



# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Conducibilità in film sottili di niobato di litio

Relatore

Dr. Marco Bazzan

Laureando

Giovanni De Nardus

Anno Accademico 2019/2020

# Chapter 1

## Introduzione

L'interesse nello studiare le proprietà elettriche di eterostrutture semiconduttore-isolante-semiconduttore (SIS, Fig.1.1) deriva dalle opportunità che esse concedono nelle possibili applicazioni: unità di memoria, attuatori piezoelettrici, dispositivi ibridi optoelettronici, etc.

La scelta del niobato di litio (LN) come materiale isolante considerato in questo lavoro è motivata dalle sue proprietà promettenti in ambito applicativo quali la ferroelettricità, l'effetto Pockels, la piezoelettricità e la fotoelasticità, che fanno del LN uno dei materiali più usati per la realizzazione di circuiti ottici integrati e dispositivi acusto-ottici [1, 2, 5].

Per qualsiasi applicazione pratica, è fondamentale comprendere i meccanismi fondamentali che regolano i processi di trasporto di corrente elettrica conseguente all'applicazione di un potenziale. In seguito ad un'analisi teorica generale di questi sistemi, dove prendiamo in considerazione i diagrammi energetici e articoliamo la loro connessione coi possibili meccanismi di trasporto di carica all'interno dei sistemi considerati, ci focalizziamo su alcuni casi specifici di interesse applicativo che prevedono l'utilizzo del niobato di litio drogato con ferro Fe:LN come isolante e come semiconduttori p-Gan, n-Gan e PEDOT. L'obiettivo è individuare i meccanismi dominanti di trasporto di carica che definiscono la funzione caratteristica  $J(V)$  e modellizzare il sistema per un'opportuna interpretazione dei dati, al variare di parametri sperimentali quali l'illuminazione, il voltaggio applicato e la densità di trappole all'interno dell'isolante.

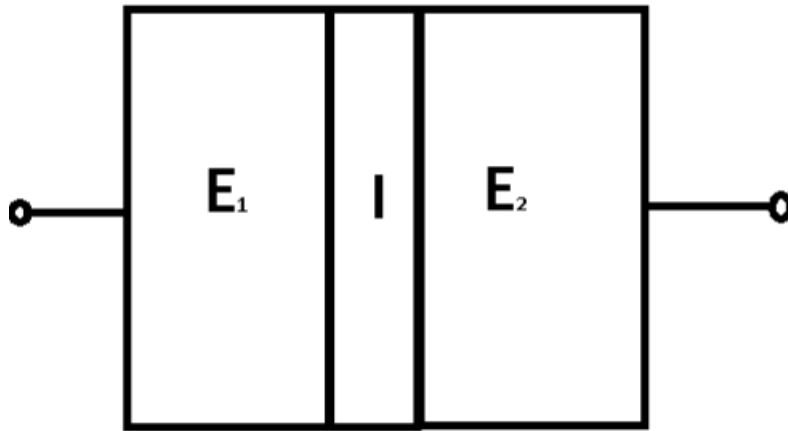


Figure 1.1: Schema del sistema

## Chapter 2

# Materiali

### 2.1 Il niobato di litio

Nei sistemi considerati, lo strato isolante è composto da LN monocristallino. A temperatura ambiente il LN è ferroelettrico, con una temperatura di Curie piuttosto elevata  $T_C = 1150^\circ C$ , il che lo rende particolarmente stabile e adatto a numerose applicazioni tecnologiche. Il reticolo cristallino del LN può essere descritto tramite una cella esagonale ( $a_H = 5.1483 \text{ \AA}$ ,  $c_H = 13.8631 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2.693$ ), all'interno della quale gli atomi di ossigeno si trovano in sei piani paralleli ed equidistanti, dove sono disposti in triangoli ruotati tra loro di circa  $180^\circ$ . Per  $T > T_C$  si parla di fase paraelettrica: gli ioni Li si trovano al centro del triangolo, mentre gli ioni Nb si trovano al centro di un ottaedro formato da due triangoli; se invece  $T < T_C$  si parla di fase ferroelettrica: gli ioni si spostano leggermente da questa posizione dando luogo a polarizzazione spontanea diversa da zero all'interno del materiale (Fig.2.1).

L'asimmetria del reticolo rende LN un materiale polare, dotato di due possibili direzioni di polarizzazione spontanea. Le due superfici polari Z del LN, indicate con LN+ e LN-, sono caratterizzate da una densità di carica di segno opposto che modifica localmente l'affinità elettronica  $\chi_i$ , che è quindi diversa nei due casi, così come la funzione lavoro  $\psi_i$ . LN generalmente è prodotto nella sua forma congruente, ossia con una carenza di litio rispetto alla stechiometria ideale  $\text{LiNbO}_3$ . Per cristalli non stechiometrici l'elevata concentrazione di difetti associati al sottoreticolo cationico gioca un ruolo importante nel determinare le proprietà elettriche del materiale. In particolare, i difetti associati alla carenza di Li del materiale congruente sono dei difetti sostituzionali di antisito in cui un atomo Nb sostituisce un atomo Li, indicati come  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , la cui concentrazione è stimata a  $19 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Nel materiale sono presenti anche vacanze di litio  $V_{\text{Li}}$  per garantire la compensazione dell'eccesso di carica associato ai difetti  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . Oltre a questi difetti di punto intrinseci, nel LN è praticamente sempre presente un certo numero di impurezze. Tra esse la più importante dal punto di vista elettrico è lo ione Fe che si sostituisce al Li. Questo ione può esistere all'interno



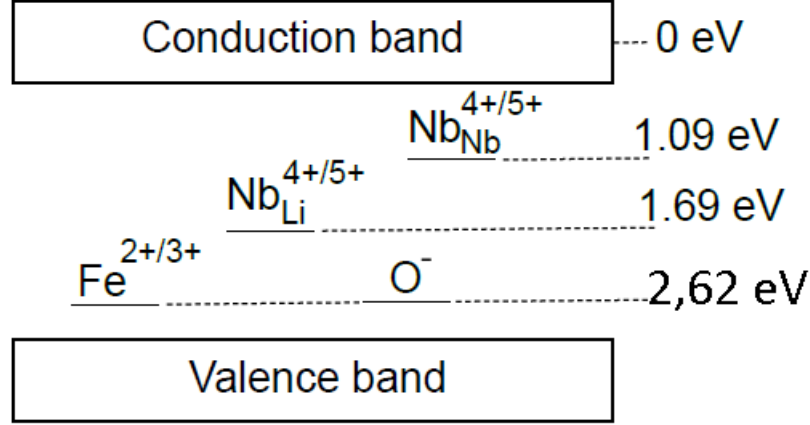


Figure 2.2: Schema energetico dei polaroni presenti nella banda proibita di Fe:LN

all'interno del band gap denominata polarone. La sua diffusione all'interno del volume dell'isolante avviene per hopping termicamente assistito verso siti adiacenti del reticolo. Tre tipi di polaroni elettronici sono riconosciuti in Fe:LN: il polarone libero che si forma in siti regolari  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}$ , il polarone superficiale che si forma in difetti di antisito  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$  e il polarone profondo che si forma in corrispondenza dei ferri  $\text{Fe}^{3+}$ , rispettivamente ad un'energia sotto la banda di conduzione di 1,09 eV, 1,69 eV e 2,62 eV (Fig. 2.2)[3, 4, 6]. Se il sistema non è sottoposto ad illuminazione, all'equilibrio, gli elettroni popolano il livello di difetti ad energia più bassa, ossia quello dei ferri, con una probabilità di hopping trascurabile, per cui la conducibilità è nulla. In seguito a fotoeccitazione alcuni elettroni vengono promossi nella banda di conduzione, perdono energia interagendo col reticolo e si rilocalizzano molto velocemente in polaroni liberi e superficiali. Tali polaroni compiono un percorso casuale via hopping (termicamente attivato), sotto l'azione di un campo elettrico applicato, saltando fra difetti adiacenti di antisito  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$  e siti regolari  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}$  fino a tornare in uno ione  $\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$ .

## 2.2 Elettrodi

Dovendo considerare dispositivi in cui è possibile studiare l'effetto della luce sulle proprietà di trasporto di carica dei film di Fe:LN, per questo studio sono stati scelti i semiconduttori p-GaN, n-GaN e PEDOT, caratterizzati da una buona trasparenza nel visibile oltre a specifiche proprietà elettriche e termiche rilevanti in ambito applicativo tra cui l'alta mobilità degli elettroni, l'alta tensione di rottura, il basso rumore elettronico e la possibilità di operare ad alta temperatura e potenza. Le funzioni lavoro di questi materiali sono riassunte in tabella 2.1[13, 11, 12].

## Chapter 3

# Sistemi Semiconduttore- Isolante-Semiconduttore (SIS)

### 3.1 Schema del sistema

Il sistema in esame è costituito da un'eterostruttura semiconduttore-isolante-semiconduttore (SIS) in cui i materiali si considerano di qualità cristallina sufficientemente elevata da poterli considerare privi di bordi di grano e altri difetti estesi. Lo spessore della zona isolante si considera uguale a 100 nm.

La conduzione in un sistema SIS è determinata dal passaggio di elettroni attraverso le interfacce semiconduttore-isolante e dalla loro mobilità all'interno del bulk isolante. Nel caso di Fe:LN in condizioni standard e illuminato con luce nel visibile il contributo alla corrente dato dalle buche può essere trascurato perchè per la loro generazione necessitano illuminazione UV; gli elettroni invece sono più facilmente attivabili a partire dai ferri presenti in Fe:LN attraverso l'utilizzo di luce verde, dato che a questa lunghezza d'onda si ha il massimo assorbimento dovuto agli ioni Fe.

Come accennato in precedenza, nel bulk del materiale la conduzione avviene essenzialmente per hopping polaronico. Tuttavia alle regioni di interfaccia con i due elettrodi la situazione è diversa e richiede una modellizzazione. Il sistema può essere pensato come una serie di tre impedenze  $Z_1$ ,  $Z_2$  e  $Z_3$  (una per ogni zona di interazione presente nel sistema), che ci proponiamo di definire in relazione ai meccanismi di trasporto di carica dominanti e al variare di parametri sperimentali quali il voltaggio applicato, l'illuminazione e la concentrazione delle trappole (Fig.3.1). In particolare  $Z_1$  e  $Z_3$  regolano il passaggio degli elettroni attraverso le interfacce e per la loro definizione è necessario discutere un modello a bande sulle possibili tipologie di contatto semiconduttore-isolante[9].

Considerando il diagramma energetico del sistema, l'azione dell'isolante è di



Figure 3.1: Modello del sistema costituito da tre impedenze in serie

$\phi$ (eV)	PEDOT	p-Gan	n-Gan
Fe:LN+	2.7	5.2	1.9
Fe:LN-	4.3	6.8	3.5

Table 3.1: Altezza barriera di potenziale all'interfacce tra elettrodi e isolanti considerati

erigere tra i due elettrodi una barriera di potenziale che si estende dal livello di Fermi dell'elettrodo all'inizio della banda di conduzione dell'isolante. I principi fisici che determinano l'altezza della barriera  $\phi$  e la forma dell'inizio della banda di conduzione dell'isolante in condizioni di equilibrio termodinamico sono: i) continuità attraverso l'interfaccia del livello di Fermi e del livello di vuoto tra elettrodo e isolante; ii) la differenza di energia tra il livello del vuoto dell'isolante e quello di Fermi distante dall'interfaccia deve essere uguale alla funzione lavoro dell'isolante  $\psi_i$ . Dalla prima condizione si può ricavare l'altezza della barriera presente presso l'interfaccia elettrodo-isolante, che è data da (in assenza di stati di superficie):

$$\phi = \psi_E - \chi_i \quad (3.1)$$

dove  $\psi_E$  è la funzione lavoro dell'elettrodo e  $\chi_i$  l'affinità elettronica dell'isolante.

Dalla relazione tra le funzioni lavoro dell'elettrodo e dell'isolante,  $\psi_E$  e  $\psi_i$ , si distinguono tre tipi di contatto. Quando la condizione  $\psi_E \lesssim \psi_i$  è verificata il contatto si dice ohmico (Fig.3.2): per soddisfare i requisiti di equilibrio termodinamico del sistema, gli elettroni vengono iniettati dall'elettrodo nella banda di conduzione dell'isolante, andando a creare una regione di carica spaziale da cui un campo indotto nell'isolante. La regione di carica spaziale si estende all'interno dell'isolante per una distanza  $\lambda$  dando luogo alla cosiddetta regione di accumulazione che funge da riserva di elettroni disponibili all'interno dell'isolante. Il passaggio di elettroni si realizza con un processo spontaneo ed avviene senza la necessità di applicare un potenziale esterno. Per questo motivo possiamo considerare  $Z_1$  e  $Z_3$  nulle e constatare che i contatti ohmici favoriscano la conduzione del sistema, limitata esclusivamente dalle proprietà del volume dell'isolante, ossia da  $Z_2$ .

Si parla di contatto bloccante quando  $\psi_E \gtrsim \psi_i$  e in questo caso gli elettroni dall'isolante passano nel metallo per realizzare le condizioni di equilibrio termico



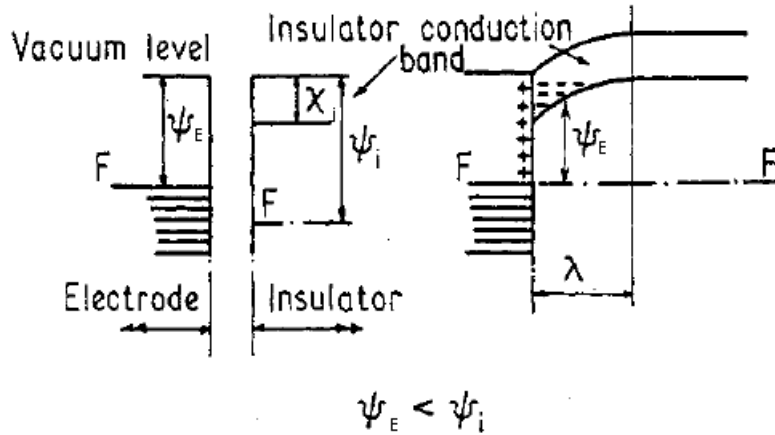


Figure 3.2: Diagramma energetico di un contatto ohmico

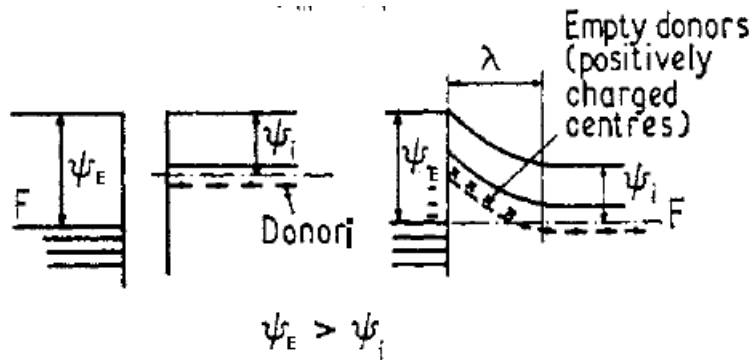


Figure 3.3: Diagramma energetico di un contatto bloccante

(Fig.3.3). La regione di carica spaziale che si viene a creare nell'isolante è di carica positiva e viene chiamata regione di svuotamento; in corrispondenza un numero uguale di cariche negative si distribuiscono nell'elettrodo. L'interazione elettrostatica tra le due regioni di carica opposta dà vita ad un campo locale presso l'interfaccia. Ne consegue che l'inizio della banda di conduzione si piega verso energie minori finchè il livello di Fermi nel volume dell'isolante si trova sotto il livello del vuoto di un valore  $\psi_i$ .

Nel caso di isolanti intrinseci come LN la densità di elettroni nella banda di conduzione non è sufficiente per soddisfare la condizione suddetta. Ciò significa che la banda di conduzione piega impercettibilmente e il contatto è sostanzialmente neutro. Non si viene quindi a creare una regione di carica spaziale e la banda di conduzione non piega (Fig. 3.4).

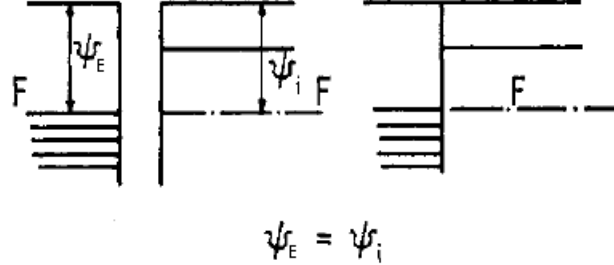


Figure 3.4: Diagramma energetico di un contatto neutro

I contatti bloccanti e neutri non garantiscono un passaggio spontaneo degli elettroni attraverso l'interfaccia. In particolare  $Z_1$  e  $Z_3$  risultano diverse da zero e sono determinate dai meccanismi che si verificano nella zona presso le interfacce elettrodo-isolante. Tra questi l'effetto Schottky, attivato dall'azione di un potenziale esterno, consiste in una dipendenza esponenziale della corrente che attraversa la giunzione rispetto al campo applicato. Questo effetto è dovuto all'abbassamento della barriera di potenziale presso l'interfaccia semiconduttore-isolante per effetto del campo applicato. Inoltre, essendo coinvolti nell'effetto solo gli elettroni che occupano gli stati nella coda della distribuzione di Fermi-Dirac dell'elettrodo, l'effetto Schottky dipende fortemente dalla temperatura del sistema. Tuttavia per le temperature e i valori delle barriere considerate in questo studio (Tabella 3.1) ci aspettiamo che il contributo alla corrente dovuto all'effetto Schottky sia trascurabile.

Trascureremo anche la possibilità di un tunnelling diretto degli elettroni da un elettrodo all'altro perchè rilevante per spessori  $d$  dello strato isolante molto più piccoli rispetto al nostro considerato (100 nm).

Un processo che invece appare ragionevole per motivare il passaggio di carica tra isolante ed elettrodi è il tunnelling di elettroni dalla banda di conduzione del semiconduttore agli stati trappola  $Fe^{3+}$  del Fe:LN. Questo processo, a differenza dell'effetto Schottky, coinvolge elettroni che si trovano a livelli molto popolati e quindi può essere rilevante.

## 3.2 Modellizzazione teorica

Per quanto visto sopra, quando tra elettrodi e isolante si formano contatti di tipo bloccante o neutro, i processi dominanti da prendere in considerazione sono due: (i) il tunnelling diretto di cariche tra gli elettrodi e gli stati localizzati sulle trappole costituite da ioni  $Fe^{3+}$  incorporati nel reticolo; (ii) l'hopping assistito termicamente di cariche polaroniche attraverso il reticolo, iniziato da un processo di fotogenerazione della carica che risulta nella formazione quasi istantanea di un polarone il quale, migrando attraverso il reticolo sotto l'effetto del campo elettrico, contribuisce alla corrente.

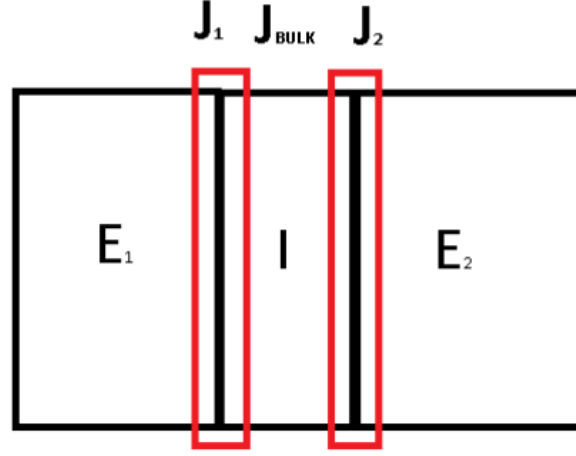


Figure 3.5: Schema del sistema con evidenziate le tre zone di interazione associate alle impedenze  $Z_1$ ,  $Z_2$  e  $Z_3$

Poiché il processo di tunnelling è efficace solamente in prossimità degli elettrodi, ha senso considerare il nostro sistema diviso in tre “zone” (Fig.3.5). Nelle zone 1 e 3 i processi di trasporto sono costituiti dal tunnelling e dall’hopping, mentre nella zona 2 solamente i processi di hopping sono importanti. Lo spessore delle zone 1 e 3 è scelto arbitrariamente a 5 nm, perché a questa distanza il contributo di tunnelling, calcolato come descritto nei paragrafi successivi si è praticamente esaurito.

Per determinare la corrente che fluisce attraverso il sistema, si considereranno le tre zone come tre impedenze in serie, caratterizzate da una caduta di potenziale ai capi che determina una corrente attraverso ciascuna regione. Tramite un calcolo descritto nel seguito si determinerà la caduta di potenziale ai capi della regione di bulk che determinerà il contributo di hopping polaronico. Quindi, tramite una simulazione Monte-Carlo del processo di hopping polaronico, si otterrà una stima della corrente di hopping in funzione del campo applicato. Questi due risultati insieme consentiranno quindi di ricostruire la curva J-V attesa per la nostra struttura.

Poiché il numero di elettroni presenti in banda di conduzione nell’isolante è trascurabile, la variazione di energia potenziale attraverso la struttura SIS può essere approssimata da una funzione lineare a tratti  $E_c(x; V1, V2, V3, V4)$  che descrive il fondo della banda di conduzione dell’isolante.  $V1, V2, V3$  e  $V4$  sono le energie del fondo della banda di conduzione nei punti  $x_{M1}$ ,  $x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_{M2}$  misurate rispetto al livello di Fermi dell’elettrodo 1 considerato come potenziale di riferimento (Fig.3.7). Da ovvie considerazioni si ha che:

$$qV1 = \psi_{E_1} - \chi_i$$

e

$$qV_4 = \psi_{E_2} - \chi_i + qV$$

dove  $\psi_{E_1}$ ,  $\psi_{E_2}$  sono le funzioni lavoro degli elettrodi 1 e 2,  $q = -e$  è la carica elettronica e  $V$  è il potenziale ai capi del sistema. Gli unici punti da calcolare sono pertanto  $V_1$  e  $V_2$ , risultato ottenuto nella sezione 3.2.4.

### 3.2.1 Corrente di hopping

Abbiamo visto che a secondo del tipo di contatto che si forma tra elettrodo e isolante, l'iniezione degli elettroni può verificarsi direttamente nelle trappole (via tunneling), in caso di contatti neutri e bloccanti, o nella banda di conduzione, in caso di contatto ohmico. Tuttavia anche in quest'ultimo caso gli elettroni perdono energia interagendo col reticolo e condensano in stati autolocalizzati ad energie comprese nel band gap. La conduzione lungo la banda di conduzione risulta quindi trascurabile. Ciò significa che  $Z_2$  è determinata principalmente da un processo che vede gli elettroni, sotto forma di polaroni, saltare da un difetto ad un altro adiacente via hopping termicamente attivato, dando vita alla corrente all'interno del bulk. A temperatura ambiente e senza illuminazione, le cariche portatrici sono tutte intrappolate nei ferri  $\text{Fe}_{\text{Li}}^{2+/3+}$  con una frequenza di hopping data dal modello di Marcus-Holstein [7] trascurabile, per cui la conducibilità è nulla. In seguito a fotoeccitazione gli elettroni si rilocalizzano molto velocemente in polaroni liberi e superficiali e iniziano un moto di hopping sotto l'influenza del campo elettrico fino alla loro cattura da parte di un'impurità di ferro.

La corrente di hopping si può definire tramite l'espressione [4]:

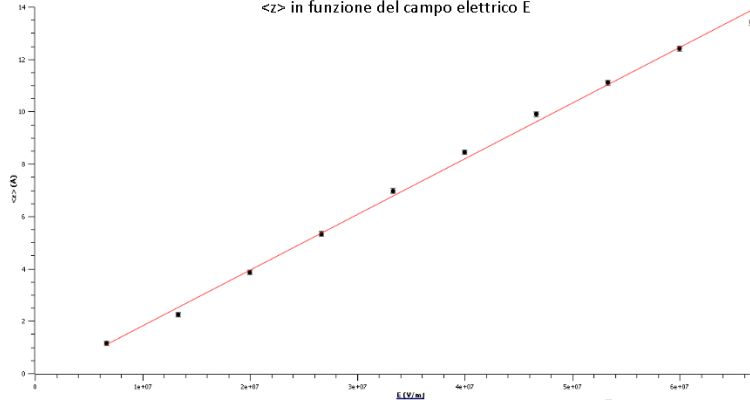
$$J_{hop} = qN_d \frac{\Lambda}{\tau_G} \frac{V}{d} \quad (3.2)$$

dove  $\Lambda$  è il coefficiente di drift, utilizzato per quantificare il rapporto fra la distanza media percorsa da un polarone tra la sua generazione e il suo intrappolamento e un campo elettrico applicato  $E = V/d$ . Questo parametro dipende dalla concentrazione di trappole profonde presenti nel campione e può essere determinato con l'aiuto di simulazioni Monte-Carlo.

Il parametro  $\tau_G$  è il tempo caratteristico di fotogenerazione, cioè il tempo medio che intercorre fra due fenomeni di fotoeccitazione ed è pari a:

$$\tau_G = \left[ \frac{I}{h\nu} s\varphi \right]^{-1} \quad (3.3)$$

dove  $I/h\nu$  è il flusso di fotoni per unità di superficie (in particolare  $h\nu$  è energia del fotone nel verde),  $s = 4 \times 10^{-22} \text{m}^2$  è la sezione d'urto di assorbimento dei centri donori  $\text{Fe}^{2+}$  per fotoni con lunghezza d'onda di 532nm, come quelli considerati nel presente studio. Infine,  $\varphi = 0.1$  è la probabilità di fotogenerazione, che descrive la frazione di fotoni assorbiti che effettivamente risultano nella produzione di un polarone mobile.

Figure 3.6:  $\langle z \rangle$  in funzione del campo elettrico applicato.

Abbiamo detto che i polaroni fotogenerati vengono anche ricatturati dalle trappole. Si può definire un tempo di ricombinazione  $\tau_R$  che rappresenta l'intervallo di tempo medio fra due processi di cattura di un polarone da parte di una trappola. Il tempo di ricombinazione si può esprimere con

$$\tau_R = (\gamma n)^{-1}$$

dove  $n$  è la densità dei polaroni fotogenerati e  $\gamma$  è un coefficiente che si può determinare dalla teoria di diffusione dei polaroni. All'equilibrio si può assumere  $\tau_R = \tau_G$ .

Per valutare il contributo della corrente di hopping sono state effettuate delle simulazioni Monte-Carlo, basate sul modello hopping di Marcus-Holstein. Il codice utilizzato, descritto in dettaglio in [4] genera una configurazione casuale di difetti (niobi di antisito e trappole profonde) in una cella  $80 \times 80 \times 80$  della struttura del LN, con condizioni periodiche ai bordi. Viene considerato il percorso di un polarone per volta, casualmente generato in un sito  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}$ , fino alla cattura da parte di un ferro, in questo modo trascurando l'interazione tra singoli polaroni. Il codice, oltre a riportare la posizione finale del polarone nel reticolo, restituisce il tempo trascorso in ogni sito del reticolo e il tipo di salti effettuati dal polarone, secondo l'algoritmo di Gillespie [8]. Le simulazioni sono state effettuate per campi elettrici da  $0,667 \cdot 10^7 \text{ V/m}$  a  $6,667 \cdot 10^7 \text{ V/m}$  con passi di  $0,667 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ , valutando la statistica di 50000 polaroni per computare la distanza media  $\langle z \rangle$  percorsa dai polaroni lungo la direzione del campo elettrico applicato. Dal grafico 3.6 abbiamo ricavato il coefficiente di drift  $A$  effettuando un fit lineare poichè sussiste la relazione  $A = \frac{\langle z \rangle}{E}$ . Una volta trovato il valore  $A \simeq 2,13 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}$  è possibile stimare il contributo del processo di hopping alla corrente con l'eq. 3.2.

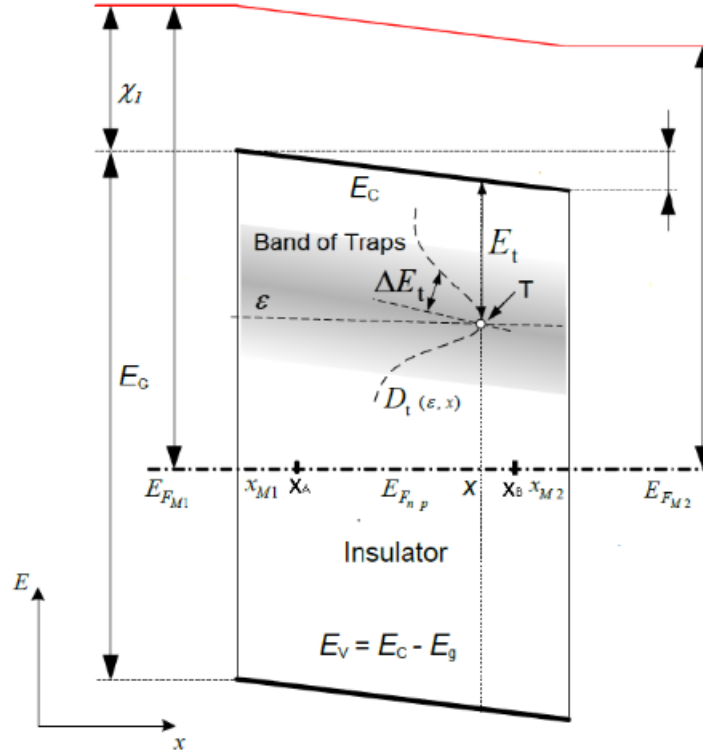


Figure 3.7: Diagramma energetico di un sistema SIS all'equilibrio termico, con elettrodi di materiale differente.

### 3.2.2 Corrente di tunnelling

La corrente di tunnelling è determinata principalmente da tre aspetti: (i) l'altezza della barriera che la carica deve oltrepassare; (ii) lo spessore della barriera stessa e (iii) la probabilità di occupazione dei siti di partenza e di destinazione [10].

La probabilità di attraversare una barriera di potenziale di forma trapezoidale (Fig.3.7) di spessore  $x$  e altezza  $E_c(x)$  variabile per un elettrone con energia  $\varepsilon'$  diretto perpendicolarmente alla barriera si può ottenere in approssimazione WKB come:

$$\Gamma(x, \varepsilon') = \exp \left[ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_{M1}}^x dx' \sqrt{2m_e^* (E_c(x') - \varepsilon')} \right]$$

dove  $m_e^* = 0,4m_e$  è la massa efficace di tunneling dell'elettrone ( $m_e$  è la massa dell'elettrone).

Poiché gli elettroni nel metallo viaggiano in tutte le direzioni, il coefficiente di trasmissione effettivo si ottiene integrando su tutte le energie comprese fra 0 ed  $\varepsilon$ , dove  $\varepsilon$  è l'energia dell'elettrone. In pratica l'integrale viene eseguito

numericamente troncando l'estremo inferiore a  $\varepsilon - \Delta$  dove  $\Delta = 2eV$  poiché al di sotto di questa energia non si ha un contributo significativo all'integrale. Il coefficiente di trasmissione efficace è quindi dato da:

$$\Pi(x, \varepsilon) = \frac{1}{k^2 T^2} \int_{\varepsilon - \Delta}^{\varepsilon} (\varepsilon - \varepsilon') \Gamma(x, \varepsilon') d\varepsilon'$$

dove  $T$  è la temperatura e  $k$  è la costante di Boltzmann.

A partire dal coefficiente di trasmissione si può ottenere il tempo di tunnelling, corrispondente al tempo medio fra due eventi di tunnelling:

$$\tau_{tun}(x, \varepsilon) = \frac{q}{A^* T^2 \sigma \Pi(x, \varepsilon)}$$

dove  $A^* = 4\pi q m_e k^2 / h$  è la costante di Richardson e  $\sigma$  è la sezione d'urto di cattura per le trappole considerate, qui assunta pari a  $5 \times 10^{-20} \text{m}^2$ .

### 3.2.3 Probabilità di occupazione

Consideriamo, all'interno della regione 1 una trappola posizionata in  $x$  (Fig. 3.7). Consideriamo che nel caso di Fe:LiNbO<sub>3</sub>, trappole e donori sono costituiti da Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup> rispettivamente, e che una trappola piena sia a tutti gli effetti un donore. Per semplicità consideriamo che tutte le trappole si trovino a una energia  $\varepsilon_t(x) = E_c(x) - E_t$  all'interno del band gap. La probabilità di salto metallo - trappola per unità di tempo è data da [10]:

$$T_{E_1 \rightarrow t}(x) = \frac{f_{E_1}(\varepsilon_t) [1 - f_t(x)]}{\tau_1(x)}$$

dove  $\tau_1 = \tau_{tun}$  nella regione 1. Reciprocamente, il rateo inverso da trappole a metallo è dato da:

$$T_{t \rightarrow E_1}(x) = \frac{f_t(x) [1 - f_{E_1}(\varepsilon_t)]}{\tau_1(x)}$$

dove  $f_{E_1}(\varepsilon_t)$  è la probabilità che nell'elettrodo E1 lo stato elettronico con energia  $\varepsilon_t(x)$  sia occupato e  $[1 - f_t(x)]$  è la probabilità che la trappola in posizione  $x$  sia libera. Analogo significato per i termini in  $T_{t \rightarrow E_1}(x)$ . La funzione  $f_{E_1}(\varepsilon_t)$  è data dalla funzione di Fermi per il metallo 1, con il livello di Fermi fissato a zero come riferimento:  $f_{E_1} = [1 + \exp(\varepsilon/kT)]^{-1}$ . La funzione  $f_t(x)$ , per ora incognita, descrive la probabilità che le trappole siano occupate.

In aggiunta a questi processi, consideriamo altri due processi responsabili per il termine di corrente di drift, cioè fotoeccitazione e intrappolamento. La probabilità di transizione per unità di tempo del primo termine è data da:

$$T_G = \frac{f_t(x)}{\tau_G}$$

e quella per la ricombinazione è data da:

$$T_R = \frac{1 - f_t(x)}{\tau_R}$$

A questo punto la probabilità di occupazione  $f_t(x)$  può venire ricavata richiedendo che all'equilibrio, per ogni trappola, il rateo di processi "in entrata" sia bilanciato da quelli in "uscita". Nel nostro caso i processi possibili sono quattro: (i) da metallo 1 a trappola; (ii) da trappola a metallo 1; (iii) fotoeccitazione della trappola e (iv) cattura di un polarone. Imponendo una equazione di bilancio  $T_{E_1 \rightarrow t} + T_R - T_{t \rightarrow E_1} - T_G = 0$  e sostituendo si trova:

$$f_t(x) = \tau(x) \left[ \frac{f_{E_1}(x)}{\tau_1(x)} + \frac{1}{\tau_R} \right]$$

con:

$$\tau(x) = \left[ \frac{1}{\tau_1(x)} + \frac{1}{\tau_G} + \frac{1}{\tau_R} \right]^{-1}$$

Come si vede, per  $\tau_1(x) \ll \tau_G, \tau_R$ , si ha  $\tau(x) \sim \tau_1(x)$  e  $f_t(x) \sim f_{M1}(x)$ . Quindi, quando il tunnelling è forte, in prossimità dell'interfaccia, la probabilità di occupazione degli stati trappola si conforma alla probabilità di occupazione degli stati elettronici dell'elettrodo.

Nell'interfaccia 2 valgono analoghi ragionamenti sostituendo l'elettrodo 2 all'elettrodo 1. In questo caso la funzione di Fermi tiene anche conto del potenziale applicato ai capi del sistema:

$$f_{E_2} = \left[ 1 + \exp \left( \frac{\varepsilon + qV}{kT} \right) \right]^{-1}$$

Lontano dall'interfaccia, invece,  $\tau \approx \tau_G/2$  (assumendo all'equilibrio  $\tau_R = \tau_G$ ) e quindi  $f_t(x) \sim 1/2$ .

### 3.2.4 Campi di carica spaziale

Il campo elettrico associato alla presenza di una disomogeneità di carica si ottiene integrando l'equazione di Poisson (solo componente lungo  $x$ ):

$$E(x) = \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \int_{x_{M1}}^{x_A} [e(1 - f_t)N_d - e f_t N_d] dx = e \frac{N_d}{\varepsilon \varepsilon_0} \int_{x_{M1}}^{x_A} [1 - 2f_t] dx$$

dove  $N_d$  è la concentrazione di  $Fe^{2+}$ .

Come conseguenza, questo campo elettrico comporta la caduta di potenziale nelle zone 1 e 3 da cui calcoliamo  $V_1$  e  $V_2$ . Questo campo si somma e modifica quello esterno, e quindi la corrente che attraversa il sistema SIS. Inoltre si ha un leggero band-bending in prossimità degli elettrodi, con uno spessore della regione di svuotamento dell'ordine di qualche nanometro, nella zona in cui il tunnelling è forte.



## Chapter 4

# Risultati

Come spiegato nei paragrafi precedenti i calcoli effettuati si basano su un modello del sistema a tre impedenze in serie e sul fatto che la corrente che fluisce nelle tre zone di interazione individuate debbano essere uguali. Le funzioni caratteristiche  $J(V)$  calcolate presentano un andamento prevalentemente ohmico, tipico della conduzione di hopping nel bulk, con  $J$  dell'ordine di grandezza di  $10^{-4} A/m^2$ .<sup>1</sup> Per stabilire in quale misura i vari parametri del campione impattano su  $J(V)$  sono state studiate delle famiglie di curve variando un parametro sperimentale per ciascuna.

Aumentando il valore dell'illuminazione da 50 a 100  $mW/cm^2$  si favorisce il processo di fotogenerazione (vedi eq.3.3), attivando un maggior numero di polaroni che contribuiscono alla corrente. Nel grafico 4.1 si osserva un aumento della pendenza di  $J(V)$  col crescere dell'illuminazione da cui deduciamo che la resistenza totale associata al sistema diminuisce.

Per indagare l'effetto dell'affinità elettronica dell'isolante il cui valore dipende dal verso di polarizzazione si è valutata  $J(V)$  con Fe:LN+ e Fe:LN- separatamente (Fig. 4.2). Le curve quasi coincidono da cui si può stabilire come l'affinità elettronica dello strato isolante sia un fattore trascurabile. Andando a considerare diverse combinazioni di elettrodi si ottengono curve (Fig. 4.3) con lo stesso andamento ohmico traslate, tuttavia, verso valori della densità di corrente maggiori all'aumentare della differenza delle funzioni lavoro dei due elettrodi  $\psi_{E_1} - \psi_{E_2}$ . Questo perché modificare gli elettrodi in questo modello corrisponde semplicemente a un'alterazione del potenziale di contatto dei due semiconduttori, il che risulta in una traslazione rigida della caratteristica  $J(V)$ .

Si è visto in precedenza il ruolo fondamentale che ha il livello dei ferri nell'alimentare la conduzione del sistema: nello scambio di elettroni con gli elettrodi e nel processo di hopping polaronico. In Fig.4.4 si considera  $J(V)$  per diverse concentrazioni di drogaggio con ferro. Si intuisce che l'aumento della densità di corrente con l'aumentare di  $N_d$  non è lineare, impennandosi per  $N_d = 1,89 * 10^{20} cm^{-3}$ ; inoltre la curva associata alla concentrazione di

---

<sup>1</sup>nei calcoli si è usato il valore per la costante dielettrica  $\epsilon = 28$

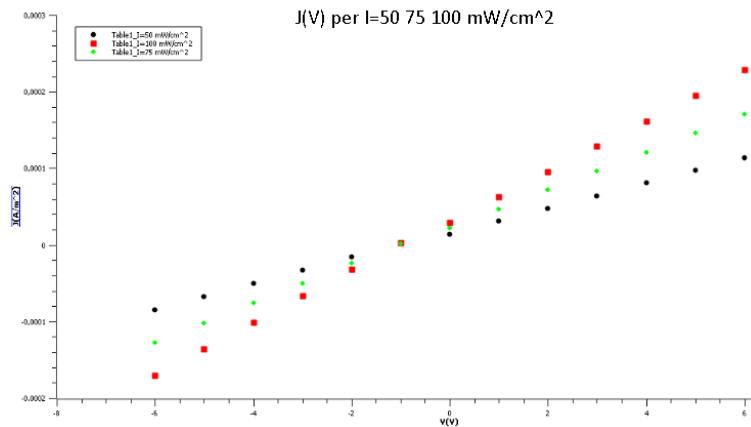


Figure 4.1:  $J(V)$  del sistema PEDOT/Fe:LN+/n-Gan sottoposto a diverse intensità di illuminazione.

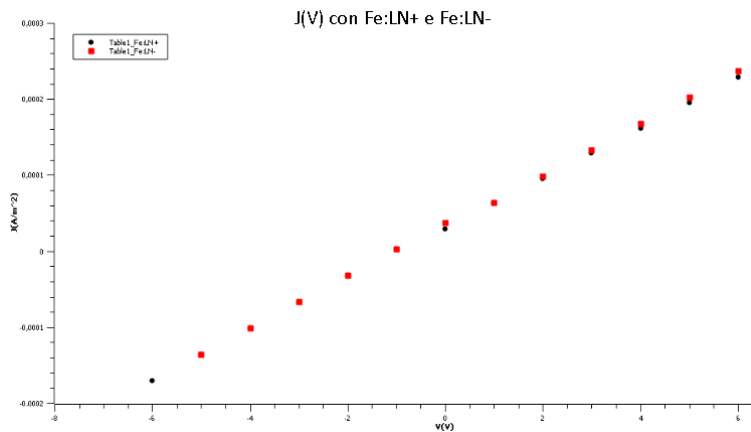


Figure 4.2:  $J(V)$  considerando Fe:LN con polarizzazione concorde (Fe:LN+) e discorde (Fe:LN-) alla corrente. Gli elettrodi sono PEDOT e n-Gan.

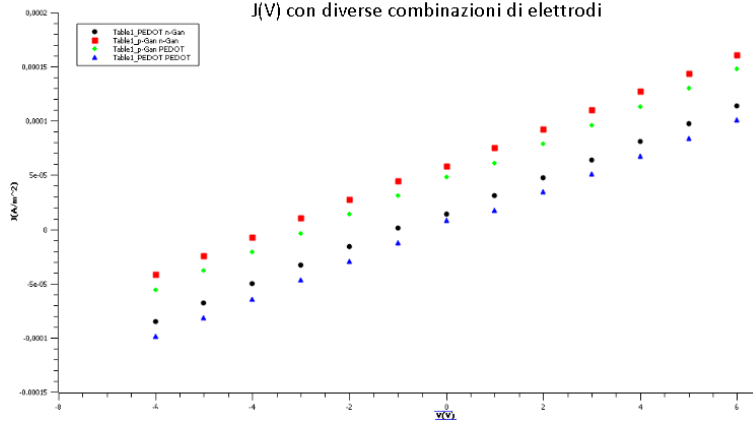


Figure 4.3:  $J(V)$  del sistema per diverse combinazioni di elettrodi e Fe:LN+ come film isolante

donori maggiore presenta un'anomalia per valori del potenziale prossimi allo zero, ossia una regione di transizione in cui la densità di corrente diminuisce all'aumentare del voltaggio applicato, mostrata in maggior dettaglio in Fig. 4.5. Evidentemente si tratta di un fenomeno per cui il livello di donori gioca un ruolo importante. È stata quindi indagata questa anomalia andando a calcolare diversi punti della regione al variare della temperatura (Fig.4.6). Il comportamento per diversi valori della temperatura è molto simile. Un'interpretazione ragionevole si basa sulla relazione tra il livello di Fermi del secondo elettrodo, che dipende dal potenziale applicato al sistema, e gli stati di trappola in prossimità dell'elettrodo (zona 3). Sappiamo che questa relazione regola lo svuotamento e il riempimento delle trappole (vedi sezione 3.2.3). Si osserva che per potenziali negativi, il livello di Fermi del secondo elettrodo si porta a energie maggiori. In questa circostanza, l'occupazione delle trappole in prossimità del secondo elettrodo viene sfavorita e si crea un campo di carica spaziale positivo che si oppone a quello esterno. Viceversa, per potenziali positivi, l'occupazione delle trappole in prossimità del secondo elettrodo aumenta e si crea un campo concorde che contribuisce a quello esterno. La regione di transizione fra queste due condizioni è quella evidenziata in Fig. 4.5.

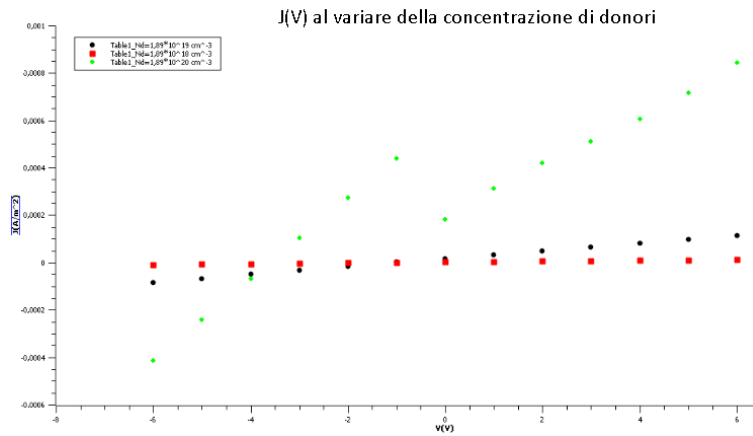


Figure 4.4:  $J(V)$  per diversi valori della concentrazione di donori del sistema PEDOT/Fe:LN+/n-Gan con illuminazione  $50mW/cm^2$

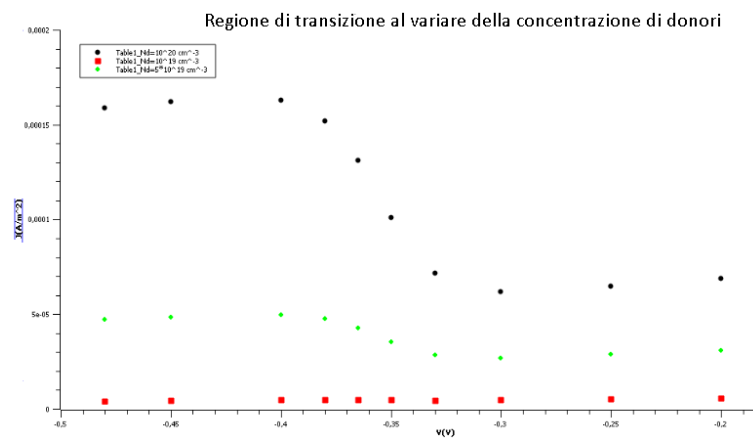


Figure 4.5: Particolare del grafico mostrato in Fig. 4.4.

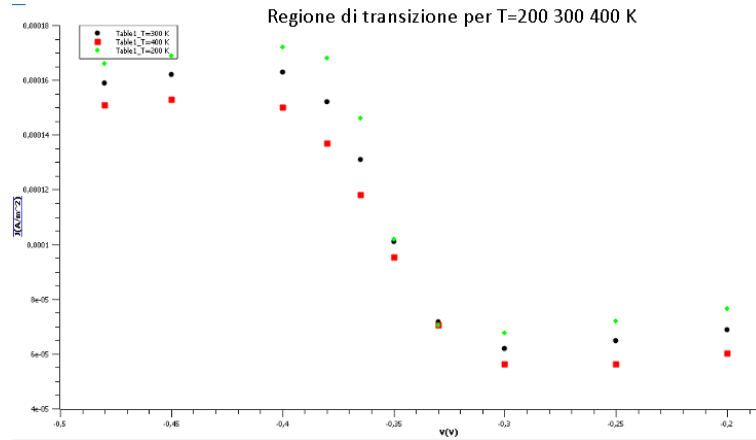


Figure 4.6: Analisi della regione di transizione a temperature diverse del sistema PEDOT/Fe:LN+/n-Gan con illuminazione  $50mW/cm^2$

## Chapter 5

# Conclusioni

Con l'obiettivo di proporre un modello che rendesse conto delle proprietà elettriche del niobato di litio drogato con atomi di ferro e dei semiconduttori selezionati, è stata effettuata un'analisi generale dei sistemi SIS, per arrivare infine alla stima della funzione caratteristica  $J(V)$  dei sistemi considerati.

I processi fisici che portano alla formazione dei contatti tra elettrodi ed isolante e la relazione tra le funzioni lavoro dei materiali in esame, oltre all'affinità elettronica dell'isolante, definiscono il diagramma energetico del sistema, caratterizzato da barriere di potenziale presso le interfacce e dal piegamento del fondo della banda di conduzione del film isolante. Si è quindi trattato di individuare i meccanismi di trasporto di carica dominanti ragionando sulle proprietà del sistema quali la distribuzione di Fermi-Dirac degli elettroni negli elettrodi, la probabilità di occupazione delle trappole, l'altezza delle barriere di potenziale, dalle quali si è stabilito che il processo dominante che favorisce il passaggio di elettroni dagli elettrodi all'isolante e viceversa sia dovuto al tunneling che vede coinvolti i ferri presenti in Fe:LN; inoltre la struttura di difetti del niobato di litio, da cui la forte interazione tra elettroni e il reticolo, indica l'hopping polaronico nel volume di Fe:LN come processo dominante.

Complessivamente la conduzione è quindi alimentata dai processi di tunnel tra trappole e elettrodi e dall'hopping polaronico .

Il computo della funzione caratteristica del sistema  $J(V)$  si basa su un modello costituito considerando tre regioni: due in prossimità degli elettrodi, dove il contributo di tunnelling è sostanziale nel determinare la probabilità di occupazione dei centri donori, e una di bulk dominata dal trasporto polaronico. A queste tre regioni si possono pensare associate tre impedenze in serie che comportano una caduta di potenziale ciascuna. In particolare, il contributo dell'hopping polaronico in funzione del campo elettrico applicato è stato stimato attraverso una simulazione Monte-Carlo, mentre la differenza di potenziale ai capi della regione bulk è stata determinata valutando la probabilità di occupazione delle trappole in prossimità degli elettrodi e il potenziale associato a tale disomogeneità di carica. I risultati ottenuti mostrano che per concentrazioni di donori non troppo elevate il sistema esibisce un comportamento ohmico per

tutte le combinazioni di elettrodi studiati. La funzione  $J(V)$  è stata studiata al variare di parametri sperimentali quali l'illuminazione, la concentrazione di trappole e per diverse combinazioni di materiali utilizzati. Tuttavia, per concentrazioni di trappole elevate, la curva sviluppa un'anomalia in prossimità della regione con potenziale applicato zero, che corrisponde a un fenomeno di svuotamento/riempimento degli stati trappola in prossimità dell'interfaccia indotto dal campo esterno.

# Bibliography

- [1] Maxim Sumets (2017) Charge transport in LiNbO<sub>3</sub>-based heterostructures Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials
- [2] Sanna, Simone, and Wolf Gero Schmidt. "Lithium niobate X-cut, Y-cut, and Z-cut surfaces from ab initio theory." Physical Review B 81, no. 21 (2010): 214116
- [3] Laurent Guilbert et al 2018 The elusive role of NbLi bound polaron energy in hopping charge transport in Fe: LiNbO<sub>3</sub> J. Phys.: Condens. Matter 30 125701
- [4] L. Vittadello et al 2018 A polaron approach to photorefractivity in Fe : LiNbO<sub>3</sub> J. Phys. Commun. 2 125003
- [5] Li, Wencan, Jiao Cui, Dahuai Zheng, Weiwei Wang, Shuolin Wang, Shaoqing Song, Hongde Liu, Yongfa Kong, and Jingjun Xu. "Fabrication and Characteristics of Heavily Fe-Doped LiNbO<sub>3</sub>/Si Heterojunction." Materials 12, no. 17 (2019): 2659.
- [6] Schirmer, O. F., M. Imlau, C. Merschjann, and B. Schoke. "Electron small polarons and bipolarons in LiNbO<sub>3</sub>." Journal of Physics: Condensed Matter 21, no. 12 (2009): 123201
- [7] Holstein T 1959 Studies of polaron motion Ann. Phys., NY 8 343–89
- [8] F. Jansson, Charge transport in disordered materials : simulations, theory, and numerical modeling of hopping transport and electron-hole recombination. PhD thesis, Abo Akademi University, 2011
- [9] J G Simmons 1971 Conduction in thin dielectric films J. Phys. D: Appl. Phys. 4 613
- [10] M. Mikolášek, L. Harmatha, J. Breza, F. Schwierz 2011 Trap-assisted tunnelling current in MIM structures Central European Journal of Physics
- [11] M. Grodzicki , P. Mazur and A. Ciszewski Changes of electronic properties of p-GaN(0001) surface after low-energy N<sup>+</sup> -ion bombardment Applied Surface Science 440 2018, Pages 547-552



- [12] M. J. Al-anber, A. M. Ali, Norri S. Al-Maliky and A. H. Al-Mowali theoretical dft study the optoelectronic properties of Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)
- [13] Ju, Y., Liu, L. & Lu, F. Research on photoelectric properties of n-GaN (0001) surface with point defects via first-principles. *Opt Quant Electron* 51, 211 (2019).