

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA “LA SAPIENZA”

FACOLTÀ DI SCIENZE

ISTITUTO DI FISICA “G. MARCONI”

**“PREPARAZIONE E STUDIO DI FOTODIODI A BARRIERA DI SCHOTTKY
IN SILICIO AMORFO IDROGENATO”**

Tesi di Laurea

Relatore: Dott. Piero Migliorato

Candidato: Alessandro Lucchesini

Controrelatore: C.^{mo} Prof. Umberto Maria Grassano

Anno Accademico 1982—83

INDICE

INTRODUZIONE		pag.	4
CAP. I	PROPRIETÀ DEL SILICIO AMORFO		
1.1	Generalità sul silicio amorfo	pag.	7
1.2	Stati nella gap e modelli a bande	“	9
1.3	Conducibilità elettrica	“	13
	BIBLIOGRAFIA	“	18
CAP. II	TECNICA DEL “GLOW DISCHARGE” A RADIOFREQUENZA	“	19
	BIBLIOGRAFIA	“	24
CAP. III	SILICIO-CARBONIO AMORFO IDROGENATO		
3.1	Realizzazione e proprietà del silicio-carbonio amorfo	“	26
3.2	Confronto tra materiale di a-SiC:H ottenuto con miscela di SiH ₄ e C ₂ H ₄ e quello ottenuto con miscela SiH ₄ e CH ₄	”	31
	BIBLIOGRAFIA	“	35
CAP. IV	PROFILO DELLA BARRIERA DI SCHOTTKY		
4.1	Introduzione	“	37
4.2	Andamento del potenziale nelle barriere di Schottky	“	40
	BIBLIOGRAFIA	“	46
CAP. V	TRASPORTO NEI DISPOSITIVI A BARRIERA DI SCHOTTKY		
5.1	Teorie termoionica e diffusiva	“	48
5.2	Teorie di emissione termoionica e diffusione combinate	“	52
5.3	Deviazione dalla caratteristica ideale	“	56
	BIBLIOGRAFIA	“	62
CAP. VI	FOTOTRASPORTO IN DISPOSITIVI A BARRIERA DI SCHOTTKY SU SILICIO AMORFO	pag.	63
	BIBLIOGRAFIA	“	70
CAP. VII	ETEROGIUNZIONI a-SiC:H - a-Si:H	pag.	70

BIBLIOGRAFIA	“	75
CAP. VIII RISULTATI SPERIMENTALI		
8.1	Realizzazione di dispositivi a barriera di Schottky Pd/a-Si:H(i)/a-Si:H(n ⁺)/Cr	78
8.2	Crescita di film di silicio-carbonio	“ 85
8.3	Realizzazione di dispositivi ad eterostruttura Pd/a-SiC:H(i)/a-Si:H(i)/a-Si:H(n ⁺)/Cr	“ 90
8.4	Risposta spettrale dei dispositivi Pd/a-Si:H	pag. 100
8.5	Risposte spettrali dei dispositivi Pd/a-SiC:H/a-Si:H	“ 102
BIBLIOGRAFIA	“	106
CAP. IX DISCUSSIONE E CONCLUSIONI		
BIBLIOGRAFIA	“	112
RINGRAZIAMENTI	“	113

INTRODUZIONE

I recenti sviluppi della ricerca sui semiconduttori amorfi come silicio e germanio hanno indotto parecchi gruppi di ricerca ad aumentare i loro sforzi nella realizzazione e nell'analisi di dispositivi ottenibili con tali materiali. Anche l'interesse delle industrie del settore è andato via via aumentando visto il minor costo di produzione nonché la semplicità di realizzazione che ha l'amorfo rispetto al cristallino.

Una tale stimolo alla ricerca ha già dato i suoi frutti con la realizzazione di giunzioni p-n, p-i-n, diodi metallo-semiconduttore, MIS, nonché eterogiunzioni con silicio e germanio amorfi o con leghe tipo silicio-carbonio amorfi con lo scopo di aumentare in particolare l'efficienza di tali dispositivi nella conversione fotovoltaica dell'energia solare.

Il presente lavoro di tesi riguarda la realizzazione e lo studio di fotodiodi a barriera di Schottky su silicio amorfo.

Una prima fase del lavoro sperimentale è stata dedicata preparazione ed all'analisi di strutture metallo-semiconduttore di tipo convenzionale, allo scopo di confrontare le proprietà del nostro materiale con i risultati ottenuti in altri laboratori.

Successivamente sono stati realizzati dispositivi di tipo nuovo che utilizzano uno strato sottile di a-SiC:H ($100 \div 200 \text{ \AA}$) interposto tra metallo e a-Si:H. Questi ultimi dispositivi mostrano più basse correnti inverse ed elevate efficienze di collezione. Tali diodi presentano inoltre una marcata dipendenza della risposta spettrale dalla tensione inversa applicata, in modo tale che al crescere di quest'ultima aumenta la risposta nella regione verde e quindi gialla dello spettro.

Questi risultati, ancorché preliminari, suggeriscono il potenziale impiego dei dispositivi suddetti nella detezione del colore.

La presente Tesi è articolata come segue.

Nel capitolo I si accenna alle proprietà del silicio amorfo, in particolare la struttura, i livelli elettronici, la conduzione elettrica.

La tecnica per la produzione del materiale è descritta nel capitolo II.

Si discutono quindi nel capitolo III le proprietà e la preparazione del silicio-carbonio, confrontando i due metodi di preparazione fin qui utilizzati.

La teoria delle barriere di Schottky metallo-semiconduttore è presentata nel capitolo IV confrontando il profilo del potenziale di barriera, nel caso cristallino, con quello dell'amorfo.

I meccanismi di trasporto nelle suddette barriere sono analizzati nel capitolo V.

Il discorso viene quindi completato da una teoria elementare del fototrasporto nei dispositivi metallo-semiconduttore nel a-Si:H (Capitolo VI).

Elementi della teoria delle eterogiunzioni sono presentati nel capitolo VII.

Il capitolo VIII è dedicato ai risultati sperimentali.

La discussione e le conclusioni sono presentate nel capitolo IX.

CAPITOLO I

PROPRIETÀ DEL SILICIO AMORFO

1.1 GENERALITÀ SUL SILICIO AMORFO

La caratteristica essenziale che distingue un materiale amorfo da uno cristallino è la mancanza di un ordine a lungo raggio. Questo significa sostanzialmente che il sistema reticolare di un tal tipo di solido non può essere più schematizzato semplicemente da una periodica ripetizione di una singola cella elementare.

Per il silicio amorfo per esempio si nota una deviazione dalla struttura del diamante propria del silicio cristallino dovuta ad una distorsione degli angoli di legame. Ciò si vede dalla figura 1.1) dove è rappresentata la densità radiale del silicio amorfo a confronto con quella del silicio cristallino.

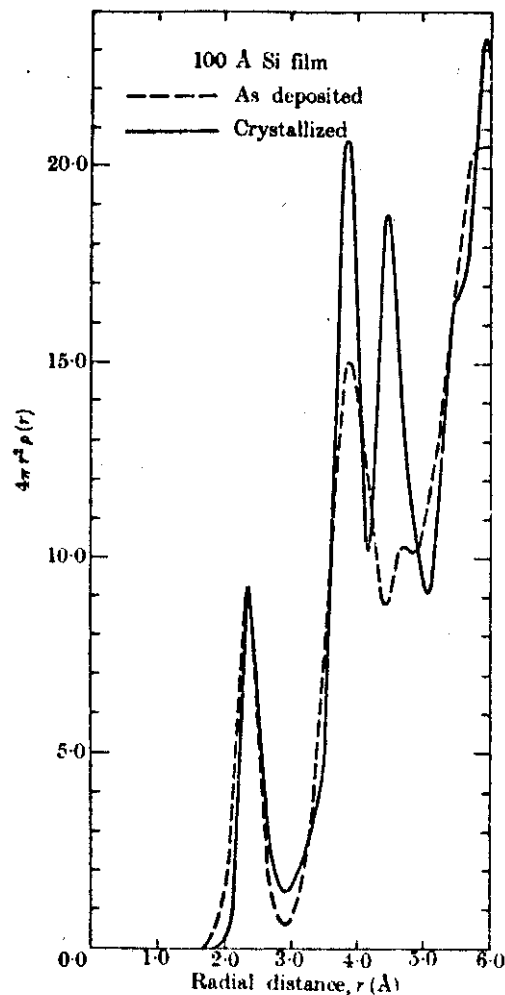


Fig. 1.1 Funzione di distribuzione radiale del silicio amorfo (evaporato) e cristallino determinata dall'analisi dei dati di diffrazione elettronica.

Dall'area sotto il primo picco si può risalire al numero di primi vicini, che risulta essere quattro in questo caso, come da quella sotto il secondo si può riconoscere un numero di dodici secondi vicini, come deve essere in una struttura tetraedrica, indicando che l'ordine è mantenuto fino a questo stadio, anche se già si nota l'influenza di una variazione degli angoli di legame.

Ma l'effetto più evidente del disordine si manifesta nella drastica diminuzione del picco dovuto ai terzi vicini.

In conseguenza di ciò la funzione d'onda elettronica in una tale struttura non potrà più essere una semplice funzione di Bloch.

Si può comunque cercare la giusta autofunzione partendo dall'equazione di Schrödinger del cristallo e considerare per mezzo di un termine additivo perturbativo l'effetto della non periodicità a lungo raggio del potenziale¹.

Il risultato è l'esistenza nel materiale amorfo ideale di "stati localizzati" di natura intrinseca (cioè non dovuti a difetti). In aggiunta a questi, la sovrapposizione delle funzioni d'onda di stati atomici vicini permette la formazione di canali lungo i quali l'elettrone può viaggiare da un capo all'altro del sistema, dando così origine ai cosiddetti "stati estesi".

La separazione in energia tra gli stati localizzati e gli stati estesi, la cosiddetta "soglia di mobilità" (indicata con E_c per gli elettroni e con E_v per le lacune) è netta, perché i due tipi di stati non possono coesistere alla stessa energia in una data configurazione, come spiegato da Cohen². Definiremo allora "gap di mobilità" l'intervallo di energia tra E_c ed E_v .

1.2 STATI NELLA GAP E MODELLI A BANDE

Si è testé definito “amorfo ideale” quello avente solo stati intrinseci nella gap, cioè quello in cui tutti i legami risultano saturati; sperimentalmente si è visto che tali stati si situano immediatamente al di sotto della banda di conduzione e poco al di sopra della banda di valenza per formare le cosiddette “code di banda”.

In realtà però oltre ai suddetti un amorfo possiede una densità continua di stati nella gap per il contributo degli stati estrinseci dovuti a difetti o impurezze, che tendono a addensarsi al centro della gap di energia proibita.

Esistono comunque varie schematizzazioni delle bande nei semiconduttori amorfi due delle quali, le più interessanti, sono quelle di Cohen-Fritzsche-Ovshinsky (C.F.O.)³ e di Mott-Davis⁴.

Nel modello C.F.O. si assume che il disordine crei stati intrinseci localizzati con densità decrescente in modo continuo avvicinandosi al centro dell'intervallo di energia proibita. In sostanza essi ipotizzano che le code delle bande di valenza e di conduzione finiscano con il sovrapporsi, come si può vedere dalla figura 1.2), non permettendo una netta risoluzione della soglia di valenza e di conduzione.

Uno schema del genere risulta appropriato per i calcogenuri, dove in effetti esiste un alto grado di disordine.

Il modello di Mott-Davis a detta di alcuni è più appropriato per il silicio ed il germanio. Esso infatti considera code di banda meno estese entro la gap e situate pochi decimi di elettron-volt sotto le rispettive bande. In più però ipotizza l'esistenza di una certa densità di stati estrinseci presso il centro della gap dovuti a difetti, tipo vacanze o legami non saturati.

Dalla figura 1.3) si può comprendere meglio tutto il discorso, come pure che la zona compresa tra le due soglie di mobilità E_c e E_v è adesso ben risolta.

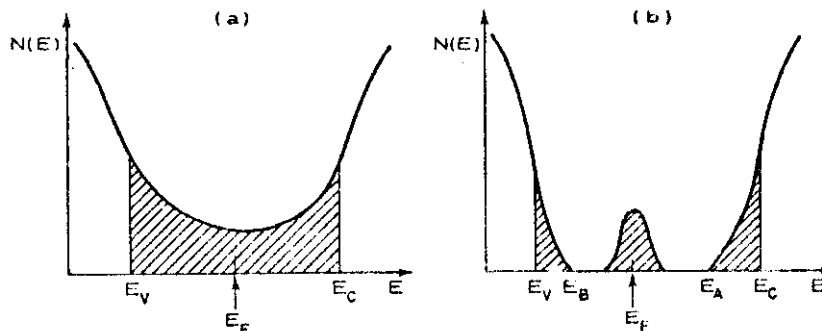


Fig. 1.2) Densità di stati schematizzata secondo il modello C.F.O..

Fig. 1.3) Densità di stati schematizzata secondo il modello di Davis-Mott.

Ci sono vari metodi per realizzare il materiale amorfo, come la “evaporazione”, lo “sputtering” ed il “glow-discharge”

Quest’ultimo si basa sulla scomposizione delle molecole di gas per mezzo di una scarica a radiofrequenza.

Per aumentare l’omogeneità del materiale così realizzato, il gas di scarica (nel caso del silicio amorfo si usa SiH_4) viene talvolta miscelato in altri gas come Ar, He o H_2 .

Confronti tra realizzazioni di campioni di silicio amorfo ottenuti con il GD. con e senza idrogeno hanno portato Brodsky, Spear ed altri ricercatori ad assegnare a quest’elemento un ruolo essenziale nella riduzione della densità di stati estrinseci nella gap; ciò è dovuto al fatto che l’idrogeno satura i legami vacanti, sempre presenti nel materiale amorfo, creando idruri di silicio.

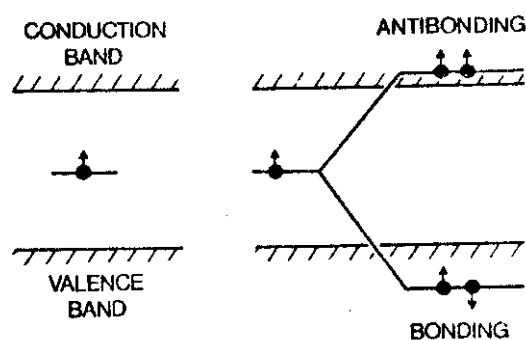


Fig. 1.4) Stato localizzato che dà un livello singolo nella gap (“profondo”).

L’aggiunta di un altro elettrone, proveniente ad esempio dall’idrogeno atomico, crea uno stato di legame o di antilegame che si situano rispettivamente nelle bande di valenza e di conduzione.

Nella figura 1.4) è schematizzato tale effetto di saturazione dell’idrogeno, per quanto riguarda gli stati molto localizzati, i cosiddetti “profondi”.

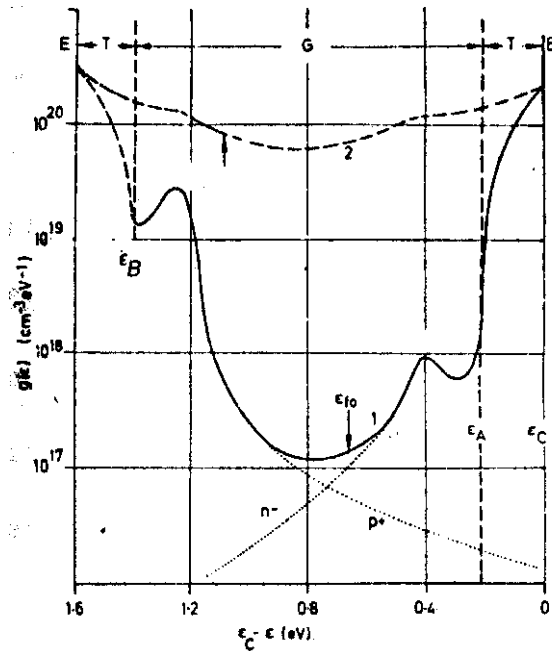


Fig. 1.5) Densità degli stati del silicio amorfo determinata da esperimenti di effetto-campo. Le freccette in ciascuna curva indicano la posizione del livello di Fermi. La curva 1 si riferisce al silicio ottenuto con il G.D.. La curva 2 si riferisce a quello ottenuto con l'evaporazione.

E = stati estesi;

T = code di banda;

G = stati di gap;

E_{f0} = livello di Fermi nel caso intrinseco⁵

Usando come contaminanti elementi del III o del V gruppo della tabella periodica, come ad esempio boro o fosforo, possono essere creati degli stati estrinseci nella gap in modo da drogare il materiale nel modo p o n rispettivamente. Ma il livello di drogaggio di un semiconduttore amorfo non dipende solamente dalla concentrazione d'impurezze nel solido, come avviene nella fase cristallina, ma anche dal valore della densità degli stati nella banda di energia proibita.

Si può capire ciò ricordando che l'elemento drogante è tale a causa dell'elettrone che ha in meno o in più rispetto all'elemento che sostituisce nel reticolo cristallino, ma nell'amorfo può accadere che tale elettrone vada a formare un legame covalente, visto il gran numero di legami non saturati che caratterizzano il materiale.

L'influenza del drogaggio sulla conducibilità a temperatura ambiente e quindi la sua efficacia possono essere visti in figura 1.6). Tale figura si basa sui dati di Spear⁵ ottenuti da campioni realizzati mediante il G.D. in atmosfera di SiH_4 ed una percentuale di B_2H_6 per il drogaggio p, o PH_3 per il drogaggio n. Da essa si nota che il minimo della conducibilità si ha nel materiale leggermente

drogato p. Questo significa che il materiale non intenzionalmente drogato ha in effetti le caratteristiche di un leggero drogato n.

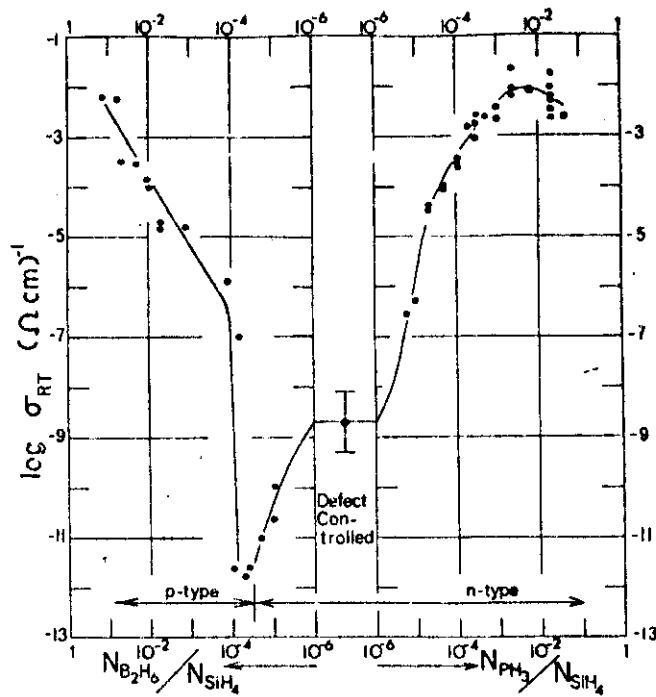


Fig. 1.6) Conducibilità a temperatura ambiente del silicio amorfo n e p in funzione della composizione del gas nel G.D.. La parte centrale si riferisce al silicio non drogato.

1.3 CONDUCEBILITÀ ELETTRICA

La conducibilità elettrica nei semiconduttori amorfi è governata essenzialmente da tre meccanismi fondamentali:

$$[\sigma = e \sum_i n_i \mu_i \quad \text{con } i=1, 2, 3]$$

- a) conduzione negli stati estesi;
- b) hopping negli stati localizzati nelle code di banda;
- c) hopping negli stati localizzati all'energia di Fermi.

Per quanto concerne la conduzione negli stati estesi, cioè sopra E_c , si può pensare di ripercorrere la strada seguita per i semiconduttori cristallini, introducendo l'espressione generale della conducibilità per un solido isotropo:

$$1.1) \quad \sigma = - \frac{1}{3} \int e^2 \tau(E) \langle v^2 \rangle \frac{\partial f_{F.D.}}{\partial E} G(E) dE ,$$

$\tau(E)$ è il tempo che intercorre tra una collisione e l'altra ed in generale dipende dall'energia dell'elettrone.

Usando la statistica di Maxwell-Boltzmann si può arrivare alla più generale espressione della mobilità per qualsiasi particella carica:

$$1.2) \quad \mu = \frac{e \langle v^2 \rangle \tau}{3KT} , \text{ che possiamo facilmente inserire nella equazione 1.1).}$$

In definitiva quindi possiamo esprimere la conducibilità del nostro semiconduttore tramite l'integrale sull'energia:

$$1.3) \quad \sigma = - e \int G(E) \mu(E) KT \frac{\partial f_{F.D.}}{\partial E} dE .$$

Se si adotta il modello di Mott-Davis sull'andamento delle densità degli stati, segue che l'energia di Fermi cade all'incirca al centro della banda proibita in modo tale da risultare abbastanza distante dalla soglia di mobilità ($E_c - E_f \gg KT$). Ciò allora ci permette di passare, dalla statistica di Fermi-Dirac, a quella di Boltzmann:

$$1.4) \quad f_{F.D.}(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_f}{KT}\right) + 1} \Rightarrow f_B \cdot \exp\left(-\frac{E - E_f}{KT}\right) .$$

La derivata della f_B è:

$$1.5) \quad \frac{\partial f_B(E)}{\partial E} = -\frac{1}{KT} \exp\left(-\frac{E - E_f}{KT}\right), \quad \text{perciò l'integrale 1.3) diviene:}$$

$$1.6) \quad \sigma = e \int_{E_c}^{+\infty} G(E) \mu(E) \exp\left(-\frac{E - E_f}{KT}\right) dE .$$

Prendendo in considerazione una densità di stati ed una mobilità costanti, si può arrivare al risultato valido fuori dal caso di degenerazione, peraltro irraggiungibile negli amorfi:

$$1.7) \quad \sigma = eG(E_c)\mu_c KT \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{KT}\right), \quad \text{essendo "}\mu_c\text{" adesso un valor medio della}$$

mobilità al di sopra della soglia E_c .

Poniamo:

$$1.8) \quad \sigma_0 = eG(E_c)\mu_c KT ; \quad \text{ora tale termine risulterebbe in effetti indipendente}$$

dalla temperatura se la μ_c dipendesse da essa nel modo descritto dalla 1.2). Da calcoli effettuati da Mott risulta che il libero cammino medio dell'elettrone giusto all'energia E_c è dell'ordine di grandezza delle distanze interatomiche, per cui Cohen⁶ ha proposto che in queste condizioni si possa prendere come modello di conduzione proprio quello diffusivo o Browniano in cui la mobilità ricavata tramite la teoria di Einstein è proprio come la 1.2). Ci aspettiamo allora una espressione della conducibilità del tipo:

$$1.9) \quad \sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{KT}\right) .$$

Poiché misure di assorbimento ottico hanno mostrato un andamento dell'ampiezza della gap proibita opposto alla temperatura, si può assumere che la stessa cosa accada all'intervallo $E_c - E_f$. Quindi se si assume che $E_c - E_f = E_0 - CT$ la 1.9) diviene:

$$1.10) \quad \sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_0}{KT}\right) \exp\left(\frac{C}{K}\right) = \text{cost.} \cdot \exp\left(\frac{-E_0}{KT}\right) .$$

La conduzione negli stati localizzati delle code di banda può avvenire solamente tramite hopping attivato termicamente, cioè tramite salti di un elettrone da uno stato localizzato ad un altro con scambio di energia con un fonone.

Anche qui come nel modello precedente si può partire dalla mobilità, affermando che in questo caso ci aspettiamo che sia fortemente attivata dalla temperatura, con una dipendenza del tipo:

$$1.11) \quad \mu_{hop} = \mu_0 \exp\left(\frac{-W(E)}{KT}\right),$$

dove $W(E)$ è l'energia d'attivazione del processo ($\cong KT$), che in generale dipenderà dall'energia dell'elettrone.

Per la conducibilità si può ripartire dalla espressione generale 1.1), per cui si deve conoscere $G(E)$.

Si può ipotizzare un andamento generale della densità degli stati in funzione dell'energia di questo tipo:

$$1.12) \quad G(E) = \frac{G(E_c)}{\Delta E^s} (E - E_A)^s, \text{ cioè dipendente da una potenza dell'energia. Con } \Delta E \text{ si è}$$

indicata l'estensione in energia della coda di banda ed E_A rappresenta l'inizio di essa.

Allora risolvendo l'integrale si giunge alla conducibilità per hopping:

$$1.13) \quad \sigma_{hop} = \sigma_{0hop} C_s \left(\frac{KT}{\Delta E} \right)^s \exp\left(- \frac{E_A - E_f + W}{KT} \right), \text{ dove}$$

$$1.14) \quad \sigma_{0hop} = e\mu_0 G(E_c) \text{ e } C_s = s! - \left(\frac{\Delta E}{KT} \right)^s \exp\left(- \frac{\Delta E}{KT} \right) \cdot \left(\text{una serie di potenze di } \frac{KT}{\Delta E} \right);$$

un'espressione alquanto complicata, ma che diviene più semplice allorquando si assuma una dipendenza lineare della densità degli stati dall'energia ($s=1$):

$$1.15) \quad \sigma_{hop} = \sigma_{0hop} C_1 \left(\frac{KT}{\Delta E} \right)^s \exp\left(- \frac{E_A - E_f + W}{KT} \right) \text{ con}$$

$$1.16) \quad C_1 = 1 - \exp\left(- \frac{\Delta E}{KT} \right) \cdot \left(\frac{\Delta E}{KT} + 1 \right).$$

Comunque sia, per $E_A - E_f + W > KT$ il termine di esponenziale decrescente con T è predominante.

Per la conduzione per hopping negli stati localizzati alla energia di Fermi si fa riferimento al lavoro di Mott⁷.

Egli in sostanza prende in considerazione un meccanismo di conduzione simile a quello che si ha nei semiconduttori molto drogati e compensati (vedi fig. 1.7)).

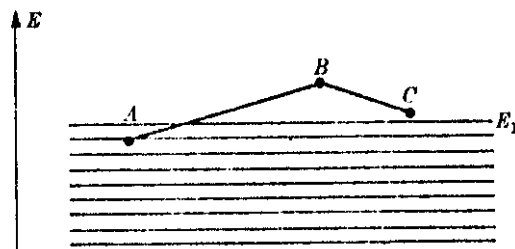


Fig. 1.7) Meccanismo di conduzione per hopping. Sono mostrati due salti, da A (uno stato occupato) a B e da B a C.

Se l'energia di Fermi giace in una banda di stati localizzati, come accade ad esempio nel modello di Davis e Mott, i portatori si possono muovere tra tali stati mediante un processo di tunnel fononassistito. Conseguentemente la probabilità con cui un elettrone può effettuare un salto dipenderà dalla sovrapposizione delle autofunzioni dello stato di partenza e di arrivo tramite un fattore del tipo $\exp(-2\alpha R)$, dove R è la distanza tra il sito di partenza e quello di arrivo ed α è una misura dell'esaurimento in estensione della funzione d'onda dello stato localizzato. Su di essa influirà anche la probabilità di trovare un fonone con energia adatta, data dalla espressione di

Boltzmann $\exp\left(-\frac{W}{KT}\right)$, nonché la frequenza con cui può accadere un tale processo che non potrà superare quella fononica massima ($\sim 10^{13}\text{s}^{-1}$).

In definitiva si potrà esprimere la probabilità nell'unità di tempo del processo come:

$$1.17) \quad p = v_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{KT}\right).$$

Contemporaneamente dobbiamo tener presente il fenomeno dell' "hopping a range variabile" che nasce dal fatto che, diminuendo la temperatura, gli elettroni trovano fononi di energia via via minore, per cui sono costretti ad allungare il salto verso siti più lontani dei primi vicini onde scoprire stati energeticamente più vicini al proprio; infatti il termine esponenziale della 1.17) non ha il suo massimo valore in corrispondenza dei vicini prossimi.

Per calcolare la distanza ottimale di salto, Mott ha pensato al fatto che l'elettrone tenderà ad abbandonare il suo stato soltanto se ci sarà almeno un altro stato disponibile; d'altronde il numero di stati ad energia W o entro una distanza R dal particolare atomo di partenza è:

$$1.18) \quad \frac{4}{3}\pi R^3 G(W)W.$$

Sostituendo adesso la 1.19) nella 1.17) e minimizzando l'esponente dell'espressione ricavata, si ottiene la più probabile distanza di salto:

$$1.20) \quad R = \left[\frac{9}{8\pi\alpha G(E_f)KT} \right]^{1/4}.$$

La 1.17) con inserite la 1.19) e la 1.20) dà:

$$1.21) \quad p = v_{ph} \exp\left(-\frac{A}{T^{1/4}}\right), \quad \text{dove in } A \text{ sono tutte le costanti di calcolo.}$$

La 1.21) si può legare alla conducibilità tramite l'espressione della mobilità $\mu = \frac{eD}{KT}$ dove compare la costante di diffusione, che nel caso di un moto casuale, cioè Browniano, si esprime come:

$$D = \frac{1}{6} pR^2 \quad .^8$$

Facendo poi uso della espressione 1.6) della conducibilità, si ottiene che:

$$1.22) \quad \sigma = \frac{1}{6} e^2 R^2 v_{ph} G(E_f) \exp\left(-\frac{A}{T^{1/4}}\right) = \sigma_0(T) \exp\left(-\frac{A}{T^{1/4}}\right)$$

dove adesso σ_0 dipende da T se si ricorda il discorso fatto sulla distanza di salto R .

Sperimentalmente ci sono evidenze della dipendenza del $\ln\sigma$ da $T^{-1/4}$, ma i valori ottenuti sulla costante A non coincidono con quelli di Mott, forse per l'approssimazione [c.f.r. 1.19)] di considerare la densità degli stati al livello di Fermi come indipendente dall'energia⁹.

BIBLIOGRAFIA

Generale: P. Nagels “Electronic Transport in Amorphous Semiconductors”, Cap. V del volume edito da M. Brodsky (1979)

- 1 W. Anderson, Phys. Rev. **109**(5), 1492 (1958)
- 2 M.H. Cohen, Can. J. Chem. **55**, 1906 (1977)
- 3 M.H. Cohen - H. Fritzsche - S. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett. **22**, 1065 (1969)
- 4 N.F. Mott - E. Davis, Phil. Mag. **22**, 903 (1970)
- 5 W. Spear - F.G. Le Comber, Phil. Mag. **33**(5), 935 (1976)
- 6 M.H. Cohen, J. Non Cryst. Sol. **4**, 391 (1970)
- 7 N.F. Mott, Phil. Mag. **19**, 835 (1969)
- 8 P.C. Shewmon “Diffusion in Solids” (1963)
- 9 H. Overhof, Adv. Sol. State Phys. **16**, 239 (1976)

CAPITOLO II

TECNICA DEL “GLOW DISCHARGE” A RADIOFREQUENZA

Il silicio amorfo utilizzato nel presente lavoro di tesi è stato depositato con la tecnica del “Glow-Discharge” (G.D., scarica a bagliore”) in atmosfera di silano (SiH_4)

L'apparecchiatura è composta da due elettrodi piatti collegati ad un generatore di tensione a radiofrequenza Plasma-Therm da 13.56 MHz [vedi fig.2.1)]. Gli elettrodi sono racchiusi in una campana di quarzo a tenuta di vuoto nella quale viene fatto un pre-vuoto attorno a 10^{-3} torr tramite una pompa rotativa Alcatel. Il substrato è posto su uno degli elettrodi.

Nella scarica si producono diverse specie ioniche come $(\text{SiH}_3)^+$, $(\text{SiH}_2)^{++}$, $(\text{SiH})^{+++}$, che, attraverso processi non ancora ben compresi, danno luogo alla formazione del materiale amorfo idrogenato.

Parametri che influenzano la crescita del nostro materiale sono la pressione, il flusso del gas e la temperatura del substrato, ma il più critico, specialmente per la velocità di crescita, è quello legato alla potenza di scarica.

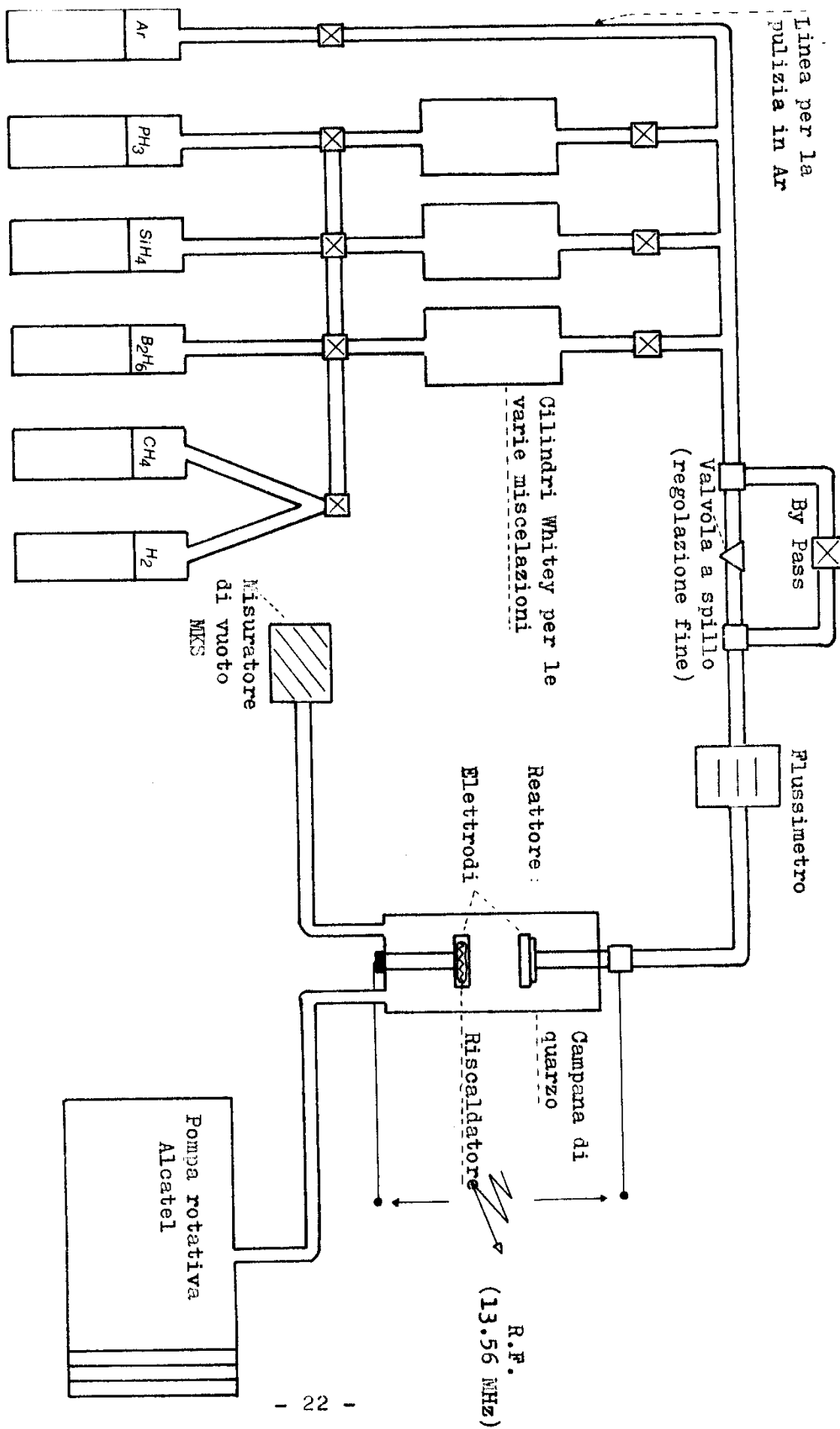


Fig. 2.1)

Per ogni tipo di apparecchiatura G.D. c'è un'ottimizzazione caratteristica dei parametri fondamentali di utilizzo come quelli specificati prima, in generale comunque è possibile fare uno schema come quello di figura 2.2) per ciò che concerne ad esempio flusso e pressione.

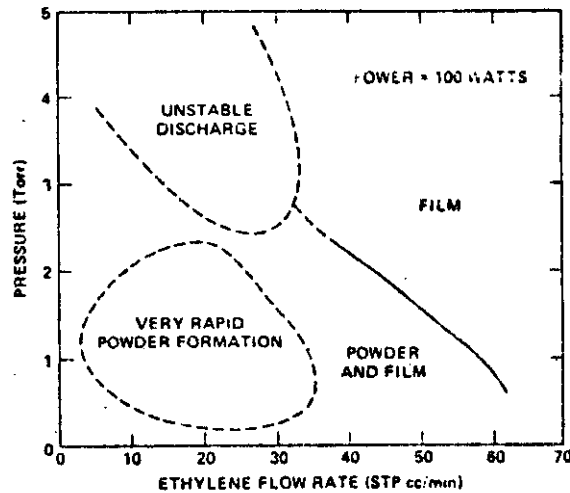


Fig. 2.2) Schema illustrante le condizioni ottimali di pressione e di flusso per la formazione del film nella camera del G.D.¹.

Il contenuto di idrogeno nel materiale può essere in una certa misura controllato agendo sempre sul flusso, sulla pressione e sulla temperatura.

Insieme al gas silano può essere miscelato un gas "drogante" come fosfina (PH_3) o diborano (B_2H_4) per ottenere così campioni drogati rispettivamente n o p.

Per la crescita dei nostri campioni si è usata una pressione dei gas nel reattore compresa tra 0.5 e 1 torr e si è pur notata una leggera influenza di questa sulla velocità di crescita (aumentando la pressione aumentava la "rate").

Il flusso dei gas è stato mantenuto nell'intervallo che va da 4 a 10 cm^3 al minuto standard; anch'esso ha mostrato influenza, anche se non marcata, sulla velocità di crescita, ma si è notato anche che ai suoi valori più bassi corrispondeva una maggiore omogeneità dei campioni.

La temperatura del substrato è stata tenuta nel range 220 - 300 °C e la potenza di scarica usata è stata dell'ordine di 0.3 W/cm^2 .

La scelta dei valori suddetti è il risultato di una serie di prove e di controlli con tecniche ottiche e di trasporto, delle proprietà dei films e dei dispositivi realizzati, effettuate in connessione con il resto dell'attività del gruppo.

I risultati sono in accordo con quanto è riportato in letteratura. Per esempio nell'articolo di Knights e coll.^{ri} 2, è detto che il contenuto di idrogeno nei films diminuisce notevolmente a temperature di crescita superiori a 400 °C.

Noi abbiamo notato che per potenze di scarica maggiori di quella riportata, i campioni risultano disuniformi.

Per una buona aderenza del materiale prodotto sui substrati è necessaria una loro accurata pulizia, per cui ogni volta li abbiamo dapprima sgrassati con trielina, con alcool metilico bollente e con acetone ultrapuro ed infine, con un bagno in ultrasuoni, si è favorita la rimozione di eventuali particelle solide.

La pulizia della campana di quarzo si è dimostrata molto importante per la realizzazione di un buon materiale. In un primo tempo è stata effettuata con NaOH disciolta in acqua calda. In questo modo però il materiale prodotto risultava contaminato dal sodio. L'inconveniente è stato eliminato modificando il procedimento di pulizia: per togliere le tracce del silicio amorfo rimasto da precedenti deposizioni si è usata la miscela di HF ed HNO₃ in proporzioni di 1 a 2 rispettivamente, risciacquando poi bene il tutto con acetone, poi con acqua distillata ed asciugando a 120 °C in un forno elettrico. Comunque, onde evitare una pur sempre possibile contaminazione da parte delle pareti del reattore, prima di crescere il materiale si è pensato di far depositare su di esse un primo strato di silicio in modo da seppellire le specie estranee, nonché di far degasare il tutto mediante riscaldamento a $\cong 200$ °C per un'ora, pompando contemporaneamente e di continuo con la pompa a rotativa. Ciò si è dimostrato utile per il raggiungimento di un buon vuoto nel sistema prima dell'immissione dei gas nei quali effettuare la scarica.

BIBLIOGRAFIA

Generale: F. Llewellyn-Jones, "The Glow Discharge", Wiley and Sons, N.Y. (1966)

1 H. Kobayashi - A.T. Bell - M. Shen, J. Appl. Polym. Sci. **17**, 885 (1973)

2 J. Knights - R.J. Nemanich - G. Lucovsky, J. Non Cryst. Sol. **32**, 393 (1979)

CAPITOLO III

“SILICIO CARBONIO AMORFO IDROGENATO”

3.1 REALIZZAZIONE E PROPRIETÀ DEL SILICIO-CARBONIO AMORFO

La prima realizzazione del silicio-carbonio amorfo idrogenato (a-SiC:H) nonché la prima caratterizzazione di tale materiale risale al 1977 ad opera di D.A. Anderson e W.E. Spear¹. In quell'occasione per realizzare il materiale è stato fatto uso del "glow-discharge" con miscela dei gas SiH₄ e C₂H₄, tenendo la temperatura del substrato attorno ai 300 °C, usando una pressione del gas nel reattore attorno a 0.4 e 0.8 torr ed un flusso di pochi s.c.c.m. (cm³ al minuto, standard). In tali condizioni Anderson ha sperimentato una rate di crescita del materiale di circa 50 Å/min, leggermente più bassa del silicio amorfo ottenuto nelle stesse condizioni.

In figura 3.1) è riportato il risultato delle prime analisi di diversi campioni effettuate dai due ricercatori; esso mostra la percentuale di carbonio nel materiale ottenuto al variare delle miscele di silano ed etilene.

Contemporaneamente all'incremento di carbonio contenuto nel materiale è stata notata da R.S. Sussmann e R. Ogden² una diminuzione di densità, per cui avanzano l'ipotesi che ciò sia dovuto ad un incremento della concentrazione di idrogeno. Essi hanno anche fatto un'analisi d'assorbimento infrarosso di campioni di a-SiC:H cresciuti a diverse temperature ed il risultato è mostrato in figura 3.2), dove si vede che all'aumentare della temperatura di deposizione si riducono le bande d'assorbimento relative ai gruppi Si-C, Si-H e C-H, mostrando che l'incorporamento del carbonio e dell'idrogeno diminuisce all'aumentare della temperatura del substrato.

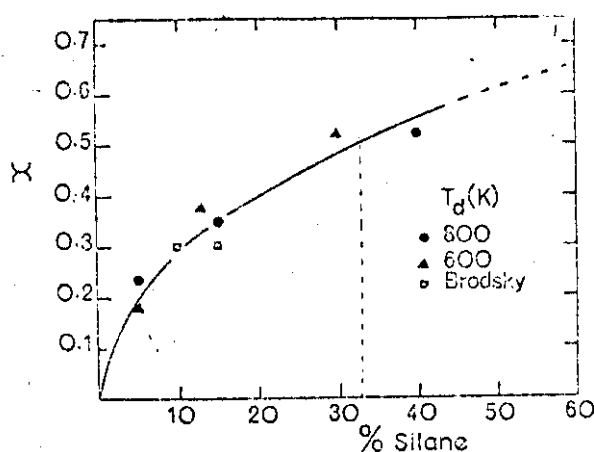


Fig. 3.1) Andamento del parametro di composizione x nei films di silicio carbonio ($\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$) in funzione della percentuale del volume di silano usato nella preparazione dei campioni.

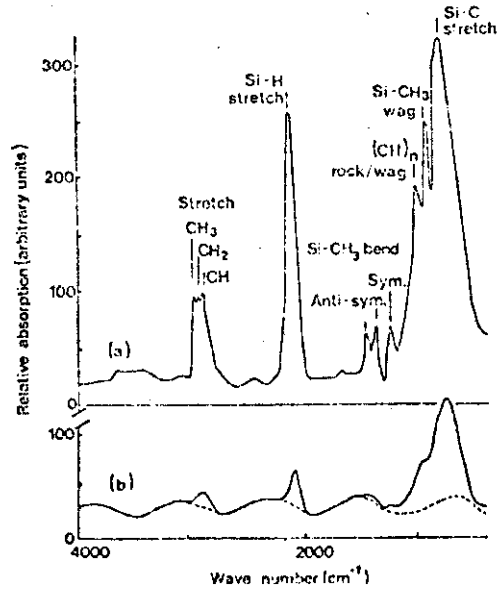


Fig. 3.2) Assorbimento infrarosso per films di spessore simile, depositati a (a) 30°C e (b) 300°C.

Per ciò che concerne le proprietà ottiche del silicio carbonio amorfo, sono state effettuate molte misure di assorbimento di luce di campioni contenenti diverse percentuali di carbonio. I risultati più interessanti si sono avuti dall'analisi della "gap ottica" (E_{gopt}). Questa grandezza non coincide con la gap di mobilità, ma è ad essa strettamente collegata essendo in sostanza la differenza energetica tra l'inizio delle code di banda di conduzione e di valenza.

Se si assumono bande energetiche di tipo parabolico in K e che gli elementi di matrice di transizione ottica siano indipendenti dall'energia, si può adottare per il coefficiente d'assorbimento del silicio amorfo la formula⁸:

$$3.1) \quad \alpha = \frac{B}{h\nu} (h\nu - E_{gopt})^2,$$

dove B è una costante che tiene conto delle caratteristiche del materiale (normalmente $B \sim 10^5 - 10^6 \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

È evidente allora che se si costruisce un grafico di $(\alpha h\nu)^{1/2}$ in funzione di $h\nu$ e si estrapola a $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ il tratto lineare che si ha, si ottiene proprio la E_{gopt} .

Questo è quanto è stato fatto da Sussmann ed Ogden e dall'analisi dei loro dati sperimentali si nota un notevole aumento di tale gap all'aumentare del parametro x del $a\text{Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$, com'è mostrato in figura 3.3).

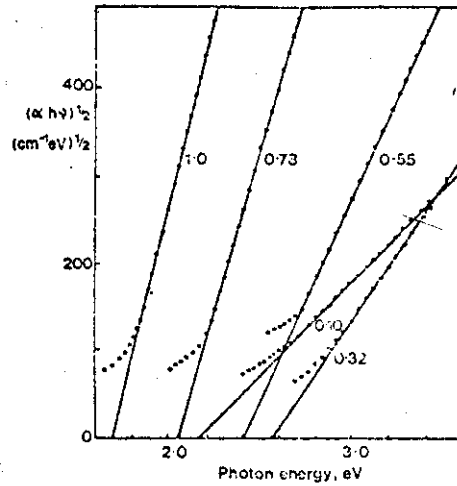


Fig. 3.3) Andamento lineare del coefficiente d'assorbimento nel grafico di $(\alpha hv)^{1/2}$ vs hv , in accordo con l'equazione 3.1), per determinare E_{gopt} . Viene indicato per ciascuna curva il parametro di composizione x .

Evidentemente con questo particolare materiale esiste la possibilità di controllare l'ampiezza della gap proibita come meglio conviene, agendo semplicemente sulla concentrazione di carbonio. In effetti esiste un valore di questa a cui corrisponde un massimo, come risulta dal grafico di figura 3.4).

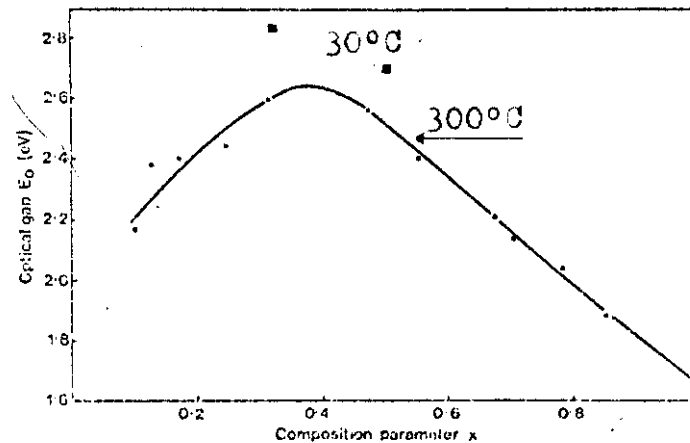


Fig. 3.4) Dipendenza della E_{gopt} dal parametro di composizione x .

Come si può notare c'è anche una forte dipendenza dalla temperatura di deposizione. È possibile vedere meglio questo fenomeno dall'analisi di Anderson e Spear illustrata in figura 3.5).

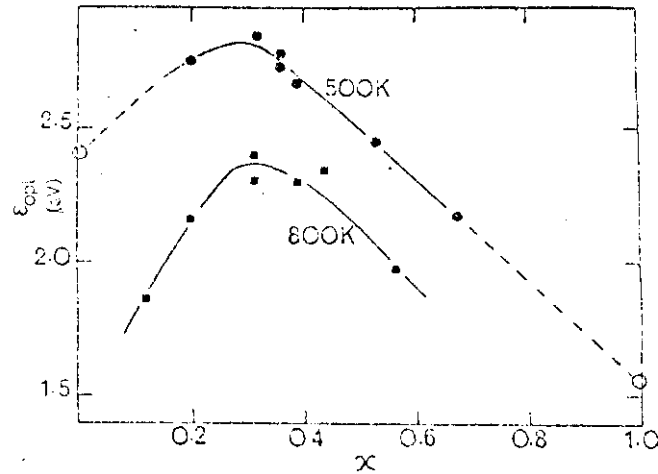


Fig. 3.5) Dipendenza dell' E_{gopt} dal parametro di composizione per campioni depositati a 500 K ed 800K. I circoletti bianchi si riferiscono a campioni di a-C e a-Si cresciuti a 500 K.

Questa notevole influenza della temperatura potrebbe essere legata ad una diminuzione del contenuto d'idrogeno, andando a confermare quanto detto in precedenza.

Seguendo ancora l'analisi del materiale effettuata Anderson e Spear si possono ottenere anche delle informazioni sulla conducibilità in corrente continua del silicio-carbonio amorfo.

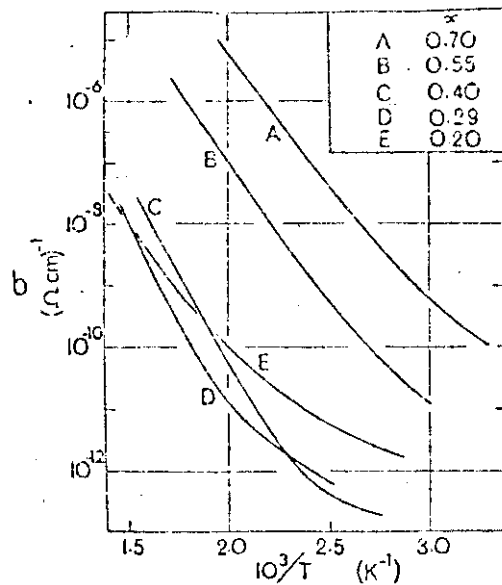


Fig. 3.6) Dipendenza dalla temperatura della conducibilità in continua del silicio-carbonio depositato con il G.D. a 800 K con le composizioni specificate nel riquadro.

Essi hanno effettuato misure in condizioni di alta temperatura in un intervallo che va da 300 a 700 K, questo perché a temperature più basse non ottenevano valori apprezzabili.

In figura 3.6) viene mostrato l'andamento della conducibilità al variare della temperatura.

In queste condizioni è lecito scrivere:

$$3.2) \quad \sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_\sigma}{KT}\right)$$

dove ε_σ è l'energia d'attivazione ricavabile dal grafico.

Dai dati sperimentali ottenuti dai due ricercatori è evidente l'influenza della percentuale di carbonio contenuta nel materiale su tutte le caratteristiche di conduzione; in particolare dalla figura 3.7) si può anche notare che esiste un valore del parametro stechiometrico x intorno a 0.3, per il quale si ha la più alta energia di attivazione ε_σ , una saturazione del fattore pre-esponenziale σ_0 dipendente dal meccanismo di conduzione, nonché la più bassa conducibilità.

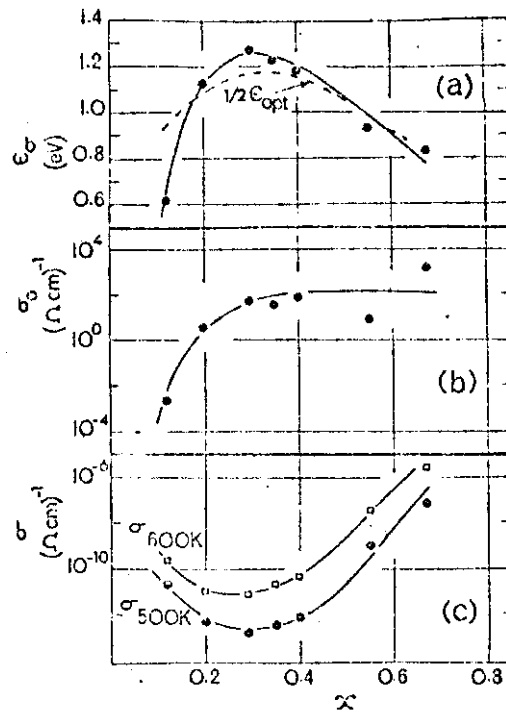


Fig. 3.7) Andamenti dei parametri di conducibilità dedotti dalle zone ad alta temperatura delle curve di fig. 3.6) in funzione della composizione del film x . (a) energia d'attivazione ε_σ ; (b) fattore pre-esponenziale σ_0 ; (c) valore della conducibilità σ a 500 e 600 K.

Nella figura 3.7a) è interessante confrontare la variazione dell'energia di attivazione al variare di x ($\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$) con l'andamento di E_{gopt} ottenuto tramite i dati di figura 3.5). Come si può notare per $x >$

0.2 ε_σ ha proprio un andamento simile, mentre contemporaneamente σ_0 satura a $10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$, come è visibile dalla figura 3.7b). Ciò sembrerebbe essere sintomo di una conduzione in stati estesi e ciò è plausibile trovandoci in condizioni di alta temperatura. Per $x < 0.2$ invece si nota una deviazione

di ε_σ dall'andamento $\frac{E_{gopt}}{2}$ che parrebbe essere dovuto alla presenza di un diverso meccanismo di conduzione, come ad esempio un hopping tra stati localizzati nella gap di mobilità.

3.2 CONFRONTO TRA MATERIALE DI a-SiC:H OTTENUTO CON MISCELA DI SiH₄ E C₂H₄ E QUELLO OTTENUTO CON MISCELA DI SiH₄ E CH₄.

Fin qui abbiamo analizzato in modo qualitativo le caratteristiche del silicio carbonio idrogenato, soffermandoci in particolare sul materiale ottenuto con etilene analizzato da Anderson e Spear.

Lavori più recenti³ hanno mostrato la fattibilità del silicio-carbonio idrogenato, usando il metano al posto dell'etilene.

Il confronto tra il a-SiC:H ottenuto con miscela silano-etilene e con silano-metano evidenzia la diversa concentrazione di carbonio nel materiale finito a parità di diluizione dei due gas, come può essere visto nella figura 3.8), che riporta i risultati ottenuti da Hamakawa³.

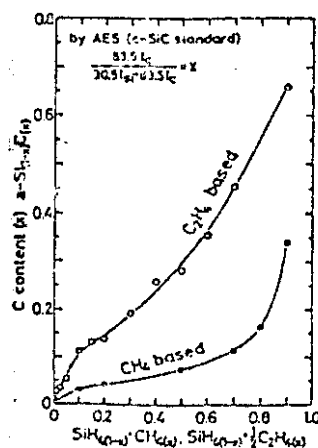


Fig. 3.8) Confronto tra il contenuto di carbonio nel a-SiC:H e la composizione della miscela di gas di scarica in G.D. per campioni basati sull'etilene e sul metano. (N.B.: adesso il parametro stechio-metrico x è riferito al carbonio).

È evidente che il silicio-carbonio amorfo ottenuto con l'etilene contiene una percentuale maggiore di carbonio e ciò sembra sia dovuto al modo in cui esso viene incorporato nella matrice di silicio. Contemporaneamente, dal confronto delle gap ottiche che si ottengono per i materiali realizzati con i due tipi di miscele, si nota che usando quella di $\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ si ottengono E_{gopt} più grandi, com'è mostrato in figura 3.9).

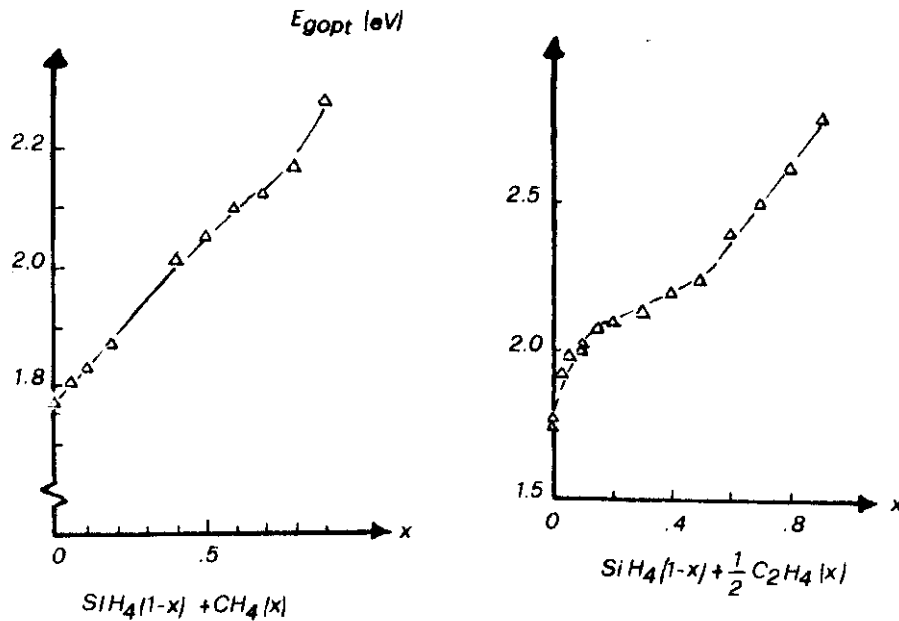


Fig. 3.9)

Per analizzare a fondo il problema dell'incorporamento del carbonio possiamo rifarci ad un interessante studio della struttura del silicio carbonio amorfo portato avanti da un gruppo di ricercatori facenti capo ad Hamakawa dell'Università di Osaka.

Essi propongono un confronto nell'assorbimento infrarosso tra il materiale ottenuto con l'etilene e quello ottenuto con il metano. Nella figura 3.10) si può notare che nel silicio-carbonio basato sull'etilene quasi non esistono legami Si-CH_3 le cui bande d'assorbimento sono invece ben visibili nello spettro di quello basato sul metano.

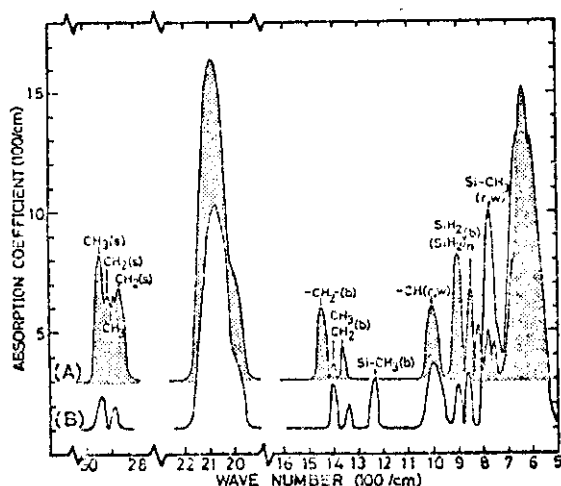


Fig. 3.10) Spettro infrarosso del a-SiC:H basato sull'etilene (A) e sul metano (B).

I picchi del Si-CH₃ (bending) e del Si-CH₃ (rocking e wagging) si situano rispettivamente a 1250 ed a 780 cm⁻¹, come detto nel lavoro di Wieder e coll.^{ri} 5

I picchi d'assorbimento localizzati a 1450, a 2870 ed a 2910 cm⁻¹ corrispondono rispettivamente ai modi vibrazionali associati ai gruppi CH₂ (b) e CH₂ (stretching); questi ultimi sono presenti solamente nel a-SiC:H realizzato con l'etilene. Da ciò Hamakawa deduce che l'incorporamento del carbonio nel silicio amorfo realizzato in quest'ultimo modo avviene tramite gruppi etilici (C₂H₅), mentre si realizza per mezzo di gruppi metilici (CH₃) nel a-SiC:H basato sul metano. In figura 3.11) è mostrato un modello della struttura dei legami chimici nei due casi.

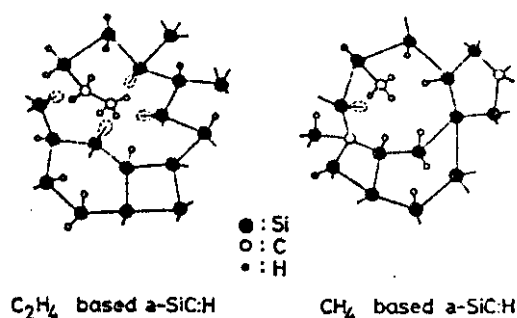


Fig. 3.11) Modello della struttura dei legami chimici nella matrice di silicio-carbonio amorfo idrogenato. (A) a-SiC:H basato sull'etilene; (B) a-SiC:H basato sul metano.

Su quest'ultimo tipo di materiale è interessante notare che se si aumenta il contenuto di metano nella miscela di scarica, la banda d'assorbimento situata a 2000 cm^{-1} tende a ridursi, mentre contemporaneamente cresce la banda a 2090 cm^{-1} , come è mostrato in figura 3.12). Si sa che a 2000 cm^{-1} si situa il modo vibrazionale del Si-H (s) ⁶, ma è anche ben noto che questo tende a spostarsi verso numeri d'onda maggiori⁵ qualora del carbonio si leghi al silicio; tale spostamento è dovuto alla diversa elettronegatività del carbonio rispetto al silicio. Infatti facendo riferimento al lavoro di Lucovsky⁷ sulle frequenze di vibrazione molecolare, sostituendo 1 o 2 primi vicini di carbonio al

posto del silicio $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{Si-Si-H} \\ | \\ \text{Si} \end{array}$; $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C-Si-H} \\ | \\ \text{Si} \end{array}$ si può ricavare proprio un valore attorno 2090 cm^{-1} per il numero d'onda.

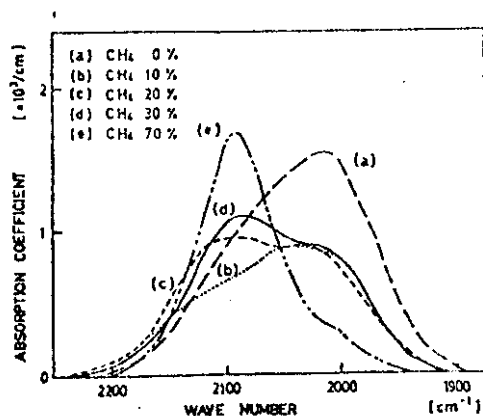


Fig. 3.12) Modo d'assorbimento stretching del film di a-SiC:H depositato a 250°C .

Da ciò si deduce che l'aumento della banda a 2090 cm^{-1} corrisponde proprio ad un aumento del carbonio legato.

In definitiva sulla base di ciò che si è visto, per ottenere una migliore lega di silicio-carbonio in cui venga preservata la struttura tetraedrica si deve usare il metano.

BIBLIOGRAFIA

- 1 D.A. Anderson - W.E. Spear, *Phil. Mag.* **35**, 1 (1977)
- 2 R.S. Sussmann – R. Ogden, *Phil. Mag.* **44(b)**, 137 (1981)
- 3 Y. Tawada - M. Kondo - H. Okamoto - Y. Hamakawa, *Proc. 9th Int. Conf. Am. Liq. Semic., Grenoble* (1981)
- 4 Y. Tawada - E. Tsuge - M. Kondo - H. Okamoto - Y. Hamakawa, *J. Appl. Phys.* **53(7)**, (1982)
- 5 H. Wieder - M. Cardona - C.R. Guerrieri, *Phys. Status Sol. B* **92**, 99 (1979)
- 6 M.H. Brodsky - M. Cardona - J.J. Cuomo, *Phys. Rev. B* **16**, 3556 (1977)
- 7 G. Lucovsky, *Solid State Comm.* **29**, 571 (1979)
- 8 E.A. Davis – N.F. Mott, *Phil. Mag.* **22**, 913 (1970)

CAPITOLO IV

“PROFILO DELLA BARRIERA DI SCHOTTKY”

4.1 INTRODUZIONE

L'esperienza sin qui acquisita nel campo dei dispositivi rettificanti realizzati tramite contatti metallici su semiconduttori porta ad adottare la teoria di Schottky (1939) secondo la quale il potenziale di barriera è determinato da una carica spaziale uniforme dovuta ad impurezze ionizzate. Per tale motivo si è soliti chiamare tali dispositivi come "diodi di Schottky".

Definiamo la "funzione lavoro" come l'energia necessaria rimuovere un elettrone dal livello di Fermi e portarlo al livello di vuoto, il limite dello spazio libero.

Si consideri allora un diodo di Schottky il cui semiconduttore sia drogato n, cioè avente impurezze poco profonde di tipo donore; la barriera di potenziale, che indicheremo con V_{do} , ed il relativo incurvamento delle bande, causati dalla differenza delle funzioni lavoro del semiconduttore e del metallo, creano una regione in cui non vi sono elettroni di conduzione, come accade in una giunzione p-n, chiamata appunto "regione di svuotamento" o "regione di carica spaziale" o semplicemente "regione di barriera", che indicheremo con W .

La barriera che invece si ha guardando il semiconduttore dal metallo, che indicheremo con ϕ_b per gli elettroni e ϕ_h per le lacune, nasce dalla differenza tra la funzione lavoro del metallo ϕ_M e l'affinità elettronica χ_s del semiconduttore:

$$\phi_b = \phi_M - \chi_s \quad ; \quad \phi_h = \chi_s + E_g - \phi_M$$

dove per "affinità elettronica" s'intende l'energia necessaria per togliere un elettrone dalla base della banda di conduzione e portarlo al livello di vuoto.

In pratica però si nota spesso che ϕ_b è quasi indipendente dalla funzione lavoro del metallo e ciò viene spiegato da Bardeen (1947) in termini di esistenza di stati di superficie del semiconduttore causati dalla interruzione dei legami, come pure da contaminazioni.

Come ciò avvenga si può capire considerando un dispositivo a barriera di Schottky con le bande schematizzate in figura 4.1), con la realistica presenza di un sottile (10 - 20 Å) strato di ossido e supponendo di avere stati di superficie. La quantità $q\phi_o$ indica "il livello di neutralità" alla superficie, cioè il limite energetico fino al quale risultano pieni gli stati di superficie quando essa è elettricamente neutra.

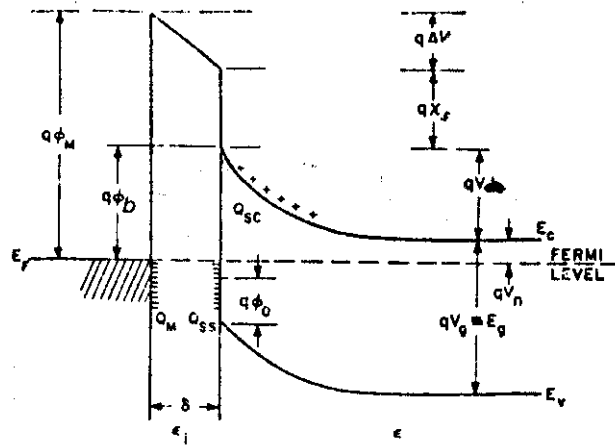


Fig. 4.1) Schema a bande di una giunzione metallo-semiconduttore drogato n. I simboli vengono specificati nel testo.

Assumiamo che la funzione di distribuzione di Fermi sia a gradino e che la densità di stati di superficie D_s sia costante tra ϕ_0 ed il livello di Fermi. Allora la densità di carica alla superficie sarà data da:

$$Q_{ss} = -q D_s (E_g - q\phi_b - q\phi_0),$$

La carica spaziale che si forma nella zona di svuotamento del semiconduttore sarà:

$$Q_{sc} = q N_B W, \text{ se } N_B \text{ è la densità delle impurezze donori in questo caso.}$$

Ora, adottando per ampiezza di zona di svuotamento l'espressione che sarà giustificata oltre:

$$W = \left[\frac{2\varepsilon}{qN_B} \left(V_{do} - \frac{KT}{q} \right) \right]^{1/2}, \text{ dove } \varepsilon \text{ è la permittività del semiconduttore,}$$

$$Q_{sc} = \left[2qN_B\varepsilon \left(V_{do} - \frac{KT}{q} \right) \right]^{1/2};$$

essendo poi l'altezza della barriera interna uguale a:

$$V_{do} = \phi_0 - V_n \quad (V_n = E_c - E_f):$$

$$4.1) \quad Q_{sc} = \left[2\varepsilon qN_B \left(\phi_b - V_n - \frac{KT}{q} \right) \right]^{1/2}.$$

Sommando Q_{ss} e Q_{sc} si ha la carica totale nel semiconduttore, che dovrà essere uguale ed opposta a quella creatasi sul metallo:

4.2) $Q_M = -(Q_{ss} + Q_{sc})$, per cui si può risalire alla caduta di potenziale ΔV sul piccolo strato di ossido all'interfaccia tramite il teorema di Gauss:

4.2) $\frac{\Delta V}{\delta} = -\frac{Q_M}{\varepsilon_i}$, con ε_i uguale alla permittività dell'ossido d'interfaccia e δ il suo spessore.

D'altronde dalla figura 4.1) si vede che:

$$4.3) \quad q \Delta V = q\phi_M - q(\phi_b + \chi).$$

Combinando adesso le equazioni 4.1), 4.2), 4.3) e 4.4) si ottiene l'espressione:

4.5)

$$q\phi_b = q \left[c_2(\phi_M - \chi) + (1 - c_2) \left(\frac{E_g}{q} - \phi_0 \right) - \Delta \phi \right] + \left\{ \frac{c_2^2 c_1}{2} - c_2^{3/2} \left[\frac{c_1(\phi_M - \chi) + (1 - c_2) \left(\frac{E_g}{q} - \phi_0 \right) c_1}{c_2} \right]^{1/2} \right. \\ \left. \frac{c_1}{c_2} \left(V_n + \frac{KT}{q} \right) + \frac{c_2 c_1^2}{4} \right\}$$

dove si è posto:

$$c_1 = \frac{2q\varepsilon N_B \delta^2}{\varepsilon_i^2} \quad \text{e} \quad c_2 = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_i + q^2 \delta D_s}.$$

Per $\varepsilon \approx 10\varepsilon_0$; $\varepsilon_i = \varepsilon_0$ (data la sottigliezza dello strato d'ossido); $N_B < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, si ha $c_1 \cong 10$ mV, per cui il termine tra parentesi graffe risulta inferiore al primo termine e si può quindi trascurare e scrivere:

$$4.6) \quad q\phi_b = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_i + q^2 \delta D_s} q(\phi_M - \chi) + \left(1 - \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_i + q^2 \delta D_s} \right) (E_g - q\phi_0).$$

Se la densità degli stati di superficie $D_s \rightarrow \infty$, allora:

$$4.7) \quad q\phi_b \Rightarrow (E_g - q\phi_0), \quad \text{cioè la barriera tende ad un valore in cui non compare } \phi_M, \text{ ma}$$

si ha una dipendenza diretta dalla gap del semiconduttore; mentre se $D_s \rightarrow 0$:

$$4.8) \quad q\phi_b \Rightarrow q(\phi_M - \chi), \quad \text{che è l'espressione relativa proprio al caso ideale.}$$

4.2 ANDAMENTO DEL POTENZIALE NELLE BARRIERE DI SCHOTTKY

Per affrontare una teoria del trasporto nei dispositivi a giunzione metallo-semiconduttore è necessario studiare l'andamento del campo elettrico e del potenziale in tali diodi.

Per una semplice giunzione a gradino unilaterale l'equazione di Poisson, unidimensionale per semplicità, con densità di carica $\rho = qN_B$ per $x < W$ e $\rho \equiv 0$ per $x > W$ (N_B è la concentrazione delle impurezze ionizzate, che supporremo di tipo donore), diviene:

$$4.9) \quad -\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} = \frac{\partial E(x)}{\partial x} = \frac{\rho(x)}{\epsilon} = q \frac{p(x) - n(x) + N_B^+(x)}{\epsilon}$$

dove $p(x)$ ed $n(x)$ sono le concentrazioni di lacune e di elettroni rispettivamente, nella generica posizione x .

Per una giunzione metallo-semiconduttore drogato n, con l'origine delle coordinate nel punto di contatto dei due materiali [vedi fig. 4.2)], usufruendo dell' "approssimazione della zona di svuotamento" ($p - n \equiv 0$ per $0 < x < W$), si scriverà allora che:

$$4.10) \quad \frac{\partial E(x)}{\partial x} = \frac{q}{\epsilon} N_B^+(x).$$

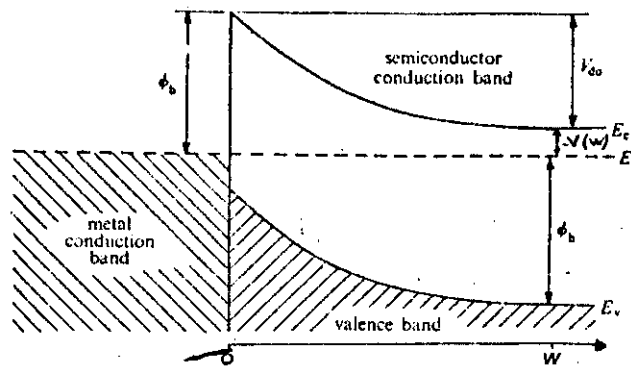


Fig. 4.2) Barriera di Schottky tra un metallo ed un semiconduttore di tipo n in assenza di polarizzazione.

Per ottenere poi l'andamento del campo elettrico in funzione della profondità x , basta integrare la 4.10) tra W e x , cioè nella zona di carica spaziale. Supporremo per semplicità che

$N_B^+ = N_B = \text{cost}$; risulterà allora che per $0 < x < W$:

$$4.11) \quad E(x) = q \frac{N_B}{\varepsilon} (x - W) \quad , \text{ che integrata nuovamente porta all'andamento del potenziale}$$

riferito al livello di Fermi del metallo:

$$4.12) \quad V(x) = q \frac{N_B}{\varepsilon} \left(Wx - \frac{x^2}{2} \right) - \phi_b \quad , \text{ avendo trascurato l'effetto della forza immagine.}$$

Dalla 4.12) è possibile infine ricavare la barriera di potenziale interna V_{do} , essendo $V_{do} = \phi_b + V(W)$:

$$4.13) \quad V_{do} = q \frac{N_B W^2}{2\varepsilon} \quad ; \text{ continuando si può risalire all'ampiezza della zona di svuotamento:}$$

$$4.14) \quad W = \left| \frac{2\varepsilon}{qN_B} \left(V_{do} - V - \frac{KT}{q} \right) \right|^{1/2} .$$

Nella 4.14) compare anche il termine di potenziale V dell'eventuale polarizzazione (> 0 per la diretta e < 0 per l'inversa) ed il contributo al campo elettrico dovuto ai portatori mobili (KT/q).

Tutto questo comunque è valido per semiconduttori cristallini.

Se si prende in considerazione il silicio amorfo, la struttura del discorso è alquanto diversa.

Esistono vari studi e modelli teorici sull'argomento, dei quali uno dei più interessanti è quello di Shur-Cubatyi-Madan¹.

Seguendo questo, possiamo pensare di approssimare la densità di stati nella gap proibita del silicio amorfo al seguente modo:

$$4.15) \quad g(E) = g_{\min} \cosh \left(\frac{E}{E_{ch}} \right) \quad , \text{ nel quale l'energia } E \text{ è misurata partendo dal centro della}$$

gap, dove $g = g_{\min}$, E_{ch} è un'energia caratteristica che assieme a g_{\min} tiene conto della bontà o meno del materiale. Valori tipici sono: $E_{ch} = 10^{-1} \text{eV}$, $g_{\min} = 10^{16} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-3}$.

Questo tipo di approssimazione risulta essere molto vicina alle condizioni reali, come si può vedere dal confronto fatto in figura 4.3).

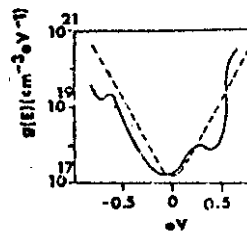


Fig.4.3) Confronto tra l'espressione analitica di $g(E)$ e l'effettiva densità di stati misurata da W. Spear e P.G. Le Comber².

Esplicitando la 4.15) in termini di esponenziali:

$$g(E) = \frac{g_{\min}}{2} \left(\exp\left(-\frac{E}{E_{ch}}\right) + \exp\left(\frac{E}{E_{ch}}\right) \right) ;$$

gli stati localizzati di tipo accettore saranno descritti dal primo termine, che chiameremo g_p , mentre quelli di tipo donore dal secondo termine g_n , cioè:

$$4.16) \quad g(E) = \frac{g_{\min}}{2} (g_p(E) + g_n(E)) .$$

Visti i valori che assume E_{ch} (100 meV sono “molto” maggiori di KT a temperatura ambiente), si commette un errore trascurabile se si approssima la funzione di Fermi con un gradino. In queste condizioni la densità di carica dovuta agli stati di tipo donore e di tipo accettore saranno date rispettivamente da:

$$4.17) \quad p^+ = \int_{E_f}^{E_{g/2}} g_n(E) dE = \frac{E_{ch} g_{\min}}{2} \left(\exp\left(\frac{X_g}{2}\right) - \exp(X_f) \right)$$

$$4.18) \quad n^- = \int_{-E_{g/2}}^{E_f} g_p(E) dE = \frac{E_{ch} g_{\min}}{2} \left(\exp\left(\frac{X_g}{2}\right) - \exp(-X_f) \right)$$

dove $X_g = \frac{E_g}{E_{ch}}$ ed E_g è la gap di energia proibita, mentre X_f è lo spostamento del livello di Fermi

dalla sua posizione nel caso intrinseco: $X_f = \frac{E_f - E_{f0}}{E_{ch}}$; qui E_{f0} corrisponde allo zero dell'energia.

Supponendo che il contributo delle cariche libere sia trascurabile, la densità di carica netta discenderà dalle 4.17) e 4.18):

$$4.19) \quad p^+ - n^- = -g_{\min} E_{ch} \sinh X_f .$$

Per la neutralità di carica, allorquando si droghi il materiale con una concentrazione di donori N_D e assumendo anche che a temperatura ambiente $N_D \cong N_D^+$:

$$4.20) \quad p^+ - n^- + N_D = 0 , \text{ perciò il relativo spostamento del livello di Fermi:}$$

$$4.21) \quad X_f = \sinh^{-1} \left(\frac{N_D}{E_{ch} g_{\min}} \right) = \sinh^{-1}(\eta) ,$$

avendo indicato con:

$$4.22) \quad \eta = \frac{N_D}{E_{ch} g_{\min}} \quad \text{la densità di drogaggio adimensionale.}$$

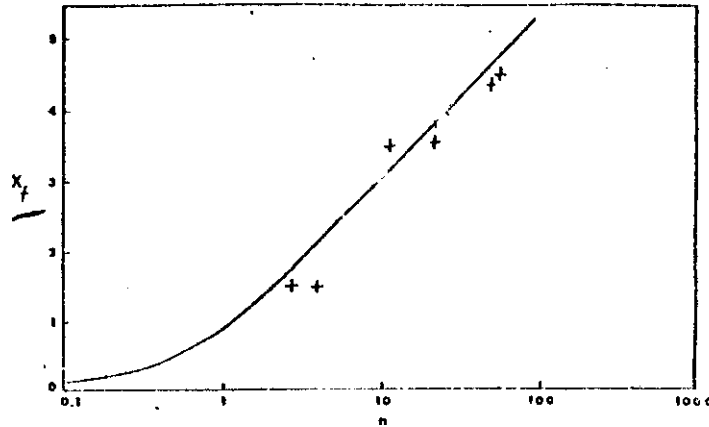


Fig.4.4) Livello di Fermi adimensionale X_f in funzione della densità di drogaggio adimensionale. I dati sono quelli di Spear a coll.¹².

In figura 4.4) si vede proprio l'andamento della 4.21) a confronto con i dati sperimentali di Spear. Come si vede dalle 4.21) e 4.22) , per avere un consistente drogaggio, si deve minimizzare la densità di stati nella gap, il che vuol dire che è più facile drogare un materiale buono di uno cattivo. Questo va a confermare quanto detto a proposito del drogaggio negli amorfici nel capitolo I.

Come al solito, per calcolare l'andamento del potenziale di una barriera, si deve partire dalla equazione di Poisson:

$$4.23) \quad \frac{1}{q} \frac{\partial^2 E_c}{\partial z^2} = \rho(E_c) / \epsilon_0 \epsilon \quad , \quad \text{dove } E_c \text{ è l'energia del minimo della banda di}$$

conduzione, z è la coordinata spaziale avente origine nel punto in cui $E_0 - E_{cb} = (3/2)KT$, E_{cb} è la posizione in energia della banda di conduzione lontano dalla barriera, ϵ è la permittività relativa del nostro materiale e $\rho(E_c)$ è la densità di carica spaziale. Nel nostro caso usando la 4.19):

$$4.24) \quad \rho(E_c) = qN_D + q(p_+ - n_-) = qN_D - qg_{min} E_{ch} \sinh(X_f - X_c)$$

avendo indicato con $X_c(z) = \frac{E_c(z) - E_{cb}}{E_{ch}}$.

Facendo ancora la sostituzione $f = \frac{1}{q} \frac{\partial E_c}{\partial z}$ ed usufruendo della condizione al contorno $f=0$, cioè che il campo elettrico sia nullo quando $E_c(z) = E_{cb} = 0$, si può integrare la 4.23) nell'energia per ottenere:

$$4.25) \quad f = \left(\frac{2}{\epsilon_0 \epsilon q} \int_0^{E_c} \rho(E'_c) dE'_c \right)^{1/2} ; \quad \text{esplicitando poi questa in termini della}$$

coordinata z ed integrandola in energia:

$$4.26) \quad z(E_c) = \int_{E_T}^{E_c} \frac{(\varepsilon_0 \varepsilon / 2q)^{1/2} dE_c'}{\left(\int_0^{E_c'} \rho(E_c'') dE_c'' \right)} .$$

Aver preso come estremo inferiore $E_T = E_{cb} + 3/2 KT$ significa semplicemente aver alzato il limite inferiore d'integrazione, questo perché con $E_T = 0$ la barriera si estenderebbe all'infinito in un materiale intrinseco, come si vedrà in seguito nella 4.30).

Dalla 4.24) si ha che:

$$4.27) \quad \int_0^{E_c} \rho(E') dE' = qN_D E_c + qg_{\min} E_{ch}^2 (\cosh(X_f - X_c) - \cosh(X_f)) .$$

Usando ora una coordinata adimensionale $Y = \frac{z}{z_0}$, dove:

$$4.28) \quad z_0 = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{q^2 g_{\min}} \right)^{1/2} \quad \text{è una lunghezza di normalizzazione analoga alla lunghezza di}$$

Debye; sostituendo la 4.27) nella 4.26) si ottiene che:

$$4.29) \quad Y = (1/2)^{1/2} \int_{X_T}^{X_c} \frac{dX_c'}{\left(\eta X_c' + \cosh(X_f - X_c') - \cosh(X_f) \right)^{1/2}}$$

dove al solito $X_T = \frac{E_T}{E_{ch}}$ è adimensionale.

Per un materiale intrinseco $\eta = 0$ per cui la 4.29) diviene:

$$4.30) \quad Y = 1/2 \int_{X_T}^{X_c} \frac{dX_c'}{\left(\frac{1}{2} (\cosh(X_c') - 1) \right)^{1/2}} = \ln \left(\tanh \left(\frac{X_c}{4} \right) \right) - \ln \left(\tanh \left(\frac{X_T}{4} \right) \right)$$

che dà l'andamento del minimo della banda di conduzione al variare della distanza dalla barriera.

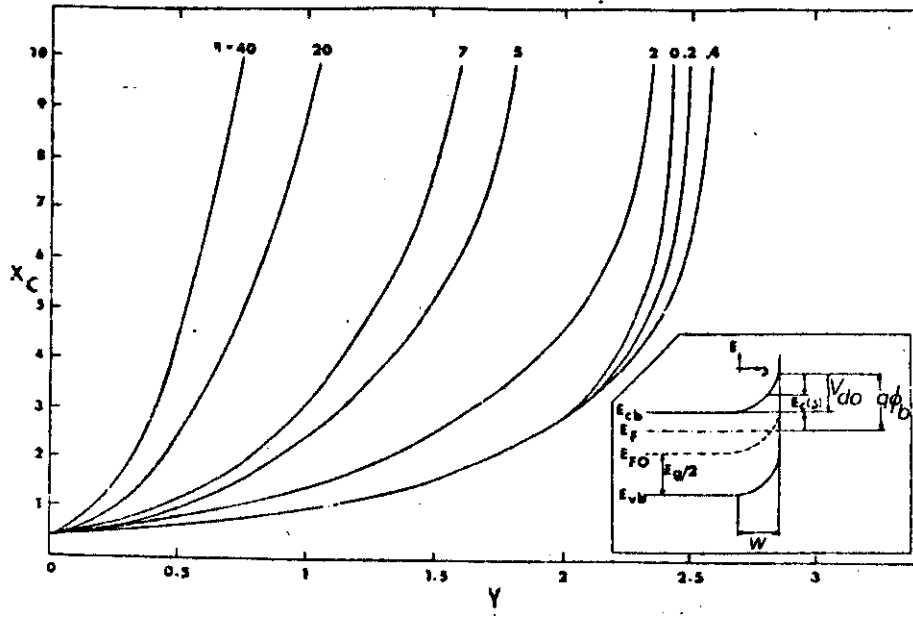


Fig. 4.5) Profilo della barriera di Schottky adimensionale. η è la densità adimensionale di drogaggio. L'inserto mostra il profilo qualitativo della barriera di Schottky. L'estensione della barriera è al solito espressa da W .

In figura 4.5) è mostrato tale andamento, insieme ad uno schema a bande del dispositivo a barriera di Schottky.

La larghezza della barriera $W = z_0 Y_b$ si può ricavare dall'equazione 4.30) sostituendo, al posto di

$$X_c, X_b = q \frac{V_{d0}}{E_{ch}} = \frac{\phi_b - (E_{cb} - E_f)}{E_{ch}}.$$

L'equazione 4.30) può essere anche scritta in termini di X_c a primo membro:

$$4.31) \quad \tanh \frac{X_c}{4} = \left(\tanh \frac{X_T}{4} \right) \exp(Y), \quad \text{che si può approssimare con un andamento tipo:}$$

4.32) $X_c = \text{cost} \exp(Y)$ nel solo caso in cui $X_c \ll 4$, cioè $E_c - E_{cb} \ll 4E_{ch} \cong 400 \text{ meV}$ nel caso del a-Si:H, come calcolato da Shur.

Questo iniziale andamento di tipo esponenziale può essere notato nella stessa figura 4.5) per $X \ll 4$.

BIBLIOGRAFIA

Generale: S.M. Sze, "Fisica dei Dispositivi a Semiconduttore", Tamburini editore, cap. VIII, 3 (1973)

1 M. Shur - W. Czubyj - A. Madan, Sol. En. Mat. **2**, 349 (1980)

2 W. Spear - P.G. Le Comber, Phil. Mag. **33**(6), 935 (1976)

CAPITOLO V

“TRASPORTO NEI DISPOSITIVI A BARRIERA DI SCHOTTKY”

5.1 TEORIE TERMOIONICA E DIFFUSIVA

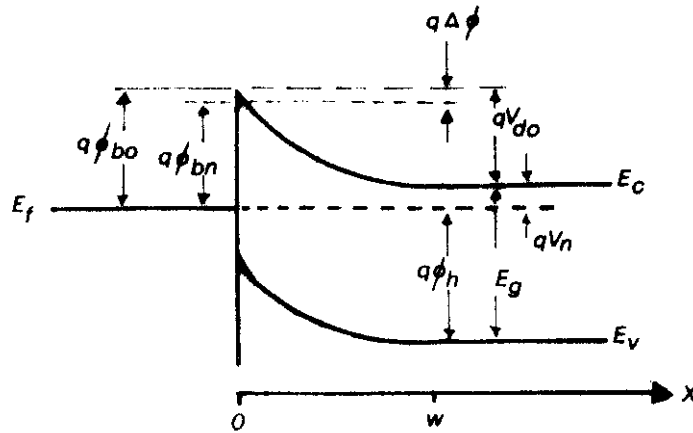


Fig. 5.1) Schema a bande di una barriera di Schottky.

- ϕ_h : barriera di potenziale per le lacune;
- ϕ_{bn} : barriera di potenziale per gli elettroni dal M al S;
- ϕ_{bo} : valore asintotico di ϕ_{bn} a campo elettrico nullo;
- V_{do} : barriera di potenziale per gli elettroni dal S al M;
- $\Delta\phi$: abbassamento della barriera per la forza immagine;
- χ : affinità elettronica del semiconduttore.

Nei dispositivi a barriera di Schottky, a differenza di quanto accade in quelli a giunzione p-n, il meccanismo di trasporto della corrente è dominato dai portatori maggioritari.

Ci sono vari modi di descrivere tale meccanismo, due dei quali verranno esaminati qui:

- la teoria della emissione termoionica dovuta a H.A. Bethe¹ e
- la teoria della diffusione isoterma di Schottky².

La teoria di Bethe, facendo riferimento al modello unidimensionale di figura 5.1), assume che $q\phi_{bn} \gg KT$, mentre nello strato di svuotamento W trascura le collisioni elettroniche.

Dalla teoria della emissione termoionica si ricava immediatamente la corrente che va dal semiconduttore al metallo:

$$5.1) \quad J_{S \rightarrow M} = \frac{qn(m^*)^{3/2}}{(2KT\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \int_{-\infty}^{+\infty} v_x \exp\left(\frac{-m^*(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2KT}\right) dv_x =$$

$$qn \left(\frac{KT}{2\pi m^*}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-m^*(v_{ox})^2}{2KT}\right)$$

dove m^* è la massa efficace degli elettroni e v_{ox} è la minima velocità necessaria a superare la barriera; essa è facilmente calcolabile dal bilancio energetico:

$$5.2) \quad \frac{1}{2} m^* v_{ox}^2 = q(v_{do} - v)$$

$v > 0$ per pol. diretta;

$v < 0$ “ “ inversa.

La concentrazione dei portatori maggioritari n in condizioni di equilibrio si ricava tramite la statistica di Boltzmann:

$$5.3) \quad n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{KT}\right), \text{ con } N_c = 2\left(\frac{2\pi m^* KT}{h^2}\right)^{3/2}.$$

Teniamo presente adesso che:

$$5.4) \quad qV_{do} = q\phi_{bn} + q\Delta_f - qV_n, \text{ dove:}$$

$$5.5) \quad qV_n = E_c - E_f.$$

Sostituendo le due equazioni 5.2) e 5.3) nella 5.1), si ottiene che:

$$J_{S \rightarrow M} = \frac{4\pi m^* K^2}{h^3} T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{bn} + q\Delta_f}{KT}\right) \exp\left(\frac{qV}{KT}\right),$$

ma trascurando l'effetto della carica immagine e ponendo: $A^* = \frac{4\pi qm^* K^2}{h^3}$, che coincide con la costante di Richardson per l'emissione termoionica nel vuoto quando si considerino elettroni liberi ($m^* = m_e$), si ha:

$$5.6) \quad J_{S \rightarrow M} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{bn}}{KT}\right) \exp\left(\frac{qV}{KT}\right).$$

Per ottenere la densità di corrente nella direzione opposta basta notare che l'altezza della barriera per gli elettroni dal metallo al semiconduttore nel caso ideale è indipendente dalla tensione applicata, ragion per cui, dovendo essere uguale a quella che fluisce dal semiconduttore al metallo in condizioni di equilibrio termico, vale a dire con $V = 0$, discende che:

$$5.7) \quad J_{M \rightarrow S} = -A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{bn}}{KT}\right).$$

Per arrivare alla densità totale di corrente basta sommare le due 5.6) e 5.7):

$$5.8) \quad J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{bn}}{KT}\right) \left(\exp\left(\frac{eV}{KT}\right) - 1\right) = J_{ST} \left(\exp\left(\frac{eV}{KT}\right) - 1\right)$$

avendo posto:

$$J_{ST} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{bn}}{KT}\right) : \text{“densità di corrente di saturazione inversa termoionica”}.$$

Come si vede, l'andamento in funzione della tensione è lo stesso della giunzione p-n.

La teoria di Schottky della diffusione si basa sulle assunzioni che l'altezza della barriera ϕ_{bn} sia molto maggiore di KT , che la densità dei portatori ad $x = 0$ e $x = W$ sia quella che si ha all'equilibrio e quindi non sia alterata dalla corrente, che infine il semiconduttore non sia tanto drogato da risultare degenere.

Partendo quindi dall' "equazione della densità di corrente" sempre unidimensionale per semplicità e riferendosi sempre alla corrente dei portatori maggioritari, che nel nostro caso sono gli elettroni:

$$5.9) \quad J_{xn} = J = q \left(\mu_n n(x) E + D_n \frac{\partial n(x)}{\partial x} \right) = q D_n \left(- \frac{q}{KT} n(x) \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial x} \right), \text{ dove}$$

$D_n = \frac{KT}{q} \mu_n$ è la "costante di diffusione" o "costante di Einstein" e μ_n è la mobilità degli elettroni.

Noi comunque sappiamo che in condizioni di regime la densità di corrente nella zona di svuotamento non dipende dalla posizione x , per cui, usando come fattore integrante $\exp\left(-\frac{q\psi(x)}{KT}\right)$,

si può integrare la 5.9) al seguente modo:

$$\begin{aligned} J \int_0^W \exp\left(-q \frac{\psi(x)}{KT}\right) dx &= q D_n \int_0^W \left(-q/KT n(x) \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} + \frac{\partial n(x)}{\partial x} \right) \exp\left(-\frac{q\psi(x)}{KT}\right) dx = \\ q D_n \int_0^W \left(n(x) \frac{\partial}{\partial x} \exp\left(-q \frac{\psi(x)}{KT}\right) \right) &= q D_n \left(n(x) \exp\left(-q \frac{\psi(x)}{KT}\right) \right) \Big|_0^W \end{aligned}$$

da ciò:

$$5.10) \quad J = \frac{q D_n \left(n(W) \exp\left(-q \frac{\psi(W)}{KT}\right) - n(0) \exp\left(-q \frac{\psi(0)}{KT}\right) \right)}{\int_0^W \exp\left(-q \frac{\psi(x)}{KT}\right) dx}.$$

Adesso facendo uso della condizioni al contorno:

$$n(0) = N_c \exp\left(-\frac{E_c(0) - E_f}{KT}\right) = N_c \exp\left(-q \frac{\phi_{bn}}{KT}\right)$$

$$n(W) = N_c \exp\left(-\frac{E_c(W) + E_f}{KT}\right) = N_c \exp\left(-q \frac{V_n}{KT}\right)$$

$$q\psi(0) = -q \phi_{bn}$$

$$q\psi(W) = -qV_n - qV$$

si ottiene per la 5.10):

$$5.11) \quad J = qD_n \left(N_c \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - N_c \right) \left/ \left[\int_0^W \exp\left(-q\frac{\psi(x)}{KT}\right) dx \right] \right.$$

Noi conosciamo già l'andamento del potenziale $\psi(x)$ nelle barriere di Schottky, per cui possiamo cercare una soluzione della 5.11) nel più semplice caso cristallino:

$$J = qN_c D_n \left(\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right) \left/ \left(\int_0^W \exp\left(\frac{q^2 N_D}{\varepsilon KT} \left(\frac{x^2}{2} - Wx \right)\right) \exp\left(\frac{q\phi_{bn}}{KT}\right) dx \right) \right. =$$

$$qN_c D_n \left(\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right) \exp\left(-\frac{q\phi_{bn}}{KT}\right) \left/ \left(\exp\left(-\frac{q^2 N_D W^2}{2KT}\right) \cdot \int_0^W \exp\left(\frac{q^2(x-W)^2 N_D}{2KT\varepsilon}\right) dx \right) \right.$$

Se ci ricordiamo adesso l'espressione della lunghezza di svuotamento W in termini di V e V_{do} , possiamo sostituirla a denominatore, dopodiché una soluzione approssimata è:

$$5.12) \quad J \cong \frac{q^2 D_n N_c}{KT} \left(\frac{q(V_{do} - V)2N_D}{\varepsilon} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{q\phi_{bn}}{KT}\right) \cdot$$

$$\left(\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right) \left/ \left(1 - \exp\left(-\frac{2q(V_{do} - V)}{KT}\right) \right) \right.$$

Una delle ipotesi adottate nella trattazione della teoria di Schottky è che qV_{do} sia molto maggiore di KT , per cui al denominatore della 5.12) può essere trascurato l'esponenziale rispetto ad 1, per giungere così a:

$$5.13) \quad J = J_{SD} \left(\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right)$$

$$\text{dove } J_{SD} = \frac{q^2 D_n N_c}{KT} \left(q \frac{(V_{do} - V)2N_D}{\varepsilon} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{q\phi_{bn}}{KT}\right) \text{ è la "densità di corrente di}$$

saturazione inversa di diffusione".

Si nota che anche la 5.13) è la solita equazione J - V del dispositivo rettificante ed è simile alla 5.8), con la differenza però che J_{SD} varia con la tensione e la J_{ST} è anche più sensibile di questa alla temperatura.

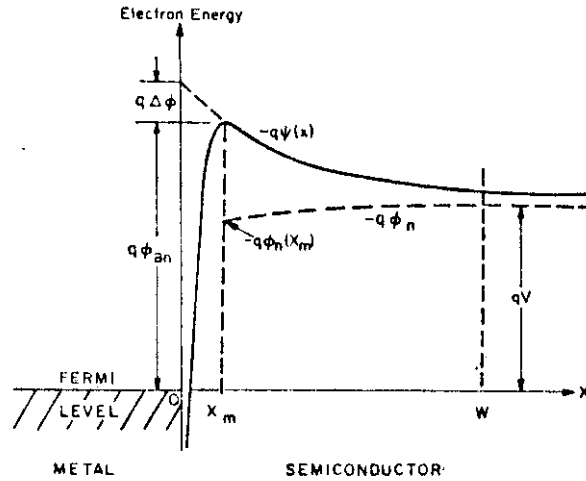
5.2 TEORIE DI EMISSIONE TERMOIONICA E DIFFUSIONE COMBinate⁴

Fig. 5.2) Energia potenziale elettronica ($q\psi$) in funzione della distanza dalla giunzione metallo-semiconduttore.

Se si analizza l'andamento del potenziale tra $x = 0$ ed $x = W$, come è schematizzato in figura 5.2), si può costruire una teoria del trasporto che combini i due fenomeni dell'emissione termoionica e della diffusione precedentemente discusse, basandosi sui possibili stati energetici in cui si può trovare il portatore, nel nostro caso l'elettrone.

Dalla figura è messo in risalto l'effetto dovuto alla carica immagine sul potenziale dell'elettrone a mano a mano che si avvicina al metallo.

Introducendo il "quasi-livello di Fermi" ($-q\phi_n$) l'espressione della densità degli elettroni nel generico punto x sarà:

$$5.14) \quad n(x) = N \exp(-q(\phi_n(x) - \psi(x))/KT) .$$

Di conseguenza anche per la densità di corrente degli elettroni si parlerà di quasi-livello di Fermi.

Se μ_n è la mobilità elettronica:

$$5.15) \quad J = -q\mu_n n \frac{d\phi_n}{dx} .$$

Questo modo di ragionare è possibile però solo nella zona in cui l'energia potenziale non varia troppo rapidamente entro il libero cammino medio degli elettroni, cioè solo per $x > x_m$ del nostro schema, altrimenti non possiamo usare nemmeno il quasi-livello di Fermi.

Per continuare però il nostro studio possiamo schematizzare il tratto tra $x = 0$ e $x = x_m$ con una zona di ricombinazione per gli elettroni e descrivere il flusso di cariche ad $x = x_m$ con una velocità di ricombinazione efficace “ v_R ”, cosicché:

$J = q(n(x_m) - n_0)v_R$, dove n_0 è la concentrazione elettronica di quasi equilibrio, quella che si avrebbe se fosse possibile raggiungere le condizioni di equilibrio senza alterare l'altezza o la posizione del massimo dell'energia potenziale; riferendoci alla equazione 5.14) allora:

$$n_0 = N_c \exp\left(-\frac{q\phi_{bn}}{KT}\right), \text{ come pure:}$$

$$n(x_m) = N_c \exp\left(-q\frac{\phi_n(x_m) - \psi(x_m)}{KT}\right) = N_c \exp\left(-\frac{q\phi_n + q\phi_{bn}}{KT}\right)$$

$$5.16) \quad J = qN_c v_R \exp\left(-\frac{q\phi_{bn}}{KT}\right) \left(\exp\left(-q\frac{\phi_n(x_m)}{KT}\right) - 1 \right);$$

d'altronde l'espressione dell' $\exp(-q\phi_n(x_m)/KT)$ è ricavabile dalle 5.14) e 5.15):

$$-\frac{J}{q\mu_n \frac{d\phi_n}{dx}} = N_c \exp\left(-q\frac{\phi_n(x) - \psi(x)}{KT}\right);$$

$$\left(-\frac{J}{q\mu_n N_c}\right) \exp\left(-q\frac{\psi(x)}{KT}\right) = \frac{d\phi_n(x)}{dx} \exp\left(-\frac{q\phi_n(x)}{KT}\right).$$

Integrando adesso tra gli estremi discussi sopra (x_m e W), ricordando che J è indipendente dalla posizione:

$$-\frac{J}{q\mu_n N_c} \int_{x_m}^W \exp(-q\psi(x)/KT) dx = \int_{x_m}^W \frac{d\phi_n}{dx} \exp(-q\phi_n(x)/KT) dx;$$

$$-\frac{KT}{q} \int_{x_m}^W \frac{d}{dx} \exp(-q\phi_n(x)/KT) dx = \frac{-J}{q\mu_n N_c} \int_{x_m}^W \exp(-q\psi(x)/KT) dx.$$

Adesso però $\phi_n(W) = -V$ da come si è scelto il riferimento, per cui:

$$5.17) \quad \exp(-q\phi_n(x_m)/KT) = \exp(qV/KT) - \frac{J}{\mu_n N_c KT} \int_{x_m}^W \exp(-q\psi(x)/KT) dx.$$

L'equazione 5.16) può essere esplicitata in:

$$J = qN_c v_R \exp(-q\phi_{bn}/KT) \left(\exp(qv/KT) - \frac{J}{\mu_n N_c KT} \int_{x_m}^W \exp\left(-\frac{q\psi(x)}{KT}\right) dx - 1 \right) =$$

$$qN_c v_R \exp\left(-\frac{q\phi_{bn}}{KT}\right) \left(\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right) - qv_R \frac{J}{(\mu_n KT)} \int_{x_m}^W \exp\left(-q\frac{\psi(x) + \phi_{bn}}{KT}\right) dx;$$

$$J \left(1 + \frac{qv_R}{\mu_n KT} \right) \int_{x_m}^W \exp \left(-q \frac{\psi(x) + \phi_{bn}}{KT} \right) dx = qN_c v_R \exp \left(-\frac{q\phi_{bn}}{KT} \right) \cdot (\exp(qV/KT) - 1) ;$$

$$5.18) \quad J = \frac{qN_c v_R \exp(-q\phi_{bn}/KT) (\exp(qV/KT) - 1)}{1 - v_R/v_D}$$

avendo indicato con:

$$v_D = \frac{KT\mu_n}{q \int_{x_m}^W \exp \left(-q \frac{\psi(x) + \phi_{bn}}{KT} \right) dx}$$

la velocità di diffusione efficace degli elettroni tra W ed

x_m , ricordando che $\mu_n = \frac{qD_n}{KT}$.

Tornando un attimo alla velocità di ricombinazione, è facile notare che nel caso che nessun elettrone ritorni dal metallo salvo quelli associati alla densità di corrente qn_0v_R vista prima, il semiconduttore è un emettitore termoionico e nel caso di distribuzione elettronica maxwelliana

risulta che: $v_R = \frac{A^*T^2}{qN_c}$, dove A^* è la famosa costante di Richardson efficace.

Dalla 5.18) si vede che se $v_D \gg v_R$, prevale il processo di emissione termoionica, se viceversa $v_R \gg v_D$ prevale il processo di diffusione.

La differenza tra la teoria dell'emissione termoionica e quella della diffusione può essere compresa, da un punto di vista qualitativo, dal diverso comportamento del quasi-livello di Fermi all'interfaccia tra semiconduttore e metallo:

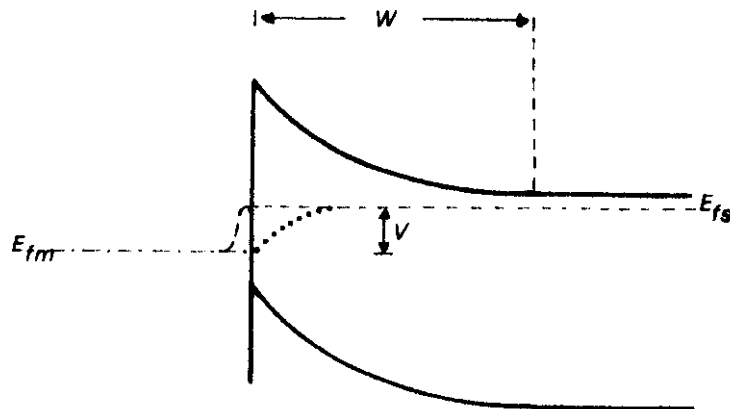


Fig. 5.3) Andamento del quasi-livello di Fermi all'interfaccia tra semiconduttore e metallo.

..... teoria diffusiva

----- teoria dell'emissione termoionica

Nel caso della teoria diffusiva, assumendo come si è già fatto che la concentrazione degli elettroni nei pressi della interfaccia metallo-semiconduttore non venga influenzata dall'eventuale polarizzazione, avviene che in tale zona il quasi-livello di Fermi si allinea al livello di Fermi del metallo dopo un graduale decadimento nella zona di carica spaziale, come è illustrato in figura 5.3).

Nel caso della teoria della emissione termoionica invece, gli elettroni "caldi" penetrano nel metallo dal semiconduttore perdendo energia per collisione con gli elettroni di conduzione e con il reticolo fino all'equilibrio termico con questo, per cui in tal caso il quasi-livello di Fermi decade sul livello di Fermi del metallo solo quando è penetrato in questo.

Un modo di porre le basi della teoria diffusiva del trasporto è anche quello di assumere che la larghezza W della barriera sia grande rispetto al libero cammino medio dei portatori carichi, in modo tale che essi sperimentino numerosi urti nella zona di barriera; in effetti nei materiali amorfi il libero cammino medio degli elettroni è in genere piuttosto piccolo, per cui queste condizioni sono sempre verificate. Questo porta a concludere che nei dispositivi a barriera di Schottky realizzati con semiconduttori amorfi debba essere applicata la teoria diffusiva piuttosto che la teoria termoionica del trasporto^{5,6}.

5.3) DEVIAZIONE DALLA CARATTERISTICA IDEALE

Abbiamo visto fin ora che l'equazione che lega la corrente alla tensione in un diodo a barriera di Schottky ha la stessa forma di quella di un diodo p-n.

Nel caso ideale si scriverà allora che:

$$5.19) \quad I = I_s (\exp(eV/KT) - 1) .$$

In realtà ci sono molti fenomeni che fanno sì che la reale caratteristica $I-V$ si distacchi dalla 5.19) e che ci riduciamo ad adottare un circuito equivalente del nostro dispositivo come quello di figura 5.4).

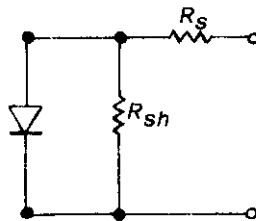


Fig. 5.4) Circuito equivalente di un diodo generico, mostrante le sue caratteristiche "reali". R_s = resistenza serie; R_{sh} = res. di shunt.

Sulla base di questo allora la reale caratteristica $I-V$ si scriverà:

$$5.20) \quad I = I_s \exp\left(\frac{e(V - IR_s)}{nKT} - 1\right) + \frac{V - IR_s}{R_{sh}}$$

dove n è il "fattore di idealità del diodo".

Prendiamo intanto in considerazione proprio n , dicendo che deve valere 1 per un diodo ideale; una deviazione dall'unità può essere la conseguenza di una dipendenza della altezza della barriera ϕ_b dalla tensione di polarizzazione, ad esempio per effetto della forza immagine, che in realtà nel silicio amorfo è trascurabile, oppure per la presenza di un ossido all'interfaccia metallo-semiconduttore come mostrato in figura 5.5).

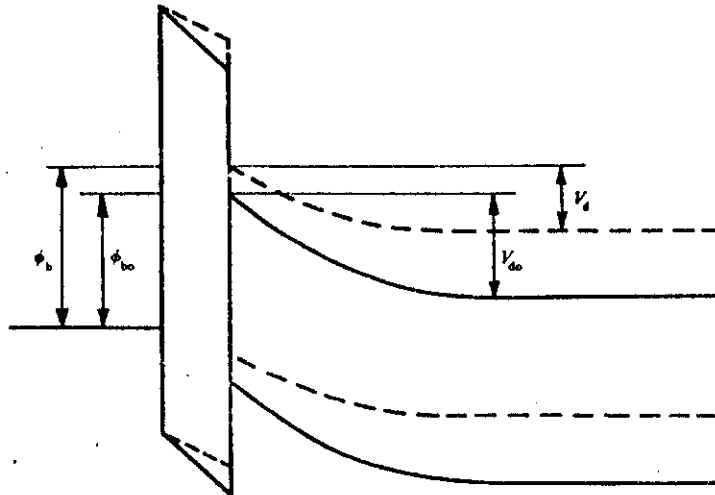


Fig. 5.5) Barriera di Schottky con strato d'interfaccia.

————— nessuna pol.^{ne}
 - - - - - pol.^{ne} diretta

Entrambi questi fenomeni infatti aumentano ϕ_b nella situazione di polarizzazione diretta, di modo che la corrente aumenta più lentamente di quanto dovrebbe nel caso ideale all'aumentare della tensione e ciò corrisponde proprio ad un $n > 1$.

Per visualizzare questo processo partiamo dalla caratteristica corrente-tensione come scaturisce dalla teoria termoionica del trasporto:

5.22) $\phi_b(V) = \phi_{bo} + \beta V$, avendo chiamato con ϕ_{bo} la barriera in assenza di polarizzazione.

La 5.21) si modificherà allora nella:

$$5.23) \quad J = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_{bo}}{KT}\right) \exp\left(\frac{-qV\beta}{KT}\right) (\exp(qV/KT) - 1) =$$

$$J_0 \exp\left(\frac{-qV\beta}{KT}\right) \left(\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1\right) = J_0 \exp\left(\frac{-qV\beta}{KT}(1-\beta)\right) - \exp\left(\frac{-qV\beta}{KT}\right)$$

Adesso se poniamo:

$$5.24) \quad 1 - \beta = 1/n, \quad \text{cioè } \beta = 1 - 1/n$$

$$5.25) \quad J = J_0 \exp(qV/(nKT))(1 - \exp(-qV/KT))$$

Questa è la vera equazione che lega corrente e tensione in un dispositivo a barriera di Schottky qualora questa dipenda dalla tensione applicata. Quando ci si pone però nelle condizioni in cui

$V > \frac{3KT}{q}$ la 5.25) si può semplificare nella:

5.26) $J \approx J_0 \exp(qV/(nKT))$, che è la stessa espressione della caratteristica reale di una giunzione p-n nelle stesse condizioni, dove in quel caso però n tiene conto dei soli processi ricombinativi. In effetti i fenomeni di ricombinazione nella zona di svuotamento per le barriere di Schottky [vedi fig. 5.6)] non sono di entità apprezzabile, specialmente quando la barriera ϕ_b non è molto più grande di metà gap⁷, per cui la corrispettiva barriera per l'iniezione delle lacune risulta piuttosto grande.

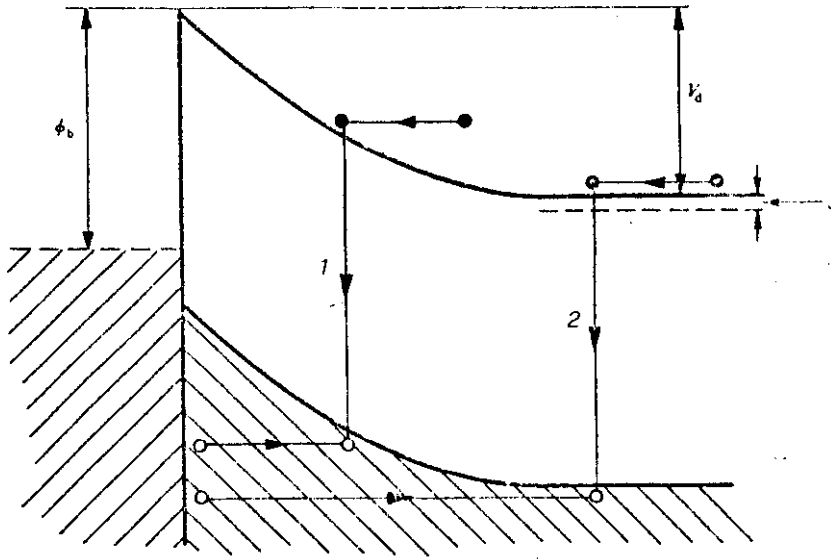


Fig. 5.6) Schema del meccanismo di ricombinazione in una barriera di Schottky.

- 1: ricombinazione nella zona di carica spaziale;
- 2: ricombinazione nella regione neutra ("iniezione di lacune").

Un effetto su n simile a quello dovuto ad uno strato di ossido si può avere anche per processi di "tunneling" attraverso la barriera V_{do} . Lo stesso strato di ossido che in polarizzazione diretta aumentava la ϕ_b effettiva ha l'effetto contrario in inversa. Questo fa sì che non si abbia una saturazione, come viene mostrato in figura 5.7).

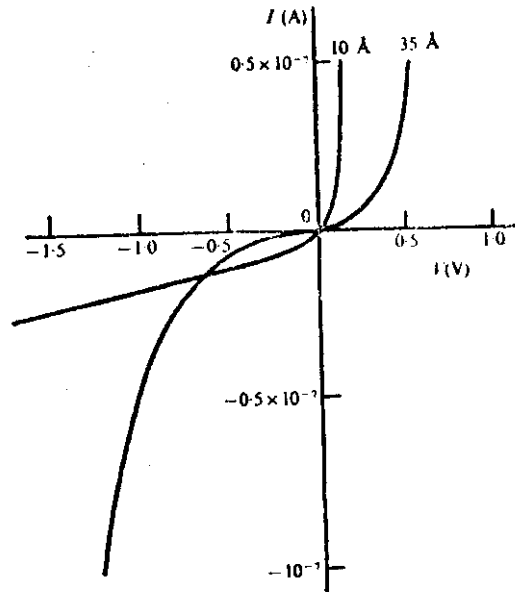


Fig. 5.7) Caratteristica inversa di un diodo Schottky con strati di ossido all'interfaccia di vari spessori.

Un analogo comportamento della corrente inversa si può avere anche a causa della generazione di coppie elettrone-lacuna nella regione di barriera " W " specialmente nei semiconduttori a grande gap proibita ed a bassi tempi di vita come il silicio amorfo. Esso evidentemente è proporzionale all'ampiezza di W , per cui, conoscendo come varia quest'ultima con la tensione, è possibile riconoscerlo nel grafico di $I(V)$ inversa.

Per quanto riguarda la "resistenza serie" che compare nella 5.20) si può dire che essa può derivare da una cattiva realizzazione dei contatti sul dispositivo o da un contributo di "sheet resistance" (resistenza pellicolare) se i metalli evaporati sono molto sottili o, come nel nostro caso, anche dallo stesso materiale ad alta resistività, quale è il silicio amorfo. La sua presenza nel dispositivo è denunciata dal grafico " $\ln I(V)$ " tramite l'incurvamento che si nota ad alte polarizzazioni dirette (vedi fig.5.8)).

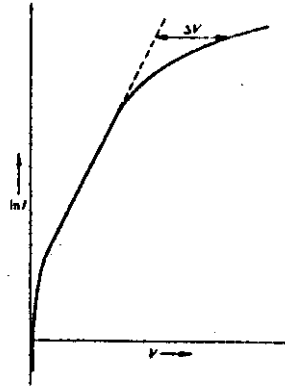


Fig. 5.8) Caratteristica corrente/tensione di un diodo mostrandone l'effetto della resistenza serie; ΔV è la caduta di tensione su di essa.

L'eventuale "shunt" considerato nella 5.20) influisce sul tratto della caratteristica lineare $I(V)$ attorno all'origine; lì infatti la corrente, invece di rimanere praticamente a zero prima del ginocchio, per effetto dello shunt può crescere con un andamento lineare con la tensione [vedi fig.5.9)], la cui pendenza dà $1/R_{sh}$.

Nel caso dell'amorfo una $R_{sh} \neq \infty$ nasce dalla presenza di buchi nei films meno omogenei, come anche a causa di una corrente di tunneling nelle zone superficiali dei dispositivi dove il campo è più intenso e la barriera più sottile. Anche questo fenomeno fa sì che non si abbia la saturazione inversa.

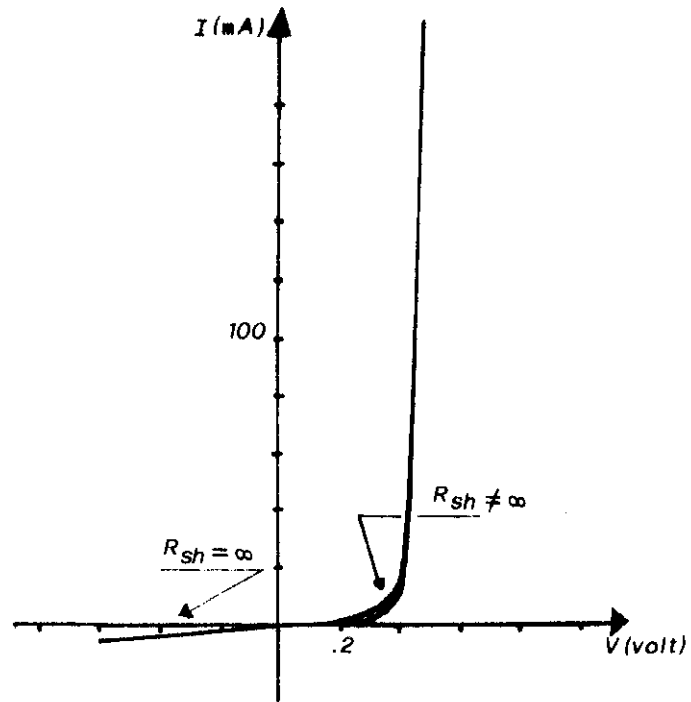


Fig. 5.9) Caratteristica teorica $I(V)$ con l'effetto della resistenza di "shunt".

BIBLIOGRAFIA

- Generale E.H. Rhoderick, "Metal-semiconductor contacts", Clarendon Press - Oxford (1978)
- 1 H.A. Bethe, "Theory of the Boundary Layer of Crystal Rectifiers", MIT Radiation Lab. Rep. **43**, 12 (1942)
 - 2 W. Schottky, Naturwiss. **26**, 843 (1933)
 - 3 H.K. Henisch, "Rectifying Semiconductor Contacts", Oxford Univ. Press, §7.5 (1957)
 - 4 C.R. Crowell - S.M. Sze, "Current Transport in Metal-Semiconductor Barriers", Sol. State Elect. **9**, 673, (1965)
 - 5 C.R. Wronski - D.E. Carlson - R.E. Daniel, Appl. Phys. Lett. **29**(9), 602 (1976)
 - 6 A. Madan - W.Czubaty - J. Yang, Appl. Phys. Lett. **40**(3), 234 (1982)
 - 7 C.R. Wronski, J. Appl. Phys. **41**(9), 3805 (1970)

CAPITOLO VI

“FOTOTRASPORTO IN DISPOSITIVI A BARRIERA DI SCHOTTKY
SU SILICIO AMORFO”

Per arrivare all'equazione che governa il fototrasporto in una giunzione si deve partire dall' "equazione della densità di corrente", che scriveremo qui di seguito per gli elettroni e per le lacune in una sola dimensione:

$$6.1a) \quad J_n = e \left(\mu_n n E + D_n \frac{dn}{dx} \right)$$

$$6.1b) \quad J_p = e \left(\mu_p p E - D_p \frac{dp}{dx} \right)$$

avendo chiamato con μ_n e μ_p le mobilità, con n e p le concentrazioni degli elettroni e delle lacune, con D la costante di diffusione e con E il campo elettrico.

Si noti che i primi termini a secondo membro delle 6.1) rappresentano il contributo alla corrente dovuto al trascinarsi, mentre i secondi termini quello dovuto alla diffusione dei portatori.

D'altra parte l' "equazione di continuità" ci dice che:

$$6.2a) \quad \frac{d\Delta n}{dt} = \frac{1}{e} \frac{dJ_n}{dx} - R + G$$

$$6.2b) \quad \frac{d\Delta p}{dt} = - \frac{1}{e} \frac{dJ_p}{dx} - R + G$$

dove con Δn e Δp si sono indicate le concentrazioni dei portatori in eccesso, con R il termine di ricombinazione e con G quello di generazione.

Per cui, per gli elettroni:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = \mu_n \frac{d(nE)}{dx} + D_n \frac{d^2 n}{dx^2} - R + G ;$$

in condizioni stazionarie $\frac{d\Delta n}{dt} = 0$ e ricordandoci che $D = \frac{KT}{e} \mu$:

$$D_n \left(\frac{e}{KT} \frac{d(nE)}{dx} + \frac{d^2 n}{dx^2} \right) - R + G = 0 ;$$

$$D_n \frac{d}{dx} \left(\frac{e}{KT} nE + \frac{dn}{dx} \right) - R + G = 0 .$$

Analogamente per le lacune:

$$D_p \frac{d}{dx} \left(\frac{dp}{dx} - \frac{e}{KT} pE \right) - R + G = 0 .$$

Dall' "equazione di Shockley–Read–Hall"¹ (valida per ricombinazione attraverso un singolo centro) sappiamo che il termine ricombinativo è rappresentato da:

$$6.5) \quad R = \frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = - \frac{np - n_i^2}{n\tau_p + p\tau_n} ,$$

dove si è indicata con n_i la concentrazione dei portatori ($n = p = n_i$: intrinsecità) nel caso intrinseco e con τ_n e τ_p i tempi di vita degli elettroni e delle lacune.

È evidente adesso che se inseriamo la 6.5) nella 6.3) e nella 6.4), non riusciremo ad ottenere una soluzione analitica, ma solo numerica. In effetti però esistono metodi approssimati nei quali vengono usate espressioni di R più semplici.

Uno di questi in particolare² si applica al silicio amorfo e presuppone che in tale materiale:

- I) la ricombinazione dei portatori avvenga tramite i centri di ricombinazione nella gap proibita;
- II) la densità dei portatori fotogenerati sia più grande di quella dei portatori generati termicamente ($np > n_i^2 = n_0 p_0$);
- III) la densità degli elettroni sia maggiore di quella delle lacune; assunzione questa ragionevole eccetto che vicino alla superficie.

Con tali assunzioni la 6.5) diviene:

$$6.6) \quad R \cong - \frac{np}{n\tau_p + p\tau_n}, \text{ che, se si prende } \tau_p \sim \tau_n, \text{ si scriverà:}$$

$$6.7) \quad R = - \frac{p}{\tau_p}.$$

In questo modo il processo di ricombinazione elettrone-lacuna risulta governato dalla densità delle lacune per gran parte del volume del campione. Si può anche supporre che il numero dei centri di ricombinazione sia costante lungo tutto il campione in modo da poter considerare tale anche la cinematica ricombinativa delle lacune e prendere in definitiva τ_p come costante.

Per arrivare però alla soluzione delle equazioni del trasporto 6.3) e 6.4), la strada è comunque molto contorta e difficile ed in ultima analisi poco adatta ad un immediato confronto con l'esperienza.

Una buona descrizione della risposta spettrale può essere comunque ottenuta trascurando tale termine di ricombinazione; ciò in effetti è lecito allorquando i campi elettrici siano elevati.

In questo modo si può giungere ad una soluzione analitica del sistema di equazioni differenziali 6.3), 6.4) in un modo relativamente semplice.

Vediamo come ciò accade seguendo il lavoro di Gutkowitz e collaboratori³.

Chiamiamo:

$$6.8) \quad E = - \frac{dV}{dx} = V_0 \frac{df(x)}{dx}, \quad \text{dove } V_0 \text{ è il massimo potenziale interno e } f(x) \text{ è il}$$

profilo di tale potenziale.

$$6.9) \quad z = \frac{x}{L}; \quad N(z) = \frac{nD_n}{G_0 L}; \quad P(z) = \frac{pD_p}{G_0 L} \quad \text{saranno le nuove variabili adimensionali in}$$

cui compare lo spessore del film di silicio amorfo L , la costante di diffusione D ed il flusso dei fotoni incidenti sulla superficie ($x = 0$) G_0 .

Allora avremo per la 6.3) la nuova espressione:

$$6.10) \quad \frac{G_0}{L} \frac{d}{dz} \left(\frac{dN}{dz} + \frac{eV_0}{KT} N \frac{df}{dz} \right) + G(z) = 0 ;$$

esplicitando poi $G(z) = \alpha(\lambda) G_0 g(z, \lambda)$ la 6.10) diviene:

$$6.11) \quad \frac{d}{dz} \left(\frac{dN}{dz} + \varepsilon N \frac{df}{dz} \right) + \alpha(\lambda) L g(z, \lambda) = 0 , \quad \text{dove si è posto } \varepsilon = eV_0/KT \text{ e si è}$$

chiamato con $\alpha(\lambda)$ il coefficiente e con $g(z, \lambda)$ il profilo d'assorbimento della luce incidente.

Adesso si possono introdurre le condizioni al contorno di tipo "assorbitivo", valide per contatti ohmici o metallo-semiconduttore ideali:

$$6.12) \quad N(z=0) = N(z=1) = P(z=0) = P(z=1) = 0 .$$

Si può quindi integrare una prima volta la 6.11) tra 0 e z , per ottenere:

$$6.13) \quad \frac{dN}{dz} + N \frac{df}{dz} - A^+ + \alpha L \int_0^z g(z') dz' = 0 , \quad \text{avendo indicato con } A^+ = \left. \frac{dN}{dz} \right|_{z=0} \text{ un}$$

termine proporzionale alla densità di corrente elettronica alla superficie.

Se moltiplichiamo adesso il tutto per il fattore $\exp(\varepsilon f)$:

$$\frac{dN}{dz} \exp(\varepsilon f) + N \frac{df}{dz} \exp(\varepsilon f) - A^+ \exp(\varepsilon f) + \alpha L \exp(\varepsilon f) \int_0^z g(z') dz' = 0$$

si vede che i primi termini si possono ridurre ad un'unica derivata:

$$\frac{d}{dz} (N \exp(\varepsilon f)) , \text{ per cui se integriamo nuovamente ci rimane:}$$

$$6.14) \quad N(z) \exp(\varepsilon f(z)) + \alpha L \int_0^z dz' \exp(\varepsilon f(z')) \int_0^{z'} g(z'') dz'' - A^+ \int_0^z \exp(\varepsilon f(z')) dz' = 0 ;$$

da cui:

$$6.15) \quad N_z = \exp(-\varepsilon f(z)) \left(A^+ \int_0^z \exp(\varepsilon f(z')) dz' - \alpha L \int_0^z dz' \exp(\varepsilon f(z')) \int_0^{z'} g(z'') dz'' \right) .$$

Per quanto riguarda le lacune il discorso è simile. Con le solite scelte si ha:

$$6.16) \quad \frac{d}{dz} \left(\frac{dP}{dz} - \varepsilon P \frac{df}{dz} \right) + \alpha(\lambda) L g(z, \lambda) = 0 ; \quad \text{tale espressione può essere integrata con}$$

le solite condizioni al contorno:

$$6.17) \quad \frac{dP}{dz} - \varepsilon P \frac{df}{dz} - A^+ + \alpha L \int_0^{\bar{z}} g(z') dz' = 0 ; \quad \text{avendo indicato con:}$$

$$A^- = \left(\frac{dP}{dz} \right) \Big|_{z=0} \quad \text{un termine proporzionale alla densità di corrente di lacune alla superficie.}$$

Moltiplicando poi il tutto per il fattore integrante $\exp(-\varepsilon f)$, la 6.17) può essere scritta:

$$\frac{d(P \exp(-\varepsilon f))}{dz} + \alpha L \exp(-\varepsilon f) \int_0^{\bar{z}} g(z') dz' - A^- \exp(-\varepsilon f) = 0 ;$$

e da un'ulteriore integrazione si ottiene in definitiva:

$$6.18) \quad P(z) = \exp(\varepsilon f(z)) \left(A^- \int_0^{\bar{z}} \exp(-\varepsilon f(z')) dz' - \alpha L \int_0^{\bar{z}} dz' \exp(-\varepsilon f(z')) \int_0^{\bar{z}} g(z'') dz'' \right) .$$

Le costanti d'integrazione A^+ ed A^- si possono facilmente ricavare dalle condizioni al contorno $N(1) = 0$ e $P(1) = 0$ rispettivamente:

$$0 = \exp(-\varepsilon f(1)) \left(A^+ \int_0^1 \exp(\varepsilon f(z)) dz - \alpha L \int_0^1 dz \exp(\varepsilon f(z)) \int_0^{\bar{z}} g(z') dz' \right) ;$$

$$6.19) \quad A^+ = \alpha L \int_0^1 dz \exp(\varepsilon f(z)) \int_0^{\bar{z}} g(z') dz' \Big/ \int_0^1 \exp(\varepsilon f(z)) dz ; \quad \text{ancora:}$$

$$0 = \exp(-\varepsilon f(1)) \left(A^- \int_0^1 \exp(-\varepsilon f(z)) dz - \alpha L \int_0^1 dz \exp(-\varepsilon f(z)) \int_0^{\bar{z}} g(z') dz' \right) ; \quad \text{per cui}$$

$$6.20) \quad A^- = \alpha L \int_0^1 dz \exp(-\varepsilon f(z)) \int_0^{\bar{z}} g(z') dz' \Big/ \int_0^1 \exp(-\varepsilon f(z)) dz .$$

Con l'adozione delle variabili adimensionali le equazioni 6.1) adesso si scriveranno:

$$6.21a) \quad J_n = eG_0 \left(\varepsilon \frac{df}{dz} N + \frac{dN}{dz} \right)$$

$$6.21b) \quad J_p = eG_0 \left(\varepsilon \frac{df}{dz} P + \frac{dP}{dz} \right) .$$

Inseriamoci quindi le espressioni delle concentrazioni di elettroni e lacune trovate:

$$J_n(z) = eG_0 \left(\cancel{\varepsilon \frac{df}{dz} N} - \cancel{\varepsilon \frac{df}{dz} N} + \exp(-\varepsilon f(z)) \right) \left(A^+ \exp(\varepsilon f(z)) - \alpha L \exp(\varepsilon f(z)) \int_0^{\bar{z}} g(z') dz' \right) ;$$

$$6.22) \quad J_n(z) = eG_0 \left(A^+ - \alpha L \int_0^{\bar{z}} g(z') dz' \right) .$$

$$J_p(z) = eG_0 \left(\cancel{\varepsilon \frac{df}{dz} P} - \cancel{\varepsilon \frac{df}{dz} P} + \exp(\varepsilon f(z)) \right) \left(A^- \exp(-\varepsilon f(z)) - \alpha L \exp(-\varepsilon f(z)) \int_0^{\bar{z}} g(z') dz' \right) ;$$

$$6.23) \quad J_p(z) = eG_0 \left(\alpha L \int_0^z g(z') dz' - A^- \right).$$

La densità di corrente totale si potrà adesso ottenere dalla somma delle 6.22) e 6.23), con il segno che le compete per la nostra scelta del riferimento:

$$6.24) \quad -(J_n + J_p) = eG_0(A^- - A^+) = J_{tot}.$$

Come si nota essa è costante al variare della posizione z nel campione come è obbligatorio che sia, dato che la corrente deve essere solenoidale.

Adesso non resta che dare i giusti valori alle costanti usate.

Wronski e collaboratori pongono $V_0 = 0.45$ Volt per loro precedenti misure sperimentali; assumono poi che il profilo del potenziale nella zona di svuotamento sia di tipo esponenziale: $f(z) = \exp(-\delta Lz)$ con $\delta = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, come è stato da loro calcolato con misure di capacità.

In effetti abbiamo visto nel capitolo IV a proposito del modello adottato da Shur per la densità degli stati nella gap del silicio amorfo, che un tale tipo di andamento del potenziale è accettabile per valori minori di 0.4 V, ma Wronski nel suo articolo fa notare che usando anche altri ragionevoli profili del potenziale ottiene essenzialmente i medesimi risultati.

Viene poi posto $g(z, \lambda) = \exp(-\alpha(\lambda)Lz)$, trascurando la riflessione interna del contatto posteriore, cosa che può influire solo nella zona di grandi lunghezze d'onda.

I risultati di Wronski sono illustrati nelle due figure 6.1) e 6.2). Dalla 6.1) in particolare si nota che i massimi delle concentrazioni di elettroni e lacune fotogenerate si dispongono in posizioni contrapposte, questo perché gli elettroni e le lacune viaggiano in senso opposto sotto azione del campo elettrico.

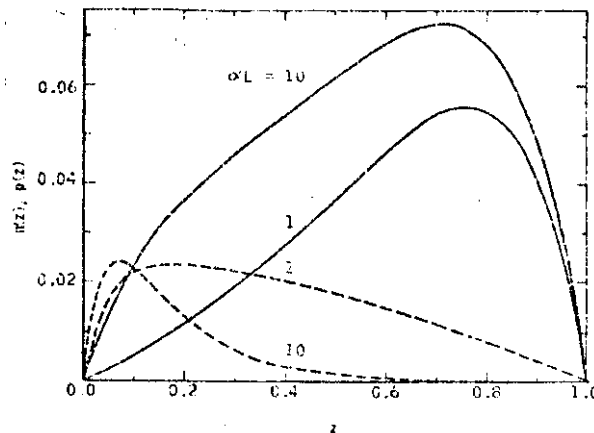


Fig. 6.1) Densità adimensionale di elettroni e di lacune in funzione della posizione z per due valori di αL .

In figura 6.2) si mette a confronto l'efficienza di collezione $\eta = \frac{J_{\text{tot}}}{eG_0}$, calcolata col modello descritto, con quella di un dispositivo a barriera di Schottky Pd($\cong 100\text{\AA}$)/a-Si:H($\cong 2500\text{\AA}$) ottenuta dallo spettro della corrente di cortocircuito, corretto in modo tale da tener conto della riflessione del contatto di Pd.

Il decremento della η a grandi lunghezze d'onda è dovuto principalmente alla diminuzione del coefficiente di assorbimento in tale regione.

Il decremento a piccole lunghezze d'onda è invece da imputare principalmente alla diffusione termica degli elettroni verso la superficie frontale e cioè in direzione opposta al campo di giunzione. Ciò è dovuto all'aver assunto una condizione al contorno totalmente assorbitiva [$n(z=0) = 0$] e si può notare che l'andamento della $\eta(\lambda)$ ben si adatta ai dati sperimentali.

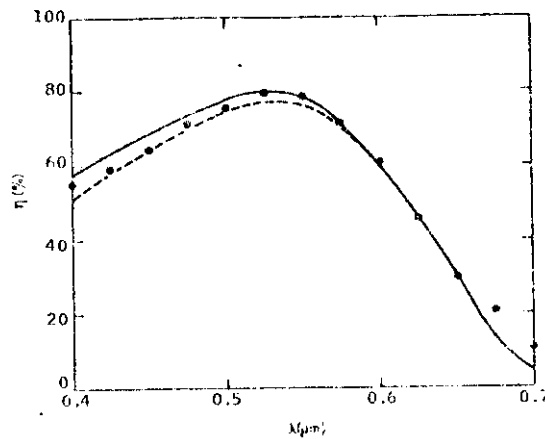


Fig. 6.2) Efficienza di collezione dei portatori in funzione della lunghezza d'onda; le linee tratteggiate mostrano l'effetto della carica immagine sull'andamento teorico (linea continua). I punti sono dati sperimentali.

BIBLIOGRAFIA

- 1 J.L. Moll, "Physics of Semiconductors", Mc Graw-Hill, New York (1964)
- 2 D. Gutkowicz-Krusin, Appl. Physics Lett. **52**(8), 5370 (1981)
- 3 O. Gutkowicz-Krusin - C.R. Wronski - T. Tiedje, Appl. Physics Lett. **38**(2), 87 (1981)

CAPITOLO VII

“ETEROGIUNZIONI a-SiC:H - a-Si:H”

Le eterogiunzioni sono giunzioni tra due semiconduttori con diverse bande proibite.

Nel caso dei solidi cristallini l'origine dello schema a bande di una eterogiunzione a gradino ideale è descritta qui di seguito nell'ipotesi che il materiale 1 a gap più larga sia di tipo p ed il materiale 2 sia di tipo n.

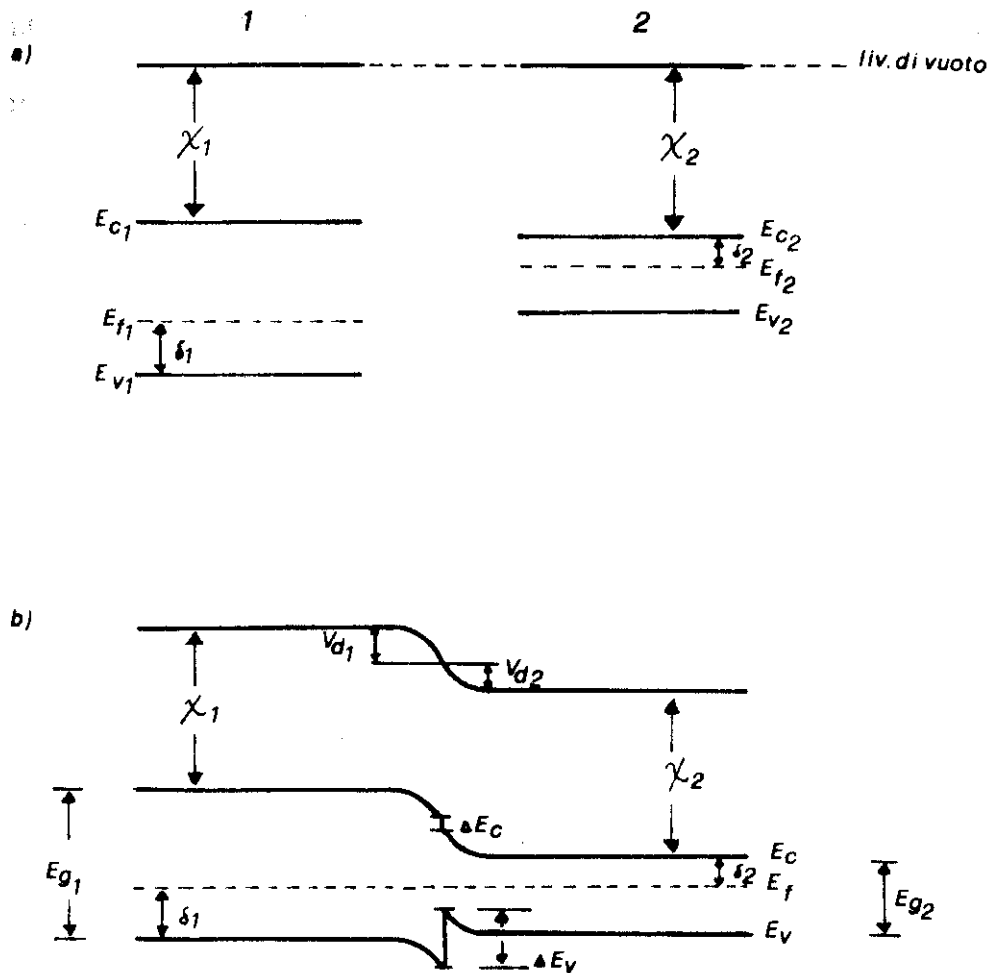


Fig. 7.1) Costruzione di una eterogiunzione.

Nella figura 7.1a) sono mostrati gli schemi a bande di energia per i due semiconduttori isolati, confrontati facendo riferimento al livello di vuoto.

Nel momento in cui si mettono a contatto, i livelli di Fermi, che come sappiamo sono i potenziali chimici dell'uno e dell'altro materiale, si devono allineare per stabilire l'equilibrio. Ciò richiede uno svuotamento di elettroni nel semiconduttore 2 ed una accumulazione nel semiconduttore 1, a cui corrisponde l'incrinatura delle bande:

$$7.1) \quad V_{d1} + V_{d2} = E_{f2} - E_{f1}$$

L'espressione della discontinuità ΔE_c in banda di conduzione è facilmente ottenibile dal grafico:

$$7.2) \quad \Delta E_c = \chi_2 - \chi_1 .$$

Per la discontinuità ΔE_v in banda di valenza il gioco altrettanto semplice, c'è solo di mezzo la gap proibita:

$$7.3) \quad \Delta E_v = \chi_1 + E_{g1} - (\chi_2 + E_{g2}) = E_{g1} - E_{g2} - (\chi_2 - \chi_1) .$$

È ovvio il risultato che discende dalle 7.2) e 7.3):

$$7.4) \quad \Delta E_c + \Delta E_v = E_{g1} - E_{g2} .$$

Le eterogiunzioni tra materiali amorfi sono divenute importanti recentemente con la realizzazione di films di $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ che possono essere drogati p o n ed hanno l'ampiezza della gap dipendente dal contenuto di carbonio, che può arrivare fino a 2.5 eV.

È però alquanto difficile riuscire a fare un esatto modello a bande per queste eterogiunzioni ed arrivare a capire l'entità delle discontinuità in banda di valenza ed in banda di conduzione.

Un modo indiretto per intuire la disposizione delle bande è stato usato da Tawada, Hamakawa e collaboratori¹ analizzando l'efficienza di collezione dei portatori (num. di coppie elettrone-lacuna raccolte ai contatti / num. di fotoni incidenti) delle loro celle solari tipo p-i-n ad eterogiunzione $a\text{-SiC:H(p)} - a\text{-Si:H(i)}$. Essi hanno visto che rispetto ad un'omogiunzione dello stesso tipo l'efficienza di collezione ai 400 nm di lunghezza d'onda era praticamente raddoppiata, mentre era aumentata solo del 20% a 550 nm ed era rimasta praticamente invariata alle più grandi lunghezze d'onda. Accanto al semplice effetto finestra dovuto all'accostamento dei due materiali a gap diverse, secondo loro c'era un'altra importante causa che giustificava tale incremento e cioè la presenza di una barriera in banda di conduzione che bloccava la retrodiffusione degli elettroni creati assieme alle lacune nella zona intrinseca interessata al campo di giunzione.

La struttura fisica del dispositivo di Tawada e Hamakawa e lo schema a bande da essi adottato nella loro teoria è mostrato nella figura 7.2) assieme al percorso dei portatori fotogenerati nella zona di svuotamento della cella.

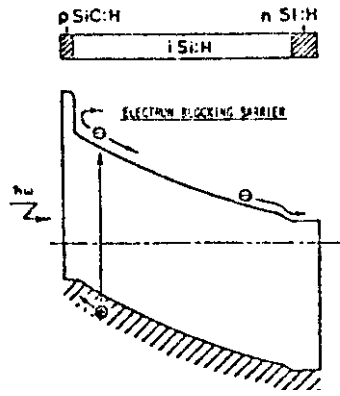


Fig. 7.2) Profilo schematico delle bande di una cella solare ad eterogiunzione realizzata da Tawada e Hamakawa con a-SiC:H (p) – a-Si:H (i).

È evidente l'influenza della barriera che blocca gli elettroni specialmente a piccole lunghezze d'onda della luce incidente, questo perché l'assorbimento a tale valore dell'energia fotonica è alto nel nostro materiale e quindi esaurisce i fotoni in uno spessore relativamente vicino alla superficie investita.

Sempre da un'analisi spettrale Tawada e collaboratori hanno notato che per il solito tipo di dispositivo ad eterogiunzione realizzato con silicio-carbonio ottenuto con etilene invece che con metano come la prima volta, l'efficienza di collezione risultava alquanto più bassa; per di più, normalizzando il massimo di questa con quella ottenuta con l'altro dispositivo, lo spettro coincideva perfettamente. Da ciò hanno arguito che la discontinuità in tal caso si doveva situare nella banda di valenza, bloccando le lacune.

In figura 7.3) è mostrato proprio il raffronto tra le efficienze di collezione di celle p-i-n amorfe ad omogiunzione ed ad eterogiunzione basata su silicio-carbonio ottenuto con metano o con etilene.

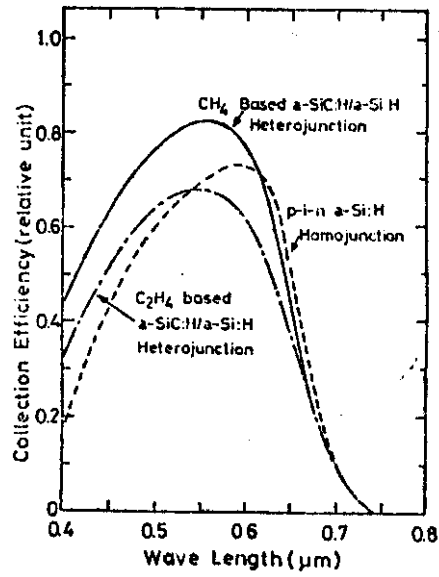


Fig. 7.3) Spettri dell'efficienza di collezione di celle solari ad eterogiunzione ed ad omogiunzione, tipo p-i-n.

Un nuovo uso delle proprietà delle eterogiunzioni è sviluppato nel presente lavoro, per diminuire la corrente di saturazione di diodi di Schottky ed ottenere una risposta spettrale controllabile con la polarizzazione inversa (vedi capitoli seguenti).

BIBLIOGRAFIA

Generale: S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley and Sons Inc., N.Y. (1969)

1 Y. Tawada - K. Tsuge - M. Kondo - K. Nishimura - H. Okamoto - Y. Hamakawa, Proc. IVth Int. Phot. Sol. Ener. Conf. - Stresa, 698 (1982)

CAPITOLO VIII

“RISULTATI SPERIMENTALI”

8.1 REALIZZAZIONE DI DISPOSITIVI A BARRIERA DI SCHOTTKY

Pd/a-Si:H(i)/a-Si:H(n⁺)/Cr .

Lo schema di figura 8.1) illustra la successione di strati di materiale necessari alla realizzazione del diodo a barriera di Schottky con il silicio amorfo idrogenato.

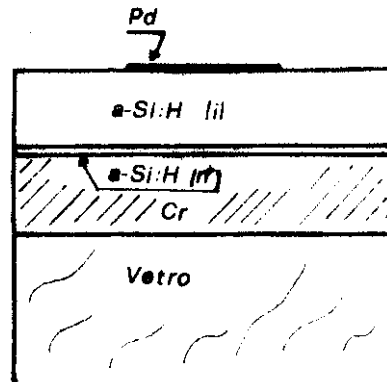


Fig. 8.1) Schema non in scala della successione di strati di materiale componente il nostro dispositivo.

Su un substrato di vetro viene dapprima evaporato sotto un vuoto di 10^{-6} torr uno strato di Cr ($\cong 0.5 \mu\text{m}$) che fungerà da contatto posteriore. Dopo, il tutto viene posto nell'apparecchio di deposizione G.D. di cui si è già parlato e lì viene realizzato un primo strato di a-Si:H molto drogato per rendere ohmico il contatto con il cromo. Per questo scopo dentro il reattore viene fatta fluire una miscela di $\text{SiH}_4 + \text{PH}_3$ nel rispettivo rapporto di $100 \div 1$ ed H_2 in cui quest'ultimo rappresenta il 90% del gas totale.

Nelle condizioni di temperatura del substrato: $T_s = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, pressione nella campana di quarzo: $p = 1$ torr, flusso del gas: $\phi = 10$ sccm e densità di potenza: $w = (0.3 - 0.5) \text{ W/cm}^2$ bastano 5 minuti di scarica per ottenere uno spessore di materiale pari a circa 300 \AA ; ciò implica una velocità di crescita del materiale di 60 \AA/min .

Il successivo strato di silicio amorfo intrinseco è realizzato con miscela di SiH_4 ed H_2 ($1 \div 9$) nelle stesse condizioni di prima, ma per un tempo più lungo per ottenere uno strato spesso dai 3000 \AA ad $1 \mu\text{m}$; in questo caso la velocità di deposizione è leggermente più alta (75 \AA/min).

Infine il campione fin qui realizzato viene tolto dal G.D. e posto nuovamente nell'evaporatore sotto vuoto per la deposizione del metallo, che nel nostro caso è palladio ($\cong 100 \text{ \AA}$: Trasmissione $\cong 60\%$) semitrasparente. L'area del dispositivo così realizzato è di 7 mm^2 .

In figura 8.2) viene mostrata una caratteristica $I-V$ con l'effetto della contaminazione del campione da parte delle pareti del reattore G.D., come detto nel capitolo II. Accanto ad un primo andamento "normale" anche se affetto da una forte R_s , c'è un secondo andamento esponenziale che modula il primo. L'effetto è stato eliminato migliorando il sistema di pulizia (vedi cap. II).

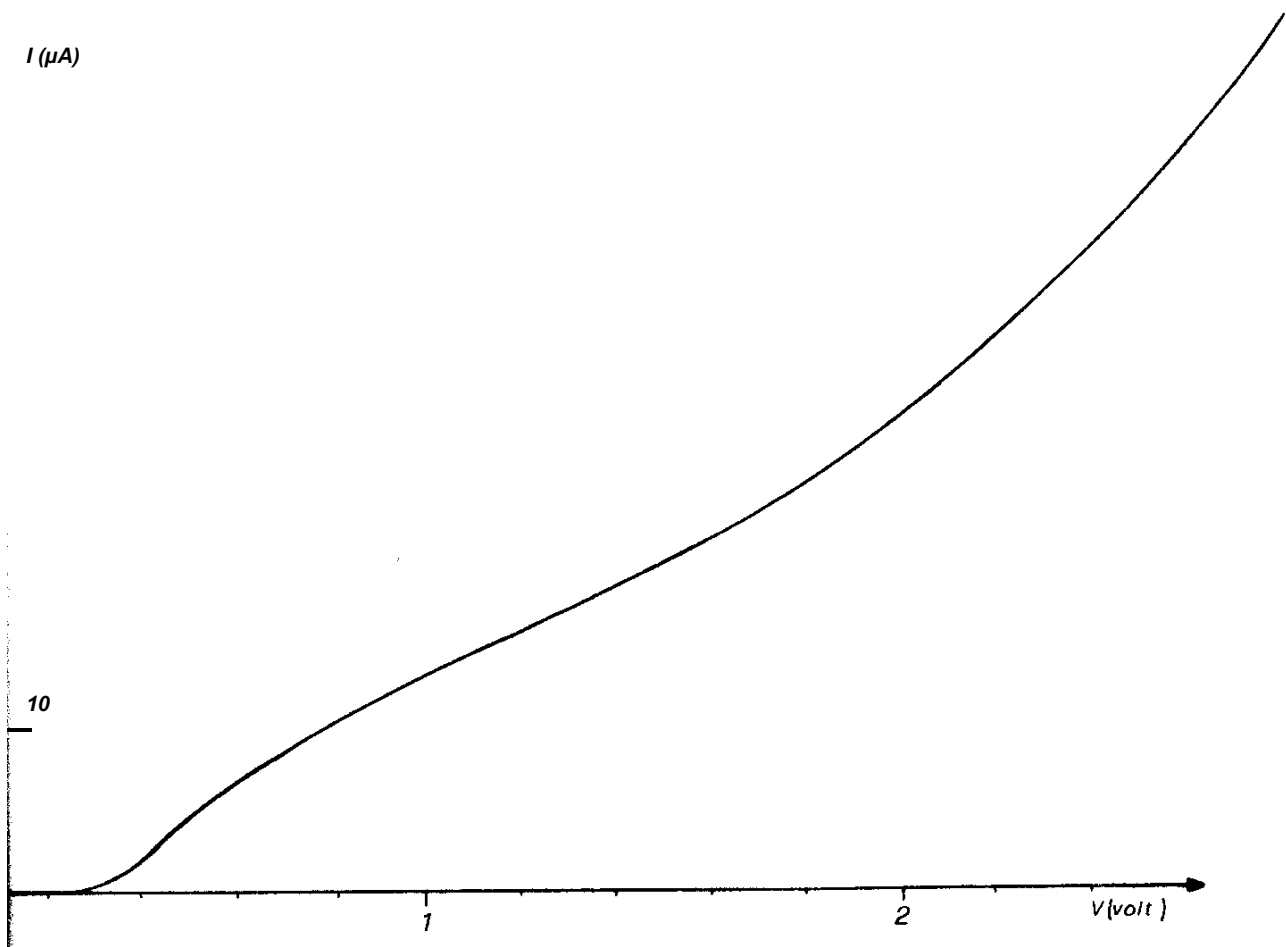


Fig. 8.2) Caratteristica corrente-tensione per un dispositivo a barriera di Schottky da noi realizzato su silicio amorfo illustrante l'effetto della contaminazione del materiale prodotto nel G.D. da parte delle pareti della camera di reazione. Questo effetto è stato notato anche da altri¹.

In questi nostri dispositivi si è dimostrato ottimale uno spessore dello strato di silicio amorfo intrinseco di 3000 \AA per il fatto che realizzazioni precedenti di campioni più spessi mostravano una fortissima resistenza serie che peggiorava il rapporto di rettificazione. Ciò era dovuto allo strato di materiale non coperto dal campo di giunzione, che si trovava proprio in serie al nostro dispositivo. La resistività molto elevata (10^8 - $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ a temperatura ambiente) spiegava poi l'entità dell'effetto.

In figura 8.3) è mostrato appunto l'effetto della resistenza serie sulla caratteristica $I-V$. Il valore di essa (R_s) può essere calcolato dal coefficiente angolare della retta estrapolata dal tratto ad alte polarizzazioni dirette: $\text{tg}\alpha = 1/R_s$. In questo caso: $R_s = (570 \pm 20)\Omega$. Dal tratto di caratteristica attorno all'origine si nota la presenza di un piccolo "shunt", tale che: $R_{shunt} = (4.2 \pm 0.1) \cdot 10^4 \Omega$.

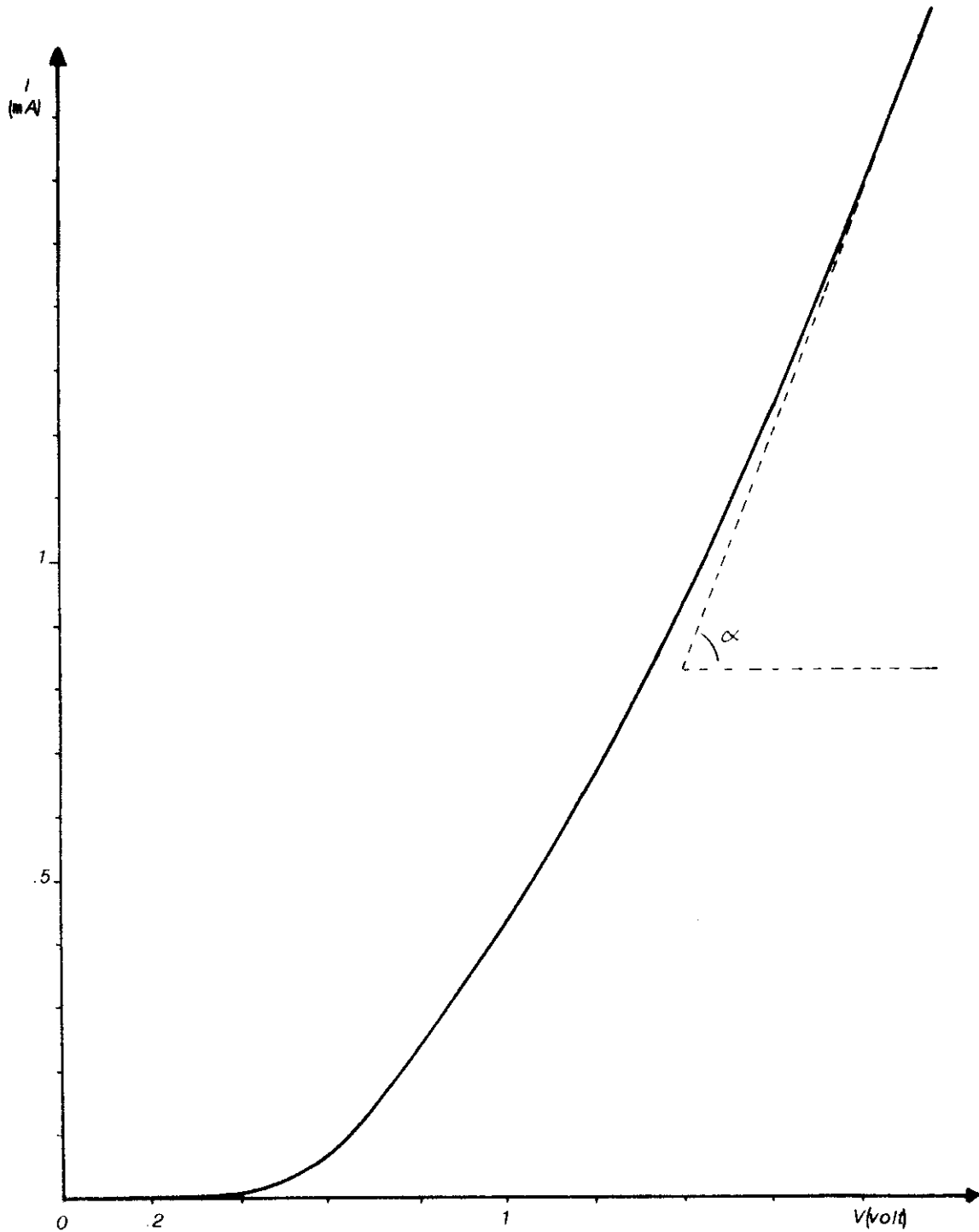


Fig. 8.3) Caratteristica $I-V$ mostrante l'effetto della R_s ed illustrante il metodo adottato per il calcolo di essa.

In figura 3.4) è mostrato l'andamento di $\ln I(V)$ dello stesso campione. Il tratto lineare che si estende per due ordini di grandezza della corrente nasce come sappiamo dal fatto che per $V > 0.1$ Volt l'equazione del diodo è data essenzialmente da:

$$I = I_0 \exp(eV/nKT).$$

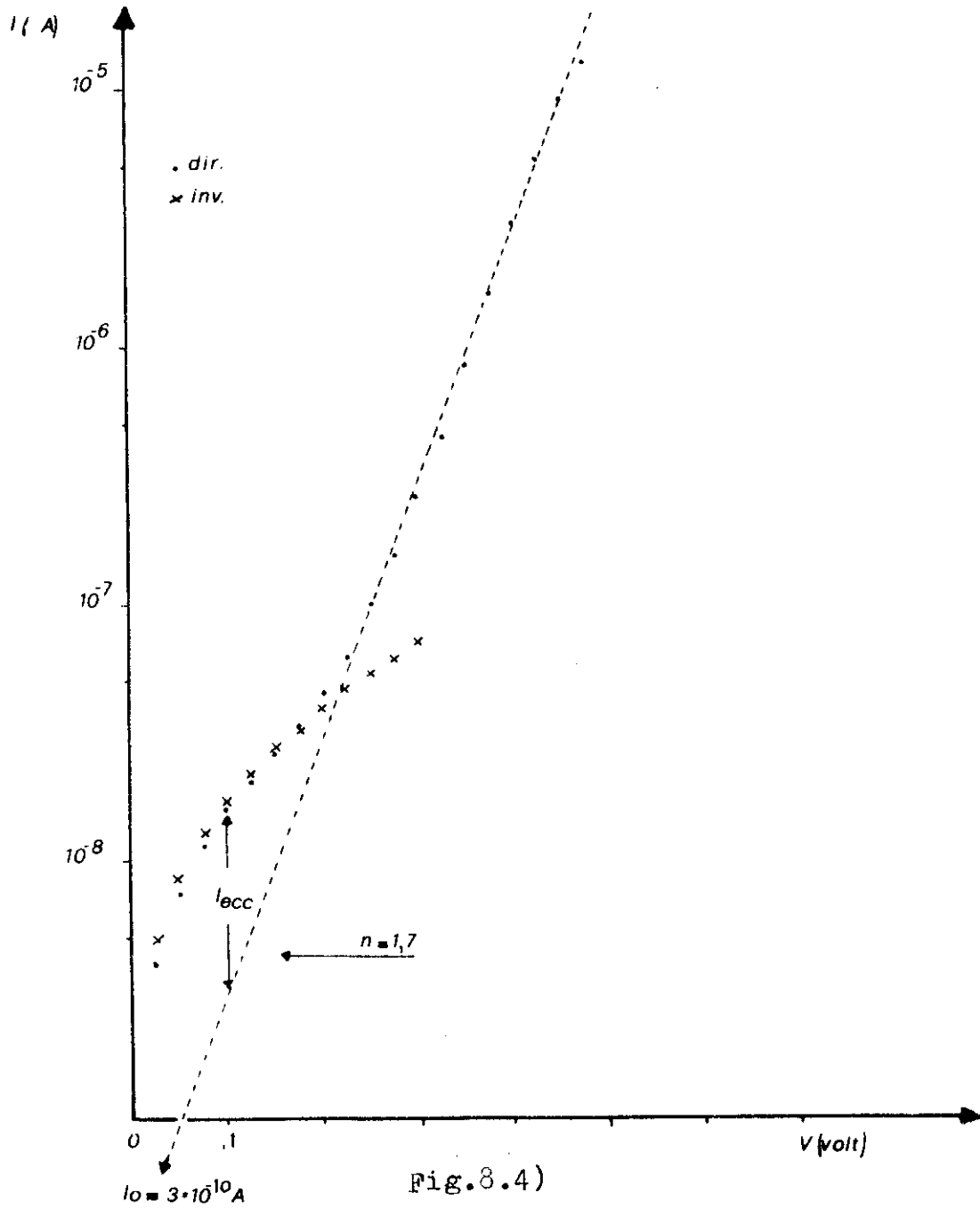


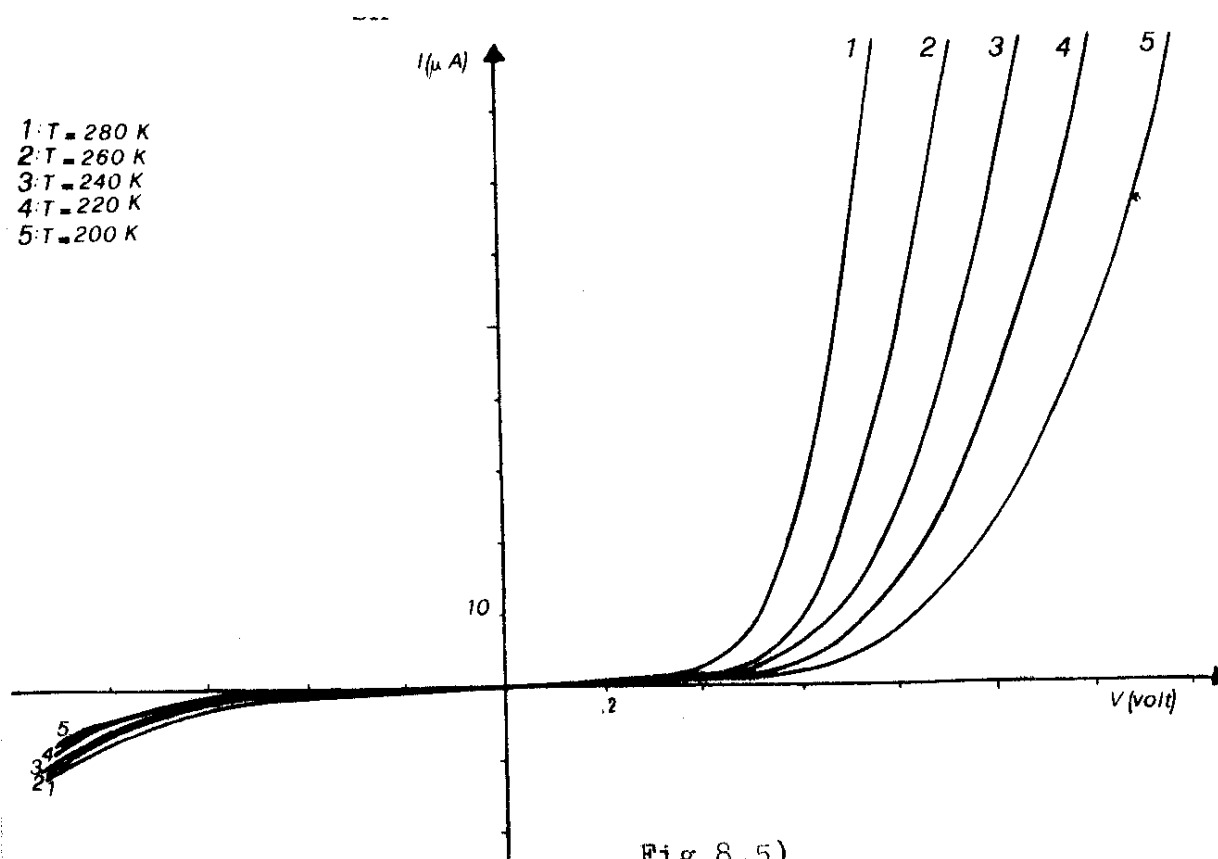
Fig. 8.4)

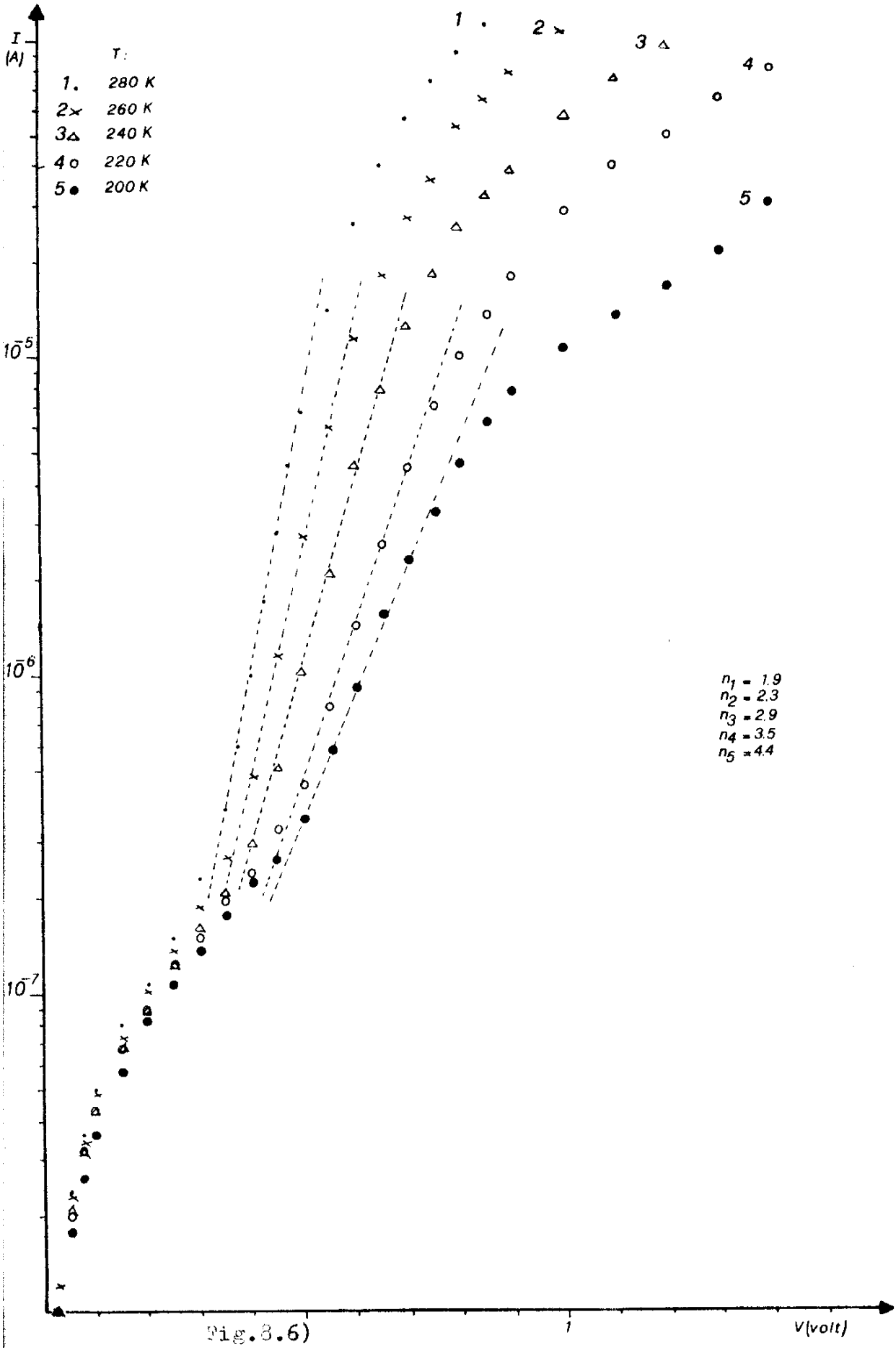
Da tale grafico semilogaritmico è possibile ricavare il fattore d'idealità "n"

$\left(n = \frac{e}{KT} \frac{V}{\ln(I/I_0)} \right)$ e la corrente inversa di saturazione ($I(V) = I_0$ quando $V = 0$) " I_0 ", stimati in

questo caso in: $n = 1.7$ e $I_0 = 3 \cdot 10^{-10} \text{ A} \Rightarrow J_0 = \frac{3 \cdot 10^{-10}}{7 \cdot 10^{-2}} \text{ A/cm}^2 = 4.3 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$. È pure mostrato un primo tratto di caratteristica inversa.

Su questi campioni sono state effettuate analisi di corrente al variare della temperatura. In figura 8.5) è visualizzato il comportamento in queste condizioni. Salta subito all'occhio la variazione della resistenza serie che passa da circa 800Ω a 280 K a circa $2 \text{ K}\Omega$ a 220 K ; contemporaneamente aumenta anche la R_{sh} .





In figura 8.6) è mostrata la solita analisi in temperatura, ma stavolta in scala semilogaritmica per vedere l'effetto di questa sul tratto lineare. È evidente la variazione di pendenza che si ripercuote sul fattore d'idealità del diodo.

L'andamento di $n(T)$ si può vedere nella figura 8.7), che riporta i valori ottenuti dal grafico 8.6).

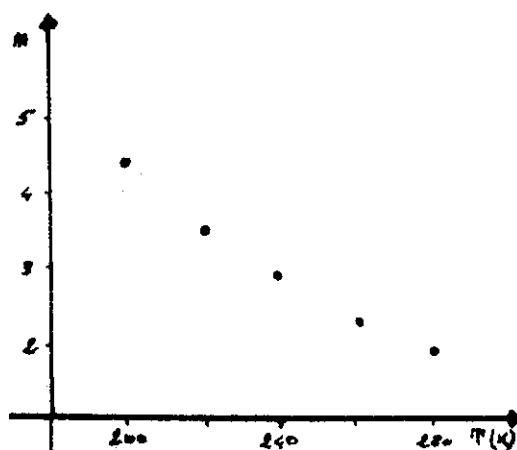


Fig. 8.7) Andamento del fattore d'idealità in funzione della temperatura, per un nostro campione.

Come si vede n aumenta notevolmente al diminuire della temperatura; questo comportamento è peraltro già noto sia per i dispositivi a materiali cristallini², sia per quelli amorfi³.

8.2 CRESCITA DI FILM DI SILICIO-CARBONIO

Sulla base delle conclusioni del capitolo III abbiamo prodotto con il G.D. il silicio-carbonio amorfo usando una miscela di silano e metano.

I rapporti di miscelazione da noi usati sono stati di 7 parti di CH_4 su 3 di SiH_4 , il tutto è stato poi diluito in 9 parti di H_2 . Essendoci poi messi nelle stesse condizioni di Hamakawa (vedi cap. III) per la pressione dei gas, la temperatura del substrato, il flusso e la potenza, a tale rapporto di miscelazione doveva corrispondere un incorporamento del 10% di carbonio nella struttura del silicio.

Del campione così prodotto è stato fatto uno spettro nel visibile e vicino infrarosso per mezzo di uno spettrofotometro Cary, onde analizzare l'assorbimento al variare della lunghezza d'onda. In questo modo si è potuto costruire il grafico di $(\alpha h\nu)^{1/2}$ in funzione di $h\nu$ per risalire alla gap ottica. Il risultato è mostrato in figura 8.8) con una $E_{gopt} = 1.97$ eV da confrontare con quella ottenuta con un campione di a-Si:H cresciuto nelle stesse condizioni in cui $E_{gopt} = 1.81$ eV, come si vede nella figura 8.9).

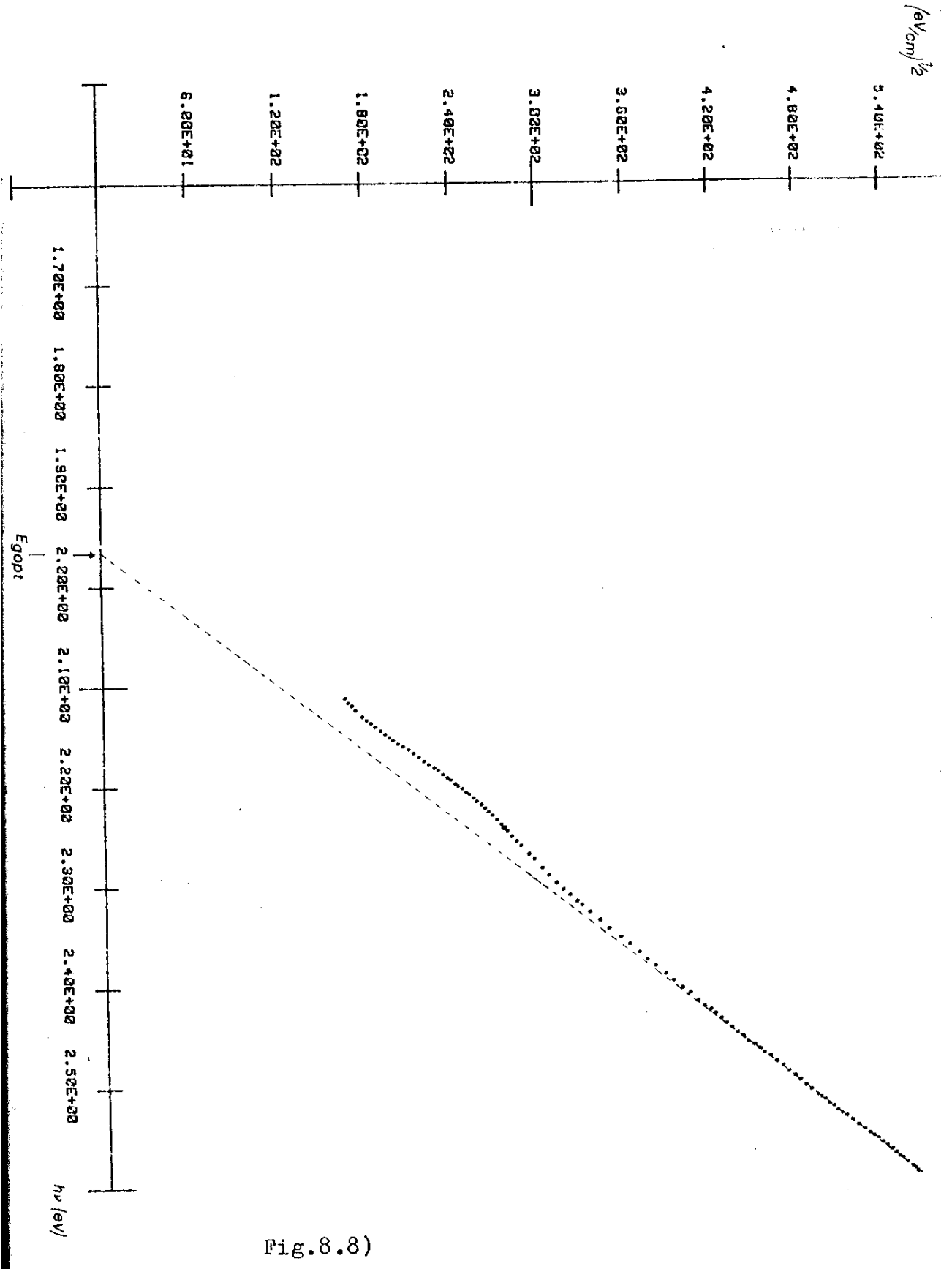


Fig. 8.8)

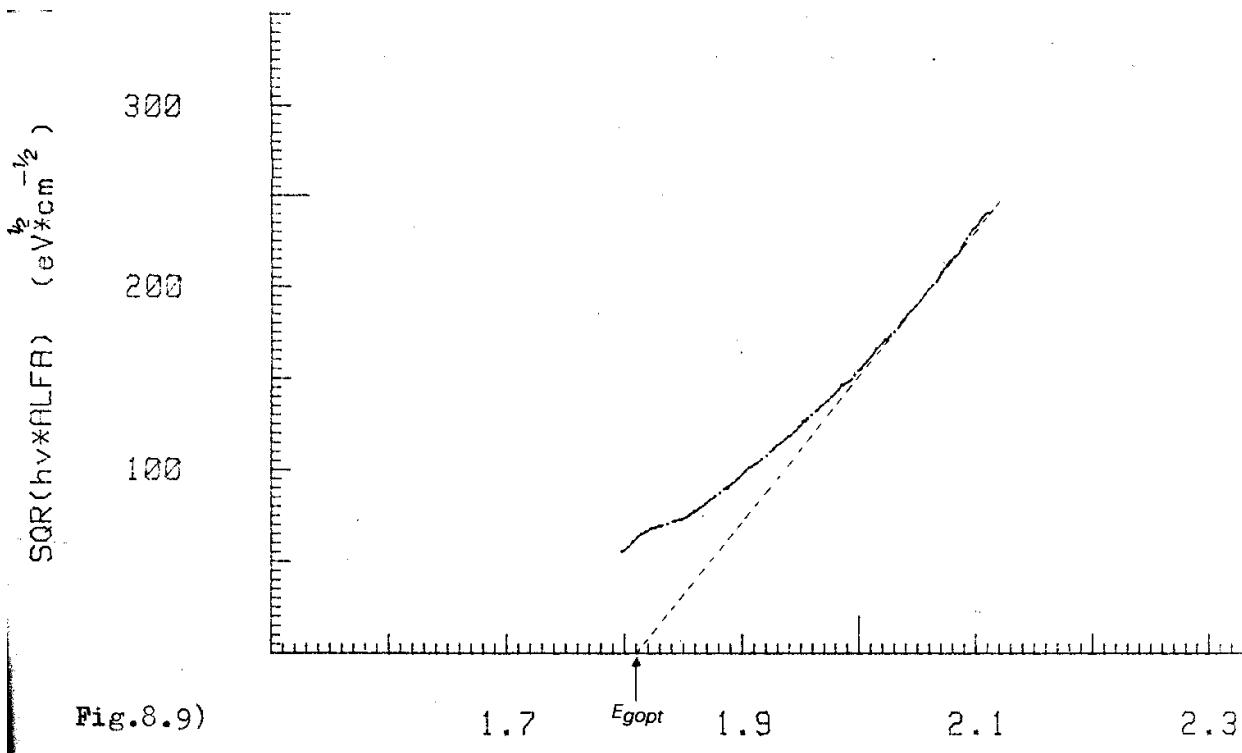


Fig.8.9)

In effetti dalla banda d'assorbimento localizzata a 2090 cm^{-1} nello spettro infrarosso del campione, si deduce una piccola presenza di carbonio legato. Assieme a ciò si nota anche la presenza di ossigeno legato riconoscibile dalle due grandi bande attorno ad 800 ed a 1000 cm^{-1} , forse proprio questo elemento ha influito sull'incorporamento del carbonio. Nella figura 8.10) è mostrato appunto tale spettro con indicate le localizzazioni delle vibrazioni associate ai vari legami tra silicio e carbonio, silicio e idrogeno, silicio e ossigeno secondo quanto è detto da Wieder e coll.⁴. Probabilmente è una cattiva tenuta di vuoto dell'apparecchio G.D. la causa dell'incorporamento indesiderato dell'ossigeno. Esso purtroppo non ci permette di distinguere l'eventuale banda a 780 cm^{-1} del legame Si-CH_3 che secondo Hamakawa dovrebbe essere presente nel materiale ottenuto con metano.

Più recentemente l'apparecchiatura G.D. è stata migliorata dal punto di vista della tenuta ed in tali condizioni si è realizzato del silicio-carbonio del quale è stato fatto lo spettro infrarosso mostrato in figura 8.11). Come si vede, li compaiono nette le bande tipiche dei gruppi Si-CH_3 . Se c'è poi un incorporamento di ossigeno, esso è comunque piccolo vista l'esigua banda a 1000 cm^{-1} . Purtroppo però, per motivi di tempo, tutti i nostri dispositivi con il silicio-carbonio sono stati ottenuti nelle prime condizioni.

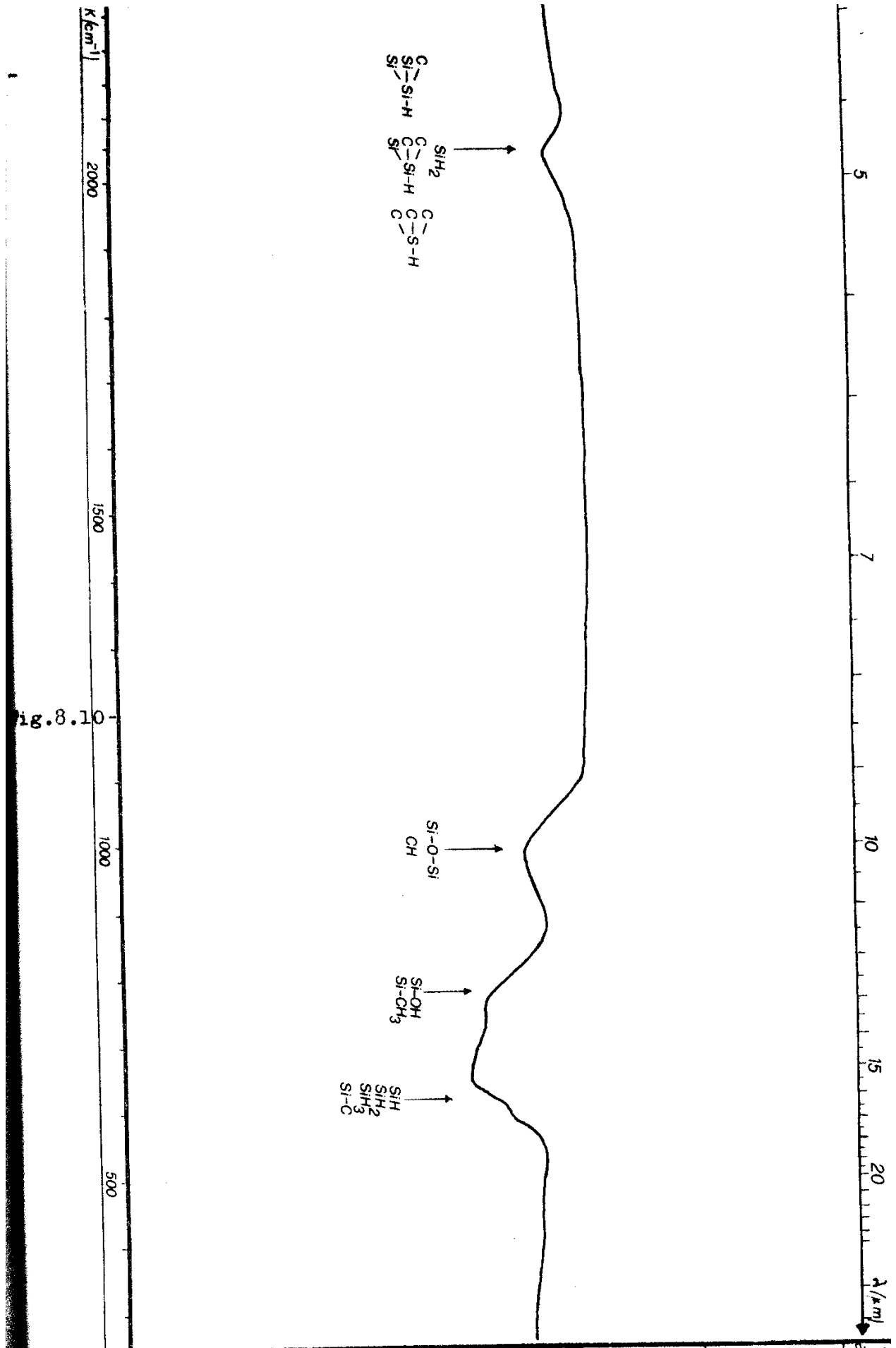


Fig. 8.10

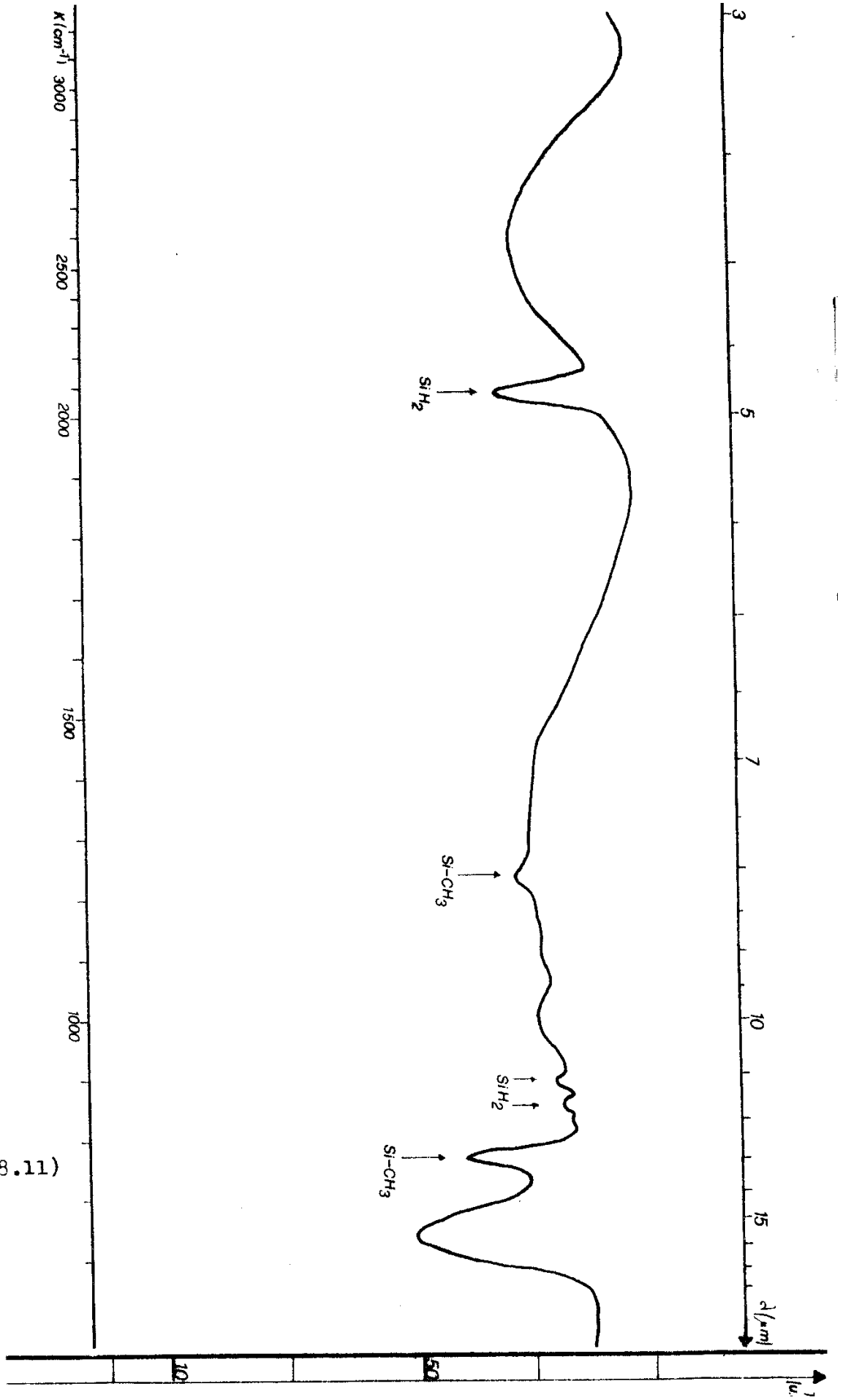


Fig.8.11)

8.3 REALIZZAZIONE DI DISPOSITIVI AD ETEROSTRUTTURA

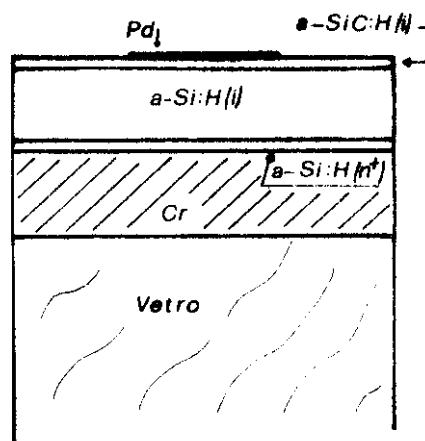
Pd/a-SiC:H(i)/a-Si:H(i)/a-Si:H(N⁺)/Cr

Fig. 8.12) Schema della disposizione degli strati di materiale componenti il dispositivo ad eterostruttura.

In figura 8.12) viene mostrato lo schema a strati del dispositivo ad eterogiunzione. Esso in pratica differisce dal precedente solo per uno strato aggiuntivo di circa 200 Å di spessore di silicio-carbonio amorfo intrinseco.

Una tipica caratteristica $I-V$ dei campioni prodotti è mostrata in scala semilogaritmica nella figura 8.13), dove viene anche proposto l'andamento della corrente inversa. Si noti la bassa corrente inversa di saturazione: $I_0 = 1.5 \cdot 10^{-11}$ A a cui corrisponde una densità di corrente: $J_0 = 2.1 \cdot 10^{-10}$ A/cm², il buon fattore d'idealità nonché l'ottimo fattore di rettificazione a 0.5 Volt.

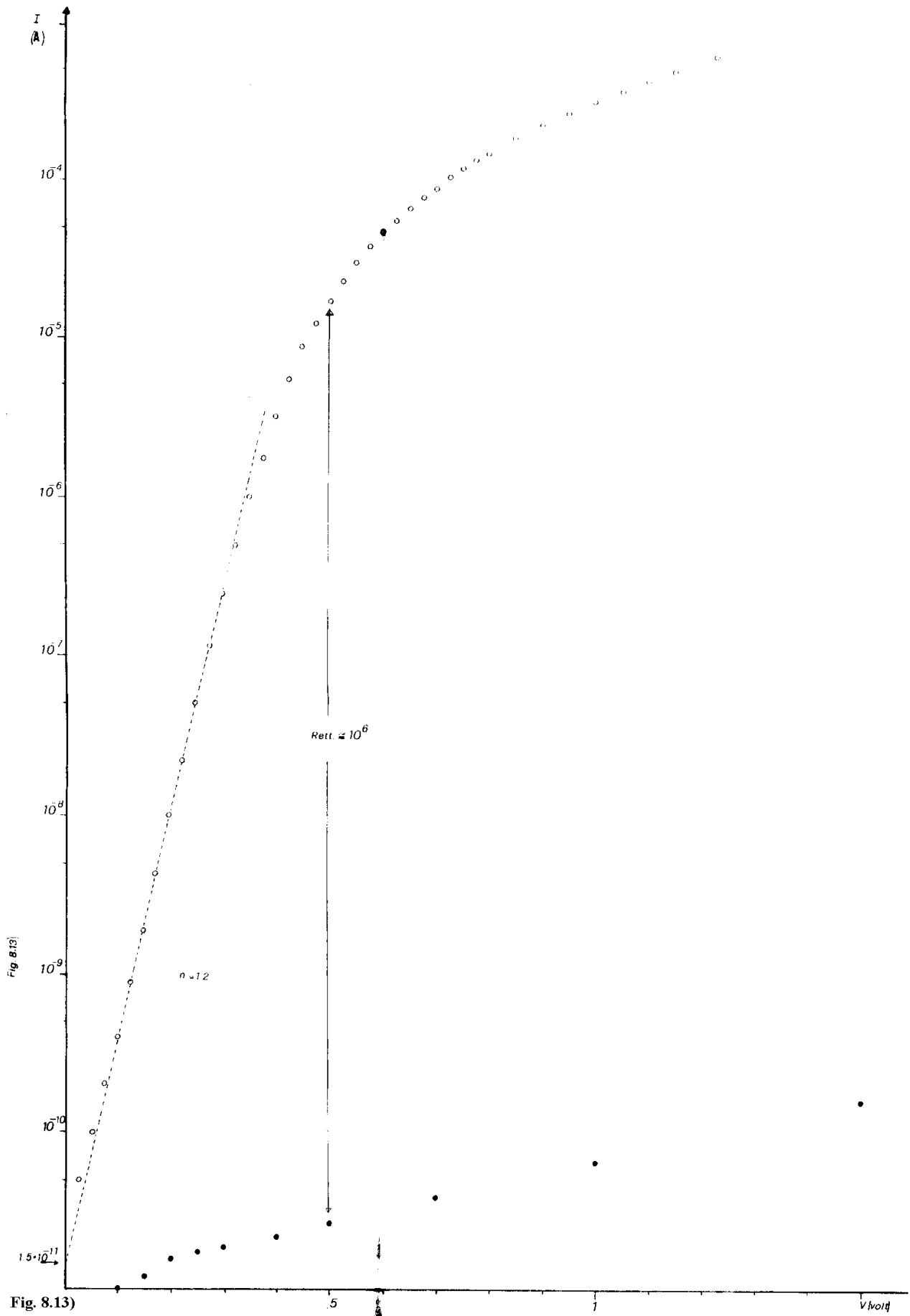


Fig. 8.13)

V Volt

Mantenendo costante lo spessore di a-Si:H, si è provato a variare quello del a-SiC:H ed il risultato di ciò è mostrato nella tabella I.

Tabella I

Spessore (Å)	n	J_0 (A/cm ²)	R_s (Ω)
150	1.2 ⁽¹⁾	$1.4 \cdot 10^{-10}$ ⁽¹⁾	230 ± 20 ⁽²⁾
200	1.2 ⁽³⁾	$2.1 \cdot 10^{-10}$ ⁽³⁾	470 ± 50
400	1.3 ⁽⁴⁾	$5.0 \cdot 10^{-10}$ ⁽⁴⁾	830 ± 80 ⁽⁵⁾

⁽¹⁾ c.f.r. fig. 8.14)

⁽²⁾ c.f.r. fig. 8.15)

⁽³⁾ c.f.r. fig. 8.13)

⁽⁴⁾ c.f.r. fig. 8.16)

⁽⁵⁾ c.f.r. fig. 8.17)

I valori espressi nelle prime due righe della tabella I sono quelli tipici di vari campioni, mentre quelli della terza riga sono riferiti ad una singola prova.

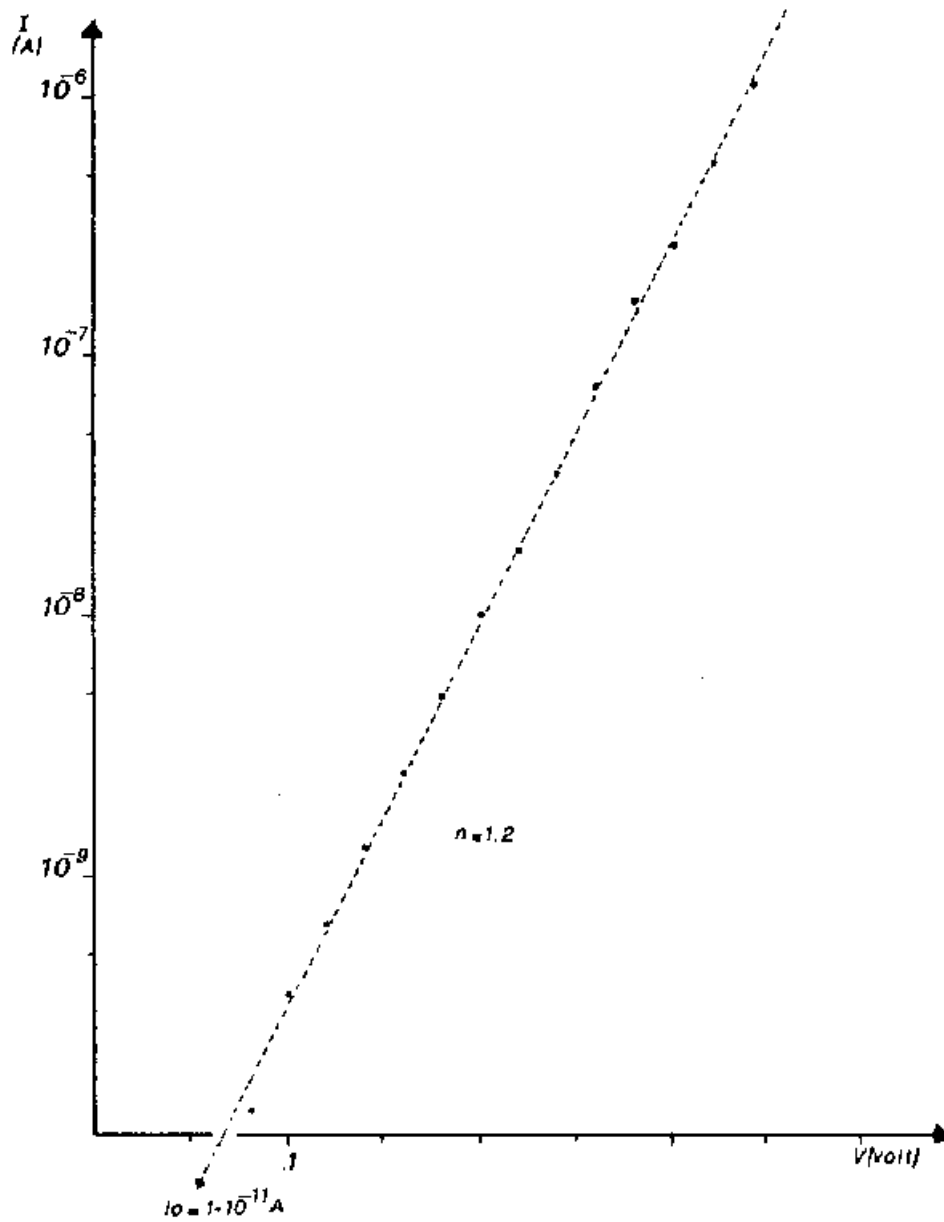


Fig. 8.14) Tratto lineare della caratteristica semilogaritmica del campione avente il a-SiC:H spesso 150 Å.

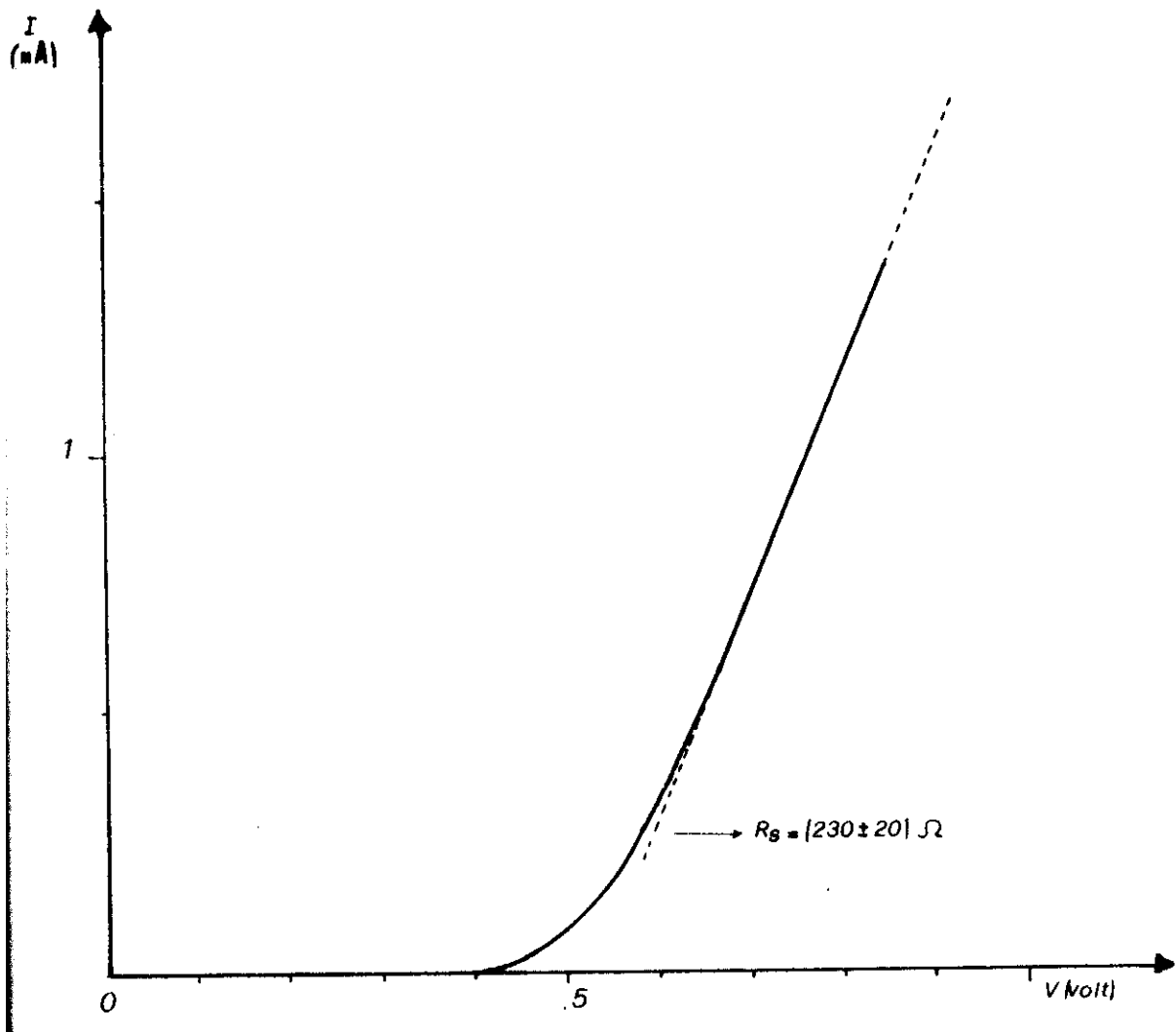


Fig. 8.15) Caratteristica I - V usata per il calcolo della resistenza serie del campione con 150\AA di a-SiC:H.

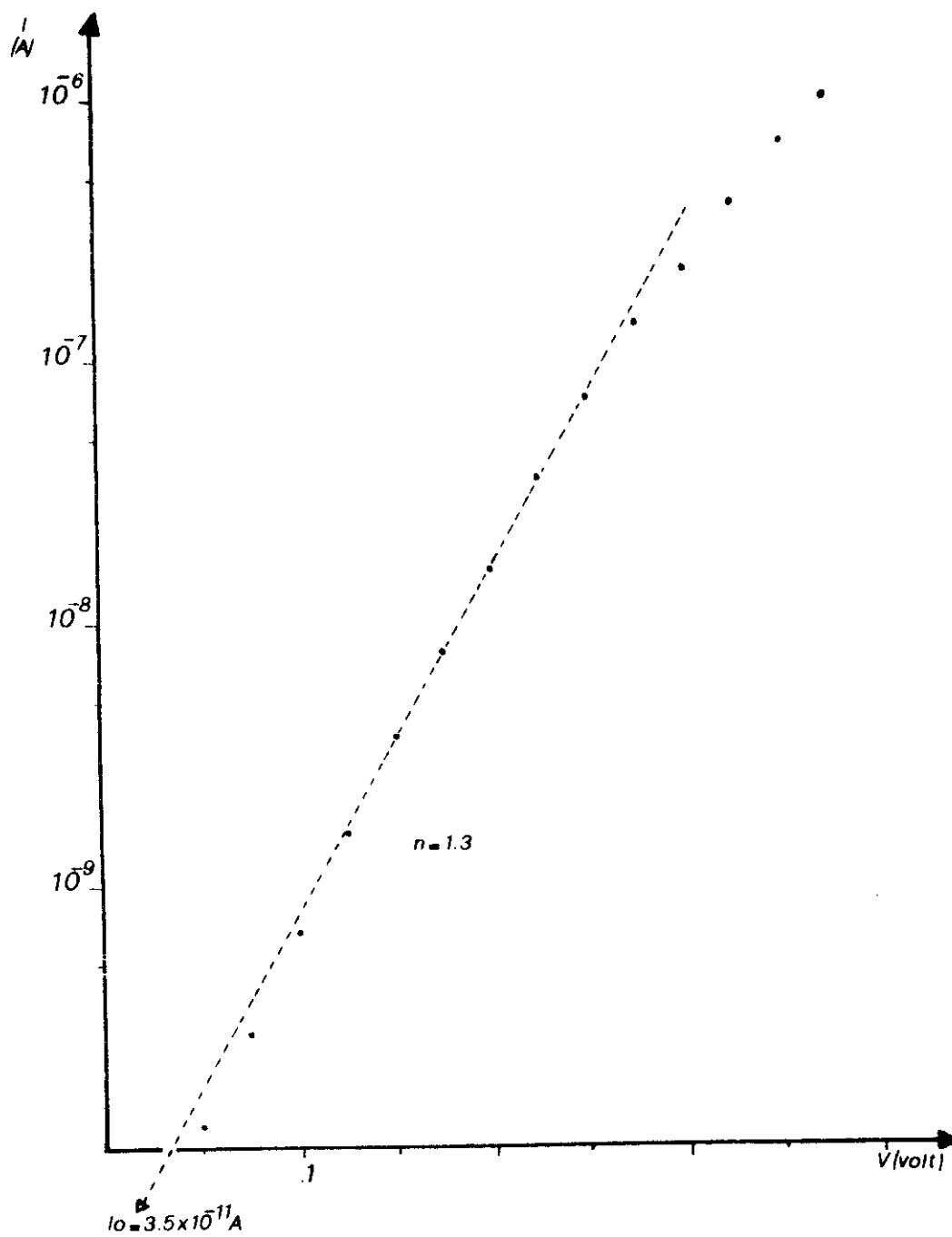


Fig. 8.16) $I(V)$ del campione avente 400 Å di a-SiC:H.

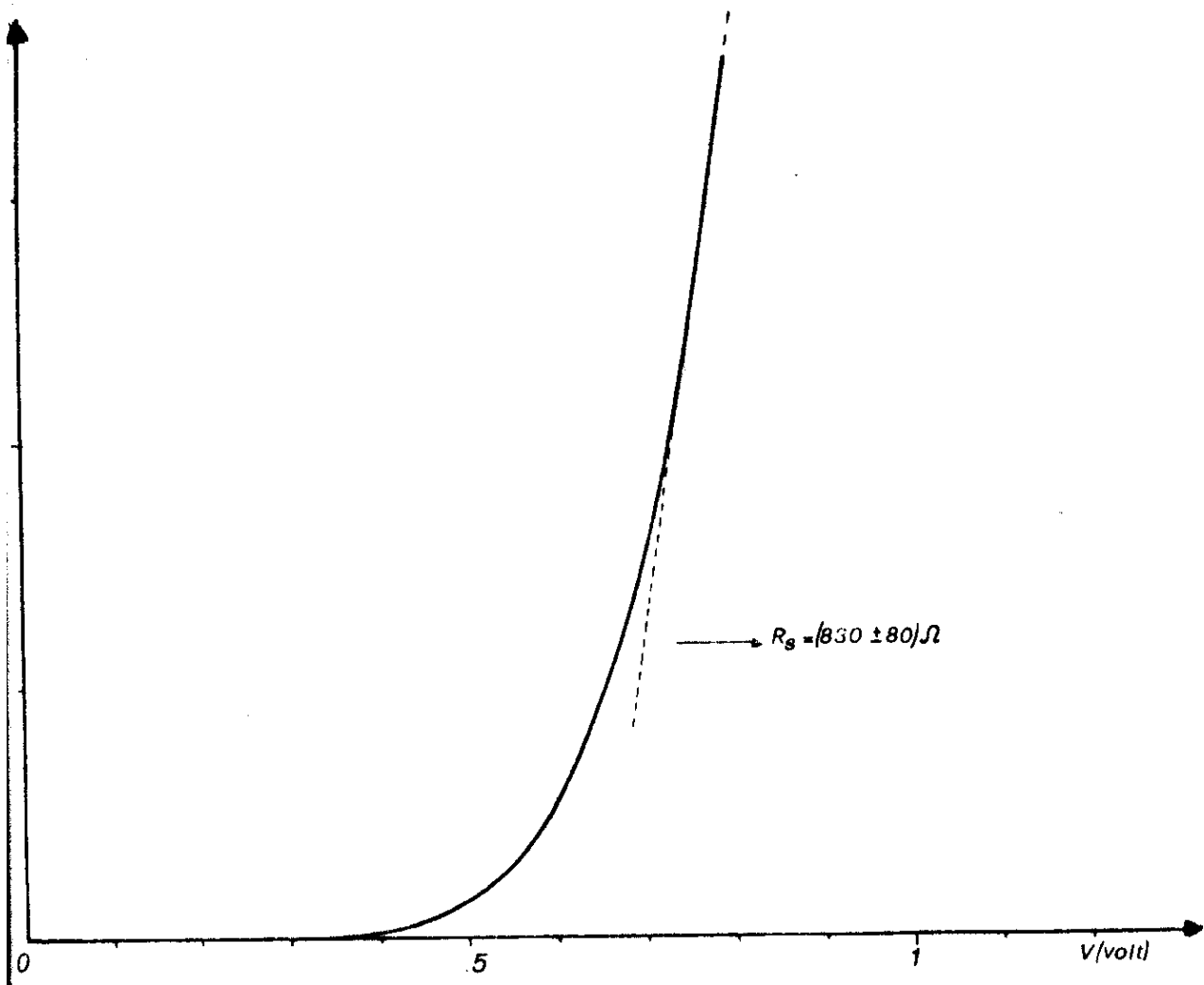


Fig. 8.17) Caratteristica I - V del campione avente 400 Å di a-SiC:H.

L'andamento completo fino al "break-down" di un nostro diodo a barriera di Schottky con eterogiunzione è mostrato in figura 8.18).

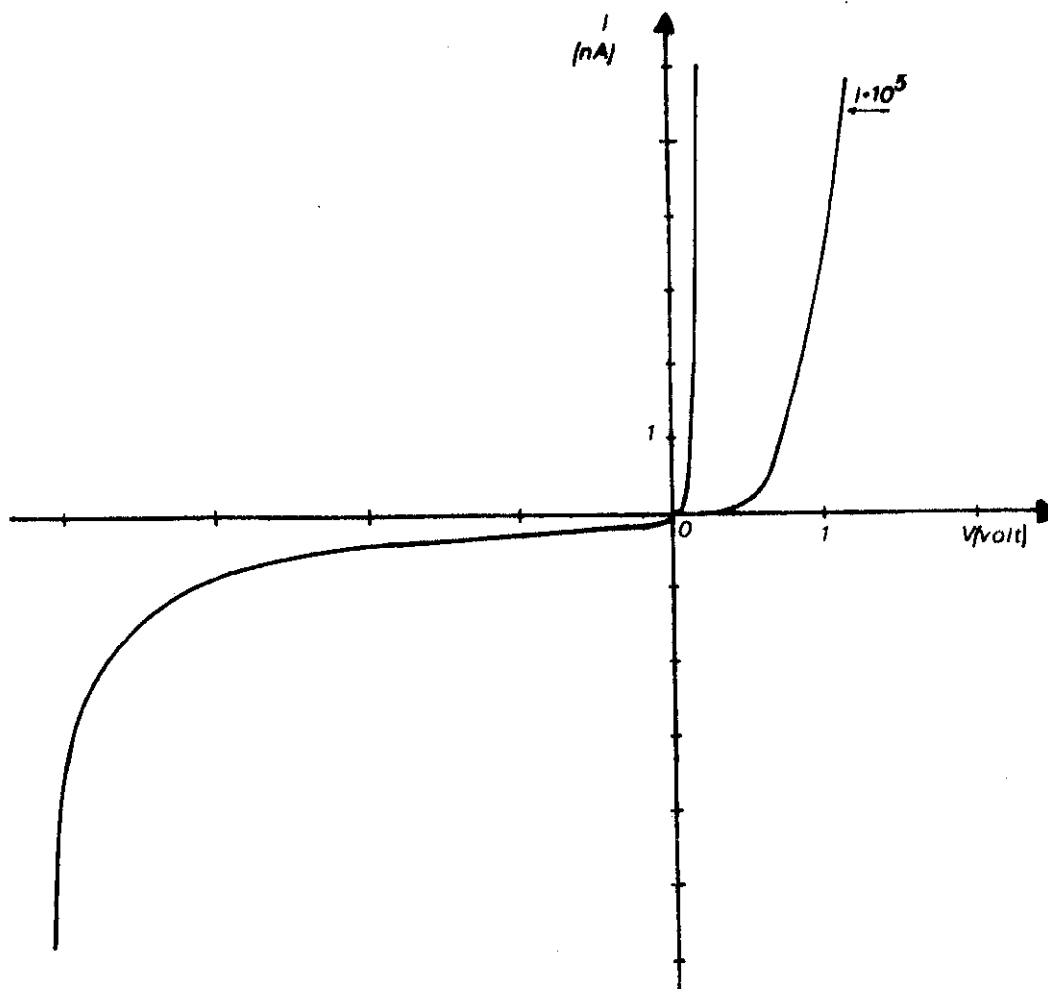


Fig. 8.18) Caratteristica $I-V$ completa di un nostro diodo a barriera di Schottky con eterogiunzione. Si noti il “break-down” che si verifica a 4.2 V.

In ultima analisi proponiamo un confronto tra le caratteristiche corrente-tensione sotto illuminazione solare dei due tipi di dispositivi da noi realizzati, cioè senza e con eterogiunzione, mostrate rispettivamente in figura 8.19) ed in figura 8.20).

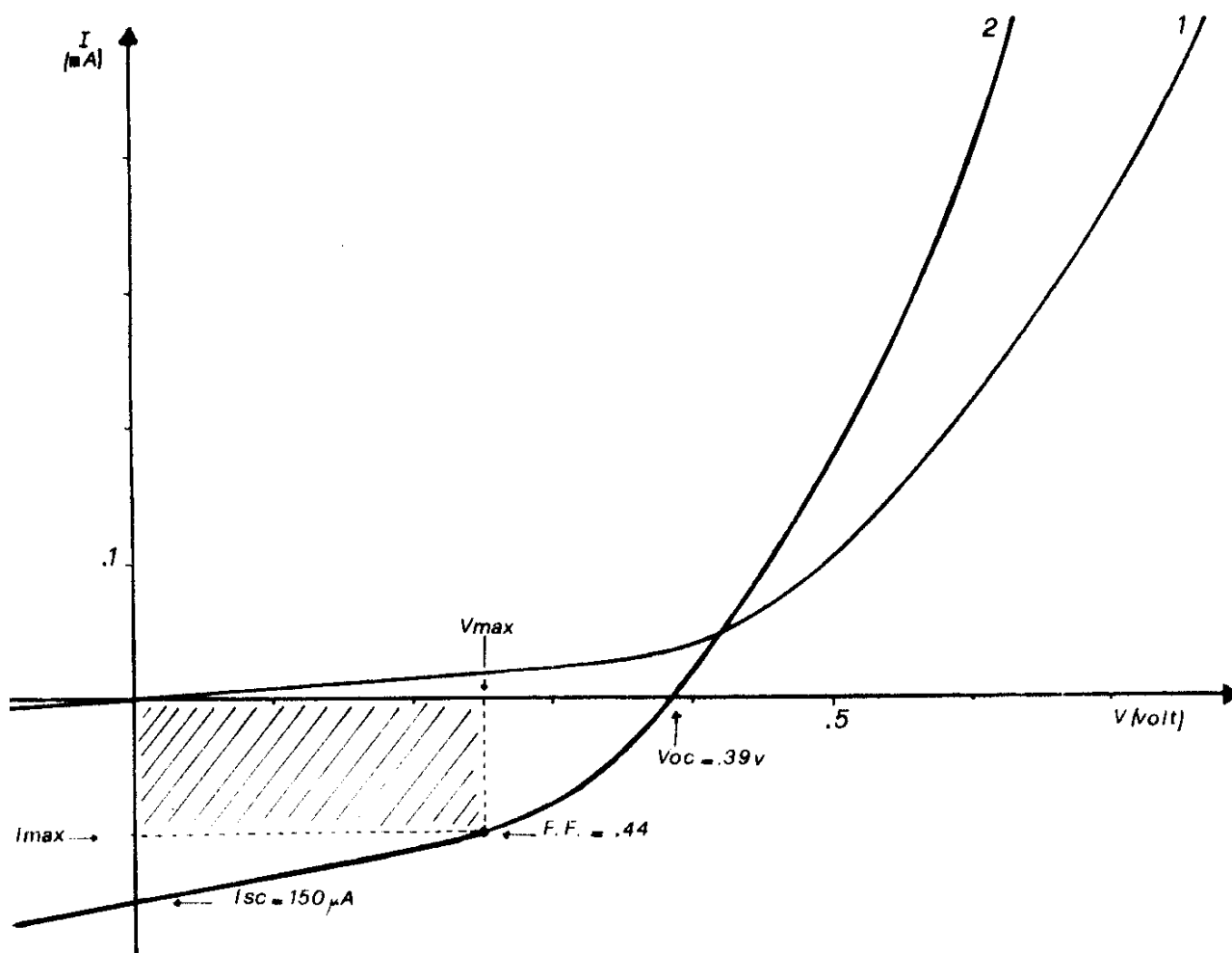


Fig. 8.19) Caratteristica $I-V$ senza e con illuminazione solare AM1 (100 mW/cm^2) rappresentata rispettivamente dalla curva 1 e 2. Si noti la differente inclinazione ad alte polarizzazioni di-drette che si ha nelle due curve, dovuta alla variazione della R_s

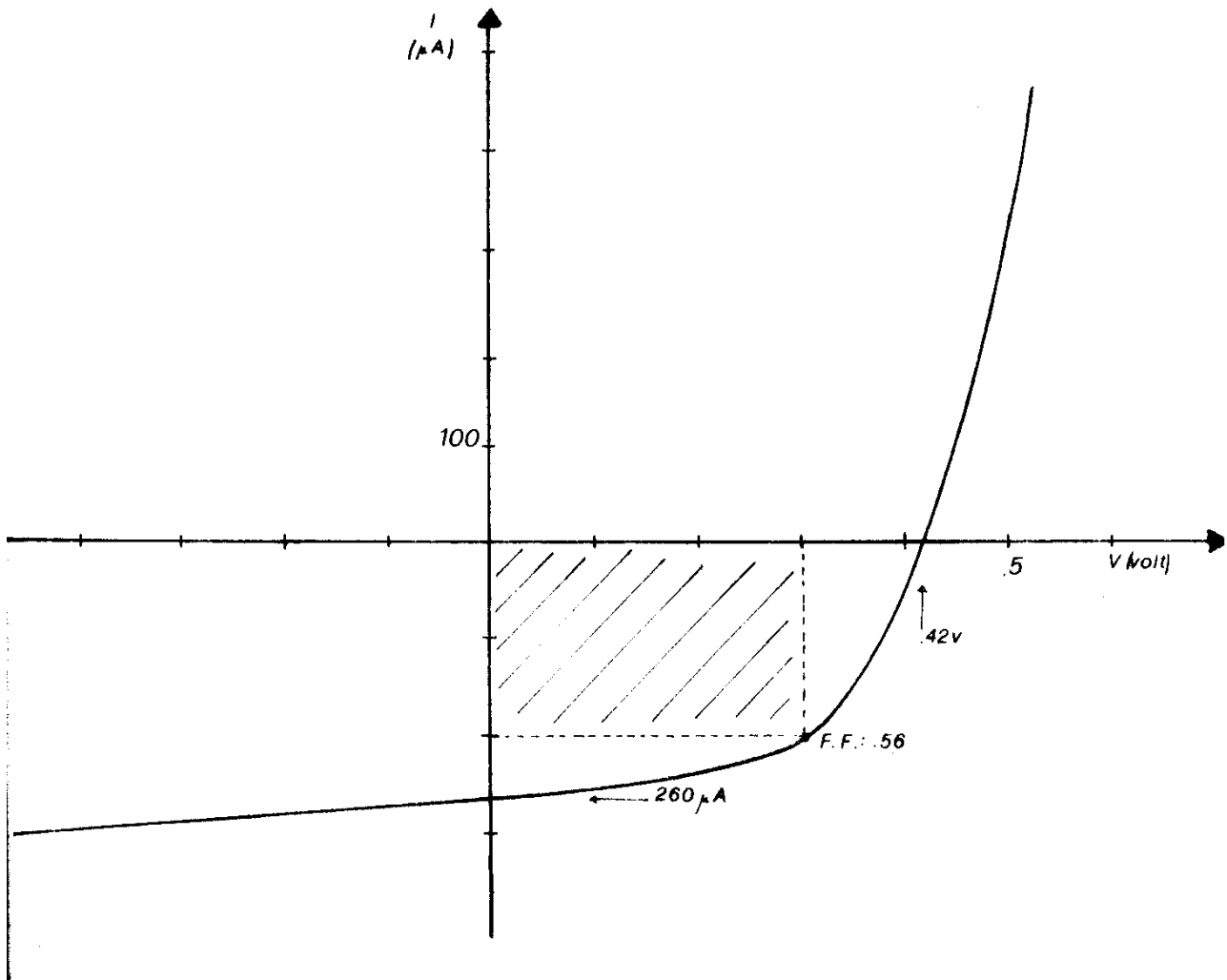
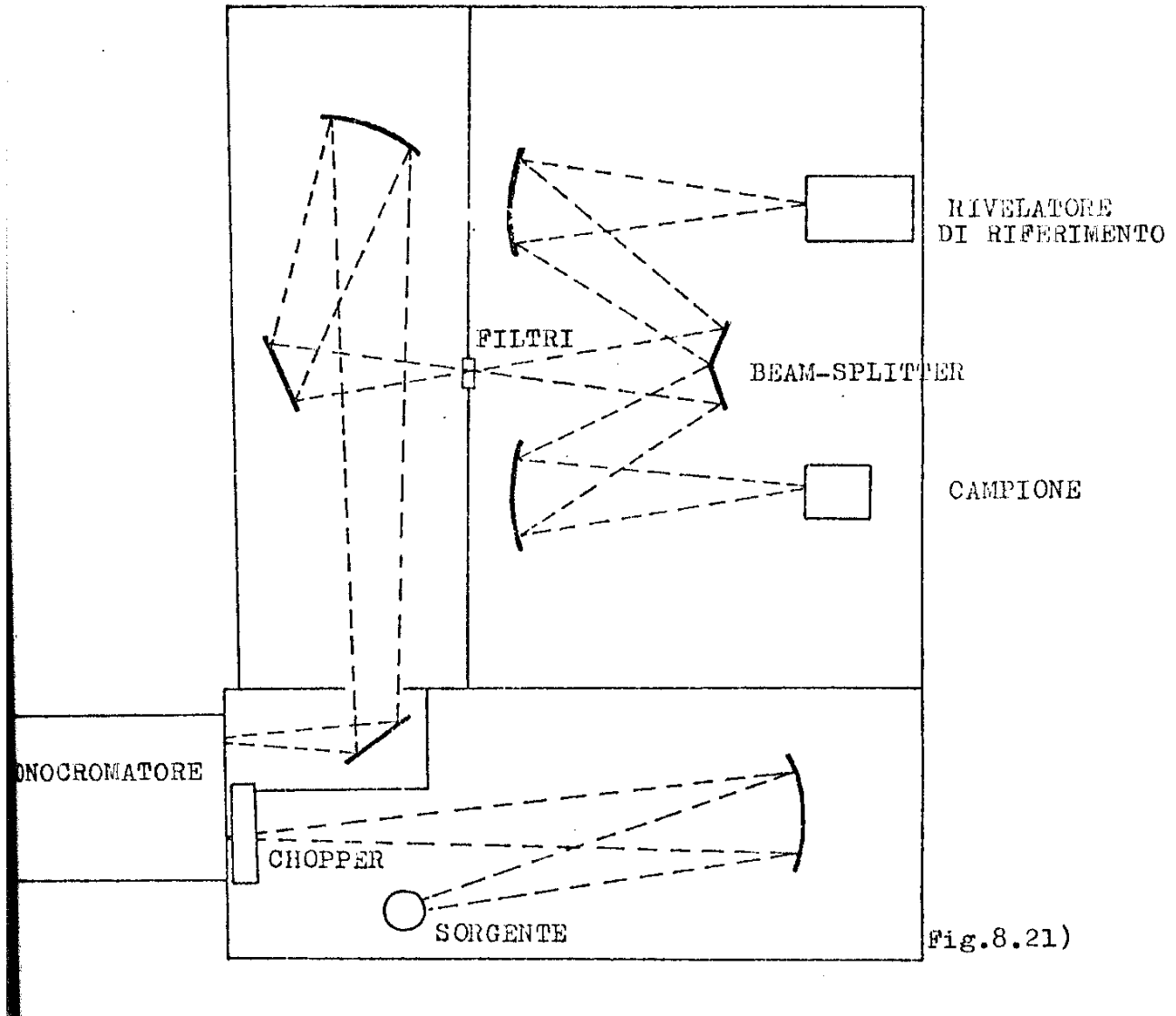


Fig. 8.20) Caratteristica $I-V$ del diodo a barriera di Schottky con eterogiunzione sotto illuminazione solare AM1. L'area del "rettangolo di massima potenza estraibile" (tratteggiato) risulta di circa $9 \mu W/cm^2$ su $1 mW/cm^2$ della luce solare incidente, contro i $4 \mu W/cm^2$ che si ottengono dal rettangolo di figura 8.19).

8.4 RISPOSTA SPETTRALE DEI DISPOSITIVI Pd/a-Si:H

L'apparecchiatura di misura è mostrata in figura 8.21).



La sorgente, una lampada a filamento di tungsteno, è focalizzata mediante uno specchio sferico sulla fenditura d'ingresso del monocromatore Jarrel-Ash. La luce monocromatica proveniente dalla fenditura di uscita attraversa un primo sistema di specchi il cui scopo è di spostare il fascio lontano dall'ottica d'ingresso in modo da permettere la sistemazione del "beam-splitter", del campione e del rivelatore di riferimento.

Il “beam-splitter” è realizzato tramite due specchi piani inclinati di 15° rispetto alla direzione della luce incidente. I due fasci sono poi focalizzati sul campione e sul rivelatore di riferimento.

Come rivelatore di riferimento è stata usata una fotocella Hamamatsu RS 45 di risposta spettrale nota, sensibile nel range $2500 - 8000 \text{ \AA}$. La fotocorrente nei due canali può essere rivelata con due picoamperometri Ketley 480. Però per migliorare il rapporto segnale-rumore la luce può essere modulata con un “chopper” meccanico e i segnali rivelati per mezzo di due amplificatori lock-in PAR 124. In quest’ultimo caso il segnale della fotocella è prelevato ai capi di una resistenza di carico di $1 \text{ M}\Omega$. Il valore della resistenza di carico sul campione è scelto piccolo rispetto alla resistenza di shunt del diodo, cosicché la tensione letta sia proporzionale alla corrente di cortocircuito del diodo.

All’uscita analogica dei picoamperometri o lock-in posti sui due canali di misura detti, viene posto un convertitore analogico-digitale per poter accedere ad un Desk Computer HP 35 che elabora velocemente e registra su nastro i dati raccolti.

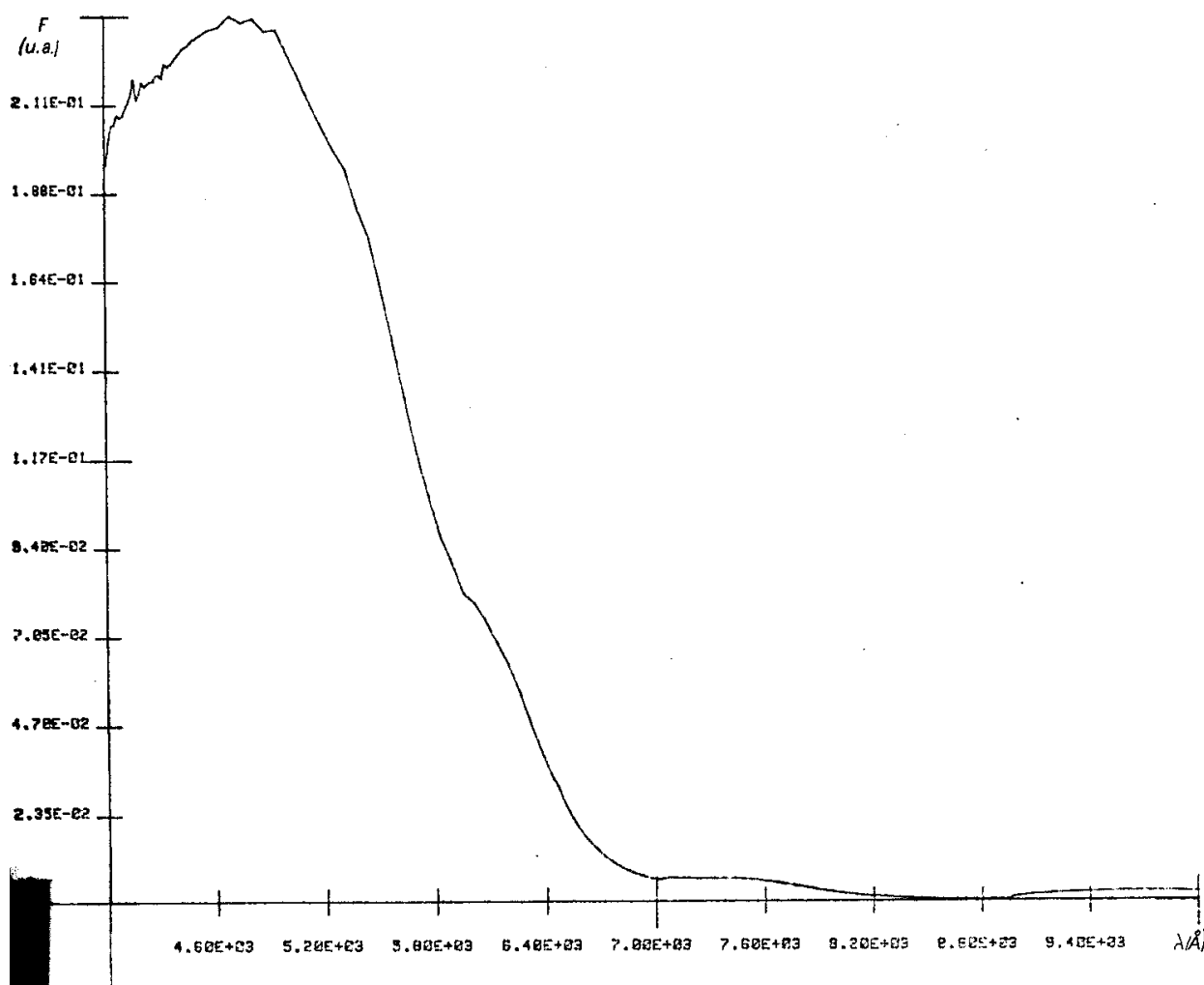


Fig. 8.22) Fotorisposta di un diodo a barriera di Schottky da noi prodotto, tipo Pd/a-Si:H(i)

In figura 8.22) è mostrato il fotoresponso tipico dei dispositivi a semplice barriera di Schottky (senza strato di a-SiC:H). Si nota un massimo a 4800 Å.

Le lievi oscillazioni che si osservano alle grandi lunghezze d'onda sono frange d'interferenza tra la luce incidente e quella riflessa dal contatto posteriore di cromo.

8.5 RISPOSTE SPETTRALI DEI DISPOSITIVI Pd/a-SiC:H/a-Si:H

Una tipica fotorisposta dei dispositivi a barriera di Schottky con eterogiunzione da noi realizzati viene mostrata in figura 8.23). Qui si notano due massimi: uno a 3900 Å ed uno a 4600 Å. Sono anche qui presenti le frange d'interferenza dovute al meccanismo descritto prima.

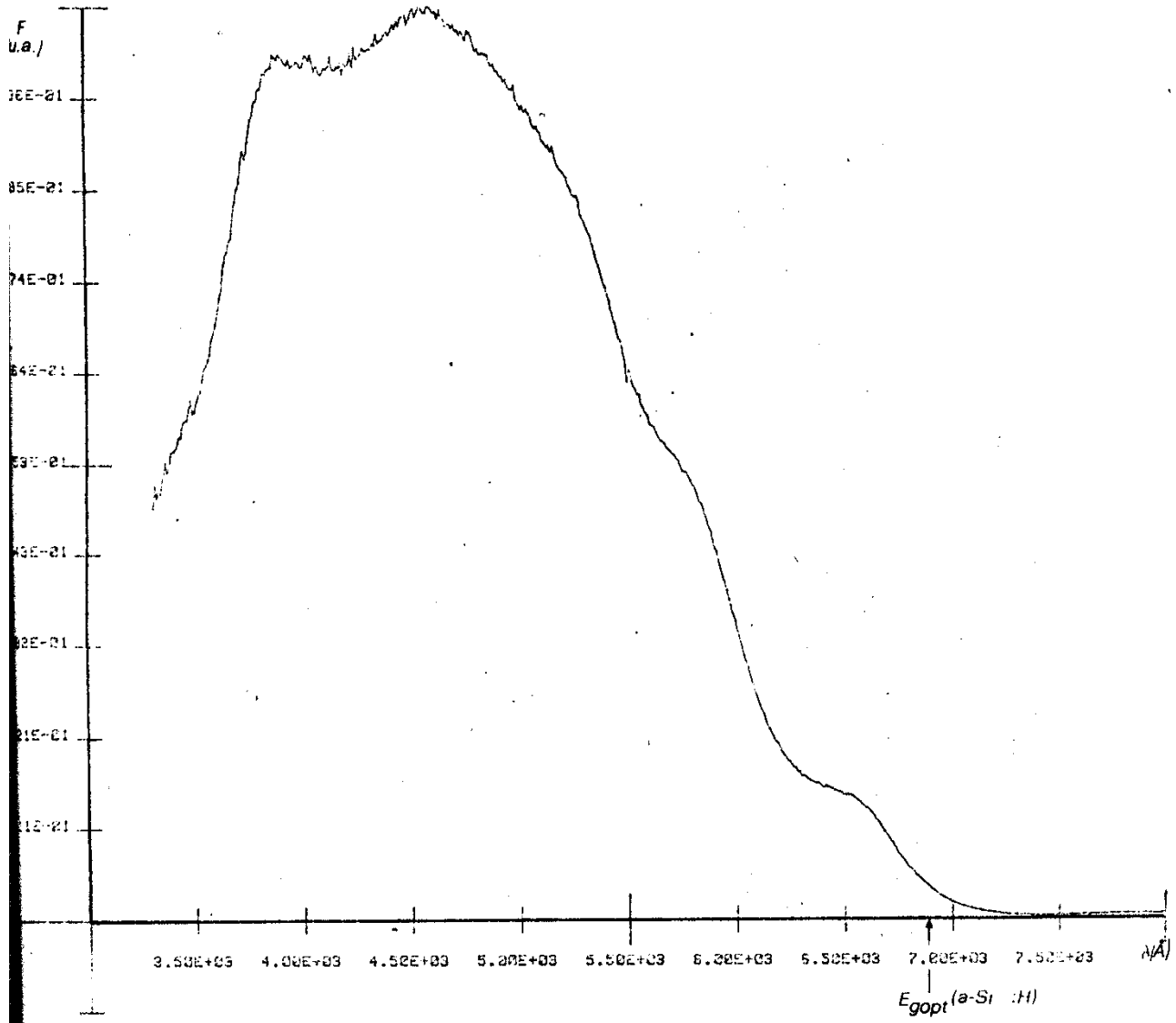


Fig. 8.23) Fotorisposta di un diodo a barriera di Schottky con l'eterogiunzione, da noi realizzato.

L'effetto della polarizzazione inversa (V_{inv}) sulla risposta spettrale di questi diodi è mostrato in figura 8.24) per $\lambda = 4000, 5000$ e 6000 \AA .

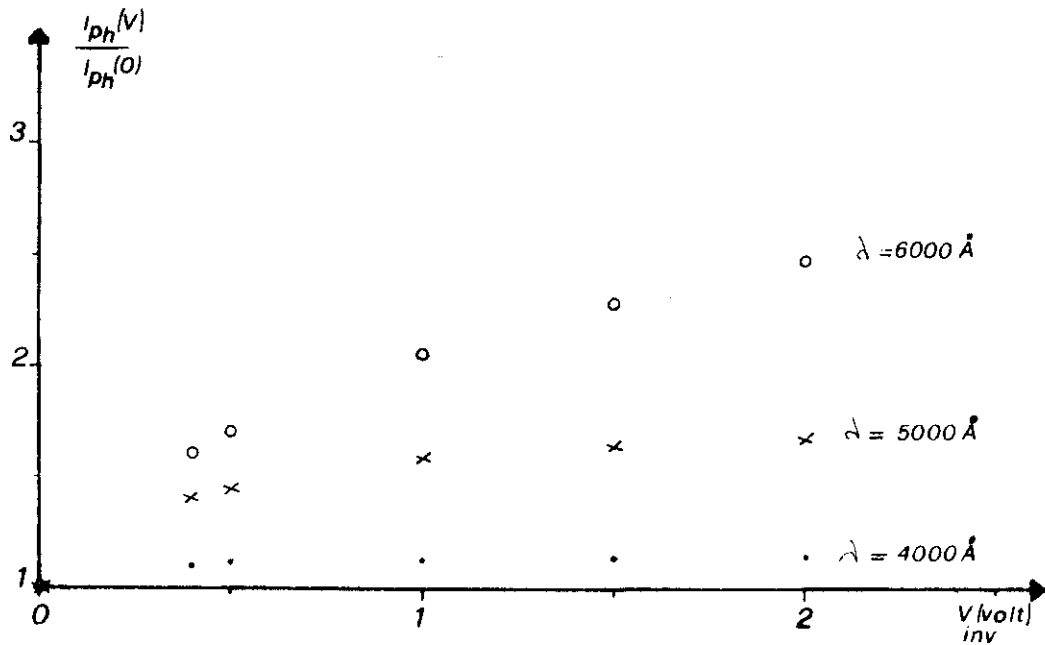


Fig. 8.24) Rapporto della fotocorrente sulla corrente di corto circuito a varie tensioni inverse a tre diverse lunghezze d'onda della luce.

La fotocorrente tende a saturare all'aumentare di V_{inv} , tanto più rapidamente quanto minore è la lunghezza d'onda.

Le risposte spettrali per $V_{inv} = 0 \text{ V}$, 0.4 V e 1.5 V sono mostrate in figura 8.25). Di particolare interesse, in vista di possibili applicazioni, è il marcato aumento di sensibilità alle lunghezze d'onda maggiori al crescere di V_{inv} .

L'efficienza di raccolta " η_{coll} " è stata misurata con un laser He-Ne, correggendola per la trasmissione del palladio (60%): per $V_{inv} = 1.5 \text{ V}$, al picco principale troviamo $\eta_{coll}(5100 \text{ \AA}) = 0.8$.

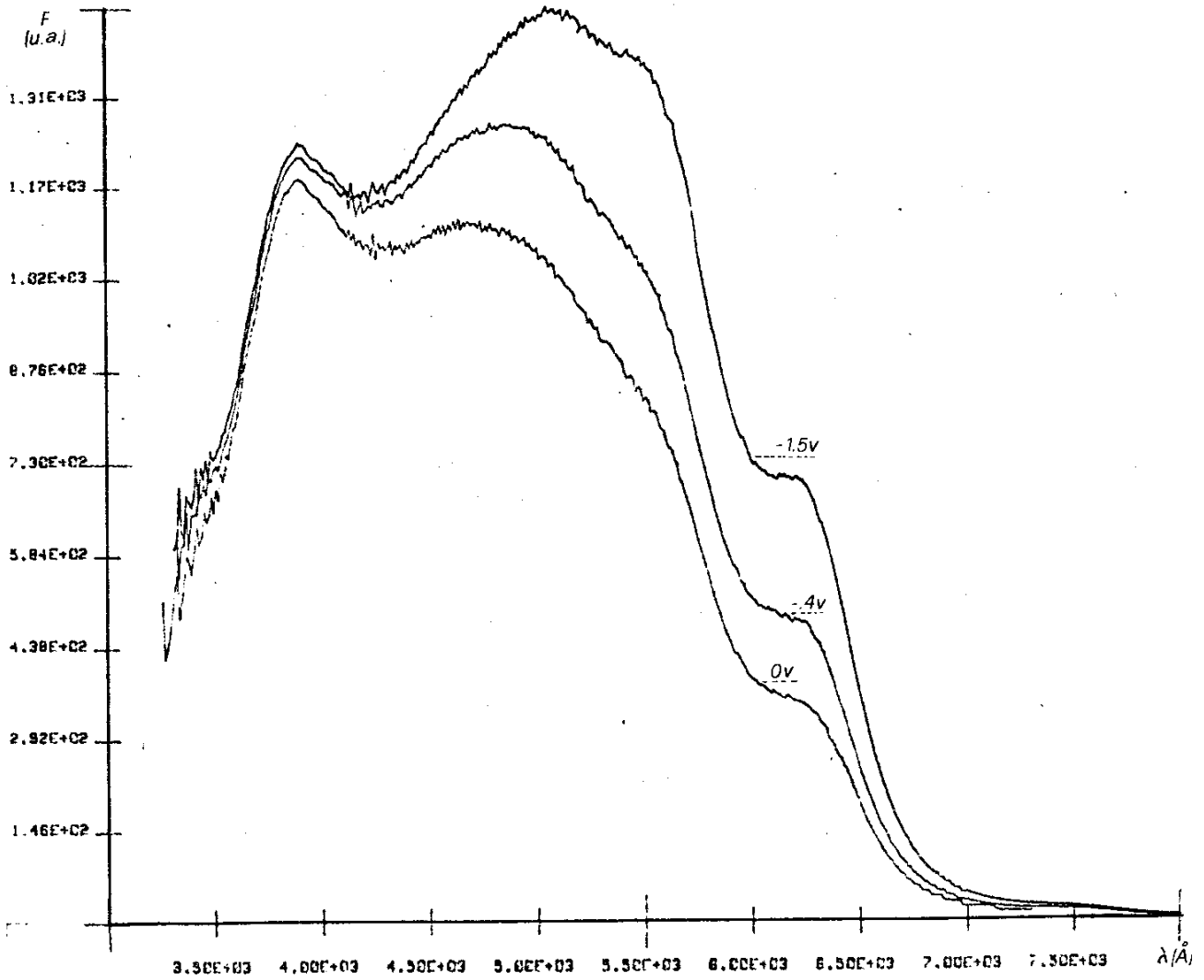


Fig. 8.25) Fotorisposta di un diodo Pd/a-SiC:H/a-Si:H con eterogiunzione al variare della polarizzazione inversa

Uno spettro di fotorisposta è stato effettuato anche su un campione avente il silicio-carbonio più spesso (400 \AA) ed il risultato è stata una forte diminuzione della risposta a grandi lunghezze d'onda ($> 4500 \text{ \AA}$) con la scomparsa del secondo massimo.

BIBLIOGRAFIA

- 1 A.E. Delaloy - R.W. Griffith, J. Appl. Phys. **52**(10) (1981)
- 2 E.H. Rhoderick, "Metal Semiconductor Contacts", Clarendon Press - Oxford (1978)
- 3 A. Madan - W. Czubayi - J. Yang, Appl. Phys. Lett. **40**(3), 234 (1982)
- 4 H. Wieder - M. Cardona - C.R. Guarnieri, Phys. Stat. Sol. **92**(b), 99 (1979)

CAPITOLO IX

“DISCUSSIONE E CONCLUSIONI”

I migliori risultati riportati in letteratura per diodi Pd/a-Si:H danno densità di corrente inversa di saturazione $J_0 = 10^{-9}$ A/cm² e fattori d'idealità $n \cong 1.1, 1.2^1$.

In strutture analoghe noi riscontriamo notevoli deviazioni dal comportamento esponenziale a basse polarizzazioni ($V < 0.2$ V) dirette (vedi fig.8.4)) e la caratteristica $J - V$ in questo caso può essere descritta da:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) + J_{ecc}(V) .$$

La corrente in eccesso (J_{ecc}), che appare non dipendere dalla temperatura [vedi fig.8.6)], può essere dovuta ad un meccanismo di tunnel attraverso la barriera, reso possibile dalla presenza di una elevata densità di stati nella gap. Tale effetto è assente nei nostri diodi Pd/a-SiC:H/a-Si:H, che, a

meno di effetti dovuti alla resistenza serie, seguono la legge $J = J_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right)$. I valori di J_0 ottenuti sono di un ordine di grandezza più bassi dei diodi Pd/a-Si:H riportati in letteratura ed in più noi abbiamo riscontrato una notevole riproducibilità dei risultati.

Poiché l'ottenimento di basse correnti di saturazione J_0 è una caratteristica assai desiderabile in un diodo per svariate applicazioni (per esempio il rumore di un fotodiode cresce con J_0), il risultato appare interessante e tenteremo qui di spiegarlo in termini della teoria diffusiva del trasporto in barriere di Schottky (vedi cap. V).

Riscriviamo qui l'equazione 5.11) ponendo $E_c = -q\psi$:

$$9.2) \quad J = qD_n N_c (\exp(qV/KT) - 1) \int_0^w \exp(E_c(x)/KT) dx .$$

Dobbiamo calcolare il termine:

$$9.3) \quad H = \int_0^w \exp(E_c(x)/KT) dx \quad \text{per il materiale amorfo (a-Si:H o a-SiC:H);}$$

possiamo scrivere intanto:

$$9.4) \quad H = \int_0^w \exp(E_c/KT) \frac{dx}{E_c} dE_c .$$

Il termine $\frac{dx}{dE_c}$ può essere ricavato nel caso in esame dalle equazioni 4.24) e 4.27) del capitolo IV.

Tenendo presente che:

$$X_f = 0, N_D = 0 \text{ (materiale non drogato)}$$

$$z = -x$$

e che:

$1/2 (\cosh(X_c) - 1) = \sinh^2(X_c/2)$ allora:

$$9.5) \quad \frac{dE_c}{dx} = -\sqrt{2}q \left(\frac{g_{\min}}{\varepsilon_0 \varepsilon} \right)^{1/2} E_{ch} (\cosh(X_c) - 1)^{1/2} = -\sqrt{2}q (g_{\min}/\varepsilon_0 \varepsilon)^{1/2} E_{ch} \sqrt{2} \sinh(X_c/2)$$

e ponendo $X_c = \frac{E_c - E_{cb}}{E_{ch}}$ otteniamo:

$$9.6) \quad H = \frac{1}{2q} \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{g_{\min}} \right)^{1/2} \frac{1}{E_{ch}} \int_{E_c(W)}^{E_c(0)} \frac{\exp(E_c/KT)}{\sinh\left(\frac{E_c - E_{cb}}{2E_{ch}}\right)} dE_c$$

$$9.7) \quad H = \frac{1}{2q} \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{g_{\min}} \right)^{1/2} \frac{1}{E_{ch}} \exp(E_c(0)/KT) \int_{E_c(W)}^{E_c(0)} \frac{\exp\left(\frac{-E_c(0) + E_c}{KT}\right)}{\sinh\left(\frac{E_c - E_{cb}}{2E_{ch}}\right)} dE_c$$

Poiché $2E_{ch} \cong 0.2 \text{ eV} \gg KT$, possiamo scrivere che:

$$9.8) \quad H \cong \frac{1}{2q} \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{g_{\min}} \right)^{1/2} \frac{1}{E_{ch}} \exp\left(\frac{E_c(0)}{KT}\right) \frac{KT}{\sinh\left(\frac{E_c(0) - E_{cb}}{2E_{ch}}\right)} \cdot \int_{E_c(W)}^{E_c(0)} \exp\left(-\frac{E_c(0) - E_c}{KT}\right) d\left(\frac{E_c(0)}{KT}\right) \Rightarrow$$

$$9.9) \quad H = \frac{1}{2q} \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{g_{\min}} \right)^{1/2} \frac{1}{E_{ch}} \exp\left(\frac{E_c(0)}{KT}\right) \frac{KT}{\sinh\left(\frac{E_c(0) - E_{cb}}{2E_{ch}}\right)}$$

Essendo $E_c(0) = q\phi_b$, $E_c(0) - E_{cb} = (V_{do} - V)q$, le equazioni 9.9), 9.3) e 9.2) combinate ci danno, ricordando che $D_n = \mu_n KT/q$:

$$9.10) \quad J = q\mu_n N_c \xi_{\max} \exp(-q\phi_b/KT) (\exp(qV/KT) - 1)$$

dove $\xi_{\max} = 2 \left(\frac{g_{\min}}{\varepsilon \varepsilon_0} \right)^{1/2} E_{ch} \sinh\left(\frac{q(V_{do} - V)}{2E_{ch}}\right)$ è il valore del campo all'interfaccia metallo-semiconduttore.

Ora per $\tanh\left(\frac{qV_{do}}{2E_{ch}}\right) \cong 1$:

$$9.11) \quad J = J_0 \exp\left(\frac{-qV}{2E_{ch}}\right) \left(\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right), \text{ dove adesso}$$

$$9.12) \quad J_0 = 2q\mu_n N_c (g_{\min} / \varepsilon \varepsilon_0)^{1/2} E_{ch} \cosh\left(\frac{qV_{do}}{2E_{ch}}\right) \exp\left(\frac{-q\phi_b}{KT}\right) = J_s \exp\left(\frac{-q\phi_b}{KT}\right).$$

In diretta, per $qV \gg KT$, l'equazione 9.11) è approssimabile con la seguente:

$$9.13) \quad J = J_0 \exp\left(\frac{qV}{nKT}\right), \quad \text{con}$$

$$n = 1 / \left(1 - \frac{KT}{2E_{ch}}\right).$$

Da questa equazione si vede che, sulla base del modello di Shur e coll. per il campo di giunzione (vedi cap. IV) e della teoria diffusiva del trasporto (vedi cap. V), deviazioni del fattore d'idealità n dall'unità possono sempre verificarsi nel silicio amorfo, anche in assenza di meccanismi come quelli discussi nel capitolo V.

Per $E_{ch} = 0.1$ eV si ottiene il valore $n = 1.14$ simile a quello osservato sperimentalmente. L'equazione 9.12) può essere utilizzata per spiegare l'abbassamento di J_0 osservato nei nostri dispositivi Pd/a-SiC:H/a-Si:H.

Assumendo infatti, come proposto da Hamakawa², che la discontinuità tra le bande di valenza del a-SiC:H e del a-Si:H è trascurabile, si ottiene lo schema a bande per la struttura ad eterogiunzione con i due materiali suddetti mostrato in figura 9.1) e risulta che: $\phi_{b2} = \phi_{b1} + \Delta E_g$, dove ϕ_{b2} è la barriera dal metallo al semiconduttore per il a-SiC:H, ϕ_{b1} quella per a-Si:H e ΔE_g è la differenza tra le due gap. Dai dati in letteratura abbiamo che $\phi_{b1} = 0.94$ eV e quindi $\phi_{b2} = 1.1$ eV per $\Delta E_g = 0.16$ eV (vedi cap.^{lo} VIII).

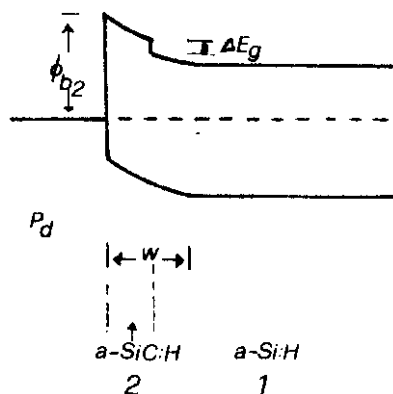


Fig. 9.1) Schema delle bande da noi adottato.(Non in scala).

Il rapporto tra le J_0 nei due casi (con o senza strato di silicio-carbonio) sarà dato da:

$$9.14) \quad \frac{J_{02}(a - SiC:H)}{J_{01}(a - SiH)} = \frac{J_{s2}}{J_{s1}} \exp(-(\phi_{b2} - \phi_{b1})/KT) .$$

Dai nostri dati risulta che:

$$J_{02} \sim 10^{-10} \text{A/cm}^2 \quad \text{e} \quad J_{01} \sim 10^{-9} \text{A/cm}^2 , \quad \text{per cui otteniamo:}$$

$$\frac{J_{s2}}{J_{s1}} \cong 60 ; \quad \text{tale differenza in } J_s \text{ nei due materiali è probabilmente dovuta in gran parte ad un}$$

più alto valore di g_{min} per il a-SiC:H. D'altra parte la più alta densità degli stati nella gap indicata dal presente modello per quest'ultimo materiale è consistente con la forte riduzione della fotoconducibilità osservata³ nel silicio-carbonio rispetto al silicio amorfo.

In sostanza però si nota che il vantaggio conseguito attraverso il più alto valore di ϕ_b nella nostra struttura Pd/a-SiC:H è in parte annullato dall'aumento del campo in superficie (ξ_{max}).

Per ottenere allora un'ulteriore riduzione di J_0 è necessario diminuire la densità di stati nella gap del silicio-carbonio amorfo ed a tutt'oggi poco sforzo in questo ed in altri laboratori è stato dedicato a quest'ultimo problema.

Ancora una diretta conseguenza della presenza dello strato di silicio-carbonio con le suddette caratteristiche è la notevole sensibilità della risposta spettrale alla polarizzazione notata in questi dispositivi. Infatti rispetto al caso della semplice barriera Pd/a-Si:H, la regione in cui il campo è abbastanza elevato (W) da annullare gli effetti di ricombinazione risulta notevolmente ridotta in assenza di polarizzazione.

L'applicazione della tensione inversa estende W ed aumenta l'efficienza di raccolta alle grandi lunghezze d'onda [vedi fig.8.25)]

Allo stato attuale della presente indagine non è chiara però l'origine del massimo localizzato a 3900 Å nello spettro di fotorisposta.

Ricerche attualmente in corso in Giappone (Sanyo) per la realizzazione di sensori d'immagine a stato solido basati sul silicio amorfo impiegano per ogni elemento tre diodi p-i-n uno con un filtro selettivo per blu, uno con un filtro per il verde ed uno con un filtro per il rosso. Sarebbe notevole il vantaggio, dal punto di vista della complessità e della risoluzione, se la discriminazione tra i tre colori potesse essere effettuata con un singolo diodo, variando soltanto la tensione applicata.

BIBLIOGRAFIA

- 1 C.R. Wronski - D.E. Carlson - R.E. Daniel, Appl. Phys. Lett. **29**(9), 602 (1976)
- 2 Y. Tawada - K. Tsuge - M. Kondo - K. Nishimura - H. Okamoto - Y. Hamakawa, Proc. IVth Int. Phot. Sol. Ener. Conf. – Stresa, 698 (1962)
- 4 Y. Tawada - M. Kondo - H. Okamoto - Y. Hamakawa, Proc. 9th Int. Conf. Am. Liq. Sem. – Grenoble, 1 (1981)

RINGRAZIAMENTI

L'autore desidera ringraziare oltreché il chiaro e competente relatore, anche tutti i ricercatori, i professori, i tecnici ed i laureandi del folto gruppo G15 dell'Istituto di Fisica "Guglielmo Marconi" della I Università di Roma. In particolare i Prof.^{ri} Andrea Frova, Florestano Evangelisti, il ricercatore Paolo Fiorini ed il tecnico Renato Moretto senza il cui aiuto questo lavoro di Tesi non sarebbe mai stato possibile.

ADDENDUM

Dopo ulteriori misure sui dispositivi realizzati con le eterogiunzioni a-SiC:H/a-Si:H, si è arrivati alla conclusione che il massimo localizzato a 3900 Å nello spettro di fotorisposta è un artefatto dovuto ad un difetto di normalizzazione e calibrazione dei fotodiodi di riferimento.

Infatti nella figura seguente rappresentante la fotorisposta ottenuta presso il laboratori dell'Assoreni di Monterotondo (Roma), grazie al Dott. Marcello Garozzo, non mostra alcun picco a basse lunghezze d'onda.

