

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE - DII
DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA "GALILEO GALILEI" - DFA
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria dei Materiali**

**DROGAGGIO DEL GERMANIO PER
DIFFUSIONE DA SORGENTE
SPIN-ON DOPANT**

Relatore: Prof. Enrico Napolitani
Correlatore: Dott.ssa Sara Maria Carturan

Laureando: LUCA GASTALDELLO

ANNO ACCADEMICO 2014 – 2015

Riassunto

Il rinnovato interesse per il germanio, grazie alle sue proprietà intrinseche, quali il ridotto band-gap e la maggiore mobilità degli elettroni e delle lacune rispetto al silicio, ha imposto la ricerca di nuove metodologie di drogaggio, alternative a metodologie tradizionali quali l'impiantazione ionica di boro (drogaggio di tipo p) e la diffusione di litio (drogaggio di tipo n), al fine di assicurare l'incremento di prestazioni ottenibile utilizzando questo semiconduttore. In questo lavoro di tesi si è esplorata la possibilità di ottenere un drogaggio sia di tipo n che di tipo p mediante l'utilizzo di una nuova metodologia chiamata tecnica spin-on dopant, che prevede la deposizione di una soluzione drogante sulla superficie del Ge e la successiva diffusione mediante un processo di annealing. Questo tipo di drogaggio evita sia il danneggiamento del reticolo e l'introduzione di altri difetti che si avrebbero con una impiantazione ionica, sia la modifica del profilo di diffusione degli elementi droganti prodotta dal blando riscaldamento termico effettuato per recuperare il danneggiamento del reticolo. Il risultato ottenuto in questo lavoro di tesi dimostra non solo che questo metodo consente di ottenere un profilo uniforme di diffusione del drogante, ma anche che si possono controllare facilmente le profondità di diffusione, agendo su temperature e tempi di trattamento termico, in un intervallo che va da poche decine di nanometri ad alcuni micron.

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1-Proprietà del germanio e giunzioni p-n	5
1.1 Semiconduttori.....	5
1.1.1 Germanio	7
1.2 Giunzioni p-n.....	9
1.2.1 Polarizzazione della giunzione	13
1.3 Rivelatore di radiazioni gamma.....	18
1.3.1 Storia e proprietà del rivelatore di Germanio	21
1.3.2 Rivelatori Ge(Li).....	22
1.3.3 Rivelatori al Ge ad alta purezza(HPGe)	23
Capitolo 2-Tecnica SOD	27
2.1 Introduzione alla tecnica SOD.....	27
2.1.2 Descrizione della tecnica SOD	28
2.2 Descrizione dell'apparato sperimentale.....	29
2.3 Meccanismi di diffusione.....	34
Capitolo 3-Prove sperimentali e caratterizzazioni	39
3.1 Pulizia superficiale del germanio.....	39
3.1.1 Metodi per la pulizia superficiale e caratterizzazione FT-IR	41
3.2 Caratterizzazione del coating.....	49
3.2.1 Risultati a confronto.....	50
3.3 Processo diffusivo del fosforo	54
3.3.1 Metodo "Phostuma".....	54
3.3.2 Metodo "Brotzmann".....	60
3.3.3 Confronto tra coefficienti di diffusione	61
3.4 Processo diffusivo del gallio.....	63
4.4 Misure elettriche	67
Conclusioni	71

Appendice-Strumenti di misura	73
A.1 Spettrometria di massa a ioni secondari (SIMS)	73
A.1.1 Caratteristiche generali	73
A.1.2 Apparato sperimentale	74
A.1.3 Acquisizione dati	77
A.1.4 Analisi quantitativa	79
A.1.5 Parametri per la definizione della qualità di una misura SIMS	80
A.1.6 SIMS statico e dinamico	81
A.1.7 Aspetti positivi e negativi della tecnica SIMS	81
A.2 Spettrofotometria IR	82
A.2.1 Moti vibrazionali	82
A.2.2 Parametri caratteristici delle bande IR	84
A.2.3 Tipologie di spettrofotometri IR	86
A.2.4 Metodi di acquisizione di spettri IR	88
A.2.5 Vantaggi dell'IR	89
A.3 Microscopio a scansione elettronica SEM	90
A.3.1 Sorgente di elettroni	91
A.3.2 Focalizzazione del fascio	92
A.3.3 Interazione fascio-campione	92
A.3.4 Rivelatori	94
A.4 Misure elettriche	95
Bibliografia	101

Introduzione

Il germanio è un materiale semiconduttore che ha ridestato nuovo interesse per la produzione di dispositivi ad alta frequenza grazie alle sue proprietà intrinseche, che comprendono un band-gap ridotto ed una elevata mobilità di elettroni e lacune se paragonate a quelle del silicio. La “corsa” alla realizzazione di dispositivi logici come transistor con dimensioni sempre più ridotte al fine di aumentarne il numero a parità di area (integrazione) incontrerà a breve dei limiti fisici, legati proprio alla mobilità dei portatori del silicio. Se anche si troveranno delle strade tecnologiche per realizzare dispositivi dell’ordine del nanometro (l’ultimo processore Intel si basa sul processo a 14 nm), non si potrà comunque godere di benefici legati a tale miniaturizzazione perché il collo di bottiglia sarà comunque dato dal tempo di risposta del singolo dispositivo e dunque dalla mobilità di elettroni e lacune.

Di qui il rinnovato interesse per il germanio, come materiale per la nanoelettronica, e lo sviluppo molto recente di nuove tecniche di “doping” applicate al germanio. I risultati della ricerca scientifica e gli avanzamenti tecnologici fin qui sviluppati per la microelettronica possono essere vantaggiosamente sfruttati per semplificare e migliorare la fabbricazione di diodi in germanio per la rivelazione di raggi gamma.

L’obiettivo di questo lavoro di tesi è infatti rivolto all’applicazione della tecnica di drogaggio SOD, spin-on dopant, per la produzione di rivelatori di raggi gamma. Il drogaggio di silicio mediante questa tecnica, si è rivelato di grande successo e in tempi molto recenti la letteratura scientifica ha proposto esperimenti di utilizzo di SOD su germanio. Per questo motivo si è deciso di applicarla anche al drogaggio del germanio come alternativa, da un lato, all’impiantazione ionica del boro, per un drogaggio di tipo p, e, dall’altro lato, alla diffusione del litio, per un drogaggio di tipo n, con il fine specifico di realizzare un rivelatore HPGe (high purity germanium).

L’impianto ionico ha il vantaggio innegabile di poter introdurre profili di drogaggio molto ben controllati in concentrazione e in spessore. Tuttavia, richiede sempre un post-trattamento di annealing per il recupero dei difetti reticolari introdotti dal passaggio delle particelle nel materiale. I difetti introdotti possono agire da “trappole” per i portatori di carica, così influenzando negativamente la mobilità dei portatori stessi. Il processo di annealing, utile a ricostruire il reticolo danneggiato e ad attivare elettricamente il drogante, spesso causa movimenti atomici non voluti, diffusioni di droganti non controllate e parziale modifica del profilo di drogaggio inizialmente creato.

Riguardo alla diffusione del litio, questo processo produce un contatto di tipo n, che è molto robusto e facilmente maneggiabile nei successivi processi di fabbricazione del

rivelatore; tuttavia, l'elevata profondità di diffusione del litio (attorno a diverse centinaia di micron) e la sua alta mobilità anche a basse temperature determinano la formazione di regioni inattive (*dead layers*) nel rivelatore, ne limitano l'intervallo di temperature d'uso e ne impediscono l'utilizzo nella produzione di rivelatori complessi come i rivelatori segmentati.

La tecnica SOD, che si basa sulla diffusione indotta dal riscaldamento degli elementi droganti, nasce per cercare di ovviare, innanzitutto, agli svantaggi intrinseci dell'impianto ionico, ponendosi come obiettivo quello di ottenere una diffusione omogenea degli elementi droganti senza introdurre difetti come distorsioni del reticolo e vacanze, garantendo quindi la pressoché totale attivazione elettrica degli elementi droganti diffusi. Inoltre, la diffusione limitata di elementi droganti di tipo n all'interno del germanio, realizzata ad alta temperatura nella tecnica SOD, permetterebbe di evitare i problemi legati all'utilizzo del litio, portando ad un aumento delle possibilità di applicazione dei rivelatori così prodotti.

Essendo la prima volta che all'interno dei laboratori di fisica nucleare di Legnaro (INFN-LNL) viene affrontato il drogaggio del Ge mediante tecnica SOD, si è dovuto spendere molto tempo nell'approntare in maniera corretta e funzionale tutto l'apparato sperimentale. Infatti, nonostante si presenti come una tecnica relativamente semplice e dai costi molto più contenuti rispetto alle tecniche tradizionali, anche questa presenta delle criticità, quali la pulizia superficiale del campione, il controllo della temperatura e dei tempi di diffusione, che se non affrontate con attenzione e precisione, portano non solo a non ottenere il profilo di diffusione desiderato ma, in casi estremi, alla mancata diffusione del drogante all'interno del campione.

Questa tesi è suddivisa in tre capitoli ed una appendice.

Il primo capitolo descrive in linea generale quali sono le proprietà del germanio come semiconduttore con una breve descrizione dei suoi possibili impieghi. Inoltre viene descritta in maniera più dettagliata come si formano le giunzioni p-n, la loro polarizzazione ed il loro impiego mirato alla produzione di rivelatori di raggi γ , dei quali si descrive l'evoluzione che hanno subito negli ultimi cinquanta anni.

Nel secondo capitolo viene introdotta la tecnica SOD, confrontandola con le tecniche tradizionali di drogaggio e definendo gli obiettivi da perseguire. Viene altresì descritto l'apparato sperimentale utilizzato e la sua ottimizzazione per riuscire ad ottenere la diffusione dell'elemento drogante. Una parte di questo capitolo viene utilizzata per descrivere i meccanismi di diffusione sia del fosforo che del gallio all'interno del germanio, partendo da soluzioni sol-gel fornite dalla Filmtronics.

Il terzo capitolo è riservato alle prove sperimentali e alle caratterizzazioni dei campioni di germanio prodotti. Una parte consistente del capitolo viene dedicata alle procedure di pulizia testate per ottenere una pulizia superficiale del germanio adeguata per la

successiva fase di diffusione, con le relative caratterizzazioni FT-IR. Si caratterizza mediante FT-IR, profilometro e EDS anche il coating che si viene a realizzare per la deposizione della soluzione sol-gel drogante sulla superficie del campione di germanio. Vengono poi descritti i processi diffusivi sia del fosforo che del gallio all'interno del bulk di germanio, confrontandosi con gli unici tre lavori di letteratura trovati degni di nota su questa tecnica, e cioè quelli di Phostuma et al. (2007) e di Broztmann et al. (2008) per la diffusione del fosforo e di Sharp et al. (2013) per la diffusione del gallio. Alla fine del capitolo vengono presentati i grafici relativi alla caratterizzazione SIMS con una descrizione dei risultati ottenuti.

In appendice vengono descritti gli strumenti di misura utilizzati per caratterizzare i campioni di germanio, sia relativamente alla pulizia superficiale, sia per il coating che per la diffusione. Viene descritta la tecnica di caratterizzazione SIMS, che risulta essere fondamentale per valutare l'effettiva efficacia di questa tecnica di diffusione del drogante, viene descritta la tecnica per la spettrometria infrarossa a trasformata di Fourier FT-IR, il funzionamento del SEM ed il principio di funzionamento della misura della resistività di strato mediante lo strumento a quattro punte, importante perché permette di capire se il drogante diffuso all'interno del germanio sia in effetti elettricamente attivo e quindi efficace.

Capitolo 1

Proprietà del germanio e giunzioni p-n

Il germanio è un materiale semiconduttore che ha ridestato nuovo interesse per la produzione di dispositivi ad alta frequenza e rivelatori di raggi gamma grazie alle sue proprietà, che comprendono un band gap ridotto ed una elevata mobilità di elettroni e lacune se paragonati a quelli del silicio. Le proprietà del germanio verranno meglio descritte nei paragrafi successivi.

1.1 Semiconduttori

I materiali allo stato solido possono essere raggruppati in tre classi: gli isolanti, i semiconduttori e i conduttori. In figura 1.1 sono evidenziati gli elementi semiconduttori nella tavola periodica.

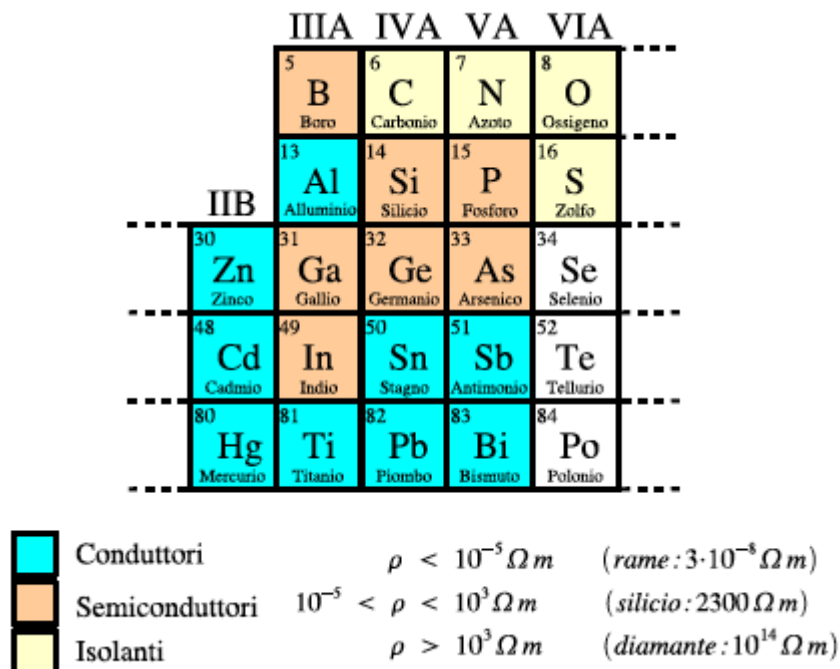


Figura 1.1 Semiconduttori nella tavola periodica

I semiconduttori sono caratterizzati da una resistività elettrica intermedia tra quella dei conduttori e quella degli isolanti. Possono essere costituiti da una singola specie atomica della quarta colonna (semiconduttori elementari, Si e Ge) oppure possono essere una combinazione degli elementi delle colonne III e V o II e VI (semiconduttori composti). Nella figura 1.2 sono illustrati i diagrammi delle bande di energia delle tre classi di solidi: isolanti, semiconduttori e conduttori. Quello che si può osservare è come vari l'energia necessaria perché un elettrone possa passare dalla banda di valenza a quella di conduzione nel caso di un isolante (>1 eV), semiconduttore (< 1 eV), e nel caso di un metallo, che mostra una sovrapposizione tra la banda di valenza e conduzione.

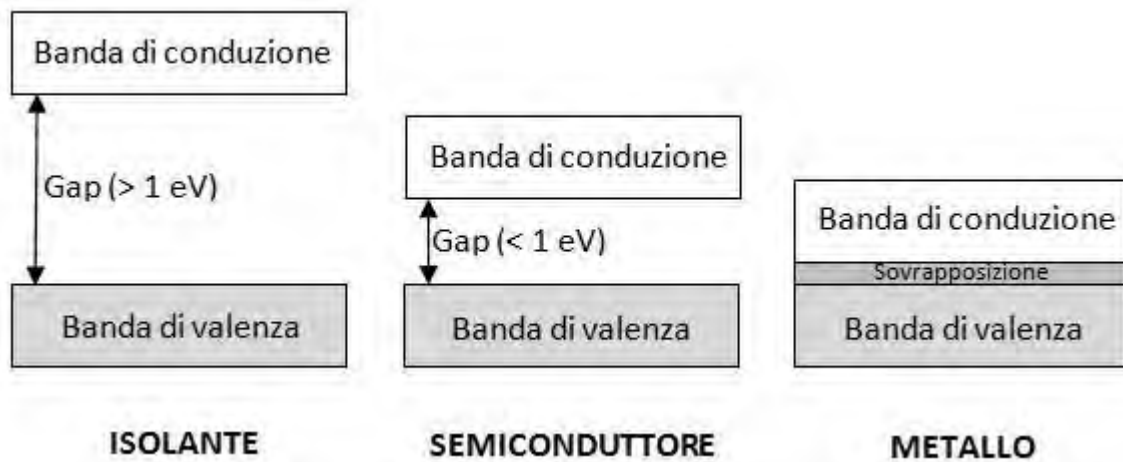


Figura 1.2 Diagrammi delle bande di energia per isolanti, semiconduttori e metalli

Alla temperatura di 0° K i semiconduttori presentano gli elettroni confinati nella banda di valenza, e quindi si comportano come isolanti, mentre al crescere della temperatura sempre più elettroni possono passare alla banda di conduzione superando il band-gap, comportandosi da conduttori. I semiconduttori possono essere di tipo intrinseco, cioè costituiti da un solo tipo di atomo e quindi ad alta purezza oppure estrinseci, quando nel cristallo vengono introdotte delle impurità che portano ad un drogaggio di tipo p o n.

I semiconduttori intrinseci contengono una quantità relativamente piccola di impurità se confrontate con il numero di elettroni e lacune generate termicamente. La concentrazione degli elettroni nella banda di valenza $n(E)$, cioè il numero di elettroni per unità di volume, è ottenuta integrando, dall'estremo inferiore della banda di conduzione all'estremo superiore E_{sup} , il prodotto della densità degli stati energetici permessi per unità di volume $N(E)$ per la probabilità $F(E)$ che questo intervallo di energie venga occupato:

$$n(E) = \int_{E_c}^{E_{Sup}} N(E)F(E)d(E) \quad (1.1)$$

La probabilità che uno stato elettronico con energia E sia occupato da un elettrone è fornita dalla funzione di distribuzione di Fermi-Dirac:

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/kT}} \quad (1.2)$$

dove k è la costante di Boltzmann, T è la temperatura assoluta in °K e E_F è il livello di Fermi. Il livello di Fermi è l'energia a cui la probabilità di occupazione vale esattamente un mezzo e per un semiconduttore intrinseco si può scrivere come:

$$E_F = E_i = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{N_v}{N_c} \right) \quad (1.3)$$

dove E_c e E_v sono i livelli energetici della banda di valenza e di conduzione, mentre N_v e N_c sono rispettivamente la densità efficace degli stati nella banda di valenza e conduzione. A temperatura ambiente il secondo termine della somma risulta essere molto inferiore al primo, quindi il livello di Fermi in un semiconduttore intrinseco si trova molto vicino al centro della banda proibita. Nel caso di un semiconduttore estrinseco, il livello di Fermi si sposterà verso l'estremo inferiore della banda di conduzione per un drogaggio di tipo n, in quanto si avranno più elettroni nella banda di conduzione che lacune nella banda di valenza, mentre si avvicinerà al bordo superiore della banda di valenza per un drogaggio di tipo p, perché si avranno meno elettroni nella banda di conduzione che lacune nella banda di valenza.

1.1.1 Germanio

Il germanio è stato utilizzato soprattutto negli anni '50 e '60 per essere poi sostituito dal silicio per la realizzazione di dispositivi utilizzati nel campo dell'elettronica, per la produzione di transistor, di rivelatori ed altre apparecchiature ad alta tecnologia. In questi ultimi anni però il germanio sta riconquistando sempre più un ruolo di primaria importanza grazie alle nuove tecnologie di produzione e soprattutto perché in grado di offrire prestazioni più elevate del silicio nel campo dell'elettronica grazie ad una

maggiore mobilità sia degli elettroni (circa il doppio) che delle lacune (circa quattro volte) ed un band-gap minore.

Il germanio è un elemento chimico con numero atomico 32, peso atomico 72.6, di cui sono noti cinque isotopi stabili: $^{70}_{32}\text{Ge}$, $^{72}_{32}\text{Ge}$, $^{73}_{32}\text{Ge}$, $^{74}_{32}\text{Ge}$, $^{76}_{32}\text{Ge}$. Previsto prima da J.A.R. Newlands nel 1864 e poi nel 1871 da D.I. Mendeleev (che lo aveva chiamato ekasilicio, definendone anche le proprietà, poi risultate in accordo con quelle del germanio), fu isolato da C.A. Winkler, nel 1886, dall'argirodite. In natura il germanio non si trova allo stato elementare, ma è diffuso sotto forma di composti, per lo più in debole concentrazione, tanto che la sua estrazione non risulta in genere economica; infatti soltanto nella germanite è contenuto in concentrazione piuttosto elevata (8%). In altri minerali, come l'argirodite, la pirargirite, la blenda ecc., è presente in quantità molto più piccola, ed è inoltre contenuto in alcuni carboni inglesi e in qualche lignite americana (Treccani, s.d.).

Il germanio si ottiene come sottoprodotto della metallurgia dello zinco dopo il recupero del cadmio e lo si recupera anche, insieme al gallio, dai prodotti della combustione dei combustibili che ne contengono piccole percentuali. La separazione del germanio dagli altri elementi che lo accompagnano è basata sulla sua trasformazione in tetracloruro, il quale può essere facilmente isolato mediante distillazione per la sua elevata volatilità. Il tetracloruro è poi idrolizzato a biossido di germanio e questo può essere ridotto a metallo con carbone, con idrogeno, con stagno ecc.

Il germanio è un metallo bianco-grigiastro, fragile, facilmente cristallizzabile; ha densità 5.32 g/cm^3 , fonde a $937 \text{ }^\circ\text{C}$ circa e bolle a circa $2830 \text{ }^\circ\text{C}$. Benché abbia una struttura simile a quella del diamante, le sue proprietà elettriche sono nettamente differenti: si tratta infatti di un tipico semiconduttore.

Il germanio fa parte del IV gruppo e come gli altri elementi di questo gruppo ha quattro elettroni di valenza nel guscio più esterno e ciò richiede che ciascuno di essi abbia quattro atomi vicini per formare i quattro legami di tipo covalente secondo una configurazione di tipo tetraedrico.

Nella tabella 1.1 sono riassunte alcune delle più importanti caratteristiche del germanio (Eberth J., 2008).

Tabella 1.1 Principali proprietà del germanio

Atomic number	32
Atomic weight	72.60
Stable isotope mass numbers	70–72–73–74–76
Density (300 K); g/cm ³	5.33
Atoms/cm ³	4.41×10^{22}
Dielectric constant (relative to vacuum)	16
Forbidden energy gap (300 K); eV	0.665
Forbidden energy gap (0 K); eV	0.746
Intrinsic carrier density (300 K); cm ⁻³	2.4×10^{13}
Intrinsic resistivity (300 K); Ω cm	50
Electron mobility (300 K); cm ² /V s	3900
Hole mobility (300 K); cm ² /V s	1900
Electron mobility (77 K); cm ² /V s	3.6×10^4
Hole mobility (77 K); cm ² /V s	4.2×10^4
Energy per electron-hole pair (77 K); eV	2.96
Fano factor (77 K)	<0.11

Il germanio è impiegato nella fabbricazione di componenti elettronici a stato solido (transistori, diodi, raddrizzatori di corrente ecc.). Trova anche impiego nella fabbricazione di leghe per odontotecnica, di filtri e lenti per apparecchi di misura nell'infrarosso, di fibre ottiche per telecomunicazioni, di catalizzatori per la produzione di tecnofibre ecc. In farmacologia, ne è stato proposto l'uso nei casi di anemia perniciosa.

1.2 Giunzioni p-n

Nel germanio intrinseco a temperatura ambiente la densità di elettroni in banda di conduzione (n_i) è uguale alla densità di lacune in banda di valenza (p_i) e risulta:

$$(n_i) = (p_i) = 2.40 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \quad (1.4)$$

In generale in un semiconduttore in equilibrio termodinamico la densità di elettroni e lacune è calcolabile con la legge dell'azione di massa:

$$n p = n_i^2 \quad (1.5)$$

Dato che un semiconduttore è bipolare in quanto contiene due tipi di portatori in grado di trasportare una carica elettrica, di segno opposto, in presenza di un campo esterno la densità di corrente di conduzione J in un semiconduttore è data da

$$J = J_n + J_p \quad (1.6)$$

dove

$$J_n = q n v_n \quad (1.7)$$

$$J_p = q p v_p \quad (1.8)$$

in cui q è il valore della carica elementare, v_p e v_n sono le velocità medie relative alle lacune e agli elettroni nella direzione del campo elettrico (velocità di drift o di deriva o di trascinamento) e n e p sono le concentrazioni dei portatori di carica. J_p e J_n hanno lo stesso verso per il fatto che il moto delle lacune è in verso opposto a quello degli elettroni.

Sostituendo la (1.7) e la (1.8) nella (1.6) si ottiene

$$J = q (n v_n + p v_p) \quad (1.9)$$

Introducendo la mobilità definita come

$$\mu_p = v_p / \varepsilon \quad \text{per le lacune} \quad (1.10)$$

$$\mu_n = v_n / \varepsilon \quad \text{per gli elettroni} \quad (1.11)$$

la (1.6) può essere riscritta come:

$$J = (n \mu_n + p \mu_p) q \varepsilon = \sigma \varepsilon \quad (1.12)$$

Dove ε è il campo elettrico esterno e σ è la conducibilità elettrica. Interessante è osservare l'andamento della conducibilità di un conduttore intrinseco con la temperatura tenendo conto che la concentrazione intrinseca n_i aumenta con la temperatura T nel modo seguente

$$n_i = A_0 T^{3/2} e^{-E_0/2KT} \quad (1.13)$$

dove K è la costante di Boltzmann, A_0 è una costante indipendente da T ed E_0 è l'energia necessaria per rompere un legame covalente a 0°K .

In un semiconduttore intrinseco in cui $n = p = n_i$ si ha che la conducibilità

$$\sigma = q n_i (\mu_p + \mu_n) \quad (1.14)$$

Ricordando il fatto che le mobilità per il germanio sono indipendenti dal campo elettrico per valori sino a circa 10^3 V cm^{-1} e utilizzando la (1.13), la (1.14) si può riscrivere come

$$\sigma = q (\mu_p + \mu_n) A_0 T^{3/2} e^{-E_0/2KT} \quad (1.15)$$

la quale fornisce la dipendenza della conducibilità dalla temperatura e dall'energia del gap. Al crescere della temperatura, quindi, la conducibilità di un semiconduttore aumenta poiché aumenta la densità delle coppie elettrone-lacuna.

In realtà, come nei metalli, anche nei semiconduttori la mobilità dipende dalla temperatura, diminuendo all'aumentare della temperatura; ma la mobilità diminuisce più lentamente di quanto aumenti n_i .

Il germanio intrinseco può essere drogato con impurità di tipo accettore come il boro ed il gallio, o donore come il fosforo, che permettono di ottenere un semiconduttore in cui i portatori di carica maggioritari sono rispettivamente le lacune o gli elettroni. Il semiconduttore verrà definito di tipo p o n. Definito con N_A la concentrazione di atomi accettore e con N_D la concentrazione di atomi donore, se $N_A \gg n_i$ la concentrazione delle lacune e degli elettroni è calcolabile dalla legge di azione di massa rispettivamente come:

$$p = N_A \quad n = n_i^2 / N_A \quad \text{o} \quad n = N_D \quad p = n_i^2 / N_D \quad (1.16)$$

Quando un semiconduttore di tipo n ed uno di tipo p sono posti a contatto si forma una giunzione p-n, che è alla base di dispositivi a semiconduttore come celle solari, led, transistor e rivelatori di raggi gamma. Si possono realizzare omogiunzioni, se vengono messi a contatto due sezioni di semiconduttori uguali ma uno drogato p ed uno n, oppure eterogiunzioni se si pongono a contatto due semiconduttori diversi di cui uno drogato p ed uno n. Nella zona di contatto tra semiconduttore drogato p e quella drogata n si viene a formare una regione svuotata dai portatori a causa del gradiente di concentrazione presente al momento della formazione della giunzione, che porta gli elettroni e le lacune a spostarsi dalla zona drogata n e p rispettivamente a quella drogata p ed n. In questa regione di svuotamento, detta anche regione di carica spaziale (RCS), si genera un campo elettrico, prodotto dagli atomi droganti ionizzati non compensati, che genera una corrente di drift che si oppone alla corrente di diffusione. Si viene ad avere un incurvamento delle bande.

In figura 2.2 è mostrata una giunzione p-n con rappresentato il potenziale elettrostatico dovuto allo spostamento dei portatori e la densità di carica in RCS.

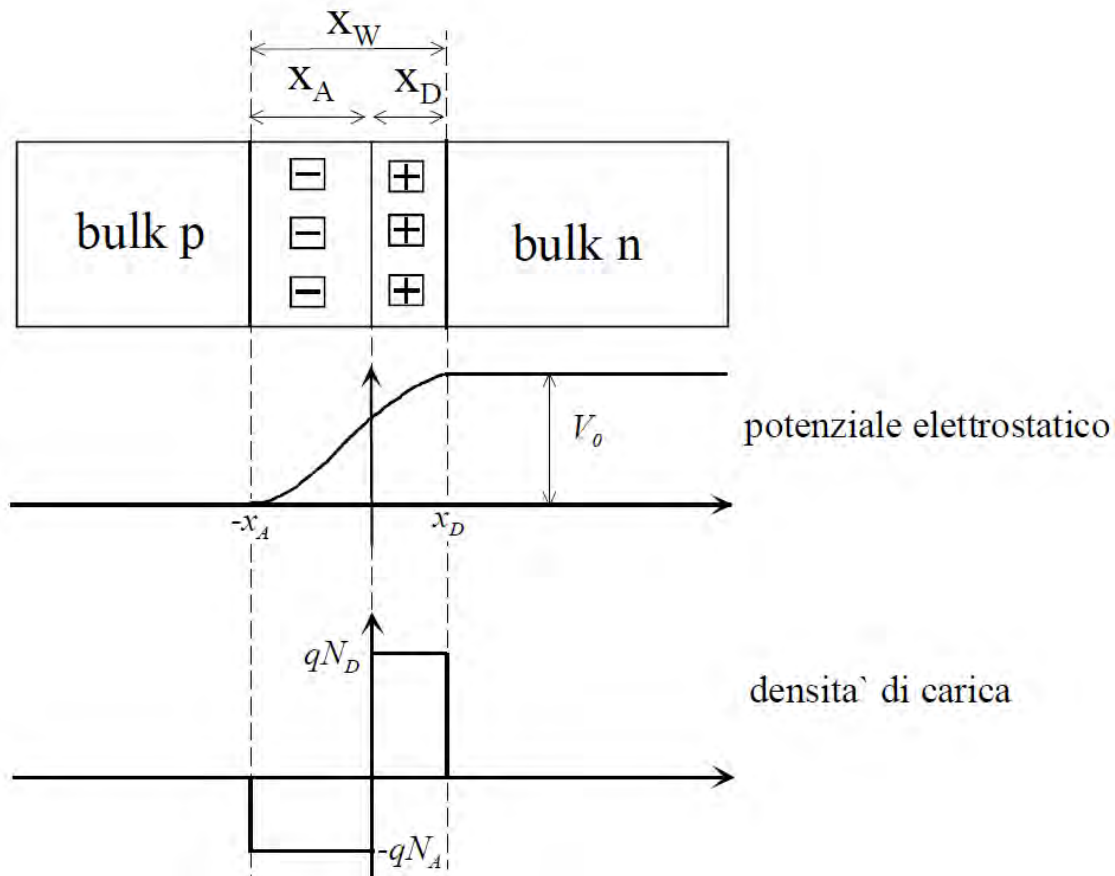


Figura 1.3 Giunzione p-n e caratteristiche di potenziale elettrostatico e densità di carica

All'equilibrio termodinamico il sistema deve rimanere neutro e considerando un semiconduttore di sezione omogenea si può scrivere:

$$X_D N_D = X_A N_A \quad (1.17)$$

Dove con X_D e X_A vengono definite le ampiezze delle zona di svuotamento a carica negativa e positiva rispettivamente. Questa equazione 1.17 risulta importante perché mostra come la RCS si estenda maggiormente dalla parte del semiconduttore meno drogato; di conseguenza se una delle due sezioni del semiconduttore è molto più drogata dell'altra, in quest'ultima, la zona di svuotamento avrà una lunghezza trascurabile (Bruschi).

Una giunzione p-n si definisce *a gradino* se le concentrazioni degli atomi droganti N_A nel semiconduttore p e N_D nel semiconduttore n sono costanti e variano bruscamente da N_A

a N_D in corrispondenza della giunzione. Con una giunzione così definita, si può calcolare agevolmente l'ampiezza della regione di svuotamento X_W data dalla seguente equazione:

$$X_W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s\varepsilon_0}{q} V_{bi} \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right)} \quad (1.18)$$

Dove ε_s è la costante dielettrica relativa del semiconduttore, ε_0 è la costante dielettrica del vuoto, q è la carica dell'elettrone, N_A ed N_D sono rispettivamente la concentrazione di atomi accettori e donori nella zona p ed n, e V_{bi} è il potenziale di giunzione.

1.2.1 Polarizzazione della giunzione

Applicando una differenza di potenziale tra i due semiconduttori p ed n possiamo polarizzare la giunzione direttamente od inversamente a seconda che la tensione applicata sia $V_D > 0$ o $V_D < 0$. Si ha polarizzazione diretta quando la parte di tipo p è connessa al terminale positivo del generatore di tensione, mentre la parte di tipo n è connessa al terminale negativo. In questa configurazione, si viene ad avere un abbassamento della barriera di potenziale rispetto alla situazione di equilibrio, e questo consente alle lacune che dalla sezione p arrivano alla giunzione di passare in numero maggiore e lo stesso per gli elettroni che provengono dalla sezione n. Tutto questo porta ad avere una corrente dalla zona p a quella n che cresce esponenzialmente con la tensione applicata. In figura 1.4 viene schematizzato quanto avviene in polarizzazione diretta.

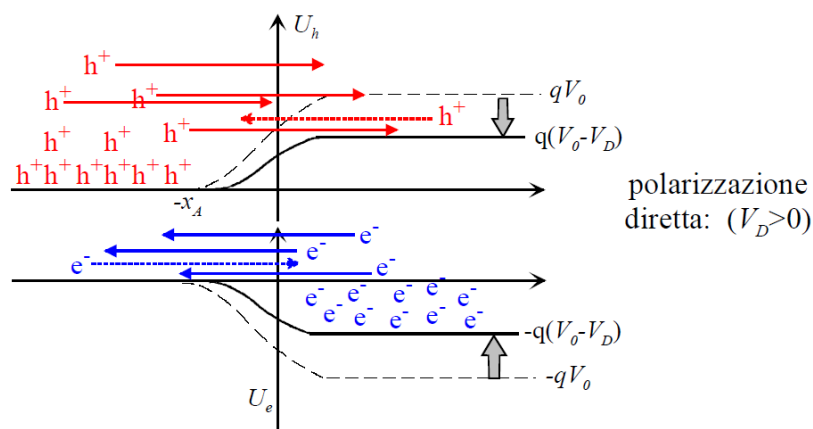


Figura 1.4 Polarizzazione diretta di una giunzione p-n

La polarizzazione inversa si ottiene collegando la sezione di tipo p al terminale negativo del generatore di tensione e la sezione di tipo n al terminale positivo e questo comporta un innalzamento della barriera del potenziale rispetto alla condizione di equilibrio. Così facendo il numero delle lacune che provengono dalla zona p si riducono di numero, e così pure per gli elettroni provenienti dalla zona n. La situazione è esemplificata in figura 1.5

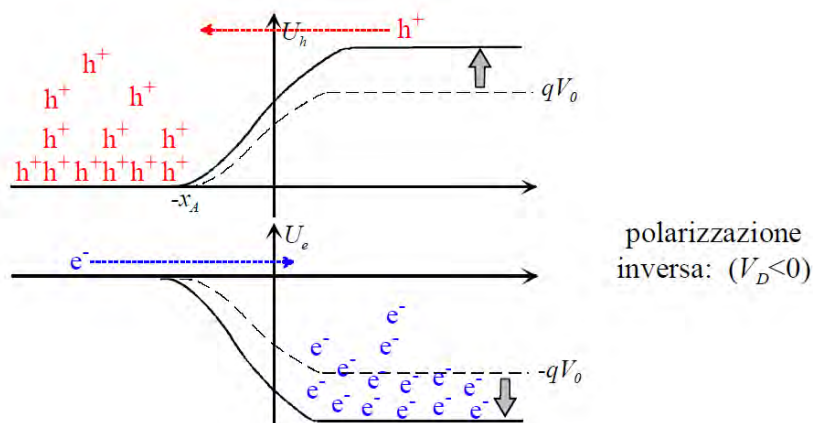


Figura 1.5 Polarizzazione inversa di una giunzione p-n

Se il numero degli elettroni e lacune provenienti rispettivamente dalla zona n e p si riduce, resta invece inalterato il flusso di lacune dalla zona n e di elettroni dalla zona p, flusso molto piccolo non influenzato dalla barriera di potenziale. Quindi per tensioni negative si ha una corrente dalla zona n a quella p che raggiunge un valore massimo per piccole tensioni applicate per poi non crescere più. In figura 1.6 è sintetizzato il risultato della polarizzazione diretta ed inversa in termini di corrente, dalla quale si evince che per $V_D > 0$ si hanno grandi intensità di corrente a partire già da piccoli valori di V_D , mentre per $V_D < 0$ si ha una corrente estremamente piccola che raggiunge un valore massimo così ridotto da potersi trascurare in molti casi pratici.

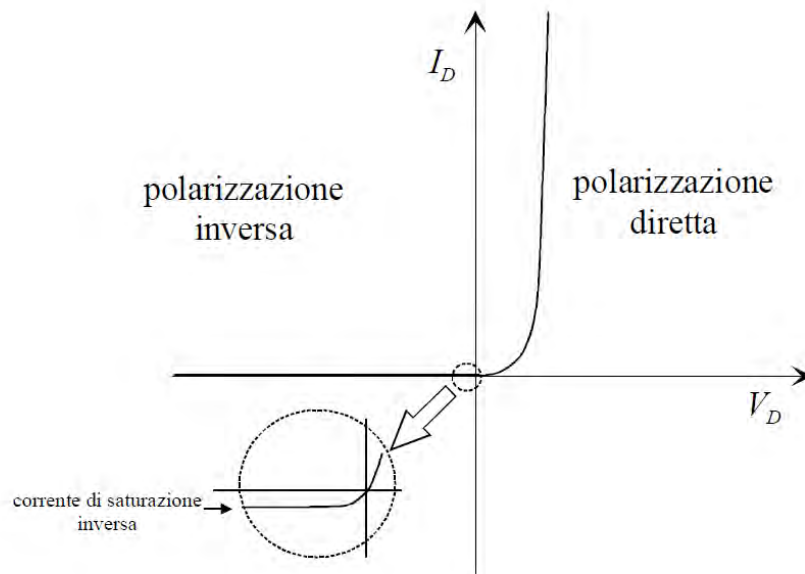


Figura 1.6 Andamento della corrente in funzione della tensione applicata di una giunzione p-n

L'equazione di Shockley rappresenta bene la dipendenza della corrente dalla tensione nel caso del diodo (dispositivo costituito da una sola giunzione p-n) ideale, riportata di seguito:

$$I_D = I_S \left(e^{\frac{V_D}{V_T}} - 1 \right) \quad (1.19)$$

Dove la tensione termica $V_T = KT/q$ con K costante di Boltzmann, T la temperatura assoluta sulla superficie di giunzione tra la zona p e n, e q è la carica dell'elettrone. Con I_S si descrive la corrente di saturazione che dipende dalla caratteristica costruttiva del diodo.

Nel caso della polarizzazione inversa, all'aumentare della tensione applicata in valore assoluto, si viene ad avere un aumento del campo elettrico nella regione di svuotamento, che porta ad una accelerazione dei pochi elettroni che arrivano dalla sezione drogata p. L'energia cinetica acquisita dagli elettroni viene poi ceduta al reticolo cristallino ogni qualvolta si venga ad avere un urto tra un elettrone ed un centro di scattering. Per ogni giunzione p-n esiste una massima tensione inversa, detta tensione di breakdown, oltre la quale, l'energia che viene ceduta agli elettroni dal campo elettrico e successivamente trasferita al reticolo dopo ogni urto è sufficiente a rompere un legame e a creare quindi

una coppia elettrone-lacuna. Come si può osservare in figura 1.7 l'elettrone 1 dopo l'urto libera un nuovo elettrone 2, che successivamente viene accelerato così come 1 per liberare in un successivo urto gli elettroni 3 e 4. Questo fenomeno, definito *moltiplicazione a valanga*, prosegue raddoppiando ogni volta il numero di elettroni liberati. Chiaramente per ogni elettrone liberato viene generata anche una lacuna che si muoverà in direzione opposta rispetto all'elettrone, generando una corrente aggiuntiva rispetto a quella di saturazione.

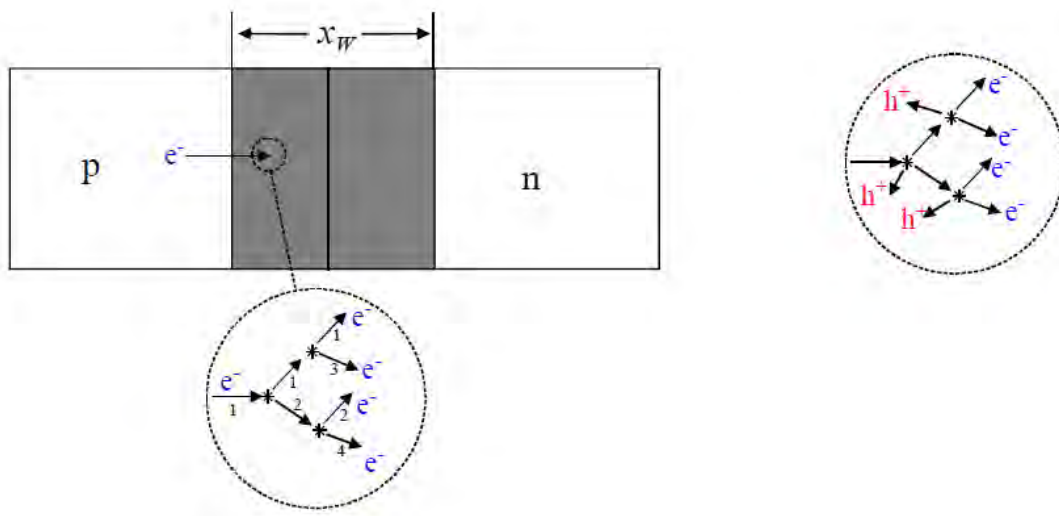


Figura 1.7 Effetto moltiplicazione a valanga in una giunzione p-n

Già per piccoli incrementi di tensione inversa oltre la tensione di breakdown, quasi tutti gli elettroni sono in grado di dare luogo alla moltiplicazione a valanga, portando ad aumenti della corrente di svariati ordini di grandezza. In figura 1.8 si può osservare come la caratteristica di un diodo, assunta un andamento quasi verticale dopo la tensione di breakdown V_{BV} .

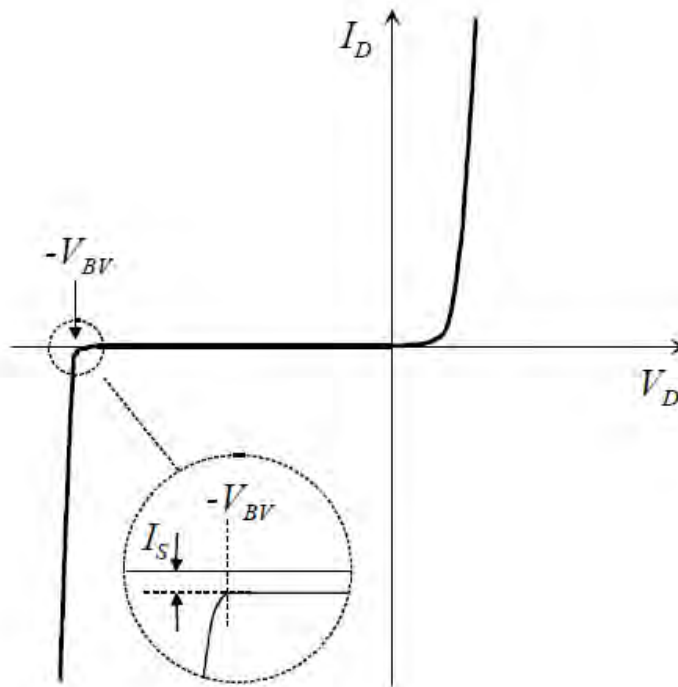


Figura 1.8 Caratteristica di un diodo con effetto breakdown

Un altro aspetto interessante da osservare è come varia la dimensione della regione di svuotamento in funzione della polarizzazione. I flussi di cariche minoritarie non raggiungono mai concentrazioni tali da modificare la densità di carica in maniera sostanziale, che può essere considerata non nulla solo nella zona di svuotamento. Quindi anche nel caso di polarizzazione diretta o inversa, si può considerare che tutta la differenza di potenziale sia dovuta solo alle cariche fisse nella zona di svuotamento. Da qui, tenendo conto che la differenza di potenziale non è più V_{bi} ma $V_{bi} - V_D$ si può definire come segue la dimensione della zona di svuotamento in presenza della tensione applicata V_D :

$$X_W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s\varepsilon_0}{q}(V_{bi} - V_D)\left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D}\right)} \quad (1.20)$$

Dall'equazione 1.20 si può facilmente osservare che per $V_D > 0$ la zona di svuotamento si viene a ridurre rispetto al valore che si ha in equilibrio ($V_D = 0$), mentre per $V_D < 0$ questa zona si viene ad allargare.

1.3 Rivelatore di radiazioni gamma

Un rivelatore a semiconduttore nella sua forma più semplice è sostanzialmente una giunzione p-n polarizzata inversamente. Deve possedere una buona risoluzione in energia ed un'alta efficienza al fine di poter misurare l'energia del singolo fotone gamma incidente.

Il disegno del rivelatore deve tener conto dei processi di interazione che le radiazioni gamma producono con la materia. I tre processi principali sono l'assorbimento fotoelettrico, l'effetto Compton e la produzione di coppie elettrone-positrone. La probabilità di tali processi è legata all'energia del fotone gamma (figura 1.9) (Eberth J., 2008).

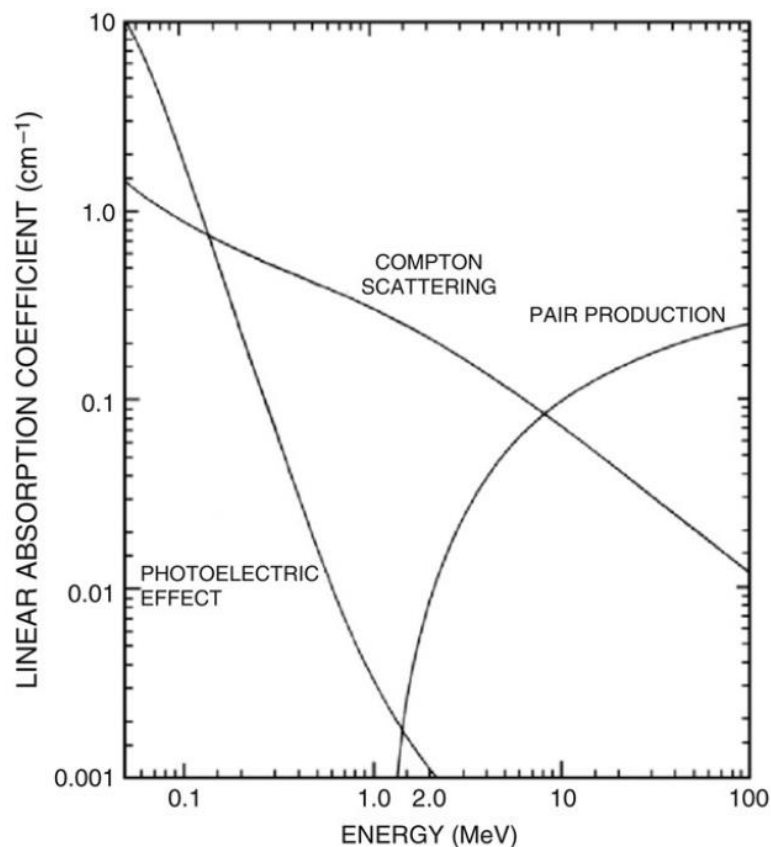


Figura 1.9 Processi di interazione radiazione γ -materia in funzione dell'energia del fotone

L'effetto fotoelettrico si ha quando un fotone, di energia medio-bassa, interagisce con un elettrone atomico delle orbite più interne (in genere dello strato K) cedendo tutta la sua energia.

Il fotone viene assorbito e l'elettrone (detto elettrone primario) acquista energia cinetica pari alla differenza dell'energia del fotone incidente con quella di legame dell'elettrone e lascia l'atomo cui apparteneva. La ionizzazione provoca riassetto degli altri elettroni con emissione di radiazioni X caratteristiche o con l'emissione di un elettrone Auger (più probabile per elementi a basso Z). L'elettrone primario viene accelerato dal potenziale applicato alla giunzione e provoca la produzione di coppie elettrone-lacuna, che vengono raccolte ai contatti della giunzione, dando origine ad un segnale elettrico proporzionale all'energia del fotone gamma.

L'effetto Compton, chiamato anche scattering incoerente, accade quando un fotone (per lo più di media energia) interagisce con un elettrone libero o degli orbitali più esterni (debolmente legato al nucleo) cedendo parte della sua energia. Come risultato si ha l'emissione di un elettrone con una sua energia cinetica e di un fotone gamma secondario (gamma Compton) che si propaga in direzione diversa rispetto a quella del gamma originario secondo un angolo di scattering che dipende dall'energia ceduta all'elettrone. L'elettrone e il fotone di scattering possono a loro volta interagire con la materia fino ad esaurire la loro energia.

Per energie delle radiazioni gamma che vanno da poche centinaia di KeV fino ad alcuni MeV, il processo Compton-scattering è il più probabile (figura 1.10).

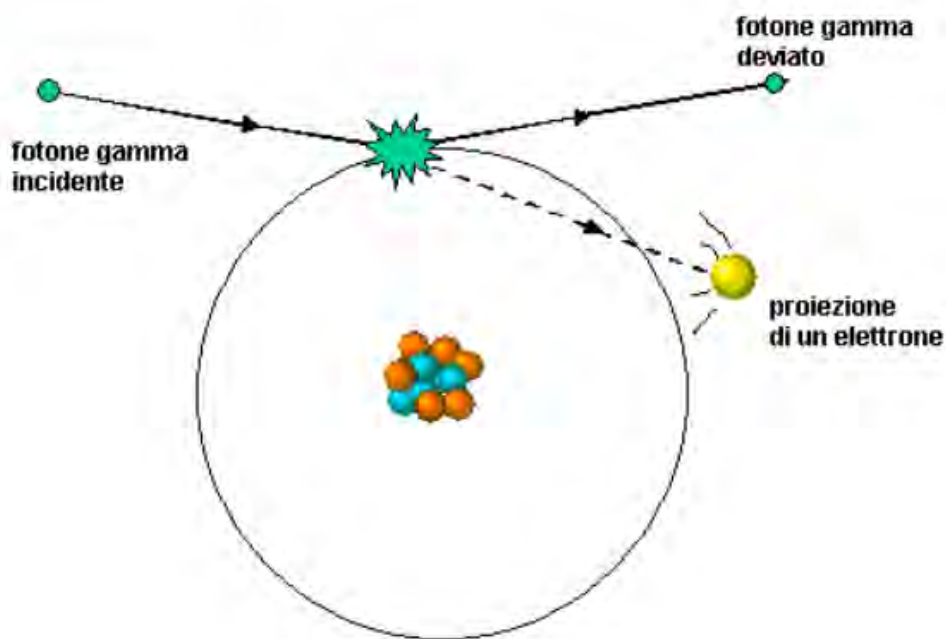


Figura 1.10 Effetto Compton

Se dopo uno o più Compton-scattering il fotone gamma esce dal rivelatore, esso contribuirà al rumore dello spettro. Un alto valore di Z del materiale che costituisce il rivelatore, porterà ad un incremento dell'efficienza del rivelatore stesso, riducendo il rumore dovuto al Compton-scattering. Inoltre la probabilità di un assorbimento totale dell'energia della radiazione gamma aumenterà con l'aumentare del volume e della densità del materiale che costituisce il rivelatore. Ecco che da qui si evidenzia come i semiconduttori, ed in particolare il germanio, abbiano delle interessanti proprietà per la rivelazione dei raggi gamma. Nei semiconduttori, infatti, l'energia necessaria per creare una coppia elettrone-lacuna è solo di pochi eV, e ciò comporta una buona risoluzione in energia. Inoltre, i semiconduttori possono avere un elevato Z . Per questa applicazione sono stati utilizzati semiconduttori a base di Si, Ge, GaAs, CdTe e HgI₂. Il Si ha un basso Z ($Z=14$), che ben si adatta per la spettroscopia di raggi X e particelle cariche, ma le linee dei raggi gamma corrispondenti a poche centinaia di KeV spariscono nello spettro gamma a causa del rumore dovuto al Compton-scattering.

Rivelatori con GaAs, CdTe, CdZnTe e HgI₂ hanno un valore da medio ad alto di Z , ed inoltre hanno un band-gap sufficientemente ampio per poter lavorare anche a temperatura ambiente con una bassa perdita di corrente. Per contro, si ha che finora sono stati prodotti cristalli di solo pochi cm³, il tempo di vita dei portatori di carica è molto minore se comparato con quelli del germanio ed inoltre non raccolgono una quantità di carica molto elevata comportando un degrado nella risoluzione in energia. Ciò nonostante nel campo delle immagini mediche rivestono un'importanza via via crescente, in quanto l'energia dei raggi gamma è piuttosto bassa (100-500 KeV) e la risoluzione in energia è adeguata per le analisi. Un altro vantaggio è che questi rivelatori possono essere usati a temperatura ambiente, con conseguenti benefiche ricadute in termini di sicurezza e facilità d'impiego. Da quanto appena esposto, si arriva alla conclusione che la migliore scelta del materiale per la produzione di rivelatori di radiazioni gamma risulta essere il germanio. Il Ge presenta un band-gap di circa 0.7 eV, e questo comporta la possibilità di creare un elevato numero di coppie elettrone-positrone, come conseguenza dell'interazione con i raggi gamma, che consentono quindi di avere una buona risoluzione in energia. Inoltre possono essere prodotti cristalli di Ge ad alta purezza (hyper-pure Ge, HPGe) con diametri fino a 100 mm e 140 mm di spessore, così da aumentare la probabilità di un totale assorbimento di una radiazione gamma dopo scattering multipli nel cristallo. Nonostante ciò, anche la scelta del Ge risulta essere un compromesso. Infatti la conseguenza di un basso numero atomico Z del Ge ($Z=32$), è che l'effetto Compton risulta essere il processo di interazione dominante per energie maggiori di 180 KeV (fig. 1.9), ed anche per i cristalli di maggiori dimensioni solo il 25% degli eventi di scattering contribuiscono al picco di assorbimento totale (fotopicco), mentre il restante 75% contribuirà al rumore di fondo. Inoltre il ridotto

band-gap del Ge favorisce l'eccitazione termica degli elettroni attraverso la zona proibita, fenomeno che può essere soppresso sufficientemente, raffreddando il rivelatore di Ge in un vuoto criogenico fino a temperature inferiori ai 110 °K. La necessità di questo raffreddamento complica l'uso del rivelatore di Ge ed in alcuni casi ne limita il suo utilizzo. Nella tabella 1.2 vengono riassunte le caratteristiche di rivelatori prodotti con materiali differenti.

Tabella 1.2 Confronto tra rivelatori di radiazioni γ

Parameter	GaAs	Ge	TeCd _{0.7} Zn _{0.3}	CdTe	HgI ₂
Density (g/cm ³)	5.32	5.33	5.5	5.85	6.4
Average atomic number	31.5	32	38	50	62
Bandgap (eV)	1.43	0.665	2.0	1.44	2.15
Pair creation energy (eV)	4.2	2.96	6.0	4.43	4.2
Electron mobility (cm ² /V s)	8000	3900	–	1100	100
Hole mobility (cm ² /V s)	400	1900	10	100	4
Electron lifetime (s)	10 ⁻⁸	> 10 ⁻³	–	3 × 10 ⁻⁶	3 × 10 ⁻⁶
Hole lifetime (s)	10 ⁻⁷	2 × 10 ⁻³	10 ⁻⁷	2 × 10 ⁻⁶	1 × 10 ⁻⁵
Electron $\mu\tau$ product (cm ² V ⁻¹)	8 × 10 ⁻⁵	>1	~10 ⁻⁴	3 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻⁴
Hole $\mu\tau$ product (cm ² V ⁻¹)	4 × 10 ⁻⁶	>1	10 ⁻⁶	2 × 10 ⁻⁴	4 × 10 ⁻⁵
Crystal structure	Cubic (ZB)	Cubic	Hexagonal	Cubic (ZB)	Tetragonal
Lattice constant (Å)	5.6533	5.64613	–	6.48	4.37 (a) 12.44 (c)
Knoop hardness (kg mm ⁻²)	750	692	–	60	<10
Melting point (°C)	1238	958	1320	1092	259
Dielectric constant	12.8	16	–	10.9	8.8
Resistivity (Ω cm)	10 ⁷	50	10 ¹⁰	10 ⁹	10 ¹³
1/e abs. depth (mm) at 10 keV	0.051	0.050	0.019	0.011	0.011
at 100 keV	3.46	3.51	1.5	1.01	0.46
Typ. FWHM ΔE (keV) at 60 keV	0.7	0.3	1.8	1.1	3.5
Intrinsic FWHM ΔE (keV) at 60 keV (Fano noise)	0.439	0.250	0.530	0.300	0.409
Typical thickness (mm)	0.2	20	0.1	2	10

1.3.1 Storia e proprietà del rivelatore di Germanio

Un rivelatore di Ge non è semplicemente un cristallo puro criogenicamente raffreddato, con due elettrodi, ai quali si applica un voltaggio per raccogliere i portatori di carica creati dalle radiazioni incidenti. Nello stesso cristallo sono presenti un certo numero di impurità che hanno valenza 3 o 5, che funzionano come accettori o donori (il Ge ha valenza 4). Donori ed accettori possiedono stati energetici che stanno nella regione proibita del cristallo di Ge, vicini alla banda di conduzione e valenza rispettivamente. Questo fa sì che siano facilmente eccitabili termicamente anche a temperature di 77 °K, riducendo quindi la resistività del cristallo di Ge.

L'energia necessaria per creare una coppia elettrone-lacuna nel Ge è di 2.9 eV. Se consideriamo che per esempio una radiazione gamma di 1 MeV sia completamente assorbita nel cristallo, questa crea circa 3.5×10^5 coppie elettrone-lacuna. Affinché le cariche indotte dalla radiazione siano raccolte con accuratezza, il numero dei portatori di carica liberi nel cristallo devono essere molto minori di questo valore, nell'ordine di circa 10^3 tra donori ed accettori. Ecco che la concentrazione di impurità deve essere almeno 6-7 ordini di grandezza al di sotto di quello che è tecnicamente realizzabile. La soluzione a questo problema è costruire un diodo dopando con accettori un materiale drogato n o con donori se il materiale è di tipo p e applicare una tensione inversa al diodo. Questo crea una regione di svuotamento quasi totalmente priva di cariche libere, che diventa il volume attivo per la rivelazione delle radiazioni gamma. Lo spessore di questa regione è funzione del voltaggio applicato U_b e della resistività specifica del Ge:

$$d \approx \sqrt{U_b \rho} \quad (1.21)$$

La resistività specifica del Ge è data, per un Ge n-type, da $\rho \sim 1/N_D$ dove N_D è la concentrazione di donori. Per ottenere uno spessore della regione di svuotamento di alcuni cm con un voltaggio $U_b = 5000$ V, è necessaria una concentrazione di donori $< 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Da qui si comprende come una bassa concentrazione di impurità sia il limite tecnico della fattibilità di un rivelatore al Ge, e a livello mondiale solo poche facilities sono in grado di produrre cristalli di Ge di purezza così elevata.

1.3.2 Rivelatori Ge(Li)

Il primo rivelatore di Ge prodotto aveva un volume attivo molto piccolo. Il motivo era dovuto all'elevata concentrazione di impurità che si aveva nel cristallo, che rendeva impossibile raggiungere spessori della regione di svuotamento superiori al millimetro. Tuttavia nel 1960 fu sviluppato un processo che consentiva la compensazione dell'eccesso di impurità di tipo p in un cristallo di Ge, introducendo il Litio (Li). Il litio ha valenza 1 e funge da donore posizionandosi nei siti interstiziali del reticolo del Ge. Se il Li viene fatto evaporare sulla superficie del Ge n-type e fatto diffondere per circa 10 minuti a circa 400 °C, formerà un contatto n^+ vicino alla superficie con una transizione n-p ad una profondità di circa 1 mm. Se a questo punto al diodo di Ge viene applicata una tensione inversa alla temperatura di 40-50 °C, gli ioni di Li cominciano a muoversi (drift) nel campo elettrico prodotto nel diodo verso il catodo, compensando la concentrazione degli accettori. È un processo che si auto-regola portando ad una quasi perfetta compensazione di donori ed accettori, e dopo qualche settimana o mese di drifting si può ottenere uno spessore della regione compensata fino a 35 mm per un rivelatore coassiale.

Questo tipo di rivelatore non solo deve lavorare, ma deve anche essere conservato a bassa temperatura, altrimenti in poche ore la diffusione del Li porterebbe alla distruzione del profilo di compensazione che si era creato. Il rivelatore di Ge(Li) ha consentito un enorme progresso nel campo della fisica nucleare tra il 1960 ed il 1980, ed il suo successivo sviluppo ha portato alla nascita della spettroscopia gamma ad alta risoluzione.

1.3.3 Rivelatori al Ge ad alta purezza (HPGe)

Alla fine degli anni 70', rivelatori di Ge ad alta purezza (HPGe) divennero commercialmente disponibili. Basati sulla ricerca e sviluppo pionieristico di un gruppo di Berkeley, cristalli di Ge n-type e p-type vennero fatti crescere con una concentrazione netta di impurità da 5×10^9 a 2×10^{10} cm^{-3} . Con questa concentrazione di impurità è sufficiente una tensione inferiore ai 5000 V per svuotare l'intero volume di un diodo coassiale di dimensioni dell'ordine di alcuni cm. Un rivelatore HPGe presenta diversi vantaggi rispetto al rivelatore Ge(Li). Il processo di produzione è molto più veloce in quanto non è necessario aspettare il tempo per la formazione della regione di svuotamento. Il rivelatore HPGe deve operare a $T < 110$ °K ma può essere conservato a temperatura ambiente, riducendo i costi di stoccaggio e rendendone più semplice il trasporto. Inoltre, mentre il rivelatore Ge(Li) deve essere prodotto a partire da un cristallo p-type, il rivelatore HPGe può essere prodotto partendo indifferentemente da un Ge p-type o n-type.

Intorno agli anni 80' la produzione di rivelatori HPGe ha soppiantato definitivamente la produzione dei rivelatori Ge(Li).

Come già detto un rivelatore HPGe è un diodo prodotto a partire da un singolo cristallo di Ge ad alta purezza. Sono utilizzati cristalli sia p-type che n-type con un impurezza netta di circa 10^{10} atomi su cm^3 . I contatti del diodo sono realizzati mediante impianto di boro su un lato e diffusione di litio dall'altro, questo per entrambi i tipi di materiale. Nel Ge p-type il Li diffuso forma la giunzione p-n mentre l'impianto del boro crea un contatto p^+ che evita l'iniezione di cariche quando il rivelatore è completamente svuotato, mentre per il Ge n-type avviene l'opposto.

Si possono produrre rivelatori HPGe di diverse forme che vanno ad influenzare il loro grado di risoluzione ed efficienza. Nella figura 1.11 sono mostrate alcune delle più comuni forme dei rivelatori HPGe.

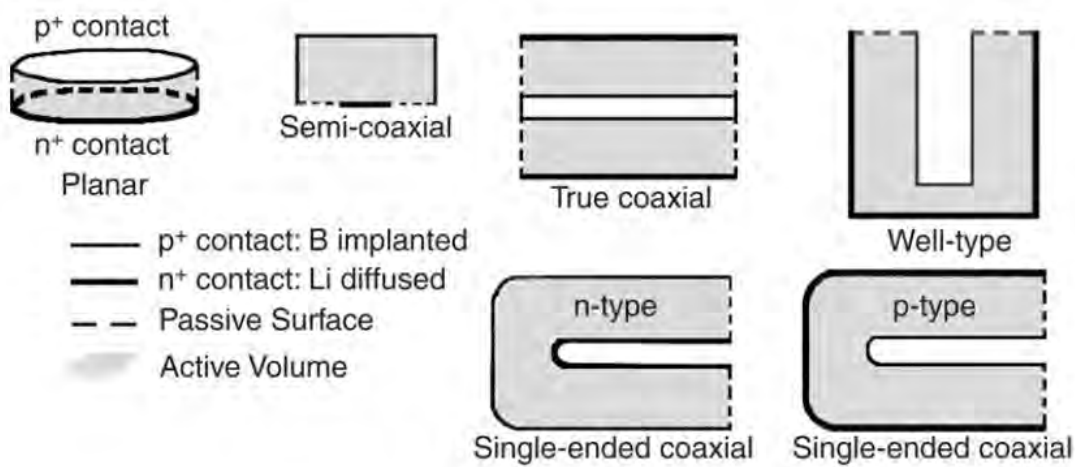


Figura 1.11 Rappresentazione delle varie forme utilizzate per un rivelatore

Per un rivelatore di tipo planare lo spessore di svuotamento è limitato a circa 2 cm, mentre con un rivelatore coassiale può essere notevolmente incrementato. Quindi, un rivelatore planare con un piccolo volume ma con una distribuzione uniforme del campo elettrico è preferito per una spettroscopia gamma a bassa energia da 10 a qualche centinaio di KeV, mentre un rivelatore coassiale è utilizzato in un range che va da 10 KeV a 10 MeV.

Esistono sostanzialmente due tipi di rivelatori coassiali, uno detto vero coassiale (true coaxial) ed uno detto coassiale chiuso (closed-end coaxial). Il campo elettrico di un rivelatore closed-end coaxial è meno uniforme rispetto ad un rivelatore true coaxial e questo porta ad una minore risoluzione in termini di energia, ma nonostante ciò viene preferito al true coaxial per la moderna spettroscopia.

Il motivo per cui non viene utilizzato il rivelatore true coaxial è legato alle proprietà della sua superficie intrinseca. La superficie intrinseca è la parte più critica di ogni rivelatore al Ge nel momento in cui si applica il potenziale e deve essere passivata al fine di evitare correnti di perdita. Nei rivelatori al silicio basta ossidare la superficie, ma in quelli al Ge l'ossido che si viene a formare è instabile e solubile in acqua, per cui si deve ricorrere ad uno strato isolante costituito generalmente da SiO₂ o Ge amorfo sputterato. Non è semplice ottenere una superficie passivata e spesso il mancato funzionamento del rivelatore è da imputare alla non perfetta passivazione superficiale. Inoltre, al di sotto della superficie passivata si forma uno strato inattivo (dead layer), che può ridurre anche considerevolmente il volume di Ge utilizzabile per rivelare la radiazione gamma. Il rivelatore true coaxial presenta questi problemi su entrambi i lati a differenza del closed-end coaxial che presenta la superficie intrinseca da un solo lato.

Il contatto rettificante di un rivelatore coassiale è normalmente posizionato sulla superficie del cristallo in modo da ottenere una minore resistenza nel momento in cui si applica la tensione per avere lo svuotamento. Quindi un rivelatore p-type ha un contatto esterno realizzato per diffusione del litio che raggiunge uno spessore tipico di 0.6 mm, ed uno interno ottenuto per impiantazione ionica con il boro che ha uno spessore di circa 0.3 μm . L'opposto si ha per un rivelatore n-type. Quindi un rivelatore n-type ha una finestra di entrata per le radiazioni molto sottile, un indubbio vantaggio specialmente per la spettroscopia gamma a bassa energia. Un altro motivo per cui sono preferiti i rivelatori n-type ai p-type è dovuto ad una minore sensibilità ai danni provocati dai neutroni. I neutroni infatti sono spesso presenti laddove ci siano radiazioni gamma, come sottoprodotti di decadimento radioattivo. I rivelatori di raggi gamma sono quindi spesso immersi in campi "misti" di radiazione, con flussi di neutroni anche intensi. I neutroni impattando con il reticolo di germanio possono scalzare gli atomi dalla loro posizione, creando difetti di punto e dislocazioni. Tali dislocazioni agiscono come delle trappole per le lacune, portando ad una riduzione delle cariche raccolte e quindi ad una riduzione della risoluzione in energia. Inoltre in un rivelatore n-type le lacune sono raccolte al contatto esterno p^+ , mentre in un p-type devono viaggiare fino al contatto interno.

Come già osservato, il rivelatore al Ge deve essere raffreddato in modo tale da sopprimere l'eccitazione termica degli elettroni attraverso la regione proibita di ~ 0.7 eV. Inoltre il danno indotto dai neutroni è funzione della temperatura. Infatti a temperature superiori a 120-130 °K le dislocazioni prodotte dai neutroni formano dei cluster di dislocazioni che incrementano notevolmente l'effetto trappola per le lacune; tali cluster possono essere rimossi solo riscaldando il rivelatore fino a 105°C per un tempo variabile da 1 a 3 ore.

Un rivelatore al Ge necessita di contatti fortemente dopati. Uno serve per realizzare la giunzione p-n mentre l'altro serve ad evitare l'iniezione di cariche quando il rivelatore è completamente svuotato. I rivelatori commerciali n-type usano il boro impiantato per realizzare il contatto p^+ e la diffusione del litio per ottenere il contatto n^+ . Ma mentre il contatto di boro impiantato è molto sottile e presenta uno strato inattivo di solo 0.3 μm , il processo diffusivo del litio porta ad avere uno strato inattivo di 0.6 mm.

Ottenere dei contatti segmentati permette di realizzare un rivelatore sensibile alla posizione, cioè un rivelatore in grado di determinare la direzione da cui arrivano le radiazioni gamma incidenti. Il contatto di boro può essere segmentato mediante processo litografico, mentre quello di litio può essere segmentato solo meccanicamente. Se il rivelatore viene conservato a temperatura ambiente o riscaldato per ridurre i danni provocati dai neutroni, la segmentazione del contatto dovuto al litio si viene a perdere per via di una diffusione del litio stesso nelle regioni tra i segmenti. Ecco che diventa importante rimpiazzare la formazione del contatto mediante diffusione del litio utilizzando altre tecnologie. Si è provato con l'impiantazione ionica del fosforo (valenza

5), ma questo comporta un danneggiamento del reticolo a causa della sua dimensione relativamente grande, danneggiamento che può essere ridotto mediante successivo riscaldamento del cristallo, ma non completamente eliminato, portando ad un'iniezione di cariche nella zona di svuotamento che riduce la risoluzione in energia del rivelatore.

Capitolo 2

Tecnica SOD

In questo capitolo verrà descritta una nuova tecnica, definita SOD (spin-on dopant) per la realizzazione di giunzioni p-n mediante drogaggio del germanio con il fosforo e con il gallio. Verranno descritte le procedure per realizzare questo tipo di drogaggio e le varie criticità incontrate.

2.1 Introduzione alla tecnica SOD

Il rinnovato interesse per il germanio ha portato alla ricerca di nuove tecniche per la introduzione del fosforo, per un drogaggio di tipo n, e del gallio, per un drogaggio di tipo p, alternative all'impiantazione ionica del boro e alla diffusione del litio nella produzione di rivelatori di raggi gamma. Una tecnica relativamente recente che si è rivelata di grande successo per il caso del silicio e, più recentemente, per il germanio è la tecnica SOD. Questo approccio si basa sulla diffusione dei droganti dalla superficie del semiconduttore verso il suo interno, mediante un trattamento termico, e si propone come alternativa all'impianto ionico.

L'impianto ionico, tradizionalmente adottato per il drogaggio di Si, ha il vantaggio innegabile di poter introdurre profili di drogaggio molto ben controllati in concentrazione e in spessore. Tuttavia, richiede sempre un post-trattamento di annealing per il recupero dei difetti reticolari introdotti dal passaggio delle particelle nel materiale. I difetti introdotti possono agire da "trappole" per i portatori di carica, così influenzando negativamente la mobilità dei portatori stessi. Il processo di annealing, utile a ricostruire il reticolo danneggiato e ad attivare elettricamente il drogante, spesso causa movimenti atomici non voluti, diffusioni di droganti non controllate e parziale modifica del profilo di drogaggio inizialmente creato (Wilson, 1984).

La tecnica SOD può essere usata efficacemente come alternativa. Tuttavia, basandosi sulla diffusione indotta dal riscaldamento, il processo va controllato molto attentamente dal punto di vista dei gradienti termici introdotti e dei tempi di applicazione, come vedremo nel dettaglio più avanti. Inoltre, la tecnica SOD può essere applicata ovviamente solo al caso in cui il drogante abbia una effettiva diffusività nel semiconduttore scelto. Ad esempio, la tecnica SOD non può applicarsi al caso del drogaggio di boro in Ge

cristallino, dato che è nota la trascurabile diffusività di tale elemento in c-Ge (Mirabella, 2013).

La tecnica SOD nasce dunque per cercare di ovviare agli svantaggi intrinseci dell'impianto ionico, ponendosi come obiettivo quello di ottenere una diffusione omogenea degli elementi droganti senza introdurre difetti come distorsioni del reticolo e vacanze, garantendo quindi la pressoché totale attivazione elettrica degli elementi droganti diffusi. Questo metodo non solo si vuole prestare come un'alternativa all'impiantazione ionica ma si pone anche l'obiettivo di sostituirla grazie alla sua relativa semplicità ed ai suoi costi molto più contenuti. Comunque anche questa tecnica presenta delle criticità, quali la pulizia superficiale del campione, la temperatura ed i tempi di diffusione, che se non ben comprese, portano non solo a non ottenere il profilo di diffusione desiderato ma la stessa diffusione del drogante all'interno del campione è compromessa.

2.1.2 Descrizione della tecnica SOD

La tecnica SOD può essere schematizzata come segue, figura 2.1.

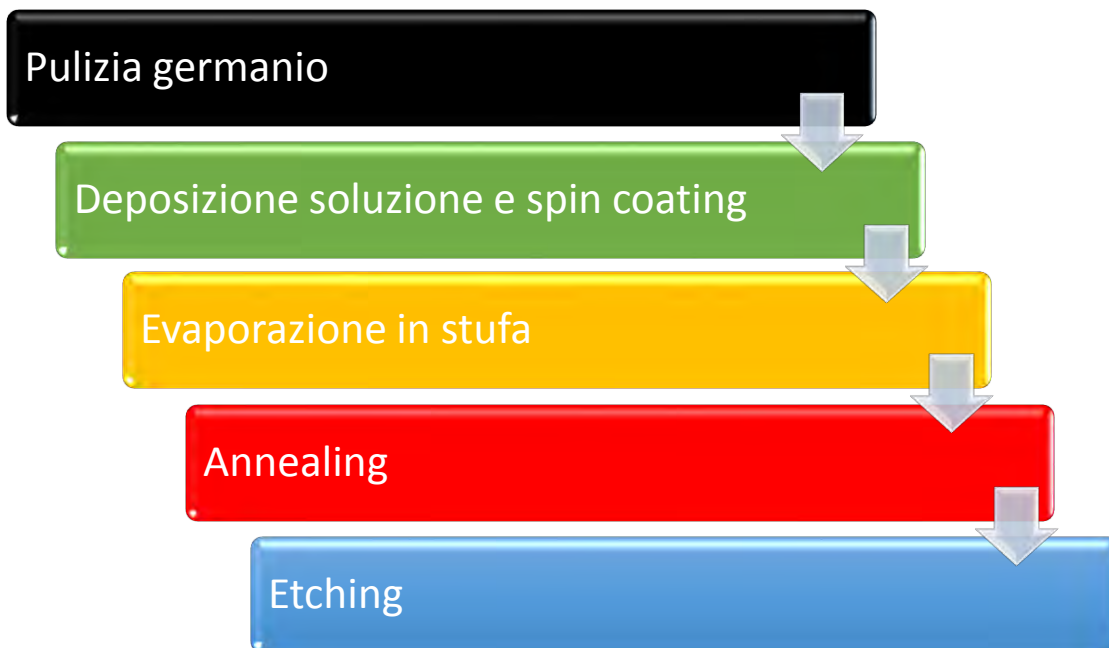


Figura 2.1 Schematizzazione della tecnica SOD

Si parte da un'accurata pulizia superficiale del campione eliminando con cura polveri, sostanze organiche ed ossidi, ponendo la massima attenzione nell'evitare danneggiamenti della superficie. Successivamente, si passa a depositare sulla superficie una ben

determinata quantità di soluzione sol-gel che contiene il tipo di drogante desiderato al fine di ottenere un drogaggio di tipo n o p. Subito dopo la deposizione si passa allo spin coating, in maniera da distribuire uniformemente la soluzione e creare uno spessore adeguato al risultato da perseguire. Per fare evaporare il solvente contenuto nella soluzione e favorire la formazione di uno strato vetroso dando avvio ad una reticolazione della silice, il campione così preparato deve essere posto in stufa già preriscaldata. Ottenuta l'evaporazione del solvente ed iniziata la reticolazione si potrà estrarre il campione dalla stufa, che mostrerà un rivestimento superficiale (coating) con una consistenza simile ad un fluido ad alta viscosità ma non ancora vetrificato. A questo punto si deve passare al trattamento termico (annealing) per consentire la diffusione del drogante nel campione con temperature e tempi che varieranno in funzione del materiale di cui è costituito il campione, del tipo di drogante da diffondere e del tipo di profilo che si vuole ottenere. Terminato anche questo processo, a diffusione avvenuta si deve rimuovere il rivestimento vetroso, un vetro silicato, con un etching mediante l'uso di acido fluoridrico (HF), concludendo in questa maniera il processo di drogaggio mediante SOD.

2.2 Descrizione dell'apparato sperimentale

L'apparato sperimentale utilizzato per la preparazione dei campioni, è costituito essenzialmente da uno spin-coater, una stufa ed un forno cilindrico. Lo spin-coater utilizzato (fig. 2.2), è un WS-400-6npp/LITE della Laurell.

Il campione viene tenuto fermo sul piatto di rotazione grazie al vuoto che viene creato da una pompa rotativa, un effetto ventosa che permette di impostare regimi di rotazioni ed accelerazioni molto elevati. Valori tipici di rotazione utilizzati sono 4500 rpm (giri al minuto), con un'accelerazione di 1820 rps (giri al secondo). Tutto questo consente di distribuire uniformemente la soluzione su tutta la superficie del campione, in modo tale da avere sempre lo stesso spessore del coating a parità di soluzione, tempi e velocità di accelerazione e rotazione.



Figura 2.2 Spin-coater utilizzato

Altro componente dell'apparato sperimentale è la stufa, figura 2.3, in questo caso una WTC-Binder.



Figura 2.3 Stufa usata per l'evaporazione del solvente

La funzione della stufa è quella di favorire l'evaporazione del solvente contenuto nella soluzione sol-gel e consentire l'inizio della reticolazione della silice. La stufa deve essere preriscaldata sino alla temperatura di 200 °C, ed il campione mantenuto a quella temperatura per circa 15 minuti, evitando di aprire la stufa durante questo periodo al fine di non generare cricche sul coating per via di continui sbalzi termici. Dalla stufa si deve poi passare al forno che risulta essere l'elemento più importante dell'apparato sperimentale.

Il forno utilizzato per consentire la diffusione del drogante nel campione è un LENTON 3508, figura 2.4, un forno cilindrico che consente di alloggiare al suo interno un tubo, tipicamente di allumina, ma che può essere anche di vetro borosilicato o di quarzo come in questo caso specifico.



(a)

(b)

Figura 2.4 Forno cilindrico per processo diffusivo, con tubo al suo esterno (a) e tubo al suo interno (b)

Il tubo viene fissato mediante una flangia al sistema che consente, sia di fluxare il gas che verrà utilizzato durante il processo diffusivo, azoto (N_2) in questo caso, sia di ottenere un elevato grado di vuoto mediante l'uso di una pompa rotativa ed una turbo, necessarie per avere un alto livello di pulizia. Il grado di pulizia è legato principalmente ai livelli di ossigeno ed umidità all'interno del tubo stesso prima della fase diffusiva. Un test molto rapido per verificare il grado di pulizia del forno è quello di porre un piccolo campione di silicio all'interno del tubo ed iniziare un trattamento termico ad elevata temperatura, intorno ai 1200 °C, e per un tempo di almeno quattro ore al fine di verificare il grado di ossidazione superficiale, che si può stimare anche dalla semplice colorazione di superficie. Un primo tentativo, eseguito facendo semplicemente fluxare azoto a circa 50 sccm (standard cubic centimeter minute) fin dall'inizio del trattamento, ha portato ad una intensa colorazione blu sulla superficie del silicio, ad indicare la formazione di ossido. In seguito, si è ripetuto il trattamento facendo dapprima un pre-vuoto con pompa turbo, fino

ad un vuoto limite di 2×10^{-5} mbar, seguito poi da un rientro in azoto e flusso a 200 sccm. In questo caso, il silicio non presenta nessuna modifica superficiale, almeno ad una semplice osservazione visiva. In quest'ultimo caso dunque possiamo dedurre che il livello di contaminanti raggiunto è sufficientemente basso.

Dato che il forno può traslare mentre il tubo di quarzo rimane fisso, questo consente di portare il forno alla temperatura di trattamento desiderata lasciando il campione a temperatura ambiente, per poi generare un brusco innalzamento della temperatura del campione nel momento in cui si va a traslare il forno, che in pratica va ad “inghiottire” il tubo di quarzo. Questo modo di procedere consente di ottenere un processo di riscaldamento molto rapido (RTA, rapid thermal annealing) usato per ottenere una profondità di diffusione del drogante di sole alcune decine di nanometri come riportato anche in letteratura (Phostuma, 2007), altrimenti non possibile impostando una normale rampa di salita. Infatti il forno che può raggiungere i 1200°C , consente, come parametro di fabbrica, al massimo un rate di $10\text{-}12^{\circ}\text{C}$ al minuto, mentre agendo come appena descritto si riescono a raggiungere dei rate di $150\text{-}200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ per i primi minuti di trattamento termico. Non solo si possono ottenere dei riscaldamenti molto rapidi, ma allo stesso modo si possono avere dei raffreddamenti repentini al fine di terminare il processo diffusivo. Questi riscaldamenti e raffreddamenti rapidi sono necessari al fine di ottenere un profilo di diffusione ottimale detto a “cassetta”, che consiste nell’averne un’elevata concentrazione di atomi/ cm^3 fino ad una certa profondità, per poi diminuire drasticamente fino ad azzerarsi.

In pratica per procedere al processo diffusivo, prima si deve posizionare il porta campioni in allumina (Al_2O_3) con dentro il campione all’interno del tubo di quarzo, poi introdurre il tubo di Al_2O_3 che convoglia il flusso di N_2 in prossimità del campione e successivamente la termocoppia di tipo K, anch’essa rivestita con dei tubicini in Al_2O_3 , necessaria al fine di valutare la temperatura raggiunta dal campione durante il processo, che differisce sempre da quella indicata dal forno. In figura 2.5 è rappresentato quanto appena descritto.

Successivamente si deve fissare la flangia del tubo di quarzo all’apparato per il vuoto, e mentre il forno inizia a riscaldarsi con il tubo ancora all’esterno si procede a cicli di vuoto e flusso di N_2 per rimuovere eventuali contaminanti all’interno del tubo.

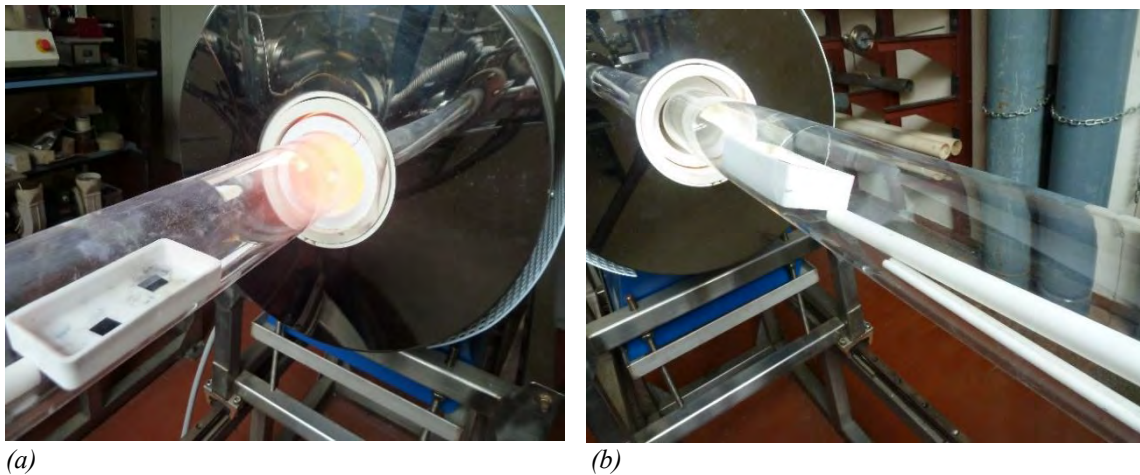


Figura 2.5 Nella fig.2.5 (a) si può osservare il portacampioni nel tubo di quarzo con all'interno due campioni e forno in preriscaldamento. In (b) si vedono oltre al portacampioni, il tubo per fluxare N_2 (in Al_2O_3) e termocoppia K rivestita in Al_2O_3

A questo punto si passa ad accendere la pompa turbo per raggiungere un vuoto più spinto dell'ordine di 10^{-5} mbar, che verrà mantenuto sino a quando il forno non avrà raggiunto la temperatura desiderata. Una volta raggiunta, si spegne la turbo e si fa fluxare N_2 nella quantità desiderata, e solo allora si trasla il forno sul tubo di quarzo iniziando in questo modo il trattamento termico. Terminato il trattamento termico si riporta il forno nella posizione iniziale, mantenendo il flusso di N_2 sino a che la termocoppia non misurerà una temperatura prossima a quella ambiente.

In questo processo di annealing bisogna porre attenzione ad alcuni aspetti importanti. Per poter collegare il tubo di quarzo alla flangia si è dovuta realizzare una giunzione mediante vetro borosilicato, che nonostante abbia ottima resistenza agli shock termici, non può lavorare a T superiori ai $700\text{ }^\circ\text{C}$. Dato che si sono raggiunte T di trattamento intorno agli $850\text{ }^\circ\text{C}$, è importante non inserire tutto il tubo all'interno del forno, lasciando la giunzione di vetro borosilicato all'esterno, per evitare la sua fusione. Questo è il motivo per cui la T misurata dalla termocoppia e quella misurata dal forno non sono mai uguali, in quanto la parte esterna del tubo si comporta da "pozzo freddo" drenando continuamente calore verso l'esterno. Un'altra criticità è legata al fatto che per ridurre le perdite di calore durante il trattamento termico a causa di un diametro esterno del tubo di quarzo inferiore a quello del diametro interno del forno, vengono utilizzati dei collarini in fibre compattate di SiO_2 e Al_2O_3 che funzionano da riempitivi isolanti (fig. 2.6).

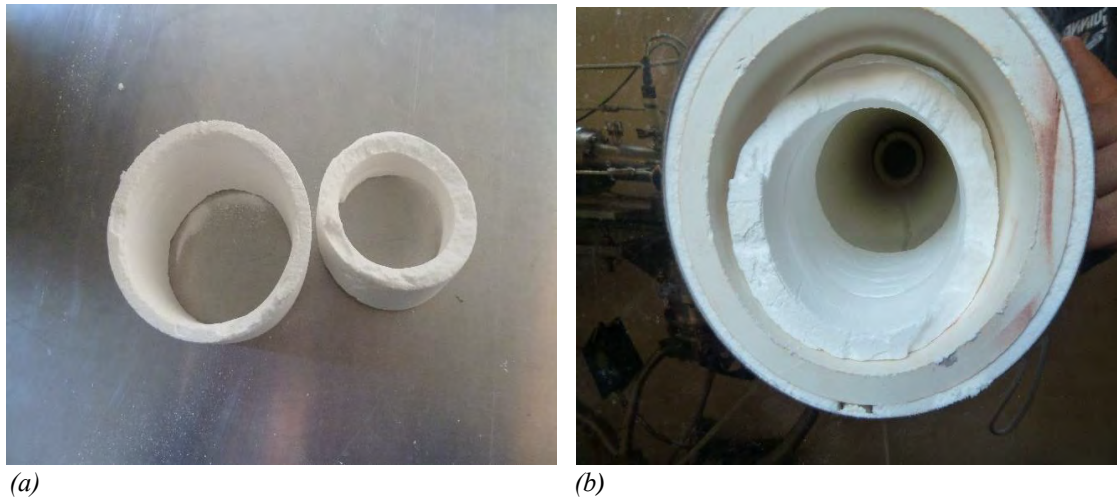


Figura 2.6 Collarini riempitivi in fibre compattate di SiO_2 e Al_2O_3 , all'esterno del forno (a) ed inseriti nel forno (b)

Questi collarini non possono essere fissati in maniera stabile al forno, quindi potendo muoversi quando il forno viene traslato sono responsabili di una minore o maggiore perdita di calore. Tutto ciò comporta che difficilmente si riescano ad avere due trattamenti termici esattamente alla stessa T, e si devono accettare variazioni di alcuni °C.

2.3 Meccanismi di diffusione

Le soluzioni a disposizione per il drogaggio dei campioni vengono fornite dalla Filmtronics, e sono la P_506, P_507, P_508 per un drogaggio di tipo n grazie alla presenza del fosforo (P), e la Ga_250 per un drogaggio di tipo p per la presenza del gallio (Ga), figura 2.6.



Figura 2.6 Soluzioni a disposizione per il drogaggio del germanio

Queste soluzioni che devono essere conservate in frigo, e portate a T ambiente almeno 24 ore prima di essere utilizzate, contengono percentuali differenti di elemento drogante e di silice (SiO_2) come riportato in tabella 2.1. Il solvente è etanolo.

Tabella 2.1 Contenuto di elemento drogante e SiO_2 nelle soluzioni Filmtronics

Soluzione	Elemento drogante %	% SiO_2
P_506	P 3.0	6.0
P_507	P 4.0	5.0
P_508	P 8.0	5.0
Ga_250	Ga 2.0	7.2

Queste soluzioni dopo essere state depositate sul campione, uniformemente distribuite con lo spin-coater e passate in stufa, devono dare l'avvio alla diffusione del drogante all'interno del campione nel processo di annealing.

La diffusione in un semiconduttore può essere visualizzata come un insieme di movimenti atomici della specie diffondente all'interno del reticolo cristallino attraverso vacanze o difetti interstiziali (SZE, 1985). A temperature elevate, gli atomi del reticolo vibrano

intorno ai loro siti cristallini di equilibrio, e può accadere che un atomo acquisisca energia sufficiente da lasciare il proprio sito cristallino e diventare un atomo interstiziale creando in questo modo una vacanza. Nel momento in cui un'impurità nelle vicinanze migra in un sito di vacanza, ha luogo il meccanismo di diffusione attraverso vacanze. Se un atomo interstiziale si sposta da un posto all'altro senza occupare un sito cristallino il meccanismo si dice diffusione interstiziale.

Nel caso specifico del Ge la diffusione avviene prevalentemente attraverso vacanze, in quanto la loro quantità è di molto superiore agli atomi interstiziali. Stando agli articoli di Sharp (Sharp W. J.-M., 2013), Brotzmann (Brotzmann, Intrisiced exstrinsic diffusion of phosphorus,arsenic,and antimony in germaium, 2007) e Riihimaki (Riihimaki, 2007), la diffusione sia del Ga che del P avvengono mediante la formazione di un complesso impurezza-vacanza. Il Ga è un accettore quindi diventa uno ione carico negativamente all'interno del Ge, comportando la formazione di un complesso vacanza-impurezza con le sole vacanze neutre, in quanto con quelle caricate negativamente c'è repulsione. In questo modo il complesso ione –vacanza che si viene a formare ha lo stesso segno dello ione accettore isolato. Dato che il tipo di drogaggio del substrato di Ge porta ad una variazione del numero delle sole vacanze cariche, ma non di quelle neutre, si può affermare che la diffusione del Ga non risente del tipo di drogaggio del substrato. La massima solubilità del Ga nel Ge è 5×10^{20} atomi/cm³ (Mirabella, 2013).

Il P diversamente può formare complessi ione-vacanza sia con vacanze neutre che con vacanze cariche negativamente. Brotzmann afferma che le vacanze all'interno del Ge hanno doppia carica negativa, cosicché il complesso ione-vacanza assume una carica negativa ($V^{2-}-P^+$), ricordando che il P è un donore e che quindi si carica positivamente a causa della cessione di un elettrone nel substrato di Ge. Proprio perché si possono formare complessi vacanza neutra- ione⁺ e vacanza²⁻-ione⁺, questo giustificerebbe sia il fatto che la diffusione del P può avvenire con due ordini di grandezza superiore a quella del Ga, sia il fatto che la diffusione del P risente del tipo di drogaggio del substrato. La massima solubilità del P nel Ge è di 2×10^{20} atomi/cm³ (Phostuma, 2007).

Il coefficiente di diffusione, intrinseco, per basse concentrazioni di impurità droganti nel Ge può essere calcolato come segue:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (2.1)$$

Dove D_0 è il coefficiente di diffusione in cm²/s estrapolato per temperatura infinita ed E_a è l'energia di attivazione in eV, che è legata sia all'energia di formazione di vacanze sia all'energia cinetica necessaria per lo spostamento degli atomi droganti, K è la costante di

Boltzmann e T la temperatura in °K. Con l'ipotesi di bassa concentrazione di drogante, il coefficiente di diffusione così calcolato è quello intrinseco. Se la concentrazione di drogante è elevata si può calcolare il coefficiente di diffusione estrinseco mediante la seguente equazione (Brotzmann, Intrinsecd extrinsic diffusion of phosphorus, arsenic, and antimony in germaium, 2007):

$$D_{estr} = D \left(\frac{n_{eq}}{n_{in}} \right)^2 \quad (2.2)$$

Dove n_{eq} sono i portatori di carica all'equilibrio termodinamico e n_i i portatori di carica intrinseci in funzione della temperatura. Gli n_{eq} possono essere calcolati secondo la seguente equazione ricordando che c è la concentrazione del drogante per unità di volume:

$$n_{eq} = \frac{n_i}{2} + \sqrt{\frac{n_i^2}{4} + c^2} \quad (2.3)$$

Mentre gli n_{in} possono essere calcolati in funzione della T secondo la seguente equazione ripresa dal lavoro di Brotzmann:

$$n_{in} = 7.3_{-3.1}^{+5.4} 10^{20} \exp \left[-\frac{(0.44 \pm 0.05) eV}{KT} \right] cm^{-3} \quad (2.4)$$

Per il drogaggio mediante P, Brotzmann ha calcolato un valore di D_0 pari a $9.1_{-3.4}^{+5.3} cm^2/s$ ed un energia di attivazione di 2.85 eV. Quindi complessivamente da queste equazioni si osserva che D dipende dalla T seconda un legge tipo Arrhenius (eq. 2.1), ma D dipende anche dal tempo t . Per comprendere come la diffusione dipenda anche dal tempo bisogna partire dall'equazione di Fick (SZE, 1985):

$$\frac{dC}{dx} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (2.5)$$

dove x è la direzione di diffusione. Nel caso di una diffusione a concentrazione costante, cioè quando viene fatta diffondere nel semiconduttore una quantità fissa di drogante che

è stata depositata sulla superficie in uno strato sottile, si ha che la soluzione dell'equazione (2.5) diventa:

$$C(x, t) = \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \quad (2.6)$$

Con S la quantità totale di drogante per unità di superficie. Questa equazione rappresenta una gaussiana. Derivando la (2.6) rispetto ad x, si ottiene il profilo di diffusione che è pari a:

$$\frac{dC}{dx} = -\frac{x}{2Dt} C(x, t) \quad (2.7)$$

Il gradiente (o pendenza) è zero per $x = 0$ e per $x = \infty$, mentre il gradiente massimo si ha per

$$x = 2\sqrt{Dt} \quad (2.8)$$

Quest'ultima equazione consentirà in seguito di calcolare il coefficiente di diffusione D dalle prove sperimentali effettuate, noto il tempo t e la profondità di diffusione x.

Dalle equazioni precedentemente descritte si evince che il controllo della profondità di diffusione può essere effettuato sia mediante la T di annealing, sia mediante il tempo di diffusione.

Capitolo 3

Prove sperimentali e caratterizzazioni

Dopo la descrizione della tecnica SOD riportata nel capitolo precedente, in questo verranno descritte le varie prove sperimentali eseguite sui campioni di germanio, sia per quanto riguarda la pulizia superficiale, che per il coating e la diffusione del drogante, con relative caratterizzazioni SEM, EDS, FT-IR e SIMS. Verranno quindi analizzati i risultati ottenuti comparandoli con gli obiettivi prefissati all'inizio di questo lavoro di tesi.

3.1 Pulizia superficiale del germanio

La pulizia superficiale del germanio è un processo fondamentale nella preparazione del campione al fine di ottenere una diffusione ottimale nel substrato. Sono state messe a confronto modalità diverse per cercare di ottenere una superficie priva di ossidi, di inquinanti metallici e sostanze organiche.

I campioni utilizzati provengono da due wafer di germanio distinti forniti dalla Umicore (Belgio), uno di tipo p ed uno di tipo n. Entrambi hanno un diametro di 4 pollici con orientazione $\langle 100 \rangle$ ed uno spessore che può variare dai 440 ai 500 μm . Il tipo p è drogato con gallio, e conoscendo il valore di resistività minimo e massimo (0.04 e 0.4 $\text{ohm}\cdot\text{cm}$) si può risalire al numero di atomi/ cm^3 di accettori con cui è stato drogato, ricordando che

$$\sigma = 1/\rho \quad (3.1)$$

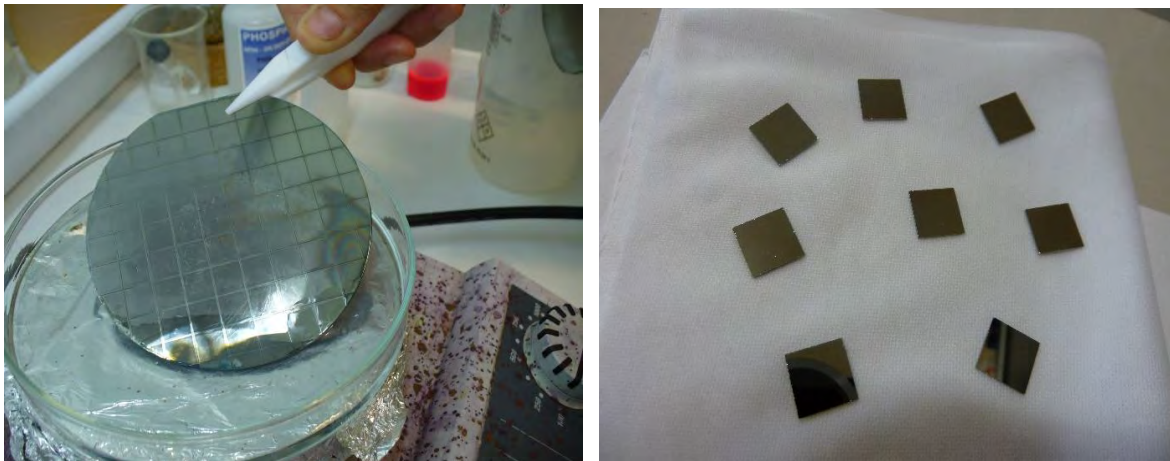
dove σ è la conducibilità elettrica e ρ la resistività e che

$$\sigma = N_A e \mu \quad (3.2)$$

con N_A il numero di accettori, "e" la carica dell'elettrone e μ la mobilità del portatore di carica.

Per il germanio tipo p risultano un numero di atomi di gallio compresi tra 8.22×10^{15} e 8.22×10^{16} atomi/ cm^3 . Lo stesso calcolo si può effettuare per il germanio tipo n drogato con antimonio (Sb) che, con una resistività compresa tra 0.07 e 0.11 $\text{ohm}\cdot\text{cm}$, possiede un numero di donori compreso tra 1.46×10^{16} e 2.29×10^{16} atomi/ cm^3 .

Il wafer di Ge tipo p è stato tagliato in quadratini da $1 \times 1 \text{ cm}^2$ (fig. 3.1) mediante una sega con disco diamantato (dicer, Disco Europe GmbH), dopo aver fissato il wafer di Ge con una cera ad un altro wafer di Si che fungeva da supporto sacrificale. Il wafer di Ge tipo n è stato tagliato allo stesso modo ma in rettangoli da $0.8 \times 1.3 \text{ cm}^2$, con l'intento di trarne due campioni, uno per la caratterizzazione SIMS e l'altro per le misure elettriche.



(a)

(b)

Figura 3.1 (a) Wafer di Ge tipo p tagliato in quadratini di $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ancora fissati sul supporto di Si. In figura (b) i campioni separati

Innanzitutto bisogna staccare i campioni di Ge tagliati della misura voluta dal supporto di Si, e per questo bisogna immergere il wafer in un bagno di isopropanolo che deve essere riscaldato su una piastra con la T impostata intorno ai $50 \text{ }^\circ\text{C}$, fino a che i campioni non cominciano a staccarsi da soli. I campioni così separati vengono sistemati singolarmente in una scatola a scomparti in maniera tale che non possano venire a contatto, il tutto utilizzando sempre delle pinzette in teflon. I campioni così suddivisi contengono ancora grandi quantità di cera e polveri metalliche, ed è per questo che vanno maneggiati con grande cura al fine di non rovinare irrimediabilmente la superficie.

Per la caratterizzazione SIMS (spettrometria di massa a ioni secondari) sono stati realizzati due set di campioni, con procedure differenti di pulizia, di spin coating e di annealing. Il primo set ha dato risultati negativi per quanto riguarda la diffusione del drogante, mentre il secondo set, dopo diverse modifiche apportate al processo, che va dalla fase iniziale della pulizia superficiale alla diffusione del drogante, ha dato i risultati sperati.

Nella preparazione dei campioni della prima serie, è stata seguita una procedura di rimozione della cera e delle polveri metalliche che ha portato a rovinare irrimediabilmente la superficie, introducendo degli strisci che sono stati una concausa nel fallimento della diffusione del drogante all'interno del substrato di Ge. In pratica, dopo la separazione dei

campioni, questi sono stati messi insieme in un bicchierino con isopropanolo al fine di rimuovere la cera, e successivamente puliti a mano strofinandoli delicatamente uno ad uno con il detersivo; queste operazioni hanno portato alla formazione di strisci superficiali.

Dopo il fallimento nella preparazione dei campioni della prima serie, il metodo di pulizia preliminare ha subito un cambiamento radicale che ha contribuito al successo nella produzione dei campioni della seconda serie. In pratica si è proceduto così:

- Si staccano i campioni dal supporto di Si con isopropanolo caldo.
- I campioni vengono messi singolarmente in bicchierini con isopropanolo caldo per eliminare la grande quantità di cera e polveri metalliche ancora presenti cambiando anche più volte l'isopropanolo in base al contenuto di cera e polveri.
- Con l'ausilio di bastoncini di cotone imbevuti di isopropanolo si procede ad una pulizia superficiale più accurata rimuovendo tutta la cera residua e le polveri metalliche, cambiando più volte i bastoncini. Questa procedura è stata ripetuta sia per la superficie superiore che inferiore.
- Si passa ad un primo controllo visivo con una lente d'ingrandimento per controllare che non vi siano strisci superficiali, pena l'eliminazione del campione.

Chiaramente a questo tipo di pulizia deve seguirne una mirata alla rimozione degli ossidi di superficie e delle contaminazioni da idrocarburi ambientali, e a riguardo la letteratura offre diverse soluzioni.

3.1.1 Metodi per la pulizia superficiale e caratterizzazione FT-IR

La difficoltà nel ripulire la superficie del germanio è dovuta alla coesistenza di due tipi di ossido, il GeO, molto stabile e quindi difficile da rimuovere, ed il GeO₂, solubile in acqua (Rivillon Sandrine, 2005). Per definire una modalità di pulizia adeguata si è proceduto a testare tre tipi diversi di pulizia superficiale su un cristallo di Ge, HATR Ge 45 (Horizontal Attenuated Total Reflectance, angolo tra la faccia di ingresso del fascio IR ed il fascio stesso è 45°) della Pike Technologies delle dimensioni di 80x10x4 mm³ (fig.3.2 (a)). Successivamente il cristallo è stato caratterizzato mediante ATR-FT-IR in modalità ATR (vedi appendice) utilizzando uno spettrometro Jasco FT-IR 660 Plus con risoluzione di 4 cm⁻¹ e prendendo come spettro di riferimento (background), il cristallo di Ge ossidato con H₂O₂ (30%) per 10 secondi, risciacquato in H₂O e asciugato con N₂. Queste tre prove di pulizia sono state eseguite dopo che il campione è stato trattato in una soluzione definita "di ripristino" 1:1:30 di H₂O₂ (30%): HF (50%): H₂O per 30 secondi, con una velocità di erosione del substrato di circa 0.35 micron/min.



(a)

(b)

Figura 3.2 Cristallo di germanio usato per prove di pulizia (a) e spettrometro Jasco FT-IR 660 Plus per caratterizzazione FT-IR (b)

Le tre prove di pulizia applicate al cristallo di Ge sono di seguito descritte:

- La prima prova di pulizia è stata eseguita con cinque cicli alternati in H₂O per 30 secondi e HF (10%) per 30 secondi.
- Una seconda prova prevede l'immersione in H₂O per 30 secondi al fine di dissolvere l'ossido solubile (GeO₂) seguita da un'altra immersione di 30 secondi in H₂O₂ (10%) per trasformare il GeO nativo in nuovo ossido GeO₂ solubile in acqua, per poi immergere il tutto in HCl (10%) per 10 minuti. Questo trattamento porta ad avere una superficie idrofila (Shiyu Sun, 2006).
- Una terza prova prevede l'immersione in una soluzione 1:1:20 di NH₄OH: H₂O₂: H₂O per 30 secondi al fine di erodere circa 100 nm di superficie, seguita da una immersione in una miscela 1:1:3 di HCl: HBr: H₂O (30 s) per rimuovere l'ossido superficiale e passivare la superficie (Sharp W. , 2013).

La caratterizzazione agli infrarossi ha consentito di elaborare il grafico di figura 3.3, dove sono messi a confronto i tre tipi di pulizia.

Quello che si può osservare da questo grafico è come gli ossidi si collochino in due regioni dello spettro, intorno agli 830 cm⁻¹ per il GeO₂ ed intorno ai 770 cm⁻¹ per il GeO (Rivillon Sandrine, 2005). E' evidente che il primo tipo di pulizia, con cinque cicli alternati di H₂O per 30 secondi e HF (10%) per 30 secondi, è quello che presenta i risultati migliori in termine di riduzione degli ossidi. Il GeO₂ viene eliminato praticamente tutto, mentre permane ancora una piccola quantità di GeO.

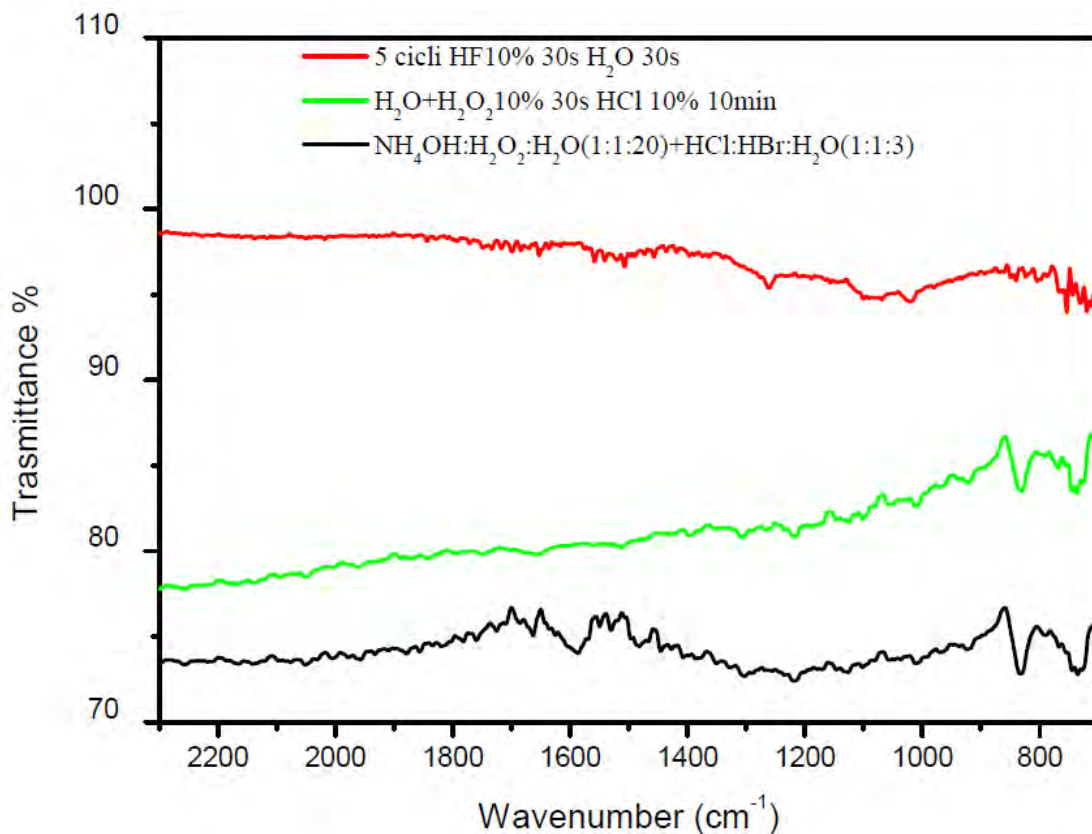


Figura 3.3 Tre tipi di pulizia superficiali a confronto. In rosso pulizia con 5 cicli alternati di HF e H₂O, in verde pulizia con H₂O, H₂O₂ e HCl, in nero pulizia con NH₄OH:H₂O₂:H₂O e HCl:HBr:H₂O

Un'ulteriore procedura di pulizia suggerita da Shiyu Sun (Shiyu Sun, 2006), che prevede 30 secondi in H₂O, ossidazione in H₂O₂ al 10% per 30 secondi seguita da immersione in HF al 12.5% per 10 minuti ha comportato un viraggio del colore del cristallo di germanio ad un verde intenso. La successiva analisi all'infrarosso ha mostrato la presenza di un gran quantitativo di GeH, che si colloca in una regione dello spettro intorno ai 2000 cm⁻¹, oltre ad una elevata quantità di ossidi nelle regioni dello spettro di 830 e 770 cm⁻¹. Questo risultato inatteso è stato ottenuto perché dopo l'ossidazione in H₂O₂ e prima dell'immersione in HF, non è stato effettuato alcun risciacquo in H₂O. Chiaramente questo modo di procedere non è adatto per pulire la superficie del germanio, ma dimostra come sia possibile ottenere un'elevata quantità di GeH, che potrebbe offrire un'interessante alternativa per ottenere una buona passivazione della superficie. A seguito di ciò si è cercato di ripulire la superficie con la tecnica a cinque cicli di H₂O per 30 secondi e HF (10%) per 30 secondi, ma il risultato ottenuto è stato solo una riduzione minima degli ossidi e di GeH. Successivamente il cristallo è stato immerso in H₂O a T ambiente per 10 minuti, e con una nuova caratterizzazione agli infrarossi si è osservato

una consistente riduzione di ossidi e GeH, ma ancora lontani dall'ottenere una superficie come da condizione iniziale. Quindi si è proceduto con l'immergere il cristallo in H₂O calda per altri 11 minuti e dato che ancora non si riusciva a ritornare alle condizioni iniziali si è utilizzata la soluzione di ripristino che effettivamente ha riportato la superficie alle condizioni iniziali. In figura 3.4 è mostrata l'evoluzione della pulizia del cristallo appena descritta partendo dalla soluzione che ha comportato il cambio di colore iniziale.

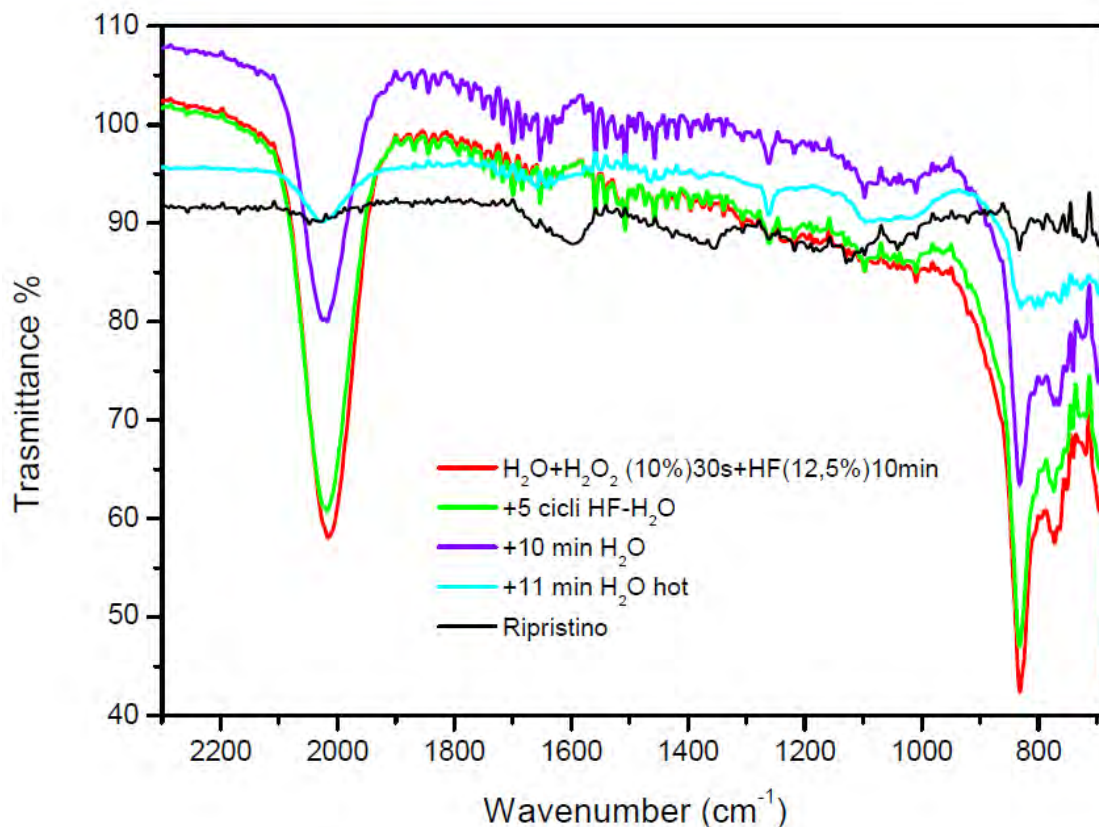
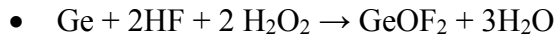


Figura 3.4 Confronto tra prove di pulizia con diverse soluzioni dopo la forte ossidazione ottenuta per via dell'immersione in H₂O₂ ed HF per 10 min

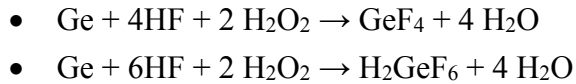
Dato che dopo la pulizia con cinque cicli H₂O (30 s) -HF (10% 30 s) seguita da 10 minuti in H₂O, la quantità di GeO e GeO₂ è ancora notevole, questo porta ad ipotizzare la presenza di un composto GeOF₂, non solubile in H₂O, con un assorbimento IR nella regione intorno agli 800 cm⁻¹.

Si può supporre che H₂O₂ rimasta sopra il campione perché non eliminata con un risciacquo in H₂O, con la successiva immersione in HF porti alla formazione di ossidi e di GeOF₂.

Secondo B.Schwartz (Schwartz, 1967) GeOF₂ viene prodotto con la seguente reazione:



Successivamente quando il prodotto di reazione lascia la superficie del solido, continua la reazione con F che porta ad avere GeF_4 o H_2GeF_6 che vanno in soluzione secondo le seguenti reazioni:



Ora quello che Schwartz ha realizzato in un unico step, qui è stato ottenuto in due, e precisamente prima facendo avvenire la reazione con H_2O_2 e poi con HF ma con il campione ancora intriso di H_2O_2 . E' dunque possibile che non sia presente solo GeO_2 ma anche GeOF_2 , come indicato dal fatto che, anche dopo vari risciacqui in H_2O , non sia significativa la riduzione degli ossidi e questo può essere ricondotto alla presenza di GeOF_2 a ridotta solubilità. La coesistenza tra GeO_2 e GeOF_2 può essere giustificata dal fatto che le energie di legame non sono molto differenti, e precisamente il legame Ge-O è pari a 659 KJ mol^{-1} , mentre il legame Ge-F è pari a 523 KJ mol^{-1} . Per confronto vengono riportate anche le energia di legame del Ge-Ge pari a $263.5 \text{ KJ mol}^{-1}$, e del legame Ge-H pari a 321 KJ mol^{-1} (Luo, 2007).

Per verificare che il cambiamento del colore del cristallo di Ge fosse dovuto effettivamente ad un mancato risciacquo nel passaggio da H_2O_2 alla soluzione con HF (12.5%), sono state effettuate due prove, di cui una senza risciacquo ed una con risciacquo nel passaggio da H_2O_2 alla soluzione con HF. Come spettro IR di background è stato preso ancora una volta lo spettro del campione dopo immersione in una soluzione di H_2O_2 per 10 secondi.

In figura 3.5 si può osservare come effettivamente l'elevato grado di ossidazione e l'elevata quantità di GeH ottenuto, sia dovuta all'introduzione nella soluzione con HF di una certa quantità di H_2O_2 per il mancato risciacquo del cristallo con H_2O . Si evidenzia, inoltre, che la tecnica di pulizia proposta da Sun non sia migliore della pulizia con i cinque cicli H_2O -HF: infatti, nonostante il risciacquo del cristallo nel passaggio tra H_2O_2 ed HF, si evidenzia la formazione di una quantità non trascurabile di GeO_2 .

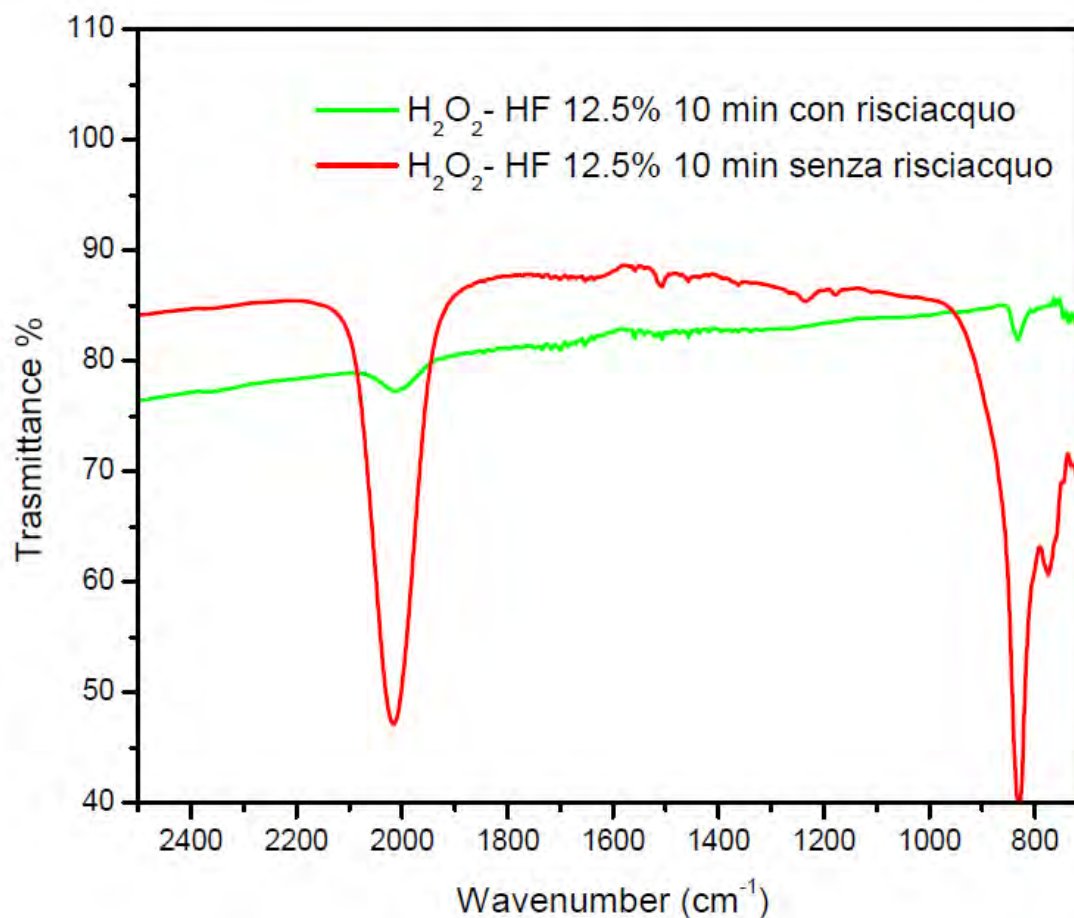


Figura 3.5 Confronto tra immersione del cristallo in H_2O_2 ed HF per 10 min con e senza risciacquo in H_2O nel passaggio tra H_2O_2 e HF

Quando si immerge il cristallo nella sequenza di soluzioni H_2O (30s) - H_2O_2 (10% 30s) - HF (12.5% 10 min) senza effettuare il risciacquo nel passaggio tra H_2O_2 e HF, si osserva un'evoluzione nel colore del cristallo che passa dalla colorazione naturale ad un verde intenso, mentre si trova nell'ultimo bagno di HF. Questa non è una colorazione stabile, perché dopo qualche minuto vira di nuovo al colore naturale, per poi ritornare al verde e così via.

Per cercare di correlare il cambio di colore ad un eventuale cambio di composizione superficiale, il cristallo è stato analizzato all'IR non appena vira ad un verde intenso (descritto come H_2O_2 - HF primo verde in figura 3.6), e successivamente quando il cristallo da verde ritorna per la prima volta al colore naturale (H_2O_2 - HF dopo verde). Questi spettri IR sono stati messi a confronto con quello del campione trattato H_2O_2 - HF per 10 minuti senza risciacquo (fig 3.6).

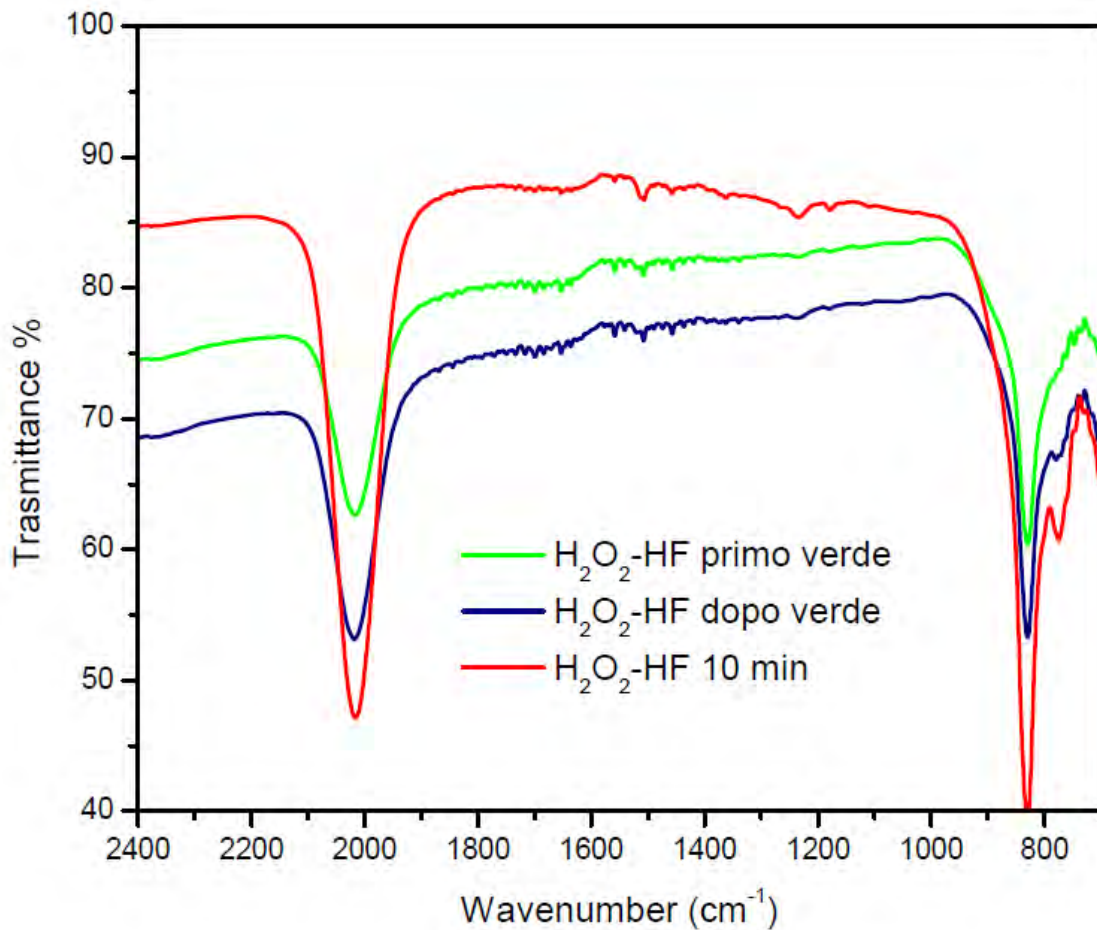


Figura 3.6 Confronto tra gli spettri del cristallo immerso in H_2O_2 ed HF a tempi diversi a cui corrisponde dopo circa 3 min il primo verde, dopo circa 5 min il “dopo verde”

Da ciò si può dedurre che:

- La colorazione verde non è direttamente correlata alla quantità di GeH e GeO_2 , perché alla massima intensità del verde dopo circa 3 minuti, si ottiene una quantità di GeH e GeO_2 inferiore a quella che si ha dopo 5 minuti quando il cristallo torna alla sua colorazione naturale. Più tempo trascorre il cristallo in HF, più aumenta la quantità di ossidi e GeH, se non si effettua risciacquo tra H_2O_2 e HF.
- Solo dopo 10 minuti di trattamento in HF si raggiunge il massimo di GeH e GeO_2 , le cui quantità sembrano essere correlate tra loro, oltre ad ottenere anche GeO.
- Il risciacquo nel passaggio tra H_2O_2 ed HF porta ad ottenere dopo 10 minuti di trattamento una minima quantità di GeH e GeO_2 , mentre è del tutto assente la componente GeO.
- Il rivestimento di color verde che si viene a formare non è ben caratterizzato, ma stando all'analisi FT-IR è formato da GeH, GeO, GeO_2 e forse da $GeOF_2$. Sicuramente si sono formati ossidi o ossifluoruri poco solubili in H_2O .

In conclusione, sulla base dei risultati fin qui descritti si è deciso di utilizzare per la pulizia superficiale la tecnica dei cinque cicli H₂O 30s – HF (10%) 30s.

Un'ultima considerazione che deve essere fatta a proposito della finitura superficiale, è l'attenzione che si deve porre anche nel trasportare il wafer di Ge prima e soprattutto dopo il taglio in campioni della misura voluta. Infatti eventuali urti subiti dal Ge portano all'incremento di difetti quali dislocazioni che poi impediscono la diffusione del drogante oltre a non consentire la caratterizzazione SIMS. Nella figura 3.7 si può osservare come si è presentata al SEM la superficie di un campione di Ge dopo un trattamento di diffusione in forno a 650 °C, una volta rimosso il coating di vetro silicato.

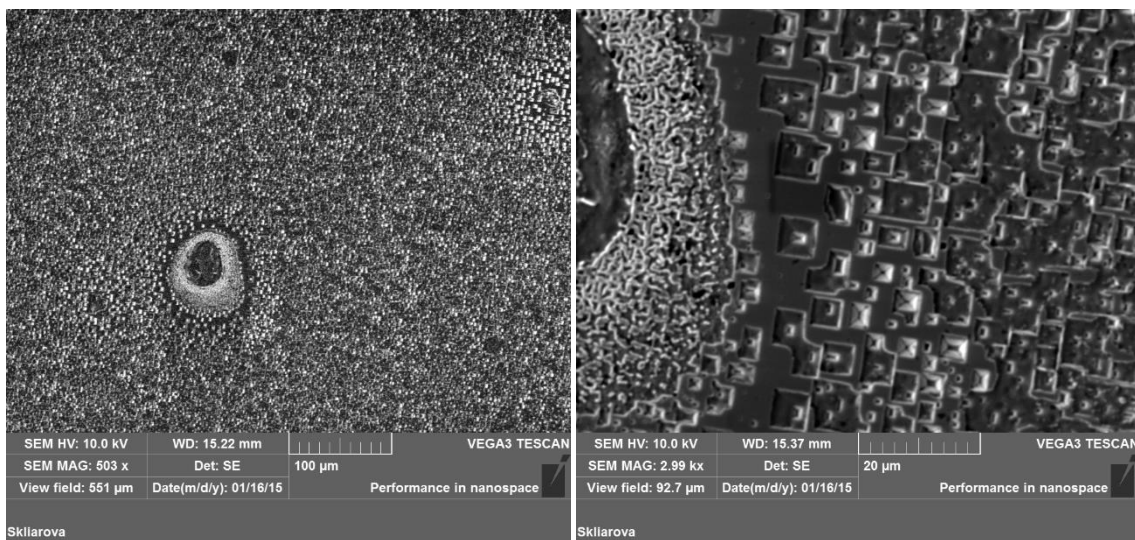


Figura 3.7 Immagini SEM della superficie dopo la rimozione del coating di un campione di Ge tipo p, che mostra una grande quantità di dislocazioni (ingrandimento 503x a sinistra e 2.99kx a destra)

Dopo l'etching per la rimozione del coating, la superficie sembrava ossidata, ma dopo un'analisi più attenta si è dimostrato che si trattava di dislocazioni che per la direzione $\langle 100 \rangle$ si presentano come delle piramidi rovesciate; la loro quantità era pari a 6×10^6 dislocazioni per cm^2 . L'azienda che fornisce i wafer di Ge garantisce non più di una dislocazione per cm^2 . Il motivo di questo enorme quantitativo di dislocazioni può essere imputato sia ad una abrasione superficiale con polveri di Ge durante la pulizia iniziale, sia al fatto che questo campione di Ge si sia staccato dal wafer di Si durante il trasporto venendo ad urtare in continuazione all'interno del contenitore.

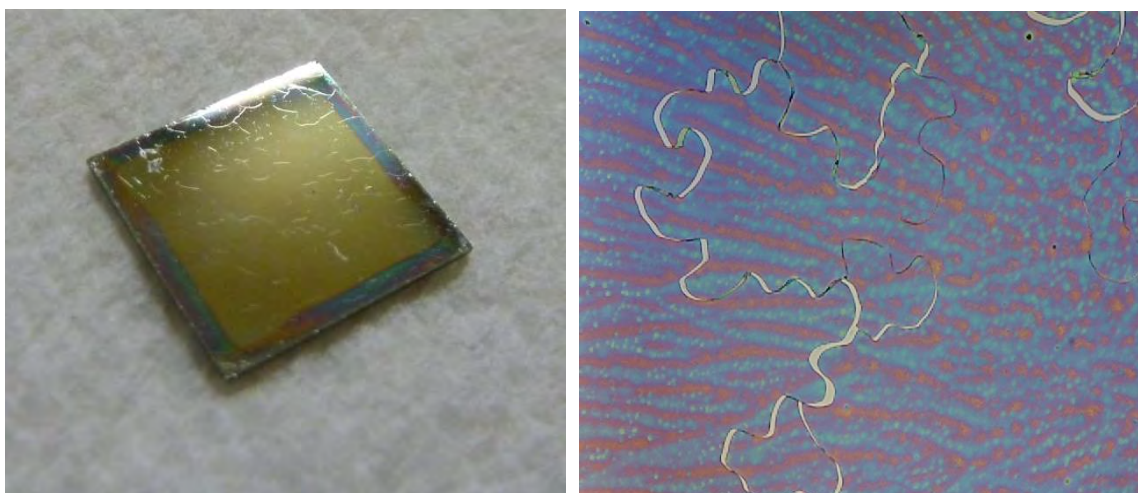
3.2 Caratterizzazione del coating

Le soluzioni sol-gel impiegate per il drogaggio dei campioni di germanio creano un rivestimento (coating) che dopo il trattamento termico porta alla formazione di un vetro silicato. Al fine di valutare la composizione e l'evoluzione del coating sui campioni di germanio, prima e dopo il trattamento termico, sono state eseguite caratterizzazioni relative allo spessore e composizione mediante IR, EDS e profilometro. La caratterizzazione ha riguardato i coating ottenuti a partire dalla deposizione delle quattro soluzioni disponibili, P_506, P_507, P_508, Ga_250, in quantità pari a $40 \mu\text{l}/\text{cm}^2$, dopo una pulizia effettuata con i cinque cicli H₂O-HF e asciugatura con N₂, e con i seguenti parametri di spin-coater:

- 4500 rpm per 15 secondi.
- 1820 rps per l'accelerazione.

Subito dopo lo spinning i campioni sono stati posti in stufa già termostata a 200 °C per 15 minuti.

Fondamentale è depositare la soluzione sul campione perfettamente asciutto ed in un ambiente con la minore quantità possibile di umidità, per evitare il formarsi di numerose cricche superficiali subito dopo l'uscita del campione dalla stufa. In figura 3.8 (a) si possono facilmente osservare le piccole cricche superficiali che si possono formare dopo l'uscita dalla stufa di un campione di germanio con sopra depositata la soluzione P_506, mentre in (b) si può osservare lo stesso campione visto al microscopio ottico con ingrandimento 50x, che mette maggiormente in rilievo le cricche superficiali.



(a)

(b)

Figura 3.8 Campione di Ge con soluzione P_506 con crepe superficiali. In (a) quello che si osserva ad occhio nudo, in (b) quello che si vede al microscopio ottico con ingrandimento 50x

In figura 3.9 lo stesso campione di figura 3.8, ma questa volta caratterizzato al SEM con ingrandimento di 2.7 kx e 8.72 kx, mostra in maniera molto chiara il profilo di una cricca del coating, con tutto intorno quelle che sembrano essere moltissime goccioline di soluzione.

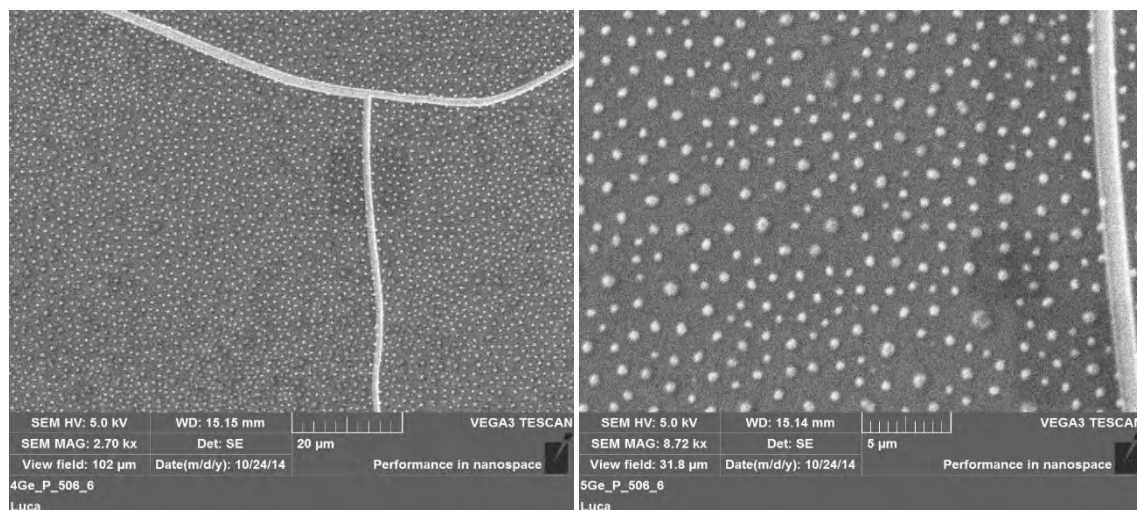


Figura 3.9 Cricca superficiale di un coating P_506 su Ge vista al SEM con ingrandimento 2.7 kx a sinistra, e con ingrandimento 8.72 kx a destra

Dopo questa prima fase di preparazione i campioni sono stati caratterizzati mediante IR, profilometro ed EDS.

Successivamente i campioni hanno subito tutti lo stesso trattamento termico, 700 °C per due ore in flusso di N₂ di 500 cm³/min, con il metodo del “proximity capping” che consiste nel posizionare sopra il campione sul quale è stata depositata la soluzione, un pezzo di silicio delle stesse dimensioni del campione al fine di omogeneizzare la T durante l’annealing ed evitare la contaminazione del coating con eventuali polveri presenti nel tubo di processo. Anche dopo questa seconda fase i campioni hanno seguito la stessa procedura di caratterizzazione effettuata dopo la prima fase.

3.2.1 Risultati a confronto

Le soluzioni, da data sheet hanno la seguente composizione (% in peso):

Tabella 3.1 Valori da data sheet delle soluzioni

Numero campione	Soluzione	% Compound	% SiO ₂
(37)	P_506	3 P	6
(38)	P_507	4 P	5
(39)	P_509	8 P	5
N(2)	Ga_250	2 Ga	7.2

I valori medi dello spessore del coating prima e dopo il trattamento termico sono di seguito messi a confronto:

Tabella 3.2 Spessori coating prima e dopo il trattamento di annealing

Numero campione	Spessore dopo stufa (nm)	Spessore dopo forno (nm)
(37)	350	230
(38)	220	170
(39)	330	Non rilevato
N(2)	350	240

Quello che si osserva è che dopo il trattamento termico lo spessore del coating si viene a ridurre in maniera significativa; evidentemente la completa reticolazione della soluzione ha determinato questa riduzione di spessore. Da sottolineare come la misura dello spessore subito dopo la stufa sia stato reso difficile dalla presenza di un coating che ha solo parzialmente reticolato e che quindi si presentava particolarmente morbido.

Inoltre è possibile osservare come i campioni (37) e N(2) presentino lo spessore maggiore: ciò si può ascrivere ad una maggiore viscosità della soluzione di partenza, indotta dalla maggiore concentrazione di alcossido precursore della silice.

Anche la caratterizzazione con EDS è stata eseguita prima e dopo il trattamento in forno, questo sempre al fine di osservare l'evoluzione del coating. I dati, acquisiti con un'energia del fascio pari a 10 KV, con una working distance pari a 15.33 mm e un ingrandimento di 500X per tutti i campioni, sono di seguito riportati:

Tabella 3.3 Caratterizzazione EDS dei campioni

Numero campione	% in peso O ₂		% in peso Si		% in peso P	
	Prima	Dopo	Prima	Dopo	Prima	Dopo
(37)	18.2	16.3	9.2	9.8	2.8	2.4
(38)	14.7	13.5	6.3	6.7	2.8	2.4
(39)	19.1	14.0	7.0	7.1	5.2	2.4

Quello che si può osservare da questi risultati è che la quantità di SiO₂ e di fosforo prima del trattamento termico hanno lo stesso andamento riportato nel datasheet della Filmtronics, con andamento decrescente della SiO₂ del campione (38) e (39) rispetto al

(37), e con andamento crescente del fosforo dal campione (37) al (39). Dopo il trattamento termico invece la quantità di fosforo rivelata è pressoché uguale per tutti i tre campioni. I dati relativi al campione N(2) non sono stati riportati in quanto l'EDS non ha rivelato alcuna quantità di gallio né prima né dopo il trattamento termico. Questo può essere dovuto al fatto che la linea L del gallio cade ad energie di 1.10 KeV molto prossime alle energie della riga L del Ge, 1.19 KeV. Utilizzando energie di fascio maggiori, per poter causare emissione di raggi X dalla shell K, si aumenta anche la profondità di penetrazione, aumentando dunque il segnale del Ge del substrato. In tal modo si perde in sensibilità sullo strato superficiale sottile e, anche in questo caso, non si ottiene il segnale del Ga K. Di seguito a titolo di esempio viene riportato uno spettro EDS del campione (37) dopo il forno.

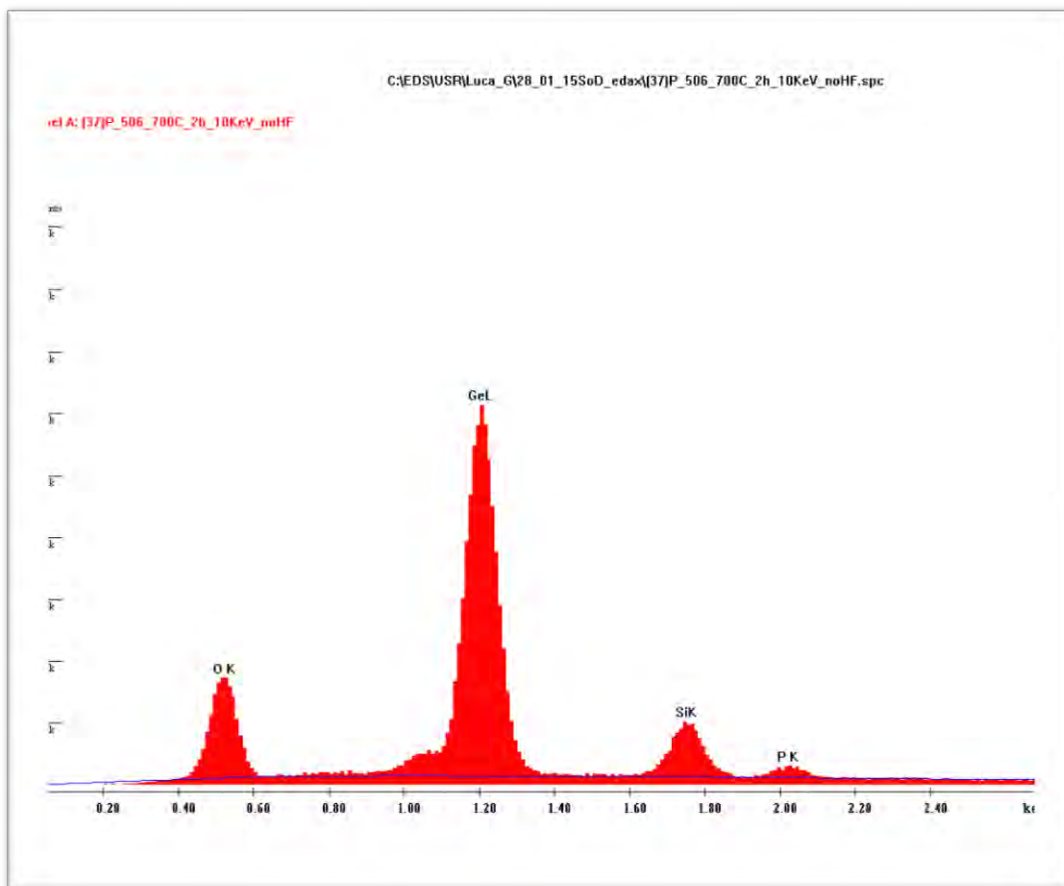


Figura 3.10 Spettro EDS del campione (37) P_506

La caratterizzazione all'IR ha evidenziato lo stesso andamento per i tre campioni drogati con il fosforo, per cui viene riportato come esempio lo spettro del solo campione (37), dove è messo a confronto lo spettro prima e dopo il trattamento termico (fig 3.11).

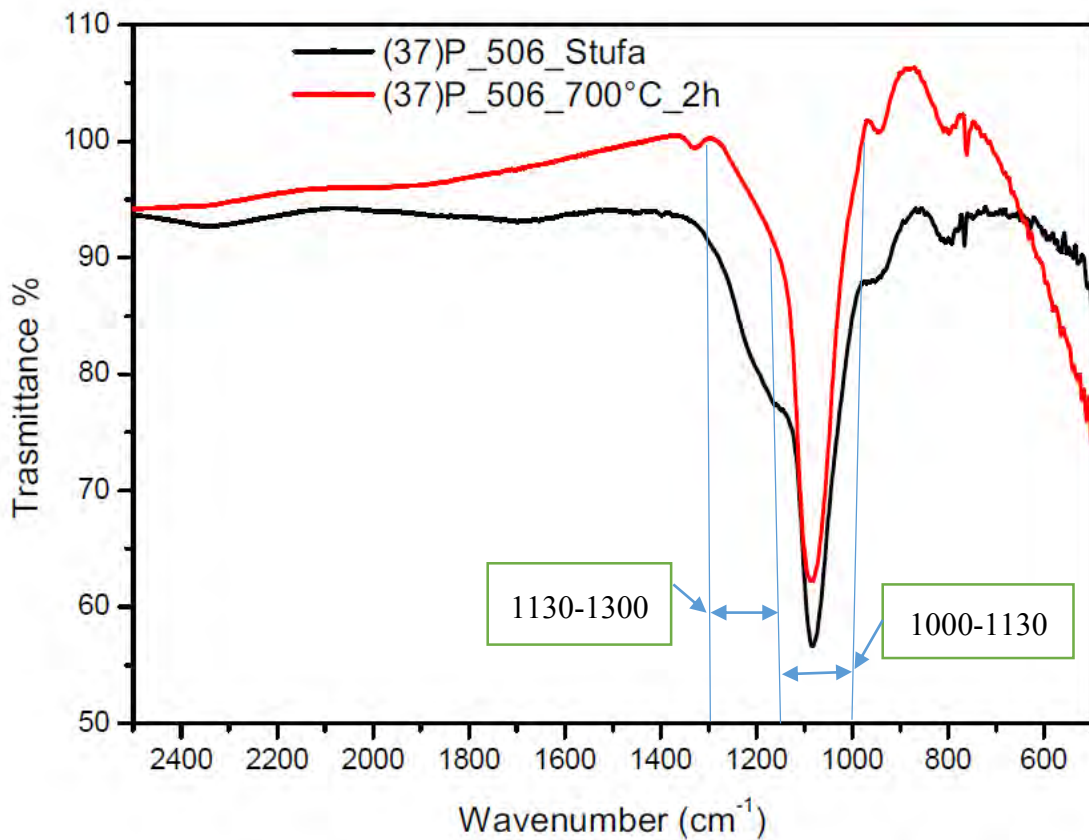


Figura 3.11 Spettri IR a confronto del campione (37) P_506 dopo la stufa e dopo il trattamento di annealing

Il germanio assorbe l'intero spettro IR al di sotto di 432 cm^{-1} (Piketech, 2014), motivo per cui lo spettro è stato acquisito dai 550 cm^{-1} in modo da tagliare quella parte di spettro che presentava un eccessivo rumore. A 1084 cm^{-1} corrisponde il picco della SiO_2 ma in realtà tutto il range che va da 1000 a 1300 cm^{-1} identifica la SiO_2 (Kamitsos, 1994). Questo ampio range è dovuto alla variazione della porosità della SiO_2 , per cui tanto maggiore sarà la porosità tanto più i legami potranno deformarsi e quindi assorbire in un intervallo di frequenza maggiore. Proprio per questo motivo dopo il trattamento termico si osserva un picco più stretto nel range $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, dovuto ad una reticolazione completa della soluzione depositata sopra al campione.

Nel campione dopo stufa, tra i 1000 ed 1130 cm^{-1} si osserva una banda dovuta ai legami Si-O-Si mentre tra i 1130 ed i 1300 cm^{-1} si osserva una “spalla” dovuta alle vibrazioni di specie cicliche, ciclosilicati, che ancora non hanno dato vita ad una reticolazione completa. Questa spalla infatti viene a sparire dopo il trattamento termico, quando si ottiene una reticolazione completa. A 800 cm^{-1} è assegnata la vibrazione di stiramento simmetrica di Si-O, mentre a 1080 e 1220 cm^{-1} è assegnata rispettivamente la vibrazione

di stiramento asimmetrica TO (transversal-optical) e LO (longitudinal-optical) (Plinio, 2002).

Intorno ai 770 cm^{-1} si osserva un picco probabilmente dovuto all'ossido nativo GeO il cui incremento potrebbe essere avvenuto a causa della non totale assenza di ossigeno durante il trattamento. Intorno ai 950 cm^{-1} si osserva una piccola spalla nel campione dopo stufa, che si riduce dopo il trattamento termico, dovuta alla presenza di Si-OH, sintomo di una reticolazione non ancora completata.

Per il campione drogato gallio invece non si è riusciti a misurare lo spettro a causa di anomalie nei valori di trasmittanza ottenuti. Questa anomalie non sono legate allo spessore del coating, in quanto confrontabile con quello degli altri campioni, ma a fenomeni di riflessione del fascio dovuto al tipo di coating che si viene a formare.

3.3 Processo diffusivo del fosforo

Il processo diffusivo del drogante all'interno del substrato di germanio, si realizza durante il trattamento termico in forno con tempi e temperature che verranno descritte. Dei vari campioni prodotti si è deciso di caratterizzarne cinque al SIMS scegliendo tra quelli che presentavano la superficie migliore. Infatti, una superficie di scarsa qualità non consente la caratterizzazione SIMS. Sono stati seguiti due approcci per la realizzazione dei campioni, che sono legati a due lavori trovati in letteratura. Il primo lavoro da cui è stata tratta ispirazione è quello di Phostuma (Phostuma, 2007), che disponeva delle stesse soluzioni usate in questo lavoro. L'idea tratta da questo lavoro era quella di riuscire ad ottenere un buon profilo di diffusione del P mediante un riscaldamento molto rapido (RTA) per tempi relativamente brevi, circa 10 minuti, e con successivo rapido raffreddamento, conducendo l'intero processo diffusivo in un flusso di N_2 piuttosto sostenuto.

Il secondo lavoro preso come riferimento è quello di Brotzman (Brotzmann, 2008), che ha dato lo spunto per una prova di durata più lunga, 2 ore di trattamento, sempre mediante un rapido riscaldamento iniziale, e conducendo il processo diffusivo sempre in N_2 .

3.3.1 Metodo "Phostuma"

Phostuma aveva a disposizione quattro soluzioni fornite dalla Filmtronics, la P_505, P_506, P_507, P_509. Il modo di procedere per la realizzazione dei suoi campioni era il seguente:

- Pulizia superficiale del germanio non meglio specificata.
- Deposizione di una quantità non precisata di soluzione sul campione.

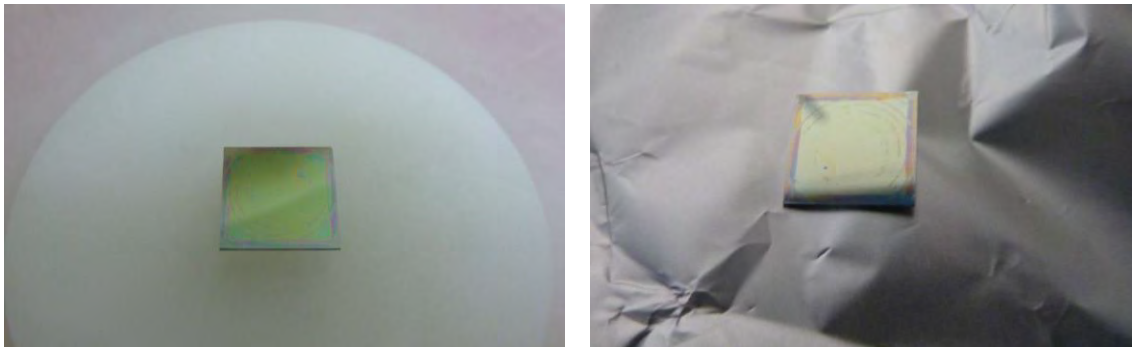
- Uso dello spin-coater per distribuire la soluzione del quale non sono noti i parametri di velocità, accelerazione e durata.
- Evaporazione solvente della soluzione mediante l'uso di un piatto caldo con un rate di 12 °C/min fino alla T di 200 °C.
- Processo diffusivo in un forno con un rate massimo di 100 °C/min, contando il tempo di diffusione non appena la T supera i 450 °C, con tempi di diffusione dai 3.5 ai 10 minuti, ed in atmosfera di N₂ (90%) e H₂ (10%).
- Etching finale per rimuovere lo strato di vetro silicato.

Questa procedura, secondo i dati SIMS forniti da Phostuma, consente di ottenere un profilo a “cassetta” del drogante all'interno del substrato di Ge, con profondità di penetrazione variabile in funzione del tempo e della T.

Seguendo questa procedura, anche se modificata parzialmente sono stati trattati 4 campioni di Ge tipo p, delle dimensioni di 1x1 cm², successivamente caratterizzati al SIMS, e di seguito elencati:

- (25) P_506 trattato a 663°C per 10 min.
- (26) P_507 trattato a 663°C per 10 min.
- (28) P_506 trattato a 667°C per 10 min con proximity capping di Si.
- (29) P_507 trattato a 667°C per 10 min con proximity capping di Si.

Tutti questi campioni hanno seguito la stessa procedura di pulizia superficiale, cioè i 5 cicli H₂O (30s) - HF (10% 30s) con asciugatura con N₂, seguita dalla deposizione di 40 µl/cm² di soluzione P_506 e P_507 in un ambiente con una ridottissima quantità di umidità. Appena depositata la soluzione sui campioni, deposizione che deve essere effettuata in un tempo non superiore ai 5-6 secondi, si avvia lo spin-coater con un'accelerazione di 1820 rps (giri al secondo) ed una velocità di rotazione di 4500 rpm (giri al minuto) per 15 secondi in totale. Successivamente, al fine di favorire l'evaporazione del solvente devono essere posti per 15 minuti in stufa già preriscaldata a 200 °C. In figura 3.13 (a) come si presenta il campione (26) dopo lo spin-coater e in 3.13 (b) lo stesso campione dopo la stufa. Si può notare un cambiamento del colore nel passaggio da prima a dopo la stufa, dovuto all'evaporazione del solvente e alla riduzione dello spessore per un inizio di reticolazione del coating; si possono notare anche dei segni circolari sul coating dovuti alla rotazione. Un altro aspetto importante da osservare è la formazione di un bordino tutto intorno al campione, una sorta di cornice che è dovuta ad una riduzione dello spessore del coating lungo tutto il perimetro durante lo spinning.



(a)

(b)

Figura 3.13 Campione (26) subito prima della stufa (a), e dopo la stufa (b)

Ora si deve passare al processo diffusivo che avviene all'interno del forno a tubo. Il forno deve essere preriscaldato con il tubo di quarzo, dove verranno posizionati i campioni, posto all'esterno. Il forno consente una rampa di salita molto lenta, dell'ordine dei 10-15 °C/min se paragonata a quella necessaria per ottenere un buon profilo di diffusione del P, quindi l'unico modo per ottenere una rampa di salita adatta allo scopo è quello di preriscaldarlo e successivamente inserire il tubo nel forno consentendo una rampa di salita che nei primi tre minuti è superiore ai 100 °C/min (RTA). In figura 3.14 sono messe a confronto le due rampe di salita.

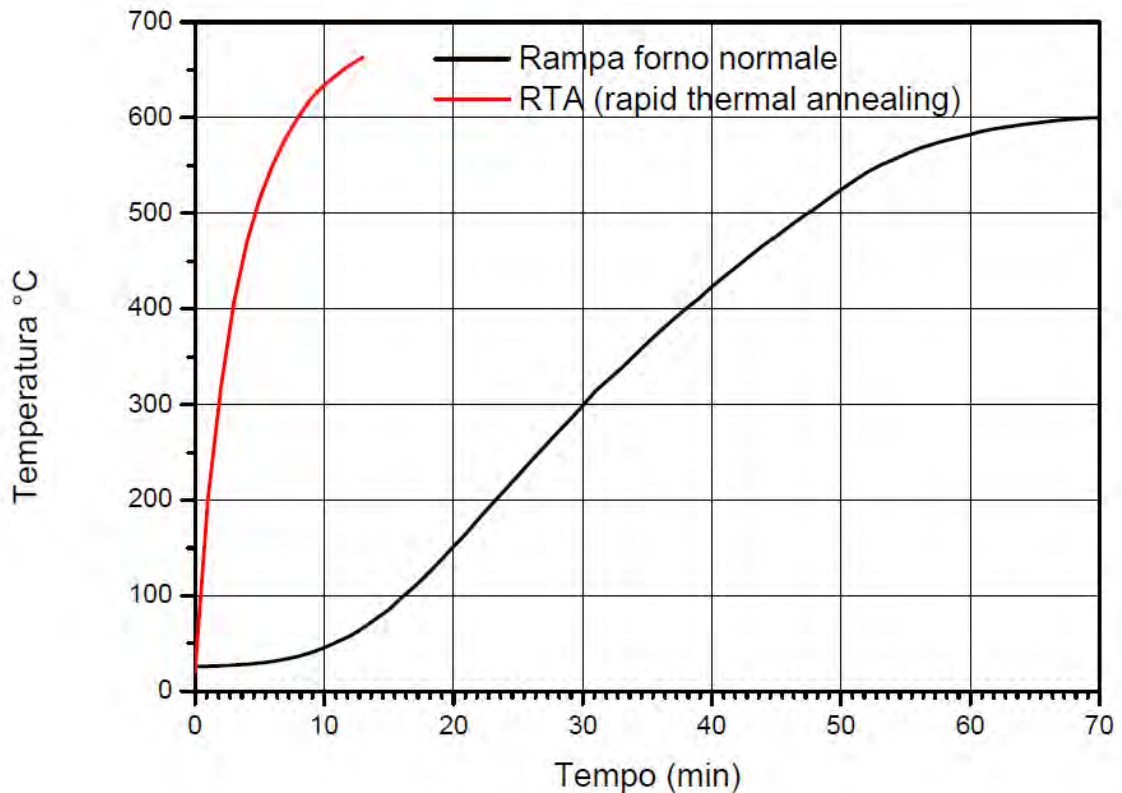
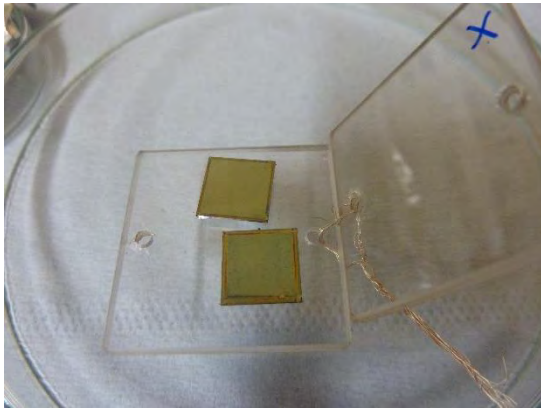


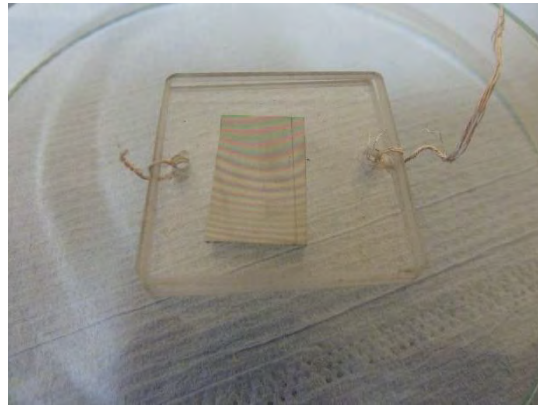
Figura 3.14 Rampe di salita del forno per processo diffusivo in modalità forno normale, ed in modalità RTA

Nella fase di preriscaldamento, mentre il tubo contenente i campioni è all'esterno del forno, si procede con dei cicli di pulizia, alternando vuoto di rotativa e flusso di N_2 al fine di rimuovere O_2 , umidità ed eventuali polveri dall'interno del tubo. Si realizzano 3 o 4 cicli vuoto- N_2 per poi avviare la pompa turbo che consente di raggiungere un vuoto pari ad 1.2×10^{-5} mbar. A questo punto si spegne la turbo e si fa fluire N_2 con un flusso da 100 a 150 cm^3/min , e si trasla il forno sul tubo per avviare il processo diffusivo. Il tempo di diffusione viene conteggiato quando la termocoppia posta in prossimità dei campioni misura 450 °C, temperatura alla quale diventa significativa la diffusione (Phostuma, 2007). Il tempo di diffusione per questi 4 campioni è stato di 10 minuti, trascorsi i quali il forno è stato di nuovo traslato consentendo un rapido raffreddamento dei campioni, consentendo di scendere sotto i 450 °C in circa 60 secondi. I campioni (25) e (26) sono stati trattati termicamente assieme, raggiungendo una T di 663 °C, così come i campioni (28) e (29) che però hanno raggiunto una T di 667 °C. Oltre alle T diverse a cui sono stati trattati i campioni (25) (26) ed i campioni (28) (29) vi è un'altra differenza tra questi due set di campioni, ed è dovuta al fatto che per i campioni (28) e (29) si è adottato il sistema del proximity capping. Questo modo di procedere consiste nel posizionare sui campioni

di Ge già trattati in stufa un pezzo di Si delle stesse dimensioni, o maggiori, in modo da coprire il lato dove è stata depositata la soluzione, a formare un sandwich con l'intento di uniformare la T di trattamento e proteggere il coating da eventuali polveri. Una volta posto il Si sopra i campioni, il tutto viene tenuto fermo tra due vetrini di quarzo che a loro volta sono tenuti insieme mediante dei fili di platino, figura 3.15.



(a)



(b)

Figura 3.15 Campioni con soluzione depositata appoggiati su vetrini di quarzo (a), e campioni con sopra il Si e tenuti insieme con vetrini di quarzo a formare un sandwich (b)

A seguito del processo diffusivo, una volta che i campioni sono stati estratti devono essere sottoposti ad un etching con HF al 10% per circa 60 secondi al fine di rimuovere il coating di vetro silicato formatosi sulla superficie. A questo punto si passa alla caratterizzazione SIMS, i cui risultati sono mostrati in figura 3.16.

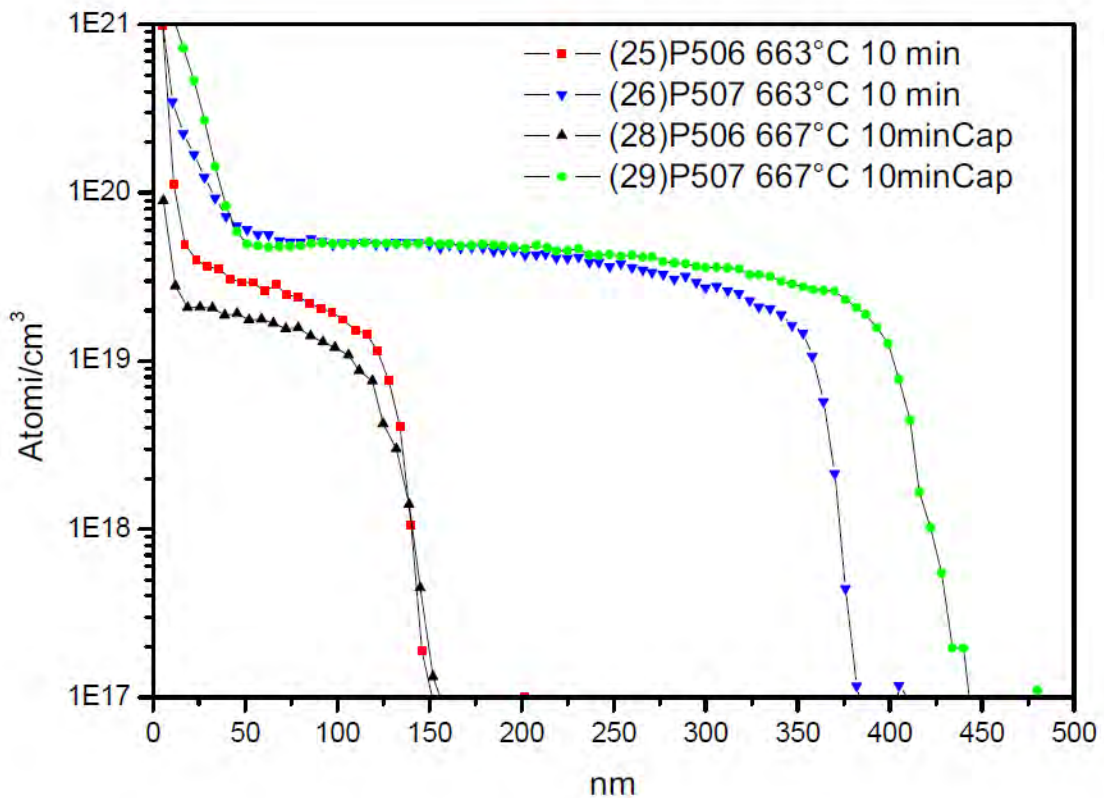


Figura 3.16 Caratterizzazione SIMS dei campioni (25) (26) e (28) (29)

La caratterizzazione SIMS mostra come i profili di diffusione del P siano quelli voluti, a “cassetta”. E’ evidente come i campioni con sopra depositata la soluzione P_507 mostrino profondità di diffusione molto maggiori rispetto a quelli con la P_506, questo in accordo con il fatto che la P_507 ha una concentrazione di drogante superiore alla P_506. Per i campioni con la P_507 si raggiungono profondità comprese tra i 350-400 nm con concentrazioni comprese tra 3×10^{19} e 5×10^{19} atomi/cm³ mentre per quelli con la P_506 si arriva ad una profondità di circa 100 nm con concentrazioni comprese tra 1×10^{19} e 3×10^{19} atomi/cm³. Inoltre vi è una maggiore differenza tra i profili dei campioni (25) e (28) rispetto a quello che si osserva per i campioni (26) e (29). Sembra che i soli 4 °C di differenza nella T di trattamento e l’uso del capping sia più influente sul processo diffusivo dei campioni con la P_506 rispetto a quelli con la P_507. Non si può escludere che nei campioni (25) e (28) siano state introdotte delle impurità non volute, quindi andrebbero svolte ulteriori prove per comprendere perché l’andamento dei due profili P_506 è significativamente diverso.

3.3.2 Metodo "Brotzmann"

Del metodo Brotzmann per la diffusione del fosforo sono stati di fatto ripresi solo i lunghi tempi di diffusione. In sostanza Brotzmann procede come segue:

- Preparazione della sorgente drogante creando una lega di Ge con elemento drogante che può essere P, As o Sb.
- Posizionamento del campione di Ge e della lega di Ge-drogante in un ampolla in cui si viene a creare il vuoto.
- Processo di diffusione riscaldando l'ampolla a temperature variabili tra i 600 ed i 920 °C con tempi che vanno da 1 ora e 40 minuti a 7 ore.
- Raffreddamento in etilene.

Con questa procedura anche Brotzmann riesce ad ottenere, almeno nel caso del processo diffusivo a 750 °C per 1 ora e 40 minuti di trattamento, un profilo a cassetta con una profondità di diffusione di circa 2 µm ed una concentrazione di drogante di circa 1×10^{19} atomi/cm³.

Per realizzare una prova di diffusione di lunga durata è stata utilizzata la soluzione P_507 depositata esattamente come per i campioni precedenti. Il campione preparato viene di seguito descritto:

- (36) P_507 trattato a 700 °C per 2 ore con proximity capping.

Oltre al tempo di durata del processo diffusivo c'è stata anche una variazione nel processo di pulizia del campione di Ge, rispetto alla produzione dei campioni con il metodo Phostuma, questo perché alcuni campioni di Ge tipo p non presentavano una superficie idonea dopo i 5 cicli H₂O – HF. La comparsa di difetti superficiali che non si riusciva più ad eliminare, ha fatto pensare che la pulizia fosse troppo aggressiva e per questo si è tentata una pulizia meno aggressiva ma che garantisse una pulizia adeguata allo scopo. Si è proceduto con immersione in H₂O calda (circa 90 °C) per 120 s, per poi passare ad un'immersione in HF (1%) per altri 120 secondi. Dopo un veloce risciacquo in H₂O ed asciugatura con N₂ è stato utilizzato un bastoncino di cotone imbevuto di isopropanolo per rimuovere alcune tracce di cera che sono state messe in evidenza da questa pulizia, per poi passare ad un veloce risciacquo in HF (1%) e poi in H₂O e di nuovo asciugatura con N₂. Questo modo di procedere ha dato ottimi risultati almeno visivamente, visto che non è stato possibile effettuare una caratterizzazione IR.

A questo punto è stata seguita la medesima procedura dei campioni (25), (26), (28), (29) sia per quanto riguarda lo spin-coater che la stufa. Questo campione è stato trattato in forno a 700 °C, con un flusso di N₂ di 500 cm³/min per 2 ore, misurate una volta superati i 450°C procedendo come nel caso dei campioni descritti precedentemente. Una volta estratto il campione dal forno ed eliminato il coating con attacco HF (10%) si è passati alla caratterizzazione SIMS che ha dato il risultato di figura 3.17.

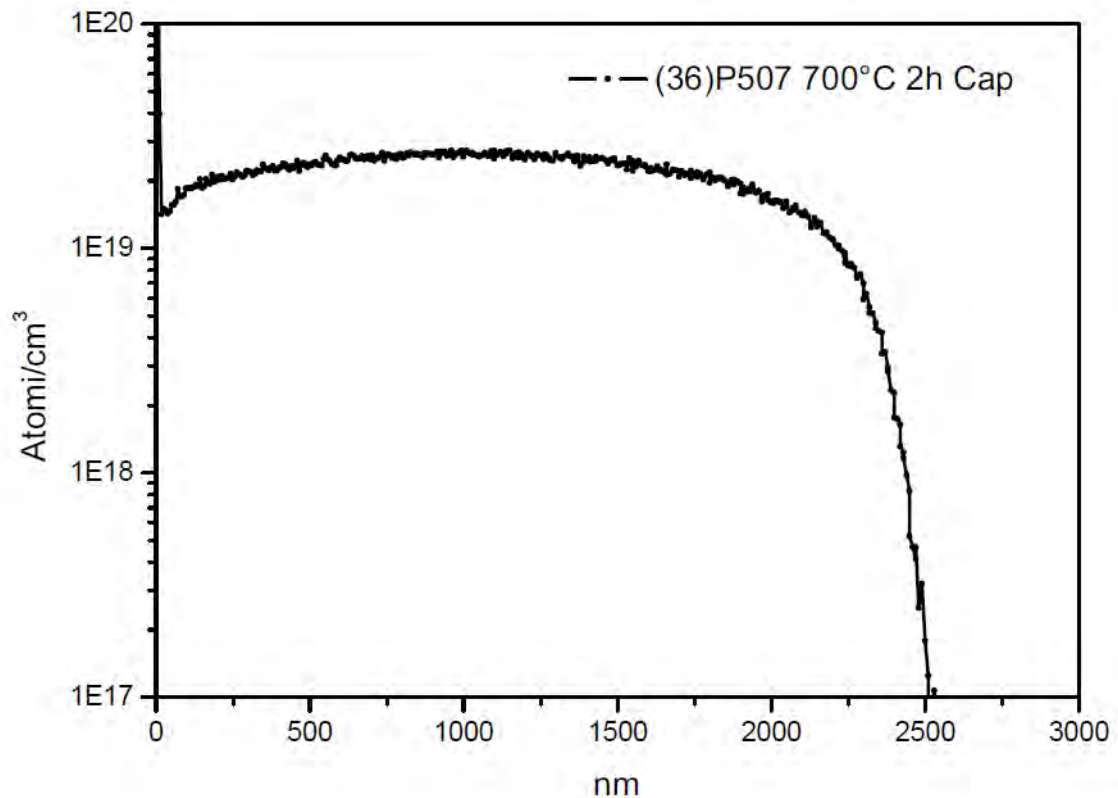


Figura 3.17 Caratterizzazione SIMS del campione (36)

Il profilo ottenuto è ancora una volta a “cassetta”, con una profondità di diffusione di circa 2 μm ed una concentrazione di drogante dell'ordine di 2×10^{19} atomi / cm^3 . Quello che bisogna osservare è come in prossimità della superficie si abbia una concentrazione di drogante inferiore a quella che si ha a profondità maggiore. Sembra ci sia stato uno svuotamento a causa dell'esaurimento della sorgente che deve essere assolutamente evitato, ma confermando la bontà di questa tecnica per ottenere profili e concentrazioni di droganti adatti per la realizzazione di rivelatori di raggi γ .

3.3.3 Confronto tra coefficienti di diffusione

Si è provato a confrontare i dati ottenuti dal lavoro di Brotzmann, con quelli ottenuti in questo lavoro di tesi e con quelli ottenuti da Phostuma per quanto riguarda la diffusione del fosforo all'interno del Ge p type. Con i valori di energia di attivazione E_a pari a 2.85 eV calcolati da Brotzmann e coefficiente di diffusione D_0 pari a $9.1 \text{ cm}^2/\text{s}$ estrapolato per T infinite, utilizzando le eq. 2.2, 2.3, 2.4 è possibile elaborare un grafico in cui si può osservare come varia il coefficiente di diffusione in funzione della temperatura (figura 3.18) e confrontarlo con i valori ottenuti in questa tesi e nel lavoro di Phostuma.

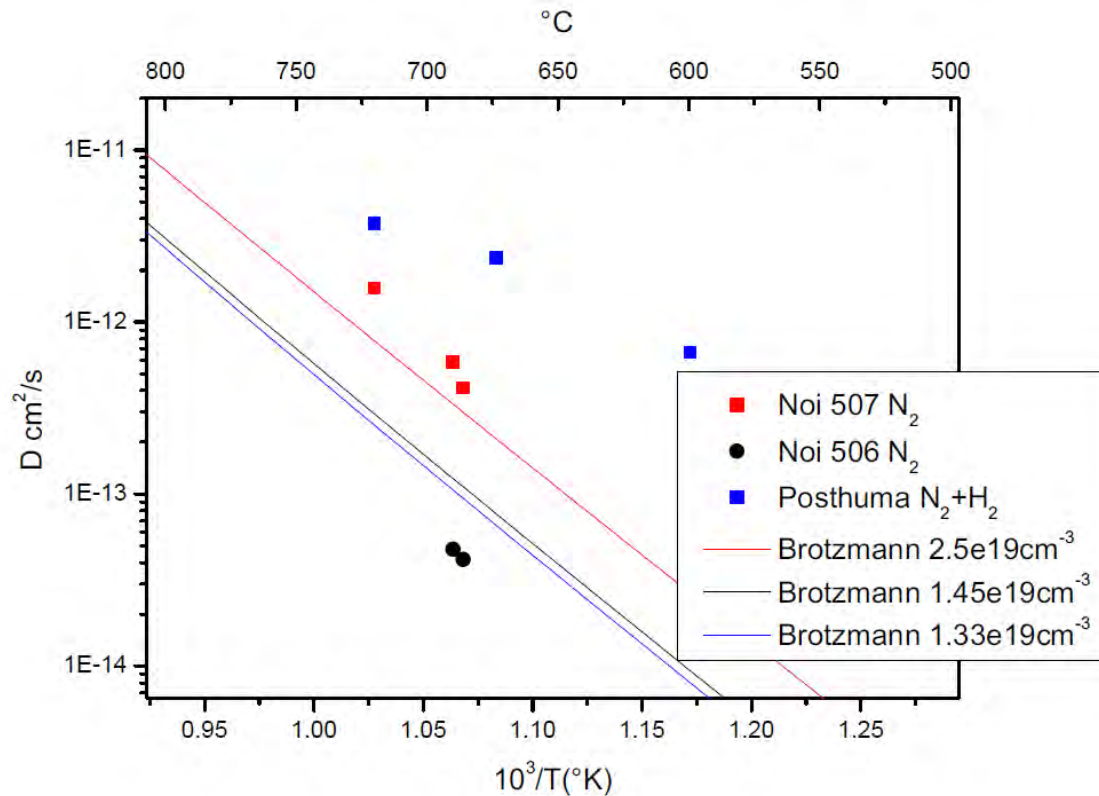


Figura 3.18 Confronto dei coefficienti di diffusione estrinseci D in funzione della T . Le linee rappresentano l'andamento di D in funzione della T secondo i valori di E_a e di D_0 calcolati da Brotzmann, mentre i punti colorati rappresentano i valori dei dati sperimentali ottenuti in questo lavoro di tesi e nel lavoro di Phostuma

Le linee colorate rappresentano l'andamento del coefficiente di diffusione estrinseco in funzione della T introducendo di volta in volta i valori di concentrazione di drogante, nella eq. 2.3, ottenute dalle prove sperimentali con le soluzioni P_506 e P_507 di questo lavoro di tesi, e con quelle estratte dal lavoro di Phostuma per la sola soluzione P_507 della durata di 10 minuti. In pratica introducendo i valori di E_a e D_0 calcolati da Brotzmann nell'equazione 2.1 si ricava il coefficiente di diffusione intrinseco, che introdotto nell'equazione 2.2 consente, al variare della T , di generare delle rette che descrivono l'andamento del coefficiente di diffusione estrinseco. Poi utilizzando l'eq. 2.8 si possono calcolare i coefficienti di diffusione estrinseci, conoscendo le profondità ed il tempo di diffusione del drogante, delle singole prove sperimentali. Questo consente un rapido confronto tra i valori del coefficiente di diffusione estrinseco che si dovrebbe trovare secondo Brotzmann e quello che invece si è trovato sperimentalmente.

Linee e punti dello stesso colore afferiscono ai dati delle stesse prove sperimentali in modo da agevolarne il confronto. I coefficienti di diffusione estrinseci delle prove di questa tesi con la P_507, sono quelli che più approssimano le rette di Brotzmann, specie quelle relative alle prove di 10 minuti, mentre la prova di 2 ore si scosta maggiormente,

questo probabilmente a causa dell'esaurimento della sorgente di drogante. In ogni caso va ricordato che il tipo di sorgente contenente il drogante e l'ambiente in cui avviene la diffusione sono molto diversi tra le prove di questa tesi e quelle eseguite da Brotzmann. Inoltre va ricordato che le misure SIMS sono affette da un errore che arriva al 20%. Considerando invece i valori del coefficiente di diffusione estrinseco (D_{estr}) per le prove con la P_506 lo scostamento con le rette di Brotzmann è più marcato e soprattutto, se prima lo scostamento era verso valori di D_{estr} maggiori, qui lo scostamento è verso valori di D_{estr} più bassi. Ora questa discrepanza è difficile da spiegare, bisognerebbe realizzare altre prove a T costante e con tempi di diffusione diversi, per valutare meglio questo scostamento. Quello che si potrebbe supporre è che siano state introdotte delle impurità, oppure più semplicemente, avendo a disposizione una soluzione con una concentrazione di drogante minore rispetto alla P_507, si ha che per un certo tempo la concentrazione stia più bassa del valore trovato, e che quindi non tutti i 10 minuti siano stati egualmente efficaci nella diffusione. E' come se il tempo necessario per avviare la diffusione fosse stato più lungo che nel caso della P_507.

Per quanto riguarda invece i dati estrapolati dal lavoro di Phostuma, si osserva come i valori di D_{estr} si discostino anche di due ordini di grandezza. Qui l'unica giustificazione plausibile è l'ambiente in cui si realizza il processo diffusivo, 90% di N_2 con 10% di H_2 , rispetto al vuoto nel caso di Brotzmann e solo N_2 nel caso di questo lavoro di tesi.

3.4 Processo diffusivo del gallio

Per la diffusione del Ga l'unico lavoro, degno di nota, trovato in letteratura che usasse la tecnica SOD è quello di Sharp (Sharp W. , 2013) che però ha utilizzato come sorgente drogante la soluzione GaB_260 della Filmtronics, contenente oltre al gallio anche il boro. Sharp ha proceduto come segue nel drogaggio di campioni di Ge type n di dimensioni $1 \times 1 \text{ cm}^2$:

- Pulizia superficiale con immersione in una soluzione 1:1:20 di NH_4OH : H_2O_2 : H_2O per 30 secondi al fine di erodere circa 100 nm di superficie, seguito da un immersione 1:1:3 di HCl : HBr : H_2O per rimuovere l'ossido superficiale e passivare la superficie.
- Deposizione della soluzione sulla superficie di un campione $1 \times 1 \text{ cm}^2$ di Si e distribuzione mediante spin-coater, di cui non sono noti i parametri, con successivo passaggio in stufa per far evaporare il solvente.
- Realizzazione di un proximity capping con il campione di Ge precedentemente pulito.

- Trattamento di diffusione in forno con temperature variabili tra 750 e 880 °C e con tempi variabili tra 2 e 36 minuti in atmosfera di N₂. Non sono note le rampe di salita.

Da notare come la soluzione drogante non sia stata posta sopra il substrato di Ge ma su quello di Si, questo con l'intenzione di evitare di rovinare la superficie del campione di Ge. I campioni di Ge che sono stati preparati in questo lavoro di tesi, hanno seguito solo parzialmente la procedura appena descritta. Quelli preparati per la caratterizzazione SIMS sono i seguenti:

- N(1) Ga_250 trattato a 708°C per 30 minuti con proximity capping.
- N(3) Ga_250 trattato a 758°C per 30 minuti con proximity capping.
- (20) Ga_250 trattato per 20 minuti a 858°C con proximity capping.

I campioni N(1) e N(3) sono stati prodotti partendo da Ge tipo n di dimensioni 0.8 x 1.3 cm² puliti con immersione in H₂O calda (circa 90 °C) per 120 s, per poi passare ad un'immersione in HF (1%) per altri 120 secondi. Dopo un veloce risciacquo in H₂O ed asciugatura con N₂ è stato utilizzato un bastoncino di cotone imbevuto di isopropanolo per rimuovere alcune tracce di cera che sono state messe in evidenza da questa pulizia, per poi passare ad un risciacquo in HF (1%) e poi in H₂O e di nuovo asciugatura con N₂. Il campione (20) Ga_250 invece è stato prodotto a partire da un Ge 1x1cm² tipo p sul quale è stata eseguita la pulizia 5 cicli H₂O – HF già descritta in precedenza. Questo campione appartiene alla prima serie di campioni realizzati per la caratterizzazione al SIMS. Su tutti e tre i campioni sono stati depositati 40µl/cm² di soluzione Ga_250 e poi passati allo spin-coater con accelerazione di 1820 rps, 4500 rpm per 15 s e poi in stufa a 200 °C per 15 min.

Il processo diffusivo in forno è avvenuto in flusso di N₂ a 500 cm³/min per tutti i campioni, con tempi variabili dai 20 ai 30 minuti, conteggiando il tempo di diffusione sempre a partire dai 450 °C per i campioni N(1) e N(2), al fine di uniformarsi alle prove di diffusione con il fosforo, anche se Sharp indica i 700°C come T alla quale la diffusione diventa significativa. Per il campione (20) invece, il conteggio del tempo di diffusione è iniziato a partire dai 750°C, per cui bisogna tenere conto nel tempo di diffusione di ulteriori 4 minuti necessari per passare dai 450 ai 750°C, questo per poterlo confrontare con i tempi di diffusione degli altri due campioni. Una differenza importante tra i campioni N(1) e N(3) ed il campione (20) è che per quest'ultimo il vuoto raggiunto prima di flussare N₂ è stato dell'ordine del 10⁻² mbar, mentre per gli altri due è stato di 1.2x10⁻⁵. A processo di diffusione avvenuto si è passati all'etching per la rimozione del coating con HF (10%) per 60 s.

La caratterizzazione SIMS per i campioni N(1) e N(3) ha prodotto i risultati riassunti nel grafico di figura 3.19.

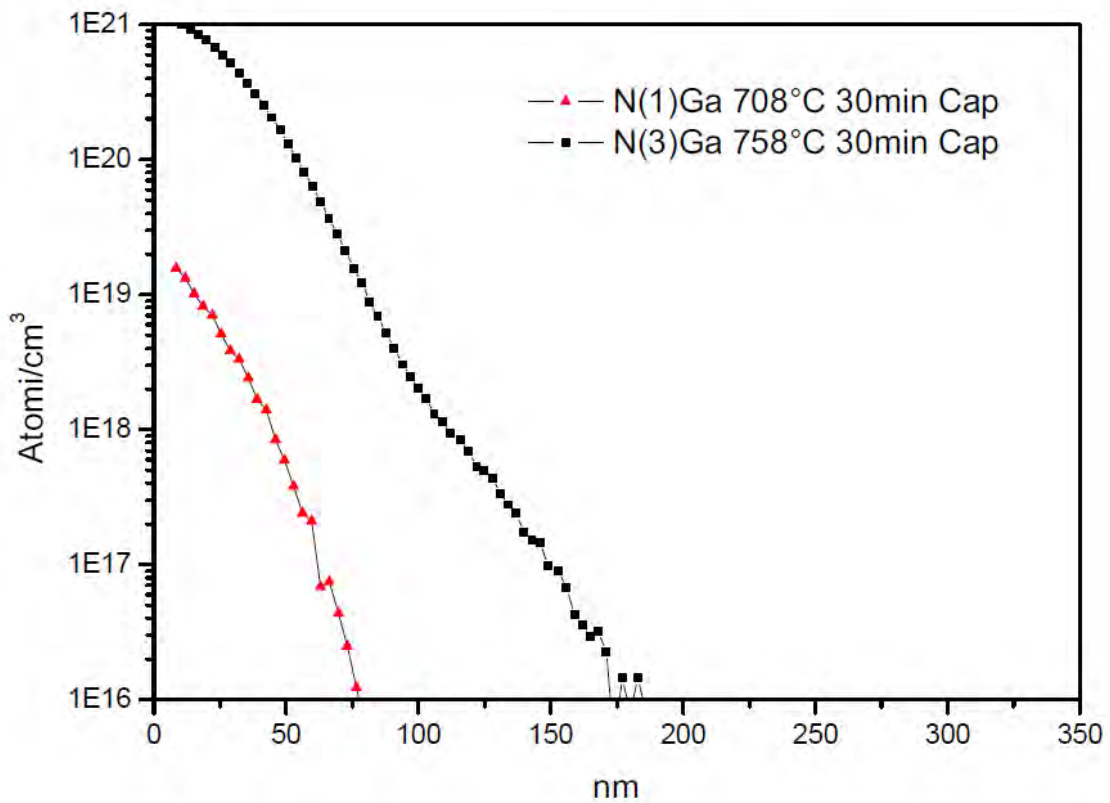


Figura 3.19 Caratterizzazione SIMS dei campioni N(1) e N(3)

L'andamento del profilo di diffusione si presenta molto simile a quello ottenuto da Sharp, ma molto diverso da quello a "cassetta" che si era ottenuto nel caso del drogaggio del fosforo, proprio perché la diffusione del Ga non risente del drogaggio del substrato. Per fare una stima della profondità di diffusione si può considerare il valore medio della concentrazione e valutare la profondità di diffusione a quel valore. Da qui risulta una profondità di diffusione variabile tra 15 e 30 nm per concentrazioni variabili da 0.5×10^{19} a 5×10^{20} atomi/cm³. Utilizzando l'equazione 2.8 si è calcolato il coefficiente di diffusione dei campioni N(1) e N(2) che sono messi a confronto in tabella 3.4 con il coefficiente di diffusione del campione GE0219 prodotto da Sharp ad una T di 750°C per 2 minuti di diffusione

Tabella 3.4 Coefficienti di diffusione dei campioni drogati Ga

Campione	Coeff. diffusione estrinseco D cm ² /s
N(1) 708°C 30 minuti	6.25×10^{-16}
N(2) 758°C 30 minuti	2.5×10^{-15}
GE0219:1 750°C 2 minuti	1.7×10^{-15}

Si può osservare come l'ordine di grandezza del coefficiente di diffusione del campione N(1) sia lo stesso del campione realizzato da Sharp con T di diffusione molto simili ma con tempi diversi. D'altra parte non è stato possibile capire il momento esatto in cui inizia il conto del tempo di diffusione nelle prove realizzate da Sharp.

La caratterizzazione SIMS del campione (20) Ga_250 ha prodotto invece il grafico di figura 3.20

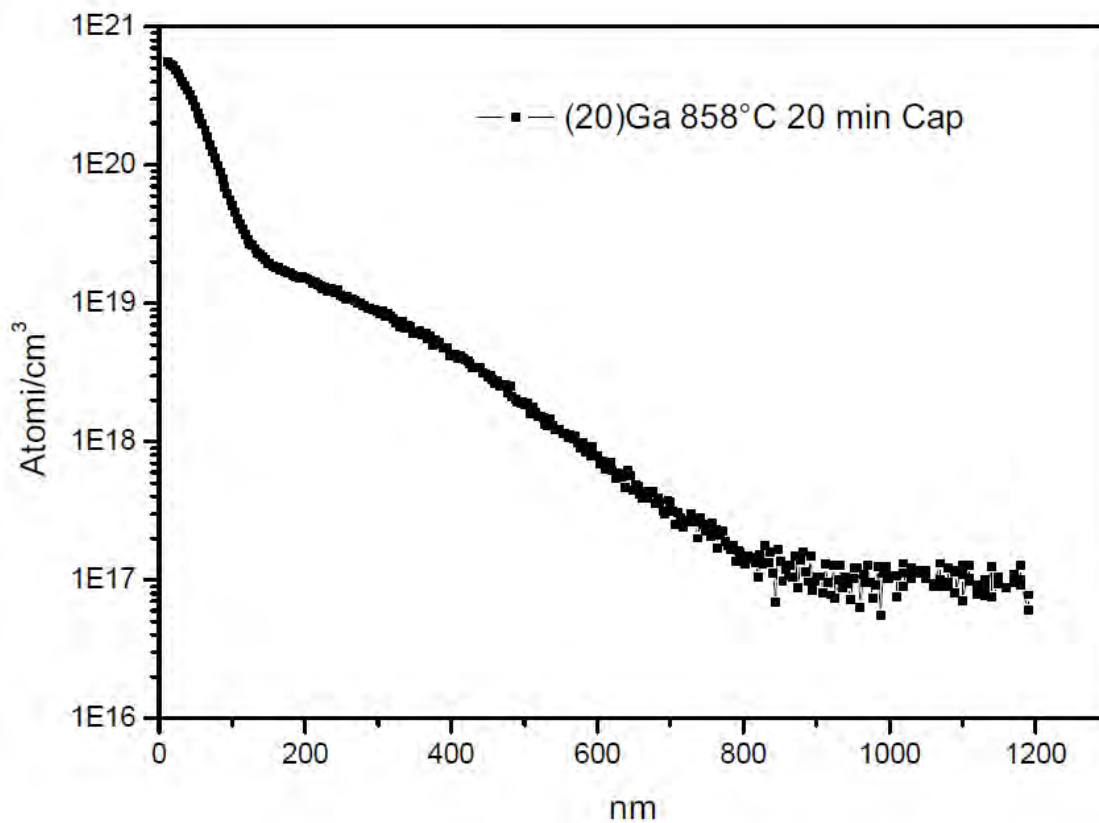


Figura 3.20 Caratterizzazione SIMS del campione (20) Ga_250

Questo grafico presenta in pratica una curva con due pendenze. Sicuramente la diffusione del Ga ha raggiunto profondità maggiori rispetto agli altri due campioni drogati Ga, nell'ordine di qualche centinaio di nanometri, però l'interpretazione di questo grafico non è semplice. Da ricordare come il substrato in cui è stato fatto diffondere il drogante sia di tipo p, quindi esso stesso già drogato gallio con una concentrazione compresa tra 8.22×10^{15} e 8.22×10^{16} , e come la stessa superficie del campione non si presenti in maniera ottimale. Si potrebbe anche ipotizzare l'esistenza di una fase germanio-gallio, creatasi nel primo strato del bulk, non meglio definita che dovrebbe essere meglio verificata con caratterizzazione XRD (diffrazione a raggi x).

4.4 Misure elettriche

Per verificare che il drogante diffuso nel bulk di germanio sia anche elettricamente attivo bisogna realizzare delle misure elettriche con uno strumento a quattro punte. A questo proposito è stato prodotto un ulteriore campione drogato gallio al fine di verificare l'attivazione del drogante. Non è stato possibile realizzare misure elettriche con campioni drogati fosforo in quanto non avendosi dei contatti ohmici con le 4 punte (vedi appendice) sarebbe stato necessario depositare del nichel sulla superficie del campione drogato per realizzare questo tipo di contatto, ma la procedura risultava troppo lunga per il tempo disponibile per questa tesi e quindi ulteriori prove verranno effettuate in seguito. Il campione drogato gallio di dimensioni $0.95 \times 0.95 \text{ cm}^2$ su substrato di tipo n denominato V1_Ga_250 è stato realizzato con le medesime procedure di pulizia utilizzate per i campioni N(1) e N(3), ma con lo stesso trattamento di diffusione in forno del campione (20) Ga_250, cioè 20 minuti di trattamento termico misurati una volta superati i 750°C che hanno consentito di raggiungere una T di 851°C , in modo da poter supporre che il profilo di diffusione fosse pressoché lo stesso di quello misurato al SIMS per il campione (20) Ga_250. Una eventuale prova SIMS per quest'ultimo campione prodotto potrebbe essere realizzata dopo le misure elettriche, perché il cratere prodotto durante la misura SIMS creerebbe una discontinuità della superficie che ne inficerebbe i risultati.

Una volta realizzato il campione si è proceduto con le misure elettriche ponendo il campione nell'apposito strumento, dove la prima cosa da verificare è che si abbia un contatto ohmico con le 4 punte, prese due a due lungo il perimetro (vedi appendice). In figura 3.21 si può osservare come l'andamento della tensione V, in funzione della corrente I, sia lineare tra ogni coppia di punte a dimostrazione che è stata realizzata la giunzione p-n.

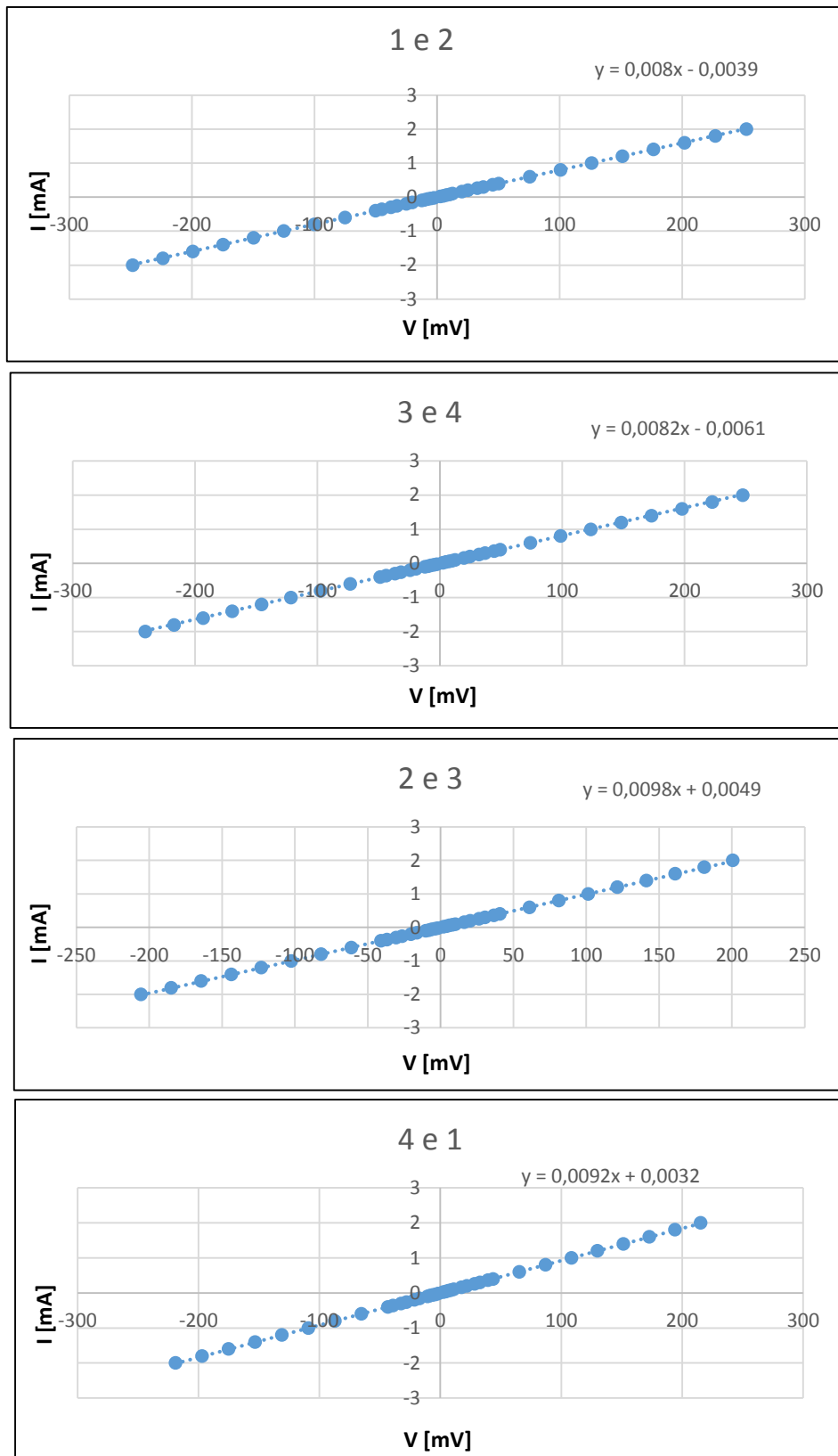


Figura 3.21 Contatti ohmici tra le 4 punte ed il campione $V1_Ga250$

I risultati ottenuti vengono di seguito riassunti nella tabella 3.5, ricordando che R_H è il coefficiente di Hall, R_{sheet} la resistenza di strato, e ρ la resistività di bulk calcolata considerando una profondità di diffusione di 500 nm, così come per il calcolo della concentrazione di portatori di carica.

Tabella 3.5 Valori ottenuti nella misure elettriche del campione
V1_Ga_250

R_H [cm ³ /C]	Mobilità [cm ² /(V s)]	R_{sheet} [$\Omega\Box$]	ρ [$\Omega\cdot\text{cm}$]	Dose [cm ⁻²]	Concentrazione [cm ⁻³]
0.104167	130	16.02693216	0.000801347	3.00E+15	6.00E+19

Quello che si può osservare è che la concentrazione di portatori di carica di tipo p è un valore che se confrontato con la concentrazione misurata con il SIMS sul campione (20) Ga_250, dimostra la totale attivazione elettrica dell'elemento drogante diffuso nel bulk di germanio.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi ci si proponeva di sperimentare l'applicazione di una nuova tecnica di drogaggio, chiamata spin-on dopant (SOD), precedentemente sviluppata per il silicio in microelettronica, per la produzione di rivelatori di raggi gamma in germanio iperpuro. Il drogaggio del silicio mediante questa tecnica è ampiamente documentato in letteratura: i profili di diffusione in funzione di tempi, temperature e rampe termiche utilizzate per diverse tipologie di drogante sono stati studiati e caratterizzati in dettaglio, applicando un'ampia varietà di tecniche analitiche e ricavando anche modelli di diffusione molto affidabili. Questa tecnica è oggi quotidianamente utilizzata dai produttori di circuiti integrati, per la creazione di giunzioni p-n anche di dimensioni submicrometriche. Essa presenta notevoli vantaggi rispetto alle più tradizionali tecniche di drogaggio tramite impianto ionico, poiché non necessita di sofisticate apparecchiature da vuoto o di generazione di fasci ionici collimati con dosi di ioni controllate con grande accuratezza. Inoltre non vi sono gli effetti collaterali legati al danneggiamento del reticolo cristallino indotto da particelle ionizzanti che penetrano nel semiconduttore.

D'altro canto, l'utilizzo di SOD per il drogaggio di germanio è solo di recentissimo interesse e davvero poche pubblicazioni scientifiche riportano caratterizzazioni relative alla diffusione di droganti in Ge via SOD e proprio i risultati di tali pubblicazioni sono serviti da "traccia" per il percorso sperimentale ed analitico seguito in questo lavoro di tesi. Se l'applicazione di SOD per il Ge, per applicazioni in microelettronica o fotovoltaiche, è raramente incontrato in letteratura, del tutto assente è il suo impiego per la specifica realizzazione di rivelatori di raggi gamma in germanio iperpuro (High Purity Ge). Per questo motivo si è tentata l'applicazione della tecnica SOD anche al drogaggio del germanio come alternativa all'impiantazione ionica del boro, per un drogaggio di tipo p, e alla diffusione del litio, per un drogaggio di tipo n, essendo boro e litio gli elementi droganti comunemente utilizzati per la fabbricazione di rivelatori HPGe. La tecnica SOD, che si basa sulla diffusione indotta dal riscaldamento degli elementi droganti, nasce, come detto sopra per cercare di ovviare agli svantaggi intrinseci dell'impianto ionico, ponendosi come obiettivo quello di ottenere una diffusione omogenea degli elementi droganti senza introdurre difetti come distorsioni del reticolo e vacanze, garantendo quindi la pressoché totale attivazione elettrica degli elementi droganti diffusi. Questo tipo di drogaggio del germanio è stato affrontato per la prima volta all'interno dei Laboratori Nazionali di Legnaro (INFN-LNL), e ciò ha comportato un dispendio di energie non indifferente per approntare tutto l'apparato sperimentale, curando passo passo ogni aspetto tecnico che potesse introdurre elementi di non riproducibilità. Si è iniziato con la

ricerca del modo migliore per ripulire la superficie del campione senza introdurre difetti cristallini né contaminazioni da altri elementi chimici. Quindi si è proseguito con la messa a punto dello spin-coater, eseguendo ripetuti esperimenti volti ad ottimizzare la distribuzione del drogante sulla superficie. Successivamente si è passati alla gestione del forno per ottenere rampe di salita e discesa sufficientemente rapide, cercando di ottenere al contempo il migliore livello di pulizia all'interno del tubo di processo eseguendo cicli alternati di vuoto ed azoto. Ponendo grande attenzione a tutte le fasi di preparazione del campione fino alla fase di diffusione vera e propria operata in forno, si è riusciti ad ottenere un profilo di diffusione del drogante con un andamento a "cassetta", che era esattamente quello cercato nel caso della diffusione del fosforo, per un drogaggio di tipo n. Anche nel caso della diffusione del gallio, per un drogaggio di tipo p, si è ottenuto il profilo di diffusione voluto. Il controllo dei tempi e delle temperature si è rivelato fondamentale per il raggiungimento dei risultati cercati, e, soprattutto, è stato messo in evidenza come agendo su questi due fattori, si possa modificare con buona riproducibilità la profondità di diffusione del drogante, passando da pochi nanometri ad alcuni micron. Inoltre, è stato anche dimostrato nel caso della diffusione del gallio come il drogante diffuso all'interno del bulk di germanio sia anche elettricamente attivo, grazie ad una serie di misure elettriche eseguite molto recentemente presso il Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università di Padova. Nel caso del fosforo tali misure sono in fase preparatoria, dato che, per il caso specifico di questa giunzione, sono necessarie tecniche di misura più sofisticate, che prevedono la deposizione di contatti metallici in superficie. Grazie agli ottimi risultati raggiunti e alla loro riproducibilità si è deciso di iniziare l'applicazione di questa nuova tecnica di drogaggio per la realizzazione di un rivelatore HPGe, partendo da una geometria molto semplice (diodo planare) e da dimensioni contenute, in modo da poter replicare agevolmente i vari passaggi applicati a campioni di piccole dimensioni anche ad oggetti più pesanti e voluminosi. Si prevede che entro pochi mesi si potranno avere le prime stime sulla applicabilità di questo metodo al caso specifico.

In ogni caso, la sperimentazione su HPGe potrà avvalersi vantaggiosamente dei risultati ottenuti in questo lavoro di tesi, prendendo come riferimento il set di parametri cruciali per l'ottenimento con ripetibilità del profilo di diffusione di drogante desiderato.

Appendice

Strumenti di misura

A.1 Spettrometria di massa a ioni secondari (SIMS)

La tecnica SIMS fornisce uno strumento microanalitico molto importante per la caratterizzazione dei materiali. Essa consente la rivelazione di tutti gli elementi della tavola periodica all'interno di una matrice solida di qualunque composizione con sensibilità superiori a quelle di qualsiasi altra tecnica di analisi superficiale.

In pratica questa tecnica consiste nell'estrazione e contemporanea ionizzazione di particelle dette "secondarie" dalla superficie di un solido bombardato con un fascio di ioni detto "primario". Tra le particelle secondarie emesse vi sono anche ioni monoatomici o poliatomici ed essi costituiscono il segnale studiato nelle misure SIMS (materia.fisica.unipd.it, 2007).

A.1.1 Caratteristiche generali

La configurazione standard della SIMS utilizza un fascio di ioni primari per rimuovere materiale dalla superficie di un solido. Questo fascio incide sulla superficie del campione con energia compresa fra 0.5 KeV e 20 KeV ad un angolo fra 0 e 70°, misurato rispetto alla normale della superficie. L'effetto di questo bombardamento ionico, grazie ad un processo di collisioni in cascata, innescato dagli ioni primari tra gli atomi che compongono il campione è quello di causare l'emissione di atomi o di aggregati di atomi dai primi strati atomici della superficie, che viene così lentamente erosa sotto l'azione del fascio. Il materiale "sputterato", cioè espulso dalla superficie, è costituito da atomi e molecole neutre e, in piccole quantità, da ioni positivi e negativi. Questi ioni sono o elementi monoatomici o cluster poliatomici, che vanno a costituire il segnale che poi verrà studiato nelle misure SIMS (figura A.1).

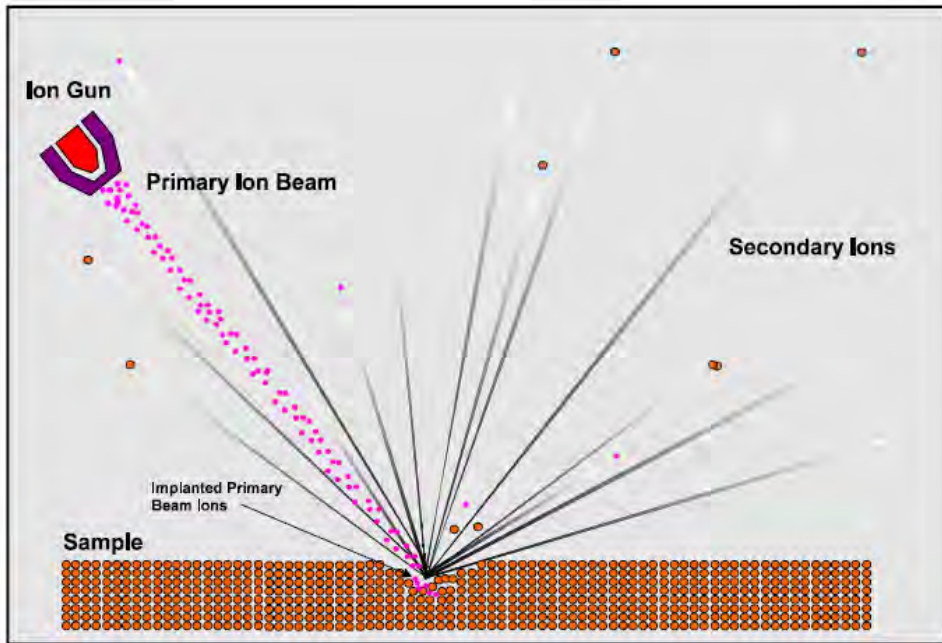


Figura A.1 Rappresentazione dell'effetto del bombardamento ionico sulla superficie del materiale

Gli ioni secondari sono raccolti da un campo elettrico polarizzato, in modo da raccogliere o gli ioni positivi o quelli negativi e analizzati in uno spettrometro di massa. La maggior parte degli ioni secondari viene emessa con energia compresa tra gli 0.1 e 10 eV, e sono proprio questi ad essere utilizzati per avere una raccolta efficiente ed un'elevata sensibilità.

A causa dell'ampio range di energia, gli ioni secondari sono di solito filtrati sia in energia che in massa, da spettrometri di massa a doppia messa a fuoco al fine di ottenere una migliore risoluzione. All'uscita dello spettrometro di massa, gli ioni sono rivelati da un convertitore ione-elettrone (di solito una Faraday cup od un moltiplicatore di elettroni). Inoltre tutti gli esperimenti SIMS sono realizzati in condizioni di ultra alto vuoto, vale a dire con una pressione $P < 10^{-8}$ Torr (Rolli, 1996).

A.1.2 *Apparato sperimentale*

Le apparecchiature SIMS sono normalmente attrezzate con almeno due sorgenti di ioni primari, per poter scegliere il tipo di ione incidente in base alla maggior reattività nei confronti del campione in studio, e tipicamente sono costituiti da gas quali ossigeno, argon o cesio. In generale fasci primari di ossigeno sono utilizzati per aumentare la produzione di ioni da elementi elettropositivi come quelli del gruppo IA e IIIA, mentre

fasci primari di cesio sono utilizzati per aumentare la produzione di ioni da parte di elementi elettronegativi quali quelli dei gruppi VI A e VII A.

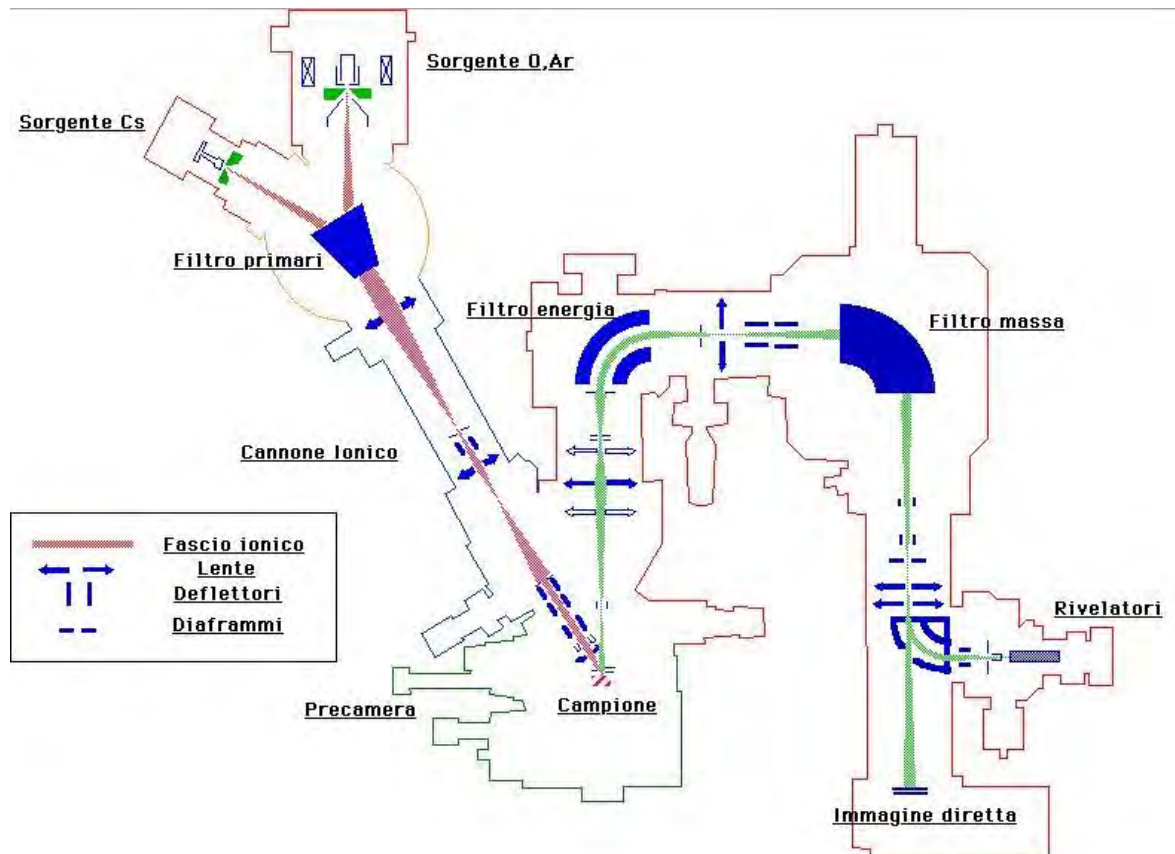


Figura A.2 Schema delle parti principali dell'ottica dello spettrometro SIMS

Gli ioni secondari vengono analizzati di solito da tre tipi di spettrometri di massa:

- spettrometro di massa a doppia messa a fuoco.
- Quadrupolo.
- Spettrometro a tempo di volo.

Lo spettrometro di massa a doppia messa a fuoco è costituito da un settore elettrostatico che separa il fascio ionico secondario in diverse componenti energetiche, e da un settore magnetico che separa gli ioni a seconda del rapporto massa/carica. L'ampiezza della

fenditura posta dopo il settore elettrostatico può essere variata in modo da selezionare un determinato range di energia e filtrare quindi gli ioni secondari.

All'interno del settore magnetico gli ioni, precedentemente accelerati da un potenziale V , sono sottoposti ad un campo magnetico uniforme B diretto perpendicolarmente al piano di moto, seguendo quindi delle traiettorie circolari il cui raggio R è dato da

$$R = \cos t \frac{1}{B} \sqrt{\frac{mV}{z}} \quad (\text{A.1})$$

Dove m è la massa dello ione mentre z è il numero di carica. Quindi gli ioni vengono separati in base al rapporto massa/carica. Lo spettrometro di massa a doppia focalizzazione è caratterizzato da alta trasmissione e dalla possibilità di operare con alta risoluzione di massa.

Il quadrupolo o “filtro di massa” è invece costituito da quattro sbarre parallele (elettrodi) ai capi delle quali vengono applicate una tensione continua ed una alternata a radio frequenza. Sotto l'influenza di questa combinazione di campi, gli ioni percorrono complesse traiettorie all'interno dell'analizzatore, e modificando opportunamente le tensioni si possono far passare attraverso i cilindri solo ioni con una certa massa. Sono molto utilizzati questi quadrupoli a causa del minor costo e della loro adattabilità a differenti macchine, ma hanno per contro una più bassa trasmissione e più bassa risoluzione in massa rispetto agli spettrometri a doppia messa a fuoco.

Il terzo spettrometro, l'analizzatore a tempo di volo (TOF) determina la massa degli ioni in base al tempo che impiegano ad arrivare ad un rivelatore. Gli ioni vengono accelerati da un potenziale V , ed in questo modo la velocità di uno ione dipende dalla sua massa, per cui se un gruppo di ioni è accelerato e successivamente fatto passare lungo una regione senza campo elettrico, gli ioni arriveranno al rivelatore in tempi differenti a seconda della loro velocità. Il range di massa rivelabile è teoricamente illimitato, la risoluzione in massa è alta così come la trasmissione, rendendo adatto questo tipo di analizzatore per materiali polimerici e biologici.

Altro aspetto importante sono le modalità con cui può lavorare l'apparecchiatura SIMS:

- come microsonda ionica.
- Come microscopio ionico.

Quando l'apparecchio lavora come microsonda ionica la formazione dell'immagine è simile a quella che si ha nei microscopi elettronici, dove un fascio ionico avente un diametro dell'ordine del micron viene fatto scansionare sulla superficie del campione ed

il segnale degli ioni secondari è misurato come funzione della posizione. L'immagine viene così generata punto per punto e la risoluzione laterale è determinata dalla messa a fuoco del fascio ionico primario e dal volume di emissione degli ioni secondari.

Utilizzando invece l'apparecchio come microscopio ionico l'immagine della superficie viene direttamente riprodotta attraverso un opportuno sistema di lenti elettrostatiche. L'immagine reale filtrata in massa, viene osservata simultaneamente con un rivelatore sensibile alla posizione.

La modalità microsonda ionica può essere impiegata con tutti e tre i tipi di analizzatore di massa precedentemente descritti, mentre i microscopi ionici sono usati con settori magnetici e TOF.

A.1.3 Acquisizione dati

Sono tre i metodi comunemente usati per acquisire e mostrare i dati nel corso di misure SIMS:

- spettro di massa.
- Profilo di concentrazione in profondità.
- Immagine ionica secondaria.

Lo spettro di massa fornisce un grafico del segnale degli ioni secondari in funzione della massa. Si deve scansionare con l'analizzatore di massa il range d'interesse per le masse degli ioni ed il segnale dello ione secondario deve essere raccolto per ogni massa. Gli spettri di massa sono utilizzati per determinare qualitativamente gli elementi di interesse del campione. In figura A.3 un esempio di spettro di massa.

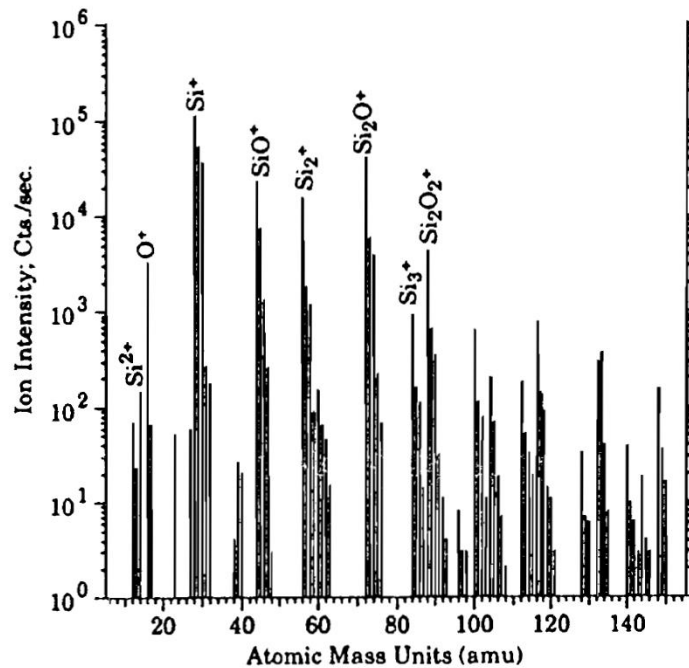


Figura A.3 Esempio di spettro di massa degli ioni secondari emessi dal Si con fascio primario di O_2

Profili di concentrazione in profondità, sono ottenuti identificando gli elementi di interesse e settando l'analizzatore in modo da raccogliere dati per ciascun elemento sequenzialmente, in modo tale che ciascun ciclo contenga un punto da ciascun elemento a circa la stessa profondità nel campione. Lo spettro così ottenuto mostra la variazione del segnale ionico in funzione del tempo, che poi sarà convertito in profondità "sputterata" misurando la profondità del cratere alla fine della misura per mezzo di un profilometro a stilo. L'asse y verrà poi convertito in concentrazione degli elementi attraverso fattori di sensibilità ottenuti da standards. In figura A.4 un esempio di profilo di concentrazione.

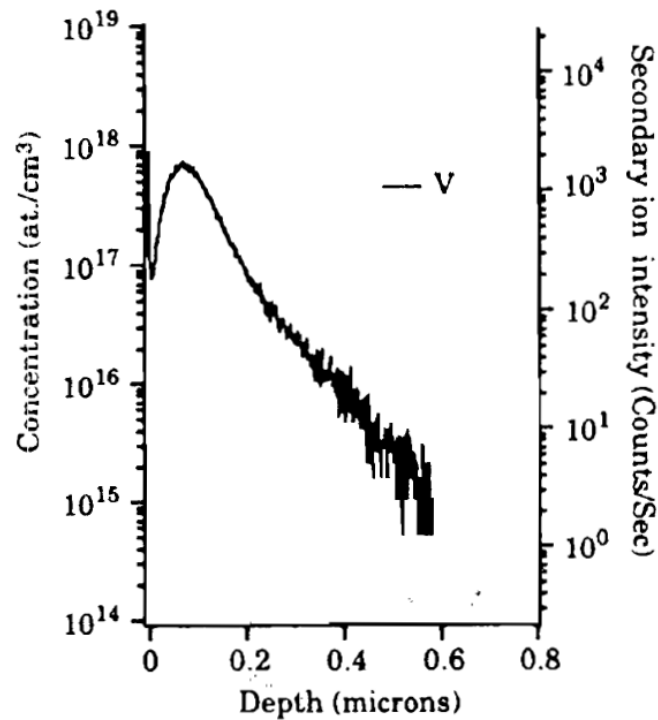


Figura A.4 Esempio di profilo di concentrazione in profondità di vanadio impiantato in Si

L'immagine secondaria ionica fornisce invece informazioni sulla posizione laterale di un determinato elemento nel campione, e se un'immagine dello ione secondario dà informazioni sulla distribuzione laterale di un singolo elemento, allora si possono ottenere informazioni tridimensionali raccogliendo differenti immagini di ioni a differenti profondità.

A.1.4 Analisi quantitativa

La difficoltà maggiore che si incontra nel fare un'analisi quantitativa dei dati SIMS, è la conversione dei segnali degli ioni secondari in concentrazioni degli stessi. La produzione di ioni secondari è il parametro più importante nelle analisi SIMS, e viene definito come il numero di ioni dell'elemento "i", prodotti per ciascun atomo "i" "sputterato" dalla superficie, dato dalla seguente equazione

$$Y^{\pm} = \gamma^{\pm} S_i C_i \quad (\text{A.2})$$

Dove γ^{\pm} rappresenta l'efficienza di ionizzazione, mentre S_i è la produzione per sputtering dell'elemento "i", vale a dire il numero di atomi dell'elemento "i" emessi per ciascun

ione primario incidente e C_i è la concentrazione dell'elemento "i". Il rendimento ionico Y^\pm dipende dall'ambiente in cui l'atomo si trova e dal suo stato elettronico, e può variare di un fattore 100 per lo stesso elemento in funzione della matrice, della sua concentrazione C_i e dalla natura di eventuali strati adsorbiti (Davide, 2005).

La produzione di ioni per elementi diversi nella stessa matrice possono variare fino ad un valore di 10^6 . Allo stesso modo la produzione di ioni per lo stesso elemento ma in matrici diverse possono variare molto. La variazione della produzione di ioni secondari a seconda dell'elemento e della matrice è noto come "effetto matrice" ed è l'ostacolo principale alla conversione dei segnali ionici secondari in dati di concentrazione.

Dato che non esiste ancora un modello teorico, per l'analisi quantitativa dei dati SIMS si ricorre a standards semiempirici che sono basati su curve di calibrazione e sull'uso dei "fattori di sensibilità relativa" (RSF) definiti da

$$RFS = \frac{(I_X/C_X\eta_X)}{(I_R/C_R\eta_R)} \quad (A.3)$$

Dove I è l'intensità misurata per uno ione atomico, C è la concentrazione atomica, η l'abbondanza isotopica della specie misurata, X l'elemento d'interesse e R l'elemento di riferimento dello stesso campione. In questo modo i fattori strumentali sono già inclusi e non devono essere misurati o calcolati separatamente se l'intensità della specie di interesse e quella di riferimento sono misurate nella stessa configurazione sperimentale. Una volta calcolato un RFS per un campione di concentrazione nota, può essere utilizzato per calcolare la concentrazione di un campione sconosciuto, purché l'elemento di interesse e la matrice siano gli stessi del campione standard.

In fine, per quantificare i profili di profondità bisogna convertire il tempo di sputtering in profondità di sputtering, e ciò si realizza misurando la profondità del cratere dopo l'analisi con un profilometro. Supponendo costante la velocità di sputtering nel tempo, la scala di profondità è una funzione lineare del tempo di sputtering.

A.1.5 Parametri per la definizione della qualità di una misura SIMS

I parametri che misurano la qualità di una misura SIMS sono:

- risoluzione in profondità.
- Limite di rivelazione.
- Range dinamico.
- Risoluzione laterale.

La risoluzione in profondità è una misura dell'accuratezza con cui variazione di concentrazione con la profondità possono essere derivate dalla corrente ionica secondaria misurata sperimentalmente. Valori tipici per la risoluzione in profondità sono nell'ordine di 10-20 nm.

Invece il limite di rivelazione è la più piccola quantità rilevabile di un determinato elemento in una data matrice, che per molti elementi è dell'ordine delle parti per milione, ma che per alcuni può raggiungere la parte per miliardo.

Il range dinamico indica invece di quante decadi può variare il segnale nell'ambito della stessa analisi senza che risultino evidenti fattori di disturbo, per esempio il segnale di un certo elemento può essere pari a 10 conteggi al secondo, e quello di un altro elemento nella medesima analisi può essere 10^5 conteggi.

La risoluzione laterale infine, rappresenta la risoluzione delle immagini laterali che è tipicamente tra i 2 ed 10 μm .

A.1.6 SIMS statico e dinamico

Un'analisi SIMS può essere condotta in regime statico o dinamico. La SIMS statica impiega basse dosi di ioni primari, tra 10^{12} e 10^{13} cm^{-2} per limitare il danno alla superficie ed in modo che ogni ione del fascio primario abbia un impatto con un'area vergine della superficie. Tutto questo comporta un'analisi quasi statica del monolayer superficiale. Di solito si impiega questa modalità per l'analisi di frammenti molecolari provenienti da matrici organiche ad alto peso e polimeri.

La SIMS dinamica utilizza invece alte dosi di ioni primari, maggiori di 10^{13} cm^{-2} , al fine di massimizzare il segnale per l'analisi di elementi presenti in traccia. A causa dell'alta dose di ioni primari il campione viene eroso, ed è quindi possibile accedere rapidamente a regioni del campione sottostanti, anche se questo porta ad una distruzione della regione vicino alla superficie.

A.1.7 Aspetti positivi e negativi della tecnica SIMS

Come tutte le tecniche per lo studio di superfici anche la tecnica SIMS presenta degli aspetti positivi e negativi che vengono riassunti di seguito.

Aspetti negativi:

- tecnica distruttiva.
- Complessità interpretativa degli spettri.
- Rendimento ionico di un determinato elemento molto variabile.

- Gli ioni secondari non provengono tutti strettamente dal primo strato superficiale.
- Fenomeni fisici alla base della tecnica SIMS sono numerosi e complessi, rendendo la teoria SIMS compresa solo in parte.

Aspetti positivi:

- elevata sensibilità che può raggiungere la parte per miliardo.
- Tutti gli elementi possono essere rivelati, dall'idrogeno all'uranio, compresi gli isotopi.
- Possono essere analizzati campioni di natura molto diversa, dai metalli ai semiconduttori, dai materiali organici e biologici ai polimeri.
- Buona risoluzione laterale, tra 0.5 ed 1 μm .
- Buona risoluzione in profondità, dell'ordine di 10-20 nm con punte di 2 nm.

A.2 Spettrofotometria IR

La spettrofotometria infrarossa (IR) è una tecnica molto usata in campo chimico, che si basa sull'assorbimento da parte di molecole o più in generale di composti, di radiazioni d'onda comprese tra 0.7 μm e 500 μm . In pratica vengono misurate transizioni tra i livelli energetici vibrazionali, e le informazioni più interessanti che si ottengono sono del tipo qualitativo, mentre quello quantitativo è scarsamente sfruttato. Lo spettro IR utilizzato nella spettrometria IR può essere così schematizzato (Unitus):

- IR vicino (NIR, Near Infrared) da 0.7 a 2.5 μm (ovvero da 14000 a 4000 cm^{-1})
- IR medio (MIR, Mid Infrared) da 2.5 a 20 μm (ovvero da 4000 a 500 cm^{-1})
- IR lontano (FIR, Far Infrared) da 20 a 500 μm (ovvero da 500 a 20 cm^{-1})

A.2.1 Moti vibrazionali

La tecnica di spettrofotometria IR misura l'intervallo di lunghezze d'onda facenti parte della regione dello spettro infrarosso che viene assorbito dal materiale. L'assorbimento della radiazione infrarossa produce nelle molecole dei moti vibrazionali caratteristici definiti come stretching (stiramento) e bending (piegamento). Come illustrato in figura A.5, lo stiramento è il risultato di una continua variazione delle distanze di legame tra due atomi e può essere simmetrico o antisimmetrico; il piegamento, invece, si riferisce alla modifica dell'angolo di legame sullo stesso piano o fuori dal piano su cui sono situati gli atomi considerati. L'apporto di energia necessario per produrre ciascun tipo di moto

vibrazionale dipende direttamente dalla forza e dalla polarità dei legami tra gli atomi della molecola analizzata.

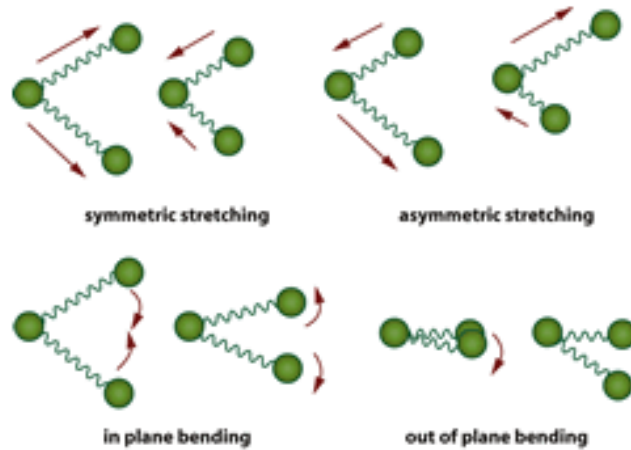


Figura A.5 Modi di vibrazione di una molecola

Ogni transizione vibrazionale ha una specifica energia che dà luogo ad un assorbimento della regione infrarossa in una specifica regione. Ogni gruppo funzionale può avere più modi vibrazionali che corrispondono ad energie diverse, ma allo stesso tempo gli assorbimenti dei differenti gruppi funzionali corrispondono ad energie simili anche se presenti in molecole differenti.

Nonostante i modi di vibrazione di una molecola possano essere diversi, la transizione tra due stati energetici vibrazionali, avviene solo se la vibrazione implica un cambiamento nel momento dipolare della molecola dato dall'equazione

$$\mu = q r \quad (\text{A.4})$$

dove q indica il valore della carica parziale espressa in coulomb ed r la distanza tra gli atomi espressa in metri. In generale maggiore è la variazione di un momento di dipolo, più intenso è l'assorbimento. L'assorbimento della radiazione elettromagnetica porta ad un aumento dell'ampiezza della vibrazione naturale mentre la sua frequenza è mantenuta. Ogni atomo possiede 3 gradi di libertà e la molecola complessivamente possiede $3n$ gradi di libertà, valore che comprende tutti i possibili movimenti della molecola, traslazioni, rotazioni e vibrazioni. Quindi la molecola possiede 3 gradi di libertà traslazionale, 3 gradi di libertà rotazionale che però si riducono a 2 se la molecola è lineare. Per quanto riguarda i modi vibrazionali i gradi di libertà sono $3n - (3+3(o+2))$.

Nello spettro IR di una molecola di n atomi, raramente si osservano le ipotetiche $3n - 6$ o $3n - 5$ bande dovute ad altrettante vibrazioni, e ciò è dovuto a diversi fattori.

- Fattori strumentali; alcune bande possono cadere al di fuori dell'intervallo spettrale coperto dallo strumento, oppure non possono essere risolte bande molto ravvicinate o bande al di sotto di una certa soglia di intensità.
- Fattori legati alla struttura della molecola: gruppi funzionali o legami molto simili fra loro possono dare luogo ad una stessa banda o serie di bande di assorbimento, oppure gruppi funzionali diversi possono dare luogo casualmente alla stessa banda, perché casualmente possono vibrare alla stessa lunghezza d'onda.
- Se l'assorbimento è intenso, si possono osservare anche bande di overtone.
- Si possono anche osservare bande da risonanza di Fermi, quando i livelli energetici vibrazionali interagiscono fra loro e formano nuovi livelli accessibili al sistema.

A.2.2 Parametri caratteristici delle bande IR

Ogni banda di assorbimento nell'IR è caratterizzata da tre parametri che sono posizione, intensità e forma.

La frequenza che corrisponde ad una determinata vibrazione è determinata dalla forza dei legami e dalla massa degli atomi coinvolti. Da ricordare che:

- le frequenze di stretching sono più alte di quelle di bending, perché è richiesta meno energia per piegare un legame piuttosto che allungarlo.
- I legami con idrogeno hanno frequenze di stretching più alte di quelle con atomi più pesanti.
- I tripli legami hanno frequenze di stretching più alte dei corrispondenti legami singoli.

Inoltre le bande in base alla loro intensità possono essere classificate come forti, medie o deboli. Per quanto riguarda la loro forma, le bande di assorbimento dell'IR possono essere di due tipi: strette o larghe. Un esempio è rappresentato in figura A.6 (Canizzaro).

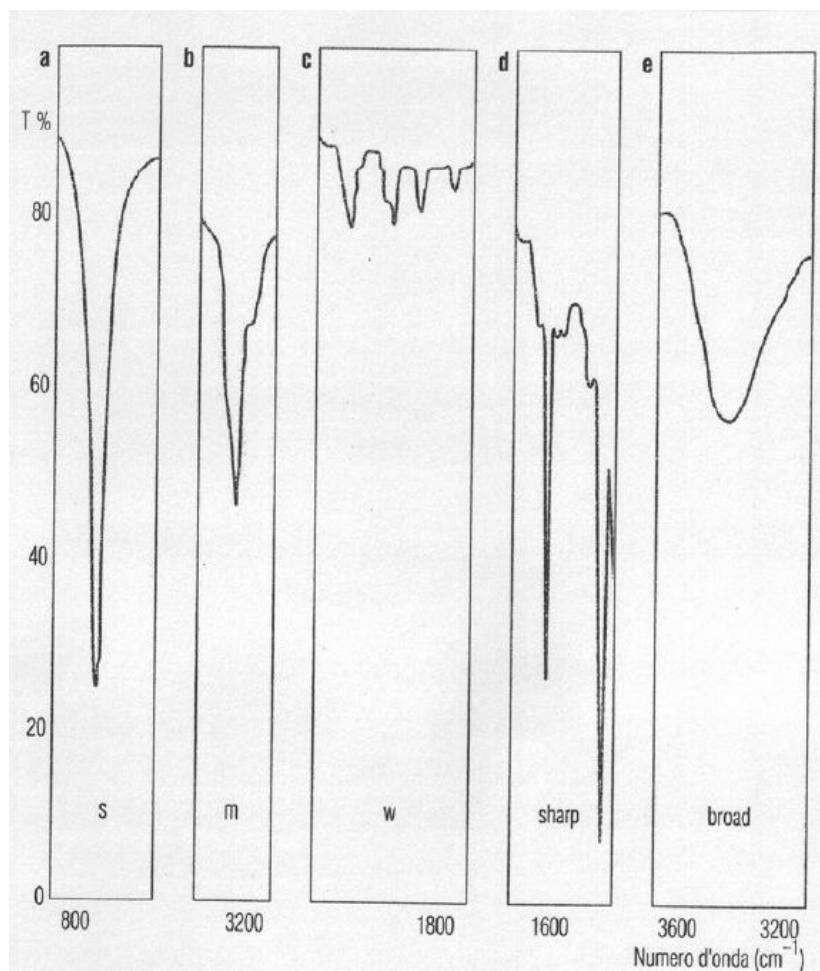


Figura A.6 Esempi dei parametri caratteristici delle bande: (a) Banda forte (b) banda media (c) bande deboli con overtone (d) banda stretta (e) banda larga

Da sottolineare come la forma delle bande dipenda, tra l'altro, dall'unità scelta per la registrazione dello spettro, la lunghezza d'onda od il numero d'onda. Un esempio di spettro completo è mostrato in figura A.7, in questo caso uno spettro IR della formaldeide (HCOH). Lo stesso gruppo funzionale in differenti molecole presenta moti vibrazionali specifici, che si traducono in bande di assorbimento collocate a frequenze caratteristiche, influenzate solo marginalmente dalla complessità della struttura molecolare.

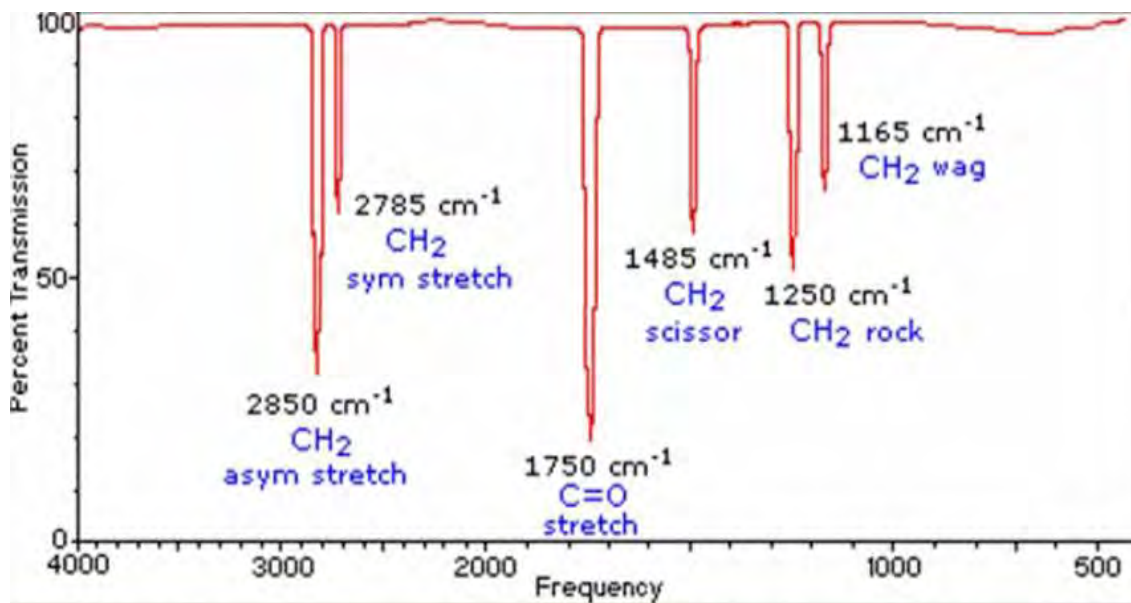


Figura A.7 Un caratteristico esempio di spettro IR con segnata la posizione di alcuni gruppi funzionali

La complessità dello spettro è tipico dell'analisi infrarossa ma spesso si traduce in un vantaggio, in quanto l'insieme dei gruppi funzionali identificati permette di risalire globalmente alla molecola, il cui spettro IR rappresenta un'impronta digitale.

A.2.3 Tipologie di spettrofotometri IR

Esistono due tipi di spettrofotometri IR:

- IR dispersivo, in cui è presente un elemento che disperde sequenzialmente la radiazione.
- IR a trasformata di Fourier, in cui l'acquisizione è contemporanea su tutto il range spettrale.

Attualmente gli spettrometri dispersivi sono poco utilizzati, mentre ben più diffusi sono quelli a trasformata di Fourier, che si basano su un dispositivo meccanico di raccolta della radiazione luminosa noto come Interferometro di Michelson e su un algoritmo matematico, la trasformata di Fourier (FT).

L'interferometro di Michelson, utilizzato nei moderni strumenti IR, si basa sulla separazione delle lunghezze d'onda non sullo spazio ma sul tempo. È costituito da un dispositivo in cui è presente uno specchio semiriflettente, uno specchio fisso ed uno mobile, come schematizzato in figura A.8.

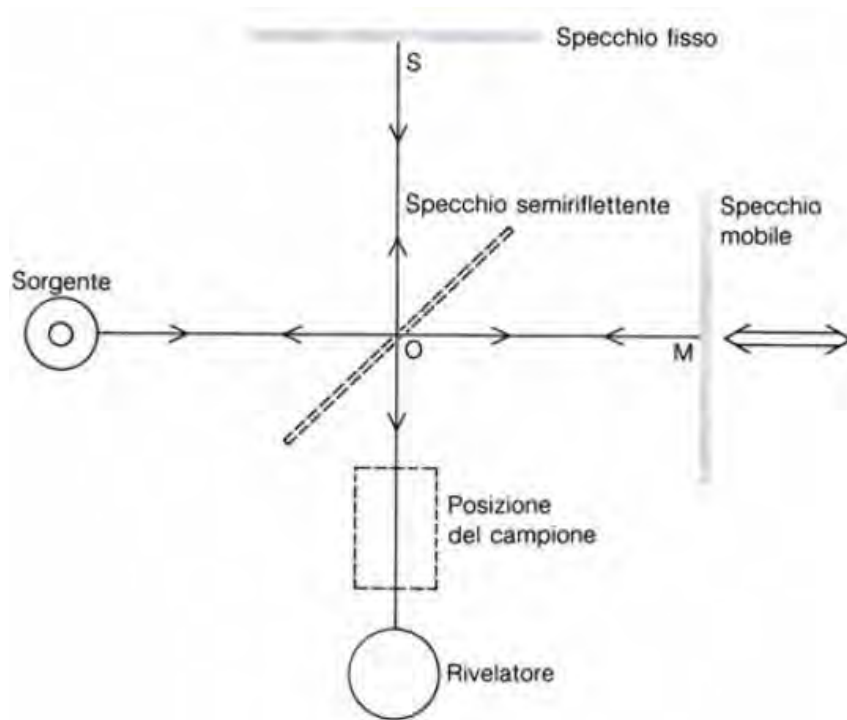


Figura A.8 Schematizzazione dell'interferometro di Michelson

La luce proveniente dalla sorgente (di norma un filamento in ceramica riscaldato a circa 1200°C) arriva sulla specchio semiriflettente che ne riflette una parte (circa la metà) e l'altra metà la trasmette. La luce riflessa va sullo specchio fisso mentre quella trasmessa arriva allo specchio mobile. I raggi riflessi dagli specchi ritornano verso lo specchio semiriflettente dove nuovamente metà di ciascun raggio è riflessa e metà è trasmessa. Un raggio ricombinato viaggia in direzione del rivelatore ed un altro ritorna verso la sorgente. Dato che uno specchio si muove, le onde non avranno la stessa fase ma si creerà una differenza di cammino ottico detto ritardo δ .

Un grafico dell'intensità della luce emergente in funzione del ritardo δ prende il nome di interferogramma descritto dalla seguente equazione

$$I(\delta) = B(\nu_0)\cos(2\pi \delta\nu_0) \quad (\text{A.5})$$

Dove $I(\delta)$ è l'intensità della radiazione che giunge al rivelatore (che varia in funzione del ritardo ottico), δ è il ritardo ottico, $B(\nu_0)$ è l'intensità luminosa della sorgente in funzione della frequenza.

L'integrale della funzione matematica che esprime l'interferogramma prende il nome di trasformata di Fourier:

$$I(\delta) = \int_i^n B(\nu_i) \cos(2\pi \delta \nu_i) d\nu \quad (\text{A.6})$$

e lo spettro finale che si ottiene non è altro che la trasformata di Fourier dell'interferogramma.

A.2.4 Metodi di acquisizione di spettri IR

L'acquisizione degli spettri IR può avvenire in trasmissione od in riflessione.

La trasmissione è adatta a campioni solidi, liquidi e gassosi ed il segnale di trasmittanza è dato da:

$$T = I/I_0 \quad (\text{A.7})$$

Con I_0 radiazione incidente e I radiazione trasmessa. Se tale rapporto è pari ad 1 significa che tutta l'energia che attraversa il campione non viene assorbita. Anziché parlare di trasmittanza si può parlare di assorbanza ABS, dove

$$\text{ABS} = \log 1/T \quad (\text{A.8})$$

La riflessione può essere speculare, diffusa o totale. Quella speculare è adatta per analisi di sezioni pittoriche, quella diffusa invece trova applicazioni soprattutto nell'analisi di polveri o di sostanze riducibili in polvere. Per quanto riguarda invece la riflessione totale, questa merita una trattazione a parte.

La riflettanza totale attenuata (ATR) è adatta per qualunque materiale che possa essere posizionato a diretto contatto con il supporto per la riflessione interna. Il campione viene posizionato su un supporto costituito da un cristallo con elevato indice di rifrazione come AgCl, tallio o germanio. Il raggio incidente viene riflesso più volte sulla superficie interna del cristallo e quindi sul campione, generando uno spettro di riflettanza del campione stesso.

Nella modalità ATR i raggi infrarossi sono diretti all'interno di un cristallo ad alto indice di rifrazione, riflettendosi sulla superficie interna del cristallo, creano un'onda evanescente che si proietta sul campione posto in stretto contatto con il cristallo. Parte dell'energia dell'onda è assorbita dal campione e la radiazione riflessa è restituita al rivelatore, originando uno spettro di riflettanza. Quindi per ottenere lo spettro è importante porre a contatto la superficie del campione con il cristallo. La risposta analitica proviene da uno strato di 2-3 μm del campione.

La figura A.9 schematizza quanto appena descritto.

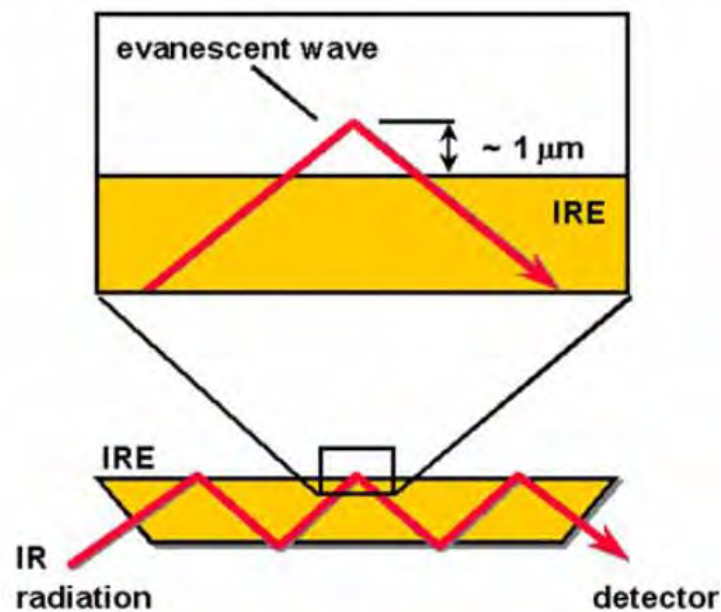


Figura A.9 Schematizzazione della modalità ATR

Gli spettri IR in modalità ATR sono simili a quelli registrati in trasmittanza. Ci sono differenze sottili, in particolare le bande a frequenze basse avranno valori di assorbanza maggiori rispetto a quelle a frequenze alte, ma di norma i software di gestione degli strumenti sono in grado di compensare queste differenze.

Sul mercato esistono tipi diversi di cristalli ATR, quali:

- seleniuro di zinco per applicazioni di routine.
- AMTIR, un vetro a base di selenio, germanio e arsenico, molto resistente ad agenti chimici aggressivi.
- Germanio, adatto per analisi di materiali con elevati assorbimenti.
- Silicio, duro e fragile, chimicamente inerte, adatto per applicazioni a temperatura variabile, resistente a campioni molto abrasivi.
- Diamante, il più duro dei materiali disponibili per ATR, adatto a qualsiasi campione, ha però costo elevato ed assorbe tra i 2300 ed i 1800 cm^{-1} .

A.2.5 Vantaggi dell'IR

La tecnica di spettrofotometria IR, presenta diversi vantaggi che possono essere così riassunti:

- versatilità, in quanto può dare informazioni strutturali su un ampio range di materiali organici ed inorganici, cristallini e non, monomeriche o polimeriche.
- Rapidità di esecuzione.
- Accuratezza e precisione.
- Discreta sensibilità.
- Costi piuttosto contenuti.

A.3 Microscopio a scansione elettronica SEM

Il microscopio elettronico a scansione sfrutta la generazione di un fascio elettronico ad alta energia che viene focalizzato da un sistema di lenti, e successivamente deflesso al fine di scandire un'area del campione. L'interazione fascio-campione genera diversi segnali che vengono acquisiti da opportuni detectors e successivamente elaborati fino a formare un'immagine a livelli di grigio. In figura A.10 è rappresentato uno schema generale.

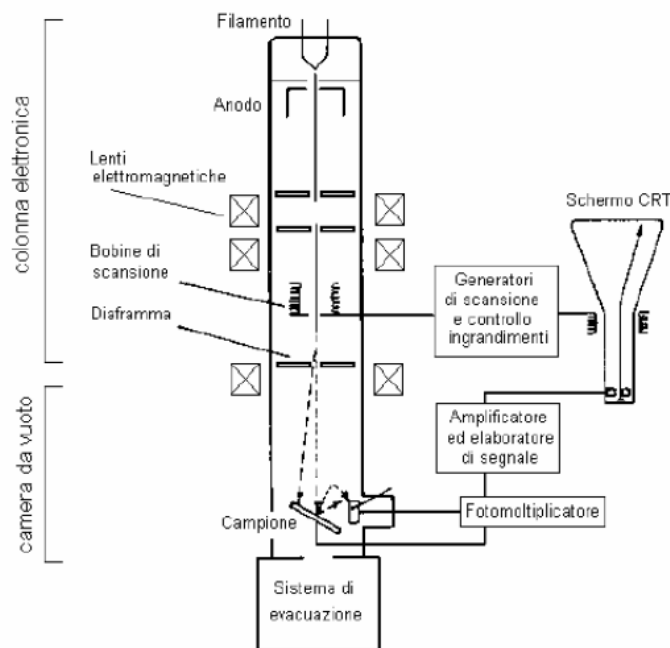


Figura A.10 Schema generale del SEM

A.3.1 Sorgente di elettroni

Per produrre il fascio di elettroni vengono utilizzati due metodi:

- emissione termoionica
- Emissione per effetto campo

Nell'emissione termoionica si ha l'emissione di elettroni eccitati termicamente, grazie al riscaldamento per effetto Joule, di un filamento metallico percorso da corrente. Grazie al raggiungimento di temperature dell'ordine dei 2000 °K, gli elettroni acquistano l'energia necessaria per superare la barriera di potenziale che li separa dal vuoto. Tipicamente si utilizzano filamenti di tungsteno, ma anche di esaborato di lantanio (Vittone, 2004).

Nell'emissione termoionica gli elettroni espulsi dal filamento hanno energie bassissime, dell'ordine di qualche eV, mentre la sonda che viene utilizzata per rivelare gli elettroni richiede un'energia dell'ordine dei KeV. Per questo motivo si utilizza un cannone elettronico per accelerare il fascio ed effettuare una prima focalizzazione del fascio (figura A.11).

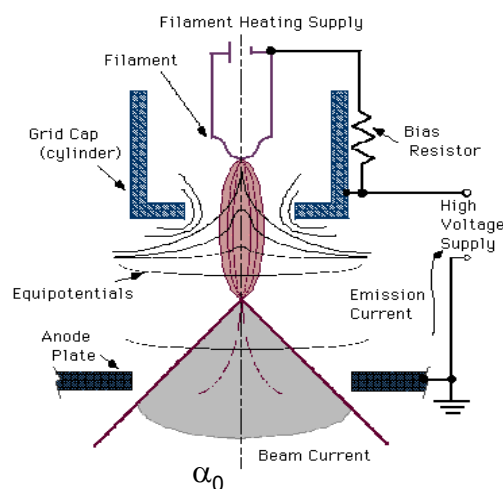


Figura A.11 *Cannone elettronico*

L'emissione ad effetto campo consiste invece nell'applicare un forte potenziale negativo ad una punta metallica. Il potenziale applicato e la geometria a punta, generano un campo elettrico molto intenso tale da piegare le bande di energia del materiale e permettere la fuoriuscita degli elettroni per effetto tunnel. Questa tecnica rispetto all'emissione termoionica ha diversi pregi che possono essere così riassunti:

- alti valori di brillantezza (definita come densità di corrente elettronica per angolo solido) centinaia di volte più elevata rispetto ad una sorgente per effetto ionico.
- Dimensioni del fascio già molto ridotte, circa 10 nm, quindi non necessita di un ulteriore sistema di focalizzazione.
- Si lavora a temperatura ambiente visto che non bisogna riscaldare alcun filamento.
- Si possono ottenere elevati campi elettrici con modesti potenziali.

Di contro invece abbiamo costi molto elevati, ed il bisogno di raggiungere un vuoto molto spinto dell'ordine di 10^{-11} mbar, molto maggiore di quello necessario nell'emissione termoionica.

A.3.2 Focalizzazione del fascio

La focalizzazione del fascio avviene per mezzo di bobine attraversate da correnti che generano campi magnetici. Servono quattro bobine per ottenere una focalizzazione sul piano. All'uscita del cannone elettronico la dimensione del fascio di elettroni è di circa 10-50 μm , ed attraverso l'uso delle ottiche elettromagnetiche si riescono ad ottenere dimensioni del fascio dell'ordine del nanometro.

Una lente elettromagnetica è assimilabile ad una lente ottica, con il vantaggio però di variare facilmente la distanza focale ed il fattore di riduzione. Modificando la corrente che passa è come se variasse l'indice di rifrazione della lente.

Si definisce come working distance la distanza fra l'ultima lente elettromagnetica ed il campione. Il suo valore viene regolato per mezzo della corrente che attraversa l'ultima lente elettromagnetica, ed è un parametro molto importante per la determinazione della profondità di campo dell'immagine. Più il fascio è focalizzato maggiore è la profondità di fuoco ottenibile.

A.3.3 Interazione fascio-campione

Quando si parla di interazione tra particelle diventa molto importante un parametro definito come sezione d'urto. In pratica definisce la probabilità che la sonda ha di interagire con il campione, e questa probabilità è quantificata in termini di area come:

$$Q = \frac{N}{n_t n_i} \tag{A.9}$$

Dove N è il numero di eventi per unità di volume in cm^{-3} , n_t è il numero di atomi-bersaglio per unità di volume e n_i è il numero di particelle incidenti per unità di area.

Altro parametro importante è il libero cammino medio, che rappresenta la distanza media che una particella può percorrere prima di interagire con qualunque oggetto presenta nel materiale, la cui equazione esatta è la seguente:

$$\lambda = \frac{A}{N_0 \rho Q} \quad (\text{A.10})$$

Con A peso atomico in g mol⁻¹, N₀ numero di Avogadro, ρ densità g cm⁻³, Q sezione d'urto.

Nell'interazione fascio-campione si può avere uno scattering elastico, nel caso in cui l'elettrone incidente subisca una variazione nella direzione di moto, ma senza variare la propria energia, oppure uno scattering di tipo anelastico. In questo caso l'urto produce una variazione della direzione del moto dell'elettrone e della sua energia.

In base al tipo di interazione si possono avere (figura A.12):

- elettroni secondari, che sono elettroni appartenenti al campione stesso, espulsi per mezzo di processi anelastici. Essi provengono da una regione estremamente superficiale e dunque abbastanza ristretta e questo comporta una buona risoluzione dell'immagine morfologica.
- Elettroni retrodiffusi, elettroni del fascio primario che escono dal campione a seguito di processi soprattutto elastici. La loro energia rimane prossima a quella del fascio, quindi più alta rispetto a quella degli elettroni secondari. Dato che provengono da una regione più estesa di quella dei secondari, danno una risoluzione morfologica meno precisa.
- Elettroni auger, sono elettroni che vengono liberati dopo che un elettrone del fascio primario penetrando nel materiale crea una vacanza. L'atomo eccitato si diseccita grazie al fatto che un elettrone passa da uno stato a più alta energia allo stato lasciato libero, quindi si libera energia che può assumere la forma di un fotone X oppure può essere utilizzata per liberare un elettrone dell'orbita superiore, appunto elettrone auger.
- Raggi X, emessi dal campione possono provenire da una qualunque zona del campione.

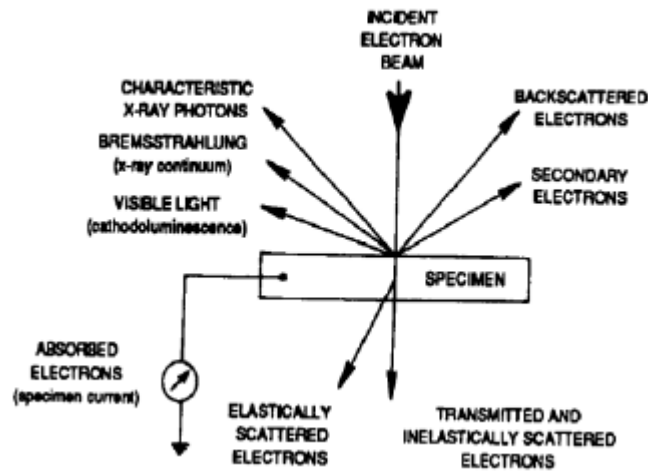


Figura A.12 Schematizzazione dei tipi di interazione tra campione e fascio di elettroni

La risoluzione dell'immagine che si può ottenere analizzando i prodotti dell'interazione con il campione, dipende dalla regione di provenienza. La risoluzione spaziale ottenibile dalla rivelazione di elettroni secondari è ottima, prossima alla risoluzione nanometrica del fascio sulla superficie, mentre la risoluzione ottenibile dalla rivelazione degli elettroni retrodiffusi è molto minore, così come quella ottenibile dalla rivelazione dei raggi X, che è dell'ordine del micron.

A.3.4 Rivelatori

Le correnti elettroniche di risposta che devono essere rivelate sono molto piccole, dell'ordine di $10^{-10} \div 10^{-12}$ A. Un buon rivelatore deve possedere alcune caratteristiche:

- una risposta lineare, cioè ad uguali aumenti di segnale in ingresso devono corrispondere uguali aumenti del segnale in uscita.
- Una larga banda passante a seconda delle necessità.
- Un alto guadagno.
- Basso rumore, cioè deve fornire una risposta più pulita possibile, col minor numero possibile di errori.

Gli elettroni che fuoriescono dal campione come risposta sono soprattutto secondari o retrodiffusi dunque sono necessari due rivelatori che siano in grado di rivelarli e di discriminarli (dato che forniscono informazioni di tipo diverso).

I rivelatori utilizzati sono:

- rivelatore di Everhart-Thornley per la rivelazione degli elettroni secondari.
- Rivelatore a semiconduttore per la rivelazione dei backscattered.

Una volta rivelato il segnale elettrico, questo deve essere poi convertito in immagini, e perché ciò avvenga bisogna campionare un numero elevato di punti della superficie muovendo il fascio di elettroni primario in modo da scansionare la porzione di campione di interesse.

Per quanto riguarda invece la rivelazione dei raggi X vengono utilizzate due tecniche per l'analisi del segnale:

- WDS
- EDS

Nella tecnica WDS i raggi X vengono prima monocromatizzati per mezzo di un reticolo di diffrazione e poi rivelati per mezzo di una camera a ionizzazione. Invece nella tecnica EDS (electron detection systems) i raggi X vengono direttamente rivelati da un rivelatore a semiconduttore che è in grado di distinguere l'energia dei fotoni. A questo scopo si impiega un rivelatore a semiconduttore (un diodo di silicio o germanio) e si sfrutta il fatto che un fotone incidente sul semiconduttore produce coppie elettrone - lacuna in numero proporzionale alla sua energia.

L'idea è quindi questa: ogni fotone produce un certo numero di cariche all'interno del dispositivo (in particolare all'interno della regione di svuotamento), queste danno origine a della carica indotta agli elettrodi la cui variazione provoca un passaggio di corrente. Dalla misura di questa corrente è possibile risalire alla carica totale indotta agli elettrodi e quindi indirettamente all'energia del fotone X (ricavando prima la carica generata nel bulk), e da qui si risale agli elementi di cui è costituito il campione.

A.4 Misure elettriche

La tecnica usata per la misura della resistività e del coefficiente di Hall di un campione è il metodo van der Pauw, che è applicabile a campioni di forma arbitraria. Per l'applicazione del metodo si richiedono quattro contatti ohmici sul campione, dove per contatto ohmico si intende che la resistenza di contatto sia trascurabile rispetto alla

resistenza di bulk del semiconduttore, e che quindi la caratteristica tensione corrente sia lineare (almeno nel caso ideale). Oltre a questo per l'applicazione del metodo van der Pauw è necessario che il campione sia di spessore uniforme e di molto inferiore rispetto a lunghezza e larghezza, semplicemente connesso (cioè non ci siano buchi), e che i 4 contatti siano sulla periferia esterna del campione di dimensioni trascurabili rispetto al campione (Diligenti).

Le proprietà che possono essere calcolate sono:

- la resistività del materiale.
- Il tipo di drogaggio nei semiconduttori, cioè stabilire se è di tipo p o n.
- La mobilità dei portatori di carica maggioritari.
- La densità di portatori di carica maggioritari per unità di superficie.

Numerando i contatti come in figura A.13 si può realizzare una misura di resistività applicando un generatore di corrente tra i contatti 1 e 2, chiamando I_{12} la corrente entrante nel contatto 1 ed uscente dal contatto 2, e $V_{34} = V_3 - V_4$ la differenza di tensione tra gli altri due contatti.

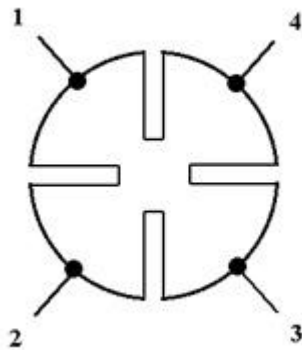


Figura A.13 Disposizione dei contatti sul perimetro esterni del campione

Da questi due valori di tensione e corrente si può calcolare la resistenza che si ha tra il lato 1-2 ed il 3-4 come

$$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (\text{A.11})$$

Definizioni analoghe si possono dare per qualsiasi permutazione dei quattro indici, e ciò che più importa è che la resistività di superficie di campioni di forma arbitraria può essere determinata dalla misura di due di queste resistenze che per esempio potrebbero essere $R_{12,34}$ e $R_{23,41}$. La resistenza di superficie è legata a questi due valori dalla formula di van der Pauw

$$\exp\left(-\frac{\pi R_{12,34} t_0}{R_s}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_{23,41} t_0}{R_s}\right) = 1 \quad (\text{A.12})$$

dove t_0 è lo spessore del campione e R_s è la resistenza di superficie. In realtà il valore di resistenza di strato R_s è un valore medio sullo spessore e sull'estensione del campione. Nel caso in cui il campione presenti una linea di simmetria, come nel caso del campione in figura A.13 si viene ad avere che $R_{12,34} = R_{23,41} = R$ e quindi l'equazione A.12 diventa

$$\exp\left(-\frac{\pi t_0 R}{R_s}\right) = \frac{1}{2} \quad (\text{A.13})$$

che può essere riscritta come

$$\frac{\pi t_0 R}{R_s} = \ln(2) \quad (\text{A.14})$$

La resistività è il prodotto della resistenza di superficie R_s per lo spessore t_0 dello strato e si può dimostrare che è data dalla relazione

$$\rho = \frac{\pi t_0 (R_{12,34} + R_{23,41})}{\ln 2} F \quad (\text{A.15})$$

dove F è solo funzione del rapporto $R_{12,34}/R_{23,41}$.

Le equazioni di Van der Pauw sono basate sull'assunzione di contatti piccoli e posizionati sul perimetro del campione. I contatti reali hanno dimensioni finite e non possono essere depositati esattamente sul bordo, la geometria migliore risulta essere quella a quadrifoglio anche se di preparazione più complicata, quindi un buon compromesso è la geometria a quadrato con contatti negli angoli, che si può ottenere anche con tagli manuali.

La misura della tensione di Hall V_H nella tecnica Van der Pauw serve a calcolare il coefficiente di Hall di strato dei portatori (R_{HS} in m^3/C).

Quando una particella carica, come l'elettrone, si trova in un campo magnetico, subisce una forza di Lorentz, proporzionale all'intensità del campo e alla velocità della particella stessa. La forza è più forte quando la direzione del moto è perpendicolare al campo magnetico; in questo caso la forza è data da

$$F_L = qvB \quad (\text{A.16})$$

con q la carica della particella, v la velocità e B l'intensità del campo magnetico. Quando una corrente è applicata al campione, si viene a instaurare un flusso stazionario di elettroni attraverso il materiale. Se un campo magnetico esterno è applicato in direzione perpendicolare a quella del flusso di corrente, allora la forza di Lorentz risultante farà accumulare gli elettroni lungo un lato del campione. L'accumulo di cariche genera un campo elettrico attraverso il materiale, e questo conduce ad una differenza di potenziale tra i due lati, nota come tensione di Hall (V_H). Tra i due lati non c'è passaggio di corrente, vale a dire che la forza elettrica bilancia la forza di Hall. Poiché la forza elettrica è dovuta ad un campo elettrico ε , allora essa sarà $e\varepsilon$; quindi l'intensità del campo elettrico è:

$$\varepsilon = \frac{IB}{enA} \quad (\text{A.17})$$

Con I la corrente applicata, n la densità di elettroni, A sezione del materiale ed "e" la carica elementare. Quindi la tensione di Hall V_H è data dall'intensità del campo elettrico per la larghezza del campione w , e dopo alcuni passaggi si viene ad ottenere la seguente equazione:

$$V_H = \frac{IB}{en_s} \quad (\text{A.18})$$

dove n_s è la densità superficiale degli elettroni.

La misura di V_H consiste in una serie di misure a corrente I costante e campo magnetico B costante applicato perpendicolarmente al piano del campione. Per minimizzare l'errore dovuto al fatto che la corrente non può fluire perpendicolarmente alla linea che congiunge i contatti tra cui è misurata la V_H , si effettuano una serie di misure invertendo il campo magnetico ($\pm B$) e a campo nullo ($B=0$). Il segno di questa tensione di Hall indica quale sia il drogaggio del materiale, se $V_H > 0$ è di tipo p se $V_H < 0$ è di tipo n. Una volta calcolata V_H dall'equazione A.18 si può ricavare n_s , cioè la densità superficiale dei portatori di carica maggioritari.

La mobilità di Hall si ottiene dal rapporto tra i valori medi del coefficiente di Hall di strato e la resistenza di strato:

$$\mu_H = \frac{R_{HS}}{R_S} = \frac{R_H}{\rho} \tag{A.19}$$

Bibliografia

- Brotzmann. (2008, February). Intrinsic and extrinsic diffusion of phosphorus, arsenic, and antimony in germanium. *AIP Journal of Applied Physics*.
- Bruschi, P. (s.d.). Appunti del corso componenti e circuiti elettronici.
- Davide, P. (2005). Sintesi e caratterizzazione di film elettrodi per sviluppo di ossigeno.
- Diligenti, F. (s.d.). Appunti di strumentazione e misure per microelettronica. Pisa.
- Eberth J., J. S. (2008). From Ge(Li) detectors to gamma-ray tracking arrays –. *Progress in Particle and Nuclear Physics*, p. 287.
- Kamitsos. (1994). Reply to “Comment on ‘Infrared-reflectance spectra of heat-treated, sol-gel-derived silica’ ”. *PHYSICAL REVIEW*.
- Luo, Y.-R. (2007). *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. Francis and Taylor group.
- Mirabella, D. S. (2013). Mechanisms of boron diffusion in silicon and germanium. *AIP Applied Physics Letters*.
- Phostuma. (2007, May). Emitter Formation and Contact realization by Diffusion for Germanium Photovoltaic Devices. *IEEE Transaction on Electron devices*.
- Plinio, I. (2002, May 2). Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films. *Journal of non-crystalline solids*.
- Riihimaki. (2007, June). Vacancy-impurity complexes and diffusion of Ga and n in intrinsic and p-doped germanium. *AIP Applied Physics Letters*.
- Rivillon Sandrine, Y. J. (2005, December 12). Hydrogen passivation of germanium (100) surface using wet chemical preparation. *AIP Applied Physics Letters*.
- Rolli, R. (1996). Spettrometria di massa a ioni secondari (SIMS)., (p. 17-34). Pavia.
- Schwartz. (1967). Chemical Etching of Germanium in the system HF-H₂O₂-H₂O. *J. Electrochem. Soc.*.
- Sharp, W. J.-M. (2013, September 4). A novel technique for degenerate p-type doping of germanium. *Solid-State Electronics*.
- Shiyu Sun, Y. S.-I. (2006). Surface termination and roughness of Ge(100) cleaned by HF and HCL solutions. *AIP*, 20-22.
- SZE, S. M. (1985). *Dispositivi a semiconduttore*. Hoepli.
- Vittone. (2004, September 16). Microscopio a scansione elettronica.
- Wilson, W. M. (1984). Rapid isothermal annealing of As-, P-, and B-implanted silicon. *AIP Applied Physics Letters*.

Siti web

http:// www.chimica-cannizzaro.it (ultimo accesso 15/11/2014)

http:// www.materia.fisica.unipd.it/sims (ultimo accesso 20/12/2014)

http:// www.piketech.com (ultimo accesso 1/03/2015)

http:// www.spettrometria.it/unitus (ultimo accesso 22/11/2014)

http:// www.treccani.it/germanio (ultimo accesso 12/01/2015)

http:// www.it.wikibooks.org/semiconduttori (ultimo accesso 2/02/2015)

http:// www.filmtronics.it (ultimo accesso 5/02/2015)