



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

SCUOLA POLITECNICA

Dipartimento di Energia, Ingegneria dell'Informazione e Modelli Matematici

Corso di Laurea in Ingegneria Elettronica

**Fabbricazione e caratterizzazione di
fotorivelatori UV *solar-blind*
in ossido di zinco**

Tesi di laurea di:

Antonino Pagano

Relatori:

Prof. Ing. Mauro Mosca

Prof. Ing. Giuseppe Lullo

Correlatore:

Ing. Fulvio Caruso

Anno Accademico 2012 - 2013

TRIENNALE



Sommario	1
1 Proprietà dell'ossido di zinco e cenni sui fotorivelatori UV	2
1.1 Proprietà chimico-fisiche e struttura cristallina	2
1.2 Proprietà elettro-ottiche e diagramma a bande	3
1.3 Classificazione dei fotorivelatori UV, parametri e proprietà	5
1.4 Fotorivelatori Metallo-Semiconduttore-Metallo	7
2 Crescita e caratterizzazione dei film di ossido di zinco	9
2.1 Deposizione dei film di ZnO tramite PLD	9
2.2 Analisi SEM dei film di ZnO	10
2.3 Misura dello spessore con metodo interferometrico	11
3 Progettazione e fabbricazione dei fotorivelatori UV <i>solar-blind</i>	13
3.1 Progetto elettrodi interdigitati	13
3.2 Processo fotolitografico	14
3.3 Deposizione del film metallico e <i>lift-off</i>	15
4 Sistema di misura per la caratterizzazione	19
4.1 Descrizione del sistema di misura	19
4.2 Descrizione degli strumenti	19
4.3 Descrizione del programma	22
5 Caratterizzazione dei fotorivelatori UV <i>solar-blind</i>	25
5.1 Misure delle resistenze di contatto	25
5.2 Caratteristiche I-V	26
5.3 Misure di <i>responsivity</i>	28
Conclusioni	32
Appendice	33
Bibliografia	38

Sommario

Nel corso degli ultimi anni è stato dato un forte impulso alla ricerca di nuovi materiali che potessero competere con il silicio in applicazioni elettroniche e optoelettroniche in termini di profitto, delle funzionalità o di economicità di realizzazione. Tra questi, l'ossido di zinco (ZnO) merita certamente un posto di rilievo. Le prime ricerche sulle proprietà dello ZnO risalgono a molti anni fa, ma i recenti progressi nella crescita di ZnO di alta qualità, sia in forma massiva sia come film sottile, hanno rinnovato l'attenzione verso questo materiale. Grazie alle sue proprietà, al basso costo, alla facilità di produzione, lo ZnO sta emergendo come una potenziale alternativa al GaN in applicazioni optoelettroniche.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è la fabbricazione e la caratterizzazione di fotorivelatori UV *solar-blind* in ZnO.

Nel primo capitolo sono presentate la struttura cristallina dello ZnO e le sue proprietà chimiche, fisiche, elettriche e ottiche; vengono anche esposti alcuni cenni sulla teoria dei fotorivelatori UV.

Nel secondo capitolo è descritta la crescita dei film sottili di ZnO tramite *Pulsed Laser Deposition* (PLD) e la loro caratterizzazione tramite un'analisi al microscopio a scansione elettronica (SEM).

Il terzo capitolo descrive la progettazione e la fabbricazione di fotorivelatori UV con struttura metal-semiconductor-metal (MSM) ed elettrodi interdigitati realizzati tramite litografia ottica.

Il quarto capitolo contiene la descrizione del sistema per caratterizzare i fotorivelatori, con particolare enfasi al programma e agli strumenti usati.

Nel quinto e ultimo capitolo viene presentata la caratterizzazione dei dispositivi fabbricati attraverso misure di resistenze di contatto, caratteristica *I-V* e *responsivity*.

A seguito delle conclusioni il lavoro comprende anche un'appendice in cui viene fatta una rassegna di immagini relative alla realizzazione degli elettrodi interdigitati.

Capitolo 1 Proprietà dell'ossido di zinco e cenni sui fotorivelatori UV

L'ossido di zinco possiede una serie unica di proprietà che lo rendono particolarmente interessante in diversi ambiti dell'elettronica. Per esempio, la sua larga *energy gap* ne rende possibile l'utilizzo in dispositivi optoelettronici, come fotorivelatori UV, LED e laser a luce blu e UV; altro esempio è costituito dal suo aspetto trasparente che lo rende adatto alla realizzazione di speciali elettrodi, utili negli schermi piatti e per le celle solari.

1.1 Proprietà chimico-fisiche e struttura cristallina

L'ossido di zinco appartiene alla famiglia dei semiconduttori del gruppo II-VI, nome derivante dalla posizione dei due elementi di cui è composto, Zn (zinco) ed O (ossigeno), nella tavola periodica. L'ossido di zinco (Figura 1.1) può cristallizzare in tre forme: salgemma (a), zinco-blenda (b) e wurtzite (c). In figura le sfere grigie e nere rappresentano rispettivamente gli atomi di zinco e ossigeno. Le prime due forme sono caratterizzate da una geometria di coordinazione in cui ciascun atomo di ossigeno è circondato da 4 atomi di zinco, disposti ai vertici di un tetraedro e viceversa. L'ossido di zinco wurtzite cristallizza nel sistema esagonale, mentre per le forme zinco-blenda e salgemma il sistema è cubico. La forma più stabile, in condizioni standard di pressione e temperatura, è la struttura wurtzite [1].

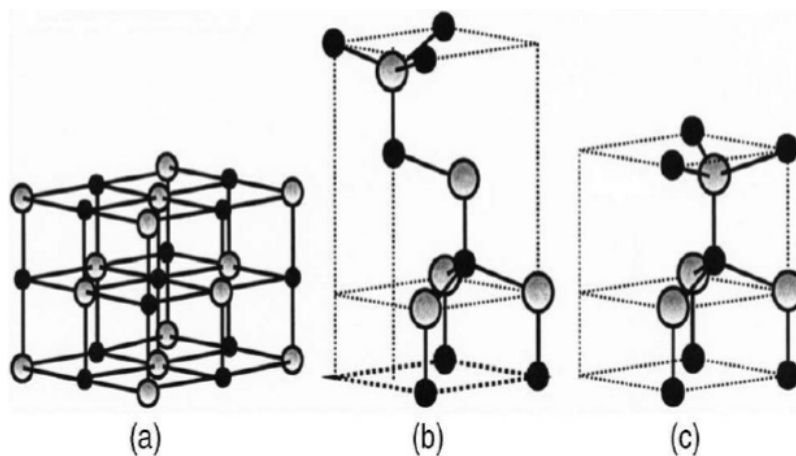


Figura 1.1: strutture cristalline dell'ossido di zinco.

1.2 Proprietà elettro-ottiche e diagramma a bande

Lo ZnO ha un'ampia *energy gap* a temperatura ambiente ($E_g = 3,37$ eV) che comporta un'elevata rigidità dielettrica (~ 106 V/cm), buona resistenza a forti campi elettrici, basso rumore elettronico, buona resistenza alle radiazioni; l'ossido di zinco è altresì in grado di sopportare alte potenze ed elevate temperature. L'*energy gap* dello ZnO può essere inoltre modificata nel campo (3 – 5) eV, creando leghe, ad esempio con l'ossido di magnesio (MgO) [2]. L'ossido di zinco, anche se non drogato volontariamente, presenta già caratteristiche proprie di un semiconduttore di tipo n. Questo fenomeno fu inizialmente attribuito da alcuni alla crescita non stechiometrica del film, che causa vacanze di ossigeno (V_O) e presenze interstiziali di zinco (Zn_i) [3]. Altri lavori scientifici, in un secondo momento, hanno proposto un modello in cui la causa del fenomeno sarebbe dovuta alla presenza d'impurità sostituzionali d'idrogeno [4]. Per aver un'idea completa delle sue caratteristiche elettroniche, bisogna esaminare le bande di energia: i primi studi riguardanti i diagrammi a bande dell'ossido di zinco risalgono agli anni '70 - '80 e furono ricavati con metodi pseudopotenziali basati sui calcoli delle densità degli stati in banda di conduzione e valenza (alcuni esempi sono riportati in figura 1.2 (a) e 1,2 (b)). Tali studi hanno mostrato anche che le due bande di valenza maggiori, a causa d'interazioni dovute agli orbitali di *spin*, si dividono in tre sottobande degeneri che vengono nominate per convenienza A, B, C: i valori di *energy-gap*, misurati a una temperatura di 1,6 K, tra il massimo di queste bande ed il minimo della banda di conduzione sono i seguenti: $E_{gA} = 3,3476$ eV, $E_{gB} = 3,4449$ eV e $E_{gC} = 3,4790$ eV [5].

Poiché il massimo della banda di valenza è allineato con il minimo della banda di conduzione nel punto Γ ($k = 0$), lo ZnO è un semiconduttore a banda diretta, avente appunto *energy gap* $E_g = 3,37$ eV a temperatura ambiente. Da questa caratteristica derivano le sue importanti proprietà elettriche e ottiche.

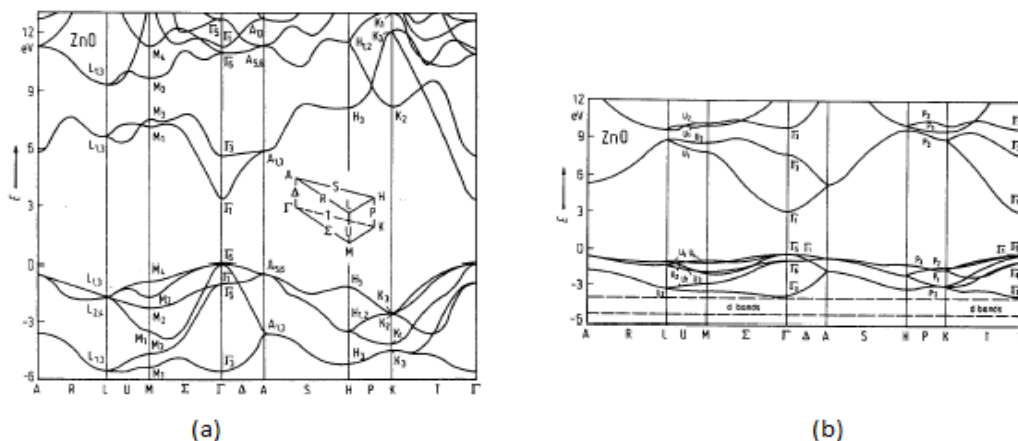


Figura 1.2: Diagrammi a bande di ZnO calcolati con metodi pseudopotenziali.

L'elevata *energy gap* comporta che lo ZnO è trasparente al visibile e al vicino infrarosso, ragion per cui l'ossido di zinco risulta essere un ottimo materiale per la realizzazione di fotorivelatori UV

solar-blind, secondo la formula E_g [eV] = 1,24/ λ [μ m], la lunghezza d'onda teorica relativa alla sua *energy-gap* è pari a circa 370 nm.

La figura 1.3 mostra la trasmittanza ottica di un film di ZnO cresciuto tramite *RF reactive sputtering* su substrati di quarzo a temperatura ambiente; in essa si può notare che per lunghezze d'onda maggiori di 370 nm i film sottili di ZnO mostrano un'elevata trasmittanza media 80-90% [6].

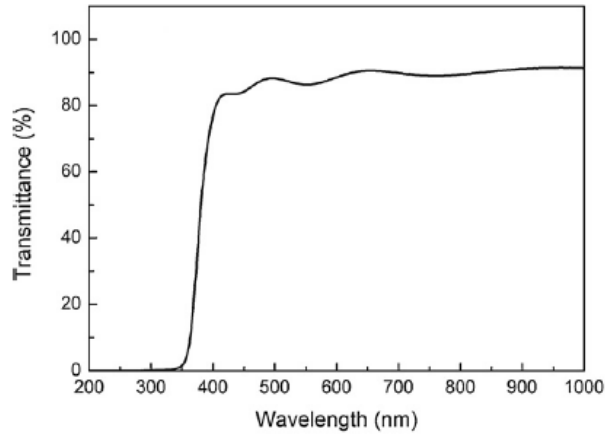


Figura 1.3: Trasmittanza ottica dell'ossido di zinco.

Lo spettro di emissione dello ZnO si può generalmente suddividere in tre sotto-bande: quella UV-blu, quella verde e quella gialla. Le ultime due sottobande dello spettro di emissione sono dovute alla ricombinazione radiativa legata alle impurità presenti nel cristallo, quali vacanze o difetti interstiziali. Naturalmente la posizione precisa, l'intensità e l'ampiezza di queste sottobande dipendono dalle tecniche e dalle condizioni con cui è fatto crescere l'ossido di zinco. In figura 1.4 è mostrato lo spettro di fotoluminescenza di un film sottile in ZnO cresciuto su substrato di quarzo, dove possiamo notare appunto la presenza prevalente della sotto-banda verde.

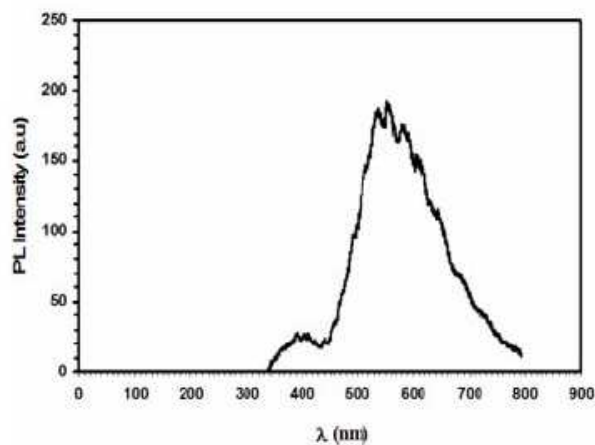


Figura 1.4: Spettro di fotoluminescenza di un film sottili in ZnO.

La figura 1.4 mostra due picchi di luminosità: il primo picco dello spettro di emissione, centrato nell'intorno corrispondente all'*energy-gap*, ricadente quindi nello spettro del vicino ultravioletto a circa 380 nm, è dovuto alla trasmissione intrinseca banda-a-banda ed è generato dalla ricombinazione degli eccitoni liberi [7]. Il secondo picco, è quello dovuto alla banda verde, è invece centrato a 556 nm (2,23 eV): l'ampiezza di tale banda mostra che l'ossido di zinco, nonostante sia un semiconduttore ad ampia *energy-gap*, è caratterizzato anche da un legame eccitonico molto forte ($\gg 60$ meV) e, anche a temperatura ambiente, questo tipo di legame domina lo spettro di emissione; per questo motivo lo ZnO è un materiale interessante per la realizzazione di dispositivi optoelettronici e fotovoltaici [8].

1.3 Classificazione dei fotorivelatori UV, parametri e proprietà

I fotorivelatori sono dei dispositivi a semiconduttore in cui i fotoni in esso incidenti vengono assorbiti all'interno del materiale e, per mezzo di interazione con gli elettroni, producono un segnale elettrico che è dipendente dalla lunghezza d'onda. Tra i fotorivelatori, si distinguono i rivelatori fotoconduttivi e i rivelatori fotovoltaici. I primi sono costituiti da un materiale semiconduttore posto fra due contatti ohmici, che assorbe la radiazione producendo coppie elettrone-lacuna, facendo così diminuire la resistività del materiale e, in maniera proporzionale, aumentare la corrente. Nei rivelatori fotovoltaici, invece, le coppie elettrone-lacuna all'interno del semiconduttore vengono separate da un campo elettrico e danno origine così ad una corrente proporzionale all'intensità della radiazione incidente. Entrambi i tipi di fotorivelatori hanno come caratteristiche un ampio campo dinamico di funzionamento, alta efficienza quantica, eccellente linearità, basse correnti oscure e dimensioni ridotte con conseguente possibilità d'integrazione. Esistono diversi tipi di fotorivelatori a semiconduttore utilizzati per la rivelazione di radiazione UV:

- fotoconduttivo: comunemente chiamato anche fotoconduttore, è un resistore sensibile alla radiazione luminosa, cioè un dispositivo a semiconduttore che diminuisce la sua resistenza se illuminato.
- a giunzione p-n: l'esempio più comune di rivelatore fotovoltaico è la giunzione brusca p-n polarizzata inversamente, detta semplicemente anche fotodiode.
- a barriera Schottky: essi trovano una grandissima applicazione nella rivelazione di radiazione UV, e rispetto ai rivelatori a giunzione p-n presentano alcuni vantaggi, quali, ad esempio, semplicità di fabbricazione ed alta velocità di risposta.
- Metallo-Semiconduttore-Metallo (MSM): sono realizzati mediante due contatti Schottky posti su un semiconduttore non drogato.

Il parametro che suscita più interesse nei rivelatori UV è sicuramente la *responsivity* [A/W] che lega la fotocorrente (I_{ph}) e la potenza della luce incidente (P_{opt}) attraverso la relazione:

$$I_{ph} = R_i \cdot P_{opt} \quad (1.1)$$

La *responsivity* può essere espressa in funzione di un altro importante parametro, l'efficienza quantica η ($0 \leq \eta \leq 1$), definito come il rapporto tra il numero di elettroni prodotti e il numero di fotoni incidenti:

$$R_i = \frac{I_{ph}}{P_{opt}} = \frac{\lambda q}{hc} \eta g \quad (1.2)$$

dove λ è la lunghezza d'onda, q la carica dell'elettrone, h la costante di Planck, c la velocità della luce, g è il guadagno che corrisponde al numero di portatori di carica rivelati rispetto al numero di coppie elettrone-lacuna fotogenerate [9].

Un altro parametro importante per i fotorivelatori è la sensibilità, cioè l'ampiezza del minimo segnale rivelabile. Un'indicazione di tale parametro è data dal *Noise Equivalent Power* (NEP) [W] che è definito come la potenza ottica incidente per cui il rapporto segnale-rumore è 1: questa condizione si verifica quando la fotocorrente (I_{ph}) prodotta è uguale alla corrente di rumore o corrente di buio (I_b). In altre parole il NEP fornisce un'informazione sulla potenza ottica più piccola che può essere misurata, ed è data dall'equazione:

$$NEP = \frac{I_b}{R_i} \quad (1.3)$$

Nel caso in cui le misure siano affette da rumore bianco (cioè costante su tutto lo spettro), la corrente di buio aumenta con la radice quadrata della larghezza di banda del dispositivo; in questo caso si preferisce utilizzare l'espressione del NEP specifico (NEP^*) [$W \cdot cm^{-1} \cdot Hz^{-1/2}$], cioè normalizzata rispetto alla larghezza di banda BW e all'area attiva del dispositivo ossia l'area illuminata (A_{opt}):

$$NEP^* = \frac{NEP}{(A_{opt} \cdot BW)^{1/2}} \quad (1.4)$$

Un metodo di confronto tra diversi fotorivelatori è quello di usare l'espressione della *detectivity*, $D = NEP^{-1}$ [W^{-1}] che costituisce l'inverso del valore del NEP; se ne deduce che l'inverso del NEP specifico è chiamata *detectivity* specifica (D^*) misurata in [$cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}$], e mostra come la capacità di rivelazione di un fotorivelatore sia proporzionale all'area attiva e alla larghezza di banda. Un ultimo parametro interessante dei fotorivelatori UV molto utile per giudicare le qualità del fotorivelatore *solar-blind*, è il rapporto di reiezione ultravioletto-visibile (UV/VIS), cioè il rapporto tra il valore del picco di *responsivity* nel campo UV e il valore di *responsivity* nel campo del visibile (solitamente all'inizio dello spettro visibile cioè circa 400 nm).

1.4 Fotorivelatori Metallo Semiconduttore Metallo

Come introdotto in precedenza, i fotorivelatori MSM sono costituiti da due contatti Schottky che, per ottimizzare l'area del dispositivo si preferisce realizzare una geometria ad elettrodi interdigitati: questi sono disposti secondo una struttura a pettine che lascia una superficie del semiconduttore libera tra i due contatti che costituisce l'area attiva, in cui viene assorbita la luce. Nella struttura mostrata in figura 1.5, S è la distanza tra le dita, W è lo spessore delle dita e L la loro lunghezza.

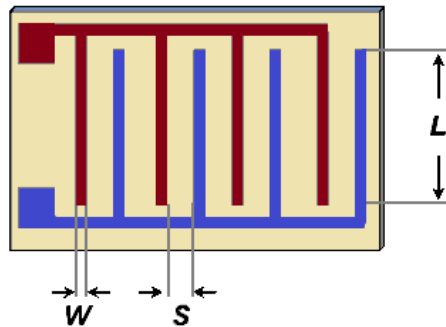


Figura 1.5: Geometria di un fotodiode MSM con elettrodi interdigitati.

Poiché gli elettrodi sono fabbricati sullo stesso lato del semiconduttore, questa struttura è chiamata planare. Il vantaggio di questi fotorivelatori, rispetto agli altri tipi di fotodiodi, è la facilità di fabbricazione ed integrazione; inoltre la struttura planare permette di ottenere elementi reattivi parassiti di valore molto basso e di conseguenza tempi di risposta più rapidi con una conseguente maggiore larghezza di banda: si pensi che, allo stato dell'arte, i moderni fotorivelatori MSM possono lavorare fino a 300 GHz [10].

Applicando una tensione tra gli elettrodi, uno dei contatti viene polarizzato inversamente e l'altro direttamente. L'assorbimento della luce nella giunzione MS polarizzata inversamente crea coppie elettrone-lacuna che vengono separate sotto l'effetto del campo elettrico presente nella zona di carica spaziale, creando così la fotocorrente. L'altro elettrodo, polarizzato direttamente (quindi trasmissivo), agisce semplicemente come elettrodo di raccolta [11]. E' necessario precisare che i fotorivelatori MSM presentano una struttura uguale a quella dei fotoconduttori, l'unica differenza risiede nella natura dei contatti: se essi sono perfettamente Schottky, otteniamo un rivelatore MSM, diversamente si ottiene un fotoconduttore. Infatti, in questi tipi di fotorivelatori possiamo assistere a una transizione tra il comportamento fotovoltaico e quello fotoconduttivo all'aumentare della tensione applicata. Uno studio dello spettro della *responsivity* e della corrente di buio ci permette di individuare il comportamento del fotorivelatore UV MSM: se si ottiene un elevato picco di *responsivity* ed una corrente di buio alta il rivelatore UV è di tipo fotoconduttore; al contrario, se si evidenzia un basso picco di *responsivity* e una corrente di buio molto bassa, il rivelatore è di tipo fotovoltaico.

La figura 1.6 mostra il grafico di *responsivity* in funzione della lunghezza d'onda per un fotorivelatore UV MSM in ZnO su un substrato di biossido di silicio: con una tensione di polarizzazione pari a 3V, si ha un picco di *responsivity* pari a 0,337 A/W alla lunghezza d'onda di 360 nm, mentre il rapporto UV/VIS calcolato tra i 360 nm e 450 nm è di circa 4 ordini di grandezza. Il basso valore del picco di *responsivity* e l'alto rapporto UV/VIS dimostrano che è possibile ottenere un buon fotorivelatore UV *solar-blind* con comportamento di tipo fotovoltaico [12].

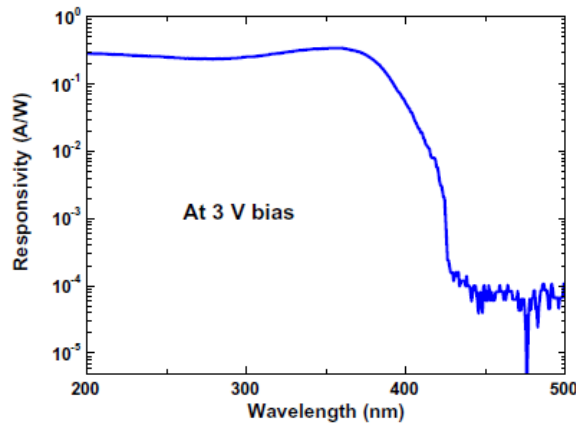


Figura 1.6: Responsivity di un fotorivelatore UV MSM realizzato in ZnO.

I rivelatori più comuni vengono progettati con una struttura pensata per sfruttare l'illuminazione frontale, ovvero la luce incide sui dispositivi dalla parte dello strato epitassiale in cui sono presenti gli elettrodi. In alcune applicazioni è essenziale collegare un circuito elettronico di lettura direttamente dalla parte dello strato attivo; in questo lavoro si è preferito optare per un'illuminazione posteriore (*back illumination*). La *back illumination* presenta il vantaggio di eliminare l'incidenza dei contatti metallici, migliorando così l'efficienza. Di contro, uno svantaggio della *back illumination* è che i fotoni devono attraversare il substrato e lo strato epitassiale prima di raggiungere la zona attiva. Tale strato epitassiale deve essere spesso almeno 1µm per garantire una buona qualità cristallina, e quindi aumenta la possibilità di assorbimento. Per ridurre tale problema si utilizzano eterostrutture che includono alcuni strati chiamati *window layer*: nel caso del ZnO si possono utilizzare strati di $Zn_{1-x}Mg_xO$.

Capitolo 2 Crescita e caratterizzazione dei film di ossido di zinco

2.1 Deposizione dell'ossido di zinco tramite PLD

Per ottenere dei buoni fotorecettori UV, si dovrebbe creare uno strato monocristallino di ZnO. La scelta dello zaffiro (Al_2O_3) con orientazione cristallografica (0001) quale substrato è dettata dal relativamente modesto disadattamento tra i due materiali. Difatti alcuni studi dimostrano che lo ZnO depositato su zaffiro presenta alcune proprietà che sono tipiche dell'ossido di zinco massivo monocristallino [13]. Diversi film di ZnO sono stati depositati nel laboratorio di film sottili presso il Dipartimento di Energia, ingegneria dell'Informazione e modelli Matematici (DEIM) dell'Università di Palermo, dove è presente un sistema *Pulsed Laser Deposition* (PLD) che fa uso di un laser Nd:YAG. La PLD è una tecnica di deposizione che permette di ottenere ottimi risultati sia morfologico-strutturali che stechiometrici.

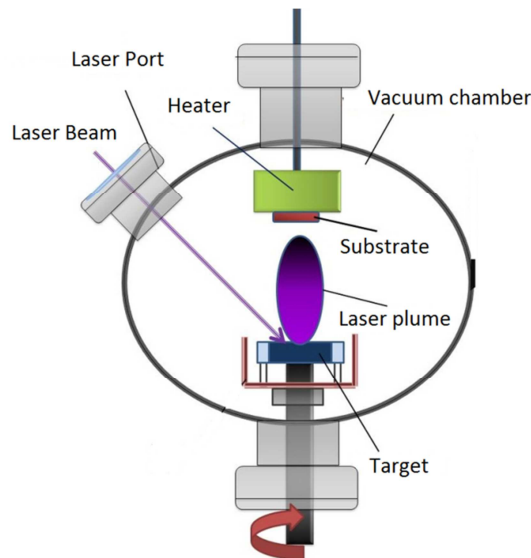


Figura 2.1: Rappresentazione schematica di un sistema PLD.

Schematicamente il sistema PLD è rappresentato in figura 2.1. Questa tecnica consiste nell'inviare degli impulsi laser ad alta energia, della durata di alcuni nanosecondi, contro la superficie di un "bersaglio" (*target*), costituito dal materiale che si vuole depositare. Il fascio laser impatta sul target con una frequenza di ripetizione di 4 Hz, si forma un plasma (piuma) diretto secondo la normale alla superficie del *target*; il materiale rimosso si deposita così sul substrato posto di fronte ad esso. Il *target* consiste in una pastiglia ottenuta pressando polveri sottili e sottoposta ad un processo di cottura a 1000°C (chiamato sinterizzazione). La deposizione avviene in una campana da alto vuoto, dotata di un iniettore di gas puro (ossigeno, argon, azoto) il cui flusso è regolabile e permette di poter lavorare a differenti pressioni, e di un portacampioni in cui verrà posto il *target*. Il movimento del *target*, gestito da un sistema automatizzato di motorini passo-passo, è necessario al fine di ottenere un'ablazione

uniforme. Infine, il substrato è posto su un riscaldatore (*heater*) distante 9,5 cm dal *target*, la cui temperatura è regolabile e può arrivare sino a 1200°C. Diversi campioni sono stati realizzati mantenendo costante la pressione di ossigeno a 10⁻²mbar, mentre è stata variata la temperatura per ogni deposizione. Prima di effettuare il processo PLD, i substrati sono stati puliti con un bagno agli ultrasuoni (15 minuti in acetone e 15 minuti in isopropanolo) in modo da evitare qualsiasi contaminazione organica. Di seguito si riportano i parametri delle deposizioni effettuate (tabella 1).

Nome campione	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Temperatura riscaldatore[°C]	650	647	407	598	602	505	600	400	150
Potenza media laser [mW]	180	190	182	185	170	165	240	230	200
Posizione lente [cm]	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	7	11,5	11,5	11,5
Serpentina [mm]	12x12	12x12	12x12	12x12	7x7	6x6	12x12	12x12	12x12
Rapporto di sovrapposizione	80%	80%	80%	80%	90%	90 %	80%	80%	80%
Cicli di lavoro	2	2	2	9	22	2	9	9	9
Numero impulsi totali	7952	7952	7956	35748	35180	12708	35500	35476	35644

Tabella 1: Parametri di deposizione dei campioni realizzati.

Quasi tutti i campioni sono stati depositati con *target* di ossido di zinco della CERAC puro al 99,999%, tranne i campioni C5 e C6 in cui si è cercato di depositare rispettivamente del Zn_{0,6}Mg_{0,4}O e del MgO, con l'obiettivo di realizzare dei dispositivi con una struttura tipo *window layer*: tuttavia in entrambi i casi non si è depositato alcun film, probabilmente a causa delle potenze della sorgente laser in gioco troppo basse.

2.2 Analisi SEM dei film di ZnO

I campioni cresciuti con ossido di zinco presentano una superficie dall'aspetto "lattiginoso"; è stata pertanto eseguita un'analisi al SEM del Laboratorio di Ateneo dell'Università di Palermo per valutare sia la morfologia che la composizione del materiale depositato.

La figura 2.2 mostra l'analisi al SEM del campione C1, cresciuto a 650°C, in cui si vede che sono stati accresciuti dei *nanorods* con un'orientazione disomogenea, infatti presentano diversi angoli di crescita rispetto alla superficie del substrato. In figura 2.3 è mostrata l'analisi del campione C8, cresciuto a 400°C: l'immagine, oltre al film sottile, presenta una serie d'isole sparse, cioè un raggruppamento di particelle chiamate *cluster*; nella figura inoltre è possibile notare la struttura cristallina esagonale tipica del ZnO. La figura 2.4 presenta invece i risultati ottenuti al SEM-EDX: quest'analisi offre la possibilità di rilevare la presenza degli elementi che compongono il campione. Il grafico mostra un picco più alto dovuto all'alluminio (presente nel substrato) e altri due picchi dovuti

allo zinco e all'ossigeno. L'analisi dimostra quindi che nel campione non sono presenti elementi contaminanti in percentuale rilevante.

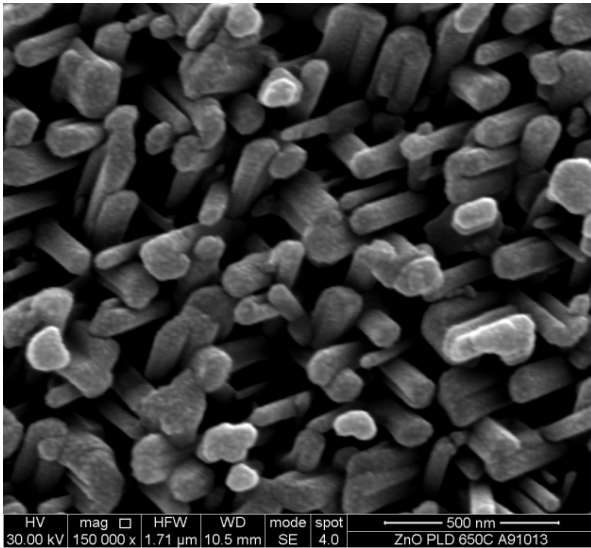


Figura 2.2: Immagine al SEM del campione C1, *nanorods* di ZnO accresciuti mediante PLD a 650°C.

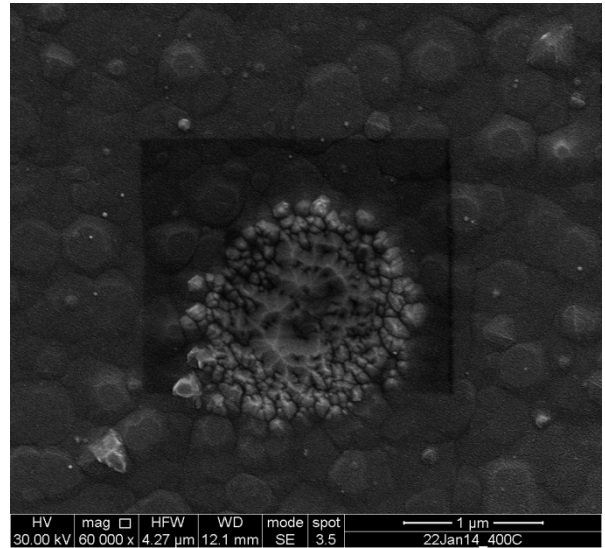


Figura 2.3: Immagine al SEM del campione C8 film cresciuto a 400°C.

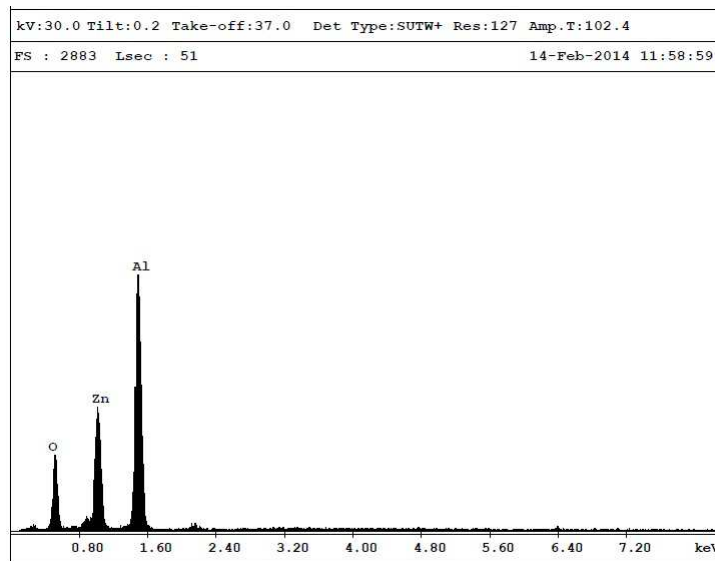


Figura 2.4: Analisi SEM-EDX del campione C8.

2.3 Misura dello spessore con metodo interferometrico

I campioni realizzati sono stati sottoposti anche ad una misura dello spessore del film depositato, tramite un interferometro di *Michelson*. Dall'osservazione dell'andamento delle frange d'interferenza sul campione si risale ad una misura molto accurata dello spessore del film. In questo caso, si sfrutta la differenza d'indice di rifrazione tra il substrato di zaffiro ($n = 1,751$) e l'ossido di zinco ($n = 2,003$): su

alcuni campioni, al momento della deposizione, è stata effettuata una mascheratura in modo da creare un gradino tra il substrato e film sottile depositato (gradino visibile in figura 2.5).

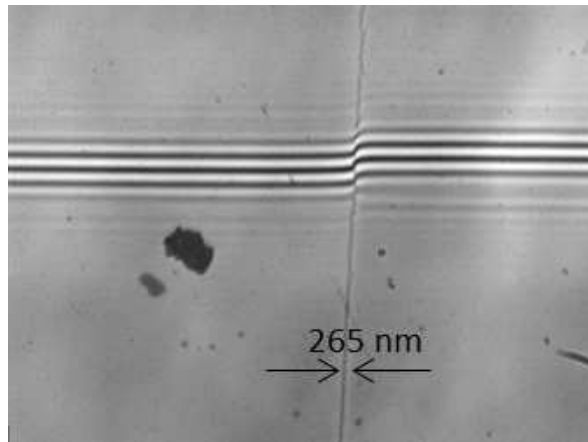


Figura 2.5: Immagine del campione C7 acquisita durante una misura di spessore tramite un interferometro di *Michelson*.

Le misure di spessore eseguite sui vari campioni forniscono dei valori variabili tra 200 e 350 nm. Inoltre i risultati ottenuti indicano che, all'interno di uno stesso campione, lo spessore non risulta particolarmente uniforme. Infatti, esso dipende da molti fattori caratteristici del sistema PLD come la potenza del laser, il numero d'impulsi effettuati durante una deposizione, la temperatura del substrato e la posizione di quest'ultimo rispetto alla piuma.

Capitolo 3 Progettazione e fabbricazione dei fotorivelatori UV *solar-blind*

3.1 Progetto degli elettrodi interdigitati

I fotorivelatori UV MSM fabbricati in questo lavoro di tesi hanno una struttura con elettrodi interdigitati come in figura 3.1, con area attiva $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ e $(200 \times 200) \mu\text{m}^2$. La realizzazione degli elettrodi interdigitati è avvenuta per *lift-off* utilizzando tecniche microlitografiche, con l'impiego di un sistema di scrittura diretta con laser. Si è proceduto dapprima alla creazione del *layout* tramite l'uso del programma “*ELECTRIC VLSI Design System 9.04*”, un software libero per progettare circuiti VLSI [14]. Due *layout* sono stati disegnati con geometrie di dispositivi differenti (figura 3.2 A e figura 3.2 B).

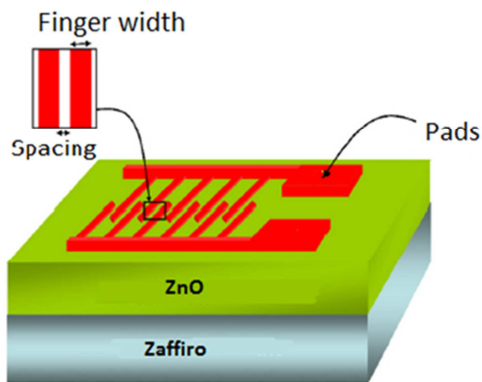


Figura 3.1: Struttura dei fotorivelatori UV solar-blind in ossido di zinco.

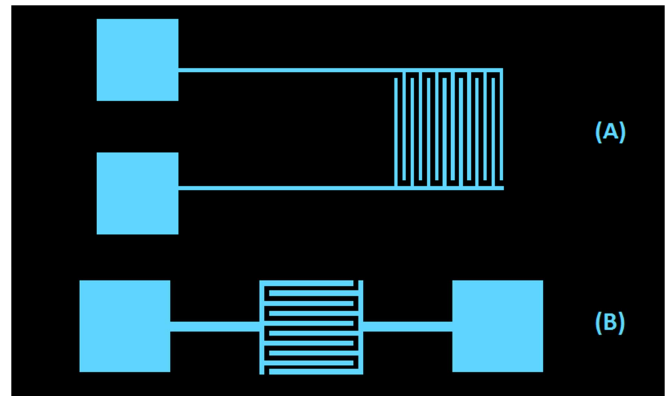


Figura 3.2: Geometrie dei fotorivelatori con elettrodi interdigitati, disegnati tramite *ELECTRIC*.

Ciascun *layout* disegnato è formato da 10 dispositivi con larghezza degli elettrodi variabile (2, 5, 7, 10) μm e distanza tra gli elettrodi variabile (4, 6, 8, 10, 12) μm quindi da ora in avanti, nel seguito di questa trattazione, ciascun dispositivo sarà indentificato con la coppia *W/S* (*Width/Spacing*). La geometria dei fotorivelatori UV fabbricati è di tipo A mentre la geometria di tipo B è stata utilizzata per dei campioni di prova. Si è scelta la geometria di tipo A affinché la corrente misurata sia dovuta solamente alle cariche raccolte dagli elettrodi, minimizzando così l'effetto dovuto alle *pad*, che vengono distanziate dall'area attiva; inoltre, il *layout* è realizzato in modo tale che l'area attiva di tutti i dispositivi sia rivolta verso la zona più interna del campione mentre i *pad* sono orientati verso l'esterno (figura 1 in appendice). Il *layout* comprende anche una serie di *pad* per la misura delle resistenze di contatto con il *Transmission Line Method* (TLM). I campioni realizzati occupano una superficie complessiva di circa 1 cm^2 , pertanto il *layout* disegnato è stato ripetuto 9 volte all'interno dello stesso campione disposto come una matrice 3×3 , per un totale di 90 dispositivi per ciascun campione (figura 2 in appendice). Infine, i *files* sono stati esportati nel formato *.cif*, dato che il programma *Laser Writer Control* che controlla la macchina di scrittura diretta (*Laser Writer*) lavora esclusivamente con questo formato. La *Laser Writer* usata è presente nel laboratorio di biofotonica del

dipartimento DEIM; essa usa un laser al nitrato di gallio (GaN) con potenza massima pari a 60 mW e lunghezza d'onda di picco corrispondente a 405 nm.

3.2 Processo fotolitografico

L'accuratezza del processo fotolitografico ha un ruolo fondamentale date le dimensioni micrometriche degli elettrodi. Per questo motivo prima di applicare il processo ai campioni in ossido di zinco, si è cercato di ottimizzarlo usando alcuni campioni di prova su un vetrino da microscopio. Generalmente un processo litografico standard del tipo "Lift-off" richiede le seguenti fasi:

- Preparazione del substrato;
- Deposizione del fotoresist;
- Esposizione;
- Sviluppo del fotoresist;
- Deposizione del metallo;
- *Lift-off*.

La fase di preparazione del substrato consiste nell'eliminazione di elementi contaminanti tramite un lavaggio ultrasonico con acetone seguito da isopropanolo. La seconda fase consiste nel depositare sui campioni alcune gocce di fotoresist positivo del tipo *Shipley Microposit S1805* e nel disporli su un supporto girevole detto *spin coater* che, ruotando, consente al fotoresist di formare un film sottile ed uniforme. Lo *spin coater* è stato portato alla velocità di 3000 rpm (giri al minuto) per 60 secondi, ottenendo così un film di circa 1µm. Subito dopo lo *spin coating*, i campioni sono stati sottoposti ad un *prebaking*, operazione che consiste nell'evaporazione del solvente residuo del fotoresist, mettendo i campioni per 5 minuti su un *hotplate* a 90°C. Diversamente dal processo litografico standard, si è proceduto con un trattamento di immersione in clorobenzene (MERCK, > 99%) seguito da *drying* con aria compressa e *softbake* per 3 minuti a 90°C. In questo modo, il fotoresist diventa più stabile chimicamente in modo che, durante lo sviluppo, la parte superiore tenda a passare in soluzione più lentamente rispetto alla parte sottostante; ciò favorisce la formazione dell'*undercut*, che a sua volta agevola l'adesione dei contatti metallici in fase di *lift-off*, permettendo di ottenere geometrie micrometriche ben definite (figura 3.3) [15,16,17].

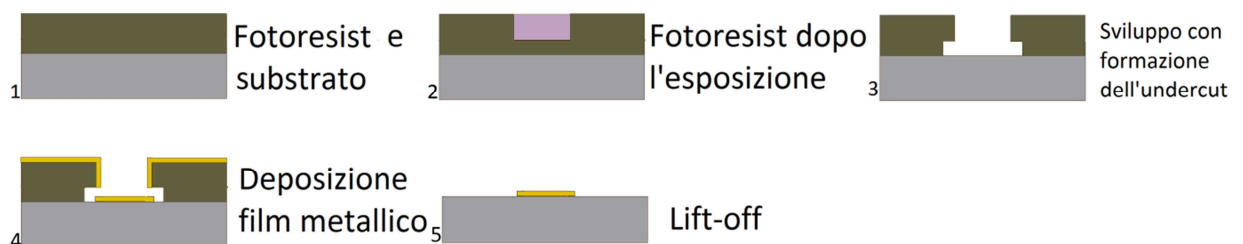


Figura 3.3: Fasi di un processo litografico con formazione dell'undercut.

Dopo aver pre-trattato quattro campioni di prova con il fotoresist, solo tre di essi sono stati immersi in clorobenzene rispettivamente per 5, 7 e 12 minuti. Successivamente è stato effettuato il processo di scrittura diretta tramite la *Laser Writer* e, date le dimensioni ridotte degli elettrodi, sono stati adottati i seguenti accorgimenti:

- diminuzione della velocità d'esposizione, che è stata portata a $160 \mu\text{m/s}$;
- uso dell'obiettivo numero 4 avente un ingrandimento di 20x e un'apertura numerica di 0,40 che garantisce uno spot minimo di $2\mu\text{m}$;
- aumento della potenza della sorgente laser e, allo stesso tempo, l'uso di un filtro attenuatore al 20%: in questo modo si risolvono i problemi di non linearità della macchina di scrittura per bassi livelli di esposizione, che invece lavora meglio quando vengono emesse potenze maggiori.

Sui campioni di prova sono state realizzate 5 colonne di elettrodi interdigitati con valori di esposizione diversi, cioè con 5 valori differenti di potenza ottica emessa dal laser. Dopo l'esposizione si è passati alla fase di sviluppo, che consiste nell'immergere i campioni e agitarli nella soluzione *Shipley Microposit MF319*. Il tempo di sviluppo, che per un processo litografico standard è solitamente di 75 secondi, ha qui raggiunto 5 minuti per i campioni con trattamento in clorobenzene; tale aumento della durata dello sviluppo era prevedibile essendo il fotoresist chimicamente più stabile. Nella fase successiva i campioni sono stati analizzati con la fotocamera della *Laser Writer* e si è stimato un *undercut* di circa $0,5 \mu\text{m}$, $0,7\mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m}$, rispettivamente per 5, 7 e 12 minuti di trattamento in clorobenzene. In figura 3.4 si può vedere un'immagine allo stereomicroscopio degli elettrodi interdigitati, aventi dimensione $2\mu\text{m}$, subito dopo lo sviluppo del campione di prova che ha subito 5 minuti di trattamento in clorobenzene e irradiato con un valore di esposizione $12,5 \text{ mW}$. Terminata questa fase, si è proceduto con la deposizione del film metallico e la successiva fase di *lift-off*.

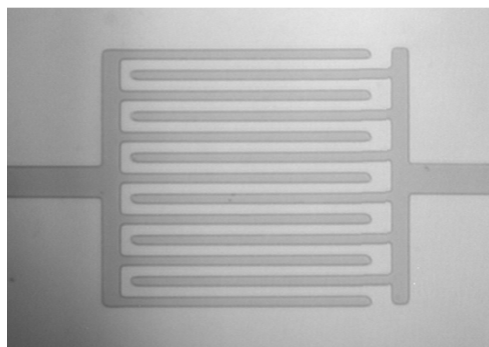


Figura 3.4: Immagine al microscopio degli elettrodi di $2\mu\text{m}$ subito dopo lo sviluppo.

3.3 Deposizione film metallico e *lift-off*

Al fine di ottenere fotorivelatori UV *solar-blind* del tipo MSM, è importante avere una barriera *Schottky* all'interfaccia Metallo-Semiconduttore. In questo modo si riduce la corrente di rumore

(corrente di buio) e quindi migliora il rapporto tra fotocorrente e corrente di buio [18]: ciò influenza la scelta del metallo da depositare su ZnO. Infatti, per ottenere una barriera *Schottky*, è necessario usare metalli con un elevato lavoro di estrazione e si è perciò deciso di usare il platino ($W_{Pt} = 6,35$ eV), mentre solamente per il campione C4 si è usato del rame ($W_{Cu} = 4,7$ eV). Prima di depositare il metallo sui campioni in ZnO, si è depositato del rame sui campioni di prova attraverso il metodo di evaporazione termica, una tecnica che appartiene alla categoria delle *Physical Vapour Deposition* (PVD). Tale metodo sfrutta l'effetto Joule, dove un'elevata corrente viene fatta scorrere attraverso un crogiolo ad elevata temperatura di fusione (in questo caso tungsteno), che è sagomato in modo tale da realizzare una navicella che accoglie il materiale da evaporare. La deposizione del film metallico avviene dentro una campana ad alto vuoto. Prima di iniziare la deposizione, la pressione all'interno della campana deve essere di circa 10^{-5} mbar; a questo punto si varia gradualmente la temperatura, fino a notare la formazione di una pallina di rame fusa (figura 3.5), successivamente si ha la sublimazione del materiale. Ultimata la fase di evaporazione termica, si passa al *lift-off* che consiste nell'eliminare, con acetone, le rimanenti parti di fotoresist non esposte, in modo che sul substrato restino solamente gli elettrodi interdigitati. Nel caso dei campioni di prova, il *lift-off* è durato circa 30 minuti (figura 3.6).



Figura 3.5: Evaporazione termica del rame su campioni di prova, formazione della pallina di rame fusa.



Figura 3.6: Fase di lift-off, campioni di prova immersi in acetone.

Alla fine del processo di *lift-off*, il metallo si è completamente distaccato dal campione non trattato in clorobenzene; tutti gli altri, invece, presentavano le geometrie realizzate in fase di esposizione. Queste ultime sono state poi fotografate tramite la fotocamera della *Laser Writer* (figure 3, 4 e 5 in appendice). Da un'analisi visiva e paragonando le figure, si è scelto il processo che presentasse la migliore risoluzione, cioè quello che prevedeva un'immersione in clorobenzene per 7 minuti ed una esposizione di 12,5mW. Questo tipo di processo è stato quindi ripetuto per i campioni in ossido di zinco. Per la deposizione del rame sul campione C4 è stata ripetuta l'evaporazione termica classica, mentre la deposizione del platino sui restanti campioni è stata effettuata all'INAF (Istituto Nazionale di Astrofisica) di Palermo tramite un sistema *E-Beam Physical Vapour Deposition* (EBPVD) che utilizza un cannone elettronico. Il funzionamento è il seguente: un filamento caldo genera una grande

corrente elettronica (fino a un valore massimo di 0,5 A). Il fascio di elettroni ad alta energia viene accelerato e deflesso tramite un campo magnetico sulla superficie del materiale da evaporare. Quando il fascio investe il materiale, l'energia cinetica degli elettroni viene convertita in energia termica, che fa fondere ed evaporare il materiale (figura 3.7). Tale deposizione avviene in condizioni di alto vuoto (con pressioni dell'ordine dei 10^{-6} mbar): per questo motivo, la camera di deposizione è divisa in due parti, la parte sottostante in cui è mantenuto sempre il vuoto, e la parte superiore che serve a caricare i campioni da depositare e il materiale da evaporare. La divisione della camera consente in questo modo di raggiungere il valore di pressione desiderato in maniera più rapida (figura 3.8). Questa tecnica presenta un vantaggio rispetto alla classica PVD: poiché il materiale da evaporare fonde localmente e i crogioli (possibili fonti di contaminazione) si mantengono ad una temperatura relativamente bassa grazie all'uso di un sistema di raffreddamento ad acqua, i film risultano meno contaminati. Per il platino è stata scelta tale tecnica data l'elevata temperatura di fusione (temperatura non facilmente raggiungibile tramite evaporazione termica). Inoltre, per non rovinare troppo il filamento, si è deciso di depositare solamente 30 nm di platino; per aumentare lo spessore dei contatti, è stata fatta una deposizione di titanio per uno spessore di 50 nm, e, per prevenire l'ossidazione è stato successivamente evaporato un film di oro di 20 nm, creando così dei contatti Pt/Ti/Au per un totale di 100 nm di spessore che consente un'adeguata dissipazione di calore, nel caso in cui si abbia un passaggio di corrente eccessivamente alta nei dispositivi. Si noti che il titanio e il platino fungono anche da barriera per un'eventuale diffusione di oro dall'elettrodo sovrastante.

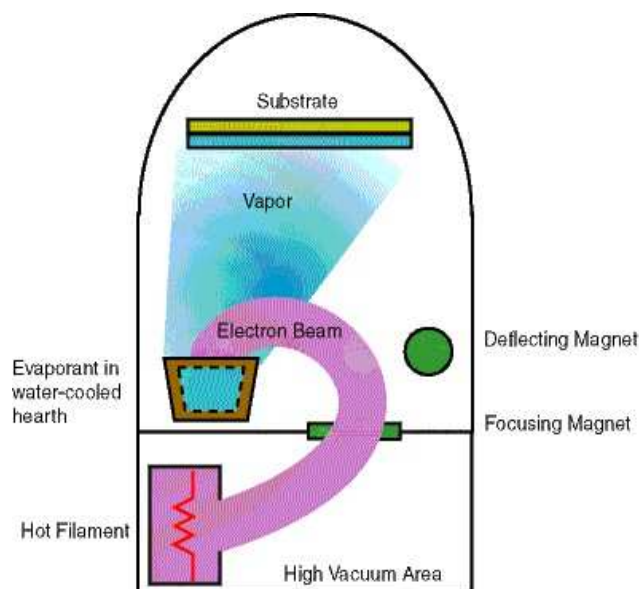


Figura 3.7: Rappresentazione schematica di una EBPVD.



Figura 3.8: Sistema EBPVD utilizzato.

In figura 3.9 sono riportate delle immagini del campione C8 prima, dopo e durante il *lift-off*. Rispetto ai campioni di prova, il *lift-off* dei campioni in ossido di zinco è risultato più veloce, infatti già dopo 30 secondi dall'immersione in acetone si notava che il film metallico appariva

completamente sollevato (figura 3.9 c); tuttavia i campioni sono stati tenuti in acetone per 40 minuti, in modo da assicurare una buona apertura degli elettrodi interdigitati.

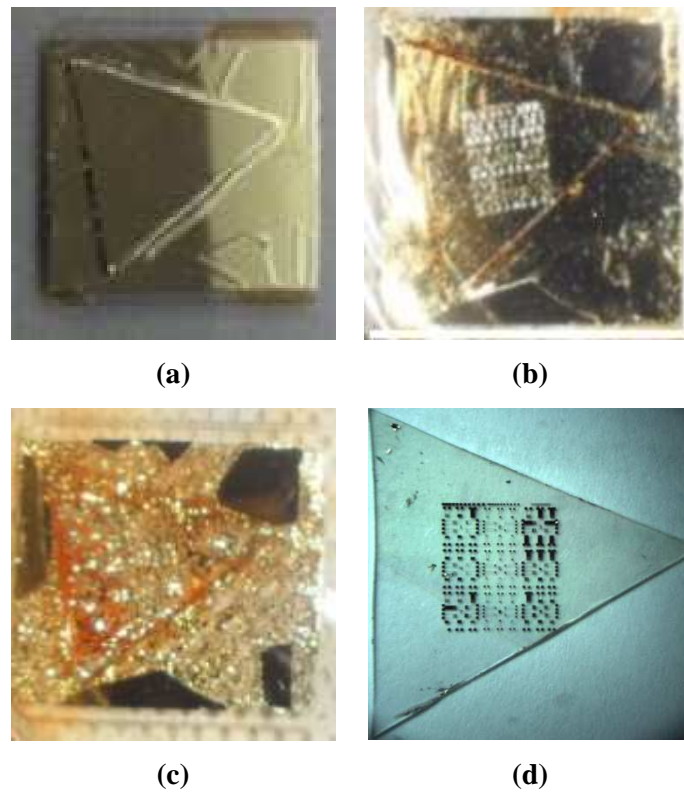


Figura 3.9: Immagini del campione C8: (a) prima del lift-off; (b) appena immerso in acetone; (c) dopo 30 secondi in acetone; (d) a lift off ultimato.

Osservando i campioni con uno stereomicroscopio si è notato un aumento delle dimensioni degli elettrodi (aumento che si può notare nella figura 3.10), che probabilmente è dovuto sia alla distribuzione gaussiana dell'intensità del fascio laser usato per la scrittura, che al tempo di sviluppo.

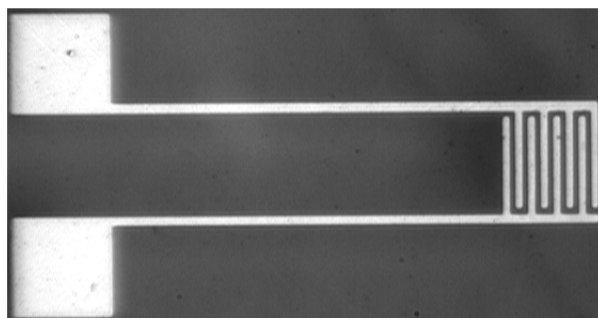


Figura 3.10: Immagine allo stereomicroscopio degli elettrodi interdigitati 5/8.

Capitolo 4 Sistema di misura per la caratterizzazione

4.1 Descrizione del sistema di misura

Il sistema di misura per la caratterizzazione dei fotorivelatori UV è rappresentato nello schema di figura 4.1: esso comprende una sorgente luminosa ad ampio spettro (*lampada allo xenon*), un monocromatore dotato di controller digitale interfacciabile tramite porta seriale, una *probe station*, un picoamperometro e un computer. La luce viene inviata al monocromatore che provvede a selezionare la lunghezza d'onda; all'uscita di esso la luce attraverso un *bundle* di fibre, è convogliata verso la *probe station* dove è posizionato il fotorivelatore. Tale *probe station*, essendo forata alla base, consente l'illuminazione posteriore del dispositivo (dal lato del substrato). Mediante le punte di due micro-posizionatori si provvede a polarizzare il campione e contemporaneamente a rivelarne il segnale di uscita, cioè la fotocorrente. Il sistema è gestito tramite un computer che, oltre ad inviare al controller del monocromatore una serie di comandi per selezionare la lunghezza d'onda, acquisisce anche i dati provenienti dal picoamperometro ed, elaborandoli, fornisce le curve di *responsivity* e caratteristica *I-V* del fotorivelatore.

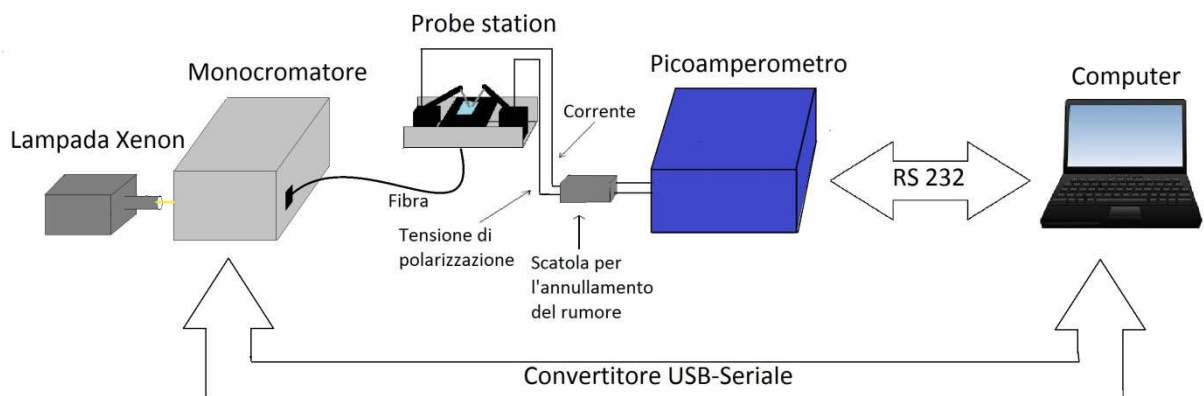


Figura 4.1: Schema del sistema di misura per la caratterizzazione di fotorivelatori UV.

4.2 Descrizione degli strumenti

La *lampada allo xenon* usata come sorgente luminosa è della *Muller Elektronik-Optik* (modello LX100), e fornisce in uscita una potenza massima di 100 W. La lampada è alimentata da un modulo dedicato (XH100), ed è provvista da una lente mobile per focalizzare la luce, la cui posizione è stata variata fino a far coincidere il fuoco con la *slit* d'ingresso del monocromatore. Lo spettro della lampada è stato acquisito attraverso uno spettrometro *Ocean Optics* (HR4000CG-UV-NIR), che si interfaccia con il PC tramite cavo USB e controllato dal software *SpectraSuite*.

L'intensità dello spettro fornito è indicata in *counts*, pertanto si è resa necessaria una taratura in potenza che è stata ottenuta tramite un *power-meter* della *Newport* (modello 1815-C) e un fotodiodo al silicio *Newport* (modello 818-UV): misurando la potenza a una lunghezza d'onda, si confronta con il suo corrispondente valore in *counts* e, tramite una semplice proporzione, si ottiene la distribuzione spettrale di potenza di figura 4.2. Più dettagliatamente si è misurata la potenza a 310 nm, $P_{opt}(310) = 30,7\mu\text{W}$ che corrisponde a 59,31 *counts*, quindi il valore di potenza ottica per le altre lunghezze d'onda si può calcolare tramite la formula 4.1. Infine lo spettro è stato normalizzato rispetto all'area attiva dei fotorivelatori *solar-blind* fabbricati.

$$P_{opt}(\lambda) = \frac{30,7 \cdot 10^{-6}}{59,31} \times \text{Valore Counts}(\lambda) \quad (4.1)$$

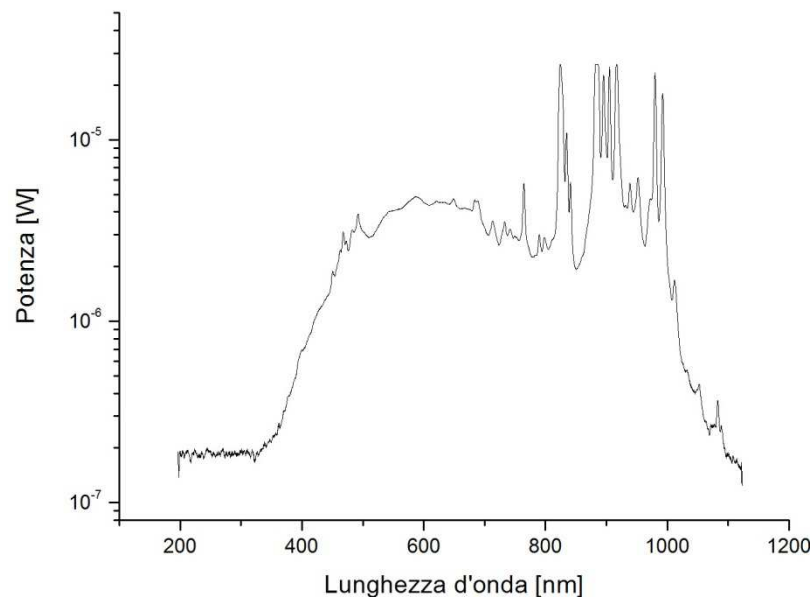


Figura 4.2: Spettro lampada allo xeno.

Il *monocromatore* usato è uno *SpectraPro-275* della *Acton Research Corporation*. Al suo interno è presente un sistema di specchi e per mezzo di essi la luce che entra dalla *slit* di ingresso, viene inviata ad un reticolo di diffrazione. Il reticolo “*disperde*” la luce e la *slit* di uscita permette il passaggio di una strettissima banda di lunghezze d'onda, approssimabile ad una luce monocromatica (figura 4.3). Lo strumento è provvisto da una torretta in cui vengono montati tre reticoli in modo da ottimizzare le prestazioni a seconda del campo di lunghezze d'onda di interesse [19].

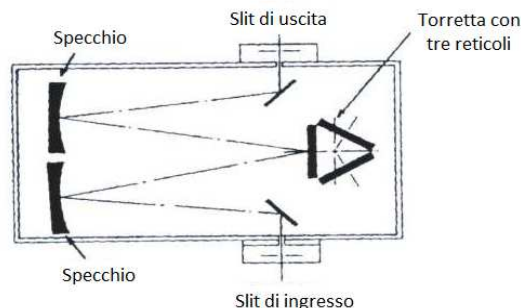


Figura 4.3: Struttura interna del monocromatore.

Il *picoamperometro* è il modello 6487 della *Keithley* [20], capace di effettuare misure in otto *range* di corrente, da 2 nA fino a 20 mA, con segnale minimo apprezzabile di 10 fA. L'ingresso di corrente è di tipo triassiale realizzato con il cavo modello 237-ALG-2: oltre al polo interno (segnale) e al cilindro esterno (massa) è provvisto di un terzo polo, l'anello di guardia, il cui utilizzo è necessario in presenza di elevate tensioni nel sistema di misura per la sicurezza dello strumento o dell'operatore. Nelle misure effettuate in questo lavoro di tesi, l'anello di guardia è stato semplicemente connesso a massa, poiché le tensioni presenti nel sistema non sono elevate. Il picoamperometro fornisce in uscita una tensione continua, che può variare in un intervallo compreso tra (-505, +505) V tramite due cavi con connettori a banana; tale tensione è quella che viene usata per polarizzare i fotorivelatori. Tale strumento può anche eseguire misure di resistenza e può essere comandato da PC tramite collegamento seriale RS-232. In figura 4.4 sono mostrati i collegamenti elettrici tra il campione e il picoamperometro.

La *probe station* è fornita di due micro-posizionatori *Electroglas* (modello 253) che sono collegati a due connettori BNC, di cui uno collegato alla tensione di alimentazione e l'altro all'ingresso del picoamperometro. I campioni vengono posizionati tramite l'ausilio di uno *stereomicroscopio* posto al di sopra della *probe station*. I collegamenti *probe station* - picoamperometro sono realizzati tramite cavo schermato, per evitare il più possibile la generazione di rumore. Un ulteriore accorgimento per ridurre il rumore è quello di usare una scatola di alluminio, all'interno della quale sono stati realizzati i contatti e le saldature dei cavi di collegamento. Un'immagine della scatola è fornita in figura 4.5, il segnale di corrente proveniente dal fotorivelatore è inviato all'ingresso del picoamperometro (connettore BNC in basso a destra) e la tensione di polarizzazione (connettore rosso) è inviata ai dispositivi. Si noti inoltre il collegamento tra le calze dei cavi schermati provenienti dalla *probe station* e la massa del picoamperometro (connettore nero in basso a sinistra), alla quale è connesso anche l'anello di guardia del connettore triassiale. Infine, tra i due terminali che forniscono la tensione di polarizzazione è stato collegato un condensatore da 100 nF, per eliminare variazioni improvvise della tensione.

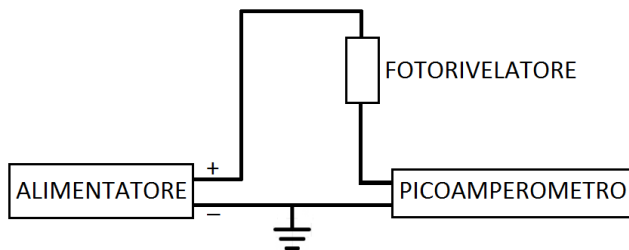


Figura 4.4: Schema elettrico del sistema di misura.



Figura 4.5: Immagine della scatola di alluminio in cui sono stati realizzati i collegamenti del sistema.

Il sistema è gestito da un PC portatile *Compaq Armada 1700* che usa un software scritto in linguaggio G. Il computer è provvisto di una porta seriale (COM1) alla quale è collegato il picoamperometro e di una porta USB 1.1 alla quale, tramite un convertitore USB-seriale, è collegato il monocromatore (COM2).

4.3 Descrizione del programma

Il programma per la gestione del sistema di caratterizzazione è realizzato in linguaggio G, un linguaggio di programmazione grafico che utilizza diagrammi a blocchi. L'ambiente di sviluppo usato è il *LabVIEW 5.1* della *National Instruments* [21]. Un programma scritto in linguaggio G prende il nome di *Virtual Instrument (VI)*, e un qualunque sottoprogramma prende il nome di *subVI*. I programmi *VI* sono composti da un pannello di controllo, che permette all'utente di inserire le grandezze di ingresso (dette controlli) e di visualizzare le grandezze di uscita (dette indicatori), e da un diagramma a blocchi non visibile all'utente che rappresenta il codice vero e proprio.

Il programma principale è chiamato *main.vi* e il suo pannello di controllo è rappresentato in figura 4.6, in esso si possono osservare un selettore che permette di scegliere il tipo di misura da effettuare (*responsivity* o caratteristica *I-V*), un tasto di avvio per iniziare l'acquisizione con relativo indicatore di misura in corso (LED verde). L'utente seleziona il tipo di misura e preme il tasto di avvio.

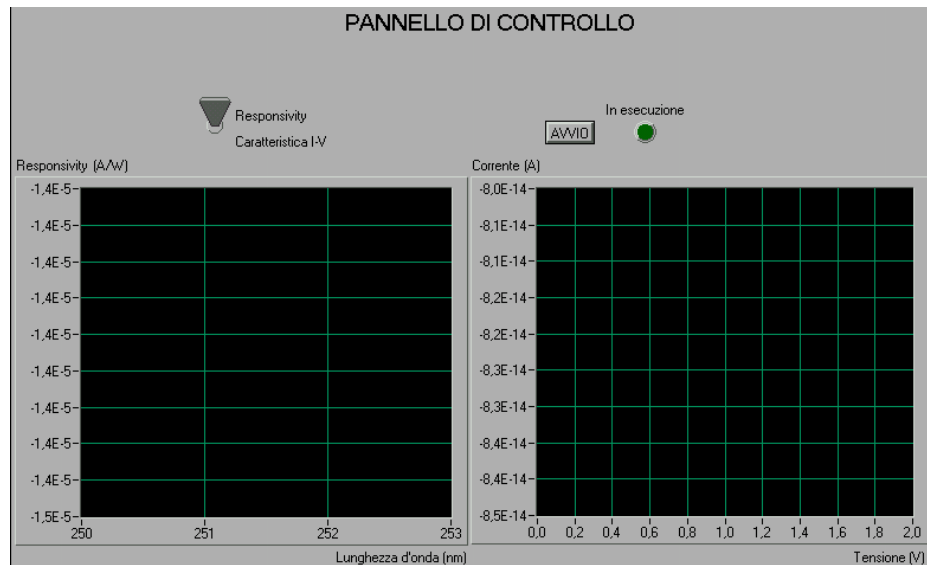


Figura 4.6: Pannello di controllo del programma principale.

In figura 4.7 è mostrato il pannello di controllo relativo alla misura di *responsivity*. Come si osserva, a sinistra della figura, l'utente ha la possibilità di selezionare:

- Numero della porta seriale del picoamperometro (normalmente COM1, a cui è associato il valore 0);
- Numero della porta seriale del monocromatore (normalmente COM2, a cui è associato il valore 1);

- Numero di acquisizioni;
- Lunghezza d'onda iniziale;
- Lunghezza d'onda finale;
- Intervallo di lunghezza d'onda;
- Tensione di polarizzazione.

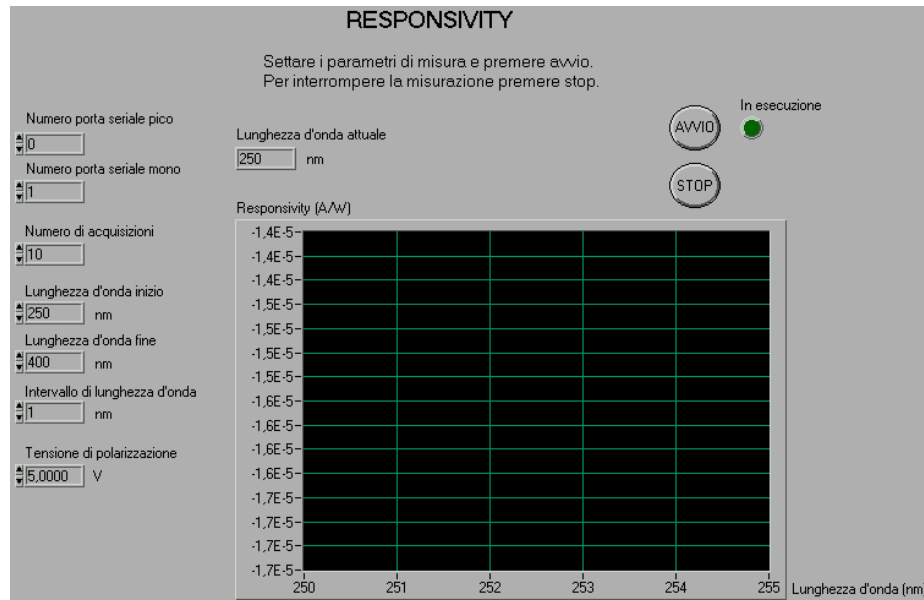


Figura 4.7: Pannello di controllo relativo alla misura di *responsivity*.

L'utente, una volta impostati i parametri desiderati, preme il tasto avvio e vede apparire subito un *prompt* sullo schermo in cui si richiede di inserire il file dello spettro della sorgente luminosa utilizzata. A seguito di questa operazione viene visualizzato un altro *prompt*, il quale chiede l'inserimento del nome del file di uscita in cui vengono memorizzati i valori di *responsivity*. Il nome di tale file è settato di default come: *responsivity - <tensione di polarizzazione> - <data><ora>.dat*. L'utente può comunque scegliere un altro nome. Dopo aver eseguito queste scelte, si inizializza il monocromatore e sul display del controller appare la dicitura "computer control": a questo punto ha inizio la misura. È anche possibile effettuare una misura della caratteristica *I-V*, come mostrato in figura 4.8, in questo caso l'utente ha la possibilità di selezionare:

- Numero della porta seriale del picoamperometro;
- Numero di acquisizioni;
- Tensione iniziale;
- Tensione finale;
- Intervallo di tensione.

Gli indicatori "Tensione attuale" e "Corrente" permettono inoltre di monitorare la misura in tempo reale. Dopo la scelta dei parametri, l'utente preme il tasto avvio e immediatamente appare un *prompt*

che richiede l'inserimento del nome per il file di uscita, in cui vengono salvati i valori di corrente in funzione della corrispondente tensione.

Il nome del file viene scelto di default come: *caratteristica - <data><ora>.dat*, ma può essere cambiato dall'utente. Terminata questa scelta ha inizio la misura.

Sia nel caso di misura di *responsivity* che di misura di caratteristica *I-V* sul display del picoamperometro appare il messaggio *REM*; questo indica che lo strumento funziona in modalità remota ed è possibile comandarlo solo mediante l'invio dei comandi da computer essendo, in tale modalità, disabilitati i tasti fisici presenti sul suo pannello frontale.

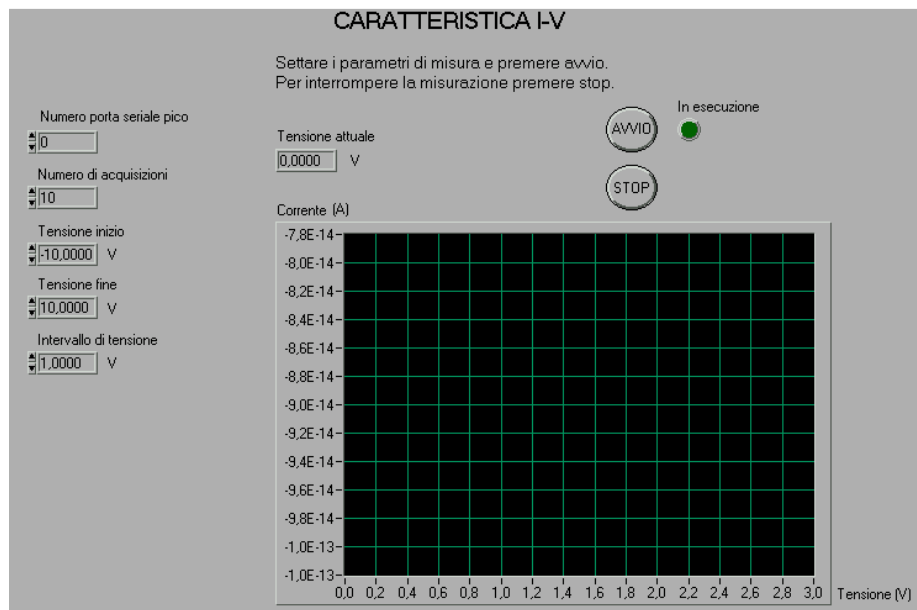


Figura 4.8: Pannello di controllo relativo alla misura della caratteristica *I-V*.

Capitolo 5 Caratterizzazione dei fotorivelatori UV *solar-blind*

5.1 Misure delle resistenze di contatto

Le resistenze di contatto hanno un'importanza notevole sulla qualità e affidabilità dei dispositivi elettronici ed optoelettronici. In questo lavoro di tesi, le resistenze di contatto sono state misurate tramite il metodo TLM [22], esso prevede una serie di *pad* identiche distanziate a intervalli variabili, X_1, X_2, X_3, \dots (figura 5.1). La resistenza misurata tra gli elettrodi può essere schematizzata come la serie di 3 resistenze, $R_{mis} = 2R_{pad} + R_{semi}$, dove R_{pad} è la resistenza di contatto e R_{semi} è la resistenza del materiale semiconduttore. Quando la distanza tra le *pad* tende a zero, la $R_{semi} \rightarrow 0$, quindi la formula per la resistenza di contatto si può approssimare a $R_{pad} = R_{mis}/2$. Pertanto, disponendo di un set di misure di resistenze tra *pad* a distanze differenti, si può estrapolare (linearmente) un valore approssimato per la resistenza di contatto.

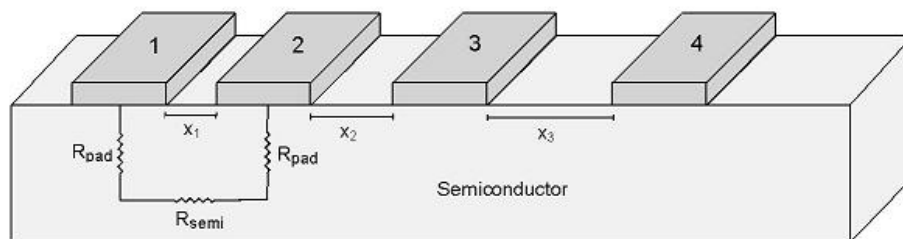


Figura 5.1: Modello per il calcolo delle resistenze di contatto con metodo TLM.

Le misure delle resistenze di contatto sono state effettuate sia per *pad* di rame che di Pt/Ti/Au, di dimensioni $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ (figure 5.2 e 5.3).

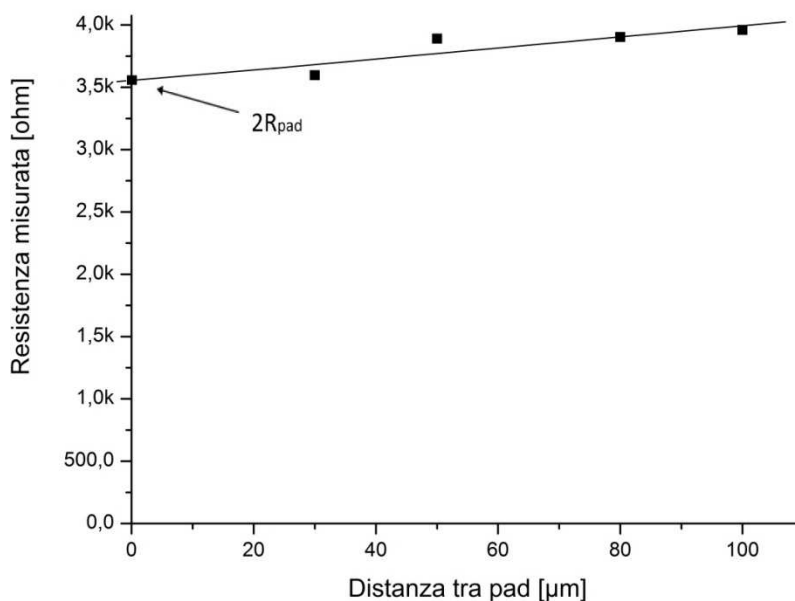


Figura 5.2: Valutazione della resistenza di contatto per il campione C4 con *pad* di rame.

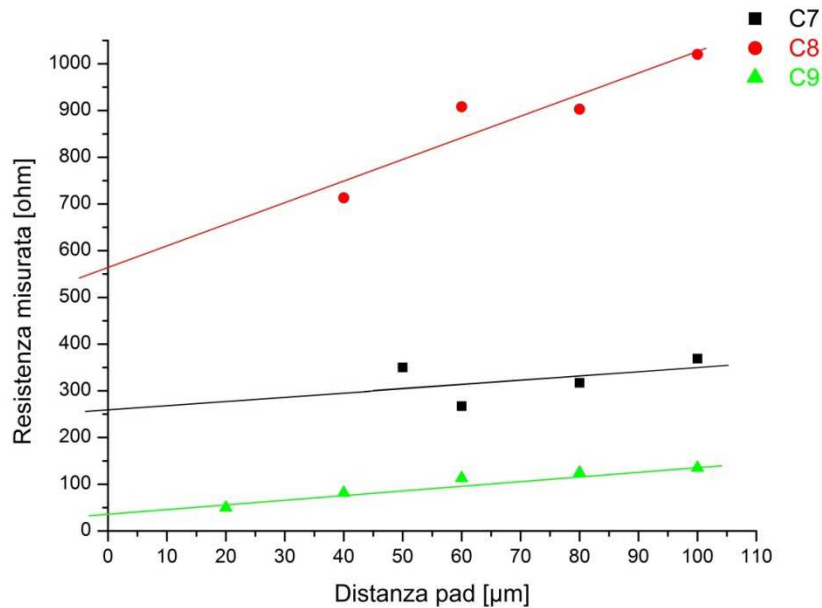


Figura 5.3: Valutazione delle resistenze di contatto dei campioni C7, C8, C9 con *pad* di Pt/Ti/Au.

Dai valori di resistenza di contatto ottenuti si può valutare anche la resistenza del semiconduttore (calcolata per una distanza tra pad pari a 100 µm), inoltre moltiplicando tali valori per l'area della pad (10^{-4} cm^2) si ottiene un valore approssimato della resistenza di contatto specifica ρ_c [$\Omega \text{ cm}^2$] (tabella 2).

Campione:	C4	C7	C8	C9
$R_{\text{pad}} [\Omega]$:	1780	129	285	19
$\rho_c [\Omega \text{ cm}^2]$	0,17795	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$2,85 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
$R_{\text{semi}} [\Omega]$	440	120	448	98

Tabella 2: Valori ricavati dalle misure di resistenze di contatto tramite il metodo TLM.

5.2 Caratteristiche *I-V*

Le misure delle caratteristiche *I-V* sono state effettuate per tensioni di polarizzazioni comprese nell'intervallo (-10,+10) V. Uno studio delle correnti di buio per campioni ottenuti a differenti temperature di deposizione evidenzia che si ottengono valori minori per dispositivi sul campione C1 (cresciuto a 650°C) e sul campione C4 (cresciuto a 600°C): essi presentano una corrente di buio dell'ordine dei µA (figura 5.4), mentre sui campioni C7 e C8 si registrano valori più elevati (decine di mA). Ad esempio, durante la misura della caratteristica di un dispositivo sul campione C8 (cresciuto a 400°C), per tensioni esterne all'intervallo (-7,+7) V, il picoamperometro ha visualizzato un *overflow*, perché la corrente misurata ha superato i 20 mA. Lo stesso fenomeno accade per i dispositivi del campione C9 (cresciuto a 150°C), infatti il campione è risultato totalmente conduttivo che non è stato possibile misurare la caratteristica per valori esterni all'intervallo (-1, +1) V.

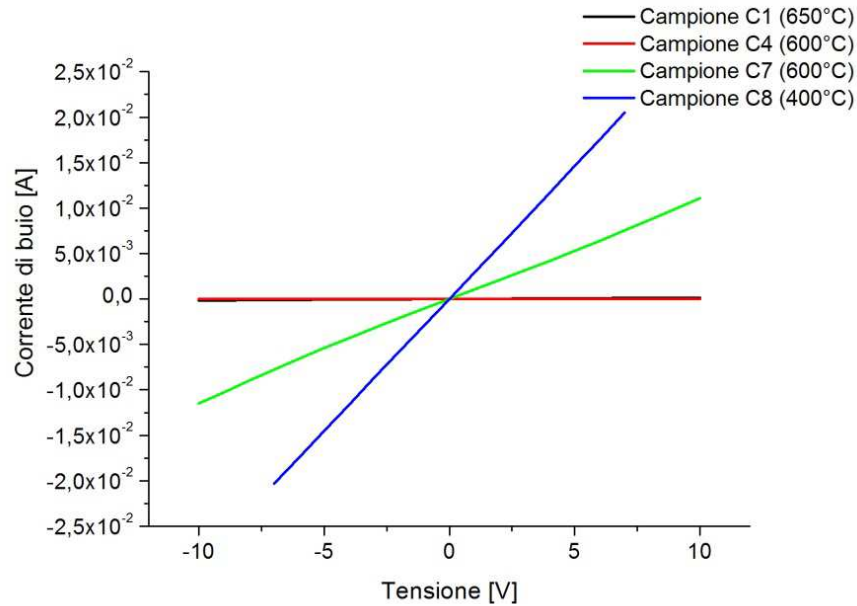


Figura 5.4: Variazione della corrente di buio al variare della temperatura di crescita dei film (dispositivi 2/10).

In figura 5.5 si può notare la differenza tra la fotocorrente a 370 nm e la corrente di buio per il dispositivo 5/6 del campione C1, con un rapporto tra fotocorrente e corrente di buio pari a 2, entrambe le caratteristiche sono quasi lineari. Alcuni dispositivi del campione C4 presentano invece una caratteristica I - V tipica dei fotorivelatori a barriera Schottky, con una tensione di soglia di circa 5V (figura 5.6). I dispositivi caratterizzati dei campioni C7, C8 e C9 presentano tutti delle caratteristiche lineari. Si ipotizza che un eventuale processo di *annealing* dei campioni possa formare dei contatti di tipo Schottky con un miglioramento delle caratteristiche.

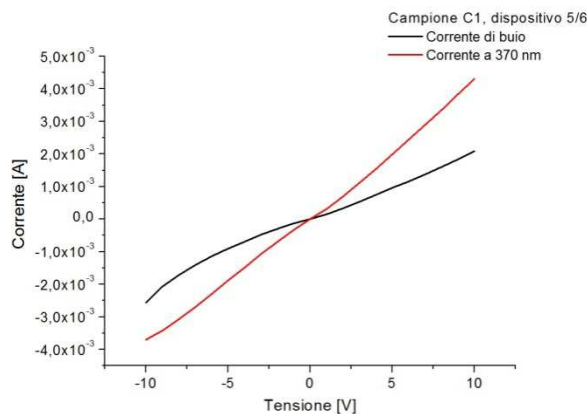


Figura 5.5: Corrente di buio e fotocorrente del dispositivo 5/6 appartenente al campione C1 (elettrodi Pt/Ti/Au).

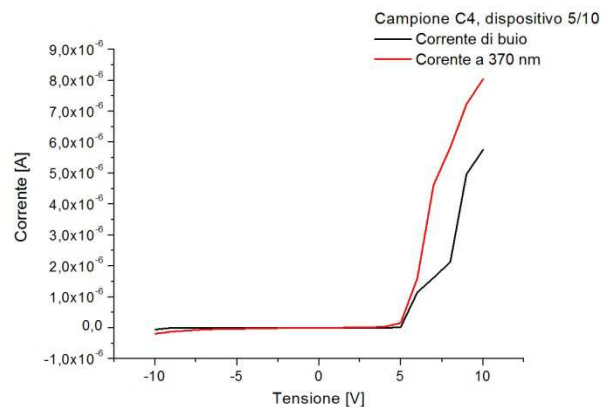


Figura 5.6: Corrente di buio e fotocorrente del dispositivo 5/10 appartenente al campione C4 (elettrodi Cu).

In questo lavoro si è anche studiato l'effetto dovuto alle dimensioni degli elettrodi interdigitati sulla fotocorrente. In particolare si è notato un aumento della fotocorrente all'aumentare della dimensione degli elettrodi e mantenendone costante la distanza, questo perché le cariche vengono raccolte più

efficacemente per dimensioni maggiori (figura 5.7). Mentre in figura 5.8 si nota una diminuzione della fotocorrente all'aumentare della distanza tra gli elettrodi se si mantiene fissa la dimensione.

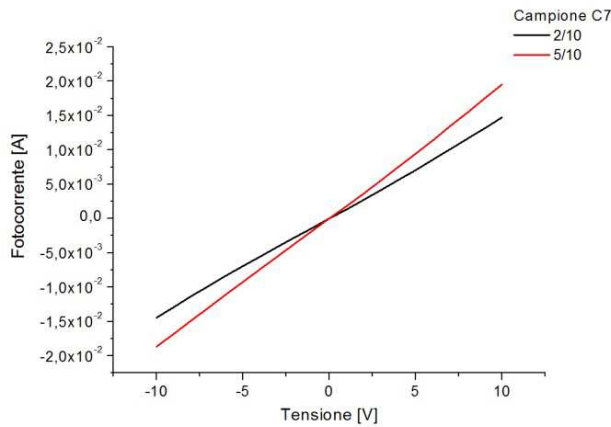


Figura 5.7: Caratteristica del campione C7 misurata a 370 nm, dove si nota la variazione della fotocorrente con la dimensione degli elettrodi (Pt/Ti/Au).

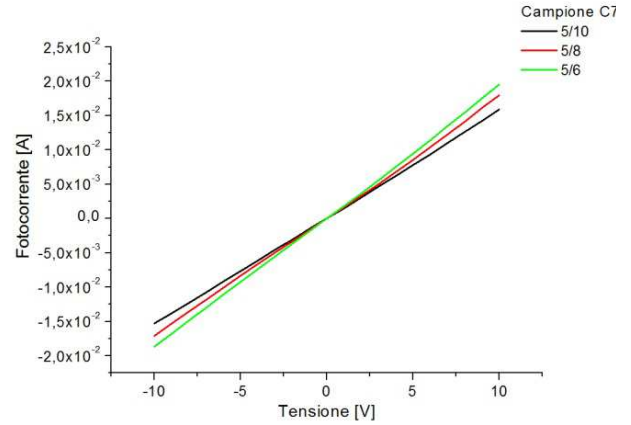


Figura 5.7: Caratteristica del campione C7 misurata a 370 nm, dove si nota la variazione della fotocorrente con la distanza tra elettrodi (Pt/Ti/Au).

5.3 Misure di *responsivity*

Le misure di *responsivity* sono state effettuate in un intervallo di lunghezze d'onda compreso tra i 250 nm e 600 nm. Le curve di risposta misurate non presentano un taglio netto coincidente con la lunghezza d'onda di 370 nm, probabilmente dato che i fotorivelatori fabbricati hanno un carattere fotoconduttivo. Alcuni dispositivi mostrano un picco di *responsivity* elevato, dell'ordine di $(10^4 - 10^5)$ A/W, causato dal guadagno che, in questo tipo di fotorivelatori, è tipicamente maggiore dell'unità.

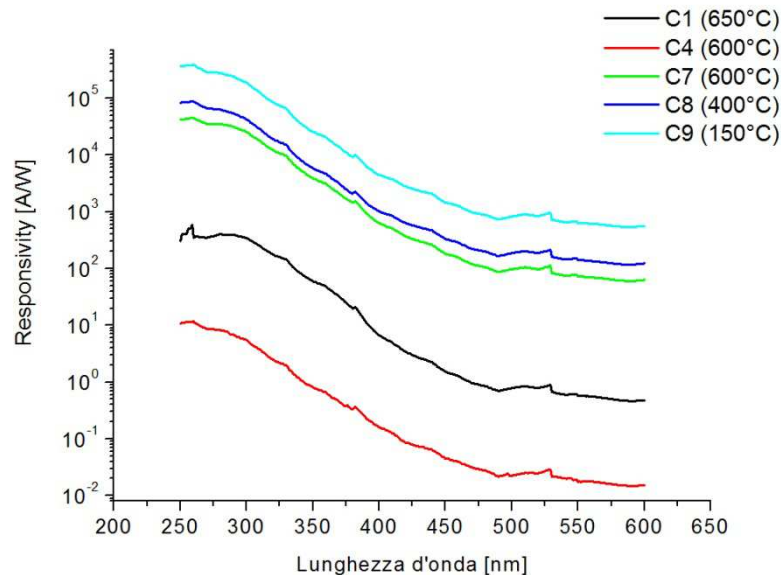


Figura 5.8: Variazione dello spettro di *responsivity*, al variare della temperatura di crescita dei film (dispositivi 2/10). *Responsivity* misurata per tensione di polarizzazione pari a 1V.

La figura 5.8 mostra come il valore del picco di *responsivity* diminuisca con l'aumento della temperatura di crescita dei film: è evidente come i dispositivi appartenenti ai campioni C1 e C4 presentino caratteristiche migliori rispetto ad altri dispositivi ma, nonostante ciò siano ancora lontani da un comportamento di tipo fotovoltaico. A titolo di esempio, a 280 nm il picco di *responsivity* per un rivelatore di tipo fotovoltaico avente guadagno unitario corrisponde a un valore pari a:

$$R_i = \frac{\lambda q}{hc} \eta = \frac{280 \cdot 10^{-9} \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{6,6 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8} \cdot 1 = 0,23 \text{ A/W.}$$

Per i fotorivelatori fabbricati in questo lavoro di tesi si è osservato un rapporto di reiezione UV/VIS calcolato tra i 260 nm e i 490 nm maggiore di 2 ordine di grandezza (tabella 3).

Campione:	C1	C4	C7	C8	C9
Responsivity misurata a 260 nm [A/W]	350	11,7	$4,54 \cdot 10^4$	$8,80 \cdot 10^4$	$3,89 \cdot 10^5$
Responsivity misurata a 490 nm [A/W]	$7 \cdot 10^{-1}$	$2,16 \cdot 10^{-2}$	87,2	$1,66 \cdot 10^2$	$7,32 \cdot 10^2$
Rapporto UV/VIS	$5 \cdot 10^2$	$5,41 \cdot 10^2$	$5,20 \cdot 10^2$	$5,30 \cdot 10^2$	$5,31 \cdot 10^2$

Tabella 3: Valori di *responsivity* e rapporto di reiezione UV/VIS ottenuti per i dispositivi 2/10.

Dei valori simili sono riportati anche in letteratura (si veda, ad esempio [18]). In termini di rapporto di reiezione sono stati ottenuti migliori risultati rispetto a quanto riportato in letteratura dove il rapporto UV/VIS è inferiore a 10 [23,24].

Per quanto riguarda l'effetto dovuto alle dimensioni degli elettrodi anche in questo caso si è notato un aumento della risposta all'aumentare della dimensione delle dita (figure 5.9 e 5.10), e una diminuzione della risposta con l'aumento fra esse (figura 5.11).

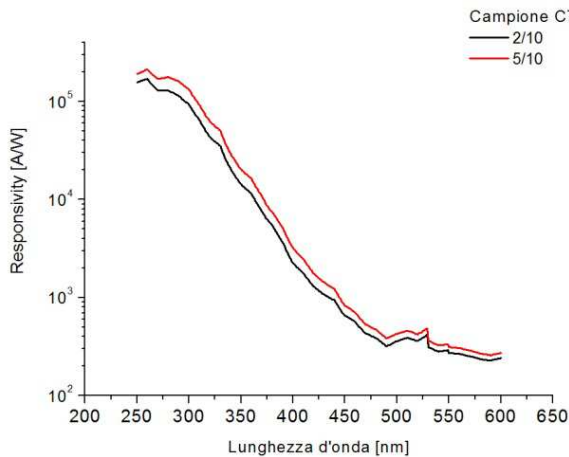


Figura 5.9: Spettro di *responsivity* del campione C7, acquisito con una tensione di polarizzazione di 5V. In esso si nota la variazione della *responsivity* con l'aumento della dimensione degli elettrodi (Pt/Ti/Au).

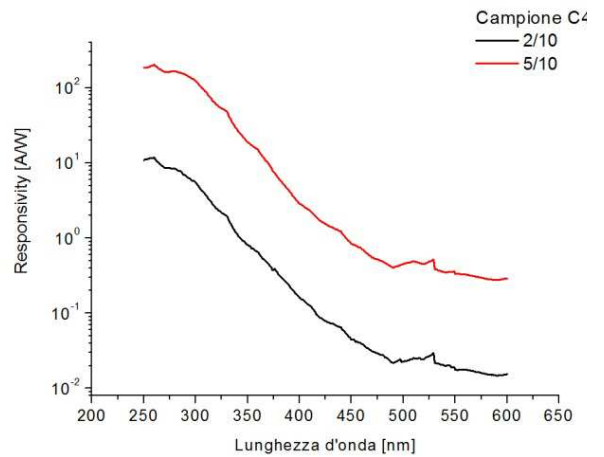


Figura 5.10: Spettro di *responsivity* del campione C4, acquisito con una tensione di polarizzazione di 1V. In esso si nota la variazione della *responsivity* con l'aumento della dimensione degli elettrodi (Cu).

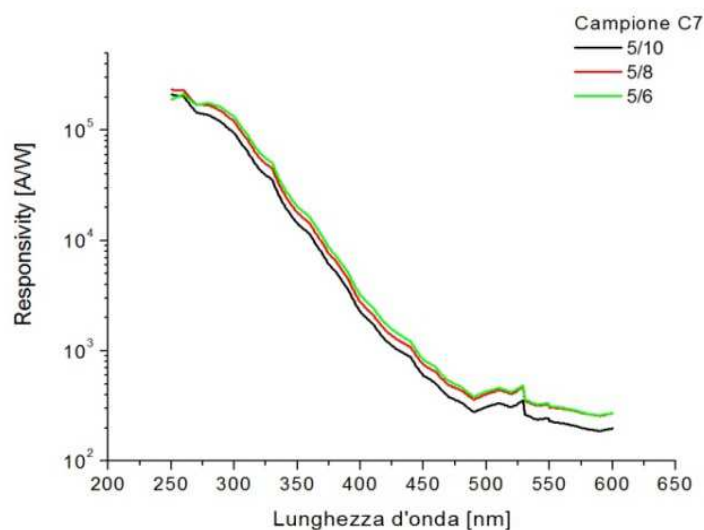


Figura 5.11: Spettro di *responsivity* del campione C7, acquisito con una tensione di polarizzazione di 5V. In esso si nota la variazione della *responsivity* al variare della distanza tra gli elettrodi (Pt/Ti/Au).

Durante la fase di caratterizzazione si è osservato anche un incremento della *responsivity* con l'aumento della tensione di polarizzazione. L'andamento della *responsivity* al variare della tensione sul campione C4 (dispositivo 2/10) è osservabile in figura 5.12. Il fenomeno è più evidente in figura 5.13 dove si riporta il valore del picco di *responsivity* in funzione della tensione e si nota che l'aumento della risposta avviene in modo lineare, caratteristica tipica dei rivelatori fotoconduttori.

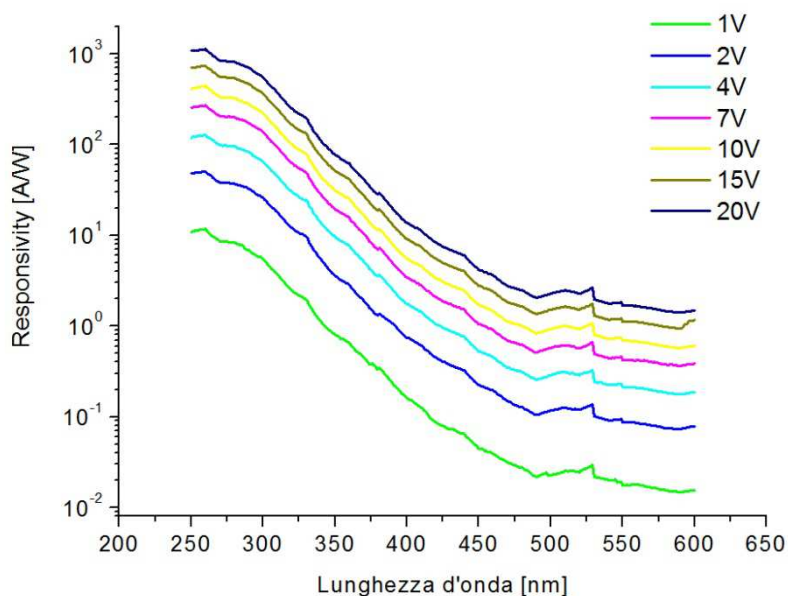


Figura 5.12: Variazione della *responsivity* al variare della tensione di polarizzazione. Campione C4, dispositivo 2/10.

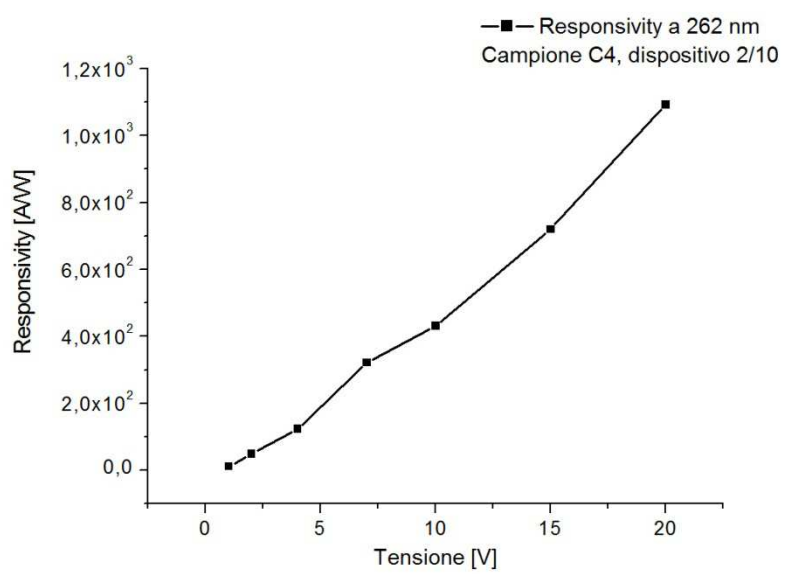


Figura 5.13: Variazione del picco di *responsivity* (262 nm) in funzione della tensione di polarizzazione.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi sperimentale sono stati fabbricati dei fotorivelatori in ossido di zinco UV *solar-blind*, di tipo MSM, con elettrodi interdigitati. La crescita dell'ossido di zinco è avvenuta tramite la tecnica PLD mentre la realizzazione degli elettrodi ha fatto uso di un processo di *lift-off* utilizzando tecniche microlitografiche. Durante il lavoro è stato ottimizzato il processo litografico che prevede la formazione dell'*undercut*, stimato pari a 0,7 μm , adottando un trattamento in clorobenzene per 7 minuti.

La fase di metallizzazione stata condotta tramite tecnica PVD per gli elettrodi in rame, e tramite EBPVD per gli elettrodi di Pt/Ti/Au. A completamento del lavoro, i dispositivi sono stati ampiamente caratterizzati, effettuando misure di: TLM, caratteristiche I-V, e *responsivity*. Gran parte dei dispositivi presentano delle caratteristiche I-V di tipo lineare, mentre i dispositivi appartenenti al campione C4 hanno delle caratteristiche tipiche dei fotorivelatori a barriera Schottky.

Sono stati effettuati degli studi dovuti agli effetti della temperatura di crescita dei film e alle dimensioni degli elettrodi interdigitati. In particolar modo si è notato che i valori della corrente di buio e dello spettro di *responsivity* diminuiscono all'aumentare della temperatura di crescita del film: i risultati mostrano dei valori massimi di *responsivity* che vanno da 10 A/W a 10^5 A/W, aventi comportamento fotoconduttore. Considerazioni a parte sono state effettuate sul campione C4 per il quale i valori di *responsivity* più bassi sono legati probabilmente a delle resistenze di contatto elevate.

È stato osservato, infine, un rapporto di reiezione UV/VIS calcolato tra i 260 nm e i 490 nm maggiore di 2 ordini di grandezza, confermando le buone prestazioni dei dispositivi fabbricati.

Appendice

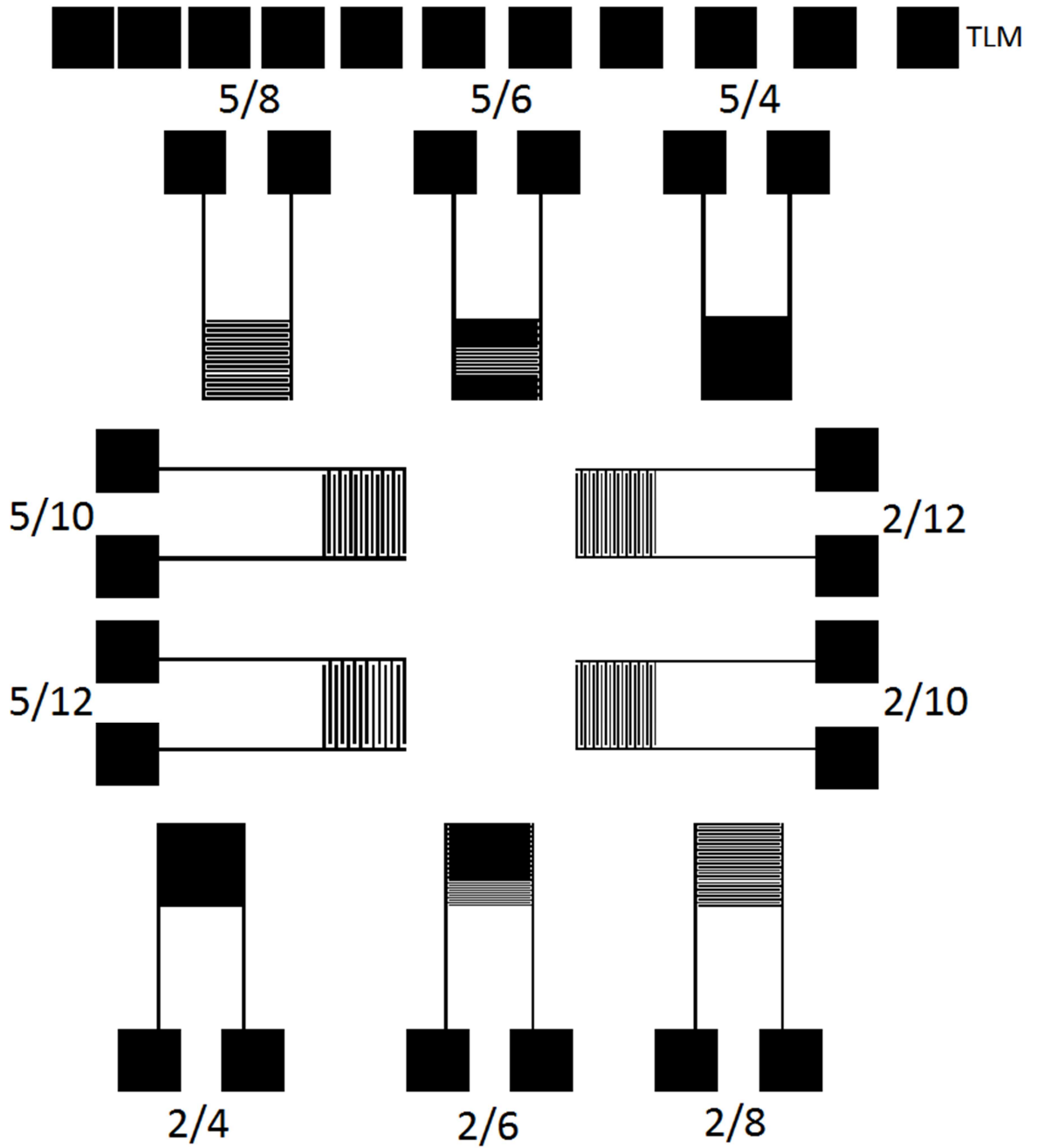


Figura 1: Layout disegnato con "ELCTRIC VLSI Design System 9.04".

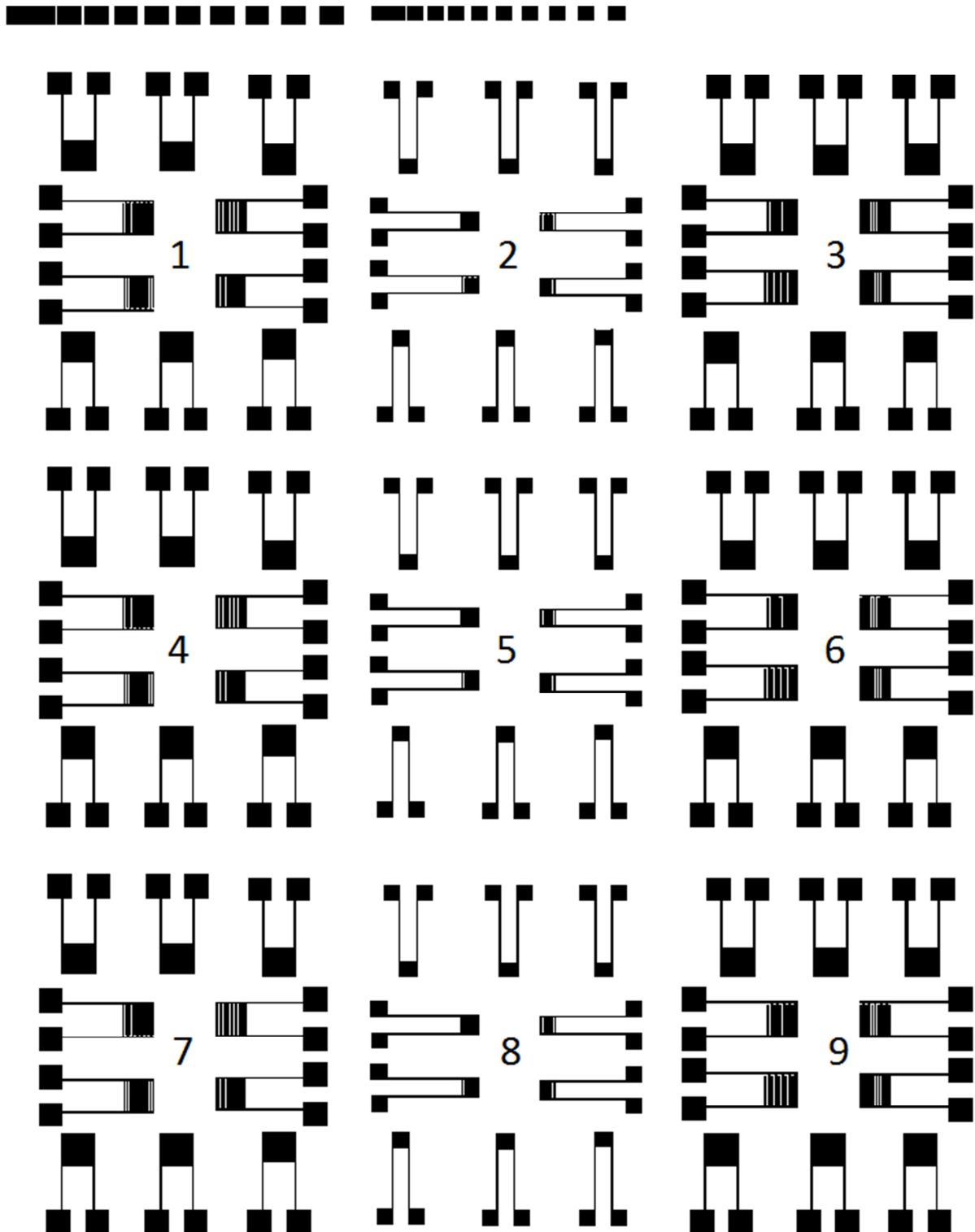


Figura 2: Disposizione dei fotodetettori all'interno di un campione; nella colonna centrale sono disegnati i dispositivi più piccoli con area attiva $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$, mentre quelli con area attiva $(200 \times 200) \mu\text{m}^2$ sono disegnati nelle due colonne esterne.

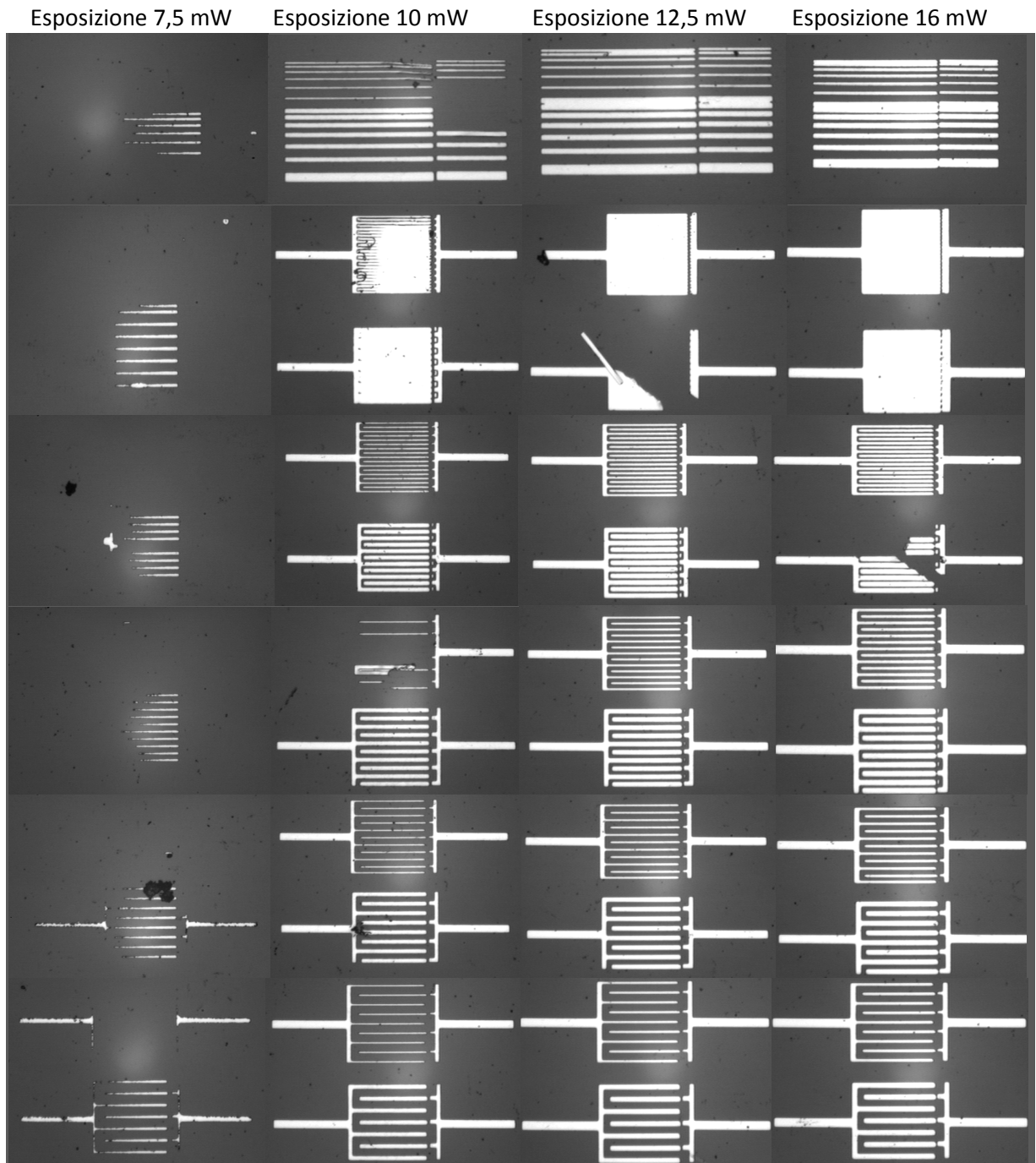


Figura 3: Elettrodi di rame su campione di prova trattato per 5 minuti con il clorobenzene. Le colonne di elettrodi inizialmente erano cinque, la prima non è venuta perché sottoesposta. La prima riga contiene un pattern di linee di dimensione variabile e distanza variabile, disegnato per osservare meglio la risoluzione della scrittura.

ESPOSIZIONE 12,5 mW

ESPOSIZIONE 16 mW

ESPOSIZIONE 20 mW

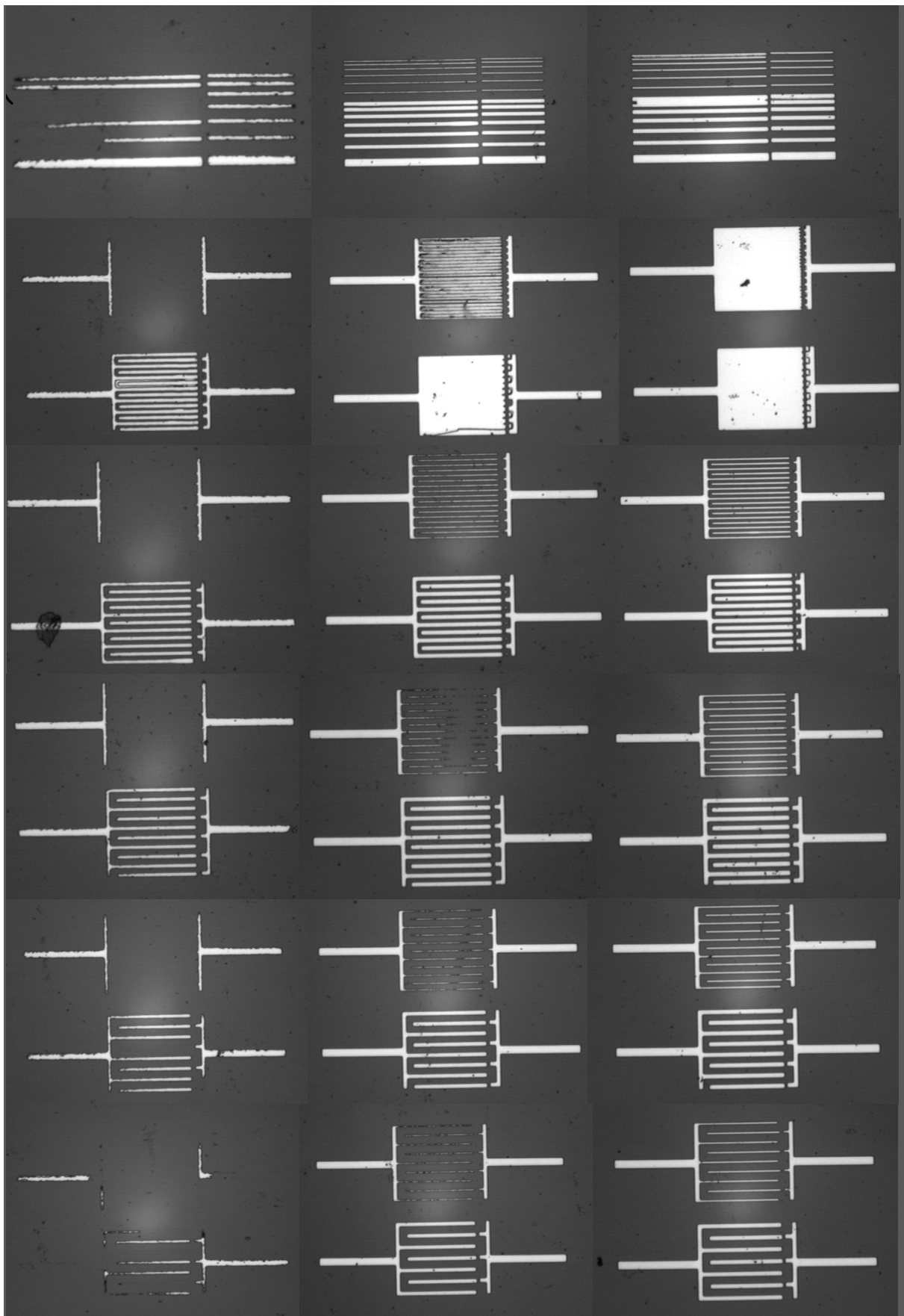


Figura 4: Elettrodi di rame su campione di prova trattato per 12 minuti con il clorobenzene. Anche qui le colonne erano cinque, ma le prime due sono risultate sottoesposte.

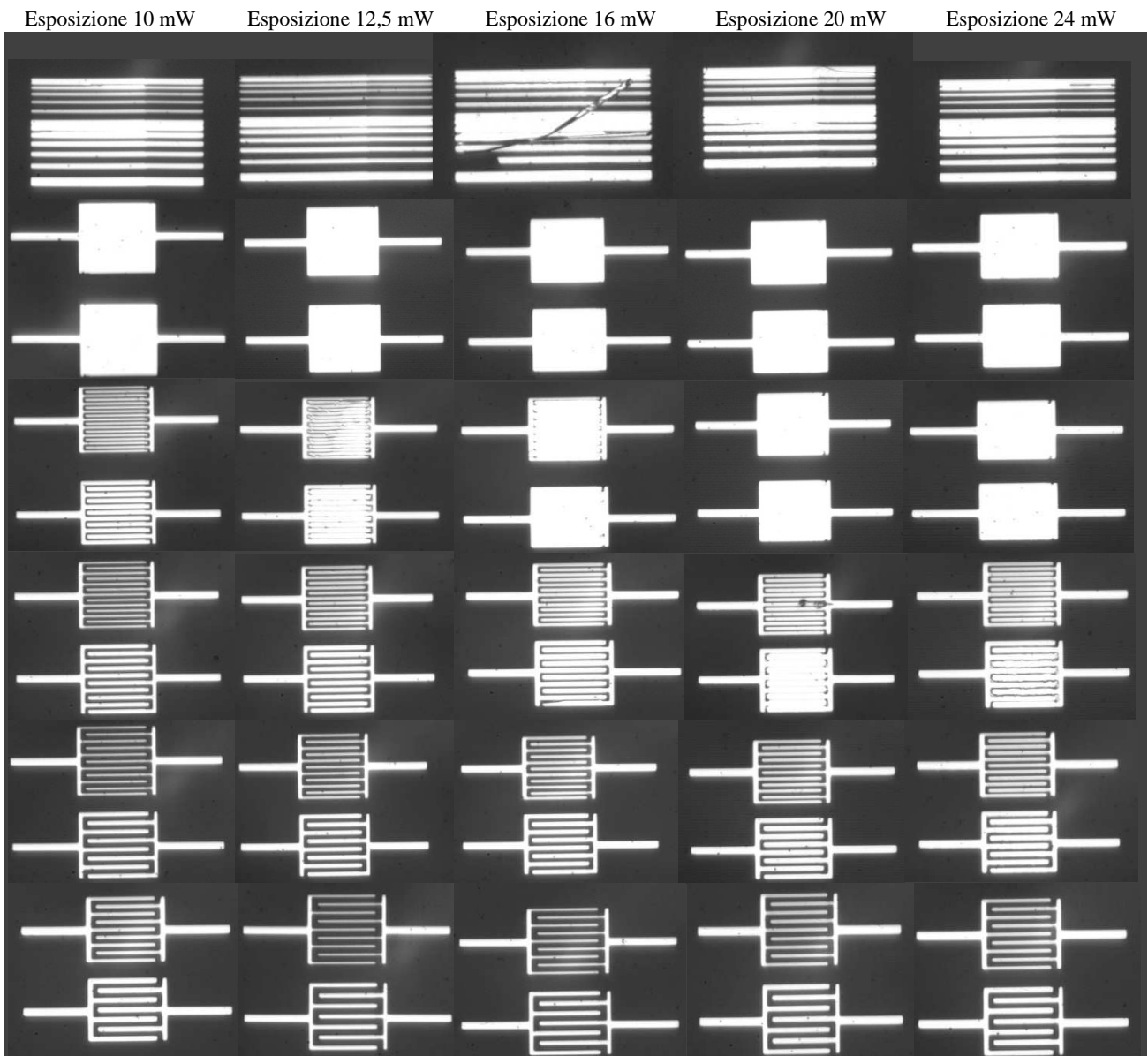


Figura 5: Elettrodi di rame su campione di prova trattato per 7 minuti con il clorobenzene.

Bibliografia

- [1] H. Morkoc, U. Ozgur, “*Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*”, Wiley-VCH, Berlin (2009)
- [2] T. Minemoto, T. Negami, S. Nishiwaki, H. Takakura, Y. Hamakawa; “*Preparation of Zn_{1-x}Mg_xO films by radio frequency magnetron sputtering*”, *Thin Solid Films*, **372**, 173-176, (2000);
- [3] D.C. Look, J.W. Hemsky, J.R. Sizelove, “*Residual Native Shallow Donor in ZnO*”, *Physical Review Letters*, **82** 2552-2555, (1999).
- [4] D. Morgan C. G. Van de Walle A. F. Kohan, G. Ceder. “*First-principles study of native point defects in ZnO*” *Physical Review B*, **61**, 15019, (2000).
- [5] O. Madelung, Ed, “*Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology*”, ser. New Series, Group III. Berlin: Springer-Verlag, vol. 17 e 22 (1982).
- [6] X.L. Zhang, K.S. Hui, K.N. Hui, “*High photo-responsivity ZnO UV detectors fabricated by RF reactive sputtering*”, *Materials Research Bulletin*, **48**, 305–309, (2013).
- [7] N. Karaka, P. K. Samanta, T. K. Kundua, “*Green photoluminescence from highly oriented ZnO thin film for photovoltaic application*”, *Optik*, **124**, 6227 – 6230, (2013).
- [8] A.M. Suhail, E.K.Hassan, S. S. Ahmed, M.K.M Alnoori, “*Improvement Of The Photoresponse Of The Solar Blind ZnO Photoconductive UV Detector*”, *Journal of Electron Devices*, **8**, 268-274, (2010).
- [9] Bahaa E. A. Saleh, Malvin Carl Teich, “*Fundamentals of Photonics*”, (1991).
- [10] White paper National Instruments “*Photodiodes*”, (2013).
- [11] Optoelectronic Sensors, “*Introduction to Semiconductor Photodetectors*”, (2009).
- [12] D. Jiang, J. Zhang, Y. Lu, K. Liu, D. Zhao, Z. Zhang, “*Ultraviolet Schottky detector based on epitaxial ZnO thin film*”, *Solid-State Electronics*, **52**, 679–682, (2008).
- [13] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, “*Growth of high-quality epitaxial ZnO films on α -Al₂O₃*”, *Journal Crystal Growth*, **201-202**, 627-632 (1999).
- [14] S. M. Rubin, *Electric User's Manual, version 9.04*, (2013).
- [15] Marc J. Madou, “*Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization, Second Edition*”, CRC Press, (2002).
- [16] <http://snf.stanford.edu/Process/Lithography/liftoff.html>.
- [17] T. J. Rinke, C. Koch, “*Soluzione problemi litografici*”, *MicroChemicals* (2009/2010).
- [18] K. Liu, M. Sakurai, “*ZnO-Based Ultraviolet Photodetectors*”, *Sensors Review*, **10**, 8604-8634, (2010).
- [19] Acton Research Corporation, *SpectraPro-275, User manual*.
- [20] Keithly – Model 6487 Picoammeter/Voltage source: *Reference manual* (2002).
- [21] Tesi di A. Sacco, *Caratterizzazione di fotorivelatori “Solar-Blind” in AlGaN per la rivelazione di fiamma*, (2005).
- [22] http://www.cleanroom.byu.edu/contact_resistance.phtml.
- [23] Ying Li et al. “*The Study of ZnO Photoconductive UV Detector*”, *ICSICT 2006*
- [24] N. H. Al-Hardana, et al. “*A wide-band UV photodiode based on n-ZnO/p-Si heterojunctions*” *Sensors and Actuators-A*, **207**, 61 – 66, (2014).

Ringraziamenti

Desidero ringraziare, innanzitutto, tutti quelli che mi hanno aiutato a realizzare questo lavoro di tesi sperimentale.

Un ringraziamento particolare ai miei relatori: *Prof. Ing. Mauro Mosca*, per le ore dedicate al mio lavoro e per avermi concesso di realizzare questa esperienza singolare di ricerca/tesi; *Prof. Ing. Giuseppe Lullo*, per la disponibilità e il continuo interesse dimostrato verso il mio lavoro. Un sentito ringraziamento al mio correlatore, *Ing. Fulvio Caruso*, per l'aiuto di tipo tecnico, per la condivisione delle proprie conoscenze che hanno contribuito a dirimere i miei dubbi e per la rapidità nelle correzioni durante la stesura. Senza il loro aiuto questo elaborato non sarebbe risultato della stessa qualità scientifica. Grazie infinite.

Un sentito grazie al *Prof. Ing. Claudio Calì* per avermi aperto le porte del laboratorio TFL ed aver messo a disposizione la strumentazione. Un grazie particolare al *Prof. Ing. Roberto Macaluso* per essersi dimostrato sempre disponibile ogni qualvolta ne ho avuto bisogno.

Un ringraziamento speciale alla *Prof. Monica Santamaria* del laboratorio di Elettrochimica dei Materiali dell'università di Palermo per aver effettuato le analisi al SEM dei campioni. Un grosso ringraziamento al *Dott. Ing. Ugo Lo Cicero* dell'INAF di Palermo per la fase di metallizzazione tramite EBPVD.

Un ringraziamento va anche ai compagni di laboratorio: *Alessio, Salvo e Maurizio* per la compagnia e lo scambio di idee sulle attività svolte in laboratorio.

Voglio, inoltre, ringraziare il personale della biblioteca del dipartimento DEIM dell'università di Palermo che mi ha fornito il materiale utile per la mia ricerca.

Desidero anche ringraziare tutti coloro che mi hanno dato un supporto morale e che mi hanno accompagnato durante il mio percorso di studi.

Un grazie ai colleghi, compagni di studio e di tante avventure: *Umberto Lupo, Giuseppe Calma, Giuseppe Macaluso, Salvo Pillitteri*.

Un grazie particolare all'amico e coinquilino *Salvatore Pecoraro* con cui ho condiviso per molti anni la mia esperienza universitaria in qualità di studente fuori sede.

Un grazie di cuore a *Simona*, la mia ragazza che mi ha supportato negli anni, ed ha sopportato ogni giorno, con immensa pazienza, i miei continui sbalzi di umore, dovuti allo stress accumulato durante questi ultimi mesi del mio percorso di studi.

Infine, un incommensurabile grazie alla mia famiglia a cui dedico questo lavoro; ai miei genitori *Giuseppe e Rosalia*, e a mia sorella *Piera* che mi hanno dato la possibilità di studiare sostenendomi economicamente e mi hanno incoraggiato ad andare sempre avanti.