

# Tecnologie per la microelettronica

Alberto Tibaldi

14 maggio 2011

# Indice

<b>1</b>	<b>Materiali</b>	<b>3</b>
1.1	Introduzione . . . . .	3
1.2	Classificazione secondo il legame chimico . . . . .	4
1.2.1	Introduzione al concetto di orbitale atomico . . . . .	5
1.2.2	Metalli . . . . .	5
1.2.3	Covalenti . . . . .	6
1.2.4	Metalli di transizione . . . . .	8
1.2.5	Ionici . . . . .	8
1.2.6	Molecolari . . . . .	8
1.3	Classificazione dei materiali . . . . .	9
1.3.1	Osservazioni preliminari . . . . .	9
1.3.2	Classificazione dei materiali per profondità della buca di potenziale . . . . .	10
1.4	Proprietà elettriche . . . . .	13
1.4.1	Concentrazione dei portatori . . . . .	16
1.4.2	Mobilità elettronica . . . . .	17
1.5	Caratterizzazioni dei materiali . . . . .	19
1.5.1	Microscopia elettronica . . . . .	20
1.5.2	Surface characterization - Auger Electrons . . . . .	24
1.6	Strutture cristalline . . . . .	26
1.7	Strutture cristalline . . . . .	27
1.8	Caratterizzazioni strutturali . . . . .	29
1.8.1	Diffrazione da polvere . . . . .	32
1.8.2	HRXRD: High Resolution X-Ray Diffraction . . . . .	33
1.9	Difetti . . . . .	37
1.9.1	Dislocazioni . . . . .	38
1.9.2	Difetti di volume . . . . .	40
1.10	Caratterizzazioni difettuali . . . . .	41
1.10.1	Catodoluminescenza . . . . .	41
1.10.2	Topografia a raggi X . . . . .	42

1.11	Precursori del silicio . . . . .	42
1.11.1	Processo industriale: dalla sabbia al polisilicio . . . . .	43
1.12	Monocristalli di silicio . . . . .	44
1.13	Precursori III-V . . . . .	48
1.14	Crescita monocristalli III-V . . . . .	48
1.14.1	Sistemi di crescita alternativi . . . . .	49
1.14.2	Materiali VGF . . . . .	50
<b>2</b>	<b>Dispositivi</b>	<b>52</b>
2.1	Wafers Manufacturing . . . . .	52
2.2	Special Wafers processing . . . . .	54
2.3	Valutazione dei substrati . . . . .	55
2.4	Back-end processes . . . . .	56
2.5	Device packaging . . . . .	57
2.6	Opto-packaging . . . . .	58
2.7	Affidabilità . . . . .	59

# Capitolo 1

## Materiali

### 1.1 Introduzione

In questa sezione si parlerà di materiali, per quanto quello che sicuramente è il materiale più utilizzato per la realizzazione di circuiti elettronici è il silicio, Si. Per introdurre l'argomento, si vuole proporre una riflessione, su una frase spesso utilizzata: spesso, si dice che l'elettronica sia una tecnologia non inquinante; in realtà, produrre dispositivi su silicio è estremamente inquinante: dal momento che per produrre silicio con un grado di purezza elettronico è necessaria una densità di energia veramente enorme, non si può dire che la tecnologia sia ecologica; una cosa simile si può dire in realtà per le celle solari: per produrle, di fatto, è necessario spendere un mucchio di energia, dal momento che si tratta anche in questo caso di materiali piuttosto sofisticati. L'energia è sostanzialmente un buon metro per determinare quanto una tecnologia impatti negativamente sull'ambiente.

I materiali che intendiamo analizzare sono dedicati all'elettronica: quando si parla di materiali, essi possono essere per esempio per la chimica, per l'elettronica, per la meccanica; lo stesso materiale, a seconda del campo di utilizzo, deve avere diverse proprietà. Si supponga di parlare, per esempio, di acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): in ambito chimico, dal momento che sostanzialmente va usato in reazioni, è fondamentale che non abbia componenti residui, ma per esempio non è importante la presenza di polvere al suo interno; in ambito elettronico, il fatto che sia particolarmente puro "spetttralmente" non è invece molto interessante, bensì lo è il fatto che sia estremamente depolverizzato: l'elettronica richiede tassativamente che tutti i prodotti siano depolverizzati, perchè in caso contrario per elettrostatica la polvere tende ad attaccarsi ai circuiti, rovinandoli.

Esistono diverse classificazioni per i materiali: in base alle proprietà fisi-

che esibite, in base al campo di utilizzo (come appena detto), e in base alla chimica, al legame chimico: il legame chimico è molto interessante dal momento che permette spesso di identificare le altre proprietà, dal momento che, a seconda di cosa “tiene insieme” la materia, si avranno diverse proprietà.

## 1.2 Classificazione secondo il legame chimico

Come accennato, una classificazione molto interessante è quella che discrimina i vari elementi a partire dal legame chimico che li mantiene. Definiti A gli anioni, atomi/molecole che acquisiscono carica negativa, e C i cationi, atomi/molecole che dualmente acquisiscono carica positiva, è possibile introdurre la classificazione. Esistono sostanzialmente cinque categorie fondamentali di elementi:

- metalli: nei metalli si hanno elettroni di valenza condivisi, ossia che possono “viaggiare” per tutto il materiale; è come se gli atomi fossero delle “sfere” immerse in una “gelatina di elettroni”. Gli ioni positivi sono dunque immersi in questo mare di fermioni;
- ioni: nel caso degli ioni, uno dei due atomi tira a sé più elettroni molto più di quanto non lo faccia l’altro, quindi si ha una forte differenza di carica, una forte elettronegatività (si riintrodurrà la cosa in seguito); l’attrazione tra le molecole è elettrostatica, di tipo coulombiano; questi materiali, comunemente, sono sali (si veda il NaCl, il comune sale da cucina);
- covalenti: nel caso dei solidi covalenti, gli atomi sono legati tra loro con legami covalenti, ossia con un doppietto di elettroni localizzati e condivisi tra gli atomi; gli atomi dunque in questo caso trattengono gli elettroni a sé, con una forza quasi uguale; i semiconduttori sono solidi covalenti;
- i materiali di transizione (quelli sulla “scaletta” della tavola periodica) sono in parte metallici e in parte covalenti (si hanno anche elettroni liberi);
- molecolari: si tratta di qualcosa di concettualmente vicino ai legami covalenti: se nel covalente si ha un legame singolo, nel caso del legame molecolare si ha a che fare con legami doppi o più, anche molto forti; dati due atomi A e B, diversi, essi sono legati tra loro in questo modo; il legame che tiene legata una molecole è anche molto forte, mentre quelli che legano tra loro le molecole sono in genere più deboli, come i

legami di Van der Waals, i legami a idrogeno, i legami di London; questi sono i legami che realizzano lo stato solido; quando si hanno legami di questo tipo, spesso si hanno solido basso fondenti: si consideri per esempio l'azoto N: ha un legame triplo, ma, per diventare liquido, si deve andare a  $-200$  °C.

### 1.2.1 Introduzione al concetto di orbitale atomico

Nell'ambito della meccanica quantistica (branca che è necessario tenere in conto quando si parla di materiali a livello microscopico, dunque anche a livello di legami, come si sta per fare), vale il principio di indeterminazione di Heisenberg, il quale afferma che non è possibile conoscere contemporaneamente una grandezza e il suo impulso associato, per un elettrone. Risolvendo l'equazione di Schroedinger, tuttavia, si ottiene una certa funzione  $\Psi$ , detta comunemente *funzione d'onda*, la quale descrive il comportamento dell'elettrone in un atomo, con un approccio probabilistico: è noto che  $|\Psi|^2$  è il fatto una funzione di densità di probabilità; nella fattispecie, è la densità di probabilità del fatto che un elettrone si trovi in una posizione spaziale piuttosto che in un'altra. L'idea è dunque il fatto che c'è solo una ben definita porzione dello spazio nella quale un elettrone con un certo livello di energia sia possa trovare.

Data una particolare forma tridimensionale dell'orbitale, ricavata risolvendo l'equazione di Schroedinger, si può associare una particolare funzione d'onda a essa.

Esistono sostanzialmente 4 tipi di orbitali: *s*, *p*, *d*, *f*.

Si vuole citare infine la *regola dell'ottetto*: si tratta di una regola per cui, se gli orbitali sono "pieni", ossia se il livello elettronico esterno è completo, allora gli atomi tendono a non avere ulteriori legami: una **configurazione elettronica stabile**. Si parla (per l'elio) anche di "duetto", quando si ha a che fare con un "guscio" che si riempie con soli due elettroni; i metalli di transizione hanno fino a 18 elettroni ospitabili (e si parla per essi di "ottetto espanso").

### 1.2.2 Metalli

Nei metalli, ossia nei materiali a "sinistra" della "scaletta" di separazione, si ha a che fare sostanzialmente con degli ioni positivi, e con un mare di elettroni attorno a essi. Si parla di legame *delocalizzato*, dal momento che gli elettroni che partecipano al legame non sono associati a uno degli atomi legati. Un concetto che si può introdurre ora, e verrà ripreso in seguito, riguarda la direzionalità del legame: dal momento che gli elettroni sono

delocalizzati, dunque non sono associati a una particolare posizione rispetto agli orbitali, essi sono liberi di muoversi, dunque non è detto che la particella debba assumere particolari orientamenti per legarsi. Un modo elegante per dire ciò è: nel caso dei legami metallici, non siamo interessati alla direzione del vettore d'onda  $\underline{k}$ , ma solo al suo modulo.

Concettualmente si ha qualcosa di simile al legame ionico, nel senso che anche in questo caso non si hanno vere e proprie molecole, ma degli insiemi di atomi metallici, i quali sono tenuti assieme da un'attrazione elettrostatica. La non direzionalità del legame comporta la malleabilità e la duttilità del medesimo: dal momento che gli atomi non sono legati ad altri atomi specifici, questa proprietà risulta evidente: i materiali dunque sono per questo motivo morbidi e, per il fatto che il legame è a energia piuttosto bassa, hanno temperatura di fusione conseguentemente bassa; la presenza di elettroni liberi, inoltre, implica la conducibilità elettrica elevata, e il potere riflettente della luce (questo si può vedere con la teoria dei Campi Elettromagnetici, studiando l'interazione con un'onda piana incidente).

La conduzione elettrica porta anche conduzione termica: dal momento che gli elettroni possono essere più o meno energetici (in termini di energia cinetica media), a seconda della temperatura e del contesto termodinamico in cui si trovano, essendo semplice la modifica delle proprietà termiche poichè collegate a quelle cinetiche, i materiali sono dei buoni conduttori termici.

### 1.2.3 Covalenti

I legami covalenti sono legami chimici che si formano quando si ha una sovrapposizione degli orbitali atomici di due atomi, con una differenza di elettronegatività inferiore a 1,9. In questo caso, il legame sarà sicuramente direzionale: dal momento che, a differenza dei metalli, non si ha a che fare con elettroni liberi, quello che si ha in questo caso è un legame che dipende dalla direzione, dall'orientamento della molecola, essendo gli orbitali ben definiti nello spazio. Il fatto che ci sia la direzionalità elimina la malleabilità: questi solidi sono invece duri, e fragili; essendo inoltre in genere legami piuttosto forti, le temperature di fusione sono elevate.

Esistono diversi tipi di legami covalenti, sostanzialmente discriminati dall'elettronegatività degli atomi con cui si ha a che fare: se gli atomi sono infatti diversi, e hanno un'elettronegatività (grandezza che verrà meglio discussa in seguito, ma in sostanza collegata alla capacità di liberare più o meno facilmente elettroni) sensibilmente diversa (la cui differenza è tra 0,4 e 1,9 circa), allora il legame risulterà essere elettricamente polarizzato: gli atomi presentano una "parziale" carica elettrica. Si noti che la carica globale della molecola polare è comunque nulla, per quanto si abbia questa sorta di sbilan-

ciamento”. Una volta che si legano due atomi, potrebbe avvenire un processo di ibridizzazione (o ibridazione) degli orbitali: questo è l’unico processo che riesca a spiegare ciò che capita in una molecola come  $\text{CH}_4$ . Vediamo perchè:

- usando la teoria dei legami di valenza, si vede che gli orbitali pieni sono  $1s$ ,  $2s$ , e  $2p_x$ ,  $2p_y$ ; in questo caso non si vede come il  $2s$  ceda elettroni, quindi non si capisce come si possa andare sopra a un  $\text{CH}_2$ : sembra che il carbonio possa formare solo due legami covalenti, non quattro;
- alternativa è usare la “ground state orbitals”: invece che riempire prima  $1s$ , poi  $2s$ , e poi come prima (valence bond theory), prima si riempie  $1s$ , e poi assieme gli altri; questo tuttavia non ha senso, dal momento che  $2s$ ,  $2p_x$  eccetera, hanno forme diverse: i  $p_i$  hanno le stesse forme ma orientamenti semplicemente diversi, mentre  $s$  ha anche una forma diversa; questo significa che, sostanzialmente, essendo le forme degli orbitali diverse, si hanno diverse sovrapposizioni degli orbitali, e ciò non ha senso, dal momento che in questo modo estrarre un elettrone dall’orbitale  $s$  sembrerebbe diverso da uno dei  $p_i$ , mentre sperimentalmente ciò non capita.

Quello che capita dunque sul serio è la formazione di orbitali ibridi  $sp^3$  (in questo caso), ossia orbitali diversi, “ibridi”, con però un’eguale possibilità di estrazione di un elettrone: le forme degli orbitali si “mixano”, ottenendo qualcosa di diverso. Le configurazioni principali sono, per gli orbitali ibridi:

- ibridazione  $sp$ : si hanno due legami semplici ( $\sigma$ ) diretti a  $180^\circ$  uno dall’altro;
- ibridazione  $sp^2$ : tre legami  $\sigma$  a  $120^\circ$  uno dall’altro, oppure due  $\sigma$  e un “lone pair” (ossia una “coppia solitaria”, una coppia di elettroni di valenza che non si lega con altri atomi);
- ibridazione  $sp^3$ : è quella che dà luogo al famoso tetraedro: o si hanno 4 legami a  $109,5^\circ$  tra loro, o altre configurazioni con lone pairs.

Il numero di coordinazione non è superiore a 4 (essendo gli orbitali ibridizzati al più  $sp^3$ ).

Proprietà interessante dei solidi covalenti è che, di per sè, sono isolanti; se tuttavia li si droga, introducendo delle impurità intenzionali che permettono di aggiungere o rimuovere elettroni liberi dal materiale con poca energia (energia cinetica), è possibile determinare le proprietà conduttive dei materiali, ingegnerizzandole. Il gap di energia condiziona sia il comportamento



elettrico, sia quello ottico (a seconda del gap è possibile far emettere luce, o assorbirne), al materiale; inoltre, per fotoni poco energetici rispetto all'energy gap  $E_g$ , il materiale è trasparente, mentre per fotoni più energetici è riflettente: metallico.

#### 1.2.4 Metalli di transizione

Nei metalli di transizione si ha qualcosa di intermedio rispetto alle due condizioni prima enunciate: in questo caso, tra i legami che mantengono coesa la materia vi sono sia legami covalenti, sia legami metallici. Questa cosa si riflette nelle proprietà dei materiali: se da un lato questi materiali sono duri e con temperature di fusione elevate, d'altra parte essi sono anche buoni conduttori termici ed elettrici. In questo caso, il “trucco” del drogaggio non funziona più: essendoci già gli elettroni liberi, non è più possibile fare come prima, se non aggiungendo percentuali non indifferenti di altro materiale (come Cu).

A causa degli elettroni nello strato  $d$ , è possibile che questi materiali abbiano anche proprietà di tipo magnetico.

#### 1.2.5 Ionici

Come già detto, sono soprattutto sali, dunque componenti utilizzati in chimica. Come già anticipato, ciò che rende coesa la materia in questo caso è un'interazione di tipo coulombiano, elettrostatica, tendenzialmente forte (essendo a corto raggio); per questo motivo non si ha una particolare proprietà di direzionalità. Si noti che, a differenza dei metalli, non si hanno elettroni liberi, delocalizzati, quindi le proprietà di conduzione non sono per questo particolarmente importanti: sono solidi tendenzialmente isolanti. Possono avere proprietà di colore o magnetiche.

#### 1.2.6 Molecolari

Nei legami molecolari, si tenga conto che, se da un lato il legame che tiene insieme la molecola può essere molto forte, i legami che uniscono le varie molecole tra loro possono essere molto deboli; la forma e la struttura dipendono dalle molecole, e sono tendenzialmente isolanti; essendo i legami intermolecolari deboli, le proprietà di fusione sono tendenzialmente molto basse.

## 1.3 Classificazione dei materiali

### 1.3.1 Osservazioni preliminari

Un atomo è composto da un nucleo con protoni e neutroni; al fine di quantificare il numero di protoni di tale elemento, parametro che caratterizza univocamente un atomo (a meno degli isotopi), si utilizza il **numero atomico**  $Z$ .  $A$  invece è:

$$A = Z + N$$

$A$  è la somma del numero di protoni e del numero di neutroni, e serve a identificare un particolare isotopo di un certo atomo. L'uranio 238 92, è quello che ha  $Z = 92$ , e  $238 - 92$  neutroni; gli isotopi hanno proprietà chimiche simili, ma si riesce a vedere, con gli strumenti moderni, che varia il peso atomico, e alcune altre proprietà differenti (per esempio la radioattività).

Quando si parla di elettroni rimasti vicini al nucleo, si parla di *core*; gli elettroni più esterni, più distanti da essi, sono gli elettroni di valenza. Gli elettroni di valenza possono essere  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , per quanto quelli "classici" sono solo quelli dei primi due tipi (quelli che si trovano più spesso). Si può pensare al nucleo come a una carica positiva; tra due atomi, si ha qualcosa di questo tipo:

si può modellare questo andamento con una buca di potenziale, e si può vedere che si hanno gli  $s$ , che han energia praticamente doppia rispetto a quella dei  $p$ : la buca per gli elettroni  $s$  è circa il doppio distante di quella dei  $p$ .

Parliamo, per determinare le proprietà dell'atomo, di una grandezza fondamentale: l'**elettro negatività**,  $\chi$ . Essa è, in ambito elettronico, molto simile all'affinità elettronica (tanto che le considereremo sostanzialmente coincidenti): data una buca di potenziale, in cui sono fissati gli elettroni di valenza, la forza con cui il core terrà a sè gli elettroni di valenza, sarà legata all'elettro negatività: il campo elettrico in superficie. Questo sarà proporzionale alla carica,

$$E \propto \frac{qW}{4\pi\epsilon R^2}$$

dove  $W$  è la valenza, il numero di elettroni in valenza: più la valenza è grande, più serve un campo maggiore per strappare via degli elettroni. Di solito,  $W = 1 \div 7$  (si vede quanto è completo l'ottetto).  $R$  è il raggio dal nucleo: più ci si avvicina al nucleo, più l'affinità elettronica aumenta, dunque aumenta l'energia che serve per strappare l'elettrone.

La distinzione tra elettronegatività (della quale peraltro esistono molteplici definizioni) e affinità elettronica è piuttosto sottile: l'elettronegatività, in ambito chimico, è più che altro legata al doppietto, ossia ai due atomi legati tra loro:

$$E_{\text{elettroneg}} = AB - \frac{AA + BB}{2}$$

si tratta sostanzialmente della energia della molecola di formazione meno la media delle due energie degli atomi formanti. Poichè noi consideriamo la fisica dello stato solido, la consideriamo coincidente con l'affinità elettronica, dunque con l'energia di ionizzazione. L'elettronegatività aumenta “salendo” sulla tavola periodica, e andando “verso destra” (sempre in essa).

### 1.3.2 Classificazione dei materiali per profondità della buca di potenziale

Studiamo a questo punto alcune possibilità, alcune situazioni, in modo da associarvi una classificazione dei materiali.

- Se la buca di potenziale è molto poco profonda, l'elettrone è sostanzialmente delocalizzato, dal momento che è sufficiente l'energia termica per far “saltare fuori” l'elettrone.
- Se la buca di potenziale è più profonda, gli elettroni di legame avranno una maggiore difficoltà, essendo gli elettroni localizzati e i legami più forti.
- Se il legame è multiplo, dunque se ci sono diversi legami, si avrà un'estrema localizzazione, quindi un'estremizzazione del precedente concetto.

Si può a questo punto anche discutere cosa capiti, a partire da buche come quelle appena descritte, quando si mettono vicini più atomi con un comportamento di questo tipo. Si immagini per esempio di mettere vicine due buche di potenziale sostanzialmente uguali:

Gli elettroni di valenza, in sostanza, stanno “in mezzo”, tra le due buche; questo deriva dal fatto che nessuna delle due buche prevarrà, dunque gli elettroni staranno in mezzo. Questa cosa è modellabile a partire dall'equazione di Schroedinger:

$$-\frac{\hbar}{m}\nabla^2 + V$$

la funzione d'onda è la soluzione di ciò. Fisicamente, questo operatore, è legato alla curvatura della funzione d'onda: dal momento che questo operatore si applica a una funzione d'onda  $\Psi$  al fine di determinarne l'hamiltoniana, dunque grandezze collegate all'energia, si ha che l'energia dipende sostanzialmente dalla curvatura della funzione d'onda. Se il raggio di curvatura è molto piccolo, l'energia sarà molto alta. Il potenziale è collegato dalla funzione di probabilità di dove sta: se si avesse un potenziale dritto, il raggio di curvatura sarebbe dritto, e non si avrebbe energia cinetica (niente curvatura, curvatura nulla); la curva non può essere troppo elevata, perchè l'elettrone non può avere un'energia cinetica troppo elevata. A questa energia cinetica così ricavata, si aggiunge dell'energia potenziale,  $V$ . Come si vedrà anche in seguito, un elettrone nella buca di potenziale non avrà mai funzione d'onda troppo curva, altrimenti l'energia cinetica sarebbe troppo elevata. Si ha un compromesso tra l'energia cinetica, che tende a stringere la funzione, e l'energia potenziale. In una molecola come quella vista, il fatto che si confini l'elettrone in un volume, porta alla definizione del principio di indeterminazione di Heisenberg:

$$\Delta L \Delta p = h$$

dunque

$$p = \frac{h}{L}$$

si ha poi:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{L^2 2m}$$

Il risultato finale è che se  $L$  è molto piccolo, l'energia associata è maggiore, l'elettrone cerca di allargarsi, per andare fuori dalla buca, ma allargarsi significa, mantenendo energia totale costante, ridurre energia cinetica, per andare ad aumentare quindi l'energia potenziale. Quello che si ha in pratica è il compromesso tra l'allargamento che riduce l'energia cinetica ma non aumenta troppo il potenziale (questo si potrebbe vedere studiando l'equazione di Schroedinger applicando un metodo variazionale sull'energia: ciò che minimizza l'energia potenziale è questo).

Risolto ciò, si può immaginare che, a seconda della profondità della buca, la funzione d'onda sarà maggiore, dove c'è la buca più profonda (quando ovviamente si hanno due atomi): in altre parole, maggiore è la funzione d'onda, maggiore è la probabilità che l'elettrone "caschi" nella buca più profonda, e vi rimanga dentro (che vi si trovi dentro). Nel caso di un legame covalente, si hanno due buche circa uguali: gli elettroni "stanno in mezzo". Nel

caso di un legame ionico, le due buche sono sbilanciate, e gli elettroni sono tendenzialmente in quella più profonda.

Al fine di completare la classificazione, si consideri il seguente diagramma:

Si consideri sulle ascisse  $H$ , ossia l'energia media, e sulle ordinate  $C$ , ossia la differenza delle energie di estrazione:

$$H \triangleq \frac{\chi_A + \chi_B}{2}$$

$$C \triangleq \frac{\chi_A - \chi_B}{2}$$

Analizziamo questo diagramma.

- se  $C$  è piccola, significa che la ionicità, la differenza tra le due energie di estrazione, tra le due elettronegatività volendo, è molto bassa; sicuramente, dunque, non si avrà a che fare con solidi ionici; si ricade però in diverse sottocategorie:
  - se  $H \sim 0$ , significa che l'energia media delle buche è bassa, dunque che gli elettroni riescono con semplicità a uscire da esse; le buche sono dunque poco profonde, e, in questo caso, si hanno elettroni delocalizzati: sostanzialmente dei metalli;
  - se  $H$  ha valori “intermedi”, dunque la buca è un poco più profonda, ma, essendo la ionicità ridotta, i due atomi sono “simili” in termini di elettronegatività: questo è proprio dei legami covalenti, dal momento che i legami sono di fatto più forti, a causa di buche di potenziale più profonde;
  - se  $H$  è molto più profonda, invece di avere un legame  $A : B$ , si ha un  $A :: B$ : legami di tipo molecolare, molto più robusto. In questo caso si ha però dei problemi: osservando ciò, si vede che, nella tabella periodica, le energie di fusione sono estremamente basse:  $-200$  °C. Questo si ha a causa dei legami intermolecolari molto deboli, sebbene ciò che tiene insieme le molecole sia durissimo.
- Se si ha una ionicità  $C$  considerevole e una  $H$  intermedia, si ha a che fare con legami di tipo ionico: ciò costituisce la “terza punta” del triangolo. Il fatto che  $H$  sia intermedia deriva dal fatto che, se la differenza tra le affinità è molto pronunciata, allora si avrà un materiale con  $\chi$  molto bassa, uno con  $\chi$  molto alta, dunque la media sarà “intermedia”.

## Possibilità intermedie

Quelle appena presentate sono le possibilità “estreme”: i casi meglio definiti. In realtà, tra i vari tipi di elementi, vi sono anche elementi “intermedi”, in cui capitano cose “intermedie”; la cosa è piuttosto interessante dal momento che questi materiali presentano caratteristiche miste tra quelle delle categorie principali; si presentano ora le principali categorie intermedie.

- Legami covalenti polari: si tratta di legami covalenti, come già detto, dove però si ha una sorta di polarizzazione interna: si ha una ionicità tale da avere un atomo che attira più elettroni dell'altra, ma comunque un legame di tipo ancora covalente; si parla di **polimeri** quando si hanno legami in una direzione covalenti puri, in un'altra direzione polari.
- Legami parzialmente covalenti e parzialmente ionici: sono anche detti **refrattari**; questi composti, come l'allumina, hanno forte resistenza termica e meccanica: la parte covalente viene addolcita da quella ionica, riducendo la fragilità; si tratta di materiali isolanti e che fondono ad alta temperatura.
- Legami parzialmente molecolari e parzialmente covalenti: le plastiche, le resine compatte; si tratta di legami covalenti, internamente alla molecola, ma tra le varie molecole il legame è molecolare; se le molecole sono molto lunghe, la configurazione molecolare è particolarmente interessante.
- Tra covalente e metallo si ha un “semimetallo”: sono solidi covalenti con una  $E_g$  molto basso: le due bande di valenza e conduzione si sovrappongono; sono dunque sostanzialmente dei metalli che hanno pochissimi elettroni di passaggio da una banda all'altra (covalenti con qualche elettrone libero).
- Metallo e ionico: si tratta di materiali spesso legati al boro, come l'esaboruro di lantanio, usato dal momento che ha proprietà elettriche particolarmente interessanti, come l'energia di estrazione degli elettroni estremamente bassa, essendoci una localizzazione solo parziale degli elettroni causati dall'atomo ad elettronegatività media.

## 1.4 Proprietà elettriche

Vogliamo ora capire come le proprietà elettriche dei materiali (le più importanti delle quali sono la conducibilità e il potenziale di contatto) siano legate

a certe costanti, relative alla composizione della struttura del materiale. La resistività è collegata alla resistenza, la quale è il parametro fondamentale della legge di Ohm:

$$V = RI$$

Si consideri una situazione di questo genere:

Una situazione sostanzialmente lineare dell'andamento corrente/tensione. Dato un tubo di sezione  $A$ , la tensione si può scrivere come campo elettrico, per la lunghezza del tubo (considerando il campo elettrico dunque costante):

$$EL = J\rho \frac{L}{A}$$

dove

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

e  $\sigma$  è la resistività.  $J$ , come noto, è:

$$J = \sigma E$$

questa equazione è indipendente dalla geometria dell'oggetto.

Come funzione di distribuzione della probabilità di presenza di un portatore, si potrà utilizzare una statistica di Boltzmann; si tenga conto tuttavia, facendo ciò, che questa cosa non è esatta, dal momento che gli elettroni sono fermioni, dunque più correttamente dovrebbero seguire la distribuzione di Fermi-Dirac, avendo a che fare con non più di due elettroni in un singolo livello energetico; l'approssimazione è comunque compatibile con la realtà osservabile. Una formula che può esprimere la conduzione è la seguente:

$$J = qn \langle v \rangle$$

dove  $q$  è il valore della carica (ossia la carica dell'elettrone),  $n$  è la concentrazione di portatori liberi (in realtà essi non sono esattamente liberi, a causa degli effetti di quantizzazione, ma si possono pensare sostanzialmente come tali grazie all'uso della massa efficace  $m^*$ ).  $v$  è la velocità dei portatori, di cui noi consideriamo semplicemente una media,  $\langle v \rangle$ , dal momento che stiamo formulando un modello "macroscopico" della conduzione, cercando tuttavia di ricondurci a proprietà microscopiche. Si ha che il campo elettrico induce una forza  $F$  (sarebbe un vettore, proprio come il campo elettrico):

$$F = qE$$

Applicando la seconda legge di Newton, utilizzando come massa questa  $m^*$  (che è per l'appunto la massa che la particella avrebbe supponendo di essere libera, invece che vincolata agli effetti di quantizzazione), si ha:

$$F = ma \implies a = \frac{qE}{m^*}$$

Questa accelerazione dura per un certo tempo  $\tau$ , poi termina, e riprende. Come mai ciò? Beh, sostanzialmente, volendo immaginare un equivalente macroscopico, è come se si avesse a che fare con un insieme di palline, mosse per esempio dal vento; il vento introduce una forza su queste palline, muovendole, aumentandone l'accelerazione, fino a quando non si ha un urto, che annulla la velocità delle medesime; questi urti avvengono dopo un certo tempo  $\tau$ . Dopo questo  $\tau$ , si ha uno scontro, quindi la particella, dopo aver assunto la velocità  $v$ , la termine, perdendo di fatto la “memoria” dell'accelerazione passata, riposizionandosi in equilibrio con il reticolo (questo fenomeno è detto **termalizzazione**). Date le leggi sull'accelerazione media (usando dunque la fisica classica), si può ottenere che la velocità  $v$  vale, dopo un'accelerazione  $a$  che dura per un tempo  $\tau$ :

$$v = \frac{qE}{m^*}\tau$$

La massa che si utilizza può essere considerata come il prodotto di due elementi:

$$m^* = m_0 \times m_{\text{eff}}^*$$

Il secondo è per l'appunto il termine correttivo che permette di tenere conto degli effetti di quantizzazione, considerando tuttavia il comportamento degli elettroni sostanzialmente classico.

Un'ulteriore nota: la velocità che i portatori acquisiscono è sostanzialmente proporzionale al campo elettrico; infatti:

$$v = \mu E$$

dove dunque  $\mu$  è detta “mobilità dei portatori” ed è:

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*}$$

Si può, dunque, identificare:

$$J = q\mu n E = \sigma E$$

dove



$$\sigma = q\mu n$$

in altre parole,  $\sigma$ , ossia il parametro fondamentale per la caratterizzazione della conducibilità elettrica, è composto di due grandezze dipendenti dal materiale:

- la concentrazione dei portatori  $n$ ;
- la loro mobilità  $\mu$ .

Il valore del parametro  $\tau$ , a partire dal quale si possono determinare informazioni sulla mobilità dei portatori, dipende sostanzialmente da diverse caratteristiche dei materiali, come si vedrà meglio in seguito.

Una rappresentazione spesso utilizzata è quella dello spazio  $k$ , spazio reciproco rispetto a quello spaziale;  $k$ , oltretutto, è collegato all'energia cinetica, dunque alla velocità delle particelle; questo ci permette di intuire il comportamento della “sfera di Fermi”, ossia della sfera in cui gli elettroni a riposo stanno, per l'appunto in questo spazio reciproco: se si eccita un materiale con un certo campo elettrico, si subisce una traslazione della sfera in quella direzione, dal momento che la velocità dei portatori, quindi la loro energia cinetica, aumenta; dopo  $\tau$ , si ha un urto, che elimina l'energia cinetica, riportano la sfera nella posizione di partenza.

### 1.4.1 Concentrazione dei portatori

#### Metalli

Quando si legge la tavola periodica, tra i vari parametri si legge  $w$ , ossia la “valenza”; esiste una formula che permette di determinare la concentrazione dei portatori  $n$  a partire da essa.

$$n = \frac{\gamma}{PA} N^0 w$$

dove  $\gamma$  è la densità dell'atomo,  $PA$  il peso atomico,  $N^0$  il numero di Avogadro,  $w$  la valenza efficace (quella che si trova nella tavola periodica degli elementi).

Questa formula è valida per i metalli, e il risultato è dell'ordine dei  $10^{22}$  atomi su centimetro cubo. Questa formula funziona per quanto riguarda i metalli monovalenti (con  $w \sim 1$ ), ma non vale per metalli più complessi, come i materiali bi- o tri-valenti; il modello di conducibilità infatti, in alcuni materiali come questi, non prevede il fatto di avere “conducibilità da buco”,

ossia il fatto che i portatori veri e propri, in materiali di questo tipo, siano delle buche.

Questo modello, in situazioni di questo tipo, può andare bene per avere un'idea qualitativa del comportamento del materiale, ma non può sicuramente fornire informazioni quantitative, ove è necessaria una maggiore precisione; in questo caso, è necessario utilizzare la reale struttura a bande del sistema.

### **Solidi covalenti (semiconduttori)**

L'altra situazione interessante, oltre a quella dei metalli, è quella dei solidi covalenti, ossia i cosiddetti "semiconduttori"; questi sono materiali poco conduttivi, ossia sono materiali che hanno una concentrazione di portatori liberi  $n$  estremamente bassa; la cosa interessante di questi materiali, tuttavia, è il fatto che essi sono "drogabili": introducendo delle impurità intenzionali, infatti, è possibile aumentare la concentrazione dei portatori, arrivando a ingegnerizzarla: è possibile decidere quanti atomi mettere, e con essi quanti portatori mettere. La concentrazione dei portatori di carica (che possono essere sia elettroni sia buche, a seconda di quale termine nel valore assoluto prevale) nel materiale,  $n$ , è data da:

$$n = |D_x - A_x|$$

dove  $D$  è la concentrazione degli atomi donori (anche chiamata  $N_D$  in altri corsi, come Dispositivi),  $A$  la concentrazione degli accettori (o  $N_A$ ). Di solito,  $N_i \sim 10^{15} \div 10^{20}$ .

Il semiconduttore è sostanzialmente un "metallo diluito": si può infatti scegliere di avere una zona con un comportamento sostanzialmente metallico, o meno, o comunque stabilire la conducibilità del materiale.

### **1.4.2 Mobilità elettronica**

L'altro parametro fondamentale per la determinazione della conducibilità del materiale è la mobilità dei portatori; come già detto, il sistema si può sostanzialmente trattare, in prima approssimazione, come un gas, considerando come parametro di interesse la velocità media delle particelle,  $\langle v \rangle$ . Si è parlato anche di un  $\tau$ , come il tempo dopo il quale si ha un urto che cancella le informazioni "memorizzate" della velocità, della accelerazione. Fondamentale sarà dunque, al fine di determinare la mobilità, determinare  $\tau$ , mediante un modello ragionevole.  $\tau$  è il "tempo di rilassamento", ossia è un tempo "mediano" di urto: più gli urti sono temporalmente lontani, ossia minore è la frequenza degli urti, maggiore sarà la mobilità elettronica, dal momento

che non vi saranno ostacoli a “interrompere” il moto degli elettroni, aumentando la velocità che riescono a raggiungere prima di fermarsi. Importante è dunque il “rate” degli urti:

$$\frac{1}{\tau_M} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}$$

Il rate complessivo degli urti si calcola come somma dei reciproci dei tempi, seguendo la regola di Mathiensen; in realtà questo è un modello abbastanza approssimato, dal momento che esso suppone che i vari  $\tau$ , causati da diverse fenomenologie, siano tra loro indipendenti: questa formula infatti non tiene conto di ipotetici *cross-terms* tra i vari  $\tau$ . Per noi, questo modello sarà tuttavia sufficiente.

Tra i vari fenomeni, si ha a che fare con diversi meccanismi di scattering: lo scattering è, di fatto, il fenomeno che “blocca” gli elettroni, o comunque ne modifica la funzione d’onda, ottenendo, a livello più macroscopico, un comportamento sostanzialmente confrontabile con quello di un “urto” fisico.

Un elettrone si “muove” all’interno di un cristallo; ciò che fa venire a mancare i fenomeni di simmetria, sostanzialmente disturba il “moto” dell’elettrone (ossia ne perturba, come appena detto, la funzione d’onda). Possono esserci diversi tipi di fenomeni a creare ciò:

- fononi: essi sono di due tipi, ossia acustici (se si ha a che fare con una sola onda), o ottici (se si hanno due onde, ottenendo qualcosa di simile a un dipolo elettrico oscillante come atomo). Ci si aspetta che, più il materiale è caldo, più il materiale “oscilli”: in un cristallo perfetto, di fatto si avrebbe solo uno spostamento del reticolo, ma, se il reticolo non è perfetto, si hanno scontri veri e propri e, più la temperatura è alta, più ci sono fononi, più il reticolo si agita, maggiori sono i fenomeni di scattering, riducendo  $\tau$  e dunque  $\mu$ ;
- scattering da impurezze ionizzate: il fatto di avere un’impurezza ionizzata introduce un potenziale: la presenza di particelle “diverse da quelle attese” nel reticolo introduce un potenziale coulombiano, elettrostatico, che va a interagire con la funzione d’onda, modificandola; questo fenomeno, dualmente a prima, migliora con la temperatura; questo dipende dal fatto che, per la teoria cinetica dei gas, l’energia iniziale della particella è  $\frac{3}{2}k_B T$ , dunque maggiore è la temperatura, maggiore è l’energia cinetica; se dunque l’energia cinetica è alta, un potenziale esterno potrà influenzare di meno la funzione d’onda, riducendo lo scattering (un po’ come una collina più alta, in modo che le particelle siano più energetiche, più veloci, quindi saltino l’ostacolo meglio);

d'altra parte ovviamente, maggiore è il numero di purezze ionizzate, maggiore è lo scattering;

- impurezze neutre: se si allontana il reticolo dalla regolarità, introducendo impurità (anche se esse non introducono potenziali di tipo elettrostatico), si introducono centri di scattering.

I primi due sono in realtà i meccanismi più significativi.

Si può notare, da slide 7, che i due fenomeni possono “compensarsi” un poco: per quanto riguarda lo scattering da fononi, infatti, si può dimostrare agevolmente che la mobilità vada come:

$$\mu \propto T^{-\frac{3}{2}}$$

invece, per quanto riguarda le impurezze ionizzate,

$$\mu \propto T^{\frac{3}{2}}$$

La mobilità dei portatori è soprattutto funzione della temperatura e della concentrazione di ioni presenti; la mobilità a bassa temperatura e basso drogaggio è sicuramente più alta di quella a temperatura ambiente e alto drogaggio.

Si noti che, se si hanno sia atomi donatori sia atomi accettori, si ha che:

$$n \sim |N_D - N_A|$$

**ma**

$$\gamma = \frac{N_D + N_A}{n}$$

infatti, più atomi si hanno, più centri di scattering si hanno, essendo gli atomi donatori/accettori di fatto delle impurità ionizzate, che vanno dunque a modificare drasticamente la mobilità.

## 1.5 Caratterizzazioni dei materiali

Per caratterizzazione si intendono le attività che permettono di indagare su alcune proprietà e grandezze: composizione, mobilità, qualità cristallografica; sono da considerare tre aspetti: **ricerca**, **engineering**, **produzione**. Questi tre aspetti sono legati a tre “filosofie” per questo tipo di caratterizzazioni.

- Sotto il punto di vista della ricerca, si hanno spese e tempi maggiori: si tratta di situazioni in cui si possono usare tecniche anche distruttive sui campioni, e si accettano tempi lunghi di risposta; un esempio potrebbe essere l'eccitazione dei campioni da luce di sincrotrone. I tempi sono un fattore molto importante: in produzione, per esempio, è necessario risolvere un problema in qualche ora dopo essersi accorti della sua presenza; non sarà dunque possibile usare tecniche di caratterizzazione con risposte lunghe quindici giorni.
- L'aspetto ingegneristico riguarda sostanzialmente il passare dal prototipo (materiali con certe proprietà elettriche/strutturali) a un oggetto più vicino al mondo produttivo; in questa fase è necessario fare attenzione a problematiche per esempio sui materiali: se per esempio in fase di ricerca si possono "idealizzare" le situazioni, usando materiali rari o preziosi come dell'oro per aumentare la conducibilità, in fase di ingegnerizzazione, dovendo ottenere prototipi di ciò che verrà effettivamente messo in commercio, è necessario cercare di scegliere materiali più opportuni.
- In ambito di produzione è necessario avere ritmi (per l'appunto di produzione) il più possibile costanti, e con caratteristiche costanti per il prodotto.

Esistono sostanzialmente due tipi di caratterizzazione, per quanto riguarda il prodotto:

- caratterizzazione strutturale: valutazione dell'"impalcatura" che tiene insieme il solido;
- caratterizzazione composizionale: studio della composizione del solido.

La caratterizzazione è dunque un processo di indagine su determinate caratteristiche dei materiali, basato su un principio molto semplice: si incide un fascio di qualcosa (siano essi elettroni, fotoni, onde acustiche, ioni), quindi il materiale li riceve, reagisce in una qualche maniera, espellendo dei prodotti; raccogliendo questi prodotti con degli appositi rilevatori, è possibile determinare le caratteristiche della superficie.

### 1.5.1 Microscopia elettronica

Il microscopio elettronico può non solo ingrandire ben più di uno ottico, ma può anche far vedere altri segnali, di vario genere. Come si potrà intuire dal

nome, il fascio in ingresso è un fascio elettronico: dato dunque un fascio di elettroni incidenti, si ha una serie di segnali, ossia di prodotti, tra cui fotoni, elettroni, raggi X, ioni.

Un microscopio elettronico ha un certo insieme di rilevatori, selezionabili mediante dei commutatori; a seconda della commutazione della modalità, è possibile visionare diversi tipi di segnali, sulla stessa area: il microscopio è infatti a scansione, dunque si incide un fascio “scansionante” sul campione, ma in ciascuna zona di scansione si ha a che fare con diversi tipi di campione; è dunque possibile visualizzare le diverse proprietà negli stessi punti.

Gli elettroni possono essere sia “riflessi”, sia “trasmessi”; in questo secondo caso, è necessario introdurre un certo tipo di trattamento preliminare al campione, in modo da favorire la trasmissione delle particelle.

Studiamo la composizione del microscopio elettronico.

- Per mandare gli elettroni sul campione, è necessario che passino da una certa colonna, alta circa mezzo metro (di solito); in essa, deve esserci il vuoto, in modo da garantire un cammino libero medio molto elevato:
- Gli elettroni vengono generati da un filamento, che li produce per effetto termoionico; vi sono delle griglie che accelerano i campioni nella colonna; i filamenti devono essere composti da materiali con elevata **emissività** (ossia, devono produrre molti elettroni).
- Utilizzando lenti magnetiche (bobine) è possibile deflettere il fascio, facendolo muovere: in questo modo si realizza la scansione sul campione. La scansione viene di solito effettuata su qualche  $\text{cm}^2$  di campione; questa scansione viene poi “riportata” su uno schermo (magari CRT, che ha una tecnologia concettualmente simile, ma non è detto), mantenendo un sincronismo tra la scansione sul campione e la scansione sullo schermo.
- Il vuoto nella colonna, in questo tipo di elettroni, non è eccessivo: è necessario avere delle pompe rotative, per fare il pre-vuoto, per poi passare alle pompe ioniche, arrivando fino a circa  $10^{-6}$  tor o simili. La camera in cui risiede il campione deve essere isolata dal resto della colonna, in modo che essa possa essere “svuotata a parte”; questa cosa ha sostanzialmente solo risvolti pratici, ma molto importanti: in questo modo quando si svuota la colonna lo si deve fare una volta sola, e poi si svuota la sola camera ogni volta che si cambia campione (rendendo questo tipo di microscopia relativamente veloce). Questa tecnica non richiede dunque moltissimo tempo.

- Il microscopio elettronico di principio non è una tecnica distruttiva; se si fanno cose raffinate, in realtà, il fascio in qualche modo deturpa la superficie, dunque “costruire” su un campione analizzato al microscopio elettronico può non essere una buona idea: si ha una certa interazione col fascio.

Si ha un certo **volume di interazione** del fascio con il campione: il fascio infatti arriva e disperde la propria energia in un certo volume, detto per l'appunto volume di interazione; questo è il volume in cui “arriva il fascio”, quindi quello da cui fuoriescono le informazioni. Il volume interessato generalmente non è enorme, ma profondo qualche  $\mu\text{m}$ : si ha a che fare con la cosiddetta “pera di interazione”.

L'energia degli elettroni emessi si disperde in un certo range: quello che si fa dunque, al fine di effettuare una caratterizzazione, è determinare uno spettro dell'energia emessa e vedere che si ha un picco elevato a energie basse, uno a circa 1 keV, quindi alcuni picchi a qualche decina di keV; a seconda di come si specializza il rivelatore, è possibile rilevare diversi tipi anche solo di elettroni: solo tra gli elettroni, infatti, si parla di SE (Secondary Electrons), AE (Auger Electrons), BSE (BackScattering Electrons).

Un rivelatore ha uno schema generale piuttosto semplice: a partire dall'elettrone, gli si fa vedere uno scintillatore, che trasforma l'elettrone in un fotone; questo viene mandato in una guida di luce, si trasforma e condiziona, aumentandone l'intensità, quindi lo si manda in un visualizzatore (un monitor).

Vediamo quali sono le varie caratteristiche dei vari tipi di elettroni, a partire dal modello atomico planetario di Bohr (a volte non completamente soddisfacente ma in questa occasione più che sufficiente).

- Elettroni secondari (SE): si tratta degli elettroni scalzati dalle orbite più esterne dell'atomo, quando gli elettroni vi sbattono contro. I SE si portano dietro l'informazione morfologica, ossia riguardante la forma della superficie; questo è dovuto al fatto che la resa cambia a seconda della posizione del fascio e di come si presenta rispetto al fascio la superficie locale: a seconda della morfologia del campione, se l'elettrone viene scalzato da un “picco”, si ha luce maggiore rispetto a un punto di “minimo”.
- BackScattering Electrons: essi portano informazione di altro tipo, dal momento che sono molto diversi da quelli precedentemente introdotti. L'elettrone del fascio, anche detto **elettrone primario**, viene trasmesso, ma in questo caso, invece di interagire con degli elettroni, si muove

con una posizione collimata rispetto al nucleo; il nucleo influenza fortemente la forma d'onda, deviando la traiettoria fino a farla "tornare indietro": da qua il termine "retrodiffusi". L'informazione (o, nella fattispecie, il contrasto), porta informazione sulla distribuzione degli elementi nella lega: a seconda del colore, di quanto l'immagine sia chiara, si ha a che fare con materiali di un tipo o di un altro tipo. La differenza di contrasto è particolarmente valida quando si ha a che fare con materiali misti, in cui si hanno differenze di  $Z$  (numero atomico) evidenti.

Agendo sul fascio elettronico, è possibile aumentare la sua energia, facendola disperdere di più nel campione; riducendo l'energia, dualmente, si può avere una migliore risoluzione, dal momento che il volume di dispersione del campione si riduce, ma ciò d'altra parte riduce la quantità di prodotti che si viene a ottenere; volendo dunque un "segnale" più intenso, è necessario aumentare l'energia del fascio, ma volendolo più "collimato", meno "disperso", è necessario ridurla; si deve trovare un compromesso tra le due cose. Si noti inoltre che  $Z$ , numero atomico, è legato alla "dispersione" del fascio: maggiore è il numero atomico, minore sarà la dispersione.

L'output come già detto viene quindi mandato, in sincronismo con la scansione, su uno schermo; la *magnification*, ossia l'ingrandimento, è il rapporto tra l'area spazzolata dal CRT e area del campione spazzolata, in sincronismo.

Altro parametro interessante è la **depth field**: si tratta sostanzialmente su un parametro in grado di quantificare la "tridimensionalità" della figura visualizzata: giocando sull'apertura delle lenti e su altri fattori, è possibile visualizzare un effetto tridimensionale.

Finora come prodotti di uscita, dunque di elementi rilevati, si è parlato solo di elettroni, di vario tipo: BSE o SE. Un altro prodotto, come già accennato, sono i raggi X: gli elettroni, infatti, talvolta vanno a penetrare fino ai nuclei, fino agli elettroni di core (quelli non orbitanti ma legati ai nuclei), scalzandoli; il buco tuttavia lasciato attira elettroni da livelli superiori, che vengono quindi "declassati" al fine di riempire il buco, e ciò porta a liberare dell'energia, a causa del declassamento: questa energia viene emessa sotto forma di fotoni X, caratteristici dell'atomo. I raggi X possono determinare le caratteristiche del campione, e servono per capire, studiandone la lunghezza d'onda  $\lambda$ , quale tipo di materiale li sta buttando fuori. Si parla di "microanalisi a raggi X": nel microscopio a raggi X i raggi X vengono solo rilevati; esistono tuttavia anche tecniche di analisi a raggi X, basate sullo studio della reazione del materiale a un'eccitazione da noi prodotta di raggi X; si tratta di una cosa completamente diversa, dal momento che si utilizzano come sorgente i raggi X, al fine di effettuare della diffrattometria.



Nell'analisi classica della scansione, i rivelatori insistono su una certa area dello *specimen* (del campione), quindi si fa lo spettro rispetto all'intensità di energia; le varie righe al variare dell'energia sono note da dei database, che contengono (in seguito a misure precedentemente effettuate da degli scienziati) la posizione spettrale di una certa riga rispetto al materiale che la emette o assorbe.

Una nota conclusiva: con la microscopia elettronica, se non si ha a che fare con materiali conduttivi, c'è il rischio di caricarli; gli elettroni dunque rischiano di rimanere intrappolati nell'isolante, formando uno schermo per gli altri elettroni: in un primo step si mandano dei primi elettroni, che rimangono intrappolati; dopo un po' che si inviano elettroni, gli elettroni che vengono "scalzati" sono proprio quelli precedentemente accumulati sulla superficie, elettroni che finiscono per "accecare" il rivelatore. Volendo fare dunque un'analisi su dispositivi di questo tipo, è necessario utilizzare dei metallizzatori che riempiono di oro o grafite la superficie, evitando questo tipo di accumulo.

### 1.5.2 Surface characterization - Auger Electrons

Caratterizzare una superficie è molto importante: le superfici infatti hanno elevata reattività, essendo le parti "più vicine" al mondo esterno, dunque possono cambiare di molto le proprietà di ciò che vogliamo ottenere. Le superfici sono dunque fondamentali dal momento che un dispositivo realizzato su superfici non controllate, sostanzialmente, non ha possibilità di funzionare.

Una tecnica per lo studio delle superfici è basata sulla caratterizzazione degli elettroni Auger (il nome Auger deriva dallo scienziato che per primo li scoprì): si tratta di elettroni, come vedremo, in competizione con i raggi X.

Come noto, ogni volta che si ha un declassamento di elettroni causato dal fatto che un elettrone di un livello inferiore viene liberato per un qualche meccanismo, si libera energia; una possibilità è che questa energia si liberi sotto forma di raggi X, raggi che poi possono essere rilevati e analizzati spettralmente; un'altra possibilità è che questa "botta" di energia vada a scalzare altri elettroni, in modo da farli uscire; per questo motivo, i due meccanismi sono in competizione: o si libera un fotone X, o si libera un elettrone Auger. Se però un fotone può uscire tranquillamente dall'atomo, non si può dire la stessa cosa per quanto riguarda l'elettrone Auger: si tratta infatti di elettroni debolmente energetici, che interagiscono con i campi di altri atomi, come sbattendoci" contro; gli elettroni Auger hanno una certa "impronta", una certa "etichetta", che risiede nella loro energia cinetica; se questi elettroni uscenti interagiscono con altri, dunque, si ha scattering,

quindi essi perdono la loro energia cinetica, la loro spinta, quindi anche la loro impronta.

Questa cosa ci fa intuire il fatto che gli elettroni Auger che si riescono a *detectare* sono solamente quelli degli strati superficiali: solo in questi casi infatti si hanno pochi ostacoli, ed essi hanno buona probabilità di uscire con la propria etichetta. D'altra parte, questo tipo di analisi richiede una radicale differenziazione dell'apparato di caratterizzazione: essendovi il problema della bassa energia cinetica degli elettroni, è necessario utilizzare microscopi elettronici diversi da quelli tradizionali, diversi soprattutto nel vuoto: è necessario avere a che fare con un vuoto ultra-alto (confrontabile o quasi con quello cosmico), che si ottiene con pompe rotative più pompe turbo-molecolari. La Auger è dunque una tecnica di caratterizzazione **composizionale di superfici**.

Anche nel caso degli elettroni Auger, si ha a che fare con vari picchi energetici; per poter trattare questi segnali, ciò che si deve fare è amplificarli, e questo si può fare mediante lo "spettro derivato": l'idea è semplicemente, a partire dallo spettro (che presenta picchi molto ridotti), calcolarne in qualche modo la derivata; la derivata è una funzione sensibile alle differenze, dunque, in presenza di picchi, essi verranno amplificati, enfatizzati.

La differenza fondamentale tra questa tecnica e le precedenti è che in questo caso, per preparare il vuoto necessario per l'applicazione della tecnica, sono necessari giorni: la macchina deve essere "stufata", ricoprendola di calze riscaldanti, per desolvire; quello che si fa è considerare caroselli di diversi campioni, facendone l'analisi per anche una quindicina di giorni; questo dunque può essere utile in fase di ricerca, non di sicuro in fase di produzione.

La spettroscopia Auger permette di fare dei profili per vari livelli di profondità: come detto precedentemente, la tecnica Auger è una tecnica di caratterizzazione superficiale; se tuttavia, mediante un procedimento di *sputtering* (ossia rimozione di materiale dagli strati superficiali, per esempio mediante un bombardamento con ioni argon), la "superficie" diventa uno strato precedentemente più in profondità, e a questo punto si può applicare lì la caratterizzazione Auger, ottenendo una distribuzione degli atomi, degli elementi, a vari livelli di profondità; questo permette di determinare dei "profili di composizione". Questa cosa può essere molto utile per varie ragioni, per esempio per capire come sono realmente fatte le interfacce tra due strati: facendo una Auger a vari strati di profondità, è possibile vedere che magari le interfacce non sono regolari, ma presentano "picchi" (dove si ricorda che ciascun picco a ciascuna energia indica la presenza di un certo materiale) magari completamente inattesi, come picchi di ossigeno (che possono derivare da un'esposizione troppo lunga di una parte di materiale all'aria): se, alle interfacce, invece di una zona di interrelazione tra due strati (dove finisce il

picco di un materiale mentre incomincia quello di un altro), si vedono di queste cose strane, vuol dire che il materiale presenta irregolarità teoricamente magari inattese.

## 1.6 Strutture cristalline

Al fine di introdurre un discorso sulla parte strutturale della materia, è buona cosa introdurre alcune idee, anche molto qualitative: dal momento che le proprietà della materia sono influenzate da vari fattori, e che tra questi fattori vi è anche la struttura, può essere una buona idea quella di definire a priori alcune caratteristiche della struttura.

Fondamentale è, quando si parla di struttura, parlare di **simmetria**: per simmetria si intendono quelle situazioni per cui, applicata una certa operazione a un oggetto, questo risulta essere indistinguibile rispetto a prima. L'operazione potrebbe essere di rotazione, di traslazione, o di altri tipi.

Quando si parla di simmetria traslazionale, si parla di **reticolo**: l'insieme dei punti geometrici in cui l'oggetto si dispone, con operazioni di simmetria traslazionale, è detto "reticolo". Per "reticolo" si intende quindi l'insieme dei punti in cui un certo oggetto verrà "riprodotto", per simmetria traslazionale.

Questa cosa si può applicare in una, due o tre dimensioni: per esempio, nel caso bidimensionale, si ha:

$$\underline{r} = n\tau_1 + m\tau_2$$

I  $\tau_i$  sono i "passi reticolari" o "costanti reticolari": sono la distanza, nelle varie dimensioni, tra due punti appartenenti al reticolo.

Quando si parla di simmetria rotazionale, come il nome suggerisce, si prende un oggetto e lo si ruota di un certo angolo  $\alpha$ : in questo caso, se l'oggetto risulta essere identico a come si trovava all'inizio, si ha una simmetria.

Le operazioni di simmetria traslazionale e rotazionale devono essere tra loro **compatibili**: la compatibilità tra la simmetria di rotazione e quella di traslazione deve essere tale per cui, se applicate su un punto, portino ad ottenere un altro punto del reticolo. Ciò introduce, per il reticolo, cinque possibili situazioni.

Si immagini di dover piastrellare una superficie con una certa simmetria: esagoni, quadrati, e gli altri tre possibili; un pentagono, per esempio, non andrebbe bene per questo scopo (infatti non rientra nelle cinque possibili situazioni), dal momento che esistono le simmetrie rotazionali magari, ma gli oggetti devono avere anche compatibilità con vettori di traslazione. Per poter appartenere dunque ai possibili tipi di simmetria, deve esserci questo discorso del "piastrellamento" rispettato.

Esiste anche un terzo tipo di simmetria: quella speculare. Si parla di oggetti **anantiomorfi**, dal momento che non sono sovrapponibili: sono oggetti non sovrapponibili, ma simmetrici rispetto a un asse di simmetria, a uno specchio.

Nell'ambito tridimensionale, iterando gli stessi ragionamenti sulla compatibilità tra le varie strutture, si ottiene un altro numero di reticolo possibili, nella fattispecie 14: si hanno, nell'ambito tridimensionale, 32 gruppi di simmetria, 14 tipi di reticoli spaziali, anche detti "reticoli di Bravais"; questo deriva dalla compatibilità dei vari tipi di simmetrie.

Man mano che si passa dal cubico verso il triclinico, si "perdono sempre più simmetrie" nel reticolo: nel triclinico si hanno angoli asimmetrici, vettori traslatori diversi, dunque sempre meno simmetrie possibili.

## 1.7 Strutture cristalline

Conoscere gli aspetti fondamentali e le classificazioni delle strutture cristalline è importantissimo, per diversi aspetti. Il primo aspetto, potrebbe essere quello della crescita di dispositivi su substrati. Come noto dai corsi precedenti, almeno in modo qualitativo, esistono sostanzialmente tre tipi di cristalli: monocristalli (estremamente ordinati), policristalli (meno ordinati dei monocristalli), solidi amorfi. Conoscere la classificazione e saper classificare un solido è molto utile dal momento che, per esempio se far cresce un policristallo su un monocristallo non è un problema, fare il contrario lo è: la crescita epitassiale infatti è basata sul prendere una struttura e "copiarla", ma dunque non è possibile "ordinare una struttura disordinata": si può al più "disordinare una struttura ordinata". Si parla di "ordine reticolare":

- il monocristallo ha un ordine reticolare su tutto il solido;
- il policristallo ha un ordine reticolare "locale", "solo sui grani", che sono porzioni del cristallo di 100-150 angstrom;
- i solidi amorfi hanno un ordine reticolare a cortissimo range: poche celle; vi sono poi diversi gradi di amorfosità.

Fondamentale è, a questo punto, introdurre una nomenclatura particolare: si vuole enfatizzare la differenza tra **reticolo** e **struttura**. Le due cose, infatti, sono diverse, e il rischio che si corre è quello di confonderle. Il reticolo, come si è già detto precedenza, rappresenta l'insieme dei *punti matematici* che tengono conto delle simmetrie presenti. Sul reticolo può essere posizionata una base: moltiplicando la base per i vari punti, quello che si ottiene

è la **struttura del cristallo**. La struttura, dunque, è data dall'unione di reticolo e base. In altre parole:

- la base è il “singolo elemento”, il singolo atomo, che verrà riprodotto nei vari elementi della cella;
- il reticolo è l'insieme dei vari punti in cui si riprodurrà l'elemento di base;
- dalla riproduzione della base sui vari elementi del reticolo, si ottiene la struttura cristallina.

In un reticolo tridimensionale (uno dei 14 possibili reticoli di Bravais), ogni punto potrà essere raggiunto da un vettore  $\underline{r}$  del tipo:

$$\underline{r} = u\underline{a} + v\underline{b} + w\underline{c}$$

i tre vettori della “cella primitiva” possono anche essere diversi, sia in modulo sia dunque negli angoli; nel caso del triclino, per esempio, è stato ridotto al minimo il numero di simmetrie presenti.

I materiali che verranno considerati nel resto della trattazione saranno relativamente semplici: il reticolo sarà o cubico, o, nel caso di materiali *strained*, ossia soggetti a stress, a deformazioni, di poco diversi.

Al fine di evidenziare la differenza tra reticolo e struttura, si vuole presentare il seguente esempio:

(Slide 9)

La struttura è quella detta *zinco-blenda*: in essa, si hanno i legami in direzione del tetraedro; questa è, quindi, un'evidenza dell'esistenza di un orbitale ibrido  $sp_3$ . Il **reticolo** è cubico a facce centrate, ma la struttura no: ciò deriva dalla presenza della base, composta da due elementi: un atomo in posizione  $(0, 0, 0)$ , uno in posizione  $(1/4, 1/4, 1/4)$  (dove  $1/4$  è ovviamente rispetto alla “lunghezza complessiva” del vettore del reticolo). La struttura zinco-blenda è propria degli elementi composti da terzo e quinto gruppo, e anche secondo e sesto; di fatto, essa può essere vista come due sottoreticoli, compenetrati, spostati di  $(1/4, 1/4, 1/4)$ : come se, per esempio, considerando come elemento un GaAs (arseniuro di gallio), vi fosse un reticolo relativo al Ga e uno relativo al As.

Una parola sugli indici di Miller: essi sono i “numerini” che indicano come devono essere tagliati i piani rispetto ai tre assi: in sostanza, quello che si fa quando si usano gli indici di Miller è prendere gli intercetta rispetto ai tre assi, invertirne i valori, trovare il minimo comune multiplo e così trovare gli indici relativi al piano. Gli indici indicano intercetta non presenti, dunque come

se fossero all'infinito. A partire dagli indici di Miller è possibile introdurre il concetto di **distanza interplanare**, molto utile per esempio nel caso della diffrazione a raggi X.

Volendo considerare un'altra applicazione, gli indici di Miller sono molto importanti per quanto riguarda l'identificazione delle direzioni rispetto cui un cristallo si fa crescere, o rispetto a cui si vuole fare impiantazione ionica; quest'ultima cosa è piuttosto interessante, dal momento che, *tiltando* in maniera appropriata (rispetto alle direzioni definite dagli indici) il sistema, si può vedere che si forma un "percorso" tra i vari atomi, che potrebbe andare in profondità; questo fenomeno è detto **channelling** (Ultima slide), e può essere dannoso, dal momento che l'impiantazione ionica può voler essere fatta per esempio in superficie al substrato, non in profondità, e la cosa quindi lo impedirebbe, dal momento che, inviando un fascio di ioni verso queste direzioni, essi finirebbero in profondità. A seconda dunque di come è orientato il substrato, è possibile vedere situazioni in cui esso presenta una densità di atomi pressochè uniforme, ma anche situazioni in cui si ha il "canale".

## 1.8 Caratterizzazioni strutturali

Alle caratterizzazioni strutturali si alternano le "caratterizzazioni difettuali"; le caratterizzazioni strutturali sono basate su tecniche un po' diverse da quelle difettuali (per esempio sulle distorsioni, che spesso provocano problemi nei dispositivi), ma la ragione è ovvia: l'obiettivo è andare a vedere cose diverse.

Come il nome suggerisce, caratterizzazioni di questo tipo hanno l'obiettivo di fornire informazioni sulla struttura: parametri reticolari, identificazione dei materiali, presenza di leghe; in altre parole, l'obiettivo è quello di ottenere informazioni sui materiali, non sui difetti.

Una delle tecniche principali su cui ci si basa, al fine di effettuare caratterizzazione strutturale, è quella basata sui raggi X: si tratta di raggi che hanno delle lunghezze d'onda  $\lambda$  nell'ordine dei  $10^{-10}$  metri (ossia, qualche angstrom).

Si vuole porre enfasi su un errore comunemente adottato: non è la prima volta, nella trattazione, che si legge qualcosa sui raggi X: anche nel caso della microscopia elettronica, infatti, si aveva a che fare con dei raggi X, in termini di prodotto generato dall'interazione degli elettroni del fascio primario con il solido da analizzare. Quello che ora si vuole fare è ben diverso: l'obiettivo ora è quello di generare volutamente, dunque di usare come fascio primario, dei raggi X con una  $\lambda$  ben definita, utilizzandoli come sonda.

Come funziona la generazione di questi raggi X? L'idea è quella di usare un "tubo a raggi X": si tratta sostanzialmente di qualcosa di molto simile

a un diodo (non ovviamente di quelli a giunzione), in cui si generano degli elettroni a partire da un certo filamento (solito meccanismo dei tubi a vuoto); questi elettroni vengono focalizzati e inviati contro un target di materiale ben noto: dal momento che essi “impattano” contro questo target (per esempio molto comune è il rame), essi interagiscono con il rame e, coi meccanismi già presentati, producono raggi X (la  $\lambda$  del rame è compatibile con molte delle strutture che si vogliono analizzare). Si noti che questi raggi X sono quelli “del rame”, dunque sono ben noti, ossia avranno una  $\lambda$  ben definita; ciò li rende dunque estremamente appetibili per effettuare un’analisi. I fotoni escono da tutte le direzioni, ma vengono “guidati” attraverso delle finestre (per esempio in berillio), che permettono di farle uscire solo da una parte. Dal momento che questo è un sistema ad efficienza molto bassa, si ha un incavo in vetro, che viene immerso in acqua, in modo da raffreddare il sistema: in questo modo si evita che la temperatura prodotta dal calore distrugga il sistema.

Quando gli elettroni “sbattono”, quindi vengono decelerati di colpo, si ha quella che comunemente i fisici chiamano “Bremsstrahlung”: radiazione di frenamento. Si tratta di una radiazione che viene irradiata dalla decelerazione improvvisa della carica, e produce uno spettro molto ampio, fino a quando l’energia del fascio non arriva agli shell interni degli atomi, situazione in cui si scalgano elettroni degli strati interni; qui, quello che si ottiene è sostanzialmente una radiazione elettromagnetica composta da due righe molto intense: una  $K_\alpha$ , e una  $K_\beta$  (righe caratteristiche del rame): si tratta di due valori coincidenti a due valori di  $\lambda$ . Queste derivano dal fatto che i salti arrivano da vari livelli, dunque non è detto che si abbia un unico salto di livello. Non è però tutto:  $K_\alpha$  in realtà di solito è un “doppietto”, nel senso che  $K_\alpha$  a sua volta ha due righe:  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ : esse sono estremamente vicine tra loro; questo deriva dal fatto che, per quanto riguarda  $K_\alpha$ , in realtà si hanno due livelli molto vicini da cui essa deriva, ma la cosa è poco percepibile da dispositivi di separazione, di filtraggio, ma molto fastidiosa per come vedremo. Mediante dei filtri, cercando materiali che assorbano molto a una ben precisa lunghezza d’onda, si può “filtrare”  $K_\beta$ , quindi avere solo  $K_\alpha$ ; separare le due  $K_\alpha$  è molto più problematico.

Questa tecnica è utilizzabile per fare diffrattometria: dato un tubo a raggi X, un portacampioni montato su un goniometro e un rivelatore (che cattura la radiazione scatterata dal campione), si monta un campione nel portacampioni, attraverso un buco, il fascio X punterà su esso, e quando il portacampioni si è mosso di un angolo  $\vartheta$ , il rivelatore (per motivi che verranno chiariti in seguito) di un angolo pari a  $2\vartheta$ : in questo modo si possono rilevare dei picchi di diffrazione in varie direzioni, ottenendo uno spettro di intensità in funzione dell’angolo  $2\vartheta$ .

Tutto ciò è basato sulla legge di Bragg: essa dice che

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta$$

Ciò lega  $\lambda$  a  $2d \sin \vartheta$ : noi sperimentalmente misuriamo  $\vartheta$ , e, al variare di esso, possiamo vedere dove e quando si ha un picco di diffrazione; dal momento che, con il meccanismo di generazione dei raggi X prima descritto è possibile avere una  $\lambda$  ben definita, è possibile misurare  $d$ ;  $d$  è il parametro reticolare del set angolare che è in diffrazione in quel momento: ognuno di questi picchi sarà relativo a un set di piani ben definito. Da ciò, quindi, si può risalire agli indici di Miller.

Alcune note rispetto al diffrattometro:

- per quanto riguarda il portacampione, vi sono situazioni in cui si deve fare qualcosa di particolare: per esempio, se il campione è costituito da polvere, ciò che si fa per analizzarla è prendere la polvere, prendere il portacampione, fare un foro “in mezzo” al porta campione, usarne un altro per “chiudere” la polvere, per confinarla e non lasciarla muovere (i portacampioni sono piastrine), quindi posizionare questa coppia di piastrine la cosa;

- per quanto riguarda l'angolo  $\vartheta - 2\vartheta$ , la questione è soprattutto **geometrica**:

il portacampioni viene colpito dal fascio X con un certo angolo  $\vartheta$ ; il rilevatore ruota sempre di un angolo  $\vartheta$ , dunque di un angolo  $2\vartheta$ , e il rilevatore si deve sempre trovare sulla linea di focalizzazione; questo è il motivo per cui si usa questa rotazione: esiste un luogo dei punti, al variare di  $\vartheta$ , per cui si ha, per ogni valore dell'angolo, focalizzazione; questo, è un cerchio. Al fine di avere sempre focalizzazione corretta al rilevatore, è necessario (si può vedere con un po' di goniometria) effettuare questa rotazione sincrona.

Il fenomeno su cui si basano le analisi ad ogni modo è la diffrazione, effettuando l'analisi mediante la legge di Bragg: conoscendo  $\lambda$ , mediante  $K_\alpha$ , è possibile identificare le zone in cui si ha un “rinforzo”, dato dalla somma in fase dei segnali, e quelle in cui si ha un'attenuazione; a seconda di come è composto lo spettro della particella, è possibile riconoscere un certo materiale: ciascun materiale è infatti caratterizzato da un ben preciso spettro di diffrazione al variare di  $2\vartheta$ , e riconoscendo ciò (esistono dei database contenenti gli spettri dei vari materiali conosciuti) si riconosce il materiale.

Esistono diversi tipi di risultati che si possono avere, dagli spettri di diffrazione, a seconda dei tipi di materiali che si vogliono analizzare (Slide 5-2):



- nel caso in cui si abbia a che fare con solidi di tipo cristallino, si possono identificare diverse righe, molto sottili; questo, per esempio, è il caso di un policristallo, o coincidentemente di una polvere;
- nel caso di solido amorfo, si ha un picco molto più ampio, in cui la posizione di  $\vartheta$  fornisce la distanza media delle celle, che non sono ben definite come nel caso dei solidi;
- nel caso del gas, le informazioni sono molto difficili da interpretare, da quantificare.

L'andamento della curva, lo spessore dei picchi e parametri di questi tipi permettono di determinare il grado di cristallinità della materia.

Torniamo sulla legge di Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \vartheta_{hkl}$$

dove  $h$ ,  $k$ ,  $l$  sono gli indici di Miller: essa dunque è collegata con la posizione, l'orientamento del cristallo che si vuole analizzare. Questa legge, come già accennato, permette di capire il motivo per cui si voglia avere a che fare con un "pennello" (inteso come fascio principale di raggi X) molto monocromatico: se  $\lambda$  è variabile o comunque se vi sono più contributi, quello che capita è che il parametro  $\lambda$  con cui si può calcolare  $d_{hkl}$  dalla legge di Bragg è mal definito, quindi sarà conseguentemente mal definito  $d$ ; da qua la necessità, al fine di aumentare la risoluzione, di avere una  $\lambda$  molto prossima alla monocromaticità (valore molto ben definito).

Nel caso di materiali cubici, vale una semplice relazione tra distanza interplanare e parametro reticolare: considerando che  $a = b = c = a_0$ , vale la seguente formula (una sorta di Pitagora generalizzato):

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

nel caso di materiali di questo tipo, dunque, è molto semplice ricavare  $a_0$ , ossia il parametro reticolare; ciò è permesso dal fatto che si ha una **struttura ad alta simmetria**

### 1.8.1 Diffrazione da polvere

Questo tipo di studio può essere usato sia per studiare polveri, sia per usare policristalli (a seconda degli accorgimenti, come già accennato, che si hanno sul portacampioni). Un policristallo è un cristallo che ha i grani orientati in tutte le direzioni; questo significa che le famiglie di piani cristallini sono

completamente orientate. Questo si può pensare in questo modo: prendendo un mazzo di carte e lanciandolo per aria, statisticamente le carte saranno orientate su tutte le direzioni; alcuni di questi grani saranno dunque orientati in modo da dare diffrazione secondo la legge di Bragg, altri no, e alcuni grani risponderanno dando un picco di diffrazione (quelli orientati giusti), gli altri no. Situazione diversa da questa, per esempio, è quella di un film sottile: esso è un “mazzo di carte buttato sul piano”, dunque le carte sono disorientate solo bidimensionalmente invece che spazialmente; alcune diffrazioni che ci si potrebbe aspettare sullo stesso materiale sotto forma di polvere potrebbero non essere presenti nel materiale sotto forma di film sottile, a causa della orientazione dei cristalliti.

Ad ogni picco (Slide 18) si può identificare un certo angolo  $\vartheta$ , e un certo indice di Miller: si assegna a ciascuno di questi indici la famiglia di piani diffrangenti.

Esistono, come già detto, degli elenchi, come quello del *JCPDS* (Slide 19): data la  $d$  (espressa in angstrom), si riportano  $I/I_1$ , ossia il rapporto tra l'intensità di un picco rispetto a quello più intenso; si indicano quindi poi gli indici di Miller per identificare un certo piano, e questo per ciascun materiale.

Il fatto che  $K_\alpha$  non sia univoca può portare ad avere dei problemi, soprattutto alla luce del fatto che un materiale può non essere “puro”: se si ha da analizzare campioni con diversi materiali, si hanno complicazioni enormi; se infatti sono presenti più materiali, è possibile che i picchi di un materiale si vadano a sovrapporre con quelli di un altro, così che non si capisca più quale è effettivamente il picco di un materiale, quale è una spalla di un altro e così via: il fatto di non aver a che fare con un pennello monocromatico, riduce risoluzione, aumentando in sostanza l'allargamento dei picchi, e quindi questi problemi (non si capisce se un picco è largo di suo o se è colpa della  $K_{\alpha 2}$ ).

Altro problema sono gli angoli di orientamento preferenziali: se vengono fatte delle lavorazioni, per esempio se vengono piallate o pressate delle piastre di metallo, i cristalliti vengono orientati secondo le direzioni di stress; ciò scombina il discorso “random” dell'orientamento: invece di avere un orientamento arbitrario, si ha una direzione preferenziale, quindi possono mancare, nello spettro di diffrazione, alcuni riflessi; d'altra parte, conoscendo a priori quale sia il materiale e la sua qualità, questo può essere un metodo per la determinazione di stress all'interno del cristallo.

## 1.8.2 HRXRD: High Resolution X-Ray Diffraction

Man mano che le tecnologie nella microelettronica e nell'optoelettronica sono diventate sempre più sofisticate, è stato necessario ovviamente introdurre

metodi sempre più precisi per la caratterizzazione, e nella fattispecie sono state necessarie anche nuove tecniche per fare diffrazione a raggi X.

Il principio di funzionamento di questi sistemi è leggermente diverso da quello precedentemente fatto: se si mette un campione in diffrazione al corretto angolo di Bragg, a partire dunque da piani cristallini che sicuramente diffrangono, tiltando leggermente il campione rispetto all'angolo di Bragg, si va a vedere, attorno all'angolo di diffrazione, come si comporta il picco; muovendosi da "un po' prima" a un "po' dopo" l'angolo di diffrazione, si può disegnare una curva con un picco ben disegnato, ben delineato. Il picco di diffrazione infatti non è esattamente un picco, una  $\delta$  di Dirac: si ha infatti una leggera deviazione dall'uniformità di distanza dei piani cristallini che, per quanto piccola, mostra comunque quale sia l'incertezza su  $d$ . Identificando l'ampiezza della curva, detta **rocking curve**, è possibile capire quanto il cristallo sarà perfetto.

Il diffrattometro per polveri prima visto sicuramente non può essere utilizzato in questa situazione: volendo tracciare la rocking curve, è necessario avere una  $\lambda$  molto più definita rispetto a quella del diffrattometro tradizionale, dunque sarà necessario rivedere la strumentazione al fine di avere qualcosa di meglio. Esistono alcune soluzioni per la realizzazione di diffrattometri ad alta risoluzione, che evidenziano l'evoluzione nel tempo.

La prima soluzione è basata su questa idea:

La prima idea è usare un diffrattometro a doppio cristallo: dato un primo cristallo, posizionato a un angolo di Bragg noto, il fascio che usciva dal primo cristallo andava a incidere sul secondo campione; essendo tutto noto, in questo caso la "variabile" del primo cristallo era la  $\lambda$ , nota anch'essa data la corretta definizione del sistema; la differenza tuttavia ora sta nel fatto che ciò che esce dal primo cristallo diffrangente è assolutamente monocromatico, quindi può essere usato come fascio primario per fare la diffrazione ad alta risoluzione. Ciò permette di vedere dettagli sulle curve nell'ordine del secondo d'arco, dal momento che in questo modo è stata fatta la separazione da  $K_{\alpha 2}$ .

Una seconda implementazione per la realizzazione di diffrattometri ad alta risoluzione è un po' più complicata (il doppio cristallo aveva comunque dei problemi), ed è stato progettato un diffrattometro concettualmente molto più simile a quello tradizionale, ma in cui si arriva sull'unico cristallo con una radiazione altamente monocromatica. Lo spettro è caratteristico esclusivamente della qualità del cristallo, grazie a un set di monocromatori realizzati mediante cristalli di germanio, scavati a U e orientabili, in modo da far battere i fasci su delle U in modo intelligente, con un unico monocristallo scavato e lavorato chimicamente.

Con un diffrattometro ad alta risoluzione è possibile calcolare anche il “mismatch” dei materiali: un parametro in grado di quantificare il loro disadattamento reticolare. Questo è un esempio molto importante di parametro utile per l’optoelettronica: ogni volta che, mediante semiconduttori, si vuole realizzare un dispositivo in grado di emettere con una certa  $\lambda$ , è necessario scegliere una certa composizione del materiale al fine di ottenerla. Si deve andare a scegliere nella tabella dei materiali una lega che abbia come gap quello giusto al fine di ottenere le emissioni. Trovata la lega, bisogna cercare quindi il substrato, e il substrato deve essere tale da poter crescere sopra leghe ternarie o quaternarie. Si possono per esempio avere GaAsInP su substrato di InP, o AlGaAs su GaAs.

Il problema è: è necessario crescere uno strato epitassiale su un substrato, ma il disadattamento reticolare non deve essere troppo elevato, altrimenti si avrebbe uno stress molto forte e il materiale diventerebbe policristallino o monocristallino strained, fortemente corrugato; uno dei controlli fondamentali da fare su strati epitassiali è proprio la misura di questo mismatch: la differenza tra passi reticolari di substrato e di strato. Ciò si può fare è dire che:

$$\lambda = 2d \sin \vartheta$$

$d$  è un parametro proprio del substrato;  $\lambda$  è quella ottenuta con le tecniche prima dette; si è detto che da  $d$ , per substrati semplici, è possibile ricavare  $a_0$ , dunque, dati un  $a_{0,\text{substrato}}$  e un  $a_{0,\text{strato}}$ , si può ricavare il mismatch  $m$  come:

$$m = \frac{a_{0,\text{strato}} - a_{0,\text{substrato}}}{a_{0,\text{substrato}}}$$

in generale il substrato è più stretto dello strato, essendo più regolare di esso. La differenza tra i due picchi, il  $\Delta\vartheta$ , si traduce nella differenza di piano reticolare tra i due strati mediante goniometria.

Si noti che la larghezza del picco a metà altezza è un indice della qualità dello strato epitassiale: più stretti sono i picchi, maggiore sarà la qualità dello strato.

### **Effetto dello spessore**

Si supponga di avere diversi campioni costituenti diverse crescite di materiali, al fine di ottenere leghe; se le leghe, dunque i materiali sono le stesse, il mismatch sarà sicuramente lo stesso (supponendo che la crescita sia stata fatta bene per tutti i campioni), dal momento che il mismatch dipende dalla

composizione della lega. Ciò che può invece capitare è il fatto che lo spessore degli strati cresciuti sia diverso, e ciò evidenzia altri aspetti.

Il parametro che cambia, qui, è lo spessore della lega: (Slide 29). Il mismatch è uguale, ma si hanno comunque diversi tipi di comportamenti. Particolari sono le “pendellosung”, i “pendolamenti” che si hanno nei diversi casi (presentando il grafico in scala logaritmica): si tratta di “frange di pendolamento”, dovute al fatto che la radiazione X entra nei cristalli perfetti e viene riflessa più volte all’interno del materiale: parte viene buttata nel materiale, parte torna indietro. Queste frange sono sostanzialmente legate allo spessore: maggiore è lo spessore, maggiori sono le frange di pendolamento; guardando il periodo di queste frange, si può quantificare lo spessore dello strato. Questa possibilità deriva dal fatto che, avendo un fascio di ingresso con buona  $\lambda$ , molto monocromatico, si riescono anche a ottenere informazioni accessorie ma molto utili, come queste.

Se si variano le composizioni invece dello, si ha anche un diverso mismatch, quindi, oltre ad avere le frange (che in realtà sono sovrapponibili, dal momento che sono dipendenti dallo spessore), si avrà uno spostamento del picco.

Ancora una parola sull’effetto mosaico: potrebbe esserci, per un monocristallo, che la superficie piano parallela abbia tutti i piani ben aggiustati (Slide 31): potrebbe esserci un effetto molto leggero di tilt tra i piani; questo effetto dà l’allargamento del picco epitassiale; questo indica dunque il fatto che l’allargamento del picco dà informazioni sulla qualità dei piani.

Ultima prova (Slide 32) che si può mostrare è l’andamento di GaAs, arseniuro di gallio, drogato con Si (silicio); uno spettro di questo tipo mostra che si hanno più strati, all’interno, a diverso parametro reticolare. Osservando all’interno del materiale la distribuzione del silicio, si ha una penetrazione in diverse posizioni: interstiziale piuttosto che reticolare. Ciò porta a variazioni del parametro reticolare, dello stress sul reticolo, che dipende dalla concentrazione di atomi invariati. Il fatto che la diffrazione ad alta risoluzione abbia dunque un comportamento simile a quello della presenza di più strati all’interno del campione, è semplicemente indice di ciò che capita, in termini di concentrazione di drogante impiantato, ai vari livelli del campione: il silicio distorce in modo diverso alle varie profondità l’andamento del diagramma di diffrazione.

Una cosa simile vale per i superreticoli (come per i multi quantum well): essi danno tutte le repliche di diffrazione, dovute al fatto che la struttura ha un “superperiodo”: andando a simulare ipotizzando i vari strati di diversa composizione e diverso spessore, lo spettro che adatta meglio dà una sequenza come (Slide 33).

## 1.9 Difetti

Un aspetto molto importante è quello dei difetti, aspetto che potrebbe distruggere le prestazioni del dispositivo. Per “difetti” si parlerà prevalentemente di **dislocazioni**.

Su (Slide 2) si vedono tutti i difetti: dato un reticolo (per ora bidimensionale), si può vedere che vi sono diversi tipi di difetti.

- difetti interstiziali (che vanno a posizionarsi in mezzo ad altri, dove non dovrebbero stare atomi);
- difetti sostituzionali (che vanno a prendere il posto di altri atomi);
- vacanze.

I difetti possono essere di tipo puntiforme, quindi localizzati in uno specifico punto del cristallo, e questi sono o le “vacanze” o gli “interstiziali”. Le “dislocazioni” sono invece i difetti lineari. Esistono infine gli “stacking faults”, che sono i difetti di volume.

I difetti possono venire fuori in qualsiasi punto del processo tecnologico: alcuni saranno derivanti dal processo, altri possono essere già presenti (nel senso che il substrato li presenta, e quando si fa crescere uno strato si copiano anche i difetti), oppure possono essere causati dal maneggiamento dei substrati, per esempio mediante pinzette, che provocano, con la loro pressione, la nascita di centri di stress, o ancora possono derivare (come spesso accade) dall’impiantazione ionica. Questi difetti sono molto importanti dal momento che “uccidono” l’emissione: i difetti creano infatti centri di ricombinazione non radiativi, riducendo inevitabilmente l’emissione. Questi, inoltre, possono “addensarsi” nel tempo, ma anche “muoversi”, rischiando di finire in superficie, dove c’è la parte attiva del dispositivo.

Difetto interessante è quello di antisito: mentre si costruisce il materiale (come bulk o come strato epitassiale), data per esempio una struttura zinco-blenda, un atomo di un sottoreticolo potrebbe finire nell’altro reticolo: dato del GaAs, l’atomo del sottoreticolo di gallio potrebbe finire in quello di arsenico e così via; ciò porta ad avere, nel reticolo, atomi con un diverso “contorno energetico”.

Interessanti sono i difetti di Schottky e quelli di Frenkel: si tratta di un atomo che si sposta in un’altra posizione, rischiando di generare un centro di colore, dal momento che si liberano dei posti e quindi gli elettroni liberi potrebbero essere influenzati. Il difetto di Schottky genera solo una vacanza, mentre quello di Frenkel, oltre alla vacanza, genera anche un difetto di tipo

interstiziale, dal momento che l'atomo che genera la vacanza finisce in mezzo ad altri, al centro della porzione di reticolo.

La presenza di difetti è termodinamicamente legata alla temperatura: in un monocristallo, per quanto perfetto, avrà una certa percentuale di difetti per il solo fatto di essere a una certa temperatura non nulla. Questi sono difetti che, per esempio, i semiconduttori hanno ancora prima di venire drogati.

### 1.9.1 Dislocazioni

#### Dislocazioni *edge* e vettore di Burgers

Esistono tecniche per poter vedere e controllare le dislocazioni, dunque ha senso osservarle. Esistono diversi tipi di dislocazioni, tra cui per esempio quelle **a spigolo**: il difetto è lineare, dal momento che il difetto si sviluppa su una linea. Dato un certo passo reticolare, si potrebbe avere o la mancanza di un punto o comunque una mancata continuità del reticolo cristallino, ottenendo per l'appunto una dislocazione. Il difetto si estende per tutta la zona in cui si ha questo bordo: mancando un elemento, il reticolo si deve adattare, creando una zona genera discontinuità tra i due piani cristallini; la deformazione deriva dal fatto che si hanno orbitali non saturati, ottenendo quindi una zona di reticolo abbastanza reattiva. Oltre per il difetto, la cosa può essere generata al momento di crescere un certo tipo di strato, su di un substrato fortemente disadattato: in questo caso, la forte differenza di passo reticolare può portare ad avere questo tipo di deformazione. Il passo reticolare è la via per determinare questa deformazione: osservando i passi reticolari di due parti del cristallo, è possibile diagnosticarla immediatamente. Questo tipo di difetto può propagarsi, quindi avrà anche un *piano di scivolamento*.

Al fine di qualificare le varie dislocazioni, si definisce il cosiddetto “vettore di Burgers”, come il vettore di chiusura della circuitazione attorno al difetto. Se si prendesse infatti una porzione di reticolo senza difetti, prendendo un numero arbitrario di passi (per esempio 4) in “orizzontale”, un altro numero in “verticale”, rifacendo gli stessi passi in orizzontale e in verticale si finirebbe nel punto di partenza, perchè non ci sono difetti. La stessa cosa non si può dire per il caso di elementi con difetti: come detto, una dislocazione *edge* infatti modifica il passo, ottenendo da qualche parte una differenza di passo reticolare. Il vettore di Burgers è quel vettore (quindi, dotato di direzione e modulo) che unisce i due capi della circuitazione che non riuscirebbero altrimenti a chiudersi. Quello che si può dimostrare, per le circuitazioni di tipo *edge* (vedi Slide 11), è il fatto che il vettore di Burgers, per le dislocazioni *edge*, è sempre perpendicolare alle linee di dislocazione.

## Dislocazioni *screw*

L'altro tipo di dislocazioni sono quelle "vite", che sono in realtà più complicate da configurarsi. Si ha uno sfasamento cristallino "su più piani": la circuitazione su una dislocazione di questo tipo sarà confrontabile al movimento di "salita della scala a chiocciola": passa da un piano a un livello superiore. La linea di dislocazione in questo caso è parallela alla linea di dislocazione, dal momento che la chiusura si fa in questo modo.

Le dislocazioni possono essere anche di tipo misto: si può avere una dislocazione edge pura, una a vite pura, ma anche "miste": le "intermedie" sono sostanzialmente caratterizzabili ancora mediante il vettore di Burgers, e, studiandone la direzione rispetto alla linea di dislocazione, è possibile capire se essa sia "più a vite" o "più a spigolo".

Esistono dei "loop" di dislocazioni, ossia delle sorte di "linee chiuse" di dislocazione, in parte vite e in parte a spigolo: esse si formano spesso, soprattutto, quando si ha a che fare con impiantazione ionica.

## Movimento di dislocazioni

Una dislocazione si può "spostare", ossia si può avere uno scorrimento; questo è confrontabile col fatto che, se prendo un tappeto e lo faccio corrugare, la corrugazione può muoversi, sia in orizzontale sia in verticale. Ciò non è mai una bella cosa, ma è particolarmente negativo quando si sposta in una direzione verticale (*climb motion*): questo, oltre ad essere un tipo di difetto non conservativo (aggiungendo altri difetti), dal momento che si "arrampica" rischia di arrivare al dispositivo, intersecando lo strato attivo, rendendo il dispositivo inservibile. Se vi sono questi difetti, il dispositivo rischia infatti di non emettere.

Esistono altre dislocazioni, come quelle di tipo "prismatico", dove manca un certo insieme di atomi, che porta ad avere diversi riarrangiamenti. Tra le varie cose che possono capitare, sono le dislocazioni "ad angolo": in un monocristallo può capitare che si crei un tilt angolare non molto grande ma comunque presente tra due parti; ciò crea la struttura a mosaico dei piani cristallini, per esempio, rischiando che ci siano più angoli che soddisfano la legge di Bragg, allargando quindi il picco (dislocazioni low angle). Se si hanno dunque parecchie dislocazioni, e strati del genere, si ottiene questo effetto di poligenizzazione. Per evidenziare la cosa si possono per esempio usare attacchi chimici.

Si parla di meccanismo di Frank e Reed: le dislocazioni si possono generare in un cristallo a partire da centri di sforzo, centri di formazione delle dislocazioni; a forza di muoversi, le dislocazioni possono formare un loop,



e poi così ancora altre dislocazioni. Un attacco chimico può evidenziare la cosa dal momento che, essendo la zona reattiva, l'attacco chimico funziona maggiormente in quella zona rispetto alle altre zone.

Una nota finale sulle dislocazioni “di misfit”: si tratta di dislocazioni “di interfaccia”: dato lo strato epitassiale e il substrato, la lega che compone lo strato epitassiale è fatta in modo da avere un piccolo disadattamento reticolare rispetto a quello del substrato, ma, se il materiale non riesce a mantenere a causa di questo mismatch un adattamento, partono le dislocazioni (che sono del tipo  $60^\circ$ , ossia in cui la direzione della dislocazione e il vettore di Burgers formano un angolo di  $60^\circ$ ).

## 1.9.2 Difetti di volume

I difetti di volume sono per esempio i bordi grano: tra un grano e l'altro, si hanno pattern senza legame; i vari grani sono piccoli volumi monocristallini che si incastrano uno sull'altro. Dal momento che questi sono volumi orientati in tutte le direzioni (direzioni random), si può utilizzare per studiarli lo stesso approccio della diffrazione da polveri, dunque non usando un diffrattometro ad alta risoluzione.

Altri difetti sono gli stacking faults: si tratta come di strutture “impacchettate”; si tratta di difetti del cristallo all'interno del volume. Se si hanno delle strutture impacchettate, per esempio metalliche, si può avere ciò (Slide 26): **strutture** cubiche a facce centrate e esagonali a facce centrate (si noti che si parla di strutture e non solo di reticoli, dal momento che il reticolo è cubico/esagonale a facce centrate, ma in cui la base è l'atomo). Questi atomi sono delle “bocce”, e sono disposti con una disposizione regolare, per esempio la **struttura esagonale compatta** (la disposizione è questa per minimizzare l'energia del solido). I difetti di stacking fault sono “difetti di impilamento”: date le varie disposizioni “esagonali, cubiche, esagonali...”, può essere che vi sia un errore di impilamento, per esempio due esagonali di fila invece che avere l'alternamento; questo può portare, in altre parole, alla nascita di un “cristallo dentro al cristallo”, ossia all'avere, invece di un unico cristallo, due cristalli uno incastrato nell'altro, con uno sfasamento di uno o più piani. Dal momento che i bordi sono sfasamenti, gli attacchi chimici possono evidenziare i bordi dei difetti, permettendo anche di caratterizzarne lo spessore dello strato.

## 1.10 Caratterizzazioni difettuali

### 1.10.1 Catodoluminescenza

Arrivando direttamente al dunque, si è detto che le caratterizzazioni si effettuano inviando un fascio di una qualche natura a un campione, e raccogliendo ciò che ne esce. Tra i vari prodotti del campione eccitato, uno è una particolare radiazione elettromagnetica, chiamata **catodoluminescenza**: si tratta di una radiazione indotta da un fascio elettronico (dunque da cariche negative); essa deriva da materiali che hanno un gap, nella fattispecie diretto: per il silicio per esempio, quindi, questo tipo di caratterizzazione non si può utilizzare; al contrario, in optoelettronica i materiali sono a gap diretto.

Gli elettroni che battono sul materiale (per esempio GaAs o InP), mandano un elettrone in banda di conduzione; si ha quindi una termalizzazione e, a un certo punto, una ricombinazione con emissione di un fotone, il cui fotone ha lunghezza d'onda  $\lambda$  strettamente legata a  $E_g$ . Un difetto (che sia puntiforme o di tipo dislocazione), localmente si può osservare la presenza di livelli, dovuti per l'appunto ai difetti, al centro del gap; questo porta ad avere che la ricombinazione avviene in più passaggi, variando le lunghezze d'onda delle emissioni fino al basso infrarosso, riducendo o eliminando l'emissione. Questo è un altro effetto delle dislocazioni: precedentemente si era parlato dell'effetto "chimico", nel senso che, essendovi meno legami a causa della dislocazione, gli attacchi chimici risultano più efficaci ove presente una dislocazione; questo è invece un aspetto ottico (radiazione di catodoluminescenza). Altro esempio di effetto già citato è la distorsione locale di reticolo, che rende la legge di Bragg meno rispettata.

Una rivelazione in catodoluminescenza è così fatta: dato il campione, è possibile mettere un rivelatore per la catodoluminescenza (in silicio per esempio), si ha la scansione del fascio X (che sarebbe una scansione di elettroni), il fascio genera la pera di interazione, ed essendo il semiconduttore a gap diretto, è possibile quantificare la ricombinazione elettroni-lacune. Facendo la scansione con sotto il detector, a seconda della posizione si avranno diversi valori di intensità di radiazione: a seconda della posizione infatti si avranno o meno difetti, dunque diversa emissione. Il risultato è un'immagine con zone con una maggiore intensità, e altre con intensità minore.

La scansione in catodoluminescenza è solo una delle possibilità del microscopio elettronico: è possibile, commutando i detector, vedere diversi tipi di prodotti, tra cui SE, BSE, o catodoluminescenza.

(Slide 7): si vede l'effetto del cotton fioc, usato per pulire i substrati. Il cotton fioc, nonostante l'estrema delicatezza, soltanto per il fatto di essere appoggiato danneggiava violentemente il substrato, rendendolo inutilizzabile

per certi elementi, e non c'è modo di accorgersene se non mediante il microscopio elettronico. Si possono, per esempio, osservare anche le dislocazioni di misfit, vedendo lo stress causato da esse, stress che può arrivare a sfaldare il materiale. Si noti che sembrano dei graffi, ma non sono danni morfologici, bensì danni **crystallografici**: ciò non dà immagine in superficie, quindi essa sembra “a specchio”, ma in realtà il reticolo ha danni! Lo strato epitassiale, tuttavia, si realizza copiando ciò che “sta sotto”; questo significa che, quindi, per quanto la superficie sembri a specchio, essa nasce comunque danneggiata!

### 1.10.2 Topografia a raggi X

La topografia a raggi X è l'altra tecnica che permette di osservare i difetti; l'idea di base è quella di studiare la distorsione, rispetto all'angolo di Bragg, causata dai difetti. Muovendo il campione in sincronismo con una pellicola fotografica, si hanno due possibilità:

- dove il campione è all'angolo di Bragg corretto, si ha una normale diffrazione;
- nella zona difettiva, dal momento che si ha una distorsione del reticolo,  $d$  varia, quindi varia anche il risultato della legge di Bragg, portando ad avere delle “macchie” che permettono di identificare i difetti.

Questo tipo di caratterizzazione si fa semplicemente a partire da un fascio incidente, muovendo il campione, e in sincronismo la pellicola; la diversa intensità di radiazione diffratta rispetto al fondo indicherà il difetto. Questa tecnica è piuttosto lunga, rispetto alla catodoluminescenza, ma ha un vantaggio: si può, per esempio, studiare il silicio (che è a gap indiretto) con questa tecnica.

## 1.11 Precursori del silicio

La tecnologia del silicio prevede di partire da dei precursori, ossia da una “materia prima”: come tutti gli altri materiali a partire dai quali si vuole produrre dell'elettronica, il silicio minerale, in forma pura, non esiste: esistono invece dei materiali che contengono silicio, come per esempio la silice (il quarzo). Per precursori, sia che si parli di silicio sia che si parli di altri materiali, si intendono quei materiali che, trattati, potranno diventare monocristalli anche di grandi dimensioni.

L'idea è quella di partire dalla  $\text{SiO}_2$ , ossia dalla silice e, mediante processi di riduzione, ottenere un policristallo; il monocristallo, come si vedrà, è la

base a partire dalla quale si fa crescere il monocristallo; con molature e altro, infine, si otterrà il wafer.

I vari materiali del silicio derivano dal quarzo, dal  $\text{SiO}_2$ : si tratta di sabbie; parlando di sabbia sembra dunque che la silice sia comunissima, ma in effetti non è esattamente così: le “sabbie” che si possono usare, senza voler usare trattamenti di pulitura preliminari, sono rare (per esempio si trovano in Australia), dunque non tutta la sabbia al mondo è immediatamente trattabile al fine di ottenere silicio, a meno che non si intenda introdurre per l'appunto processi aggiuntivi che aumenterebbero enormemente i costi di produzione.

Una elevata percentuale del silicio che si prende dal quarzo è quello di grado metallurgico, e solo una piccola parte sarà ultrapura. La purezza è fondamentale, per l'elettronica, per un motivo molto semplice: dal momento che la “cosa bella” dei semiconduttori è il fatto di poter dominare la conducibilità mediante l'introduzione di impurità, di “droganti”, è necessario avere un'estrema purezza, in modo che si possa inserire, in qualche parte per milione, questi atomi droganti. Il silicio di grado metallurgico tuttavia ha impurezze nell'ordine di qualche percentuale, dunque non è assolutamente possibile controllare mediante l'introduzione di droganti il materiale: non ha senso. Delle varie applicazioni di nostro interesse, dunque, ci sarà quella della **industria chimica**.

### 1.11.1 Processo industriale: dalla sabbia al polisilicio

La sabbia “industriale”, ossia quella già abbastanza “pulita”, viene introdotta in forni, spesso elettrici, addizionati con carbone *coke*: l'operazione di riduzione, dunque, sarà del tipo:  $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{SiC}$ . Nello stesso forno si ha dunque un'altra operazione, di divisione:  $\text{Si} + \text{C O}_2$ , dove l'anidride carbonica è un gas esausto che evapora; da queste reazioni si ottiene un Si di grado metallurgico, dunque con circa il 98% di purezza; questo, per i nostri scopi, come già detto, non è sufficiente. Al fine di avere un silicio puro al 99,9999999999%, è necessario fare altro.

L'obiettivo a questo punto, quindi, è quello di ottenere un monocristallo. L'idea, al fine di effettuare un processo di selezione del silicio rispetto a tutti i droganti, è quello di utilizzare la **distillazione frazionata**: lavorando su un composto che contiene del silicio ma trattabile mediante un processo di distillazione, si può considerevolmente migliorare il processo di depurazione. Per fare ciò, (Slide 11), si hanno dei reattori (detti “reattori a letto fluidizzato”), in cui si ha una temperatura di circa 600 K, e si introduce del HCl che passa su un letto di Si di grado metallurgico; in questo modo, per reazione, ciò che esce è un *triclorosilano*; si può dire che i triclorosilani siano i veri

e propri precursori del silicio: sono infatti essi quelli a partire dai quali si ottiene il famoso silicio di grado elettronico.

Ottenuto il tricolorosilano<sup>1</sup>, è necessario raffinare il silicio: dal reattore per l'appunto escono questi composti, che vanno nella colonna di raffinazione e, a seconda della temperatura della colonna, si separano i prodotti, ottenendo dunque qualcosa di estremamente puro (Slide 12). I due composti ora sono puri: di **grado elettronico**; questo è il materiale di partenza, per fare elettronica. Il silicio nella fattispecie si ottiene addizionando H<sub>2</sub> al tricolorosilano, ottenendo, per  $T \sim 1400$  K, il 3 Si, più altri prodotti; il processo che si usa per fare ciò è detto **processo Siemens**, dalla azienda tedesca che lo inventò. Il senso è questo: si mette del tricolorosilano in un reattore, si alimenta ciò con corrente elettrica per avere l'attivazione del processo, quindi il tricolorosilano si forma in questa atmosfera di idrogeno, si ha un'ulteriore riduzione e il silicio si va a depositare sotto forma di policristallo (Slide 18); questa è la vita per ottenere del silicio policristallino, mediante una deposizione da fase vapore. A (Slide 20) si può vedere il risultato del processo: la barra di (Slide 18) su cui si è depositato il silicio policristallino; si noti che da questo punto è necessario operare sul silicio con una certa attenzione, dal momento che agenti contaminanti (come il tocco diretto della mano) potrebbero rovinare tutto. Si ottengono da ciò, dei lingotti che vengono spaccati, ridotti in frantumi, e si ottengono quindi dei crogioli pieni di questi pezzi di polisilicio spaccato, al fine di poter partire con il passo successivo: il metodo Czochralski.

Una nota: i passaggi finora visti, derivano da industrie di tipo diverso, quindi si sappia che essi possono essere anche eseguiti non solo in diverse località, ma addirittura in industrie appartenenti a realtà completamente diverse (una raffineria per ottenere polisilicio di sicuro potrebbe essere ben diversa, sotto ogni punto di vista, da quella per ottenere silicio di grado metallurgico).

## 1.12 Monocristalli di silicio

Si inizia, ora, a parlare di wafer: l'evoluzione dei wafer di silicio è continuata, a causa delle esigenze dell'industria microelettronica; ora, siamo a wafer larghi 12". L'industria ha bisogno dell'innovazione, ma non è disposta ad

---

<sup>1</sup>si noti che il tricolorosilano è infiammabile, corrosivo, tossico, esplosivo a contatto con l'aria, si incendia a basse temperature e per scariche elettrostatiche: gestirlo è quindi molto difficile, e per questo motivo, per trasportarlo, spesso piuttosto lo si trasforma in un tetracloruro e lo si ritrasforma, giunti al punto di arrivo, in un tricolorosilano, in modo da evitare i rischi nel maneggiarlo

accettarla immediatamente: le linee che trattano i wafer hanno infatti macchine automatiche che funzionano bene se adattate alle dimensioni del wafer; l'intera serie produttiva, dunque, è adeguata a wafer di certe dimensioni, ma quindi il cambio di produzione non è assolutamente immediato: si creano linee parallele che poco per volta vanno a prevalere su quelle vecchie<sup>2</sup>.

Il silicio ha una struttura che coincide con il reticolo, dal momento che è monoatomico; questa è una cosa estremamente positiva, dal momento che non si hanno le difficoltà (che invece vedremo essere presenti) di altri composti, in cui sono presenti elementi più volatili di altri.

Il discorso della crescita di monocristalli è estremamente assimilabile (per non dire che è a tutti gli effetti uguale) a quello di un'epitassia: la crescita di un monocristallo è un'epitassia, in un certo senso diversa da quella di prima, ma pur sempre un'epitassia: il monocristallo è un lingotto che cresce su un seme immerso nel fuso; l'epitassia avviene su questo seme cristallino. Il monocristallo è semplicemente un enorme strato epitassiale, un bulk, che incomincia a partire dal seme cristallino che viene posizionato: è come se il seme cristallino fosse, rispetto alla crescita di film, il substrato: la crescita è semplicemente la copia del seme cristallino.

Il metodo più utilizzato per crescere un substrato di silicio è il metodo Czochralski: esso nacque per caso, quando il signor Czochralski, un professore polacco di metallurgia, si accorse che, intingendo per caso una penna in un crogiolo di stagno fuso, ha fatto crescere su esso un monocristallo. La cosa è stata analizzata, studiata, e quindi si è arrivati a proporre il metodo vero e proprio (Slide 11): un'asta ha un monocristallo su di essa, di Si superpuro (deve essere così, dal momento che l'epitassia "copia" questo monocristallo), quindi si "tira su" il fuso dal seme, e il fuso solidifica facendo un'epitassia sulla faccia, copiando dunque la faccia. Si deve dunque fare in modo, volendo far crescere un reticolo in una certa direzione cristallina (rispetto agli indici di Miller), che la faccia esposta, da copiare, sia nel giusto orientamento. A seconda della  $z$ , ossia della altezza, si hanno temperature diverse, dunque il fatto di "uscire dal crogiolo" automaticamente porta alla solidificazione, dal momento che la temperatura è più bassa e quindi il silicio solidifica sotto forma monocristallina.

Si ha (Slide 10, pag 7 del pdf) una interfaccia trifasica: si ha una fase solida, una fase liquida, e un'atmosfera attorno a tutto (di gas argon, un gas inerte rispetto a tutto ciò).

Il processo CZ (abbreviativo che si può usare per Czochralski) ha diverse fasi: tra queste, ricordiamo il *dipping* (la fase in cui si "tocca il fuso"), il

---

<sup>2</sup>questo vale in realtà per il silicio, dal momento che per quanto riguarda i substrati III/V i processi sono circa invariati rispetto ai primi, come si vedrà

*necking* (una fase di stringimento), il *body growing*.

Ciò che si mette nel crogiolo (Slide 12) è detto “carica”: dato dunque un crogiolo di quarzo (materiale non scelto a caso, in modo da ridurre la contaminazione da altri elementi), o nel caso dei materiali III-V più comunemente di pBN, si mettono dentro i pezzetti di polisilicio, assieme a del drogante: ciò rappresenta la carica (vi torneremo). A seconda delle dimensioni che si vorranno avere per il monocristallo da crescere, il crogiolo dovrà essere anche molto grande. Per riscaldare il crogiolo e tenere fuso il policristallo di solito si usa un riscaldatore in grafite, nel quale passa una corrente che scalda il tutto per effetto Joule; la differenza di temperatura rispetto all'esterno del crogiolo, quindi, solidifica il cristallo.

Tutto ciò viene fatto ruotare: il seme infatti, per tirare su il cristallo, gira con una certa velocità, e a seconda della velocità si avrà più o meno spessore del silicio cristallino: certe velocità favoriscono l'allargamento del diametro, altre il restringimento.

La crescita potrebbe portare alla nascita di dislocazioni; per questo motivo, si ha il processo di *necking*, ossia di restringimento: all'inizio, si fa in modo da avere un primo restringimento del diametro, in modo tale da evitare che le dislocazioni si portino avanti nel cristallo: il seme potrebbe infatti avere delle dislocazioni ma, se si usa questo restringimento, si evita che, nel processo di “copia”, esse si propaghino nel resto del substrato cresciuto. Una volta effettuata la crescita, l'estrazione e il resto sono fatti meccanicamente: da un lato infatti il peso è grosso, dall'altro si vuole assolutamente evitare la contaminazione, specie ora che si ha il prodotto finale.

Queste strutture possono presentare difetti: una causa potrebbe essere quella meccanica, dal momento che, essendoci un peso, gli sforzi nei vari punti potrebbero essere tali da creare dei centri di stress; la vera prima causa per la nascita dei difetti, tuttavia, è **la temperatura**, o nella fattispecie la disuniformità di temperatura: se si hanno componenti parallele al piano di crescita, o disassamenti, le dislocazioni sono molto più probabili. Fondamentale è dunque avere una buona uniformità termica, e ciò è tanto più difficile quanto maggiori le dimensioni dei cristalli.

Un altro problema è quello del disallineamento, del disassamento: se si hanno problemi come velocità non costanti (causanti diversi spessori in varie posizioni  $z$ ), o addirittura disassamenti, si rischia di solidificare e rifondere la stessa zona più volte; questo è estremamente grave, dal momento che, in questo modo, il rischio di formare dislocazioni è elevatissimo.

Il discorso termico è legato sì alla formazione di dislocazioni, ma anche a quello della distribuzione dei droganti: per come si sta dicendo ora, il silicio che si vuole produrre è già drogato, ossia è un substrato intrinsecamente drogato  $n$  o  $p$ , a seconda di cosa ci si vuole costruire sopra (poi ulteriori drogaggi

potranno essere fatti mediante impiantazioni); il discorso è che il drogante può “trovarsi meglio” nel solido o nel liquido, ossia tendere a concentrarsi più nella fase solida o in quella liquida.

Il monocristallo, come già detto, deve essere drogato in fase di carica: si deve aggiungere il drogaggio nella carica. Si definisce, al fine di quantificare le caratteristiche del drogante rispetto alla temperatura, un certo coefficiente, detto **coefficiente di segregazione**,  $K_0$ : si tratta del rapporto della parte che preferisce stare solida rispetto che liquida. Nel caso  $K_0 = 1$ , si avrebbe che il drogaggio, quando il blocco esce, è omogeneo: man mano che il solido esce, infatti, si ha che il drogante si concentra allo stesso modo nella parte solida e nella parte liquida, quindi non si avrebbe problema di disomogeneità.

(Slide 31-32): la distribuzione delle impurezze ha un certo andamento, al variare del parametro  $K_0$ : se  $K_0 < 1$ , l'inglobamento è tale da avere una situazione per cui il drogante preferisce stare nel solido, quindi man mano che si tira su del solido si porta via sempre più drogante, quindi il fuso sarà sempre più povero, e quindi le parte “basse” del materiale saranno più povere di drogante rispetto alle prime. Per  $K_0 > 1$ , ovviamente, capita il contrario. Questo significa che, al variare di  $z$ , si avrà un profilo non omogeneo del drogante. Quello che si deve fare in pratica è quindi, in una situazione del genere, prendere diversi lotti, anche da monocristalli prodotti in situazioni diverse, a patto che la concentrazione di drogante sia la stessa: impiantando dispositivi in cose di questo tipo, si può tenere conto di ciò che si ha: quello che conta è il drogaggio, non il fatto che il monocristallo sia lo stesso.

In generale, invece di  $K_0$ , si ha a che fare con un certo  $K_e$ , ossia un “coefficiente di segregazione efficace”: questo è una funzione di molte cose, e provoca vari effetti; in questo modo, si hanno andamenti diversi da quelli precedentemente visti, più difficili da prevedere. Questo non è però l'unico effetto negativo: per esempio, il crogiolo è in quarzo, ma quindi con una certa temperatura di fusione; se alcune parti del crogiolo finiscono fuse, accade che esso perde ossigeno, che può fare da drogante non voluto.

Si noti infine che gli scarti di produzione non possono essere riutilizzati per la carica: essi infatti contengono del drogante, dunque non è detto che possano essere riutilizzati a un altro passo della produzione; essi sono tuttavia ottimi campioni di silicio metallurgico, essendo impuri solo su qualche ppm, e quindi possono essere riutilizzati almeno in questo ambito.

Un breve cenno va fatto infine sul metodo floating zone: un lingotto può essere ancora purificato, utilizzando un forno a radiofrequenza che, passando, uniforma le impurità droganti.



## 1.13 Precursori III-V

Come e peggio di prima, gli elementi del III-V gruppo non si trovano, in forma monocristallina, in natura, ma in diversi elementi. Verranno solo fatti alcuni cenni, al fine di capire di cosa si parla.

- il gallio non si trova in natura, ma contenuto in alcuni minerali, come la bauxite o il carbone; nel processo Bayer, quello che si usa per l'alluminio, il gallio è un sottoprodotto, con una purezza non estrema come il silicio di grado elettronico, ma accettabile; le impurezze, tuttavia, non sono facilmente eliminabili;
- discorso simile riguarda l'indio: esso si trova in alcuni materiali ferrosi, come alcuni minerali di rame; si trova in basse percentuali anche in altri minerali;
- l'arsenico, come i precedenti, si trova come parti di minerale, e mediante operazioni di riduzione può essere estratto;
- il fosforo si trova in fosfati (per esempio fosfati di calcio), che possono essere scaldati insieme alla silice, ottenendo, in uscita dalla reazione, del fosforo.

Non si vuole proseguire troppo la trattazione, ma basta avere l'idea che ottenere questi materiali non è assolutamente banale.

## 1.14 Crescita monocristalli III-V

SI ha a che fare con composti di materiali del terzo e del quinto gruppo, quindi la struttura con cui si ha a che fare è la solita zinco-blenda; la differenza, rispetto ai monocristalli di silicio, è che però questa volta si ha a che fare con una base composta da due atomi: Ga e As, In e P, e così via. Questo è un problema enorme: sarebbe bello prendere la solita tecnica CZ e utilizzarla, ma in questo caso, il fatto di avere due materiali crea un grosso handicap, dal momento che uno dei due materiali è più volatile dell'altro; quando fondo uno dei due materiali, per esempio al fine di fare il GaAs, usando le solite tecniche non riesco a ottenere del GaAs stechiometrico, ossia con il 50% di Ga e il 50% di As, bensì difetti puntiformi, dal momento che l'elemento del quinto gruppo tende a essere volatile.

Al fine di fare ciò, si usa la LEC: Liquid Encapsulated CZ: si tratta di una variante della tecnica CZ, in cui un composto di due o tre come strato incapsulante; un esempio è il triossido di boro. Questo composto non

è miscibile con la soluzione fusa, dunque, se si mette tutto “attorno” alla soluzione, si ha questo incapsulamento, che racchiude il fuso, e fa da tappo, evitando che l’elemento del gruppo 5 sfugga. La soluzione è la seguente (Slide 8).

Si deve lavorare con una sovrappressione di arsenico: il fatto che si abbia molto arsenico non permette termodinamicamente ad altro di sfuggire. Si ha quindi una pressione elevata di gas inerte (argon) a circa 200 atmosfere (in modo da fare da contropressione sull’incapsulante per tenerlo su e fargli mantenere dentro l’arsenico), un materiale che fa da tappo (l’incapsulante), e un’elevata concentrazione di arsenico, in modo da creare un contenimento del materiale del gruppo 5, in modo che, se si ha un’elevata concentrazione verso l’alto, dovendo andare i gas verso la zona a gradiente minore, i gas resteranno verso il basso, verso il fuso: si tratta di tre contributi che tengono insieme tutto. I forni devono dunque essere attrezzati per avere un’elevatissima pressione! La tecnologia sarà molto complicata, molto più di quella che serve per una CZ, quindi i gradienti di temperatura sono più difficili da mantenere costanti, la camera non può essere enorme, e quindi si dovranno avere forni necessariamente più piccoli. La carica si prepara con grani di As, fili di Ga, e si mettono dei dischi di  $B_2O_3$  (triossido di boro).

I cristalli risultanti da questo processo, per i motivi prima detti, saranno più piccoli e più ondulati: mantenere costanti i parametri, qui, è molto più difficile; si dovranno accettare inoltre almeno 100 dislocazioni al  $cm^2$ , essendo questo processo molto più complicato del CZ tradizionale.

### 1.14.1 Sistemi di crescita alternativi

Si vuole proporre a questo punto una rapida panoramica dei più importanti metodi per la crescita di cristalli di gruppo III-V.

#### Metodo Bridgeman

Una tecnica alternativa a quelle viste precedentemente, che peraltro è quella che permette di preparare il “seme” cristallino, è la tecnica Bridgeman (Slide 13): si tratta di un metodo “parallelo” al CZ, e usa una fornace a più zone di temperatura, ampole chiuse, si pone un seme cristallino (che deve essere ricavato precedentemente), quindi si ha una navicella che, man mano che viene spostata, con un profilo di temperatura, solidifica pian piano, ancora con un’epitassia. Questa tecnica è migliore della CZ perchè le velocità di crescita sono più lente, dunque controllando tutto bene si può controllare la qualità cristallografica. Essendo poi le zone piccole, è più facile evitare difetti.

Sta venendo fuori una “Bridgeman verticale”, in cui il seme si mette nella zona dove la temperatura è al di sotto della temperatura di fusione, quindi si ha la carica cristallina, e si fa scorrere tutto come prima, si fa fondere la carica e si ha l’epitassia.

### **Vertical gradient freeze**

Una nuova tecnica è quella del vertical gradient freeze, che va sempre bene per i monocristalli 3-5: anzichè muovere il crogiolo meccanicamente, dentro pareti con un certo profilo di temperatura, si considera tutto statico e, cambiando le potenze di alimentazione delle pareti, si cambiano i profili di temperatura; questa è dunque una tecnica fondata su un ottimo controllo elettronico del profilo di temperatura, variandola passo-passo.

### **Note sull’etch pits density**

Una nota sulla qualità di ciò che è prodotto con questi metodi riguarda il *etch pits density*: come si era detto precedentemente, dove ci sono dislocazioni o difetti la velocità dell’attacco chimico è più elevata; si possono determinare i “buchini” sul substrato, e studiare la densità delle dislocazioni, studiandoli. Le tecniche di crescita possono essere confrontate, studiando i risultati sotto questo punto di vista.

## **1.14.2 Materiali VGF**

Si consideri (Slide 17) il discorso dei **semiisolanti**: si tratta di materiali che possono essere utilizzati al fine di realizzare circuiti integrati su GaAs. Come noto, isolamento significa assenza di conducibilità; al fine di ridurre la conducibilità, è necessario eliminare le impurezze, in modo che esse non possano agire da droganti, e aumentare l’isolamento; ciò che si fa per fare ciò non è in realtà l’eliminazione, in termini di purificazione, bensì la “compensazione” delle impurità mediante altre impurità.

Nel GaAs potrebbero per esempio esserci residui di silicio, quindi è necessario controbilanciarlo, introducendo del drogaggio opposto: drogaggio cromo. Il drogaggio di cromo si mette a isolette nelle varie zone, quindi non dà una struttura perfettamente uniforme, ma questo vuol dire che si possono avere oscillazioni nella conducibilità.

Un altro tipo di drogaggio parassita è il carbone (per esempio derivante dai crogioli): questo si può compensare con “difetti EL2”. Il nome EL2 deriva da un modo di dire spettroscopico: è ciò che si trova dalle energie di difetto; si è poi capito che questo tipo di livello energetico è dovuto a difetti

di antisito, ossia al fatto che al posto del Ga si introduceva del As. Questi difetti sono quelli che possono compensare il carbonio, e quindi in questo caso sono la soluzione del problema.

### **Difetti EPD e note finali**

Come si distribuiscono i difetti EPD? Essi seguono le direzioni cristallografiche, (Slide 27), quindi si mettono a “W”: il fatto che seguono le direzioni cristallografiche comportano un addensamento che in effetti provoca un profilo di questo tipo, e questo a causa delle anisotropie cristalline.

Anche in questo caso, ossia quello dei cristalli III-V, la problematica fondamentale è quella termica: il problema dei metodi CZ-derived è il fatto che i moti convettivi sul materiale sono quelli che portano ad avere una errata distribuzione del drogante; per questo motivo si tende, ora, a usare il campo magnetico per applicare il metodo: ciò permette di cambiare i moti convettivi del fuso, uniformando il drogante.

# Capitolo 2

## Dispositivi

### 2.1 Wafers Manufacturing

Questa parte della trattazione è introdotta nel capitolo “dispositivi” ma ciò è stato evidenziato solo al fine di seguire la “logica del corso”. In realtà, ciò che si sta per spiegare rappresenta semplicemente il seguito dell’ultima parte presentata.

Conoscere bene e ottimizzare la tecnologia dei substrati è un elemento importante, dal momento che vincola anche quello che verrà costruito su essi; i substrati sono dunque fondamentali, dal momento che essi non sono semplicemente degli elementi passivi, o dei meri supporti meccanici: la loro qualità è fondamentale perchè tutto ciò che sta al di sopra o all’interno di essi funzioni correttamente.

Tutto, come già visto, parte da processi metallurgici; una volta purificato con i vari metodi, si è ottenuto un grosso lingotto, che tramite operazioni di tipo meccanico può essere usato per ricavare i substrati. Il wafer è il risultato finale di queste operazioni (ovviamente, prima di iniziare a introdurre dispositivi sopra), che, per questa sezione, partono sostanzialmente dal lingotto. Il lingotto, prima di tutto, va ispezionato: il lingotto infatti ha resistività non uniforme, a causa delle varie distribuzioni del drogante, per cui è necessario misurare la resistività e scegliere quale zona utilizzare al fine di realizzare i vari wafer. Si parla di *shaping*: operazione che permette di “rendere tondo” il lingotto a partire dal quale si ricavano i substrati. Quando dai substrati si ricavano i wafer, di solito, si introducono dei *flats*, ossia dei “lati piatti”, ossia dei lati che, introdotti in determinate posizioni, anche a seconda di alcuni tagli presenti sul wafer, permettono di identificare il tipo di drogante introdotto ( $n$  o  $p$ ), e il tipo di substrato (orientamento:  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$ , o altro).

Dato un substrato, dunque, è possibile effettuare sopra i processi (diffu-

sione, impiantazione), in modo da introdurre dei dispositivi su di esso; ciò è fatto da aziende differenti da quelle che producono i substrati: varie aziende arrivano a produrre il substrato, lo danno ad aziende di microelettronica, ed esse quindi lo mandano da un'azienda a un'altra, per esempio in packages ad atmosfera controllata (per esempio ad azoto).

(Slide 4): come si può vedere, si hanno dei torni che puliscono il triossido di boro dal wafer (usato per incapsulare), o comunque che eliminano eventuali impurità superficiali, in modo da avere un "wafer pulito", a partire dal quale si può poi iniziare a lavorare. Dal lingotto prodotto ai substrati, generalmente, si perde circa il 50% del materiale: parte viene tagliata via (il seme, al fine di recuperarlo, ma anche la coda, dal momento che è troppo impoverita di drogante), quindi il resto viene tagliato; parte dunque si perde, ma poi si recupera e manda all'industria metallurgica, un po' come gli scarti (dal momento che, per operazioni metallurgiche, comunque questi "scarti" sono purissimi).

(Slide 5): una volta terminati i vari processi di molatura, ci sono i processi di finitura: c'è il taglio a filo, la molatura dei bordi, i vari processi di pulizia, realizzati con vari metodi, chimici o chimico/organici.

(Slide 6): dopo i passi precedenti, il lingotto viene orientato, come già accennato, o secondo le direzioni  $\bar{1}00$ , o secondo le  $\bar{1}11$ , a seconda di ciò che si vuole ottenere (partendo dall'una o dall'altra); di solito, quella che si usa è la  $\bar{1}00$ . A seconda di quanti lati piatti si hanno (lati introdotti su questo processo), dei tagli, è possibile distinguere i vari substrati, al fine di effettuare correttamente l'operazione di smistamento; si vuole avere la direzione di crescita, effettuare l'orientazione (e tutto ciò si fa con i raggi X, identificando gli angoli di Bragg: una volta trovato il picco relativo all'angolo di Bragg, mediante un goniometro rispetto a cui si posiziona il substrato e facendo ruotare il substrato, si ha un supporto specifico, si chiude rispetto a esso e si porta il blocco chiuso su questo, orientato rispetto ai raggi X).

(Slide 9): una volta dato il cilindro così lavorato e orientato, si prende il lingotto, lo si fa ruotare, e si ha una mola che, muovendosi su e giù, come un tornio, lo dà tagliato.

(Slide 10): il taglio va fatto rispetto alle direzioni preferenziali scelte: il discorso del taglio è importante dal momento che le crescite epitassiali "guardano le direzioni cristallografiche", non l'aspetto meccanico. Esiste il taglio a filo, ma quello più usato è quello a diametro interno: si ha un'enorme mola, una parte diamantata che fa il taglio, quindi il lingotto è spinto contro essa, supportato con della resina, in modo che i substrati vengano estratti uniti e poi separati. Si noti che la mola potrebbe flettere i materiali, ottenendo delle superfici bombate: la tensione della mola, quindi, deve essere adeguata,

controllata. Le varie operazioni delle macchine devono essere adeguate ai risultati che si vogliono ottenere.

I tagli creano “tagli da danno”: il fatto di effettuare tagli genera degli stress, dunque dei difetti; quello che si deve fare è dunque la *lappatura*, al fine di “tagliare e pianificare”, dunque “rendere planari” i due pezzi separati, per eliminare i danni.

(Slide 15): a seconda dei vari tipi di pulizia che si vogliono fare, vi sono diversi attacchi chimici, sviluppati specificatamente per le varie pulizie che si vogliono fare; riprendendo un concetto precedentemente introdotto, la *lappatura* nel dettaglio è basata sull’uso di polveri abrasive (polvere di diamante), che serve a portare via la superficie; si ha abrasione, piano piano, passando per diverse granulometrie: a seconda di cosa si voglia portare via, si deve avere una granulometria progressivamente ridotta (dalla meno fine alla più fine).

(Slide 18): come parte finale, si ha la pulizia del wafer: si hanno i vari passaggi (per esempio con gas freon), per togliere i vari contaminanti (ionici, metalli pesanti); si fanno diversi passaggi con diversi attacchi chimici, e questi permettono di eliminare i residui.

(Slide 19): alla fine di tutto si fa la marcatura: essa permette di dare un’identificazione, dei codici, al fine di identificare i vari substrati prodotti. A volte (Slide 20) si usa introdurre dei taglietti, sul wafer, al fine di avere riferimenti sul substrato, utili per esempio per avere un riferimento per la lettura LASER.

## 2.2 Special Wafers processing

(Slide 2): alcuni substrati particolari sono quelli “epi-ready”: pronti per l’epitassia. Si consideri per esempio il InP (tecnologia per cui le richieste sono particolarmente esigenti, dal momento che si ha a che fare con applicazioni tipicamente legate all’optoelettronica): al fine di avere substrati pronti per la realizzazione di dispositivi, spesso essi vengono forniti direttamente con uno strato di ossido controllato; in questo modo, quando si toglie il substrato e vi si applica una MOCVD (per esempio), date le varie regole/curve per temperatura/tempo, l’ossido viene levigato. SI possono avere substrati anche di forme piuttosto particolari:

- il substrato uscente da crescita Bridgeman (quella in cui si fa variare il profilo di temperatura): è una forma particolare che viene detta “a Bridgeman”;

- a volte si trovano substrati a forma di ellissoide; questo, si ha dal momento che è stato tagliato un substrato non trasversalmente alla direzione di crescita, ma con un “taglio a salame”: questo viene fatto per ottenere la  $\langle 111 \rangle$ , come direzione di orientazione, per particolari applicazioni. Questo veniva fatto dal momento che, tecnologicamente, una volta era più facile avere la crescita  $\langle 111 \rangle$  (per materiali III/V), quindi, volendo avere la  $\langle 100 \rangle$ , si ricorreva a trucchi di questo tipo, tagliando con angoli di circa  $54^\circ$ .

(Slide 3): si tenga ben presente il fatto che l’ossigeno è un drogante per il silicio, ma si è visto che lasciando difetti di silicio, essi fanno da *gettering*: essi attirano impurezze, in modo da catturarle; per questo motivo, a volte si puliva la zona superficiale.

(Slide 6): in alcuni casi, quello che si fa in alternativa è fare delle impiantazioni di argon, in modo da “rovinare una zona”, sempre al fine di fargli fare *gettering*.

(Slide 8): spesso, si vendono substrati fuori angolo”: è possibile adottare dei materiali realizzando, epitassialmente, materiali con altri parametri reticolari: se si disassa il substrato, questo essere usato per specifiche applicazioni (avere facce particolari, non la  $\langle 100 \rangle$ , per esempio).

(Slide 11 e 19): il silicio, in reattori nucleari, può essere drogato “a neutroni”. Il drogante, normalmente, viene introdotto nella carica, e con la fusione si distribuisce, ma generalmente in modo disomogeneo; per particolari applicazioni, tuttavia, questa disomogeneità è un problema. Quello che si può fare è la NTD: la trasmutazione del Si in P. Il silicio viene irraggiato con neutroni; parte del silicio, il  $\text{Si}^{30}$  (un isotopo del silicio) prima diventa  $\text{Si}^{31}$ , poi  $\text{P}^{31}$ , ma il fosforo è drogante: ciò che è già dentro il materiale, viene trasmutato in drogante. In realtà, è possibile un’altra reazione, per cui il  $\text{P}^{31}$  può diventare un  $\text{P}^{32}$ , che decade quindi in zolfo; questo uccide un po’ i parametri del silicio, ed è un problema, ma nel caso si voglia avere un drogaggio molto omogeneo, questa è comunque la soluzione migliore che si possa avere.

(Slide 21): per la NTD, di solito si usano reattori nucleari che in qualche modo producano un fascio di neutroni; quello che di solito si fa è o usare reattori nucleari di ricerca, o in disuso, al fine di riutilizzarli.

## 2.3 Valutazione dei substrati

Una volta preparati, i substrati vanno anche verificati, controllati. Si passa direttamente alla parte “interessante” della cosa.

(Slide 16): un modo per verificare la qualità dei substrati, è la EPD: Etch Pit Density (già citata precedentemente): si tratta della densità dei buchi



che si formano, in seguito ad un attacco chimico; gli attacchi chimici sono particolarmente efficaci quando si hanno delle dislocazioni. Quello che si fa è prelevare nelle varie zone dei substrati (materiale che non sarebbe utilizzabile ovviamente, dal momento che questi attacchi sono distruttivi), quindi fare su di essi le prove. Del substrato preso, poi, si potranno avere particolari direzioni in cui si fan le prove: come noto (dal capitolo precedente, sulle caratterizzazioni dei processi), lo sviluppo dei difetti infatti non è omogeneo: potrebbe per esempio avere il profilo a W.

(Slide 30): i difetti possono essere valutati in diverse maniere: è possibile per esempio fare delle topografie, come la topografia Lang (che serve per l'appunto per studiare la topografia dei difetti), ma anche una Auger: si può vedere, mediante la Auger, quello che si ha in superficie sul substrato, dopo la lappatura. Si parla anche di “light scattering”: quando si ha a che fare con “particelle strane”, la luce viene scatterata, quindi se si ha presenza di particolarità, si finisce per avere comportamenti strani che si possono osservare rilevando la luce.

## 2.4 Back-end processes

Dai wafer è possibile passare al front-end, fase in cui sul wafer si introducono tanti oggetti simili (il processo di integrazione: dato un substrato pronto per essere lavorato, vi si impiantano sopra molti circuitini); il back-end è il passo successivo: dato il substrato con tanti piccoli circuitini, questi vengono presi, tagliati, e messi nel “dispositivo coi piedini”: dal wafer si ha un taglio, la saldatura dei bond, la stagnatura, le varie piedinature. Ciascun pezzettino è un “die”: un pezzetto di substrato processato, sul quale si basa il back-end. Si devono separare, mediante prove, i chip buoni da quelli fallati, e solo quelli buoni verranno messi nel packaging; alla fine, si fan dei test pure sul dispositivo in package, e si stabilisce se si può mettere in commercio. Il taglio dei vari chip di solito si fa a laser: si ha la separazione dei vari chip, e quindi il packaging. Il bonding è il processo che introduce i bond, ossia i “contatti” sui quali passa il segnale al/dal chip, dal/all'esterno.

Die attach: il chip deve essere attaccato su un altro tipo di substrato, in modo da aumentare la sua robustezza. Tutti questi processi (soprattutto il bonding) sono critici, per esempio la saldatura: la saldatura avviene introducendo una “pallina” che, scaldando con una piccola fiamma, varia la forma e si attacca; ciò permette di legarsi con il filino d'oro, il bond. Tutto ciò viene fatto da dei micromanipolatori. La pallina può essere o fusa, o compressa (Slide “Wire bonding”). Alternativa è il flip-chip, in cui le palline di saldante sono già sul chip, e ciò permette di facilitare la saldatura: mettendo “a testa

in giù” il chip in piazzole, permette di fare il bonding automaticamente e con maggiore facilità; ciò può anche ridurre i problemi di affidabilità, dal momento che le “palline” sono tali da posizionarsi subito correttamente rispetto ai package.

Il discorso termico è molto importante: più si aumenta la scala di integrazione, più si deve fare attenzione alla dissipazione: quando si deve avere a che fare con potenze elevate, dunque con molta dissipazione, è necessario fare in modo che sui chip si abbiano dissipatori in modo che i circuiti possano eliminare più calore possibile.

## 2.5 Device packaging

L’obiettivo di questa sezione, già accennato nel discorso precedente, è quello di permettere a un chip di “parlare con il mondo esterno”, questo, viene fatto mediante un processo di “packaging”. Dal momento che si parte da un chip microscopico, saranno necessari più livelli di connessione, al fine di far fare al chip quello che ci interessa. Le funzioni del packaging sono molteplici: distribuire i segnali elettrici (a/da l’esterno), distribuire l’alimentazione, dissipare il calore prodotto dal dispositivo (mediante contenitori appositamente realizzati), proteggere meccanicamente, elettromagneticamente (sotto il punto di vista della compatibilità elettromagnetica). Si parla di “gerarchia” del sistema elettronico: alla fine di tutto c’è il chip, il quale andrà introdotto in una certa posizione di un certo package, nel quale c’è una certa piedinatura; questo, poi, viene introdotto in schede, le quali poi vengono introdotte in dei rack, i rack in armadi, e così via.

Vi sono tre famiglie principali di connessioni a livello di chip: i *bonding* (fatti mediante filini e palline, gestite con i micromanipolatori, o bond in automatico, in cui i frame sono saldati tutti contemporaneamente). Molto interessante è la già citata tecnologia “flip-chip”: questa è una delle migliori, dal momento che i contatti sono “già interni al chip”.

Esistono due tipi sostanziali di package: **through hole** e **surface mounted** (SMD): la differenza tra i due è che i primi hanno un contatto che “attraversa un buco” (di uno stampato, di una millefori), mentre i secondi sono montati tutti da una parte”. Gli SMD, dunque, non hanno bisogno di buchi nelle board degli stampati.

I package devono essere isolanti, con  $\varepsilon$  basse, e i segnali devono passare solamente dove devono strettamente; fondamentale è controllare per i chip le espansioni termiche: se vi fossero espansioni termiche, si finirebbe per introdurre degli sforzi sul chip, variandone le proprietà o rendendoli del tutto inutilizzabili. Un esempio di materiale affidabile è la ceramica, con però un

problema: la ceramica emette particelle  $\alpha$ , che possono creare problemi di affidabilità; d'altra parte, la plastica potrebbe assorbire l'umidità, dando vita a problemi di corrosione.

Si parla di PGA: Pin-Grid Arrays: si tratta di frame di pin collegati al chip in mezzo; si usa, su ciò, un criterio del tipo flip-chip: nel microcircuito si hanno già punti che, una volta “ribaltato il chip”, vanno sui punti giusti.

MCM: Multi-Chip Modules: si tratta di “package multilivello”, nel senso che si ha un circuito integrato a partire da tanti circuiti integrati; questo è molto utile, dal momento che si può realizzare, nello stesso integrato, una parte di circuiti analogici e una parte di circuiti digitali, ottenendo i cosiddetti circuiti *mixed-signal*. Ciò sfrutta il fatto che buona parte del package ha spazio non sfruttato: i contenitori sono molto più grandi dei chip! Facendo così, invece, i chip vengono posizionati in un unico macrochip che li contiene tutti, ottenendo un notevole risparmio di spazio, risolvendo anche problemi di tipo elettrico (induttanze parassite, per esempio).

Un discorso riguardo le architetture può essere trovato in (Slide 10-1): il substrato presenta diversi livelli di metallizzazione, quindi si alloggiano vari chip con le varie piste, a più livelli, quindi il tutto viene inglobato in un contenitore, presumibilmente ad atmosfera controllata. Molto interessante è il caso in cui si alloggia un chip in un substrato a semiconduttore: semiconduttore su semiconduttore. Questo significa che si attaccano due cose che si “adattano bene”, per esempio “silice su silicio”; questo, per esempio, può essere sfruttato per la realizzazione semplici di connessioni con guide ottiche.

## 2.6 Opto-packaging

Le funzioni dei package per l'optoelettronica sono sostanzialmente le stesse di quelle dei packages per l'elettronica, per quanto tuttavia si tenda a fare le cose un poco diversamente. Un'idea che si utilizza, a volte, è quella di realizzare conversioni elettro-ottiche: questa tuttavia non viene realizzata spesso, dal momento che conversioni di questo tipo, per esempio, possono avere efficienze ridotte (rispetto a un processing interamente nel mondo ottico).

Un punto critico, è quello della potenza: i dispositivi optoelettronici infatti gestiscono molto spesso densità di potenza molto elevate (per superficie): dal momento che gli oggetti sono molto piccoli, i fasci sono molto piccoli, vi sarà una potenza molto elevata concentrata in una zona molto piccola; la temperatura, dunque, sarà estremamente problematica da gestire; le caratteristiche ottiche, come la curva di emissione, sono molto sensibili alla temperatura. Inoltre, i materiali per l'elettronica sono molto sensibili agli stress, le tolleranze sono molto piccole (le fibre per esempio devono essere

posizionate con alta precisione vicino a uno strato attivo); vi sono, poi, problemi di interconnessioni elettriche. Tutti questi problemi si ripercuotono sul packaging: la parte packaging, rispetto alla parte di processo, è in questo caso molto critica, molto più che nella realizzazione di dispositivi elettronici.

A seconda di come avvengono i fenomeni gestiti dal dispositivo (per esempio l'emissione), ovviamente i package dovranno essere diversi, e il packaging dovrà essere gestito in modi diversi: per esempio, spesso si ha a che fare con metodi ultrasonici/termosonici per la fusione dei bond: se non si facesse così, si rischierebbe di rompere tutto (come si era visto, su questi substrati, basta appoggiare del cotton fioc per riempire i substrati di dislocazioni). Un esempio (Slide 3-2) è il packaging del LASER: si hanno cose anche molto diverse dai dispositivi normali: le tecniche sono molto diverse, si hanno per esempio aperture per far uscire la luce, per interfacciarsi con la fibra ottica.

Interessante è un modo per affrontare la temperatura, problema come già detto molto preoccupante: quello che si può fare, al fine di raffreddare i circuiti, è sfruttare delle “celle Peltier”, ossia dispositivi che raffreddano localmente gli oggetti; queste sono basate sull'effetto Peltier, una sorta di fenomeno opposto all'effetto Seebeck: si tratta di un effetto di trasferimento di calore, dovuto al fatto di avere due giunzioni metalliche differenti, con una tensione applicata: di queste, una si raffredda, l'altra si scalda, e così se si mette quella che si raffredda vicino al dispositivo che si scalda, l'altra da dissipatore, si riesce a eliminare il calore (nota: questo è un sistema poco efficiente, ma localmente funziona). Il problema di questo sistema, è avere una controreazione ben progettata: l'effetto di estrazione del calore deve essere tale da estrarre bene il calore.

## 2.7 Affidabilità

Il problema dell'affidabilità è quello dello studio di un modello per la determinazione del tempo di vita di un certo oggetto: gli oggetti, infatti, devono essere in grado di vivere per un certo tempo. Data  $\lambda$  la “frequenza di guasto” (o “tasso di guasto”), la definizione di affidabilità è questa: essa esprime una probabilità per cui un'unità continui a effettuare la funzione richiesta a condizioni stabilite, per una certa unità di tempo.

L'unità di misura che si usa per la affidabilità è il Fit: il fatto di avere 1 guasto ogni  $10^9$  ore.

L'unico concetto che si vuole approfondire, è quello della **bathtub curve**: la “curva a vasca da bagno”. Data  $\lambda$  sulle ordinate,  $t$  sulle ascisse, si vede qual è il comportamento generale del tempo di vita di un sistema.

Quella che si ha, sostanzialmente, è una prima fase in cui i dispositivi hanno un tasso di morte decrescente nel tempo: questo è la rappresentazione del fatto che i dispositivi più deboli muoiono presto (*a*). Poi, in (*b*), si ha un periodo a tasso di guasti costanti: questi sono guasti casuali, accidentali; in queste situazioni, quello che faccio è prendere un dispositivo dal sistema, e sostituirlo: c'è un guasto casuale a un componente, e quindi posso eliminare il singolo componente rotto, e sostituirlo. (*c*) è l'ultima parte della curva: in questo caso il tasso aumenta, dal momento che siamo al di fuori del tempo di vita utile per il dispositivo. Qui, cambiare i componenti singoli non ha senso, dal momento che ormai tutti i componenti o quasi sono molto invecchiati, e quindi non ha più senso sostituire i singoli componenti, tanto prima o poi moriranno tutti.

Statisticamente,  $\lambda$  è distribuita come un  $e^{-t}$ :

$$f(t) = \lambda e^{-\lambda t}$$

quindi, per un tempo lungo, i dispositivi tendono a cessare di funzionare.