ottica. Per prima cosa si è effettuata una pulizia dei campioni con acetone, per rimuovere sia lo strato di *protective coating* presente per proteggere il substrato,



sia le eventuali contaminazioni organiche, e a seguire con isopropanolo per lavare i residui di acetone. In seguito viene spinnato uno strato di resist negativo *AZ 2035* per 50 secondi ad una velocità di 4500 rpm al fine di ottenere uno strato uniforme di resist dello spessore di  $3.5\mu m$ , si effettua un passaggio di *soft bake* su piastra per 1 minuto a  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  per rimuovere il solvente in eccesso, eliminare gli stress meccanici e migliorare l'adesione del resist al substrato, prima di esporre il campione ad una radiazione UV. Questo resist ha una *dose*, parametro che indica la quantità di energia che serve al resist per modificare la propria solubilità, di  $70\frac{mJ}{cm^2}$ . Il resist negativo diventa insolubile se esposto alla radiazione luminosa, perciò si è utilizzata una maschera in cui il layout degli MSM che si vuole riprodurre sul campione è coperto da uno strato di cromo. A seguito dell'esposizione è stato effettuato un secondo passaggio di cottura per 1 minuto a  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  per favorire il processo di *crosslinking* delle catene polimeriche del resist. Lo sviluppo è stato effettuato in *AZ 726 Developer* per 45 secondi.

La scelta di usare un resist negativo si è fatta per ottimizzare il processo di litografia. Inizialmente nella fabbricazione si era usato un resist positivo, il *AZ 5214E*. Mentre un resist negativo diventa insolubile se illuminato, in quello positivo avviene il contrario: la radiazione luminosa rende solubile il resist, come mostrato in Figura 3.3 (a). Questa differenza nelle due tipologie di resist si traduce in due profili diversi che vengono riprodotti sul campione, come da Figura 3.3 (b);

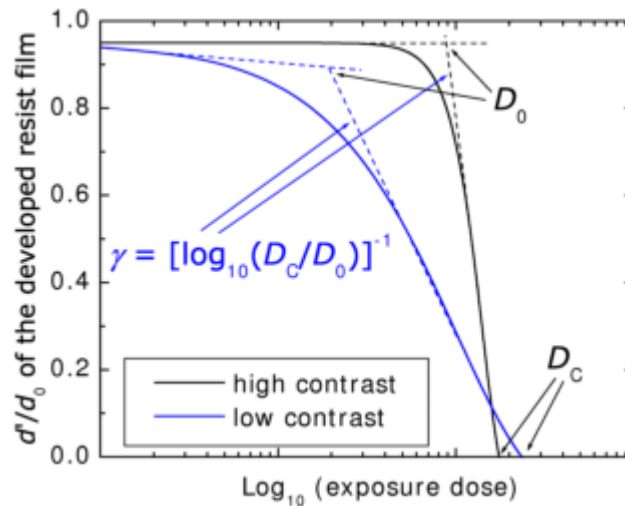


**Figura 3.3:** Resist positivo e negativo: comportamento quando illuminati (a) e profilo risultante (b) per resist positivo (a sinistra) e negativo (a destra)

il resist positivo dà un overcut mentre quello negativo un undercut. Questo scostamento dalla verticalità del profilo è dato dal valore del contrasto del resist. Consideriamo ad esempio un resist positivo; il contrasto è definito come

$$\gamma = \left( \log \left( \frac{D_C}{D_0} \right) \right)^{-1} \quad (3.2.1)$$

dove  $D_C$  indica il valore della *dose* alla quale tutto il resist è stato rimosso e  $D_0$  il valore massimo per cui non si ha rimozione;  $\gamma$  è la pendenza della curva che descrive il rapporto tra lo spessore del resist dopo lo sviluppo  $d'$  e quello prima dello sviluppo  $d_0$  in funzione della *dose*, come riportato in Figura 3.4



**Figura 3.4:** Frazione di resist rimanente dopo lo sviluppo in funzione della *dose* [15]

Maggiore è il valore di  $\gamma$  più verticale sarà il profilo risultante a seguito dello sviluppo. Questa differenza di profilo influisce sul successivo processo di *lift-off*: si ottiene un risultato migliore in termini di riuscita del processo con un resist negativo e un profilo undercut.

I parametri precedentemente illustrati sono stati frutto di una ottimizzazione del processo litografico: si sono infatti effettuate delle prove variando sia la temperatura di cottura che il tempo di sviluppo. È stata effettuata un'analisi visiva al microscopio ottico al termine della fabbricazione dei diversi campioni per valutare quale combinazione di parametri risultasse dare risultati migliori.

La maschera utilizzata nel processo litografico prevede diverse combinazioni dei parametri caratteristici degli MSM riportati in Figura 3.1; sono stati fabbricati dispositivi con larghezza dei finger  $W = 10\mu m$  e spaziatura  $G = 15 - 30 - 45\mu m$ .

### 3.2.3 Cleaning superficiale pre-deposizione dei contatti

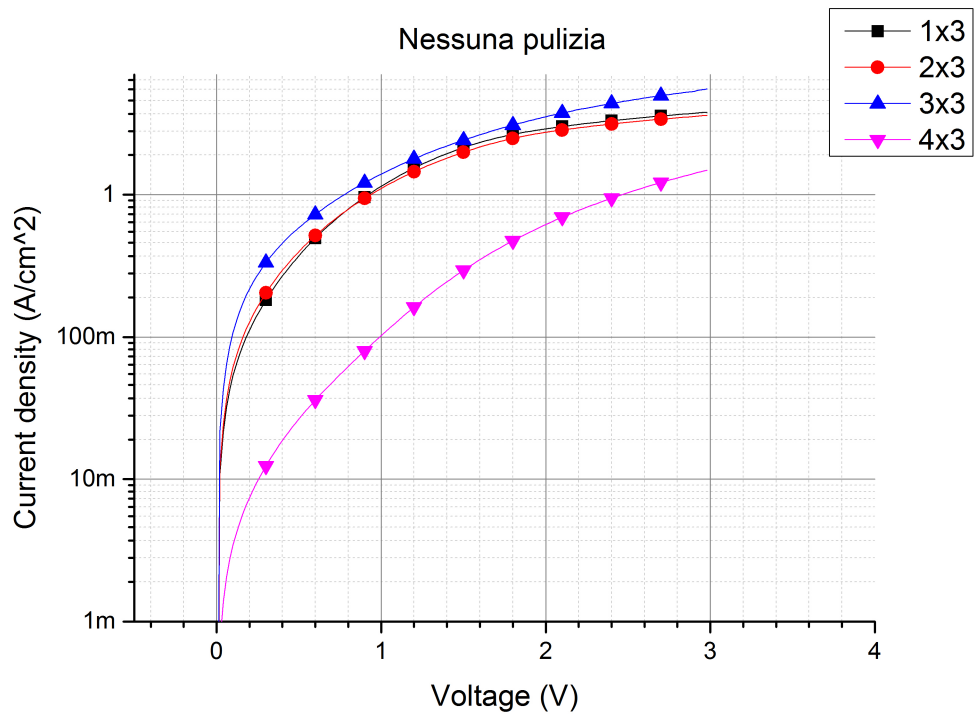
Per avere una buona deposizione del contatto di metallo sulla superficie del semiconduttore è importante che questa sia pulita, priva cioè di contaminazioni organiche dovute al processo litografico o di un'ossidazione della superficie del semiconduttore, che andrebbe a limitare la raccolta della corrente fotogenerata creando uno stato dielettrico tra il Ge e il metallo dell'elettrodo. Si è quindi effettuata una pulizia

immergendo il campione in una soluzione di  $H_2O_2$  al 5% per 10 secondi e a seguire in una soluzione di  $HF$  al 10% per 1 minuto; per fermare la reazione dell'acido fluoridrico il campione è stato successivamente immerso in acqua deionizzata. Al fine di permettere una pulizia uniforme di tutto il campione, sono stati effettuati tre cicli di *cleaning*.

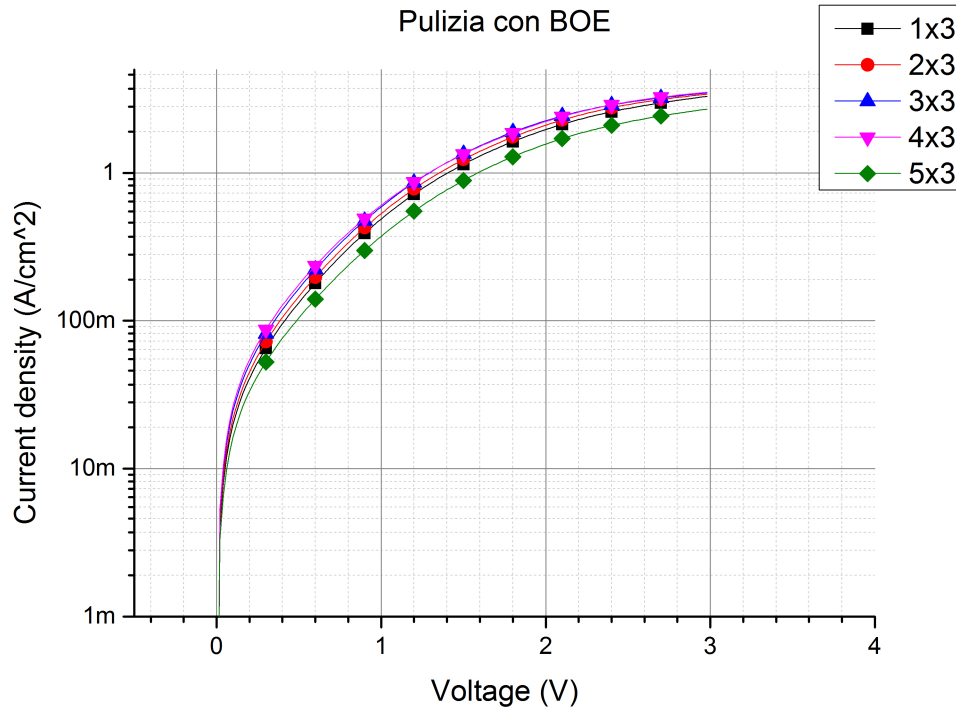
Il perossido di idrogeno reagisce con gli atomi superficiali del germanio creando uno strato di ossido che poi viene rimosso dalla soluzione contenente l'acido fluoridrico che lascia i *dangling-bond* del Ge terminato con un atomo di idrogeno. Ripetendo più volte questo ciclo ci si assicura che tutta la superficie del campione sia priva di contaminazioni esterne.

Anche per quanto riguarda il processo di *cleaning* si sono effettuate prove usando soluzioni differenti per poter vedere come la pulizia superficiale influisse sulle caratteristiche dei dispositivi; sono state utilizzate le seguenti procedure di *cleaning*:

- nessuna pulizia;
- 30 secondi di BOE, *Buffered Oxide Etch*, soluzione al 40% di acido nitrico  $NH_4F$  e acido fluoridrico  $HF$  come da letteratura [14];
- 1 minuto in una soluzione di  $H_2O : H_2O_2 : HCl$  in proporzione 5:1:1 e 1 minuto in  $HF$  al 10% fino al raggiungimento dell'idrofobicità.



**Figura 3.5:** Confronto tra caratteristiche J-V sullo stesso substrato senza nessuna pulizia



**Figura 3.6:** Confronto caratteristiche J-V su uno stesso substrato con cleaning BOE

Dalla Figura 3.5, dove sono riportate le caratteristiche J-V di quattro dispositivi differenti, chiamati usando una notazione matriciale riga-colonna da  $1 \times 3$  a  $4 \times 3$ , si nota come la mancanza di un passaggio di pulizia prima dell'evaporazione determini una variazione della corrente tra dispositivi con le stesse dimensioni di un fattore circa 5; se invece si effettua una pulizia con il BOE, come si vede dal grafico in Figura 3.6, dove sono riportate le caratteristiche di cinque dispositivi, da  $1 \times 3$  a  $5 \times 3$ , si ottiene una maggiore ripetibilità delle misure, con una variazione di un fattore circa 1.5. La medesima uniformità di risultati si è ottenuta anche con gli altri processi di pulizia precedentemente descritti. Per quanto concerne i valori di corrente misurati al variare del *cleaning* effettuato si rimanda alla sezione 3.3.2.

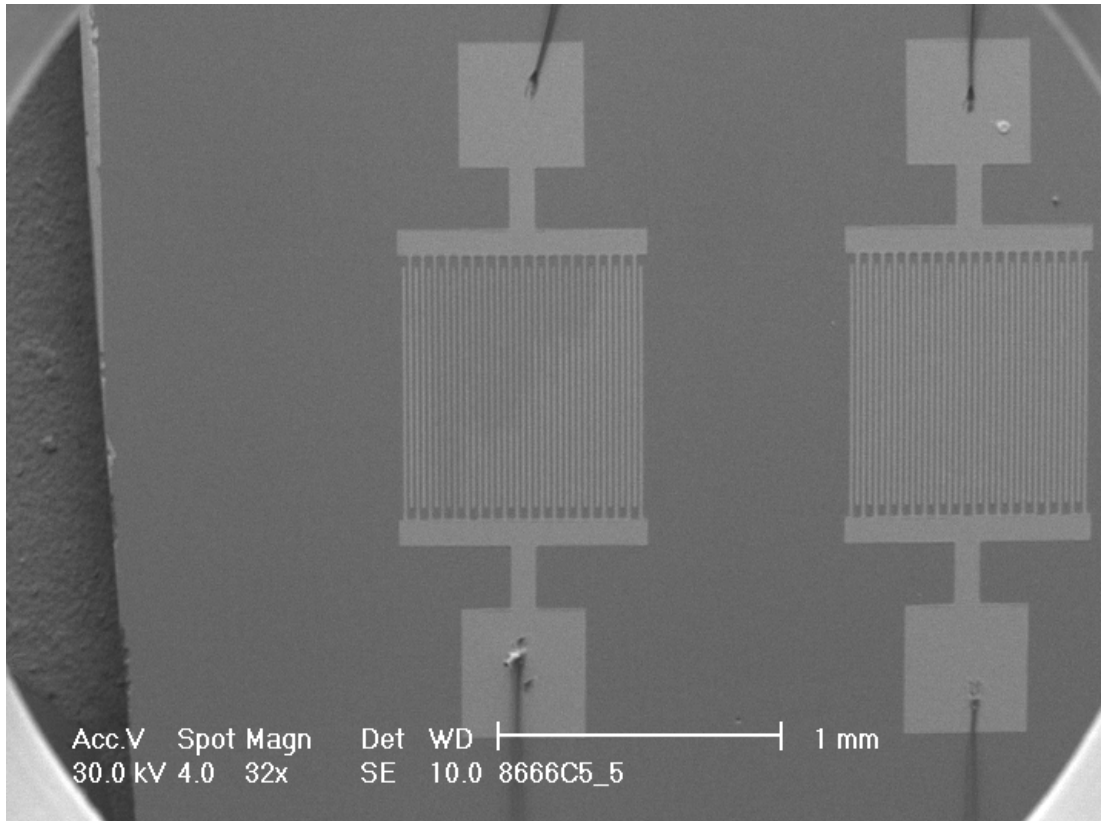
### 3.2.4 Deposizione dei contatti metallici

I contatti metallici dei dispositivi sono stati depositati tramite la tecnica della deposizione fisica da vapore a fascio elettronico; illustriamo brevemente il processo. Un filamento caldo genera un fascio di elettroni che viene accelerato da una differenza

di potenziale di 3 – 30kV e fatto incidere sul materiale da depositare. Gli elettroni incidenti dissipano la loro energia cinetica scaldando localmente il materiale portandolo quindi a evaporare. Per diffusione all'interno della camera ad alto vuoto, circa  $10^{-4}Pa$ , il materiale in fase vapore raggiunge il campione dove condensa.

La realizzazione dei contatti dei campioni precedentemente elencati è stata fatta depositando 10nm di Pt e 100nm di Au. La scelta di depositare un sottile strato di platino è stata fatta per assicurare una maggiore adesione dell'oro al substrato. A tal fine si sono effettuate delle prove depositando contatti o di solo oro, con diversi spessori, o di 10nm di Ti e 100nm di Au, non andando a modificare con grandi variazioni il valore della barriera Schottky [7]. Questo fenomeno si può ricondurre alla presenza degli stati superficiali, introdotti nella sezione 2.4; questi stati bloccano il livello di Fermi con una conseguente piccola dipendenza del valore della barriera dalla funzione lavoro del metallo della giunzione M-S.

In seguito alla deposizione del metallo si è eseguito un processo di *lift-off* in *Technistrip NI 555* per circa 2 ore al fine di eliminare lo strato di resist che proteggeva le aree del campione su cui non doveva depositarsi il contatto metallico, terminando quindi il processo di fabbricazione.



**Figura 3.7:** Immagine SEM di un dispositivo MSM interdigitato alla fine del processo di fabbricazione

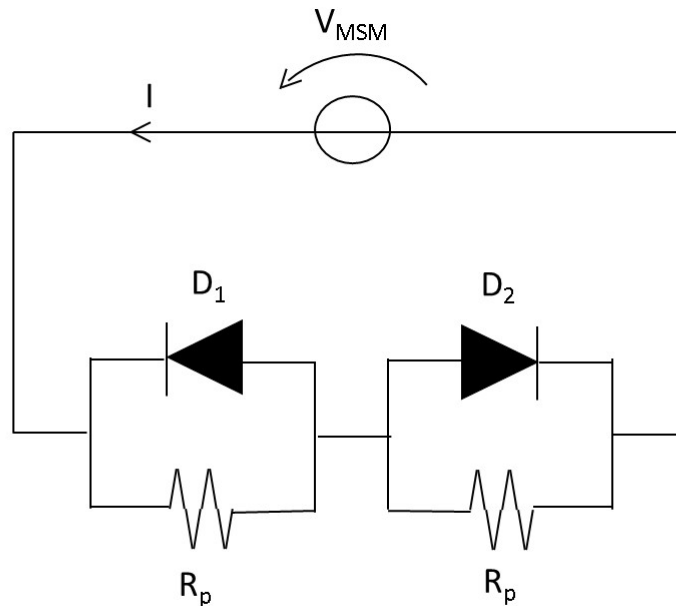


### 3.3 Misure elettriche

In questa sezione verranno presentati i dati sperimentali raccolti dalle misure elettriche effettuate: inizialmente si estrarrà il valore della barriera Schottky, come fatto nel primo capitolo per un diodo, anche per i dispositivi MSM, e in seguito verranno confrontati gli effetti sulle caratteristiche I-V sia delle diverse pulizie superficiali che dei diversi livelli di drogaggio.

#### 3.3.1 Caratteristica J-V ideale e calcolo altezza barriera

Analizziamo ora la caratteristica J-V ideale di un dispositivo MSM. Come precedentemente detto, un dispositivo MSM è composto da due diodi Schottky connessi *back-to-back* come mostrato in Figura 3.8.



**Figura 3.8:** Schema circuitale MSM con connessione diodi *back-to-back*

Come per il caso del diodo Schottky, includiamo una resistenza posta in parallelo ad ogni diodo per modellizzare il comportamento del dispositivo reale.

Ricaviamo ora analiticamente la dipendenza della densità di corrente in funzione della tensione  $V_{MSM}$  che cade sul dispositivo [16]. Ponendo  $V_{D1}$  e  $V_{D2}$  le due

cadute di potenziale sul diodo 1 e 2 rispettivamente, dall'equazione caratteristica della giunzione Schottky ricavata nel primo capitolo otteniamo

$$V_{D1} = -\frac{nkT}{q} \ln \left( 1 - \frac{J}{J_{0,1}} \right) \quad (3.3.1)$$

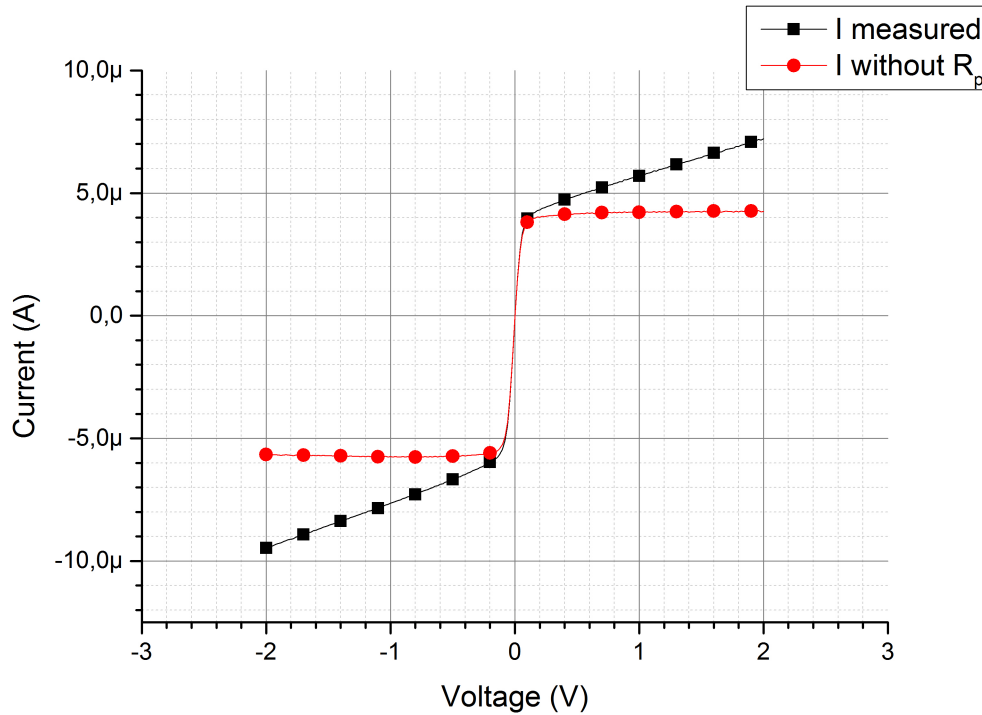
$$V_{D2} = \frac{nkT}{q} \ln \left( 1 + \frac{J}{J_{0,2}} \right) \quad (3.3.2)$$

dove  $J_{0,1}$  e  $J_{0,2}$  sono le densità di corrente di saturazione dei due diodi avendo supposto che le barriere delle due giunzioni M-S possano essere differenti.

Dall'Equazione 3.3.1 e dall'Equazione 3.3.2 invertendo la formula e ricordando che  $V_{MSM} = V_{D1} + V_{D2}$ , si ottiene

$$J = \frac{2J_{0,1}J_{0,2} \sinh \left( \frac{qV_{MSM}}{2nkT} \right)}{J_{0,1} \exp \left( -\frac{qV_{MSM}}{2nkT} \right) + J_{0,2} \exp \left( \frac{qV_{MSM}}{2nkT} \right)} \quad (3.3.3)$$

La connessione dei due diodi fa in modo che per ogni tensione applicata ci sia sempre un diodo in polarizzazione diretta e uno in inversa; sarà quindi il diodo in inversa a limitare il passaggio di corrente attraverso il dispositivo MSM.

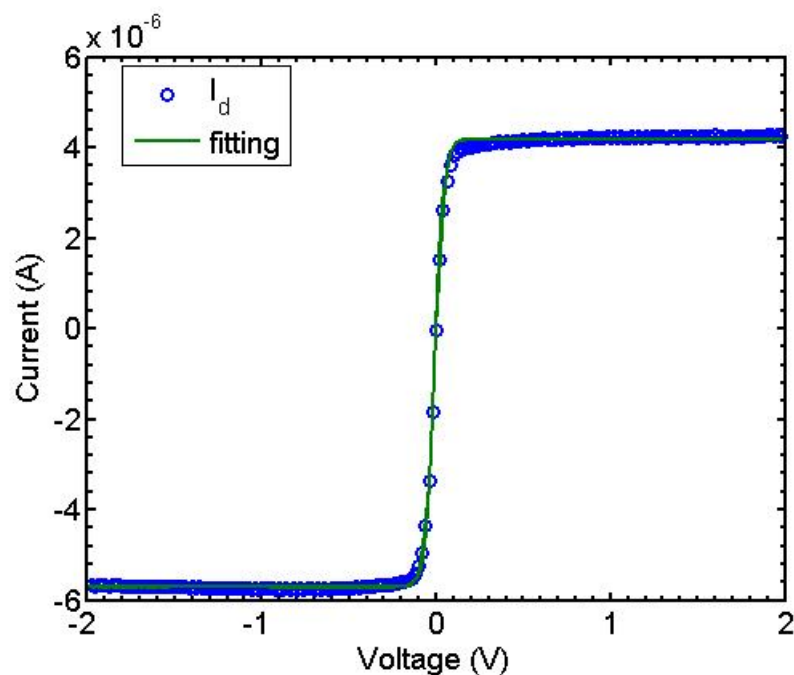


**Figura 3.9:** Caratteristica I-V di un dispositivo MSM su Ge15: in nero la corrente misurata, in rosso la corrente calcolata estraendo i contributi delle resistenze in parallelo

Nella Figura 3.9 in nero è riportata la caratteristica I-V misurata su un dispositivo MSM fabbricato su un substrato di germanio drogato n con  $N_D = 2.06 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ; si può notare come la corrente a tensioni positive e negative non sia costante, come ci si aspetterebbe dall'Equazione 3.3.3, ma abbia una dipendenza lineare dalla tensione applicata. Questo andamento può essere modellizzato, come precedentemente detto, inserendo una resistenza in parallelo al diodo che permette un passaggio di corrente proporzionale al potenziale applicato anche in regime di polarizzazione inversa. Procedendo come fatto nel primo capitolo per il diodo Schottky, l'estrazione del valore di  $R_P$  per il diodo 1 e per il diodo 2, ottenuta mediante un fitting lineare della corrente, porta a stimare in  $535 \text{ k}\Omega$  e in  $675 \text{ k}\Omega$  rispettivamente le due resistenze. Si è quindi sottratto il contributo dovuto a  $R_P$  al valore della corrente misurata, ottenendo la caratteristica I-V in rosso della Figura 3.9. Da questa, sempre seguendo il procedimento illustrato in precedenza, si sono estratti i due valori delle correnti di saturazione  $I_{0,1} = 5.73 \mu\text{A}$  e  $I_{0,2} = 4.12 \mu\text{A}$  rispettivamente per  $V < 0$  e  $V > 0$  da cui si ricavano i valori di  $\phi_{B1} = 0.561 \text{ eV}$  e  $\phi_{B2} = 0.569 \text{ eV}$ . È importante notare che in

questo modo si assume implicitamente che il contributo della corrente dei minoritari sia del tutto trascurabile. Nel caso dei campioni MSM il drogaggio dei substrati è inferiore a  $10^{16} \text{cm}^{-3}$  ed è quindi fondamentale rivedere questa ipotesi. Inoltre, come vedremo meglio in seguito, la vita media dei minoritari vicino all'interfaccia è di circa  $1.5 \text{ns}$ , ovvero tre ordini di grandezza inferiore a quella attesa nel Ge bulk. Come visto nel capitolo 2 (Figura 3.5) la frazione  $\gamma$  di corrente trasportata dalle lacune aumenta sensibilmente al ridursi della vita media.

Simulando con il software MATLAB quanto dovrebbe essere il rapporto  $\gamma$ , otteniamo un contributo alla corrente totale dovuto alle lacune pari circa al 61%, considerando un valore del tempo di vita medio delle lacune di  $\tau_p = 1.5 \text{ns}$ .

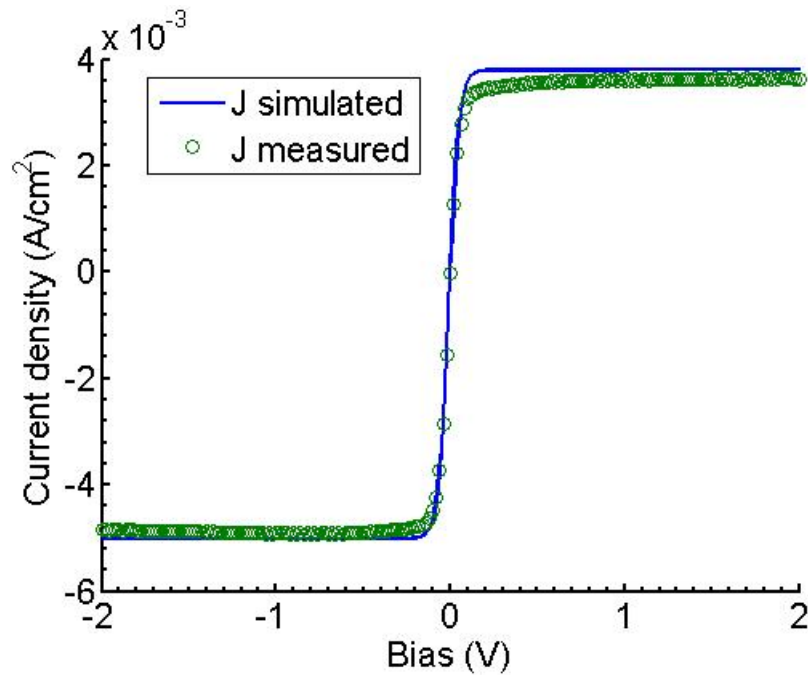


**Figura 3.10:** Caratteristica I-V di un MSM su Ge15 senza il contributo  $R_P$  (in blu) con fitting (linea verde)

Si è quindi proceduto a effettuare un fitting dei dati con MATLAB, come mostrato in Figura 3.10, utilizzando l'Equazione 3.3.3 e tenendo in considerazione il contributo della corrente dovuto ai minoritari. In questo modo si sono ottenuti dei valori dell'altezza della barriera di  $\phi_{B1} = 0.574 \text{eV}$  e  $\phi_{B2} = 0.582 \text{eV}$  con un fattore di idealità  $n = 1.14$  coerenti con i valori ricavati nel primo capitolo.

Si è infine proceduto a fare un confronto tra la caratteristica I-V simulata, partendo dai parametri ricavati dalla misura e modificandoli gradualmente fino ad ottenere la

miglior compatibilità possibile, con quella misurata dal dispositivo senza la componente di resistenza in parallelo; in questo modo si può valutare se il procedimento utilizzato è autoconsistente.

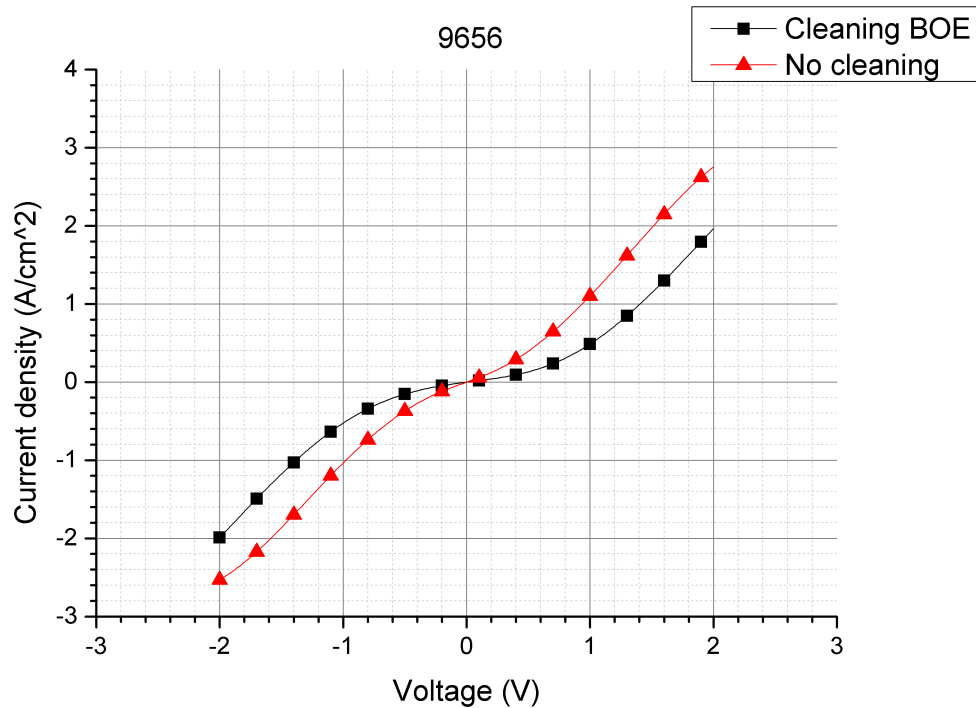


**Figura 3.11:** Caratteristica J-V di un dispositivo MSM su Ge15 simulata (linea blu) e misurata senza la componente di resistenza in parallelo (in verde)

Dalla Figura 3.11 si nota come i valori di densità di corrente misurati siano in accordo con quelli simulati usando dei valori di  $\phi_{B1} = 0.59eV$ ,  $\phi_{B2} = 0.60eV$  e  $\tau_{p1} = 6ns$ ,  $\tau_{p2} = 4ns$  dimostrando l'autoconsistenza del procedimento in quanto la densità di corrente simulata con il software coincide con quella trovata sperimentalmente. Le piccole variazioni tra i parametri usati nella simulazione e quelli estratti sperimentalmente si possono spiegare poiché quando si è effettuato il fitting dei dati sperimentali con MATLAB la corrente dovuta alle lacune è stata considerata in prima approssimazione uguale per entrambi i diodi.

### 3.3.2 Effetti dovuti al cleaning

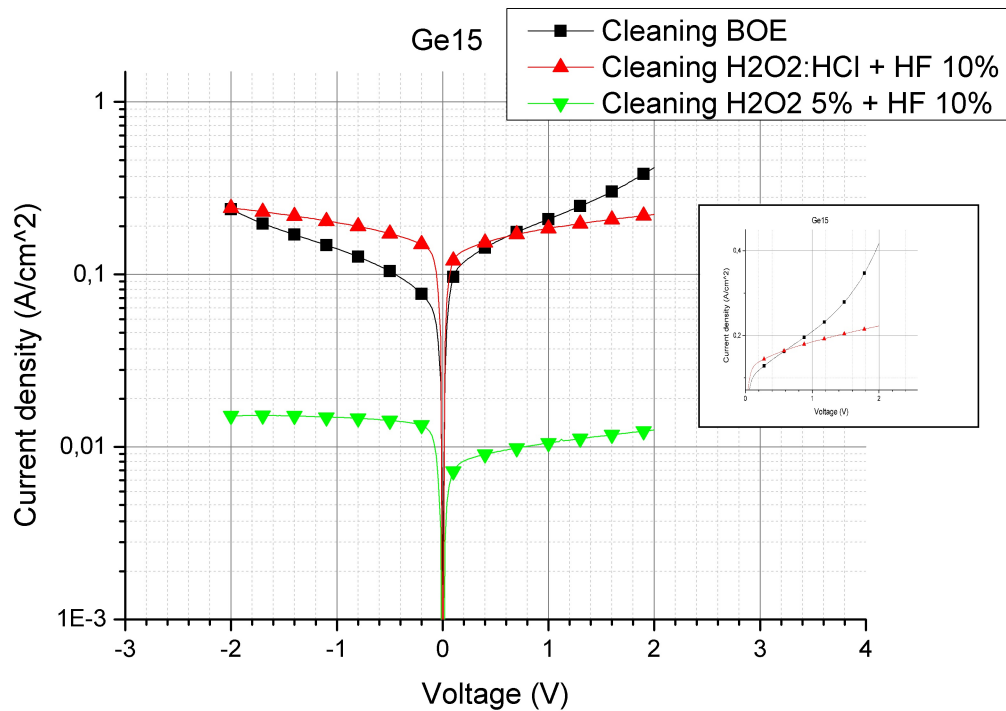
Per ogni tipologia di pulizia superficiale discussa in precedenza, si sono misurate le caratteristiche tensione-corrente per vedere se e quali effetti ha il cleaning sul valore della corrente misurata o sulla forma della caratteristica I-V.



**Figura 3.12:** Confronto delle densità di corrente tra due dispositivi su campione 9656: in nero con cleaning BOE e in rosso senza cleaning

In Figura 3.12 sono riportate le caratteristiche J-V di due dispositivi differenti entrambi su substrato 9656 in cui il grafico in nero si riferisce ad un dispositivo che ha effettuato il cleaning con il BOE, mentre quello in rosso ad un dispositivo che non ha effettuato nessuna pulizia. Si è scelto di confrontare la densità di corrente in quanto i due dispositivi hanno layout differenti in cui cambia l'area metallizzata totale degli elettrodi. Si può notare come non vi sia differenza nei valori assoluti della densità di corrente, che a 2V di bias applicato risulta essere dell'ordine di  $1 \frac{A}{cm^2}$ : questo fa supporre che l'effetto della pulizia con il BOE dia principalmente un'uniformità di risultati a seguito della fabbricazione del campione. Il BOE infatti va a rimuovere solo l'ossido che si può essere formato in alcune zone del campione, migliorando quindi la qualità dell'interfaccia Pt-Ge ma non andando a eliminare delle eventuali impurezze, come ad esempio residui di resist, che possono portare a delle variazioni della resistenza vista dalla corrente che fluisce dall'elettrodo al germanio. Per migliorare questo aspetto si è ricorso ad altre due tipologie di cleaning: una con una soluzione a base di perossido di idrogeno e acido cloridrico e un'altra con perossido

di idrogeno al 5%; la soluzione crea uno strato di ossido sacrificale sulla superficie del semiconduttore che poi viene rimosso dal lavaggio con acido fluoridrico.



**Figura 3.13:** Confronto delle densità di corrente in tre dispositivi su substrato Ge15: con cleaning BOE (in nero), con cleaning  $H_2O : H_2O_2 : HCl$  (in rosso) e con cleaning  $H_2O_2$  al 5% (in verde). Insetto in scala lineare tra 0V e 2V

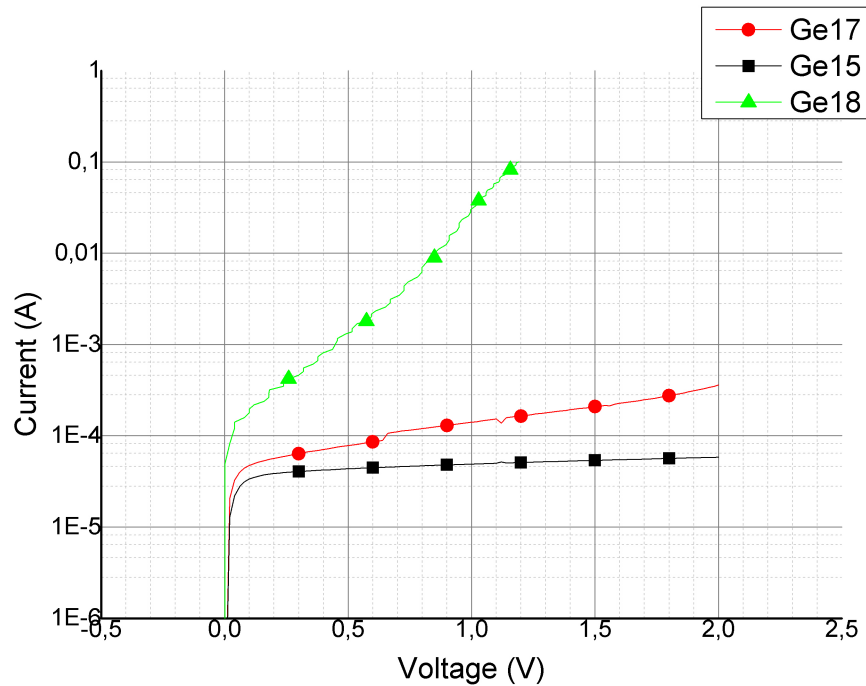
In Figura 3.13 vengono mostrate le densità di corrente misurate per le tre tipologie di cleaning effettuate: in nero quella con il BOE con  $J_0 = 76.3 \frac{mA}{cm^2}$ , in rosso la soluzione con perossido di idrogeno e acido cloridrico con  $J_0 = 112 \frac{mA}{cm^2}$ , in verde la soluzione con il solo perossido di idrogeno al 5% con  $J_0 = 8.3 \frac{mA}{cm^2}$ . Si nota come l'effetto del lavaggio con acqua ossigenata e acido cloridrico non dia dei valori di  $J$  significativamente differenti rispetto alla pulizia con il BOE. I cicli di lavaggio con  $H_2O_2$  al 5% e  $HF$  al 10% hanno invece fatto diminuire di circa un ordine di grandezza il valore della densità di corrente, raggiungendo un valore di  $8.3 \frac{mA}{cm^2}$ ; i dispositivi preparati con perossido di idrogeno e HF sono i medesimi già analizzati al paragrafo precedente. Il maggior valore di  $J_0$  ottenuto per pulizia con BOE o HCl è troppo elevato per poter essere spiegato con una riduzione di  $\tau_p$  (e quindi un maggior contributo delle lacune alla corrente totale). Dobbiamo quindi ipotizzare che in

questo caso si abbia anche una riduzione della barriera Schottky, con conseguente aumento della corrente di elettroni.

I diversi cleaning influiscono anche sul valore della resistenza in parallelo vista dai dispositivi; si trova come il valore di  $R_p$  passi dai  $11.62k\Omega$  per il cleaning BOE, ai  $20,05k\Omega$  per la seconda procedura di cleaning e infine di  $98,85k\Omega$  per il cleaning con il perossido di idrogeno, valore coerente con quanto trovato in letteratura [17]. Questa variazione può essere spiegata nel seguente modo: prima del cleaning su tutta la superficie del campione è presente un contaminante che consente alla corrente di effettuare un percorso alternativo incontrando una resistenza minore, e comportando quindi una corrente più elevata. Il cleaning modifica questo strato solamente sotto agli elettrodi metallici, limitandone l'attraversamento da parte della corrente. Nell'insero della Figura 3.13 si può inoltre notare come nel caso della pulizia effettuata con il BOE si abbia una forte deviazione dalla linearità dovuta al raggiungimento della tensione tale per cui il diodo va in regime di breakdown.



### 3.3.3 Effetti dovuti al drogaggio



**Figura 3.14:** Caratteristiche I-V a differenti livelli di drogaggio in scala logaritmica: campione Ge15 in nero, Ge17 in rosso, Ge18 in verde.

Analizziamo ora come varia la corrente in funzione del drogaggio del substrato. In Figura 3.14 sono riportate le caratteristiche I-V di tre dispositivi con il medesimo layout, e quindi la medesima area metallizzata, fabbricati su tre campioni di germanio con drogaggio differente: in nero il campione Ge15, in rosso il Ge17 e in verde il Ge18. Tutti i campioni hanno effettuato il medesimo cleaning con perossido di idrogeno al 5% e acido fluoridrico al 10%. Si può notare come il Ge15 dia correnti più basse rispetto agli altri due dispositivi; a 1V di bias si ha  $I_{Ge15} = 48\mu A$ , corrispondente a una densità di corrente di  $J_{Ge15} = 10.3 \frac{mA}{cm^2}$ , mentre  $I_{Ge17} = 140\mu A$  e  $I_{Ge18} = 28mA$ . Si può inoltre notare come la pendenza della curva aumenti all'aumentare del drogaggio, cioè diminuisce la resistenza che vedono; infatti si ricava  $R_{p,Ge15} = 84.7k\Omega$ ,  $R_{p,Ge17} = 13.8k\Omega$  e  $R_{p,Ge18} = 454\Omega$ . Questi valori portano ad estrarre una corrente di saturazione, e di conseguenza una altezza della barriera, per i due substrati Ge15 e Ge17 paragonabili tra loro; otteniamo infatti  $I_{0,Ge15} = 37.4\mu A$  e  $I_{0,Ge17} = 41.5\mu A$ . Il basso valore di  $R_p$  per il substrato Ge18 non permette di ap-

plicare il procedimento di estrazione della corrente di saturazione. Questo valore della corrente del campione più drogato può essere spiegato poiché aumentando il drogaggio del semiconduttore la larghezza della barriera diminuisce, favorendo il passaggio di elettroni per effetto tunnel e rendendo il contatto più ohmico [18].

## 3.4 Misure ottiche

In questa sezione verranno discussi i risultati sperimentali ottenuti dalle misure ottiche sui campioni Ge15, 9656, 9636 e 8666. Dopo aver ricavato il coefficiente di assorbimento per le transizioni dirette e indirette, si illustrerà l'apparato sperimentale e la tipologia di misure effettuate, si procederà quindi ad analizzare nel dettaglio le misure ottenute dal campione Ge15, ad estrarre i valori dell'*energy gap* per i campioni 9656, 9636 e Ge15 e a vedere la dipendenza della gap dalla temperatura sul campione 8666.

### 3.4.1 Calcolo coefficiente di assorbimento

Analizziamo ora in dettaglio la teoria delle transizioni ottiche in un semiconduttore per ricavare il coefficiente di assorbimento per le transizioni dirette[19].

Quando la radiazione luminosa viene assorbita passando attraverso un materiale si ha una riduzione dell'intensità  $I$  secondo la legge

$$I(x) = I(0) \exp(-\alpha x) \quad (3.4.1)$$

dove  $\alpha$  rappresenta il coefficiente di assorbimento del materiale.

Per poter calcolare  $\alpha$ , si vuole utilizzare la teoria semiclassica per ricavare l'hamiltoniana che descrive l'interazione tra un campo elettromagnetico esterno, trattato classicamente, e le funzioni d'onda quantistiche di Bloch, che descrivono gli elettroni in un semiconduttore. Consideriamo quindi una hamiltoniana imperturbata

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (3.4.2)$$

e descriviamo la radiazione elettromagnetica introducendo un potenziale vettore  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  e un potenziale scalare  $\phi(\mathbf{r}, t)$ . Scegliamo inoltre la *gauge* di Coulomb in cui  $\phi = 0$  e  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ . L'hamiltoniana quantistica di una carica  $-e$  che si muove in un campo elettromagnetico esterno si ottiene sostituendo nella Equazione 3.4.2 a  $p \rightarrow p + \left(\frac{e\mathbf{A}}{c}\right)$  ottenendo quindi

$$H = \frac{1}{2m} \left[ \mathbf{p} + \left(\frac{e\mathbf{A}}{c}\right) \right]^2 + V(\mathbf{r}) \quad (3.4.3)$$

Sviluppando il termine al quadrato, ricordando le proprietà di commutazione dell'operatore  $\mathbf{p} = \left(\frac{\hbar}{i}\right) \nabla$  con  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ , ricordando la scelta della *gauge* di Coulomb e trascurando il termine  $\frac{e^2 A^2}{2mc^2}$  che dipende quadraticamente dal campo, otteniamo

$$H = H_0 + H_{eR} \quad (3.4.4)$$

dove  $H_{eR} = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$  descrive l'interazione tra la radiazione e l'elettrone. L'hamiltoniana di interazione elettrone-radiazione serve per calcolare l'elemento di matrice  $|\langle c | H_{eR} | v \rangle|^2$ , dove  $\langle c |$  e  $| v \rangle$  indicano rispettivamente le funzioni d'onda di Bloch per un elettrone in banda di conduzione e in banda di valenza, da inserire nella *Regola d'oro di Fermi* per il calcolo del rate di transizione. Nei passaggi effettuati per ricavare l'elemento di matrice si giunge a ricavare una legge di conservazione per cui  $\mathbf{k}_c = \mathbf{k}_v$ , ossia il vettore d'onda dell'elettrone in banda di conduzione è uguale a quello in banda di valenza, che implica che le transizioni tra bande debbano essere verticali. Si ricava quindi,

$$R = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{m\omega}\right)^2 \left|\frac{E(\omega)}{2}\right|^2 \sum_k |P_{cv}|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega) \quad (3.4.5)$$

dove  $E(\omega)$  è il campo elettrico della radiazione incidente,  $|P_{cv}|^2$  è l'elemento di matrice, considerato costante in  $\mathbf{k}$ ,  $E_c(\mathbf{k})$  e  $E_v(\mathbf{k})$  sono rispettivamente le energie dell'elettrone in banda di conduzione e in banda di valenza, e la funzione delta di Dirac determina la conservazione dell'energia durante la transizione.

Durante il processo di assorbimento il campo elettromagnetico perde una potenza pari a  $R\hbar\omega$  dovuta all'energia ceduta dai fotoni agli elettroni nel materiale. Questa perdita può essere espressa in termini di  $\alpha$  usando l'Equazione 3.4.1 ossia

$$-\frac{dI}{dt} = -\left(\frac{dI}{dx}\right) \left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{c}{n} \alpha I \quad (3.4.6)$$

dove  $c$  è la velocità della luce nel vuoto,  $n$  l'indice di rifrazione del materiale e  $I = \frac{n^2}{8\pi} |E(\omega)|^2$ .

Dall'Equazione 3.4.5 e dalla Equazione 3.4.6 si ricava

$$\alpha = \frac{4\pi^2 e^2}{c n m^2 \omega} \sum_k |P_{cv}|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega) \quad (3.4.7)$$

Definendo la densità congiunta degli stati

$$D_j(E_{cv}) = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{dS_{\mathbf{k}}}{|\nabla_{\mathbf{k}}(E_{cv})|} \quad (3.4.8)$$

dove  $E_{cv} = E_c - E_v$  e  $S_{\mathbf{k}}$  è la superficie ad energia costante definita da  $E_{cv}(\mathbf{k}) = \text{cost}$ , si può effettuare la sostituzione

$$\sum_k \rightarrow \int D_j(E_{cv}) dE_{cv} \quad (3.4.9)$$

Considerando le masse effettive in banda di conduzione e in banda di valenza  $m_c$  e  $m_v$ , e  $E_g$  l'energy gap, dall'Equazione 3.4.8 si può ricavare

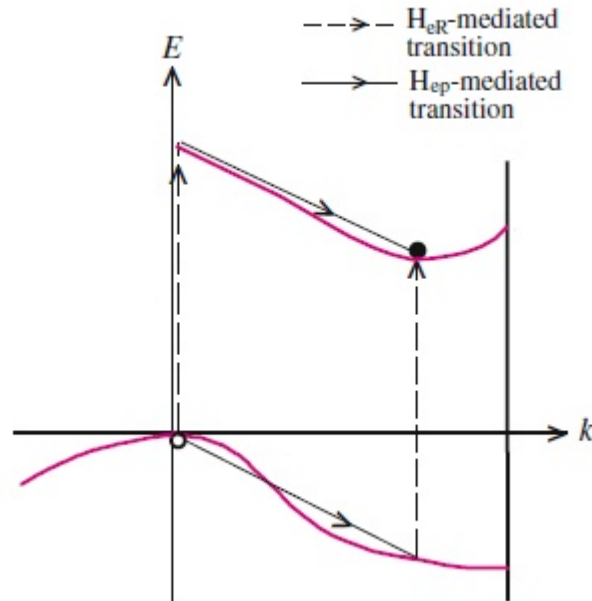
$$D_j = \begin{cases} \frac{\sqrt{2}\mu^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E_{cv} - E_g} & \text{per } E_{cv} > E_g \\ 0 & \text{per } E_{cv} < E_g \end{cases} \quad (3.4.10)$$

dove  $\mu$  è la massa effettiva definita da  $\mu^{-1} = m_c^{-1} + m_v^{-1}$  e dove  $E_{cv}$  può essere espressa come  $E_{cv} = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu} k^2$ .

Sostituendo il risultato nell'Equazione 3.4.7 si ottiene il valore del coefficiente di assorbimento per le transizioni dirette

$$\alpha = \begin{cases} A \frac{1}{\hbar\omega} \sqrt{\hbar\omega} & \text{per } \hbar\omega > E_g \\ 0 & \text{per } \hbar\omega < E_g \end{cases} \quad (3.4.11)$$

dove  $A = \frac{e^2(2\mu)^{3/2}}{c n m^2 \hbar^2} |P_{cv}|^2$ .



**Figura 3.15:** Schema a bande per transizioni indirette: transizione permessa per dipolo elettrico (linea tratteggiata) e contributo dovuto al fonone (linea continua)

Se tuttavia la gap del semiconduttore è indiretta si possono avere delle transizioni indirette dalla banda di valenza a quella di conduzione; in queste transizioni viene coinvolto un fonone che supplisce alla differenza dei due vettori d'onda  $\mathbf{k}_c$  e  $\mathbf{k}_v$ , come mostrato in Figura 3.15. Le leggi di conservazione, tenendo conto del contributo fononico, si modificano diventando

$$\hbar\omega = E_{cv} \pm E_p \quad (3.4.12)$$

$$\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v = \mp \mathbf{Q} \quad (3.4.13)$$

dove  $E_p$  e  $\mathbf{Q}$  sono rispettivamente l'energia e il vettore d'onda del fonone, e i segni + e - corrispondono rispettivamente all'emissione e all'assorbimento di un fonone.

Nel caso di transizioni indirette si ricava un differente andamento del coefficiente di assorbimento: questo non dipenderà più dalla radice quadrata della energia del

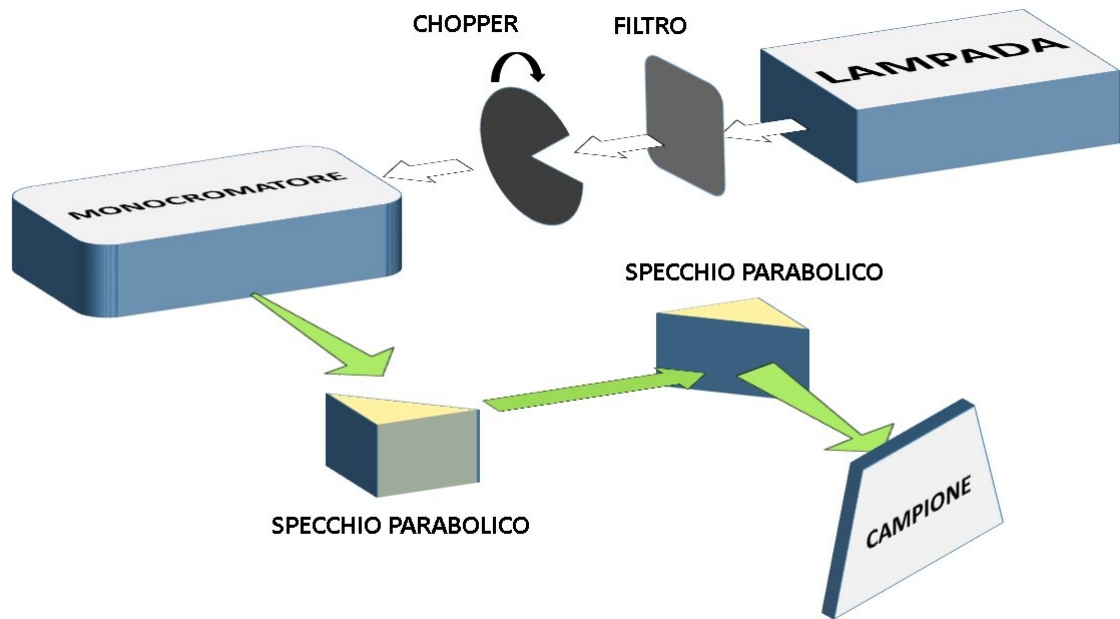
fotone ma sarà

$$\alpha_{\pm} \propto \begin{cases} \frac{(\hbar\omega \pm E_p - E_g)^2}{\pm \left( \exp\left(\pm \frac{E_p}{kT}\right) - 1 \right)} & \text{per } \hbar\omega > E_g \pm E_p \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (3.4.14)$$

dove il segno + e - corrispondono a transizioni con assorbimento o emissione di un fonone con energia  $E_p$ . In generale il coefficiente di assorbimento sarà dato dalla somma dei due contributi  $\alpha_+ + \alpha_-$ .

### 3.4.2 Apparato sperimentale

Per poter caratterizzare otticamente i dispositivi fabbricati, per poter cioè misurare la corrente fotogenerata in funzione della lunghezza d'onda incidente, è necessario che una radiazione monocromatica incida sul dispositivo in questione; infatti il fotone incidente, se in possesso di un'energia superiore a quella della *gap* del semiconduttore, promuove un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione, creando così una coppia elettrone-lacuna che può essere raccolta dagli elettrodi del dispositivo MSM.



**Figura 3.16:** Schema dell'apparato sperimentale

In Figura 3.16 è mostrato schematicamente l'apparato sperimentale utilizzato: il fascio ottico di luce bianca viene generato da una lampada a incandescenza per poi essere filtrato al fine di eliminare le componenti di seconda armonica della radiazione luminosa di interesse. Il fascio viene poi fatto entrare in un monocromatore dove un reticolo di diffrazione scompone la luce bianca in tutte le sue componenti cromatiche per poter scegliere con quale lunghezza d'onda della luce andare ad incidere sul dispositivo; la risoluzione in lunghezza d'onda del monocromatore, data dalla dispersione del reticolo di  $12.9 \frac{nm}{mm}$  per la dimensione della finestra di uscita di  $0.1mm$ , è pari a  $1.29nm$  per tutte le misure mostrate nel seguito. Il fascio monocromatico divergente uscente dal monocromatore viene fatto incidere su due specchi parabolici e fatto focalizzare sul dispositivo. Per poter misurare la fotocorrente generata è necessario modulare attraverso un *chopper* la radiazione luminosa al fine di avere un segnale elettrico generato dal dispositivo, anch'esso modulato, da poter rilevare attraverso l'utilizzo di un *lock-in* digitale. Poiché il segnale generato dal dispositivo è una corrente, e il *lock-in* in uso prevede in ingresso solamente segnali in tensione, si è ricorso all'uso di un transimpedenza per poter effettuare la conversione del segnale elettrico e per dare un guadagno al segnale di fotocorrente generato. Per poter



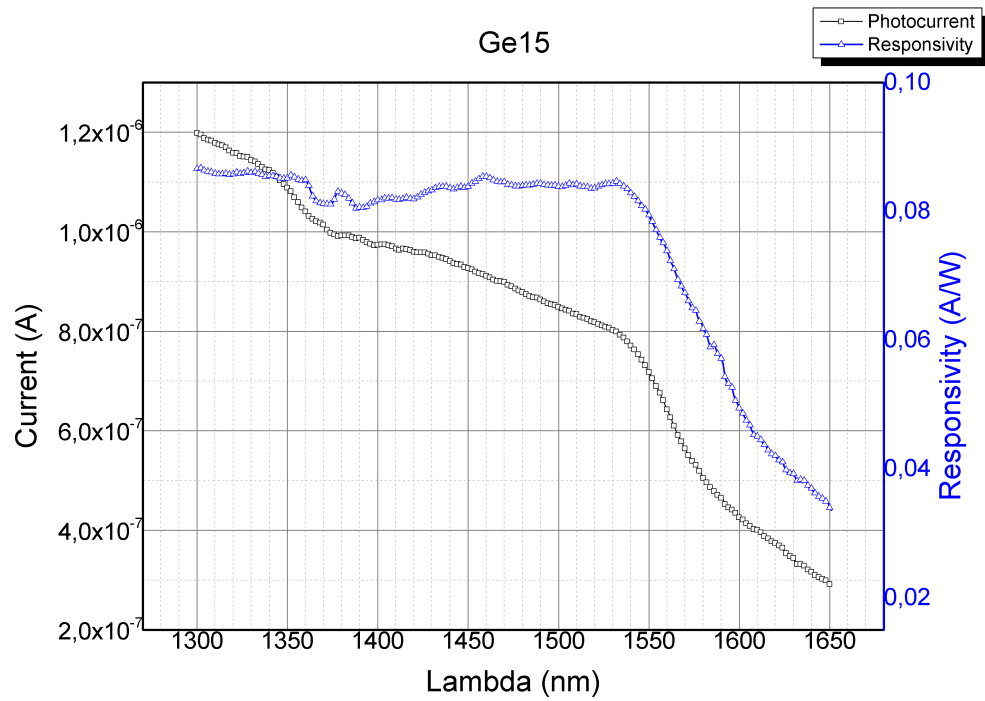
raccogliere i portatori generati è necessario applicare una differenza di potenziale ai due elettrodi del fotorivelatore MSM. L'interfaccia con la strumentazione, necessaria a comandare il monocromatore per poter variare la lunghezza d'onda selezionata, e l'acquisizione del segnale avvengono per mezzo di un programma LabVIEW creato appositamente in precedenza e sviluppato durante l'attività sperimentale.

Un'ulteriore grandezza da misurare che caratterizza un rivelatore ottico è la sua *responsivity*, ossia il rapporto tra il segnale elettrico generato e quello ottico incidente. Per poter effettuare questa misura è necessario conoscere la potenza ottica incidente sul dispositivo; per fare questo ci si è serviti di tre rivelatori commerciali in Si, Ge e PbS, operanti in tre regioni spettrali differenti, di cui era fornita dal produttore la curva della responsivity in funzione della lunghezza d'onda incidente. In questo modo, misurando la fotocorrente in uscita dal rivelatore, si è potuto risalire alla potenza ottica effettivamente incidente sul dispositivo da caratterizzare.

Nel corso dell'attività sperimentale è stato implementato un nuovo programma in LabVIEW per poter effettuare una misura della fotocorrente mantenendo costante l'illuminazione ad una determinata lunghezza d'onda e facendo variare la tensione applicata.

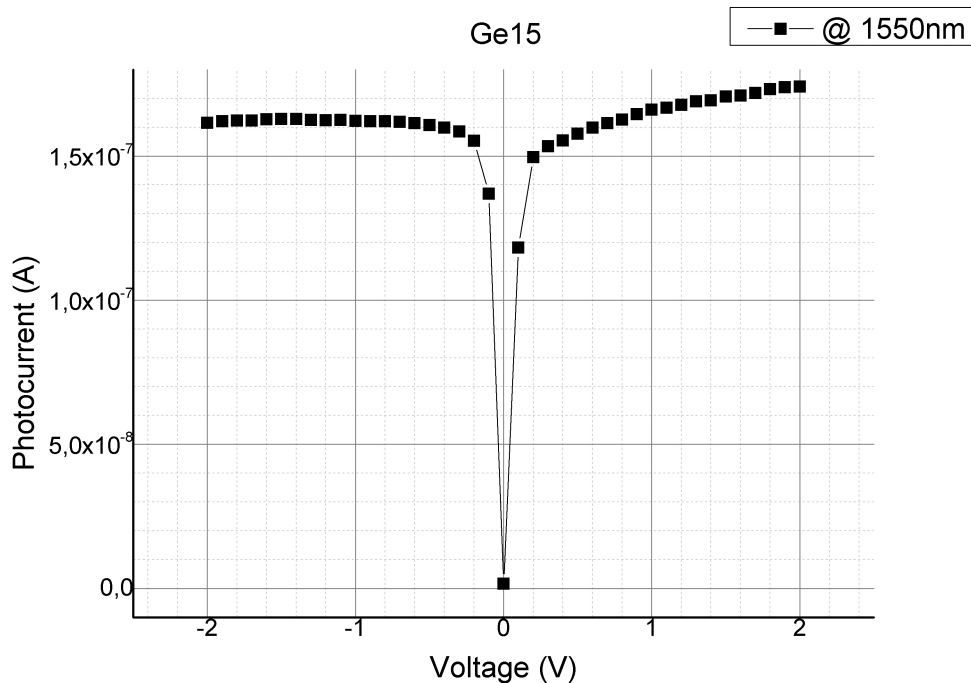
### 3.4.3 Misure sul campione Ge15

Analizziamo ora i risultati ottenuti sul campione Ge15. Il dispositivo di cui sono riportate le misure ottiche è stato fabbricato usando la litografia ottica e seguendo il processo descritto in precedenza. In Figura 3.17 vengono mostrati gli andamenti della fotocorrente, in nero, e della responsivity, in blu, in funzione della lunghezza d'onda incidente; i valori misurati a  $\lambda = 1300nm$  sono per la fotocorrente di  $I_{ph} = 1.20 \cdot 10^{-6}A$  mentre per la responsivity di  $R = 86.6 \frac{mA}{W}$ , mentre a  $\lambda = 1550nm$  sono  $I_{ph} = 7.18 \cdot 10^{-7}A$  e  $R = 79.4 \frac{mA}{W}$ . Dal grafico si nota come dai  $1550nm$  ci sia una forte diminuzione sia della fotocorrente che della responsivity; questo avviene poiché si è raggiunto il valore della gap diretta del germanio e il coefficiente di assorbimento ha un crollo, come si evince dalla Equazione 3.4.11. Tuttavia i valori misurati non vanno a zero, come ci si aspetterebbe dalla teoria delle transizioni ottiche dirette; è presente infatti una coda dovuta alla transizione indiretta tra la banda di valenza del germanio e il minimo assoluto della banda di conduzione.



**Figura 3.17:** Fotocorrente (A) in nero e responsivity (A/W) in blu in funzione della lunghezza d'onda incidente

Sullo stesso dispositivo è stata effettuata anche una misura di fotocorrente a lunghezza d'onda di illuminazione costante ma variando la tensione applicata, come mostrato in Figura 3.18;

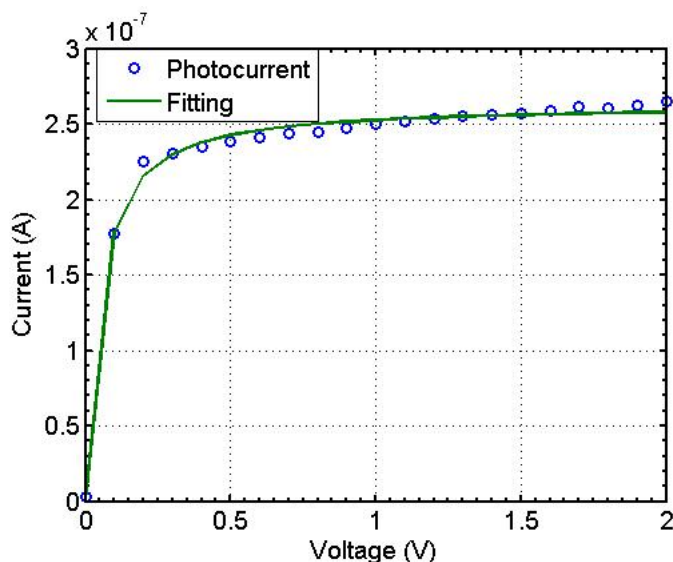


**Figura 3.18:** Fotocorrente in funzione della tensione a 1550nm

da questa tipologia di misura si possono ricavare informazioni riguardanti la mobilità e il tempo di vita medio dei portatori minoritari fotogenerati. Infatti, facendo un fitting della fotocorrente in funzione della tensione utilizzando la formula di Hecht [20, 21], ricavata in appendice,

$$I_{ph} = q\Phi\alpha L(E) \left( 1 - \exp\left(-\frac{d}{L(E)}\right) \right) \quad (3.4.15)$$

dove  $\Phi$  è il flusso di fotoni,  $\alpha$  il coefficiente di assorbimento,  $L(E) = \mu\tau E$  è la lunghezza di *drift*,  $E$  il campo elettrico e  $d$  la distanza tra i pettini, si può ricavare il prodotto  $\mu\tau$ .



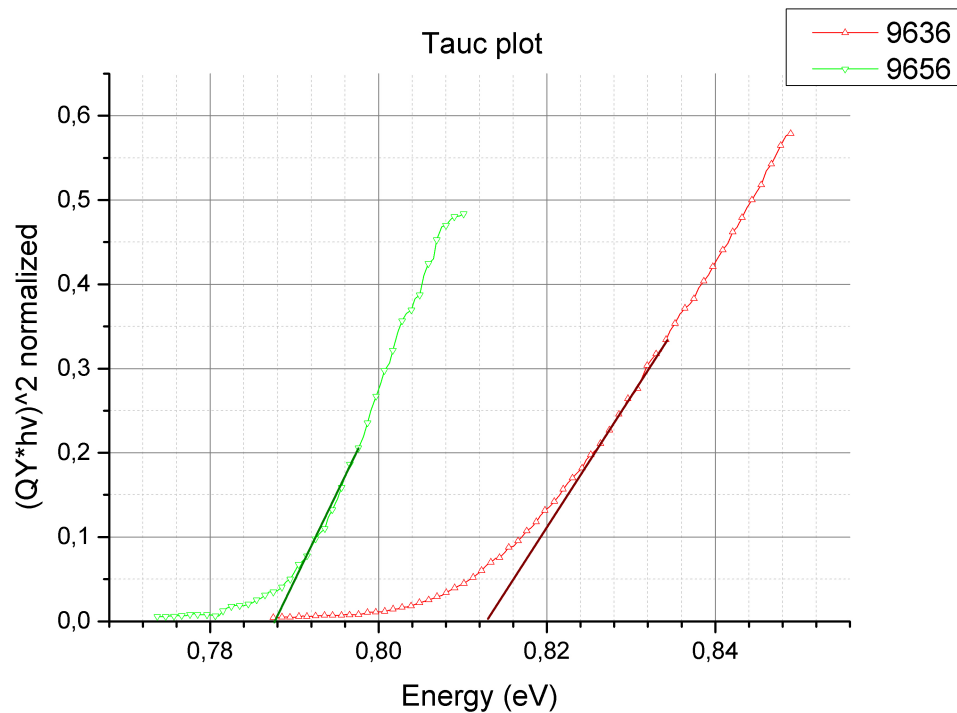
**Figura 3.19:** Fotocorrente in funzione della tensione a 1300nm: in blu i valori misurati e in verde il fitting con la formula di Hecht.

Dalla Figura 3.19 si nota come i dati sperimentali, in blu, coincidano con il fitting effettuato utilizzando la formula di Hecht, in verde; il valore del flusso di fotoni è stato estratto dalla misura effettuata sul fotodiode commerciale in Ge utilizzato per ricavare la potenza ottica emessa dalla lampada, mentre il valore del coefficiente di assorbimento  $\alpha = 8198\text{cm}^{-1}$  è stato ricavato da [22]. Il valore del prodotto  $\mu\tau$  ottenuto è di  $3.0844 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{V}}$ , in accordo con quanto ricavato in letteratura [21]. Assumendo una mobilità dell'ordine di  $10^3 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$  [23] si ottiene un tempo di vita medio dell'ordine di  $1\text{ns}$ . Questo valore è inferiore rispetto ai tempi di vita medi in un semiconduttore bulk, dove si trova  $\tau \simeq 1\mu\text{s}$ ; nel nostro caso il tempo di vita medio è più breve poiché domina la ricombinazione superficiale delle lacune.

### 3.4.4 Energy gap diretta dei campioni 9636 e 9656

Si vuole ora estrarre il valore dell'energia della gap nei campioni 9636 e 9656 sfruttando l'Equazione 3.4.11 e procedendo nel seguente modo: si interpola linearmente il valore misurato del *Quantum Yield*, ossia il rapporto tra i fotoni incidenti sul dispositivo e gli elettroni fotogenerati, moltiplicato per  $\hbar\omega$  in funzione dell'energia del fotone incidente; l'intercetta sull'asse delle energie dà il valore della gap. Questo grafico è noto come *Tauc plot* [24]. Il *Quantum Yield* è infatti proporzionale al coefficiente di assorbimento nell'ipotesi che sia piccolo il prodotto  $\alpha \cdot z$  tra

il coefficiente di assorbimento e lo spessore  $z$  del materiale; infatti abbiamo che  $QY \propto (1 - \exp(-\alpha z)) \simeq \alpha z$  se il prodotto  $\alpha z$  è piccolo.

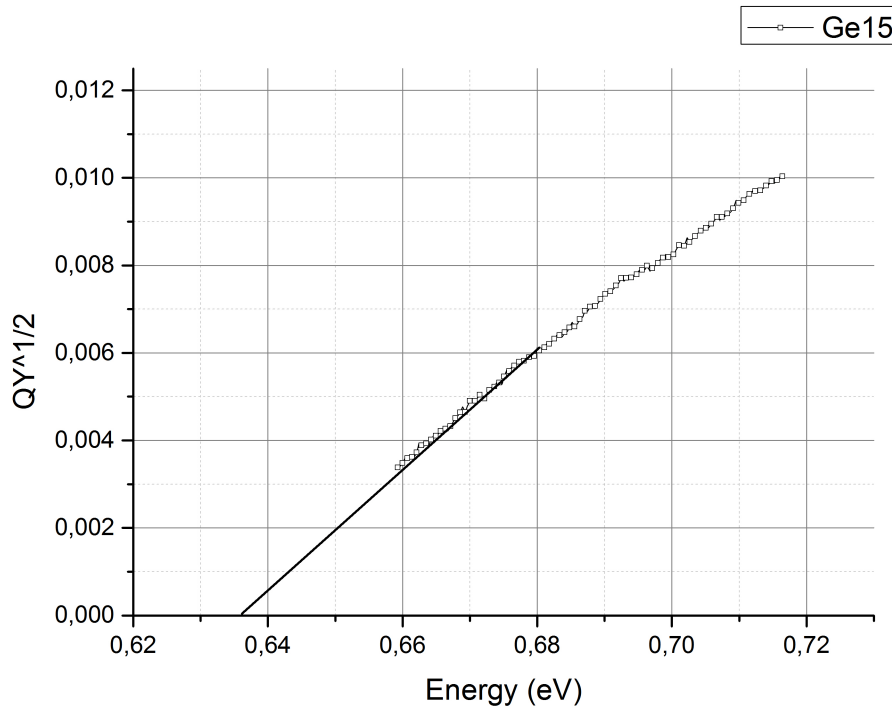


**Figura 3.20:** Tauc plot normalizzato in funzione dell'energia del fotone incidente per i campioni 9636 (in rosso) e 9656 (in verde), con fitting

In Figura 3.20 è riportato il *Tauc plot* normalizzato dei campioni 9636 in rosso e 9656 in verde; le gap dirette calcolate sono rispettivamente  $E_{9636} = 0.813eV$  e  $E_{9656} = 0.787eV$ . Si nota una variazione della gap di circa  $26meV$  tra i due campioni; un'analisi XRD (*X-Ray Diffraction*) effettuata sui due campioni mostra per il campione 9656 uno sforzo tensile del 0.09% dovuto alla crescita del germanio su un substrato di silicio. Applicando la teoria dell'allineamento delle bande in caso di sforzo tensile si ottiene una riduzione  $\Delta E_{gap} = 17meV$  che sommata al valore calcolato porta a trovare il valore tabulato in letteratura della gap diretta del Ge di  $0.8eV$  [23]. Per il campione 9636 si nota un aumento della gap compatibile con la presenza di circa 1-2% di Si, dovuto a delle contaminazioni durante la crescita, che si ritrova nell'analisi dei dati XRD.

### 3.4.5 Energy gap indiretta Ge15

In un campione bulk come il Ge15 si può estrarre anche il valore della gap indiretta del germanio, sfruttando la Equazione 3.4.14.

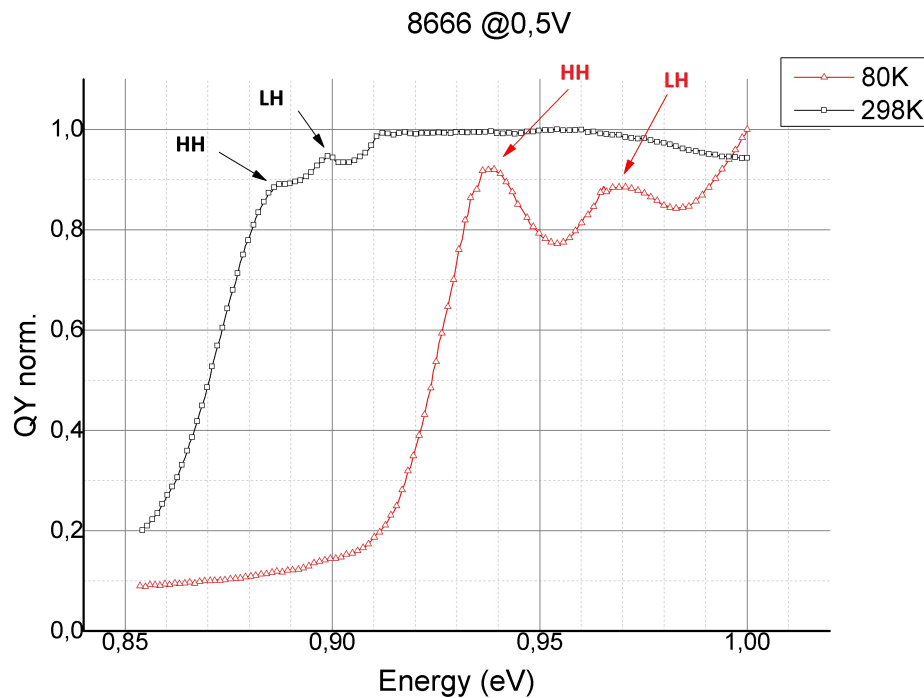


**Figura 3.21:** Tauc plot per il campione Ge15 con fitting

In Figura 3.21 è mostrato il *Tauc plot* per il campione Ge15; si noti che in questo caso, volendo estrarre il valore della gap indiretta del germanio, in ordinata è stato messo il valore del *Quantum Yield* sotto radice quadrata e in ascissa l'energia. Così, estrapolando a zero la parte lineare della curva, si ottiene il valore  $E_g - E_p$ , essendo la soglia di assorbimento dovuta alle transizioni con assorbimento di un fonone, che risulta essere  $E_{gap\ indiretta} = 0.639\text{eV}$ . La gap del Ge ha un valore di  $0.66\text{eV}$ , come riportato in letteratura [23]. La differenza tra il valore misurato e quello teorico, risulta essere dovuta al contributo di un fonone, con  $E_p = 21\text{meV}$ , coerente con quanto trovato in letteratura [25].

### 3.4.6 Campione 8666: misure in temperatura su Multiple Quantum Wells

Si sono effettuate anche delle misure ottiche in temperatura sul campione 8666; questo campione, a differenza dei precedenti, è formato da una serie di *quantum well* ottenute alternando durante la crescita strati di SiGe al 85% a strati di Ge puro, ottenendo un allineamento delle bande di tipo I. L'energia del livello di ground della buca di potenziale dipende dalla massa e poichè HH e LH hanno masse differenti si assiste ad una rimozione della degenerazione energetica della banda di valenza. Un ulteriore contributo alla rimozione della degenerazione è dato dallo sforzo compressivo indotto dal substrato di SiGe 90% nelle QW di Ge. Sarà quindi possibile osservare delle transizioni energetiche  $HH \rightarrow CB$  e  $LH \rightarrow CB$ ; poichè il Ge subisce uno sforzo compressivo le HH salgono in energia a causa della deformazione uniassiale.



**Figura 3.22:** Quantum Yield in funzione dell'energia del fotone incidente a due temperature differenti applicando 0.5V di bias: in nero a temperatura ambiente e in rosso a 80K

In Figura 3.22 sono mostrate due misure del quantum yield normalizzato in funzione

dell'energia applicando una differenza di potenziale ai due elettrodi di 0.5V a due temperature differenti: in nero a temperatura ambiente e in rosso a 80K. Dal grafico si può notare come a temperature più basse ci sia uno shift della gap verso energie più alte. Si vede inoltre come a temperature basse siano più evidenti i picchi di assorbimento delle transizioni da HH e LH in banda di conduzione rispetto alla temperatura ambiente.



# 4 Conclusioni

## 4.1 Risultati ottenuti e sviluppi futuri

I dati riportati nei precedenti capitoli sono frutto di una ottimizzazione sia del processo di fabbricazione, come brevemente accennato nella sezione apposita, che del set-up sperimentale; infine, ma non ultimo in importanza, nella scelta del substrato su cui andare a fabbricare i dispositivi.

Per quanto riguarda le caratteristiche tensione-corrente si è vista l'importanza del cleaning superficiale, sia per quanto riguarda la ripetibilità delle misure che per l'abbassamento dei valori di corrente di buio. In questa direzione si è iniziato a ottimizzare una variazione del processo di fabbricazione che prevede la deposizione di uno strato di ossido di silicio tra gli elettrodi e il substrato, lasciando a diretto contatto il metallo con il semiconduttore solamente nella zona dei finger, dove cioè si illumina per poter generare i portori. Lo strato di ossido impedisce il passaggio della corrente tra i pad metallici degli MSM e il Ge, diminuendo quindi il valore della corrente di buio.

Un ulteriore risultato derivante dalle misure elettriche effettuate è che sui campioni di germanio con drogaggio più elevato è più difficile ottenere un buon contatto Schottky con una conseguente corrente di buio più elevata.

In riferimento alle misure ottiche si è visto che i dispositivi su substrati Ge15 danno delle buone risposte sia in termini di valori di fotocorrente che responsivity. Gli altri campioni misurati, il 9636 e il 9656 che non sono stati riportati, presentano valori di fotocorrente e di responsivity di circa 1-2 ordini di grandezza inferiori, a seconda del dispositivo misurato. Non si sono potute effettuare delle misure sui campioni Ge18 poichè i valori elevati di correnti di buio impedivano il corretto funzionamento del set-up sperimentale.

## 4.2 Applicazioni

Per quanto riguarda un aspetto applicativo dei fotorivelatori MSM è stata avviata una collaborazione con il gruppo del Prof. Di Fonzo dell'*Istituto Italiano di Tecnologia* per la realizzazione di sensori per rilevare la presenza di differenti sostanze, in fase liquida o gassosa. Sopra all'area dei finger viene depositato un cristallo fotonico poroso che funziona da filtro passa-banda: in presenza della sostanza da rilevare cambia la lunghezza d'onda del filtro. Progettando questo filtro in modo da avere la lunghezza d'onda centrata sul bordo dell'assorbimento del photodetector in assenza della sostanza da rilevare si ha una fotocorrente in uscita dal rivelatore, in presenza della sostanza si ha uno spostamento della  $\lambda$  a valori più elevati tale per cui non si ha più assorbimento nel semiconduttore né presenza di fotocorrente.

# Appendice A

---

## Calcolo formula di Hecht

Si vuole procedere a ricavare la formula di Hecht (Equazione 3.4.15)

Consideriamo un MSM come una struttura 1-D, assumiamo cioè che, essendo la profondità di penetrazione della luce nel semiconduttore molto minore rispetto alla distanza  $d$  tra i pettini, la curvatura del campo elettrico tra gli elettrodi sia piccola, tale da poterlo considerare costante. Per ricavare la densità di portatori  $n(x, t)$  e  $p(x, t)$  bisogna quindi risolvere le equazioni di continuità degli elettroni e delle lacune, rispettivamente

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{dJ_n}{dx} + G - \frac{n}{\tau_n} \quad (4.2.1)$$

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{dJ_p}{dx} + G - \frac{p}{\tau_p} \quad (4.2.2)$$

dove  $G$  è il rate di generazione di portatori,  $\tau_{n,p}$  il loro tempo di vita medio e  $J_{n,p}$  le densità di corrente date da

$$J_n = -D_n \frac{dn}{dx} - \mu_n n E \quad (4.2.3)$$

$$J_p = -D_p \frac{dp}{dx} + \mu_p p E \quad (4.2.4)$$

come somma di un termine di diffusione e di uno di drift.

Considerando il caso stazionario e inserendo Equazione 4.2.3 e Equazione 4.2.4 in Equazione 4.2.1 e Equazione 4.2.2 si ottiene

$$D_n \frac{d^2 n}{dx^2} + \mu_n E \frac{dn}{dx} - \frac{n}{\tau_n} + G = 0 \quad (4.2.5)$$

---


$$D_p \frac{d^2 p}{dx^2} + q\mu_p E \frac{dp}{dx} - \frac{p}{\tau_p} + G = 0 \quad (4.2.6)$$

Risulta utile riscrivere il termine di generazione come somma di un termine di generazione termico più un termine di generazione di portatori in eccesso

$$G = g_{n_0, p_0} + g_{n', p'} \quad (4.2.7)$$

Si ottiene quindi

$$D_n \frac{d^2 n}{dx^2} + q\mu_n E \frac{dn}{dx} + g_{n'} - \left( \frac{n}{\tau_n} - \frac{n_0}{\tau_{n_0}} \right) = 0 \quad (4.2.8)$$

$$D_p \frac{d^2 p}{dx^2} - \mu_p E \frac{dp}{dx} + g_{p'} - \left( \frac{p}{\tau_p} - \frac{p_0}{\tau_{p_0}} \right) = 0 \quad (4.2.9)$$

dove si è posto  $g_{n_0} = \frac{n_0}{\tau_{n_0}}$  e analogo per le lacune.

Dall'approssimazione della diffusione *ambipolare*, per cui elettroni e lacune in eccesso diffondono insieme con un coefficiente di diffusione e una mobilità *media*, si assume una condizione di neutralità elettrica, ossia la densità di elettroni in eccesso  $\delta n = n - n_0$  è bilanciata da una densità di lacune in eccesso  $\delta p = p - p_0$  tale per cui

$$\delta n = n - n_0 = p - p_0 = \delta p \quad (4.2.10)$$

Considerando un mezzo in cui la densità di impurità è uniforme, abbiamo  $n_0$  e  $p_0$  costanti e le derivate di  $n$  e  $p$  sono uguali alle derivate delle densità di portatori in eccesso; moltiplicando la Equazione 4.2.8 per  $n\mu_n$  e la Equazione 4.2.9 per  $p\mu_p$  e sommandole otteniamo quindi

$$D^* \frac{d^2 (\delta n)}{dx^2} - \mu^* E \frac{d(\delta n)}{dx} + g - \frac{\delta n}{\tau} = 0 \quad (4.2.11)$$

dove  $g = g_{n'} = g_{p'}$ ,  $D^* = \frac{(n+p)D_n D_p}{nD_n + pD_p}$ ,  $\mu^* = \frac{(n_0 - p_0)\mu_n \mu_p}{n\mu_n + p\mu_p}$  e  $\frac{\delta n}{\tau} = \frac{n_0 + \delta n}{\tau_n} - \frac{n_0}{\tau_{n_0}}$  dove  $\tau$  è il tempo di vita medio dei portatori in eccesso.

Per un semiconduttore drogato n si può facilmente ricavare che  $\tau = \tau_{p_0} = \tau_p$  e  $D^* = D_p = D$  e  $\mu^* = \mu_p = \mu$  da cui si ricava

$$D \frac{d^2(\delta n)}{dx^2} - \mu E \frac{d(\delta n)}{dx} + g - \frac{\delta n}{\tau} = 0 \quad (4.2.12)$$

Scegliendo delle condizioni al contorno per cui la densità di portatori in eccesso si annulla sugli elettrodi e considerando un termine di fotogenerazione del tipo  $g = \phi_0 \alpha \exp(-\alpha x)$  dove  $\alpha$  è il coefficiente di assorbimento e  $\phi_0$  il flusso di fotoni incidenti, una soluzione della Equazione 4.2.12 è

$$\delta n(x) = \phi_0 \alpha \tau \left( 1 + C_1 \exp\left\{-\frac{x}{L_d}\right\} - C_2 \exp\left\{\frac{x}{L_u}\right\} \right) \quad (4.2.13)$$

dove  $L_d = \mu \tau E$  è la lunghezza di diffusione in direzione del campo applicato,  $L_u$  quella in direzione opposta,  $C_1 = \frac{(1 - \exp\{-\frac{d}{L_u}\})}{\exp\{\frac{d}{L_u}\} - \exp\{\frac{d}{L_d}\}}$  e  $C_2 = -\frac{(1 - \exp\{-\frac{d}{L_d}\})}{\exp\{\frac{d}{L_u}\} - \exp\{\frac{d}{L_d}\}}$

Possiamo quindi ricavare la densità di corrente come

$$J(d) = -qD \left. \frac{d(\delta n)}{dx} \right|_{x=d} - q\delta n(d)\mu E \quad (4.2.14)$$

da cui, supponendo  $L_u \ll L_d$  per poter porre  $\frac{L_u}{L_d} \simeq 0$  e  $\exp\{-\frac{d}{L_d}\} \ll \exp\{\frac{d}{L_u}\}$ , si ottiene

$$I = q\Phi\alpha\mu\tau E \left( 1 - \exp\left\{-\frac{d}{\mu\tau E}\right\} \right) \quad (4.2.15)$$

# Bibliografia

- [1] F. Y.Huang, X. Zhu, M. O. Tanner, K. L. Wang, *Normal-incidence strained-layer superlattice Ge<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>/Si photodiodes near 1.3 μm*, Appl. Phys. Lett. 67, 566 (1995)
- [2] H. Temkin, T. P. Pearsall, J. C. Bean, R. A. Logan, S. Luryi, *Ge x Si 1-x strained-layer superlattice waveguide photodetectors operating near 1.3 μm*, Appl. Phys. Lett. 48, 963 (1986)
- [3] G.W. Neudeck, *The pn junction diode*, cap. 7
- [4] G.W. Neudeck, *The pn junction diode*, cap. 3
- [5] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, cap. 3
- [6] D. A. Buchanan, H. C. Card, *On the dark currents in germanium Schottky barrier photodetectors*, IEEE transactions on electron devices, vol. ed-29, no. 1
- [7] T. Nishimura, K. Kita, A. Toriumi, *Evidence for strong Fermi-level pinning due to metal-induced gap states at metal/germanium interface*, Applied Physics Letters 91
- [8] A. Chawanda, C. Nyamhere, F.D. Auret, W. Mtangi, M. Diale, J.M. Nel, *Thermal annealing behaviour of platinum, nickel and titanium Schottky barrier diodes on n-Ge (1 0 0)*, Journal of Alloys and Compounds 492
- [9] Golikova A. et al, Sov. Phys. Solid State 3, 10 (1962) 2259-2265
- [10] J. H. Werner, *Schottky barrier and pn-junction plots - small signal evaluation*, Appl. Phys. A 47, 291-300 (1988)
- [11] S. K. Cheung, N. W. Cheung, *Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics*, Applied Physics Letters 49, 85 (1986)
- [12] S. Averine, Y. C. Chan, Y. L. Lam, *Evaluation of Schottky contact parameters in metal-semiconductor-metal photodiode structures*, Applied Physics Letters 77, 274 (2000)

- 
- [13] S. V. Averine, Y.C. Chan, Y. L. Lam, *Geometry optimization of interdigitated Schottky-barrier metal-semiconductor-metal photodiode structures*, Solid-State Electronics 45, 441-446
- [14] Z. Khurelbaatar et al., *A study of IR Ge photodiodes with a Schottky barrier contact and metal-semiconductor-metal structure*, Journal of the Korean Physical Society, Vol 65, No. 12, pp 2100~2106
- [15] [http://www.microchemicals.com/technical\\_information/exposure\\_photoresist.pdf](http://www.microchemicals.com/technical_information/exposure_photoresist.pdf)
- [16] R. Nouchi, *Extraction of the Schottky parameters in metal-semiconductor-metal diodes from a single current-voltage measurement*, Journal of Applied Physics 116, 184505 2014
- [17] A. Dimoulas, P. Tsipas, A. Sotiropoulos, E. K. Evangelou, *Fermi-level pinning and charge neutrality level in germanium*, Appl. Phys. Lett. 89, 2006
- [18] Z. J. Gong et al., *Schottky barrier height modulation in metal/n-Ge system*, Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT), 2014 12th IEEE International Conference
- [19] M. Cardona, P. Y. Hu, *Fundamentals of semiconductors*, cap. 6
- [20] V. Chu, J. P. Conde, D. S. Shen, S. Wagner, *Photocurrent collection in a Schottky barrier on an amorphous silicon-germanium alloy structure with 1.23 eV optical gap*, Applied Physics Letters 55, 262 (1989)
- [21] L. Colace et al., *Metal-semiconductor-metal near-infrared light detector based on epitaxial Ge/Si*, Applied Physics Letters 72, 3175 (1998)
- [22] <http://www.cleanroom.byu.edu/OpticalCalc.phtml>
- [23] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Ge/index.html>
- [24] J. Tauc, *Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si*, Materials Research Bulletin 3, 37-46 (1968)
- [25] U. Gnutzmann, K. Clausecker, *Theory of direct optical transition in an optical indirect semiconductor with a superlattice structure*, Appl. Phys. 3, 9-14, 1974