



*centroappunti.it*

**CORSO LUIGI EINAUDI, 55/B - TORINO**

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

**NUMERO: 2578A**

**ANNO: 2024**

# **A P P U N T I**

**STUDENTE: Liaci Giulia**

**MATERIA: Scienza e tecnologia dei materiali funzionali - Prof. Pavese, Janner**

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTI E NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.  
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.

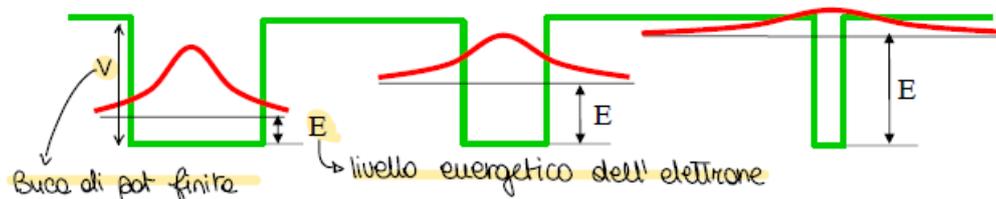
## SOMMARIO

1. INTRODUZIONE .....	4
1.1. Localizzazione elettrone .....	5
1.2. Legame chimico .....	11
1.3. Classificazione materiali .....	13
2. SEMICONDUTTORI .....	18
2.1. Struttura cristallina .....	19
2.2. Difetti .....	20
2.3. Livelli energetici/bande .....	21
2.4. Leghe di semiconduttori.....	25
3. TRASPORTO PORTATORI NEI SEMICONDUTTORI .....	27
3.1. Drogaggio .....	29
3.2. Mobilità dei portatori.....	34
3.3. Resistività.....	37
3.4. Concentrazione e tipo portatori (effetto Hall) .....	40
3.5. Densità di corrente di conduzione .....	41
3.6. Ricombinazione.....	42
3.7. Equazione di continuità.....	45
4. GIUNZIONE P-N .....	48
4.1. Campo elettrico, potenziale ed energia (in funzione di $x$ ) .....	50
4.2. Giunzione brusca asimmetrica.....	54
4.3. Polarizzazione .....	54
5. TRANSITOR.....	60
5.1. Transistor bipolare (BJT- Bipolar Junction Transistor).....	60
5.2. Metallo-semiconduttore .....	61
5.3. MOS (Metallo-Ossido-Semiconduttore).....	62
6. CRESCITA.....	64
6.1. Silicio .....	64
6.2. Monocristalli III-V .....	69
6.3. Altri semiconduttori .....	74
7. TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE.....	77
7.1. Microscopio ottico .....	77
7.2. Microscopia elettronica .....	78
7.3. Rutherford Backscattering (RBS).....	82
7.4. SIMS.....	82
7.5. Scanning Probe Microscopy (SPM).....	83
8. VUOTO, CRIOGENIA e CLEAN ROOM.....	84

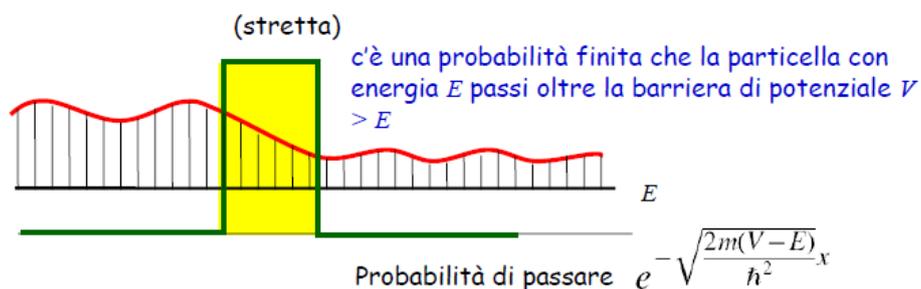
8.1.	Pompe a vuoto .....	87
8.2.	Clean room .....	90
9.	WAFERING .....	91
10.	LITOGRAFIA .....	93
10.1.	Fotolitografia.....	93
10.2.	Litografia a raggi X .....	98
10.3.	Litografia a fascio elettronico (EBL) .....	98
11.	OSSIDAZIONE .....	99
12.	DROGAGGIO.....	101
13.	TECNICHE ADDITIVE .....	104
13.1.	PVD .....	104
13.2.	CVD.....	107
14.	EPITASSIA .....	108
14.1.	Liquida (LPE) .....	108
14.2.	Molecular (MBE).....	108
14.3.	Vapore (VPE) .....	109
15.	TECNICHE SOTTRATTIVE.....	110
15.1.	Dry etching.....	110
15.2.	Wet etching.....	111
16.	BACKEND e PACKAGING .....	112
17.	ETEROSTRUTTURE .....	114
17.1.	Configurazioni possibili .....	116
17.2.	Quantum well .....	117
18.	DISPOSITIVI FOTONICI .....	119
18.1.	Light Emitting Diode (LED) .....	119
18.2.	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (LASER) .....	120
19.	FOTOVOLTAICO.....	122
	Funzionamento .....	122
19.1.	Prima generazione: Si mono e poly .....	126
19.2.	Seconda generazione: film sottile .....	128
19.3.	Terza generazione.....	128
19.4.	Quarta generazione: organiche (OPVs) .....	131
19.5.	Quinta generazione: perovskitiche .....	132
20.	SOLARE TERMICO .....	133
20.1.	Sistemi a collettore piano .....	133
20.2.	Sistemi a concentrazione .....	135

21.	ALTRO UTILE .....	136
21.1.	Spettro di assorbimento .....	136

Le funzioni d'onda non sono più semplici seni e coseni, ma combinazioni di funzioni esponenziali e trigonometriche. Anche qui l'energia è quantizzata, ma i livelli energetici dipendono dalla larghezza della buca (è proporzionale a  $1/L^2$ ). Se  $L$  aumenta, l'energia di quantizzazione diminuisce -> aumenta la differenza  $V-E$  e la particella rimane localizzata nella buca -> riesce ad entrare meno in profondità nel muro.



Inoltre, se la barriera di potenziale è stretta, c'è una probabilità finita che la particella la attraversi per effetto tunnel. La particella pur avendo  $E < V$  riesce ad attraversare la barriera di potenziale stretta (ordine dei nm) perché la profondità di penetrazione nel muro di potenziale finito è maggiore della larghezza della barriera.



## 1.1. Localizzazione elettrone

L'elettrone è un oggetto quantistico, che può essere modellizzato come onda ( $\lambda = h/p$ ) o particella ( $p = mv$ ) a seconda della caratteristica in analisi.

### Elettrone libero

Se non è sottoposto ad alcun potenziale si muove liberamente e può essere descritto mediante un'onda piana. Il vettore d'onda associato all'elettrone in moto ha modulo  $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$  e direzione parallela a quella del moto. Se descritto come una particella è dotato di massa -> ha quantità di moto  $p = mv$ . Il dualismo onda-particella è espresso dall'equazione di De Broglie:  $p = \frac{h}{\lambda}$ .

Definendo la costante di Planck  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  si ottiene  $p = \hbar k$ . Per passare dalla descrizione ondulatoria a quella meccanica è sufficiente moltiplicare per  $\hbar$  tagliato.

<p><math>p = mv</math></p>	<p><math>\lambda = \frac{h}{p}</math></p>	<p><math> \vec{k}  = \frac{2\pi}{\lambda}</math></p>	<p><math>\Rightarrow p = \hbar k</math></p>
<p><math>m = 9 \cdot 10^{-31} \text{ kg}</math></p>	<p><math>h = 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ [J s]}</math> <math>\hbar = h / 2\pi</math></p>	<p><b>Vettore d'onda</b> (in direzione del moto)</p>	
<p><b>Elettrone particella</b></p>	<p><b>Onda associata</b></p>		

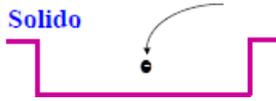
Se l'elettrone è libero e in moto, possiede un'energia cinetica:  $E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m}$ . Graficando l'energia cinetica in funzione di  $k$  si ottiene una parabola.

### Elettrone nell'atomo

L'atomo si comporta come una buca di potenziale tridimensionale e finita (con pareti non verticali). Quindi gli elettroni al suo interno sono confinati dal potenziale attrattivo del nucleo -> la loro energia è quantizzata.

## Elettone in un solido

### Elettone in un Solido

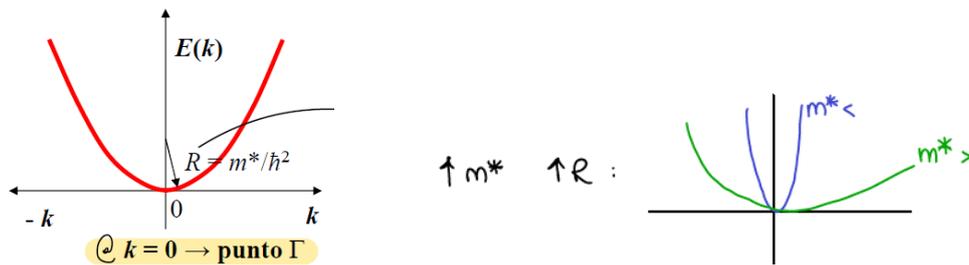


Un solido è un oggetto fisico, che si comporta come una buca di potenziale di larghezza pari a quella dell'oggetto. Inserendo un elettrone al suo interno questo viene confinato -> l'elettone può avere solo alcuni valori di  $k$ , ai quali sono associati determinati valori di energia.

Per facilitare la descrizione si può assumere che l'elettone nel solido si muova liberamente, ma con massa diversa da quella dell'elettone libero -> si definisce una massa efficace  $m^*$ .

La massa efficace permette di tener conto delle interazioni tra elettrone e potenziale del solido; di conseguenza l'energia cinetica diventa  $E_c = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar k^2}{2m^*}$ .

Graficando  $E(k)$  si ottiene una parabola, centrata in  $k=0$ , con raggio di curvatura che dipende dalla massa efficace: maggiore massa, maggiore  $R$ .

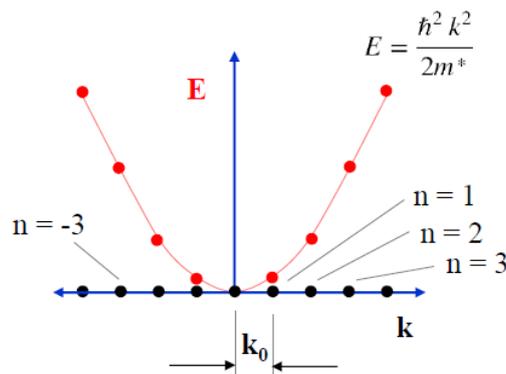


$k$  può assumere solo determinati valori, in funzione di  $n$ :

$$k = n \frac{2\pi}{L} = n k_0$$

$L$  è la larghezza della buca di potenziale;  $k_0$  definisce il quanto di  $k$ .

Di conseguenza anche  $E$  è quantizzata ->  $E(k)$  non è una curva parabolica continua, ma l'energia può assumere solo alcuni valori; si conserva l'andamento parabolico:



Il solido è una buca di potenziale in tre dimensioni ->  $k$  ed  $E$  sono quantizzati nelle tre direzioni. Inoltre, generalmente è anisotropo -> le quantizzazioni sono diverse a seconda delle direzioni in analisi.

A seconda della sua energia e del modulo del suo vettore d'onda l'elettone può posizionarsi in un luogo differente; ogni posizione è definita stato. La densità degli stati descrive il numero degli stati in cui l'elettone può essere presente a seconda del suo  $k$  e della sua energia per unità di volume:

$$D(E) = 2 \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dE} = 2 \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dk} \cdot \frac{dk}{dE}$$

Moltiplicato per 2 per tener conto dei due stati di spin degli elettroni; è una densità quindi divido per il volume.

$N$  è il numero degli stati, mentre  $E$  è l'energia; entrambe sono correlate al vettore d'onda  $k$ .

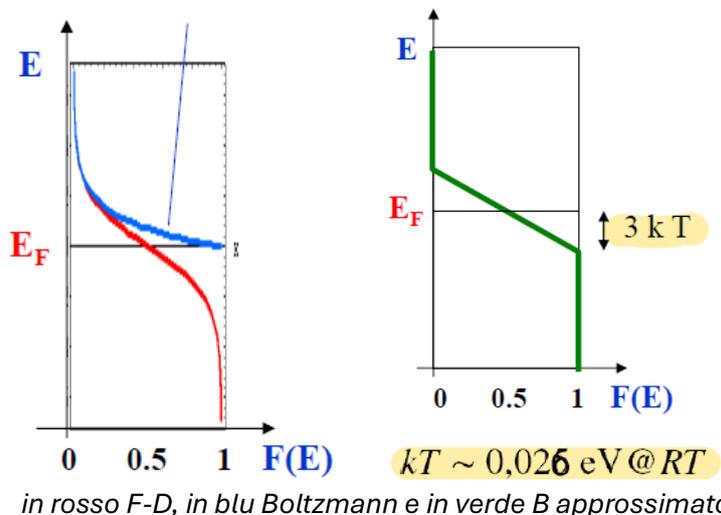
Il numero effettivo di elettroni presenti ad una data energia è dato dal prodotto tra la densità degli stati e la probabilità che questi siano occupati:  $n(E) = D(E) \cdot F(E)$ .

Se l'elettrone possiede un'energia molto lontana da quella di Fermi:  $E \gg E_F$ , ovvero se  $E - E_F \gg kT \rightarrow$  l'occupazione degli stati segue la distribuzione di Boltzmann.

$F(E) \neq 0$  per  $E \approx E_F \rightarrow$  la maggior parte degli stati pieni sono vicini al livello di Fermi.

La temperatura rappresenta lo stato di agitazione termica di un corpo  $\rightarrow kT$  rappresenta l'energia termica che l'ambiente fornisce a quel corpo. @ RT,  $kT \sim 0.026 \text{ eV}$ .

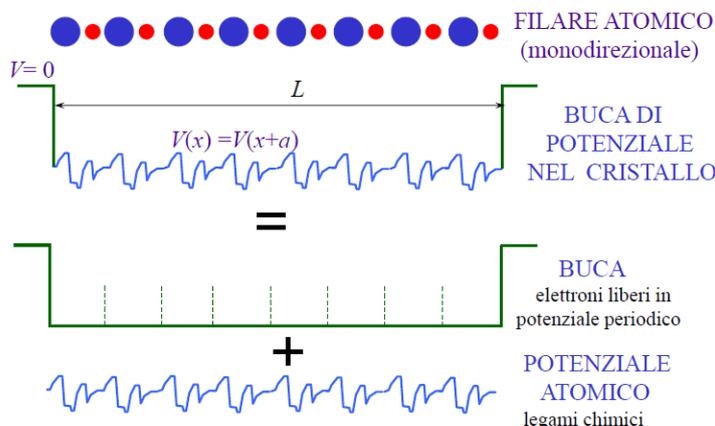
La distribuzione di B può essere notevolmente semplificata, assumendo che  $F(E)$  vari linearmente tra  $\pm 3kT$  (valore minore rispetto agli energy gap che generalmente hanno i semiconduttori  $\rightarrow$  pochi elettroni riescono a saltare).



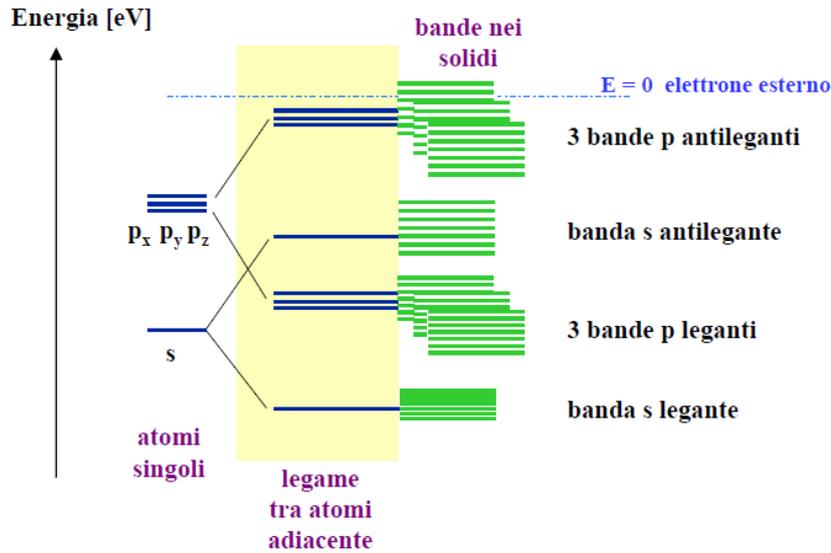
### Elettrone in un solido cristallino

Un cristallo è la ripetizione periodica nello spazio di una cella elementare. Sfruttando questa periodicità si può ridurre la descrizione dell'intero cristallo a quella della sola cella elementare. Nella realtà ogni buca di potenziale è la somma di più buche di potenziale, che si ripetono periodicamente secondo il reticolo cristallino. Si ipotizza che il solido sia periodico e regolare: sono periodici la posizione degli atomi e il potenziale elettrico.

L'elettrone nel solido cristallino risente dell'influenza del reticolo e degli atomi presenti. In particolare, il reticolo forma una serie di buche di potenziale, mentre i legami chimici tra gli atomi generano un potenziale atomico. Entrambi i potenziali si ripetono con uguale periodicità nel cristallo.

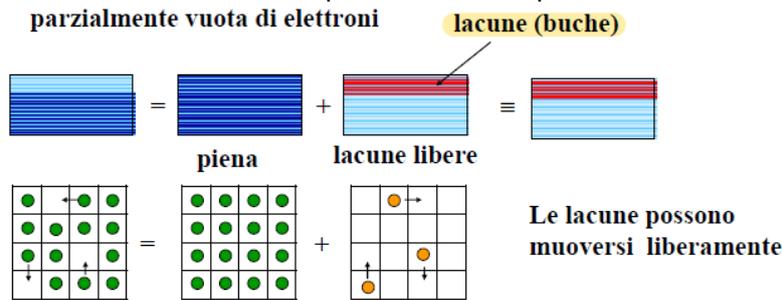


La buca di potenziale associata all'intero cristallo ha larghezza  $L$ ; ognuna delle buche al suo interno ha larghezza  $a_0 \rightarrow L = a_0 N$ , dove  $N$  è il numero di celle.



Gli elettroni nelle bande possono passare da uno stato ad uno libero ad esso adiacente. Nella BV gli elettroni si possono muovere, ma non ci sono stati disponibili -> rimangono fermi nello stato in cui sono.

In BC, gli elettroni si possono muovere liberamente perché c'è un gran numero di stati liberi. Le lacune possono essere viste come cariche positive e si comportano allo stesso modo.

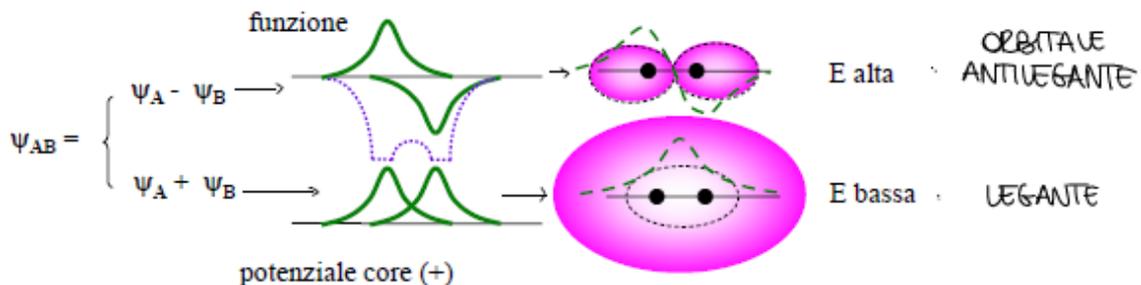


## 1.2. Legame chimico

Due atomi vicini formano un legame chimico se l'energia degli atomi isolati è maggiore di quella che avrebbero da legati ( $E_{\text{isolati}} > E_{\text{legati}}$ ).

Per la teoria LCAO (linear combination atomic orbitals), l'orbitale molecolare MO è dato dalla somma degli orbitali dei singoli atomi (approssimati come sferici).

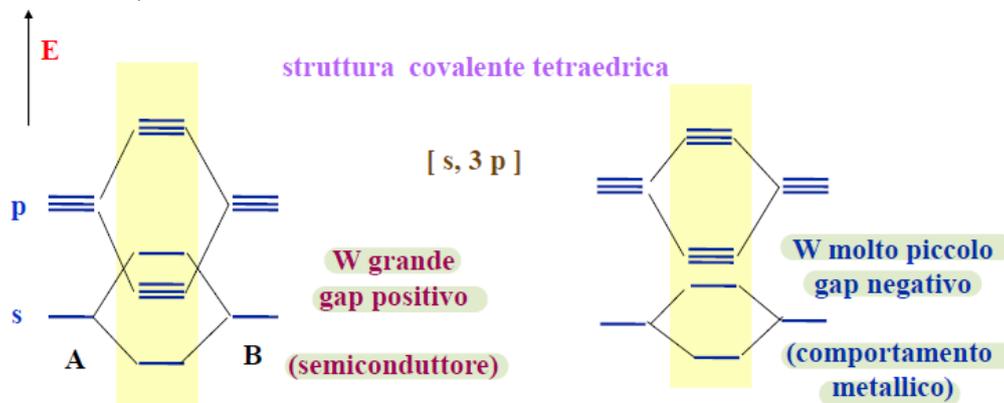
La funzione d'onda della molecola  $\psi_{AB}$  ha due soluzioni: somma delle funzioni d'onda dei singoli atomi e loro differenza.



La soluzione pari (+) è quella ad energia inferiore; la  $\psi_{AB}$  ha massimo tra i due centri -> elettroni sono preferibilmente tra i due atomi: descrive lo stato di aggregazione della molecola -> la funzione d'onda descrive l'orbitale legante.

La soluzione dispari (-) descrive lo stato ad energia maggiore, meno stabile; la densità di elettroni

Al variare della dimensione degli atomi, si ha una variazione di  $W$ , che può portare o meno ad una sovrapposizione tra livelli energetici degli orbitali  $p$  leganti e degli orbitali  $s$  antileganti. Se  $W$  è grande, i livelli energetici si sovrappongono e si genera un energy gap positivo (semiconduttore); se non si sovrappongono, si ha un gap negativo (non si ha banda proibita) e il materiale si comporta come metallico (conduce elettroni).



*A e B atomi leggeri e simili; 3 orbitali  $p$  degeneri (uguale energia e diversa geometria).*

### 1.3. Classificazione materiali

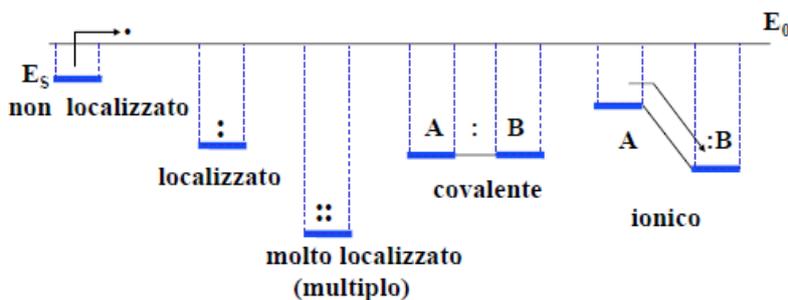
#### Materiali in funzione del legame

Gli elettroni sono localizzati negli orbitali, che hanno energia quantizzata. La differenza tra l'energia dell'orbitale e quella del vuoto (energia degli elettroni liberi), determina una buca di potenziale -> influenza il confinamento delle cariche.

Se l'energia degli orbitali  $s$  è molto vicina al livello del vuoto -> gli elettroni possono fuoriuscire dalla buca e muoversi liberamente, come nei metalli.

Aumentando la profondità della buca di potenziale, aumenta il confinamento e gli elettroni sono più localizzati.

Se sono localizzati e si accostano due atomi, si possono creare dei legami. Se i due atomi hanno energie degli orbitali simili si crea legame covalente; invece, se le energie sono molto diverse, uno dei due atomi funge da buca di potenziale e confina al suo interno gli elettroni.



È possibile classificare i materiali in funzione di due parametri:

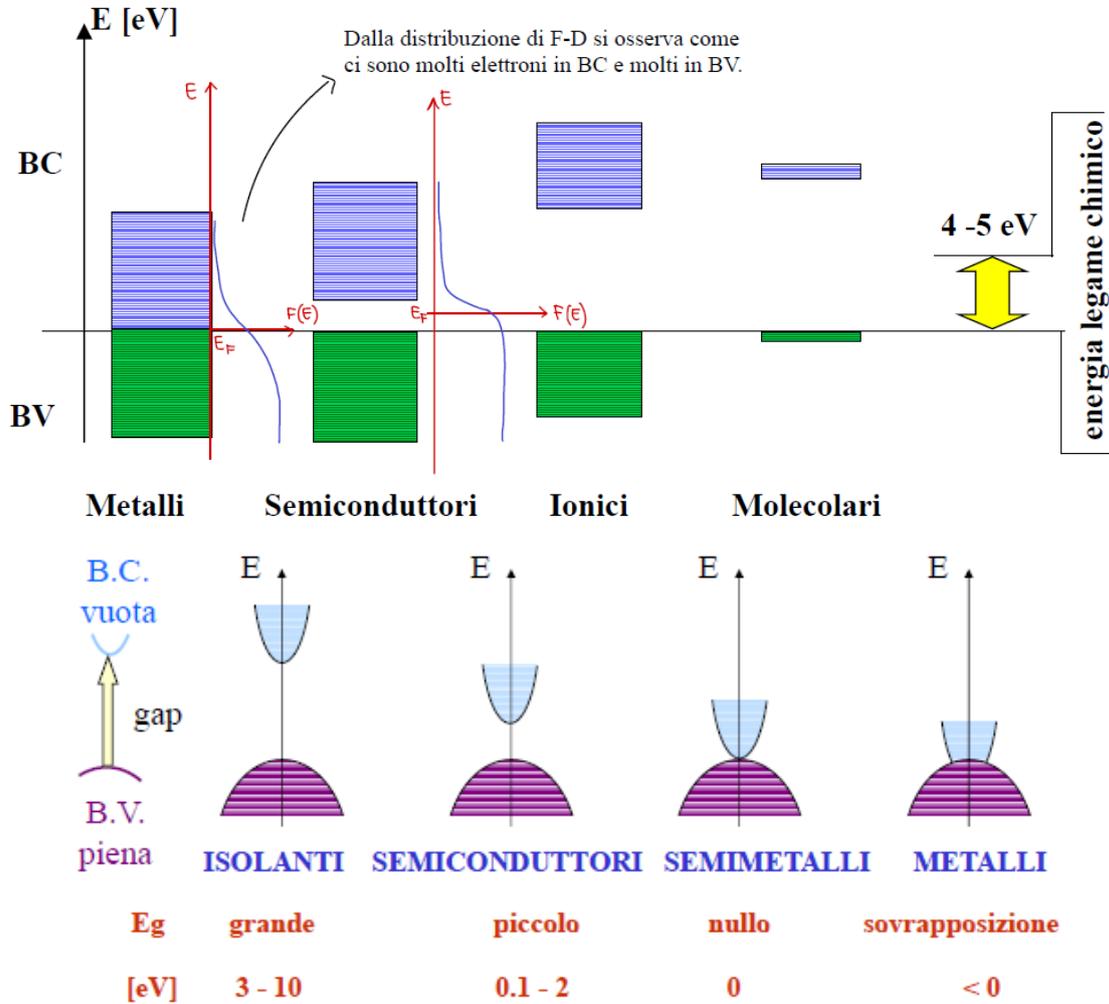
Energia media di legame:  $H = \frac{E_{s,A} + E_{s,B}}{2}$

Ionicità:  $I = \frac{|E_{s,A} - E_{s,B}|}{2}$

In funzione di questi due parametri si può costruire un triangolo, all'interno del quale posizionare i vari composti.  $H$  cresce verso  $dx$  e  $C$  verso l'alto.

## Materiali in funzione delle bande

Se l'energy gap è maggiore della tipica energia di legame ( $E_g > 4-5 \text{ eV}$ ) --> fornendo energia, è più facile rompere il legame anziché far passare un elettrone da BV a BC.

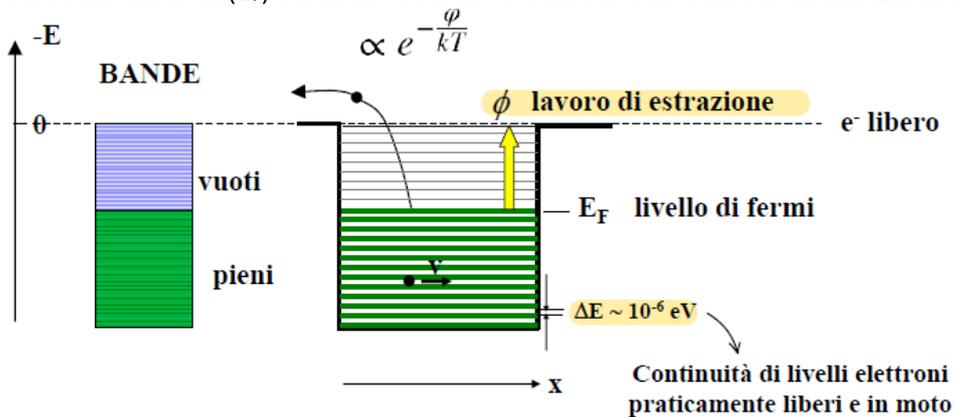


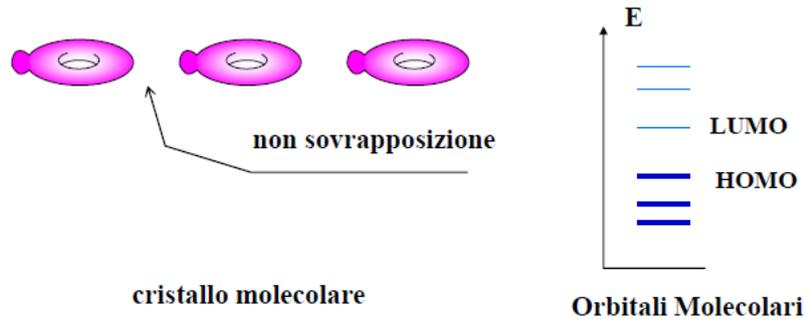
## Metalli

Nei metalli, non è presente energy gap. L'ultimo livello energetico pieno è il livello di fermi. Il sistema può essere assunto come una singola banda continua, parzialmente piena di elettroni --> ci sono molti stati liberi disponibili.

Inoltre, la distanza tra i singoli livelli è così piccola, che possono essere considerati continui ( $\Delta E \approx 10^{-6} \text{ eV} \ll kT$ ) --> gli elettroni possono muoversi liberamente con massa pari alla massa efficace  $m^*$ .

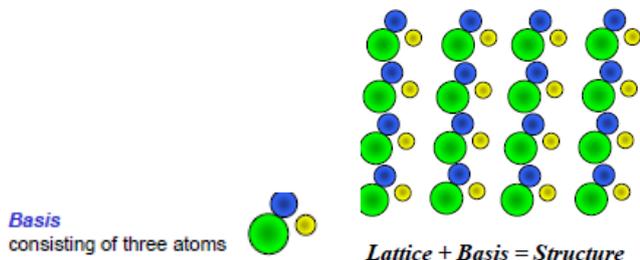
La distanza tra il livello di fermi ( $E_F$ ) e il livello esterno è definito come lavoro di estrazione.





## 2.1. Struttura cristallina

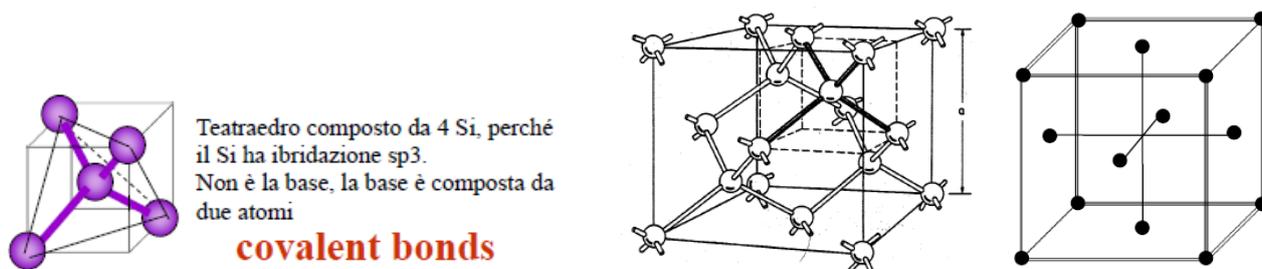
I semiconduttori di nostro interesse sono monocristalli. La struttura tridimensionale del materiale è costituita da una base, ripetuta con la stessa periodicità nello spazio, in modo da formare un reticolo. La base permette di sapere quali atomi sono presenti e la loro posizione reciproca: fissato un atomo in posizione 0,0,0 identifica la posizione degli altri atomi presenti.



### Struttura diamante

Silicio e germanio cristallizzano in una struttura a diamante, ovvero una struttura cubica a facce centrate (FCC). In questa struttura, tutti gli atomi primi vicini sono equidistanti e posti ai vertici di un tetraedro.

Ogni atomo di Si ha ibridazione  $sp^3$  ed è coordinato a 4 atomi di Si. La base è costituita da due atomi di Si, uno in posizione 0,0,0 e uno in posizione  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ .



Ruotando la struttura del Si si può osservare una direzione  $\langle 110 \rangle$  per la quale è facilitata la diffusione. Non si formano dei canali perché gli atomi sono tangenti tra loro.

### Struttura zincoblenda

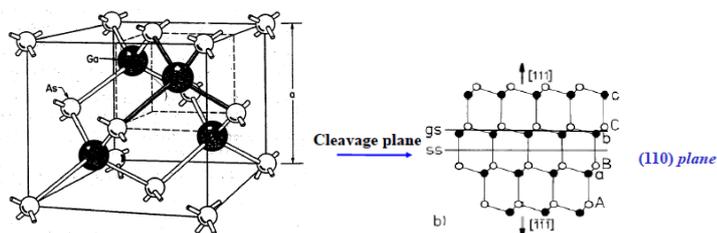
La maggior parte dei semiconduttori III-V solidificano con struttura zincoblenda.

Hanno stessa cella FCC del Si, nella quale gli atomi di As e Ga sono alternati. La base è costituita Ga in posizione 0,0,0 e As in posizione  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ .

Si ha una leggera componente ionica ( $Ga \delta^+$  e  $As \delta^-$ ), quindi è favorita la struttura in cui gli atomi si alternano. La cella può essere vista come la compenetrazione di due celle FCC, la prima costituita da atomi di Ga e la seconda costituita da As, traslata lungo la diagonale del cubo di  $\frac{1}{4}$  della sua lunghezza.

Possono esserci dei difetti antisito, ovvero dei siti in cui si ha un atomo al posto dell'altro.

Proiettando la cella sul piano (110) è possibile identificare un piano di clivaggio, ovvero un piano denso di atomi, in cui si ha un minor numero di legami e quindi una minore tenacità a frattura. Sono dei piani in cui avviene preferenzialmente la frattura fragile del materiale. Il clivaggio è il processo utile per il taglio delle gemme. Un piano di clivaggio dev'essere neutro, perché deve lasciare le facce neutre.



(immagine a dx ha colori di As e Ga invertiti)

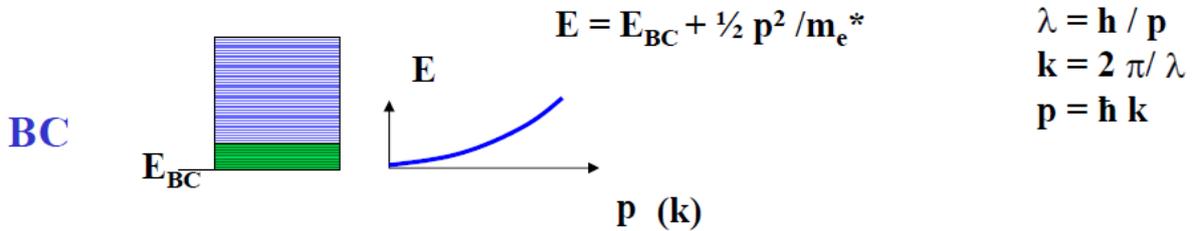
### 2.3. Livelli energetici/bande

Nei semiconduttori, BC e BV sono separate.

Considerando una BC non completamente vuota (principalmente piena di lacune), gli elettroni possono muoversi liberamente tra stati con massa pari alla loro massa efficace.

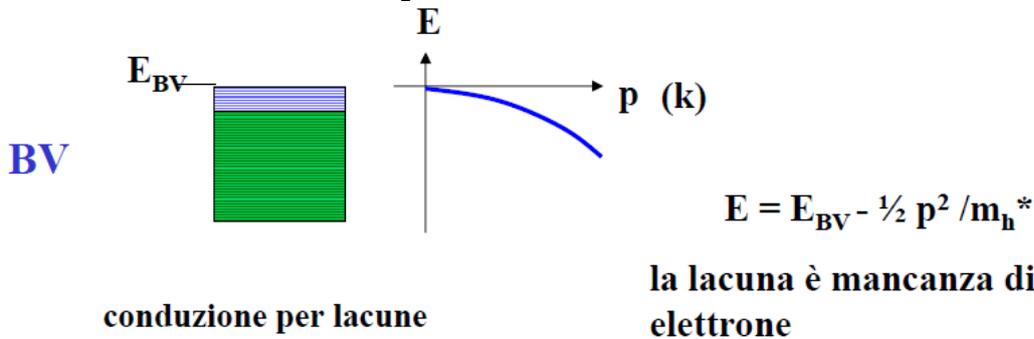
La loro energia cinetica è:  $E = E_{BC} + \frac{1}{2} p^2 m_e^*$ .

**conduzione per elettroni**



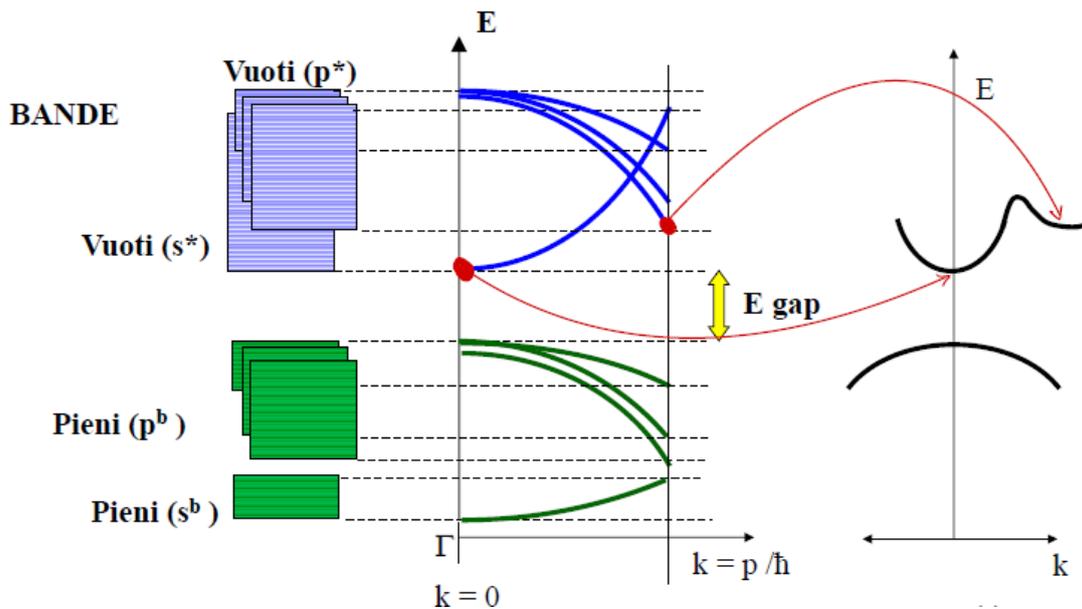
Le lacune possono muoversi in una BV parzialmente piena di elettroni.

La loro energia cinetica è  $E = E_{BV} - \frac{1}{2} p^2 m_h^*$ .



*In verde i livelli occupati dagli elettroni, in blu quelli occupati dalla lacune*

Considerando che i singoli livelli degenerano in bande, è possibile mettere insieme le curve  $E(k)$  associate ad ogni livello energetico -> si ottiene una curva  $E(k)$  complessiva. In BC si osservano due minimi e in BV solo un massimo.



## Transizioni elettrone/lacuna

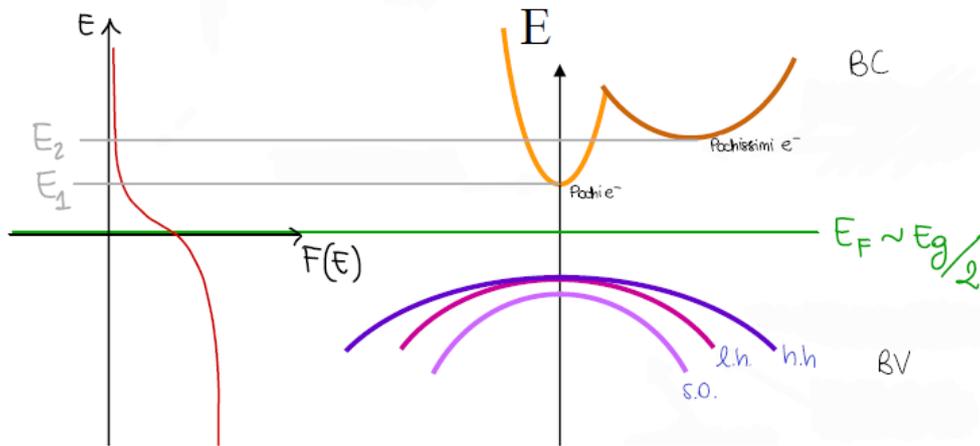
Se tutti gli elettroni fossero in BV, allora sarebbero localizzati nei legami. Se non si è in questa condizione, gli elettroni possono effettuare transizioni al fine di ridurre la loro energia.

Le transizioni possono essere interbanda o intrabanda. Le lacune si muovono in modo complementare agli elettroni.

Tutte le transizioni sono statisticamente possibili, ma quelle che avvengono con maggiore probabilità sono quelle che portano gli elettroni ad un minore livello energetico.

Infatti, secondo la distribuzione di F-D il numero di elettroni presenti negli stati diminuisce esponenzialmente al crescere dell'energia -> si hanno meno elettroni a energie maggiori, quindi è meno probabile che si osservino transizioni verso questi stati.

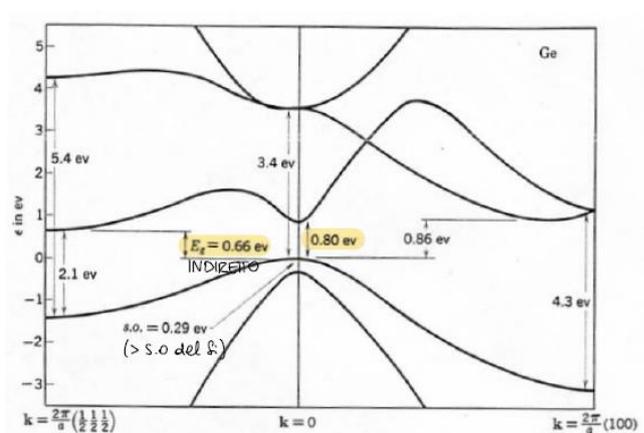
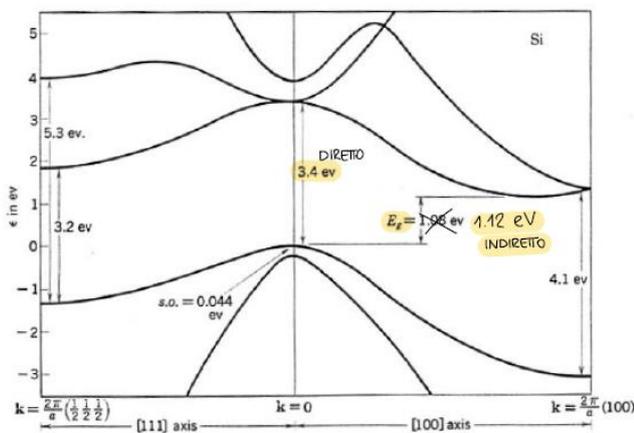
Le transizioni più probabili sono quelle tra i punti in cui le concentrazioni di elettroni liberi e di lacune libere sono massime, ovvero nel minimo della BC o nel massimo della BV).



## Gap diretto/indiretto

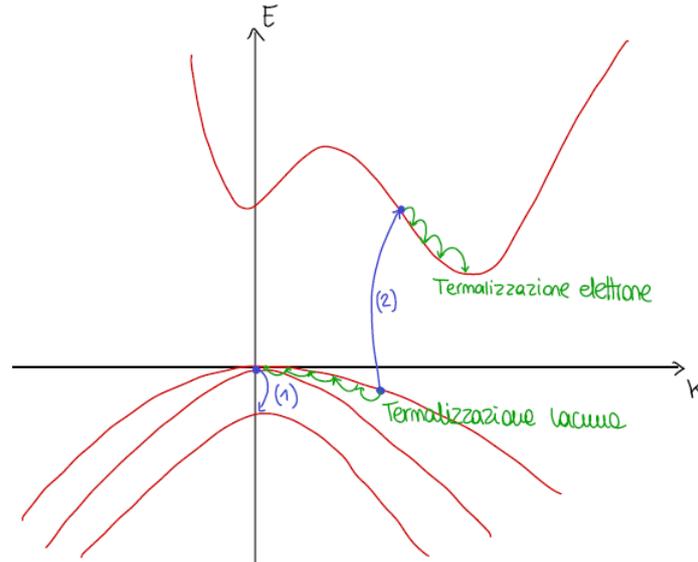
I semiconduttori hanno sia gap diretto sia indiretto, ma possono essere distinti nelle due classi a seconda di quale tra i due è minore.

Si e Ge sono a gap indiretto, perché è quello con ampiezza minore (per Ge poca differenza):



GaAs e InP sono a gap diretto.

Esempio con semiconduttore a gap indiretto:



Se il fotone incidente ha  $E < E_g$  -> salti intrabanda, come (1).

Se il fotone ha  $E > E_g$  -> l'elettrone acquista energia e fa un salto verticale in BC (2), lasciando una lacuna in BV.

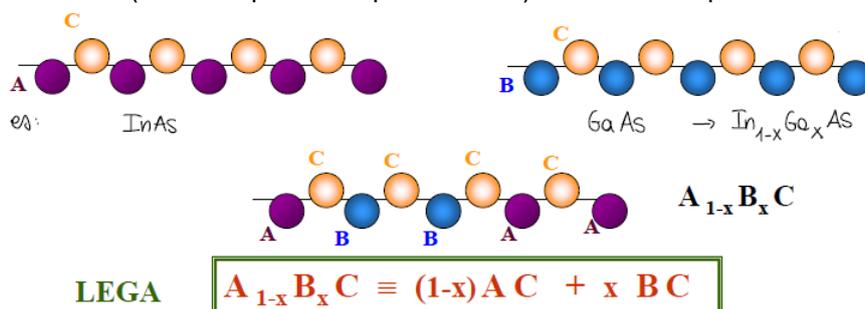
In BC ci sono degli stati liberi disponibili a minore energia -> l'elettrone li va ad occupare: cede parte della sua energia a fononi (interagisce col reticolo, che viene messo in vibrazione e dissipa energia come calore). I fononi hanno basse energie, quindi l'elettrone può cedere piccole quantità di energia -> procede per salti. Il processo è detto termalizzazione.

Analogamente, la lacuna termalizza perdendo energia, ovvero spostandosi nel massimo della BV. Alla fine l'elettrone si trova nel minimo della BC e la lacuna nel massimo della BV.

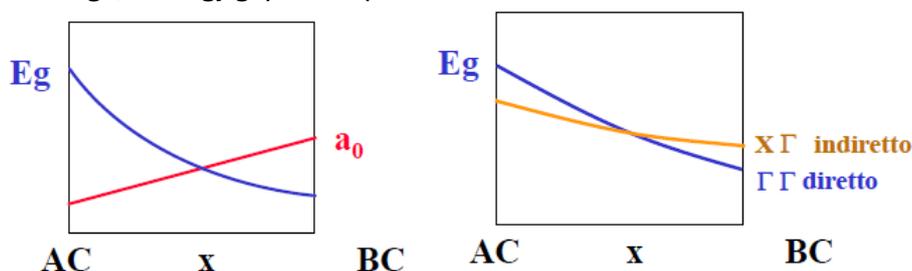
Con il processo di termalizzazione si perde molta energia (problema nelle celle solari); l'energia persa è pari alla differenza tra l'energia fornita dal fotone e l'energy gap:  $E_{\text{fotone}} - E_g$ .

## 2.4. Leghe di semiconduttori

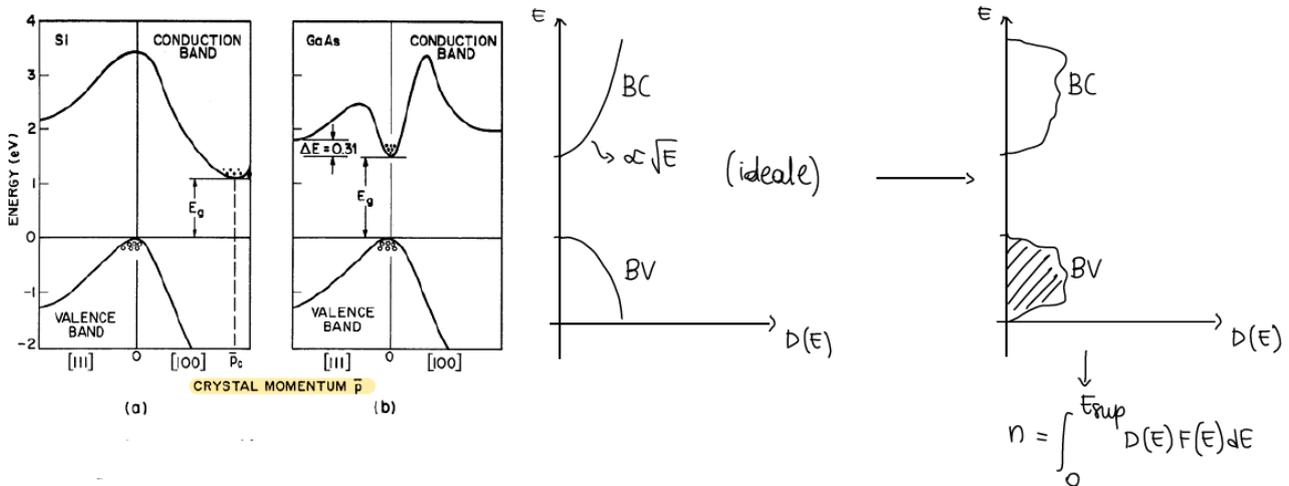
Si possono progettare leghe di semiconduttori differenti, al fine di ottenere materiali con energy gap differenti. In particolare, la lega può essere realizzata con semplicità se i due semiconduttori hanno stessa struttura cristallina (avviene quasi sempre tra i III-V) -> si utilizza epitassia.



Realizzando una lega varia sia  $E_g$  (sia diretto, sia indiretto) sia il parametro di cella  $a_0$ . Al variare della composizione della lega, l'energy gap varia quadraticamente e  $a_0$  linearmente.



### 3. TRASPORTO PORTATORI NEI SEMICONDUTTORI



Struttura a bande:  $E(p) \rightarrow$  energia cinetica dell'elettrone dipende dalla quantità di moto media (o impulso) nel cristallo e dalla sua massa efficace:  $E = \frac{p^2}{2m_n}$

Densità degli stati ideale e reale:  $D(E)$ , dipende dall'energia dell'elettrone, dalla sua massa efficace e dalla costante di Planck  $h$ :  $D(E) = 4\pi \left(\frac{2m_n}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$

Il numero degli elettroni contenuti in un intervallo di energie è l'integrale della densità di elettroni  $n(E)$ . In particolare, per calcolare il numero di elettroni contenuti della BC, si integra tra il livello minimo e il massimo della BC.

$$n(E) = D(E)F(E)$$

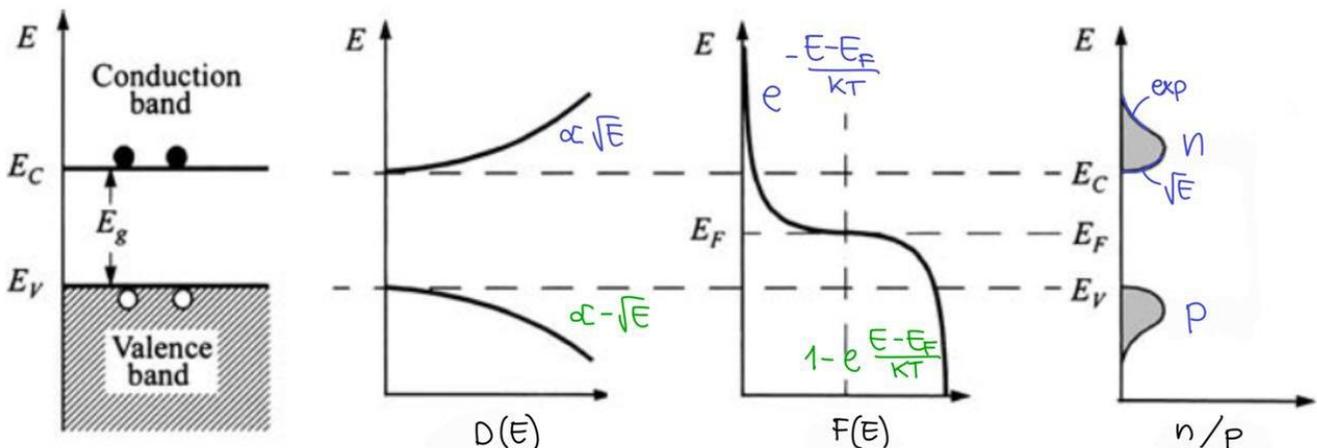
$$n = \int_{E_{min}}^{E_{sup}} n(E)dE \rightarrow \int_{E_{min}}^{E_{sup}} D(E)F(E)dE$$

$F(E)$  è la distribuzione di Fermi-Dirac, che descrive la probabilità di occupazione degli stati:

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{kT}}}$$

Per gli elettroni, se  $E-E_F > 3kT \rightarrow$  si può approssimare con Boltzmann:  $F(E) \sim e^{-\frac{E-E_F}{kT}}$

Analogamente per le lacune ( $E_F > E$ ), se  $E-E_F < -3kT \rightarrow$  Boltzmann:  $F(E) \sim 1 - e^{-\frac{E-E_F}{kT}}$



### Dimostrazione $E_F = 0.5 E_g$

Vale per i semiconduttori intrinseci.

$$\left. \begin{aligned}
 p &= n \\
 p &= N_V \exp \left\{ -\frac{E_F - E_V}{kT} \right\} \\
 n &= N_C \exp \left\{ -\frac{E_C - E_F}{kT} \right\}
 \end{aligned} \right\} m_p^{3/2} \exp \left\{ -\frac{E_F - E_V}{kT} \right\} = m_n^{3/2} \exp \left\{ -\frac{E_C - E_F}{kT} \right\}$$

$$\left( \frac{m_p}{m_n} \right)^{3/2} = \exp \left\{ -\frac{E_C - E_F}{kT} + \frac{E_F - E_V}{kT} \right\}$$

$$\ln \left( \frac{m_p}{m_n} \right)^{3/2} = \frac{-E_C + E_F + E_F - E_V}{kT}$$

$$\frac{3}{2} \ln \frac{m_p}{m_n} = \frac{2E_F - (E_C + E_V)}{kT}$$

$$2E_F = E_C + E_V + \frac{3}{2} kT \ln \frac{m_p}{m_n}$$

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_p}{m_n}$$

@  $kT$  :  $kT \sim 0,026 \text{ eV} \rightarrow$  il secondo termine è trascurabile

$$\rightarrow E_F \sim \frac{E_C + E_V}{2} = \frac{E_g}{2}$$

⚠ Vale per intrinseco :  $E_F = E_i \sim \frac{E_g}{2}$

### 3.1. Drogaggio

I semiconduttori sono solidi covalenti quindi è possibile inserire atomi in soluzione solida sostituzionale. Con il drogaggio, si inseriscono pochi ppm di atomi che hanno valenza differente rispetto a quella degli atomi presenti nel reticolo, al fine di inserire un elettrone in BC o una lacuna in BV. Se gli atomi del reticolo hanno valenza N, allora gli atomi droganti devono avere valenza  $N \pm 1$ . Il drogaggio può essere di tipo p o di tipo n.

Il drogaggio di tipo n prevede l'inserimento di atomi donatori di elettroni, ovvero quegli elementi che hanno un elettrone di valenza in più. Sono quegli elementi che si trovano nella colonna successiva all'elemento che si vuole drogare, ad esempio P in Si. Per drogaggio del Si non si può utilizzare N, che è troppo piccolo e finirebbe interstiziale.

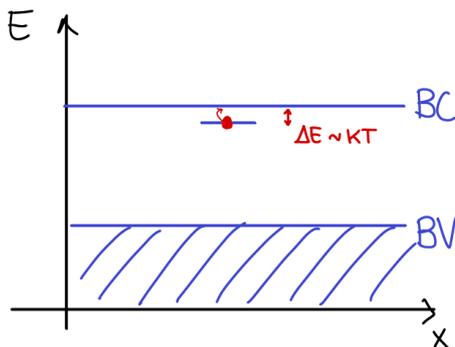
Il drogaggio di tipo p prevede la sostituzione di un atomo del reticolo, con uno atomo accettore, avente un elettrone in meno di valenza -> si genera una lacuna in BV.

Ad esempio, per il drogaggio p del Si è possibile utilizzare B. Non si utilizza Al, perché è un metallo, ha delle proprietà troppo differenti rispetto al Si -> non si rispettano le regole per le soluzioni solide sostituzionali.

Nel drogaggio di leghe binarie si può scegliere quale dei due elementi drogare. Inoltre, alcuni elementi possono portare elettroni o lacune a seconda dell'atomo della lega che sostituiscono. Ad esempio, nel GaAs, gli elementi del gruppo 4 possono essere sia droganti n sia p a seconda della posizione preferenziale; il Si va preferenzialmente sul sito del Ga -> drogaggio n.

Esempio Si drogato con P:

Idealmente, se non si prende in considerazione la distribuzione di F-D, la BV è tutta piena di elettroni; se si effettua drogaggio con P -> si introduce un elettrone in più posizionato all'interno di un livello energetico, vicino alla BC.



Aumentando la T, la distribuzione di F-D si allarga -> è possibile avere elettroni anche a stati a maggiore energia. L'energia apportata è dell'ordine dei  $kT$  -> è sufficiente a far saltare l'elettrone in BC, dove si può muovere liberamente. L'atomo di P perde questo elettrone -> si carica positivamente (ionizzazione).

L'elettrone si muove liberamente lungo la BC (lungo x) e può ricadere nel livello trappola del P; tuttavia è poco probabile che succeda perché i droganti sono inseriti in ppm, quindi si hanno pochi livelli trappola -> tendenzialmente l'elettrone passa tutto il suo tempo in BC.

In condizione di ionizzazione completa (tutti gli atomi droganti sono ionizzati):

- Se drogaggio n -> tutti gli elettroni presenti nel livello del drogante sono passati in BC;
- Se drogaggio p -> tutte le lacune presenti nel livello del drogante p sono passate in BV.

Gli atomi ionizzati sono detti cariche fisse, mentre i portatori generati con la ionizzazione sono detti cariche mobili.

### Concentrazione portatori e livello di fermi

Quando si effettua il drogaggio n, il numero degli elettroni presenti in BC sono quelli già presenti nel semiconduttore intrinseco e quelli introdotti con il drogaggio:  $n = n_i + N_D$ .

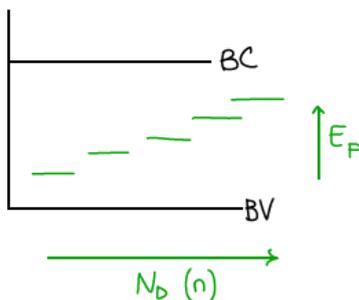
Tuttavia, in condizioni di ionizzazione completa, tutti gli elettroni del drogante sono in BC e superano di molto il numero di elettroni intrinseci:  $N_D \gg n_i \rightarrow n \sim N_D$ .

Da questa uguaglianza si trova la dipendenza del livello di fermi dal livello di drogaggio:

$$N_D = n = N_C \exp\left\{-\frac{E_C - E_F}{kT}\right\} \rightarrow \ln\left(\frac{N_D}{N_C}\right) = -\frac{E_C - E_F}{kT} \rightarrow -(E_C - E_F) = kT \ln\left(\frac{N_D}{N_C}\right)$$

$$\rightarrow E_C - E_F = kT \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right)$$

La distanza del livello di fermi dalla BC dipende dal rapporto  $N_C/N_D$ ; se aumenta la concentrazione di donatori ( $N_D$ ), il livello di fermi si avvicina alla BC (si sposta verso l'alto).



Il livello di Fermi è spostato al fine di rispettare la legge di azione di massa: se aumentano il numero di portatori n, deve diminuire quello di portatori p.

Il livello di fermi intrinseco è identificato come  $E_i \sim \frac{E_g}{2}$

La concentrazione dei portatori maggioritari può essere correlata alla concentrazione dei portatori intrinseci e all'energia del livello di fermi intrinseco. Si ottengono le equazioni di Schockley:

$$\begin{aligned}
 n &= N_C \exp\left\{-\frac{E_C - E_F}{kT}\right\} = N_C \exp\left\{-\frac{E_C - E_F}{kT}\right\} \\
 &= N_C \exp\left\{\frac{-E_C + E_i + E_F - E_i}{kT}\right\} = N_C \exp\left\{-\frac{E_C - E_i}{kT}\right\} \exp\left\{\frac{E_F - E_i}{kT}\right\} \\
 n &= n_i \exp\left\{\frac{E_F - E_i}{kT}\right\} \\
 p &= p_i \exp\left\{\frac{E_i - E_F}{kT}\right\}
 \end{aligned}$$

### Drogaggio p ed n

Comunemente su un semiconduttore è presente sia drogaggio n sia p: sono presenti sia donatori sia accettori; si deve mantenere l'elettroneutralità del reticolo quindi:

$$n + N_D = p + N_A$$

Se  $n > p \rightarrow$  il semiconduttore è tipo n e i portatori maggioritari sono gli elettroni. Elettroni sono  $n_n$  e lacune  $p_n$ .

$$\begin{cases} n_n + N_D = p_n + N_A \rightarrow p_n = n_n + N_D - N_A \\ n_n p_n = n_i^2 \end{cases}$$

$$\rightarrow n_n (n_n + N_D - N_A) = n_i^2$$

$$n_n = \frac{1}{2} (N_D - N_A + \sqrt{(N_D - N_A)^2 + 4n_i^2})$$

Relazione quadratica

a basse T,  $n_i$  è trascurabile :  $n \sim N_D - N_A$

inoltre, se  $N_D \gg N_A \rightarrow n_n \sim N_D$

Se  $p > n \rightarrow$  il semiconduttore è di tipo p e i portatori maggioritari sono le lacune. In questo caso le lacune sono identificate con  $p_p$  e gli elettroni con  $n_p$ .

$$p_p = \frac{1}{2} (N_A - N_D + \sqrt{(N_A - N_D)^2 + 4n_i^2})$$

La massa è direttamente collegata al raggio di curvatura delle bande -> il portatore ha una massa efficace differente a seconda del livello energetico in cui è posto.

Ad esempio, elettrone nel minimo indiretto della BC ha  $m^*$  maggiore di quella che ha quando è nel minimo diretto della BC.

Il tempo libero medio è influenzato dai meccanismi di scattering, i quali dipendono prevalentemente dalla T (scattering per impurezze dipende anche dalla concentrazione totale di impurezze). In particolare, l'elettrone può interagire con altri elettroni presenti (meccanismo meno rilevante), con il reticolo oppure con le impurezze ionizzate (come P+, As+, B-).

La probabilità che avvenga una collisione nell'unità di tempo è somma delle probabilità di urto relative ai fenomeni di scattering rilevanti:

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_{c,reticolo}} + \frac{1}{\tau_{c,impurezze}} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{reticolo}} + \frac{1}{\mu_{impurezze}}$$

L'elettrone può interagire con il reticolo, ovvero con fononi, che possono essere acustici o ottici; aumentando la T, il reticolo vibra maggiormente -> i fononi hanno più energia ed è più probabile che l'elettrone interagisca con loro.

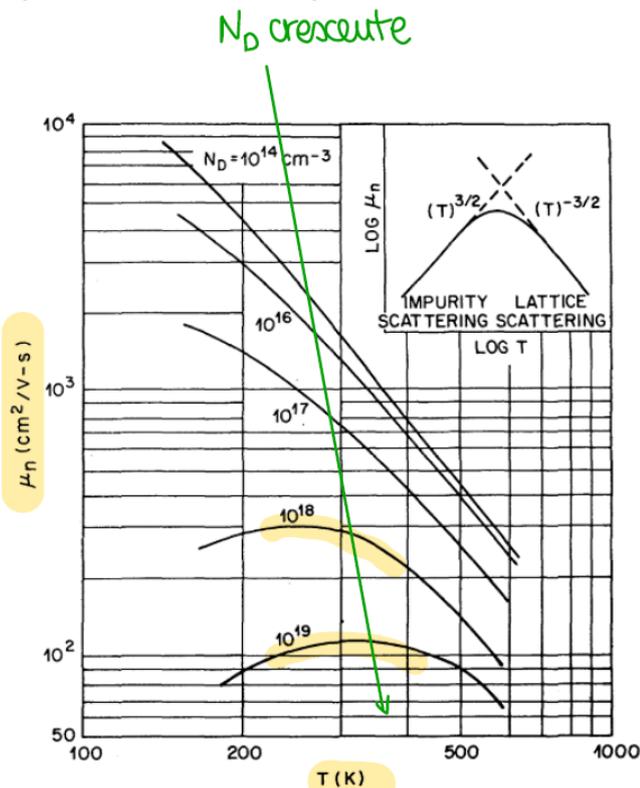
Quindi all'aumentare della T, la mobilità diminuisce; in particolare  $\mu_{reticolo} \propto T^{-3/2}$

Le impurezze presenti nel reticolo lo deformano localmente; inoltre, quando sono ionizzate deviano il percorso dei portatori che ci passano vicino (repulsione/attrazione elettrostatica) -> influenzano il moto dei portatori. Quindi aumentando il numero di impurezze presenti, aumenta questo effetto di disturbo dei portatori, che vengono rallentati.

Aumentando la T, il numero delle impurezze ionizzate aumenta, quindi ci si aspetta una diminuzione della mobilità con la T; tuttavia, a queste T, gli elettroni hanno energia maggiore e si muovono più velocemente -> rimangono meno tempo in prossimità delle impurezze -> sono influenzati meno.

Complessivamente  $\mu_{impurezze} \propto T^{3/2} N_{tot}^{-1}$

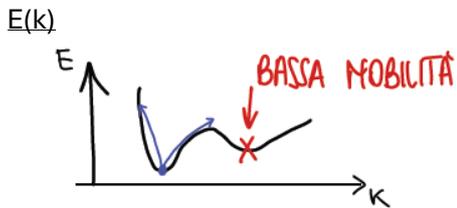
Valutando gli effetti dello scattering in funzione della T e della concentrazione di impurezze si ottengono delle curve del seguente tipo:



Per drogaggi bassi prevale sempre lo scattering con il reticolo.

Per alti drogaggi, se la T è alta -> continua a prevalere lo scattering con il reticolo; se la T è elevata, diventa importante lo scattering con le impurezze.

In ogni caso, a T fissata, la mobilità diminuisce all'aumentare del drogaggio.

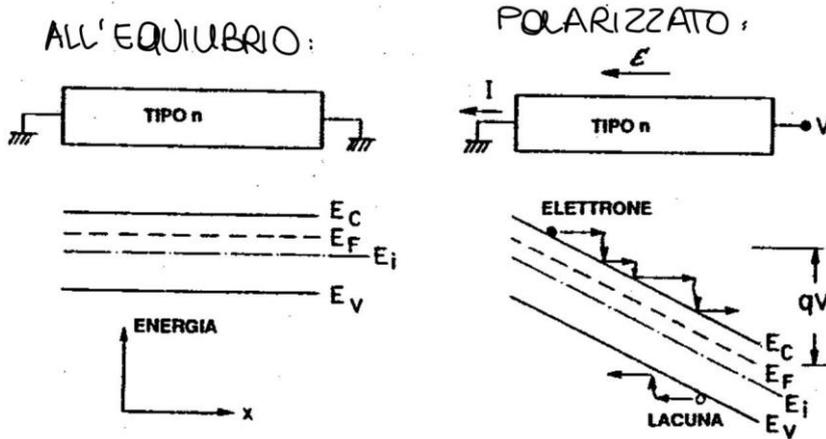


possibili movimenti degli elettroni se si applica un  $E$  molto forte

Quindi quando il campo aumenta, la mobilità di GaAs diminuisce  $\rightarrow$  la velocità diminuisce.

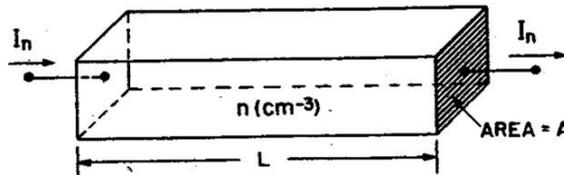
L'elettrone è accelerato dal campo, quindi ha più energia (è più in alto)  $\rightarrow$  per scendere ad energie inferiori può finire nel secondo minimo, che ha curvatura maggiore  $\rightarrow$  la mobilità diminuisce a campi elettrici molto grandi.

Processo di conduzione di un semiconduttore tipo n in condizioni di equilibrio e di polarizzazione:



### 3.3. Resistività

Si consideri un semiconduttore uniformemente drogato n, di lunghezza L e con sezione trasversale A. Su di esso si applica un campo elettrico E, il quale permette il moto dei portatori in una direzione preferenziale: le cariche si muovono con velocità media pari alla velocità di deriva.



Si può calcolare la densità di corrente che fluisce dal pezzo come la somma della densità di corrente degli elettroni e delle lacune:  $J = J_n + J_p$

Ognuna delle due è data dal rapporto tra la corrente e l'area trasversale; per ogni portatore è data dal prodotto tra la sua velocità e la carica elementare  $\rightarrow$  per considerare l'effetto di tutte le cariche si sommano i contributi (li moltiplico per il numero di cariche):

$$J_n = \frac{I_n}{A} = \sum_{i=0}^n -qv_i = \sum_{i=0}^n -q(-\mu_n E) = qn\mu_n E$$

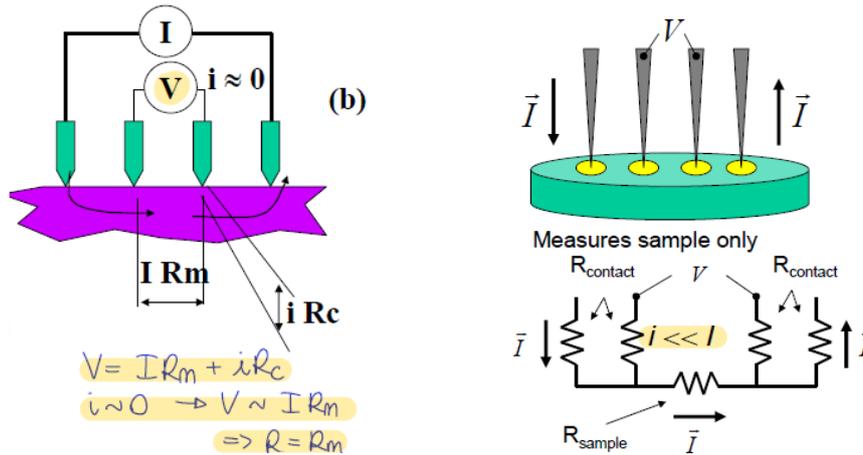
$$J_p = \frac{I_p}{A} = \sum_{i=0}^p qv_i = \sum_{i=0}^p q(\mu_p E) = qp\mu_p E$$

$$J = (qn\mu_n + qp\mu_p)E = \sigma E$$

La resistività è definita come  $\rho \equiv \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{(qn\mu_n + qp\mu_p)}$  [ $\Omega \text{ cm}$ ]

Se nel semiconduttore sono una delle due componenti è significativa (tipo p o n)  $\rightarrow$  si semplifica.

In tal caso si utilizza una misura a 4 punti: sul campione sono applicate 4 punte metalliche, due permettono il passaggio di corrente e le altre due sono i capi a cui si misura la tensione.



$$V_{meas} = (I+i)R_{sample} + i(R_{contact} + R_{lead})$$

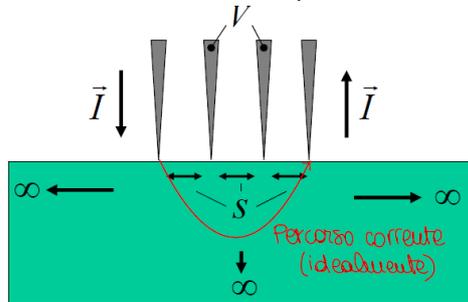
$$= \underbrace{IR_{sample}}_{desired} + \underbrace{i(R_{sample} + R_{contact} + R_{lead})}_{negligible}$$

Per misurare la tensione si utilizza una corrente estremamente piccola (i trascurabile) -> la tensione può essere approssimata solo con  $V = I R_m$  -> si calcola solo la resistenza del materiale.

La resistenza di un materiale è correlata alla resistività mediante la formula:

$$\rho = R \frac{A}{l}$$

In questo caso, si può assumere che il campione sia infinito e abbia resistenza uniforme -> la corrente fluisce all'interno del materiale passando dalla prima all'ultima punta:



$$V = RI \rightarrow R = \frac{V}{I} = \frac{\rho l}{A} \rightarrow \rho = \frac{VA}{Il} = \frac{V}{I} 2\pi s$$

Per considerare al reale dimensione del campione è sufficiente moltiplicare la resistività ideale per un fattore correttivo tabulato.

F cresce al diminuire della dimensione del campione; per 1/s crescente,  $F \rightarrow 1$ .

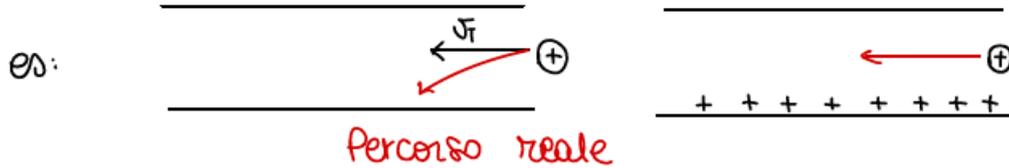
### Metodo Van der Pauw

Un altro metodo per misurare la resistività è il metodo Van der Pauw.

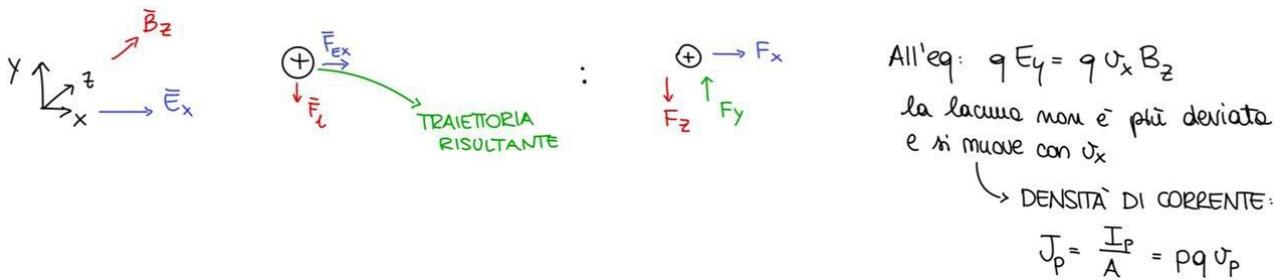
Per utilizzarlo è necessario rispettare delle condizioni: i contatti sono posizionati sul bordo esterno del campione e hanno delle punte infinitamente piccole (in modo da avere contatto puntuale); il campione ha spessore uniforme, può avere qualsiasi forma purché sia continuo e non presenti dei fori.

Applicando il campo magnetico anche gli elettroni flettono verso il basso (perché forza di Lorentz negativa,  $q < 0$ ).

In entrambi i casi i portatori maggioritari si accumulano verso il basso; la carica è accumulata in una zona, quindi si genera un campo elettrico (effetto Hall), che agisce sulle altre cariche presenti. A seconda del segno delle cariche, il campo elettrico per Hall ha direzione diversa (se carica positiva in basso -> il campo  $E_y$  è diretto verso l'alto).



In condizioni di regime (raggiunto l'equilibrio), la forza esercitata dal campo elettrico hall sulle cariche controbilancia la forza di Lorentz:  $q E_y = q v_x B_z$ . Quindi l'unica forza agente è quella dovuta al campo elettrico  $E_x$  -> i portatori si muovono secondo la loro velocità di deriva.

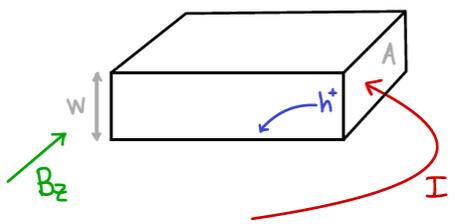


→ ALL'EQUILIBRIO:

$$\begin{cases} E_y \cdot q = q v_x B_z \\ J_q = \frac{I}{A} = p q v_x \end{cases} \longrightarrow v_x = \frac{I}{A p q} \longrightarrow E_y = \frac{I B_z}{A p q}$$

$$V_H = E_y \cdot W \quad \left. \begin{matrix} V_H \\ W \end{matrix} \right\} = \frac{I B_z}{A p q} \longrightarrow \boxed{p = \frac{I W B_z}{A V_H q}}$$

$\frac{1}{p q} = R_H$  : coeff di Hall



$$p = \frac{I B_z W}{q V_H A} \quad n = - \frac{I B_z W}{q V_H A}$$

Misurando la tensione di Hall per una corrente e un campo magnetico noti, si può calcolare la concentrazione dei portatori e riconoscere il tipo.

### 3.5. Densità di corrente di conduzione

I portatori si possono muovere a causa di un campo elettrico applicato oppure per effetto del loro gradiente di concentrazione. Il moto di particelle cariche genera corrente, la cui densità è somma delle densità associate a tutti i fenomeni che avvengono.

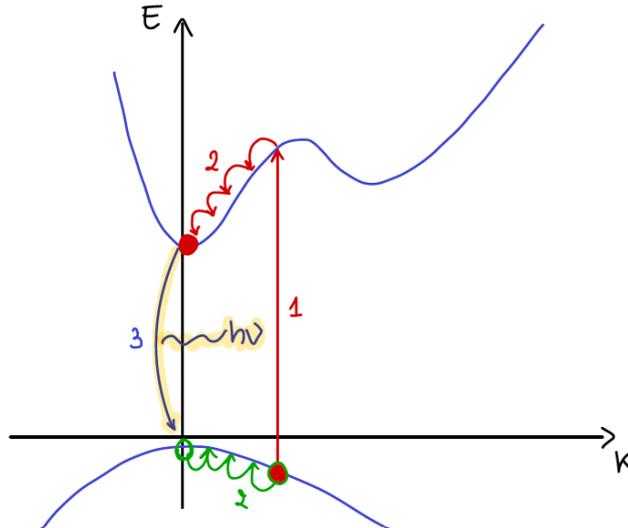
In un semiconduttore sono presenti sia portatori n sia portatori p -> la densità della corrente di conduzione è somma delle densità associate ai due tipi di conduttori.

$$\begin{aligned} J_n &= J_{n\text{drift}} + J_{n\text{diff}} \\ J_p &= J_{p\text{drift}} + J_{p\text{diff}} \\ J_{\text{cond}} &= J_n + J_p \end{aligned}$$

### Ricombinazione diretta

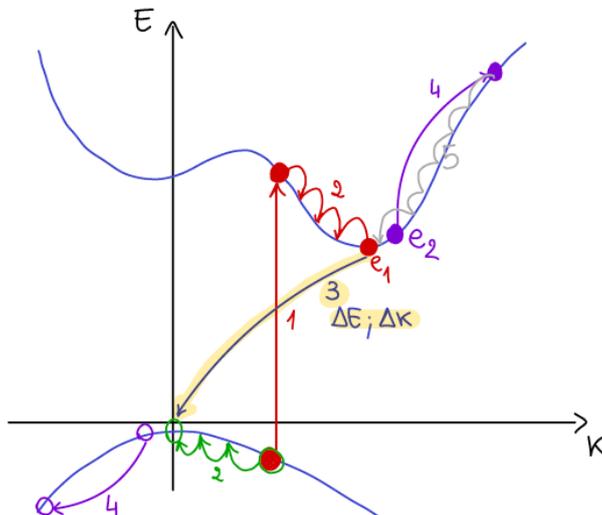
La ricombinazione diretta può essere radiativa (con emissione di fotoni) oppure può avvenire mediante processo Auger (per lacuna e per elettrone).

La ricombinazione diretta radiativa avviene principalmente per i semiconduttori a gap diretto:



- 1) Assorbimento di un fotone con  $E > E_g$ , che genera una coppia e-h (elettrone in BC e lacuna in BV);
- 2) L'elettrone è in BC si trova in uno stato energeticamente sfavorito, per termalizzazione scende nel minimo primario della BC. Analogamente, la lacuna per minimizzare la sua energia, sale nel massimo della BV;
- 3) Elettrone e lacuna si ricombinano, l'energia ( $E_g$ ) viene emessa sotto forma di fotone -> ricombinazione diretta.

Nei semiconduttori indiretti, la ricombinazione che può avvenire con maggiore probabilità è quella tra il minimo della BC e massimo della BV, che in questo caso richiede variazione di energia e di  $k \rightarrow$  non è radiativa. (la radiativa può avvenire, ma con meno probabilità).



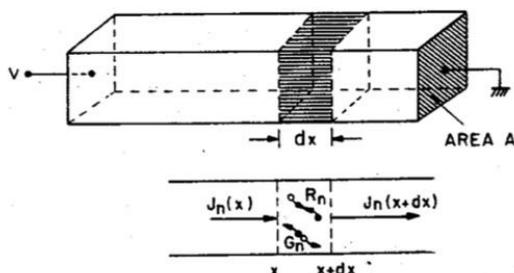
Il fotone viene assorbito dal materiale e genera coppie e-h (1); l'elettrone e lacuna termalizzano verso minimo della BC e massimo della BV (2).

In questa condizione possono ricombinarsi con variazione di energia e quantità di moto (3) oppure con più probabilità può avvenire processo Auger (4).

Il processo Auger è un processo di interazione tra portatori con uguale carica.

### 3.7. Equazione di continuità

Fissata una porzione di materiale, valuta la variazione della concentrazione dei portatori nel tempo quando questi sono soggetti contemporaneamente ad campo elettrico esterno, al gradiente di concentrazione e alla ricombinazione.



Si valuta la variazione nel tempo del numero di elettroni contenuti in una porzione  $dV = Adx$

→ Eq. BILANCIO:

accumulo = entrata - uscita + generazione - ricombinazione

$$\left. \begin{aligned} \text{num } e^-: I &= -nq \\ J &= \frac{I}{A} \end{aligned} \right\} J = -\frac{nq}{A} \rightarrow n = -\frac{JA}{q}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} dV = \frac{J_n(x)A}{-q} - \frac{J_n(x+dx)A}{-q} + G_n dV - R_n dV$$

Sviluppo in serie di Taylor al I grado di  $J_n(x+dx)$ :

$$J_n(x+dx) = J_n(x) + \frac{\partial J_n(x)}{\partial x} dx$$

$$\rightarrow \frac{J_n(x+dx)A}{-q} = \frac{J_n(x)A}{-q} + \frac{\partial J_n(x)}{\partial x} \frac{A}{-q} dx$$

nell'eq. di bilancio:

$$\frac{\partial n}{\partial t} dV = \frac{J(x)A}{-q} - \left( \frac{J(x)A}{-q} + \frac{\partial J(x)}{\partial x} \frac{A}{-q} dx \right) + (G_n - R_n) dV$$

$$dV = Adx$$

$$\rightarrow \boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + G_n - R_n}$$

Si risolve il caso unidimensionale per un semiconduttore p, il quale è sottoposto a bassa iniezione → i portatori che cambiano maggiormente sono quelli minoritari, ovvero  $n_p$ .

CASO UNIDIMENSIONALE, portatori  $n_p$ :

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{dJ_n(x)}{dx} + G_n - R_n$$

Basso  $\mathcal{E}$  applicato →  $J_n = q\mu_n n \mathcal{E} + q D_n \frac{dn}{dx}$   
*in giallo grandezze f(x)*

$$\frac{\partial p_n}{\partial t} = \mu_p \epsilon \frac{dp_n}{dx} + \mu_p p_n \frac{e_s}{\epsilon_s} + D_p \frac{\partial^2 p_n}{\partial x^2} + G_p - \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p}$$

$\parallel$  STAZIONARIO      $\parallel$  NO CAMPO ELETTRICO      $\parallel$

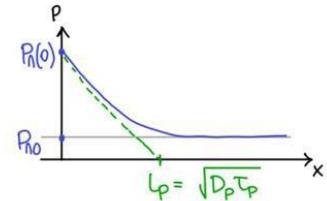
$$\rightarrow D_p \frac{\partial^2 p_n}{\partial x^2} - \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} = 0$$

$$\text{c.c.} \begin{cases} p_n(x=0) = p_n(0) = \text{cost} \\ p_n(x \rightarrow \infty) = p_{n0} \end{cases}$$

$$\rightarrow p_n(x) = p_{n0} + (p_n(0) - p_{n0}) e^{-x/L_p}$$

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$$

→ LUNGHEZZA DI DIFFUSIONE

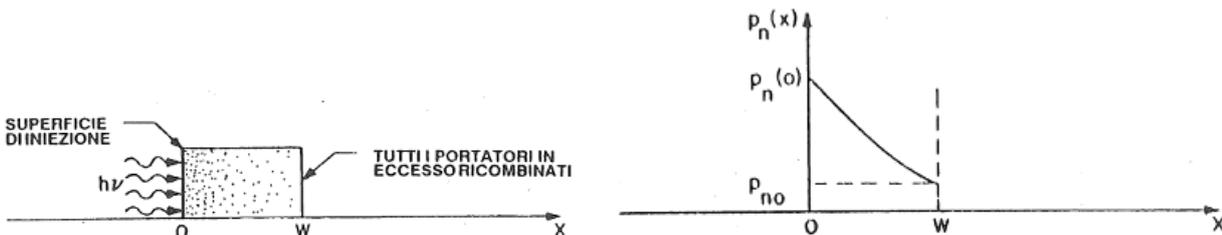


Sulla superficie di iniezione si ha un eccesso di carica: quelle iniettate sono  $p_n - p_{n0}$ .

Il numero dei portatori decade esponenzialmente all'aumentare della distanza dalla superficie illuminata; superata la lunghezza di diffusione, le coppie e-h in eccesso sono ricombinate -> si torna in condizioni di equilibrio. (importante per le celle solari, nelle quali per generare corrente è necessario separare le cariche prima che si ricombinino).

### Di un semiconduttore con lunghezza finita W

Se il semiconduttore ha una lunghezza finita, è possibile che le cariche iniettate, diffondano al suo interno per essere estratte dalla faccia opposta.



In questo caso cambia la condizione al contorno  $p_n(x \rightarrow \text{inf})$ .

Si ottiene una soluzione con i seni iperbolici.

$$p_n(x) = p_{n0} + (p_n(0) - p_{n0}) \frac{\sinh((W - x) / L_p)}{\sinh(W / L_p)}$$

I portatori non sono omogeneamente distribuiti lungo le x -> si genera una corrente di diffusione, che dipende dallo spessore del pezzo, dalla diffusività e dal tempo di vita dei portatori.

$$J_p = -qD_p \left. \frac{\partial p_n}{\partial x} \right|_W = q(p_n(0) - p_{n0}) \frac{D_p}{L_p} \frac{1}{\sinh(W / L_p)}$$



La differenza tra i due potenziali delle regioni neutre all'equilibrio termodinamico è detta potenziale interno:

$$V_{bi} = \psi_p - \psi_n = \psi_p + |\psi_n| = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2}$$

### Campo elettrico e potenziale nella ZDS

Avvicinandosi alla giunzione, si entra nella ZDS, dove il numero dei portatori è approssimato come nullo:

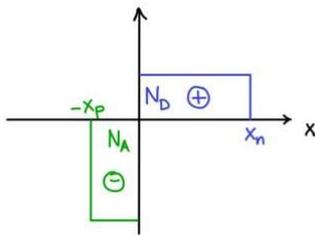
nella ZDS  $n \sim p \sim 0 \rightarrow \rho_s = q(N_D - N_A)$

$$\rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon_s} (N_D - N_A)$$

#### Per giunzione brusca

Se la diffusione dei droganti è poco profondo oppure l'impiantazione è effettuata con ioni a bassa energia è possibile approssimare una giunzione come brusca: si ha un passaggio netto tra regione drogata n e drogata p.

SE LA GIUNZIONE È BRUSCA:



$$\left. \begin{array}{l} \text{per } -x_p \leq x < 0 : N_D = 0 \\ \text{per } 0 < x \leq x_n : N_A = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{qN_A}{\epsilon_s} \quad \text{per } -x_p \leq x < 0 \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{qN_D}{\epsilon_s} \quad \text{per } 0 < x \leq x_n \end{array}$$

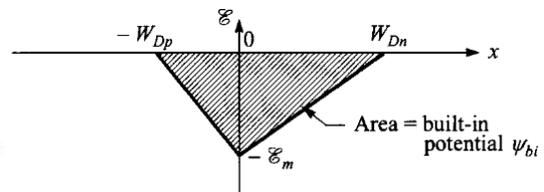
$$x_p + x_n = W$$

$$N_A x_p = N_D x_n \quad \text{per elettroneutralità}$$

Il campo elettrico è l'integrale della carica, la quale è costante nella ZDS -> il campo elettrico aumenta o diminuisce linearmente nelle due zone della ZDS. In particolare, nella zona p si accumula carica negativa -> il campo elettrico diminuisce; nella n la carica fissa è positiva -> il campo aumenta.

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{d\psi}{dx} = \begin{cases} -qN_A \frac{(x+x_p)}{\epsilon_s} & \text{per } -x_p \leq x < 0 \\ qN_D \frac{(x-x_n)}{\epsilon_s} & \text{per } 0 < x \leq x_n \end{cases}$$

$$\mathcal{E}(0) = -\frac{qN_A x_p}{\epsilon_s} = -\frac{qN_D x_n}{\epsilon_s} \rightarrow \text{VALORE MASSIMO}$$

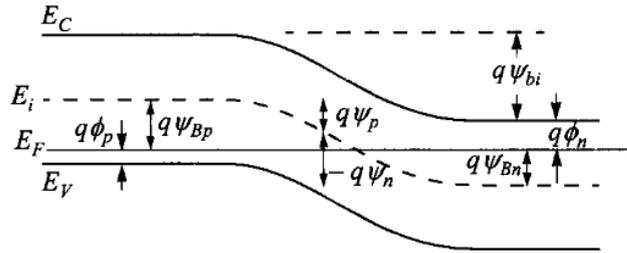


Ottenute le equazioni del campo elettrico nella ZDS di una giunzione brusca è possibile trovare quelle per i potenziali elettrici nelle due regioni n e p della ZDS. Si ottiene che il potenziale dipende dal quadrato della distanza dalla giunzione; inoltre, aumenta all'aumentare del drogaggio e dipende dalla larghezza  $x_p$  e  $x_n$ .

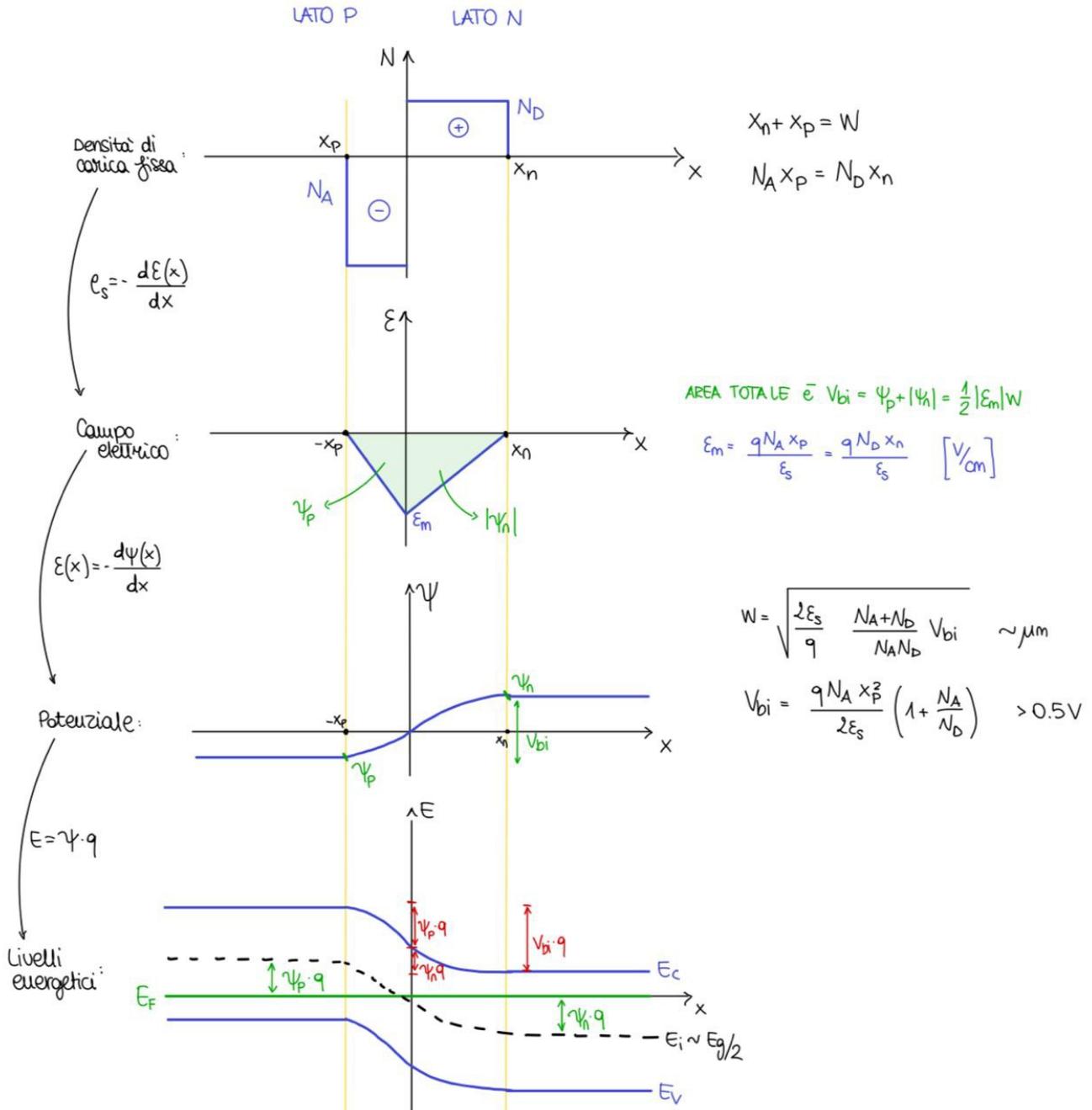
Geometricamente, i due potenziali sono le aree sottese alle rette del campo elettrico nelle due zone.

### E(x)

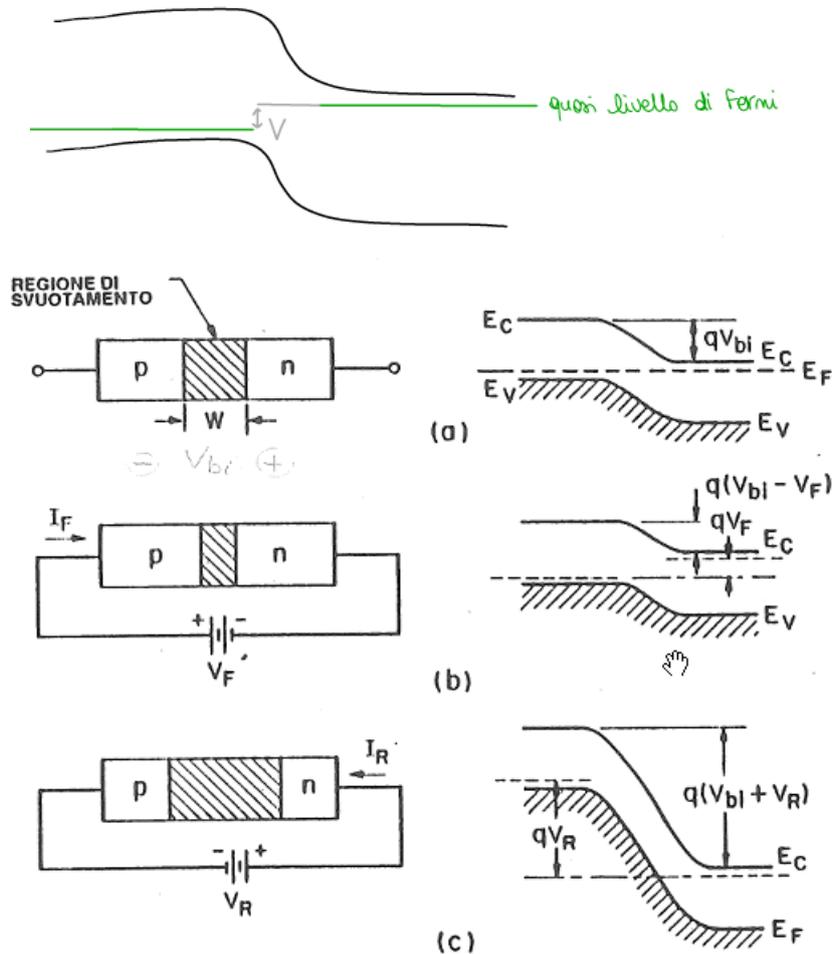
Per passare dalle curve del potenziale alle curve dei livelli energetici è sufficiente moltiplicare per la carica (le curve che si ottengono infatti hanno la stessa forma, ma sono ribaltate perché  $q < 0$ ).



### Riassumendo

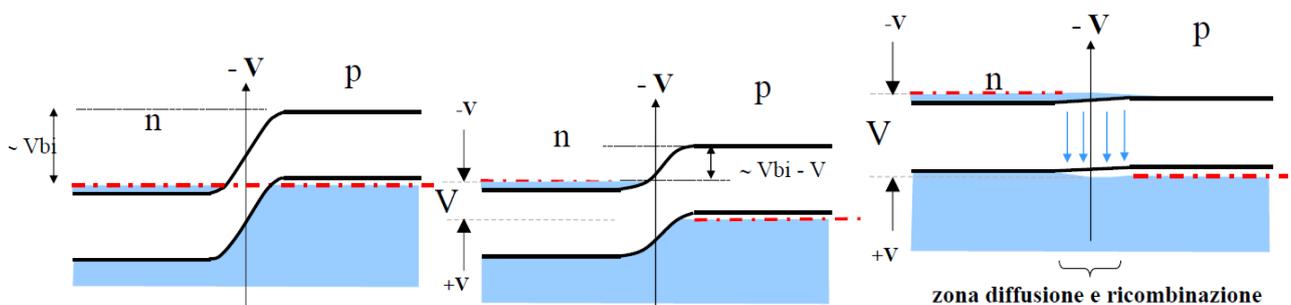


La caduta di tensione nella ZDS prevale sulle altre, che sono approssimabili come costanti -> i livelli energetici si piegano solo nella zona di transizione. Se la tensione è costante rispetto alla x, il livello di fermi non è più costante nel materiale -> si hanno due quasi livelli di fermi, la cui differenza è la tensione applicata:

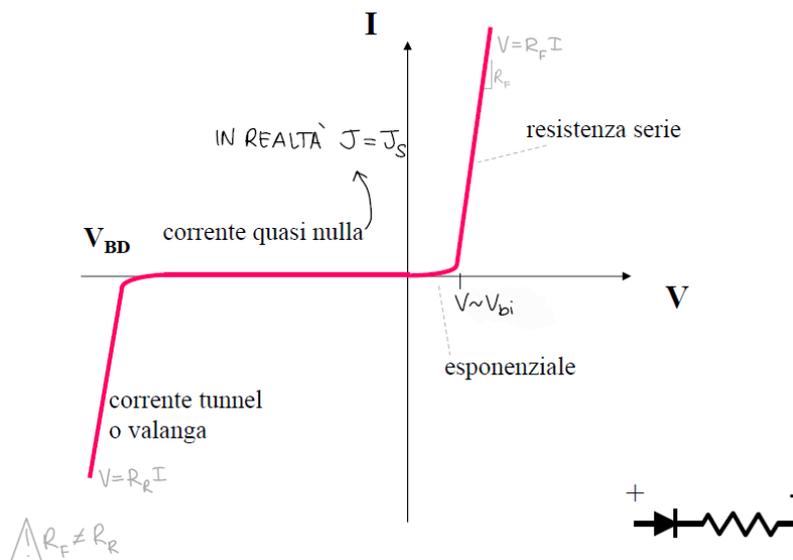


### Polarizzazione diretta ( $V > 0$ )

Se si applica una tensione positiva, si è in condizioni di polarizzazione diretta. La tensione interna, data dalla differenza tra la tensione interna all'equilibrio  $V_{bi}$  e quella applicata, diminuisce:  $V_{bi} - V$ . La distanza tra i livelli energetici della zona n e della zona p diminuisce -> l'elettrone libero dal lato n necessita di una minor quantità di energia per passare al lato p (lo stesso la lacuna dal lato p). Se la tensione applicata è sufficientemente elevata ( $V \sim V_{bi}$ ), i livelli energetici si appianano e i portatori si muovono liberamente (sia lacune sia elettroni). Aumentando la tensione, si ha un aumento della corrente che attraversa il materiale.



### Curva I-V



I due tratti di curva lineari hanno pendenza diversa, poiché sono diverse le resistenze associate alla ZDS. L'ampiezza della zona di svuotamento dipende dalla tensione interna, che nel caso di polarizzazione inversa sta aumentando -> l'ampiezza della zona di svuotamento aumenta; la ZDS è la principale fonte di resistenza -> in condizioni di polarizzazione inversa la resistenza è maggiore -> la pendenza del tratto lineare è maggiore.

### Concentrazione dei portatori

Si considera una giunzione brusca; nella ZDS non si hanno fenomeni di generazione o ricombinazione tra portatori. La concentrazione dei portatori cambia per effetto della polarizzazione. La tensione applicata agisce ai confini della ZDS -> variano le concentrazioni in prossimità della zona di svuotamento.

In condizioni di basso livello di iniezione, il numero dei portatori iniettato non è molto alto -> il numero dei portatori maggioritari rimane circa costante:  $n_n \sim n_{n0}$  e  $p_p \sim p_{p0}$ .

Tuttavia, il numero dei portatori minoritari varia di una quantità che non può essere considerata trascurabile.

La concentrazione dei portatori ai confini della ZDS e la tensione interna sono legate (sempre):

Ai confini della ZDS, all'equilibrio

- dal lato n:  $n_{n0}, p_{p0}$
- dal lato p:  $p_{p0}, n_{n0}$

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2}$$

$$N_A = p_{p0}$$

$$N_D = n_{n0}$$

$$n_i^2 = p_{p0} n_{n0}$$

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln \frac{p_{p0} n_{n0}}{p_{p0} n_{p0}} = \frac{kT}{q} \ln \frac{n_{n0}}{n_{p0}}$$

$$n_{n0} = n_{p0} \exp \left\{ \frac{q V_{bi}}{kT} \right\}$$

Nel caso di polarizzazione la tensione interna è  $V_{bi} - V$  -> aumenta se polarizzazione inversa e diminuisce se diretta. Se basso livello di iniezione i portatori maggioritari rimangono costanti -> variano i minoritari. Ai confini della ZDS:

IN POLARIZZAZIONE:  $V_{bi} - V = \frac{kT}{q} \ln \frac{n_n}{n_p}$

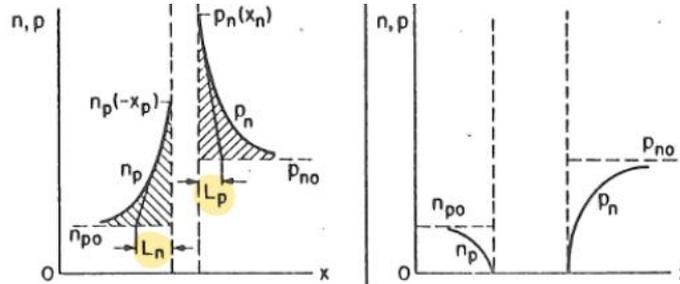
SE BASSA INIEZIONE:  $n_n \sim n_{n0}$

$$V_{bi} - V = \frac{kT}{q} \ln \frac{n_{n0}}{n_p}$$

## Corrente ideale

La polarizzazione ha fatto variare la concentrazione di portatori ai confini della ZDS. La concentrazione non rimane costante lungo la giunzione, ma diminuisce esponenzialmente poiché i minoritari si ricombinano con i maggioritari (vedi lunghezza di diffusione).

I portatori minoritari non sono omogeneamente distribuiti -> si genera un gradiente di concentrazione, che ne provoca la diffusione -> si ha una corrente associata al loro moto (diversa a seconda tensione inversa o diretta).



DENSITÀ DI CORRENTE PORTATORI MINORITARI :

·) lacune dal lato n

$$J_p = \frac{q D_p}{L_p} p_{n0} \left( \exp \left\{ \frac{qV}{kT} \right\} - 1 \right)$$

$$L_p \equiv \sqrt{D_p \tau_p}$$

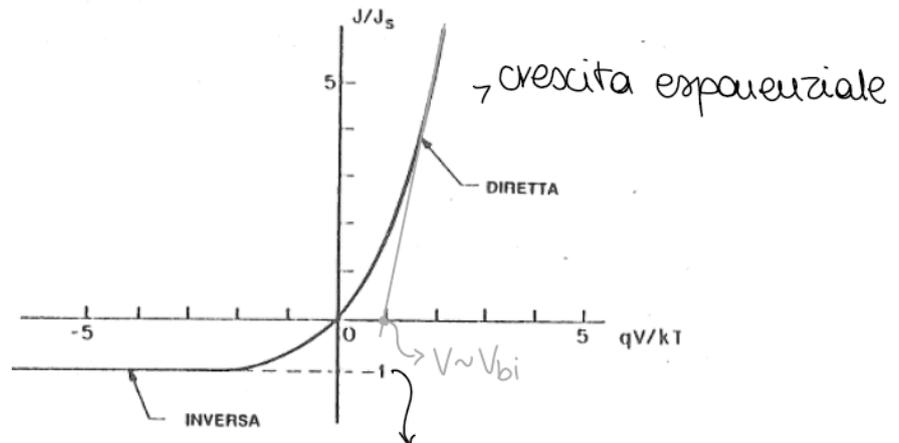
·) elettroni dal lato p

$$J_n = \frac{q D_n}{L_n} n_{p0} \left( \exp \left\{ \frac{qV}{kT} \right\} - 1 \right)$$

$$\rightarrow \text{COMPLESSIVAMENTE: } J_{\text{TOT}} = J_n + J_p = \left( \frac{q D_p p_{n0}}{L_p} + \frac{q D_n n_{p0}}{L_n} \right) \left( \exp \left\{ \frac{qV}{kT} \right\} - 1 \right)$$

$J_s$ : CORRENTE DI SATURAZIONE INVERSA

L'equazione ottenuta per la densità di corrente descrive il caso ideale di un diodo:



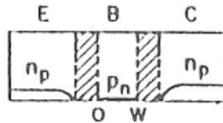
$$\frac{J}{J_s} = e^{\frac{qV}{kT}} - 1$$

(nel grafico  $y = e^x - 1$ )

si ha saturazione  
per  $\frac{J}{J_s} = -1 \rightarrow J = -J_s$

- Interdizione/cut-off

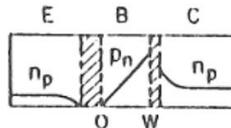
Entrambe le giunzioni sono polarizzate in modo inverso ( $V < 0$ ) -> circuito/interruttore aperti (0).



- Invertito

La giunzione EB ha polarizzazione inversa, la BC è diretta. L'effetto è quello del transistor attivo, ma in questo caso si ha meno efficienza.

L'emettitore, che è drogato p+, ha un maggior numero di lacune; polarizzando inversamente questa giunzione, le lacune che si spostano sono quelle che arrivano dal collettore, che è meno drogato e ha meno lacune -> si perde l'effetto dovuto alla maggiore concentrazione di lacune.



## 5.2. Metallo-semiconduttore

Quando un metallo e un semiconduttore vengono messi in contatto, le bande energetiche dei due materiali si devono riallineare per raggiungere l'equilibrio termodinamico.

Prima del contatto:

- Metallo: ha il suo livello di fermi costante, definito dal tipo di metallo;
- Semiconduttore: il livello di fermi dipende dal tipo e dalla concentrazione di drogaggio. Se tipo p, è vicino alla BV, se tipo n è vicino alla BC.

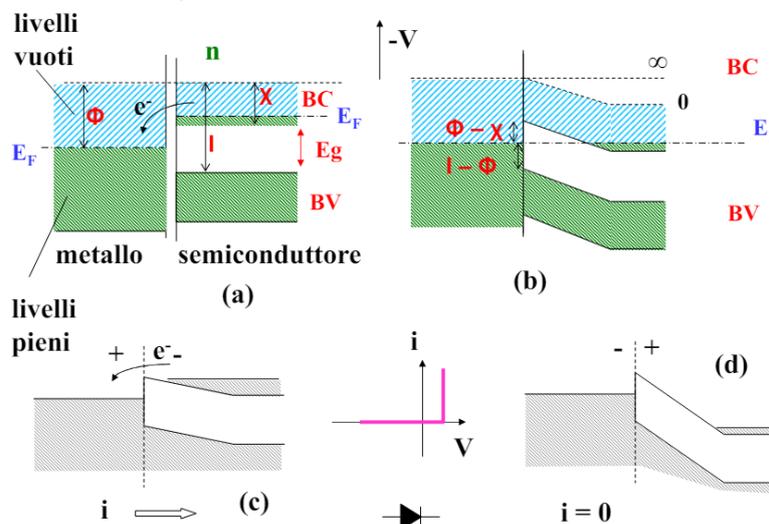
Accostando i due materiali si possono avere due tipi di contatti: contatto Schottky o contatto ohmico.

### Contatto Schottky

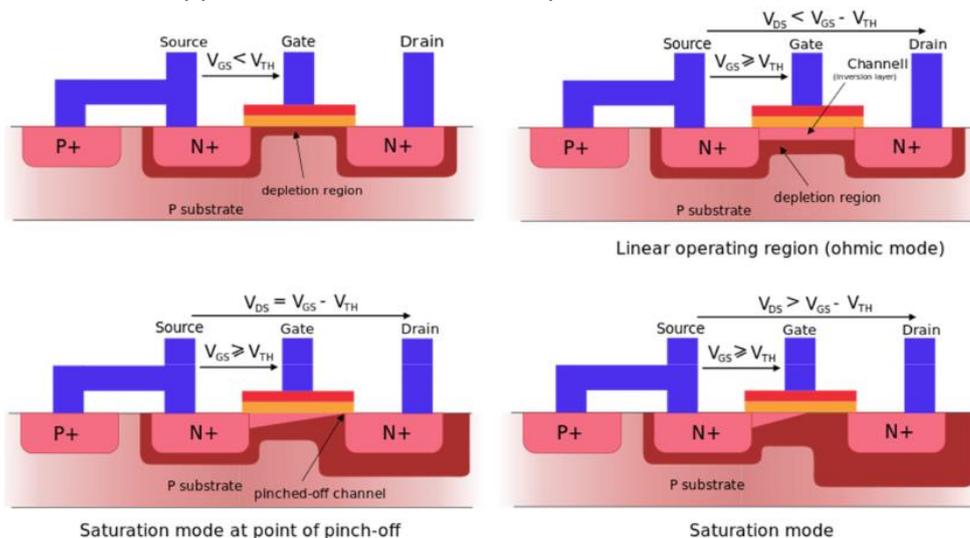
Dopo il contatto, raggiunto l'equilibrio, il livello di fermi è allineato lungo tutto il sistema -> gli elettroni in BC del semiconduttore possono cadere nel metallo -> si ha un accumulo di carica positiva nel semiconduttore (la carica fissa delle impurezze ionizzate) e di carica negativa nel metallo. Questo squilibrio tra le cariche fa piegare i livelli energetici del semiconduttore vicino all'interfaccia -> si genera una barriera di potenziale per gli elettroni.

Quando si applica una tensione positiva, i livelli energetici del semiconduttore si alzano -> si avvicinano a quelli del metallo -> gli elettroni possono fluire.

Al contrario, se si applica tensione negativa si ostacola il passaggio di corrente. Quindi funziona come un diodo, ed è detto diodo Schottky.



A seconda delle tensioni applicate tra i vari terminali, è possibile lavorare in varie modalità:



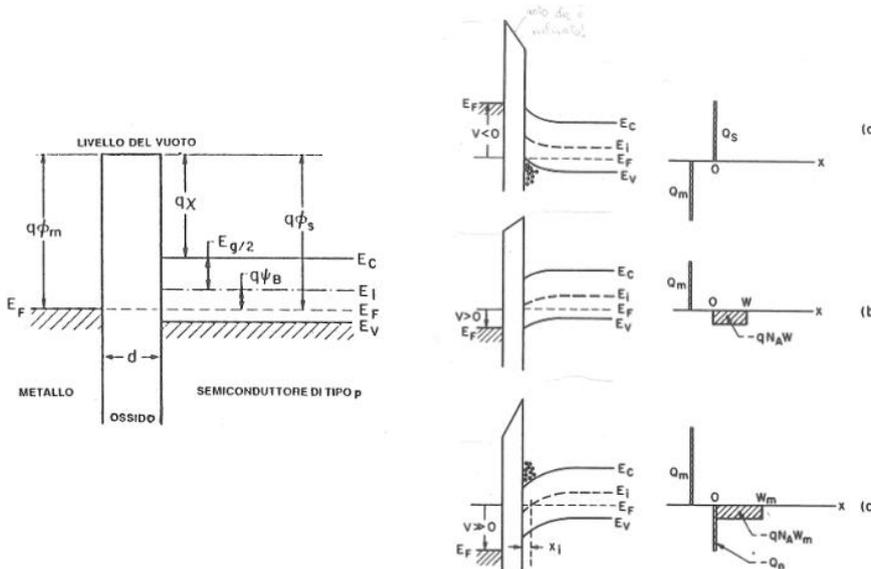
1) Sottosoglia/cut-off

Se la tensione tra G e S è inferiore a quella di soglia  $V_{th}$  -> non si forma il canale per la corrente -> il MOSFET è spento.

2) Inversione

La tensione  $V_{GS} > V_{th}$  -> si ha inversione di popolazione.

Nel sistema MOS si hanno due interfacce: M-O e O-S. Aumentando la tensione, i livelli energetici del semiconduttore si piegano maggiormente verso il basso; il livello di fermi supera quello intrinseco -> in quella zona si ha un accumulo di carica -> all'interfaccia OS si crea un canale in cui i portatori sono accumulati.



Nel MOSFET in alto, le lacune del semiconduttore (drogato n+) si accumulano all'interfaccia con l'ossido -> si crea un canale di passaggio della corrente.

3) Funzionamento lineare

La tensione tra D e S è bassa -> il transistor si comporta come una resistenza controllata da  $V_{GS}$ .

4) Pinch-off e saturazione

La tensione  $V_{DS}$  aumenta, il canale si restringe; quando lo strato di inversione è pari a 0 si raggiunge condizione di pinch-off. La corrente  $I_D$  viene limitata, finché non raggiunge saturazione e rimane costante.

Il Si-poly può essere utilizzato tal quale oppure può essere portato a fusione in crogioli in quarzo e utilizzato per la produzione di Si-mono.

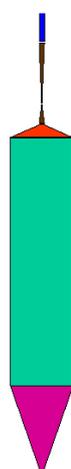
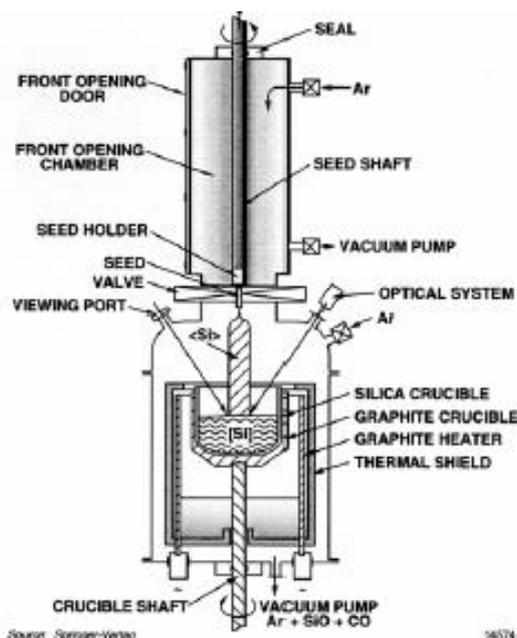
## Monocristallino

### Crescita Czochralski

Per ottenere monocristalli si può fare crescita epitassiale.

L'epitassia è il processo di crescita di un monocristallo su di un altro, se sono dello stesso materiale è detta omoepitassia. Il cristallo cresce con lo stesso parametro di cella.

La crescita epitassiale avviene sulle facce cristalline a basso indice di Miller, poiché sono quelle più dense e permettono la crescita in verticale (altrimenti struttura a gradini). Per il Si sono <100> oppure <111> --> il seme di Si viene sottoposto a XRD per identificare le direzioni e viene movimentato finché non è perfettamente in asse.



*Seed* - determines crystal orientation

*Neck* - removes the dislocations generated by thermal shock when seed is dipped into the melt.

*Shoulder or taper* - transitions to required diameter

*Body* - Part of the crystal actually used for wafers

*Endcone or bottom* - prevents shockback into the body when the crystal is removed from the melt

Monocristalli di Si vengono fatti crescere epitassialmente mediante tecnica Czochralski: un seme di Si monocristallino viene inserito in un bagno di Si fuso ultrapuro (a circa 1500°C); successivamente viene tirato verso l'alto in modo controllato. Si crea un collo più o meno largo a seconda della velocità di pull. Il materiale fuso si attacca alla superficie del seme e solidifica.

Alla fine si ottiene un lingotto con un collo e una lunga coda (a punta).

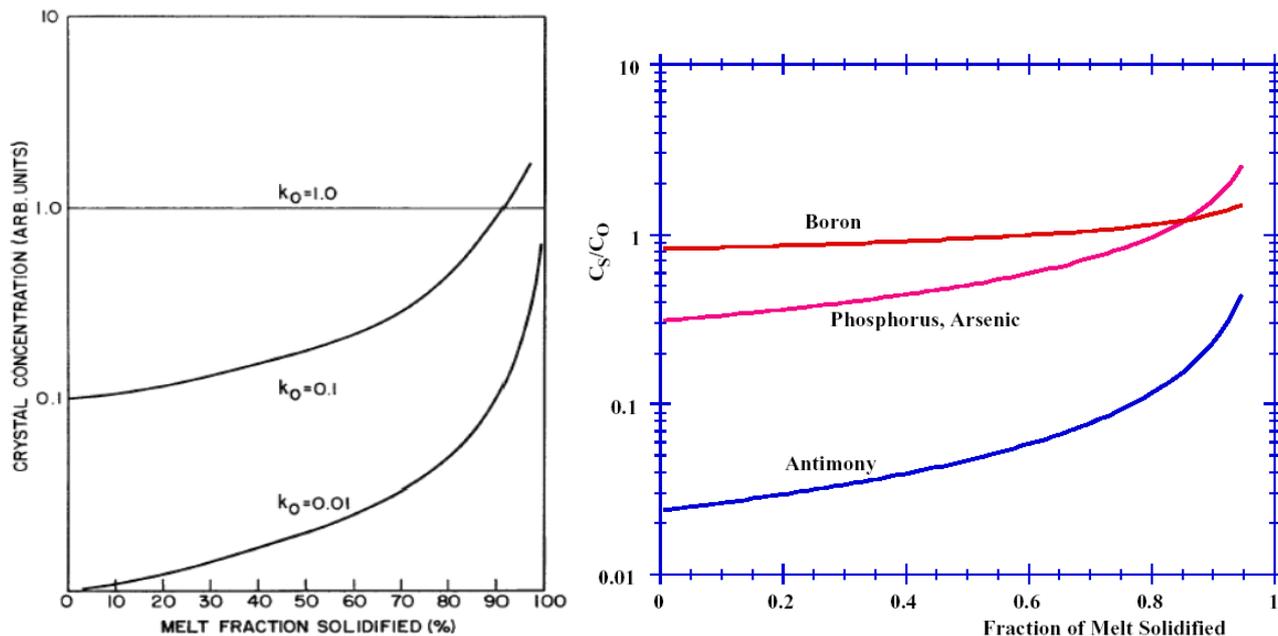
Il collo è generalmente di qualche mm e serve per eliminare le dislocazioni: quando il materiale solidifica istantaneamente sul seme si generano delle tensioni locali, che possono rilassarsi in dislocazioni. Queste dislocazioni si muovono a 45° (direzioni in cui si ha il massimo sforzo di taglio) e raggiungono i bordi del monocristallo. Non dev'essere troppo sottile perché altrimenti non riuscirebbe a reggere il peso del lingotto.

La coda si genera perché il lingotto viene estratto gradualmente e viene utilizzata per effettuare i test sul monocristallo (senza sprecare le zone centrali).

Le superfici laterali del lingotto ottenuto non sono perfettamente piane e sono le zone in cui si concentrano i difetti.

Tutto avviene all'interno di una camera contenere Ar; inizialmente si crea il vuoto, poi si inietta Ar, che non viene fatto ricircolare, ma viene sostituito ciclicamente e porta via le impurezze. In questo modo si riesce a mantenere la camera pulita (si è a T elevate quindi la diffusione è molto spinta ed è un

In figura, il profilo della concentrazione di drogante lungo l'asse di un lingotto in silicio con  $C_L = 1$ . La concentrazione iniziale è  $kC_L$ , poi aumenta, idealmente si raggiunge la  $C_L$ ; spesso si riesce a superare questo valore (le curve superano quella di  $k=1$ ).



(Se  $k > 1$ , all'inizio la concentrazione è maggiore e diminuisce lungo l'asse finché non raggiunge quella unitaria).

B, P e As hanno  $k < 1$ ; B ha il  $k$  maggiore -> permette un drogaggio più uniforme.

As e P hanno  $k$  di circa 1/3 -> la concentrazione iniziale è 1/3 di quella fissata.

Dopant	$k_0$	type
B	0.8	p
P	0.35	n
As	0.3	n

Il crogiolo è in quarzo, quindi si ha una concentrazione significativa di ossigeno ( $10^{18}$  atomi/cm<sup>3</sup>). Questo ossigeno può andare in soluzione solida e aumentare la resistenza meccanica del Si oppure se crea dei precipitati, questi possono fungere da siti per il gettering dell'ossigeno. Se si fa crescere uno strato di Si su di esso si riesce a produrre uno strato di Si oxygen-free.

L'ossigeno abbassa la conducibilità elettrica e termica (ma non sempre è un problema, ad esempio lo è per il rame).

Vantaggi:

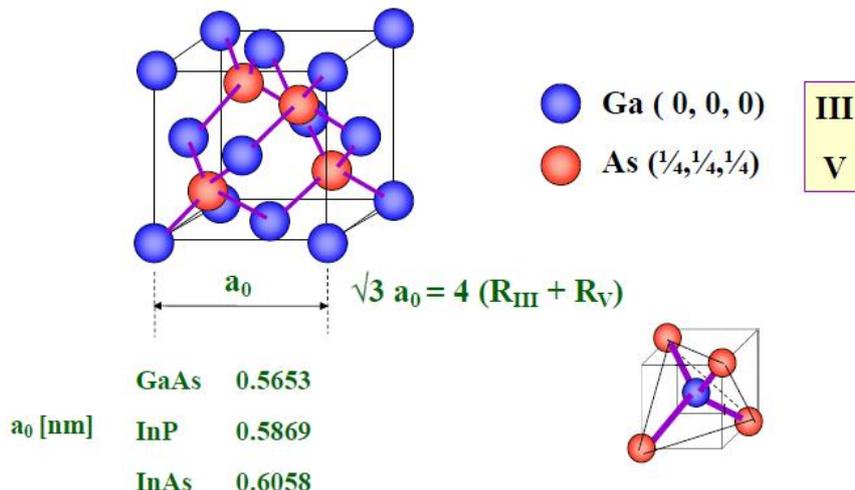
- Il cristallo cresce da una superficie libera, quindi non si hanno vincoli geometrici
- Il cristallo può essere osservato durante la crescita
- Si possono ottenere monocristalli di grandi dimensioni
- Il lingotto ha una buona omogeneità nella direzione radiale -> stesse caratteristiche in ogni wafer.

## 6.2. Monocristalli III-V

System	Semiconductor	Crystal Lattice		Energy Band		
	Name	Symbol	Structure	Period (Å)	Gap (eV)	Type
III-V	Aluminum phosphide	AlP	Z	5.4510	2.43	i
	Aluminum arsenide	AlAs	Z	5.6605	2.17	i
	Aluminum antimonide	AlSb	Z	6.1355	1.58	i
	Gallium phosphide	GaP	Z	5.4512	2.26	i
	Gallium arsenide	GaAs	Z	5.6533	1.42	d
	Gallium antimonide	GaSb	Z	6.0959	0.72	d
	Indium phosphide	InP	Z	5.8686	1.35	d
	Indium arsenide	InAs	Z	6.0584	0.36	d
	Indium antimonide	InSb	Z	6.4794	0.17	d
III-V (nitrides)	Aluminum Nitride	AlN	W		6.2	i
	Gallium Nitride	GaN	W	a = 3.189, c = 5.185	3.36	d
	Indium Nitride	InN	W		0.7	d

Z: struttura zincoblenda; W: wurzite; d: gap diretto; i: indiretto.

La maggior parte hanno struttura zincoblenda:



### Gallio

Ga è meno comune, si trova in tracce in vari minerali. In particolare si ottiene come sottoprodotto del processo Bayer per la produzione dell'alluminio dalla bauxite. È molto bassofondente. Anche non avendone grandi quantità è sufficiente per la produzione elettronica. Si arriva a purezza 6N.

### Indio

È ottenuto principalmente dalle leghe di zinco. Ha applicazione principalmente nella forma ITO, ossido conduttivo trasparente, utilizzato per fare coating conduttivi, come elettrodo trasparente. Si arriva a purezza 5N.

### Arsenico

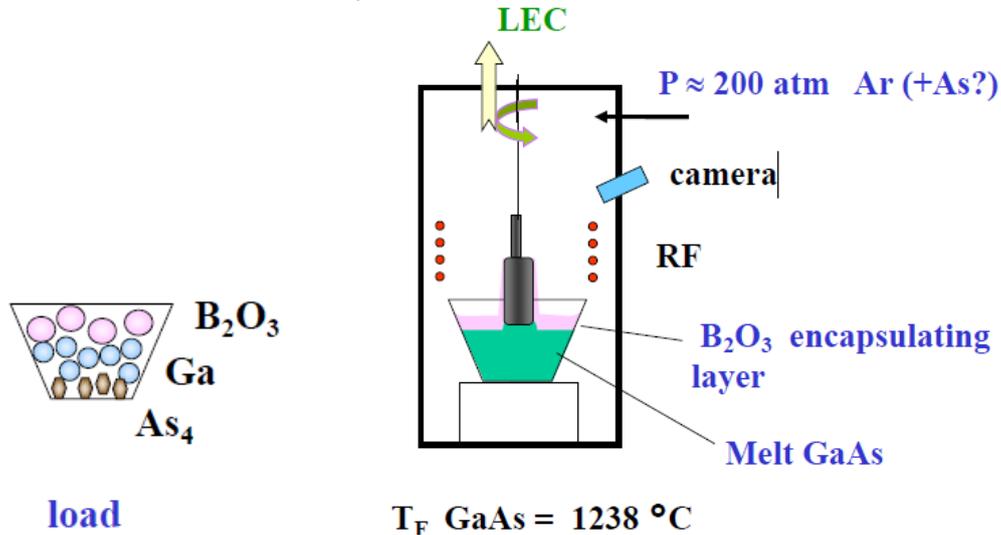
Si trova come minerale in forma di ossido o di fosfuro.

### Fosforo

È disponibile in grandi quantità, ma molto utilizzato in agricoltura quindi è in rapido esaurimento. Si ottiene per riscaldamento dei fosfati con silice e carbonio, ma il processo avviene ad elevata T (1500°C) ed è quindi fortemente energivoro.

## Liquid Encapsulated Czochralski (LEC)

Il processo avviene in una camera chiusa in cui si genera sovrappressione di arsina (200 atm) -> se qualcosa va in fase vapore poi ritorna (equilibrio dinamico). Inoltre, per ostacolare ulteriormente l'evaporazione di  $As_4$  si crea un sistema incapsulante.



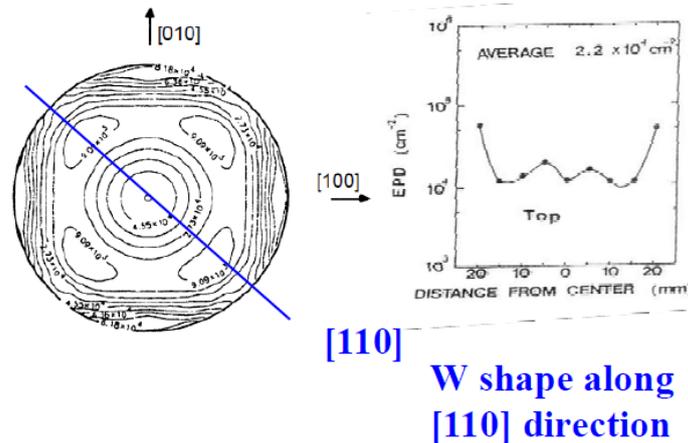
Il crogiolo è in BN, inerte e con T di fusione elevata.

Dal basso verso l'alto, nel crogiolo sono inseriti  $As_4$ , Ga e  $B_2O_3$ . Il crogiolo è inserito in camera e portato a fusione. L'ossido di boro fonde prima di tutti, crea un layer superficiale; è meno denso quindi rimane in superficie; ha una bassa tensione di vapore, quindi non evapora e non reagisce con gli altri elementi. Il Ga e As fondono al di sotto; il seme viene inserito nel bagno e tirato su in controrotazione -> sulla superficie si ha un film sottile di ossido di boro, il quale protegge dall'ulteriore evaporazione possibile di  $As_4$ .

Si ottengono dei monocristalli di piccole dimensioni; è un processo difficile da controllare, quindi i cristalli che si ottengono possono avere più difetti/dislocazioni rispetto a quelli ottenuti con CZ.

I cristalli prodotti hanno sempre ossigeno al loro interno (perché viene introdotto con l'ossido di boro), che forma dei livelli trappola.

La massima densità di dislocazioni è sui bordi dei wafer ottenuti (curva a W):



## Vertical gradient freeze

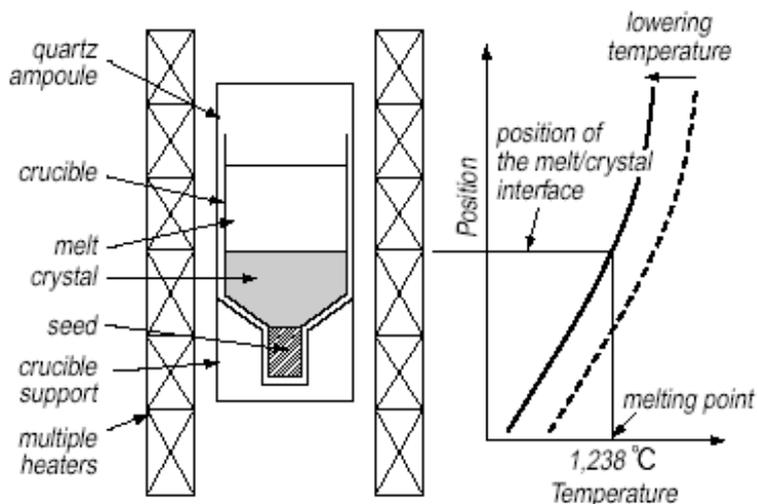


Fig. 1—Schematic diagram of GaAs single crystal growth furnace and axial temperature profile for VGF process

Tecnica realizzata al fine di ridurre le movimentazioni del cristallo durante al sua crescita. Si regola la T delle varie zone del forno al fine di far solidificare il cristallo senza muoverlo: la T aumenta andando verso l'alto; all'interfaccia si deve avere la T di fusione del composto (1238°C per GaAs).

Permette di ottenere cristalli di elevata qualità, con bassissima densità di dislocazioni, ma di piccole dimensioni (2-3 pollici).

## Semiconduttori quasi-intrinseci (materiali semi-isolanti)

Questi materiali hanno elevata resistività ( $10^7$ - $10^8 \Omega \text{ cm}$ ). Per avere questa resistività devono essere ultra puri (concentrazione di impurezze di  $10^{15}$  atomi/ $\text{cm}^3$ ). Durante la produzione dei monocristalli è impossibile evitare la formazione di impurezze, quindi al fine di ottenere dei semiconduttori quasi intrinseci si può effettuare compensazione di impurezze droganti.

### Conditions for SI: Compensation of shallow impurity

$$N_{DA} > N_{SD} - N_{SA} > 0$$

$$N_{DD} > N_{SA} - N_{SD} > 0$$

$N_{SD}$   $N_{SA}$  shallow donors and acceptors  
 $N_{DD}$   $N_{DA}$  deep donors and acceptors

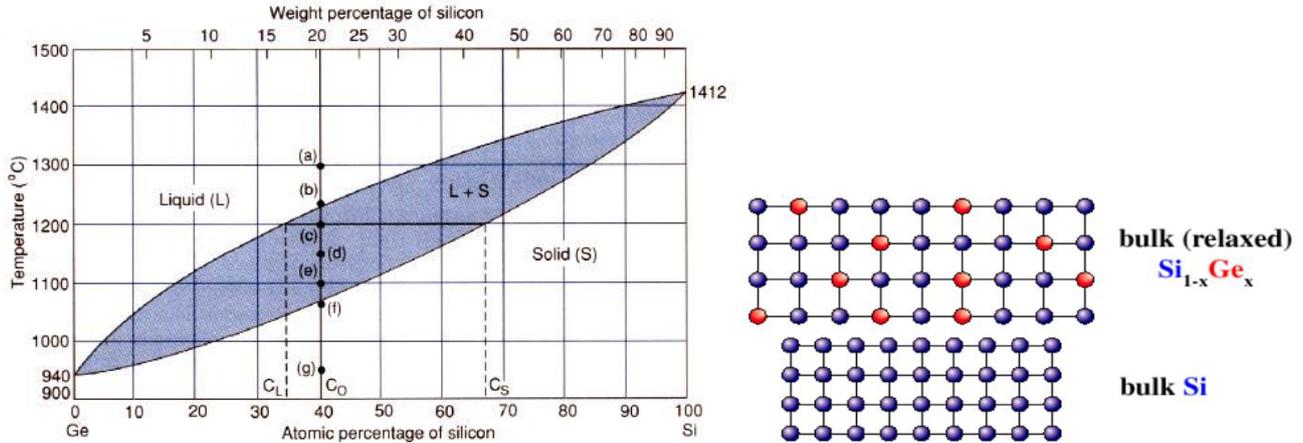
Se si ha un accettore, si compensa con un donore e viceversa.

Le impurezze contenute nel GaAs possono essere:

- Si  
 è presente se si utilizza crogiolo in quarzo ( $\text{SiO}_2$ ).  
 Il silicio è un donore superficiale (shallow donor) e può essere compensato se si inserisce un elemento accettore (deep acceptor).  
 Se si inserisce del Cr, questo genera dei livelli trappola, che permettono di intrappolare gli elettroni del Si.
- C  
 proviene dal sistema di riscaldamento in grafite, quindi è sempre presente. È un accettore

### Si-Ge

Dal DDS si osservano: T di fusione molto differenti e completa solubilità alla stato solido. Le curve liquidus e solidus sono molto distanti -> è difficile ottenere omogeneità radiale e assiale.



Quindi è molto difficoltoso far crescere monocristalli in bulk; al più lo si può fare per leghe Si-Ge con basse concentrazioni di uno dei due elementi. Per farlo è possibile utilizzare tecnica vertical bridgman. Non si ha un substrato/semè adatto alla crescita: Si ha un parametro di cella minore, quindi gli strati di Si-Ge che si accrescono sopra sono tensionati. Oltre un certo spessore di Si-Ge, è energeticamente favorita la formazione di una dislocazione, che permette di rilassare le tensioni create.

È più facile depositarlo in film.

### SiC

Ha T di fusione elevata; buone caratteristiche meccaniche; gap ampio (2,2-3,3 eV) -> permette di sviluppare grandi potenze. Il suo ossido nativo è la silice (dielettrico).

Presenta polimorfismo -> è difficile far crescere degli strati con la stessa struttura gli uni sugli altri. Durante la crescita del cristallo si generano delle micropipe, ovvero dei difetti esagonali e verticali rispetto al piano di crescita.

Può essere prodotto in bulk mediante processo Lely: SiC in polvere è inserito in un crogiolo di grafite e scaldato a 2200°C in atmosfera inerte di Ar. Nella zona alta della camera è inserito un seme di SiC, che si trova ad una T inferiore rispetto al resto; il SiC sublima dai granuli in basso e si deposita sul seme, accrescendolo.

I film sono fatti crescere per epitassia oppure per sputtering e MBE.

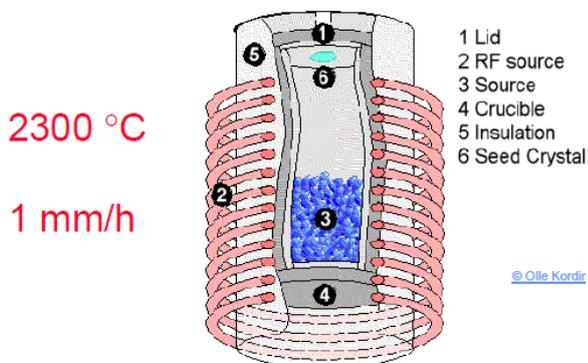


Fig. 11. Schematic drawing of a modified Lely setup.

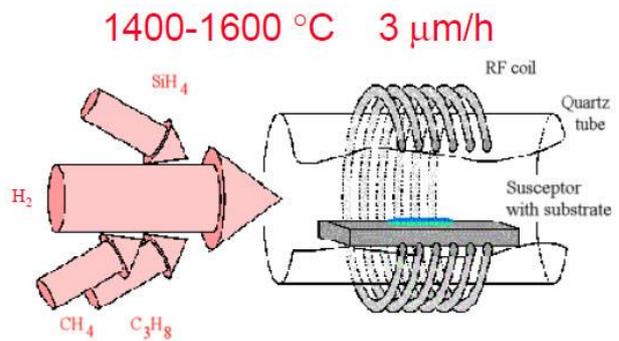
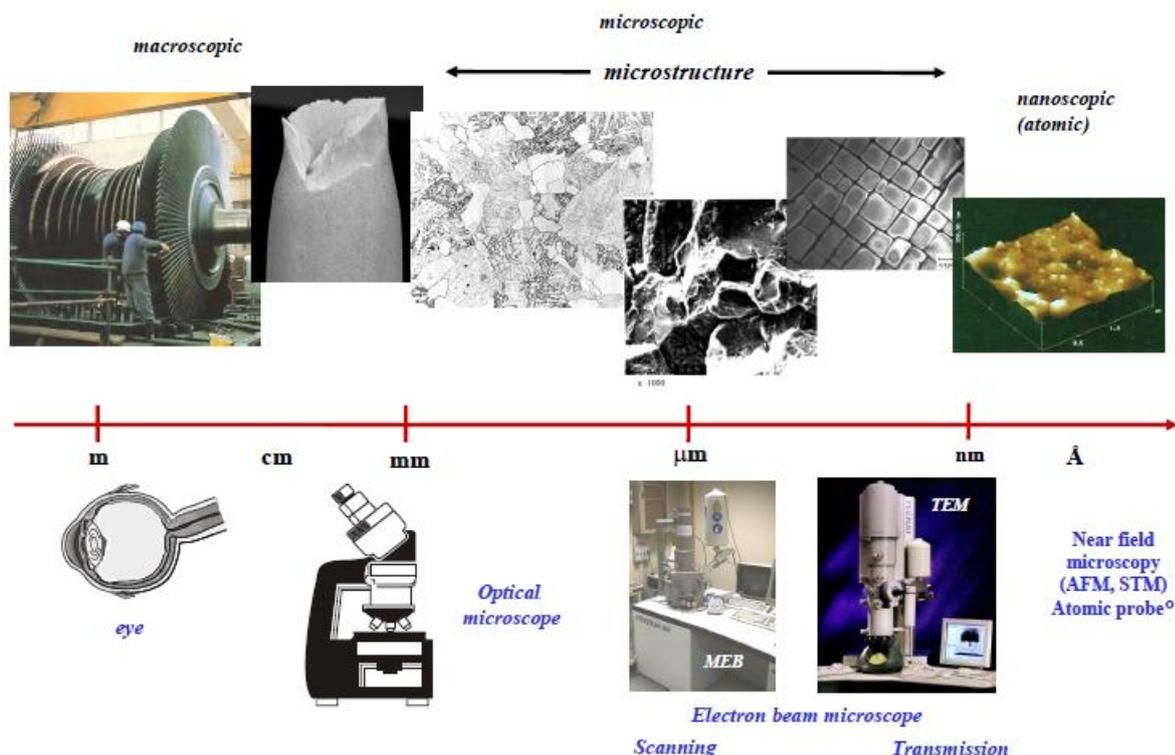


Fig. 14. The principle of SiC CVD. The precursors are transported by the hydrogen to a hot zone where the reactions take place.

© Olle Kordina

## 7. TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE



### 7.1. Microscopio ottico

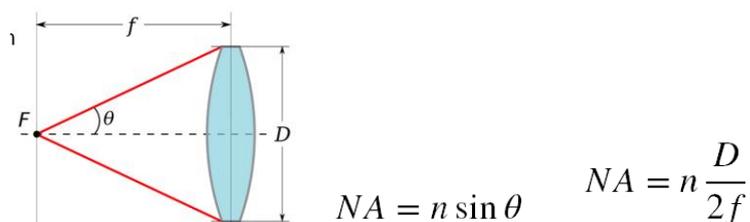
Tecnica di analisi che si basa sulla diffrazione della luce, la quale si verifica quando una radiazione attraversa una fenditura con dimensione minore della sua lunghezza d'onda; avviene a causa dell'interferenza delle onde, che può essere distruttiva o costruttiva.

La risoluzione di un microscopio ottico è legata alla capacità di distinguere due punti vicini come separati. Vale il criterio di Rayleigh, per il quale due sorgenti puntiformi sono risolte (separate e distinguibili) se il massimo di diffrazione di una coincide con il minimo dell'altra.

La distanza minima per la quale i due punti sono distinguibili determina il limite della risoluzione: minore è questa distanza, maggiore è la capacità dello strumento di separare i dettagli in analisi.

Inoltre, la risoluzione del microscopio ottico è nell'ordine della lunghezza d'onda che si utilizza: in generale, limite poco sotto al micron. Non vedo cose con dimensioni minori della lunghezza d'onda utilizzata.

Si può definire la grandezza NA, ovvero l'apertura numerica, che determina il potere risolutivo della lente. È correlata all'indice di rifrazione  $n$  del mezzo utilizzato e all'apertura angolare  $\theta$ :



Lenti con NA maggiore riescono a prendere più luce e forniscono un'immagine più chiara, ma si hanno basse profondità di campo  $f$ , quindi diminuisce la profondità lungo  $z$  per la quale si osserva il campione senza distorsioni.

Per aumentare il valore di NA è possibile utilizzare dei mezzi con indice di rifrazione maggiore, ad esempio utilizzare acqua o olio al posto dell'aria.

Un campione conduttivo è inserito in una camera a vuoto e viene colpito da un fascio di elettroni (non sono presenti particelle che interferiscono con il fascio di elettroni). Qualora non fosse conduttivo è necessario effettuare metallizzazione, per depositare un film di metallo sul campione.

Gli elettroni sono generati per effetto termico o per emissione di campo, poi sono accelerati con una tensione di 0.2-30 kV.

Il fascio emesso viene focalizzato da una serie di lenti elettromagnetiche e passa attraverso una serie di diaframmi (aperture), che permettono di tagliare le code delle distribuzioni di energia e ottenere infine una distribuzione minore. In questo modo è più facile focalizzare, ma si ha un segnale con intensità ridotta; infatti, se si vuole fare degli alti ingrandimenti si utilizzano una serie di aperture con fori piccoli. Infine, colpiscono il campione e interagiscono con esso.

## EMISSIONE ELETTRONI

I filamenti possono emettere elettroni per effetto termico oppure per applicazione di un campo elettrico, in questo caso si emette un fascio di elettroni più focalizzato e adatto all'analisi FE-SEM.

### Emissione termica

I filamenti di tungsteno o in esaboruro di lantanio, se riscaldati emettono elettroni. La densità di corrente emessa segue la legge di Richardson:

$$J = A_G T^2 e^{-\frac{W}{kT}}$$

*J* is the emission current density  
*T* is the temperature of the metal  
*W* is the work function of the metal  
*k* is the Boltzmann constant  
*A<sub>G</sub>* is a parameter

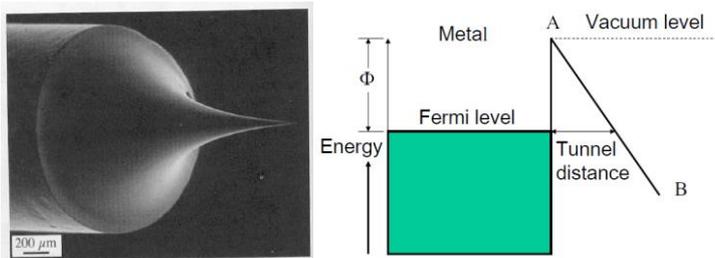
Dipende esponenzialmente dalla funzione di lavoro del materiale: se ha legami chimici forti, allora la funzione *W* è maggiore, ed è necessario riscaldare di più per avere emissione di elettroni.

Il tungsteno ha *W* maggiore del LaB<sub>6</sub>.

### Emissione di campo

Un altro metodo è l'applicazione di forti campi elettrici, i quali permettono di piegare le BC e BV. Se si piegano a sufficienza è possibile far passare gli elettroni per effetto tunnel attraverso il gap.

I filamenti devono essere a punta per massimizzare l'effetto del campo elettrico all'estremità.



Rispetto all'emissione termica, si lavora a basse *T*, ma in condizioni di vuoto più spinto. Inoltre, gli elettroni emessi sono in quantità maggiore e hanno energia tra loro simile (distribuzione di energia più stretta), quindi sono più facilmente focalizzabili -> FE-SEM permette di avere migliore risoluzione (minore spot size e maggiore intensità).

Filament	Energy Distribution ( $\Delta E$ )
Heated tungsten	2.5 eV
LaB <sub>6</sub>	1.5 eV
Warm FEG	1.0 eV
Cold FEG	0.25 eV



INTERAZIONE FASCIO PRIMARIO  $e^-$  con

- 1)  $e^-$  DEL MATERIALE
  - $e^-_I$  SCALZA  $e^-_{CORE}$ 
    - genera  $h^+$  → riempita da  $e^-$  superiore : EMISSIONE RAGGI X
    - libera  $\Delta E$  → utilizzata per scalzare altro  $e^-$  : EMISSIONE AUGER
  - $e^-_I$  collide con  $e^-_{MAT}$  e cambia sua energia : EMISSIONE SE
  - $e^-_I$  collide con  $e^-_{MAT}$  e cambia la sua direzione : EMISSIONE BSE

2) RETICOLO → FONONI

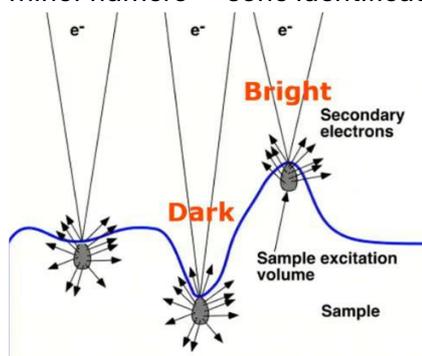
### ELETTRONI AUGER

Possiedono energia caratteristica del materiale, che viene persa durante le collisioni. Generalmente escono come elettroni SE.

### ELETTRONI SE

Sono il risultato di un numero elevato di urti e trasferimenti di energia, quindi hanno perso tutte le informazioni riguardanti l'atomo da cui provengono.

Sono elettroni superficiali a bassa energia (< 50eV), perciò permettono di osservare la morfologia del materiale. In particolare, si ottiene un'immagine in toni di grigio a seconda del numero di elettroni SE che arrivano al detector: gli elettroni che lo raggiungono dalle zone più profonde o più lontane sono in minor numero -> sono identificate come zone più scure.

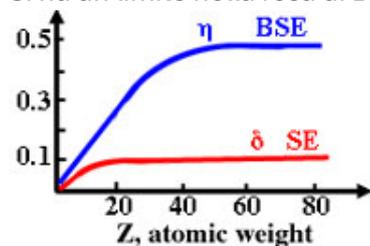


### ELETTRONI BSE

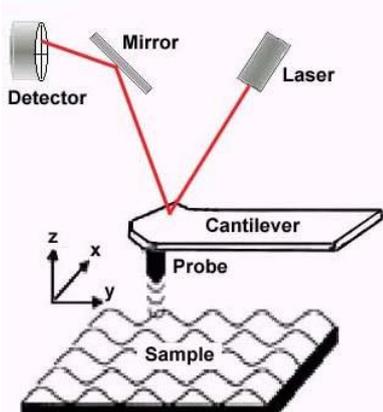
Subiscono poche interazioni ed escono dal materiale con un'energia medio-alta (provengono dal fondo della pera; > 50eV).

Sono correlati al numero atomico dell'elemento presente: elementi più pesanti contengono più elettroni, quindi hanno una maggiore probabilità di far scatterare gli elettroni incidenti -> si emette un maggior numero di BSE -> immagine con toni più scuri. Le zone chiare identificano gli elementi con peso minore.

Si ha un limite nella resa di BSE: elementi con Z maggiore di circa 50 non si riescono più a distinguere.



## 7.5. Scanning Probe Microscopy (SPM)



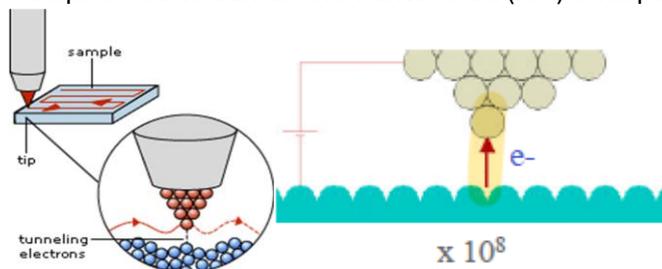
Tecnica di analisi che studia l'interazione tra una punta e il campione. Permette di ottenere risoluzioni atomiche della superficie del campione (scala Å). A differenza del SEM non è necessario lavorare in vuoto, ma è necessario ridurre le vibrazioni esterne -> sistema di smorzamento delle vibrazioni.

Il sistema prevede un probe, montato su un cantilever, che può lavorare in flessione. Il campione è montato su uno scanner piezoelettrico che permette di movimentarlo con precisione. Le variazioni delle posizioni della punta sono misurate mediante un laser, che riflette sul cantilever e raggiunge un detector.

### Scanning Tunneling Microscope (STM)

Tecnica di analisi SPM, che si basa sulla misura della corrente tunnel tra campione conduttivo e punta metallica. Affinché la misura sia precisa è necessario che la punta abbia un solo atomo.

In particolare, si applica una piccola tensione (10 mV – 3V) tra campione e punta e quando punta e campione sono sufficientemente vicini (nm) si ha passaggio di corrente per effetto tunnel.



La misura si può effettuare mantenendo costanti:

- Altezza della punta  
Si misura la variazione della corrente: correnti maggiori scorrono se i due oggetti sono più vicini.
- Corrente  
Si modifica la posizione della punta in modo da avere corrente tunnel costante.

### Atomic Force Microscope (AFM)

Tecnica SPM che misura la forza che si instaura tra campione e punta: se sono lontani non si ha alcuna forza attrattiva; quando sono alla distanza di equilibrio si possono formare dei legami e si misura la forza; quando sono molto vicini si ha interazione tra le nuvole elettroniche e si registra forza repulsiva. In questa prova, il cantilever funziona come sensore: la tensione flessionale che si instaura sul cantilever è proporzionale alla forza.

Si può utilizzare anche su campioni non conduttivi.

Si può effettuare la misura in tre modalità:

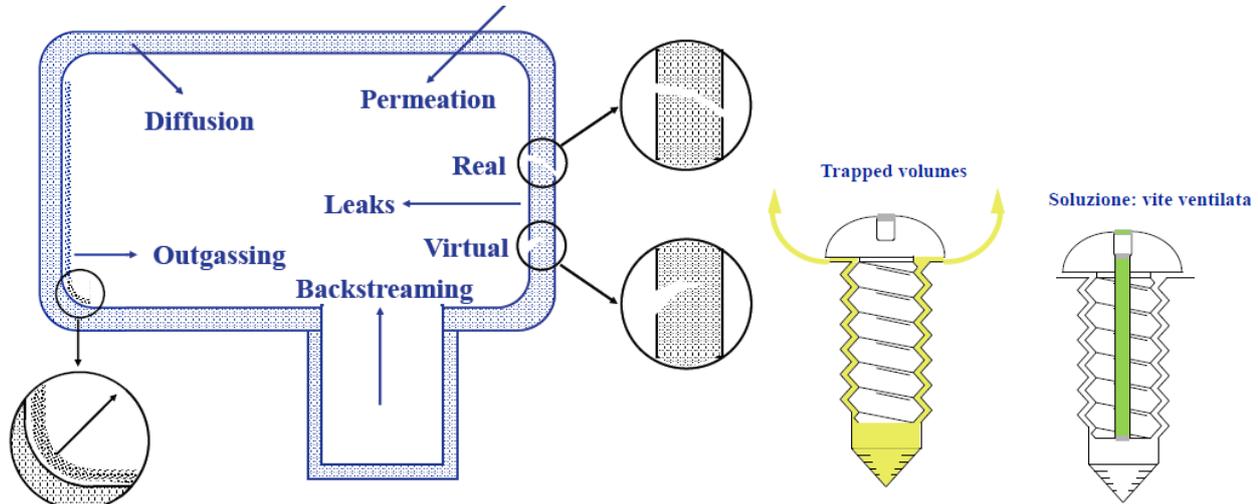
- Contact mode  
La punta si muove sul campione a contatto con esso; si rischia di danneggiare la superficie a causa degli attriti e ottenere delle immagini distorte.
- Non-contact mode  
La punta si muove a distanza costante dal campione. La punta può rimanere intrappolata dallo strato contaminante (che interferisce con le oscillazioni). Si ha una bassa risoluzione.
- Tapping mode  
La punta scansiona il provino toccandolo in modo intermittente, generalmente oscilla alla frequenza di risonanza. Quando la punta si avvicina al campione si instaurano delle interazioni tra gli atomi e si hanno delle forze che fanno diminuire l'ampiezza dell'oscillazione.

Si può identificare il tipo di flusso applicando una regola approssimativa che tiene conto del cammino libero medio e della dimensione caratteristica delle particelle presenti:

$$\frac{\text{cammino libero medio}}{\text{dimensione caratteristica}} \begin{cases} < 0.01 \rightarrow \text{flusso viscoso} \\ 0.01 - 1 \rightarrow \text{flusso transitorio} \\ > 1 \rightarrow \text{flusso molecolare} \end{cases}$$

## Perdite

La camera di lavoro è caratterizzata da una serie di perdite, che possono rendere più difficile la realizzazione del vuoto.



- Backstreaming: flusso di particelle che ritornano nella camera;
- Outgassing: si liberano molecole assorbite sulla superficie interna della camera;
- Permeazione: molecole esterne che permeano attraverso le pareti della camera;
- Diffusione: molecole intrappolate nelle pareti della camera possono entrare se si lavora in vuoto per un tempo prolungato;
- Perdite reali: gas che entra dall'esterno attraverso dei fori/cricche;
- Perdite virtuali: sono presenti delle cricche sulle pareti, che non arrivano all'esterno e quindi non fanno entrare altro gas, ma rappresentano delle zone in più in cui è presente il gas.

Anche le filettature delle viti o le giunzioni tra materiali possono intrappolare del gas, che poi viene rilasciato lentamente durante le lavorazioni o rallenta il raggiungimento del vuoto.

Le viti vengono progettate con un foro al centro, in modo che i gas intrappolati al centro possano essere facilmente rimossi. Se le giunzioni non sono eliminabili, si utilizzano dei sistemi di pompaggio differenziali, che si occupano di mantenere il vuoto in quella zona.

All'equilibrio, il carico di gas  $Q$  è dato dal prodotto tra pressione in camera e velocità di pompaggio.

**GAS LOAD ( $Q$ ) IS EXPRESSED AS:**

$$Q = P * S$$

where  $P$  = pressure,  $S$  = pumping speed

$[Q]$  = mbar liters per second

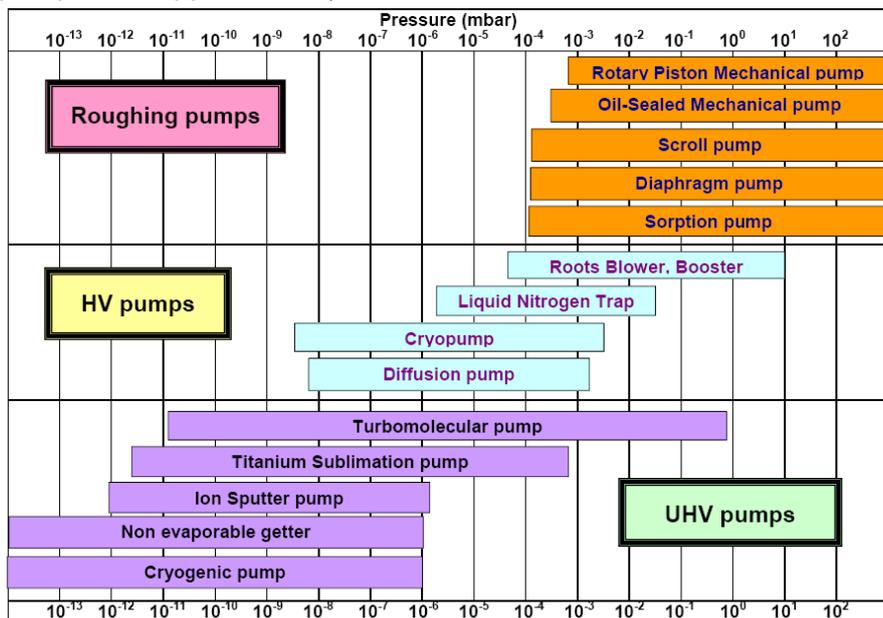
## Processo di pulizia

Per ottenere un ambiente privo di particelle e gas, il processo di solito si articola in più step:

- Pompaggio iniziale, in cui si utilizzano pompe primarie che permettono di abbassare la  $P$  della camera. Le pressioni sono tali da avere un flusso viscoso di particelle.
- Riscaldamento (Bake-out), che si realizza al fine di desorbire le molecole di gas presenti nelle superfici interne della camera.

## 8.1. Pompe a vuoto

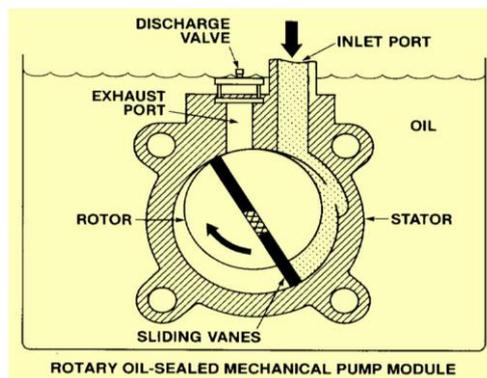
Il vuoto si può realizzare attraverso delle polpe, le quali possono rimuovere le molecole presenti nell'ambiente spostandole all'esterno (pompe a trasferimento di gas) oppure intrappolandole in filtri (pompe a intrappolamento).



### Pompe per vuoto primario

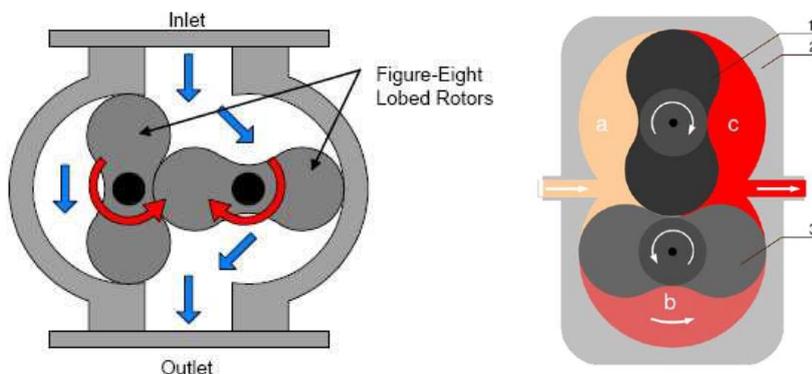
#### Pompa rotativa

Pompa che trasferisce il gas all'esterno. Il gas entra all'interno del sistema e viene spinto fuori dalla rotazione di due palette, le quali aderiscono e si adattano alla forma dello statore. Spesso sono raffreddate ad olio. Permettono di ottenere un vuoto primario; quando si raggiunge il vuoto limite specifico della pompa, questa gira a vuoto. Spesso sono le prima di una serie di pompe, che permettono di ottenere vuoti più spinti.



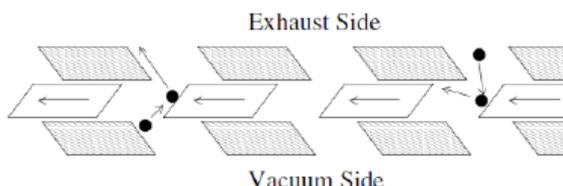
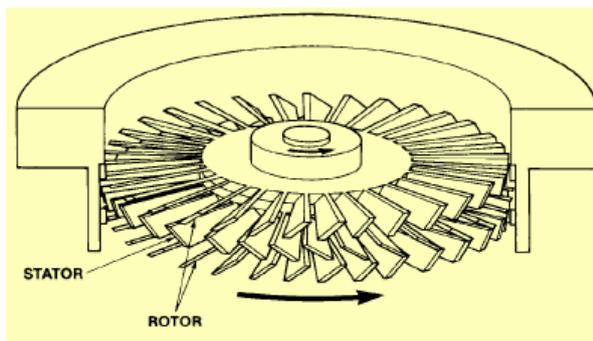
#### Rompa roots

Una tipologia molto simile alla pompa rotativa è la pompa ROOTS, in cui il fluido viene compresso tramite due rotori bilobati (a otto). Attraverso il moto alternato dei rotori si ha prima la raccolta del gas, la sua compressione, il suo trasferimento e infine la sua emissione all'esterno.



### Pompa turbomolecolare

Pompa che funziona tramite una serie di rotori e statori, che permettono il pompaggio dei gas fuori dalla camera; aumentando il numero di serie rotore-statore aumenta l'efficienza. I rotori si muovono molto velocemente: 50-100 mila rpm e hanno delle palette inclinate, che obbligano le particelle a rimbalzare sulle alette degli statori e sono allontanate dal sistema.

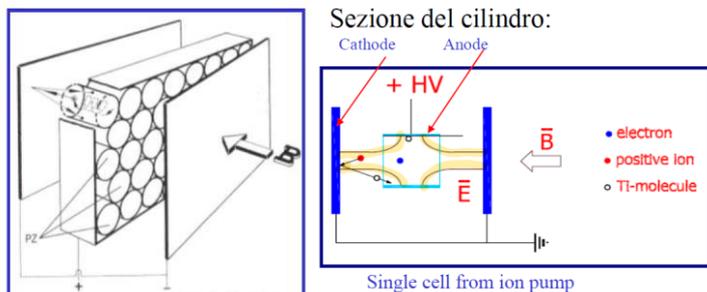


Necessita di pompe primarie a monte, in quanto non è in grado di funzionare in modo efficiente per pressioni atmosferiche. In questo caso, le pompe primarie hanno anche la funzione di protezione (oltre a griglie protettive inserite all'inlet) in quanto, date le elevatissime velocità di rotazione, se entrasse qualcosa di massivo, anche non di dimensioni esagerate, danneggerebbe facilmente le alette del rotore e statore. Le velocità di pompaggio aumentano al diminuire della pressione e l'idrogeno viene pompato con più difficoltà.

### Pompa ionica

Pompa che permette di intrappolare le molecole di gas nelle pareti attraverso l'applicazione di un campo elettrico e magnetico. Il campo elettrico ha lo scopo di ionizzare il gas, il quale è carico e viene deviato dall'applicazione del campo magnetico. Il campo magnetico impone un moto elicoidale alle cariche, che sono accelerate verso le pareti del sistema. Le pareti sono ricoperte di titanio (depositato per sputtering) e fungono da catodo; quando le molecole di gas ionizzate arrivano sulla parete, se hanno sufficiente energia, riescono a scalzare un atomo di Ti e sostituirlo -> sono quindi intrappolate dalle pareti, che devono essere periodicamente rigenerate.

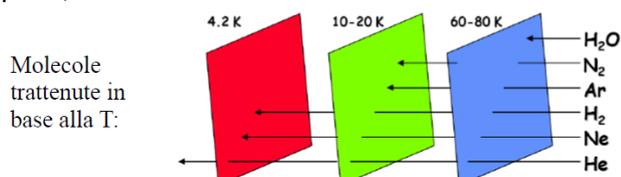
Pompa che inizia a lavorare a  $10^{-6}$  mbar e permette di arrivare a  $10^{-11}$  mbar (UHV). Funziona con tutti i tipi di gas.



### Criopompa

Pompa che intrappola le molecole di gas in un cilindro poroso e raffreddato.

Sistema che utilizza una struttura con alta superficie specifica, solitamente utilizza carbone attivo, in cui le porosità aperte e collegate tra loro: la molecola di gas entra all'interno e rimbalza all'interno. Inoltre, a temperature criogeniche, i meccanismi diffusivi sono così rallentati e la mobilità delle molecole è così ridotta da garantire il mantenimento dei gas nel filtro. La rigenerazione periodica è semplice, è sufficiente scaldare il cilindro a carbone attivo.



## 9. WAFERING

Il wafering è l'insieme di processi che permettono di ottenere i singoli wafer a partire dal lingotto monocristallino.

### Fasi per ottenere wafer

- 1) Grinding del monocristallo e taglio di testa e coda della boule per ottenere il lingotto cilindrico  
Grinding può essere centerless o on center; nel primo caso si hanno due cilindri controortanti che agiscono sulla boule. Nel on center, una lama diamantata fissa agisce sulla boule messa in rotazione.
- 2) Analisi etch pit density su prima e ultima fetta della boule per controllare la crescita del monocristallo
- 3) Identificazione della direzione cristallina mediante raggi X e grinding del flat primario
- 4) Taglio dei singoli wafer mediante Inner Diameter Saw (IDS) o filo diamantato
- 5) Smussatura degli spigoli vivi del wafer (edge grinding)
- 6) Pulizia chimica  
Prima con soluzione acida per eliminare le particelle adese, poi in acqua deionizzata per sciacquare, infine si può fare un attacco con soluzione basica, che è più selettiva della acida, ma lascia la superficie meno liscia.
- 7) Lappatura  
Soluzione contenente particelle abrasive (SiC, diamante, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) di dimensione micrometrica (1-30 micron) viene pressata e fatta passare mediante un panno sul wafer, al fine di eliminare lo strato superficiale. Si riesce a togliere fino ad 1/10 della dimensione della particella usata.
- 8) Eventuale lucidatura (attacco chimico + abrasione meccanica)  
Polishing può essere effettuato su una o entrambe le facce del wafer; metodo analogo alla lappatura, ma si utilizza una soluzione -> attacco chimico. La soluzione non è molto aggressiva, ma la sua presenza unita alla componente meccanica permette di ottenere superfici lisce e lucide.  
  
Solitamente si effettua lucidatura solo da un lato, l'altro può fungere da gettering delle impurezze (backside gettering). Ad esempio, per il Si: si impiantano ioni Ar sulla superficie posteriore, che provocano l'amorfizzazione del Si (si perde struttura cristallina) -> si effettua TT a 550°C che permette di ricreare il reticolo del Si e contemporaneamente l'Ar precipita in microbolle. Il TT dura delle ore, che sono sufficienti per far muovere i contaminanti metallici e bloccarli nelle bolle di Ar.
- 9) Analisi pulizia  
Si possono utilizzare lampade ad alta potenza o fasci laser; il fascio quando arriva può essere riflesso dalle particelle -> si identifica la loro presenza.
- 10) Marchiatura laser e intaglio  
Per identificare il wafer si incide mediante laser un codice identificativo standard e si esegue un intaglio (notch) per indicare il pt di incisione.

## 10. LITOGRAFIA

La litografia è un insieme di tecniche che permettono di creare dei pattern e definiscono la geometria dei dispositivi. È lo step più costoso tra gli step per la microfabbricazione: rappresenta il 35% del costo totale.

### 10.1. Fotolitografia

Gli elementi fondamentali per i processi di litografia sono:

- Photoresist (PR)

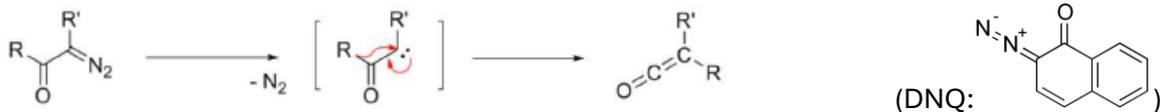
Il resist è costituito da un polimero, un solvente che permette la stesura sul wafer e un attivatore che controlla le reazioni chimiche. I photoresist possono essere di due tipologie: a tono positivo o a tono negativo.

I photoresist positivi, quando sono colpiti dalla radiazione depolimerizzano: avvengono delle reazioni fotochimiche che portano a rottura di catena e degradazione, rendendo il polimero più solubile. Questi generalmente hanno una scarsa adesione con il wafer -> si deve effettuare prima priming.

Esempi: PMMA oppure sistema bicomponente, DNQ (diazonaftochinone) + resina novolacca.

I più utilizzati per fotolitografia sono i sistemi a base di resina novolacca e DNQ, quando questi sono esposti a radiazione UV si ha riarrangiamento di Wolff:

UV light → Wolff rearrangement



La velocità di dissoluzione della resina novolac aumenta dopo l'esposizione alla luce UV; in particolare, si solubilizza facilmente in soluzioni basiche (come soluzione acquosa di TMAH in concentrazioni di 20-25%).

Quando una radiazione colpisce i photoresist negativi iniziano delle reazioni di polimerizzazione o di reticolazione.

Nel primo caso, all'inizio si hanno oligomeri, che quando sono colpiti dalla radiazione generano radicali liberi, i quali reagiscono e aumentano il PM. Ad esempio, si comporta in questo modo il metilmetacrilato.

Se si ha fotocrosslinking, si creano dei legami tra le catene principali o laterali e il polimero diventa meno solubile all'agente di sviluppo.

Generalmente i resist negativi resistono più a lungo ad un attacco aggressivo acido/basico, si consumano più lentamente.

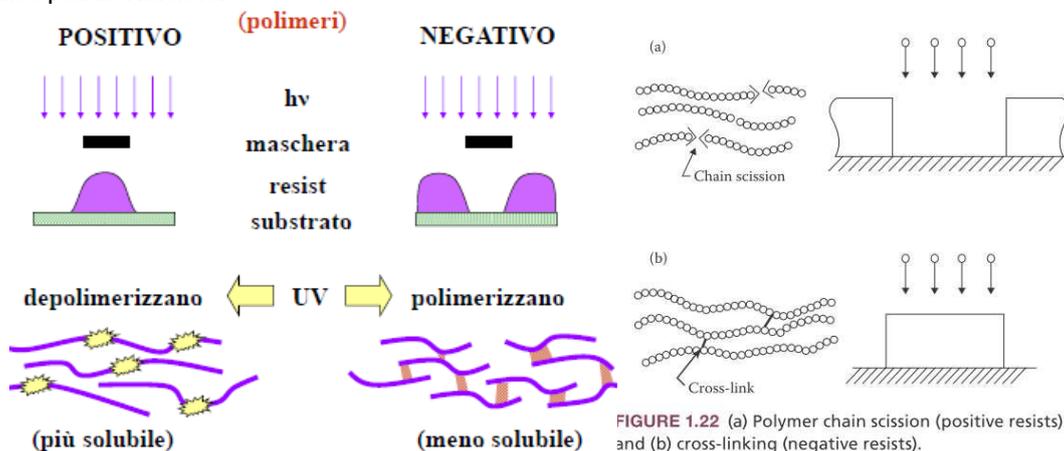


FIGURE 1.22 (a) Polymer chain scission (positive resists) and (b) cross-linking (negative resists).