

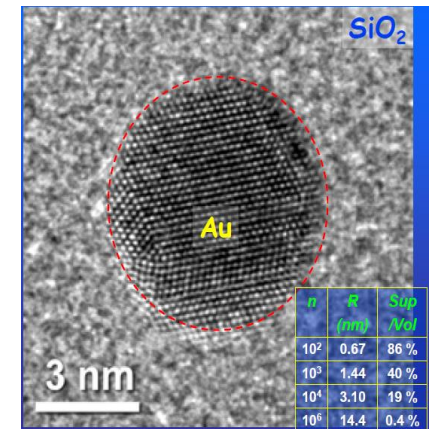
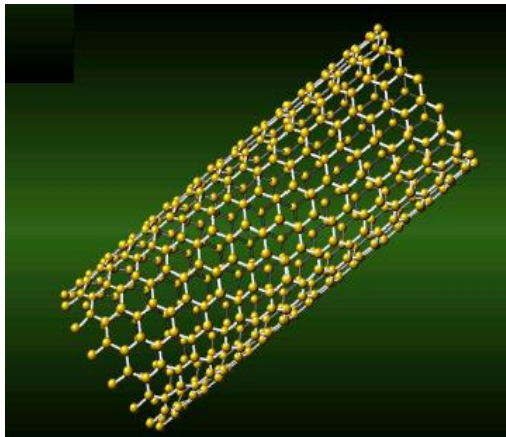


Fisica dei Semiconduttori

Approfondimento

Cenni a film sottili e nanotecnologie

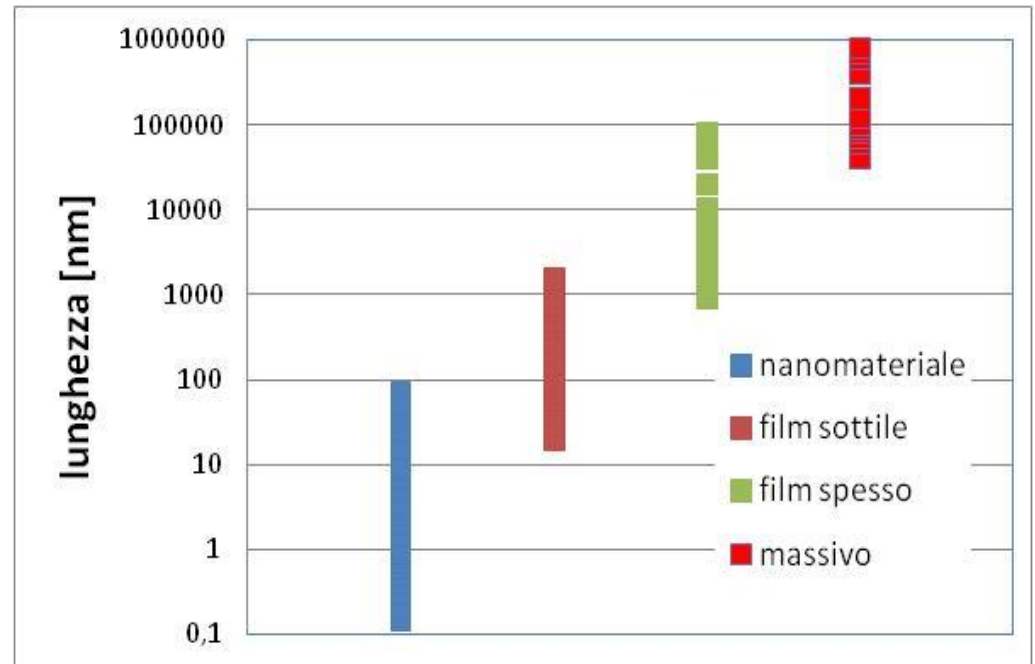
Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria Elettronica



Dai materiali massivi alla nanotecnologia

Lo sviluppo dei nuovi materiali per applicazioni industriali avanzate ha visto negli ultimi decenni spostare l'attenzione dai materiali cristallini prodotti nelle tipiche dimensioni macroscopiche (massivi) ai materiali sia in forma di film sottile che nanostrutturata.

Nanotecnologia: scienza che si occupa di creare e utilizzare strutture, dispositivi e sistemi che abbiano almeno una delle tre dimensioni spaziali nella scala di **lunghezze nanometrica: 0.1–100 nm**, tipica delle strutture atomiche, molecolari e macromolecolari.



L'impiego di rivestimenti sottili riguarda molti settori industriali.

energia	Fotovoltaico
ottica	Vetri e specchi Rivestimenti assorbenti e riflettenti Vetri selettivi
elettronica	Conduttori , contatti , isolanti , celle solari Dielettrici ad alto k, eterostrutture, LED, laser
Meccanica	Rivestimenti anti usura anti erosione e anti frizione Barriere di diffusione Rivestimenti duri per utensili
Chimica	Rivestimenti anti-corrosione e catalitici Componenti batterie
Biomateriali	rivestimenti biocompatibili o bionutrali per protesi (es.protesi dentali), strumenti chirurgici.
Decorativo	orologi, occhiali, bigiotteria, rubinetteria, edilizia, attrezzi cucina,etc.

Esempio 1: componenti meccanici

Componenti con necessità di avere proprietà meccaniche/elettriche/termiche di volume diverse da quelle in superficie e.g. componente meccanico sottoposto sia a sollecitazioni che interessano la sua massa che a sollecitazioni che interessano la sua superficie. Il contemporaneo soddisfacimento di requisiti sia massivi che di superficie, in genere difficilmente conciliabili.

	Massive	di superficie
sollecitazioni in esercizio	carichi applicati temperature	Abrasione Ossidazione Corrosione
proprietà del materiale e del componente	carico di rottura resistenza a fatica peso ingombro costo	coeff. di attrito durezza superficiale Rugosità

Esempio 2: Coating ottici

An optical coating is composed of a combination of thin film layers that create interference effects used to enhance transmission or reflection properties within an optical system.

- **AntiReflection (AR) Coatings** to maximize throughput and reduce unwanted reflections.
- **High Reflective (Mirror) Coatings**, to maximize reflectance at either a single wavelength or across a broad range of wavelengths and are most often used to create mirrors.
- **Beamsplitter coatings** to divide incident light into known transmitted and reflected light outputs.
- **Filter coatings** such as shortpass, longpass, and notch filters. Used in a large number of life science and medical applications to transmit, reflect, absorb, or attenuate light at specific wavelengths.

Optical Coatings are created by depositing dielectric and metallic materials such as Tantalum Pentoxide (Ta_2O_5) and/or Aluminum Oxide (Al_2O_3) in alternating thin layers.

In order to maximize or minimize interference, they are typically quarterwave optical thickness (QWOT) or halfwave optical thickness (HWOT) of the wavelength of the light used in the application. These thin films alternate between layers of high index of refraction and low index of refraction, thereby inducing the interference effects needed.

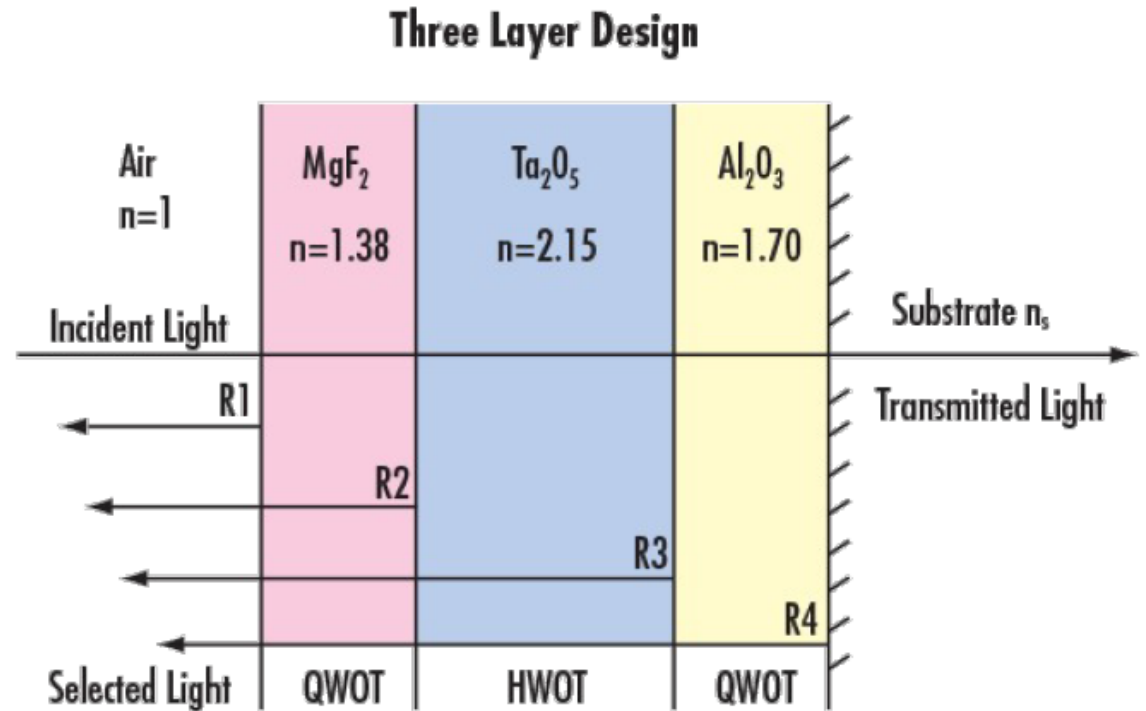


Figure 1: In a three layer BBAR coating light, the correct choice of quarter wave and half wave thicknesses of coatings results in a high transmission and low reflection loss

Single layer anti- reflection coating

As light propagates through the system, reflections will occur at the two interfaces of index change on either side of the coating. In order to minimize reflection, we would ideally have 180° phase shift between these two reflected portions when they recombine at the first interface. This phase difference directly corresponds to a $\lambda/2$ shift of the sinusoid wave, which can best be accomplished by setting the optical thickness of the layer to $\lambda/4$.

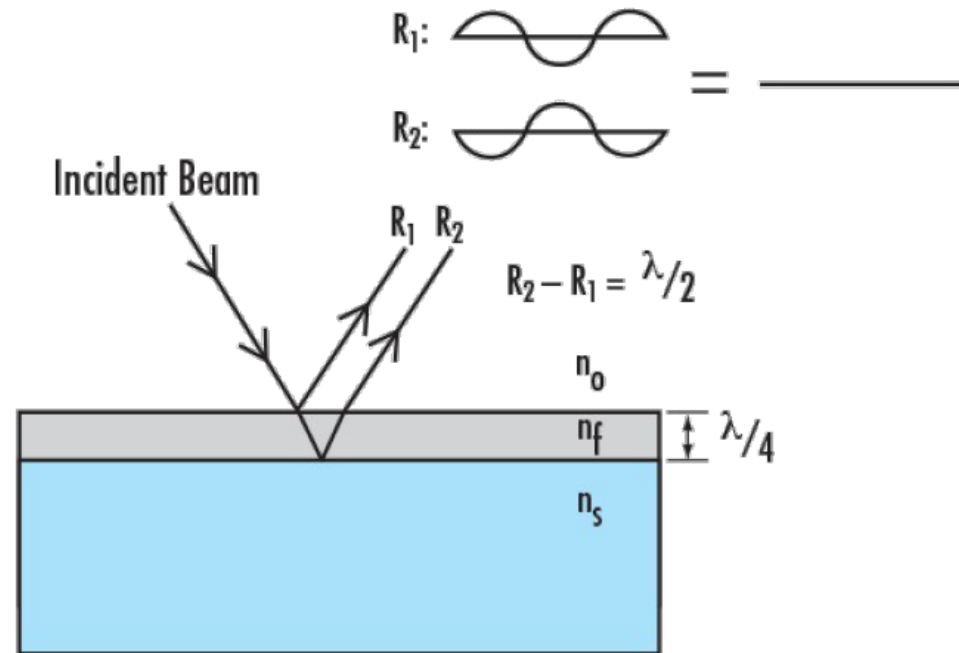


Figure 2: A 180° Phase Shift between two reflected beams results in destructive interference and as a result there is no reflected beam

Finestre ottiche

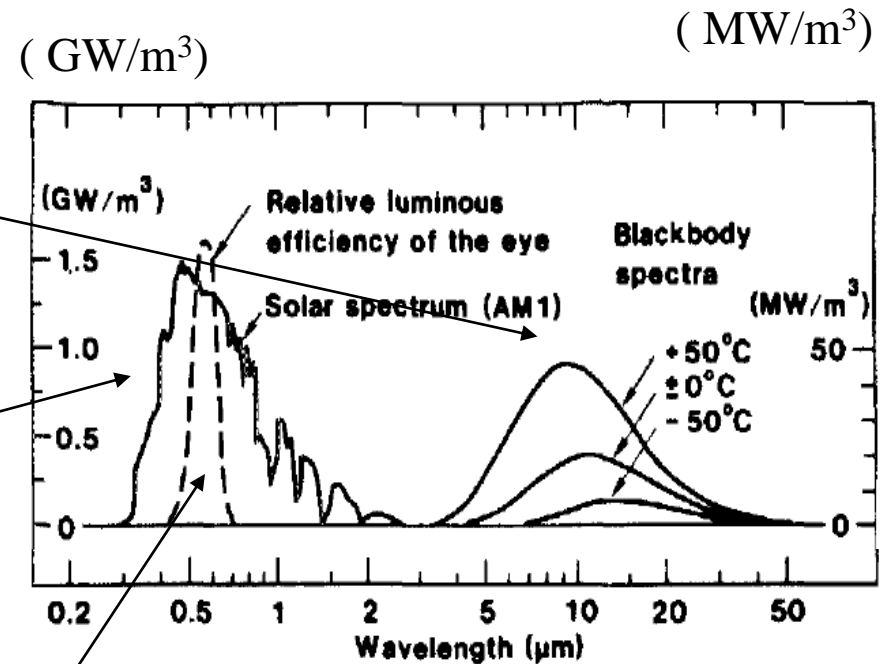
Solid curves in the right-hand part show blackbody spectra at three temperatures (-50, 0, 50 °C) of interest for window applications, peaked near $\approx 10\mu\text{m}$.

Solid curve at the left-hand part of the figure shows solar irradiance spectrum at AM1 (GW/m^3).

Dashed curve in the left-hand part is the relative retinal spectral-sensitivity function; peaked at $\lambda \approx 0.56\mu\text{m}$.

- Only part of the solar radiation is useful for the human eye. A large fraction - 45% of the solar energy - comes as invisible near-infrared sunlight.

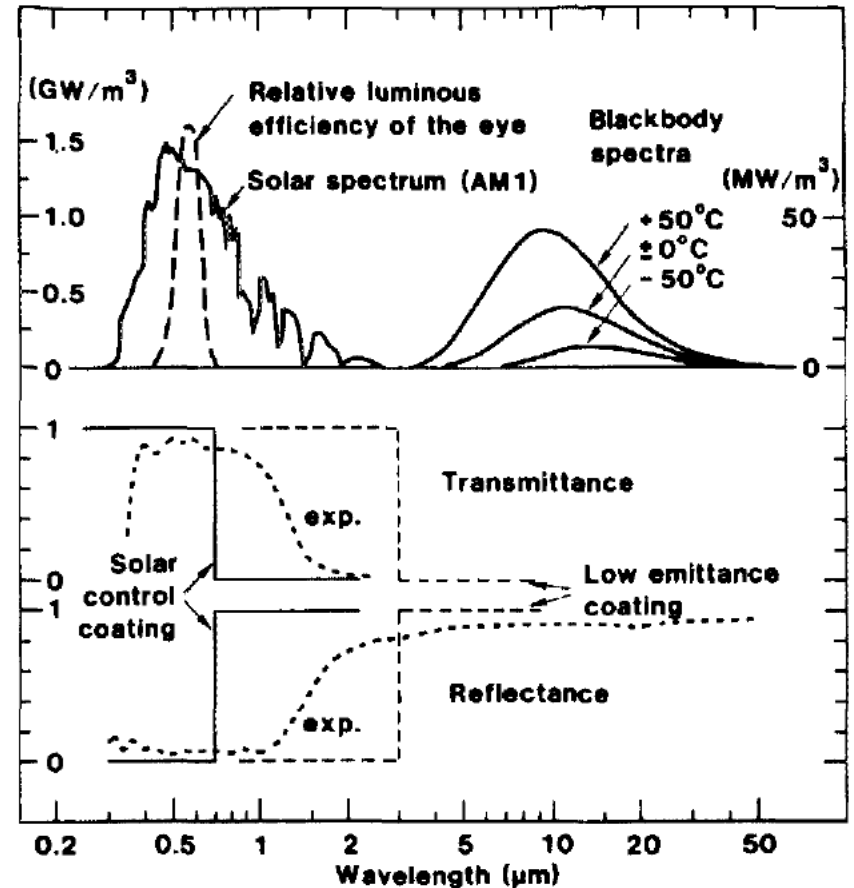
- The irradiated intensity from Sun is almost zero for $\lambda > 3\mu\text{m}$, the thermal spectra from bodies at $\pm 50^\circ\text{C}$ is almost zero for $\lambda < 3\mu\text{m}$, hence **there is practically no overlap between the solar and thermal spectra.**



Selectively transmitting coatings for energy-efficient windows

cold climate We wish to have a window which is transparent for solar radiation, so that maximum benefit can be received from direct solar heating, while the thermal emittance should be decreased thereby improving the insulation and making the window a less serious heat leak. So, we look for a coating with max transmittance at $\lambda < 3\mu\text{m}$ and max reflectance at $\lambda > 3\mu\text{m}$. Ideal performance is indicated by the dashed lines in the lower part of the figure.

warm climate Solar energy which enters through a window is frequently causing an overheating which must be balanced by air conditioning. Thus, one can achieve energy efficiency by a coating which is transparent for visible light, i.e., at $\lambda < 0.7\mu\text{m}$ while it is reflecting off the infrared sunlight at $0.7 < \lambda < 3\mu\text{m}$. The ideal property for such a "solar control coating" is shown by the solid lines in the lower part of Figure.

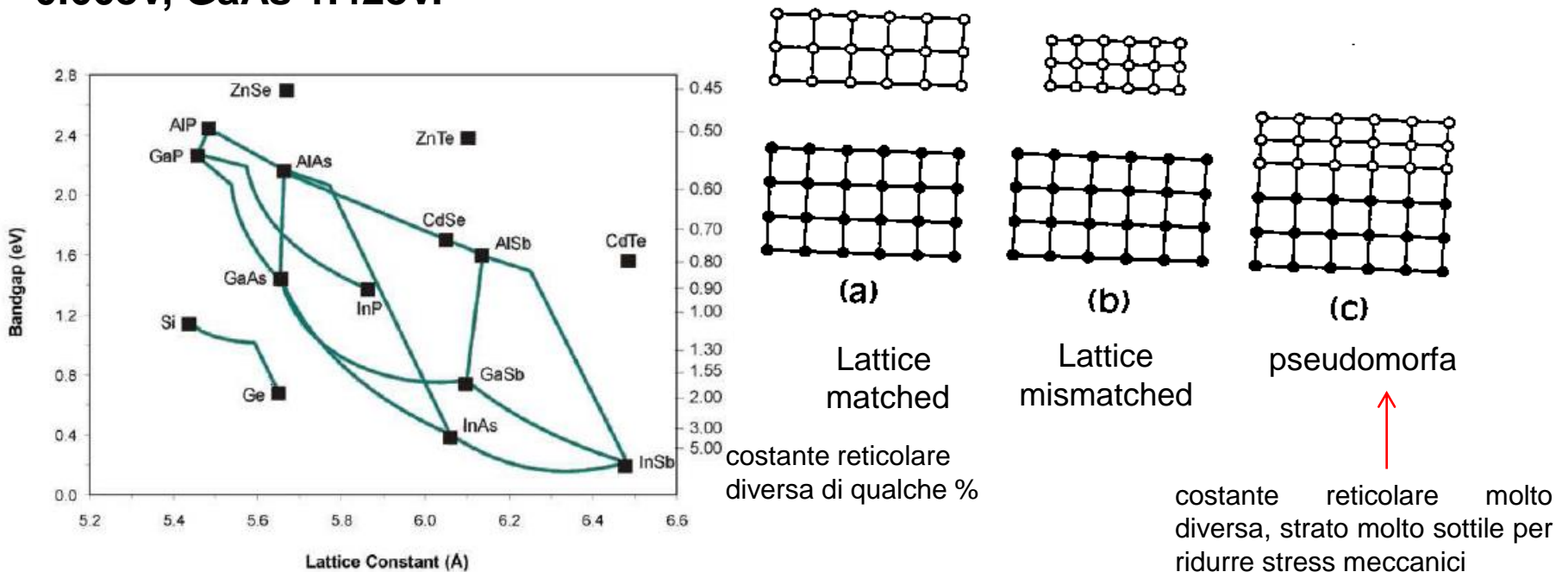


J. Appl. Phys. 60 (11), 1 December 1986

Dotted curves in figure refer to measured transmittance and reflectance of a window coating, based on semiconductor $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, having intermediate properties between the two.

Esempio 3 : film sottili per dispositivi elettronici Le eterostrutture

Strati di due o più semiconduttori diversi cresciuti coerentemente con la stessa struttura cristallina presentano il vantaggio di poter **modulare il gap energetico attraverso discontinuità opportune di banda di valenza e conduzione**. Ad esempio Ge e GaAs : le costanti reticolari sono entrambi 5.65Å, uno ha la struttura del diamante e l'altro quello della zincoblenda, essendo sempre strutture a legame tetraedrico si adattano come se formassero un cristallo unico. I gap elettronici però sono differenti, Ge 0.66eV, GaAs 1.42eV.



Confronto tra band-gap: Affinità elettronica e funzione lavoro

L'affinità elettronica ci permette di confrontare le bande energetiche di materiali differenti l'una rispetto all'altra. Le discontinuità nella banda di conduzione e valenza in una eterogiunzione tra i materiali A e B sono date da:

$$\Delta E_c = E_{cB} - E_{cA} = e(\chi_B - \chi_A) \quad \Delta E_v = E_{vB} - E_{vA} = e(\chi_B - \chi_A) + \Delta E_g .$$

I semiconduttori presenti nell'eterostruttura possono essere drogati, per il livello di Fermi valgono le considerazioni già fatte per i materiali semiconduttori massivi.

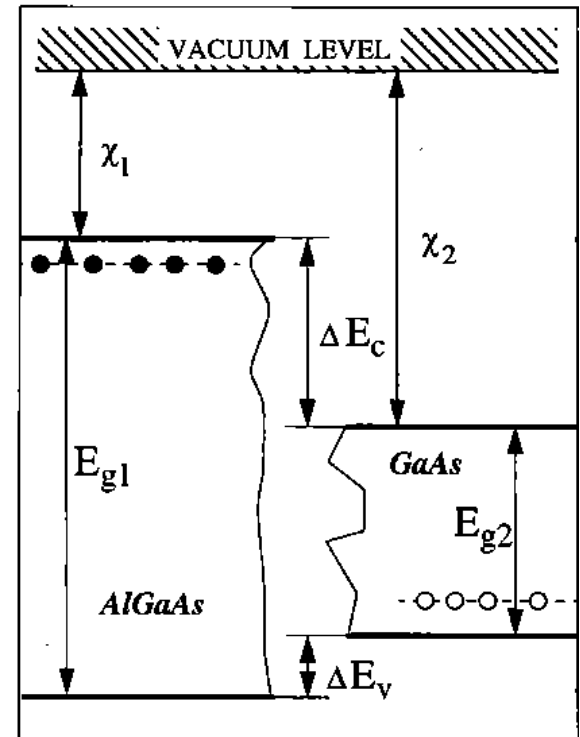
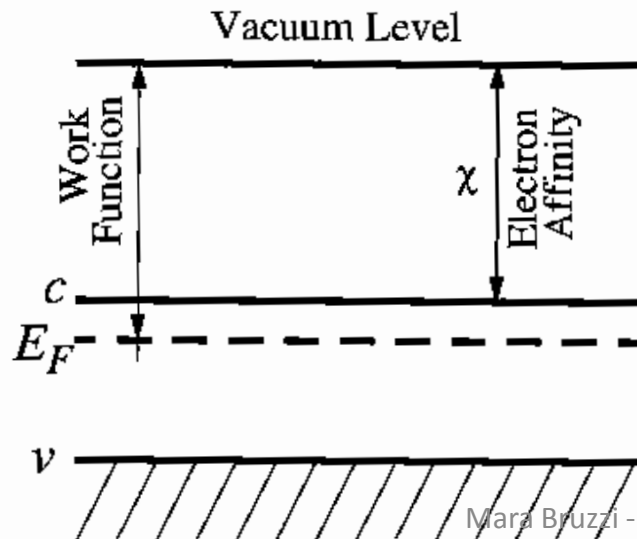
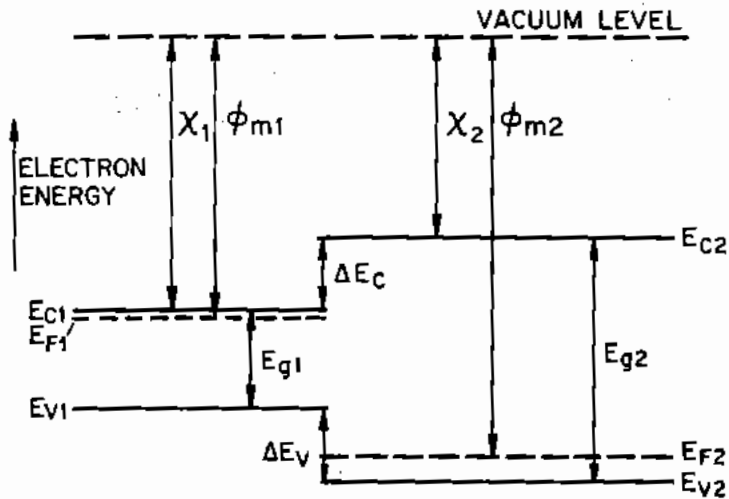
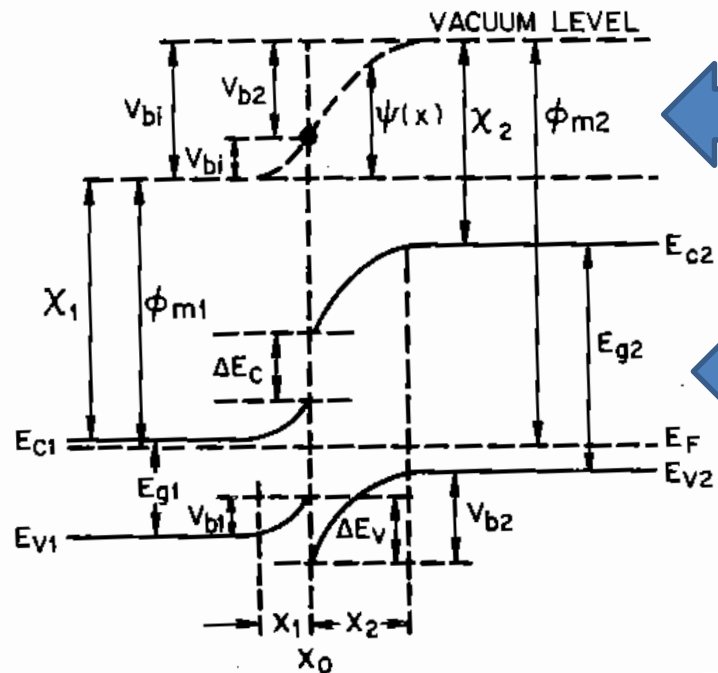


Diagramma a bande dell'eterogiunzione n-p

Modello di R.L. Anderson, Solid State Electronics, 5, 341, (1962).



Due semiconduttori a gap differenti, isolati, rispettivamente di tipo n e p, vengono confrontati relativamente al livello di vuoto. Assumiamo:
 $\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2$ (per convenzione 1 riferito al materiale a gap minore). In questo caso $\Delta E_c > 0$ e $\Delta \phi > 0$



Andamento continuo del profilo del potenziale V all'equilibrio, dovuto al diverso drogaggio dei due semiconduttori a contatto

Andamento delle bande di energia all'equilibrio . A causa della presenza di $\Delta E_c \neq 0$ e $\Delta E_v \neq 0$ dovuti ai gap diversi il profilo del minimo della banda di conduzione e del massimo della banda di valenza mostra discontinuità all'interfaccia.

Le larghezze di svuotamento e la capacità del dispositivo possono essere ottenuti risolvendo l'equazione di Poisson per la l'eterogiunzione in entrambi i lati dell'interfaccia. La condizione al contorno da imporre è la continuità del vettore spostamento dielettrico $D_1 = D_2$:

$$\epsilon_1 \mathbf{E}_1 = \epsilon_2 \mathbf{E}_2$$

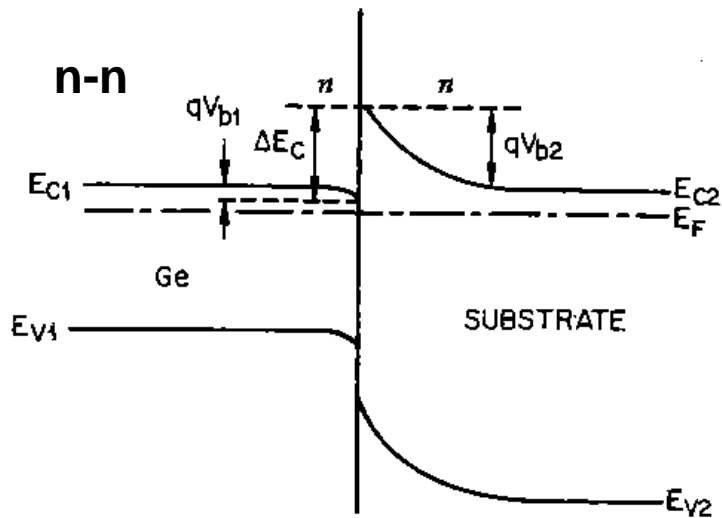
Si ottiene:

$$x_1 = \left[\frac{2N_{A2}\epsilon_1\epsilon_2(V_{bi} - V)}{qN_{D1}(\epsilon_1N_{D1} + \epsilon_2N_{A2})} \right]^{1/2}$$

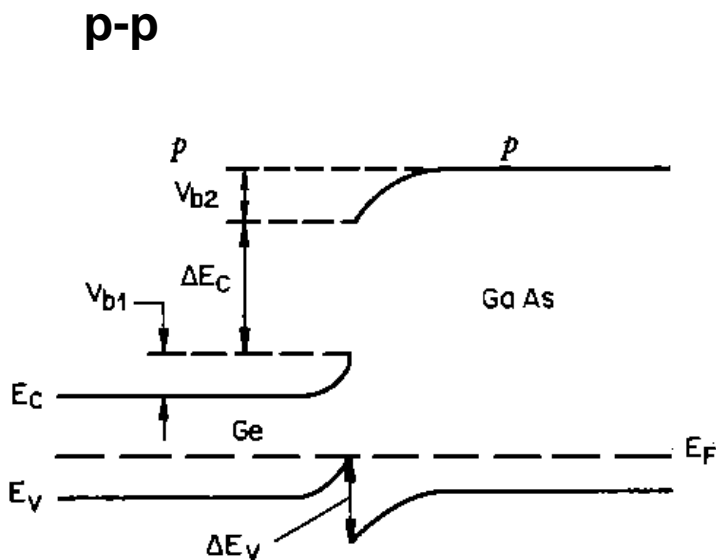
$$x_2 = \left[\frac{2N_{D1}\epsilon_1\epsilon_2(V_{bi} - V)}{qN_{A2}(\epsilon_1N_{D1} + \epsilon_2N_{A2})} \right]^{1/2}$$

$$C = \left[\frac{qN_{D1}N_{A2}\epsilon_1\epsilon_2}{2(\epsilon_1N_{D1} + \epsilon_2N_{A2})(V_{bi} - V)} \right]^{1/2}$$

Dispositivi n-n e p-p



Profilo delle bande di due semiconduttori a gap differenti (Ge e GaAs) entrambi di tipo n. La funzione lavoro del semiconduttore a grande gap è più piccola $\Delta\phi < 0$ e quindi il piegamento delle bande è opposto al caso p-n.

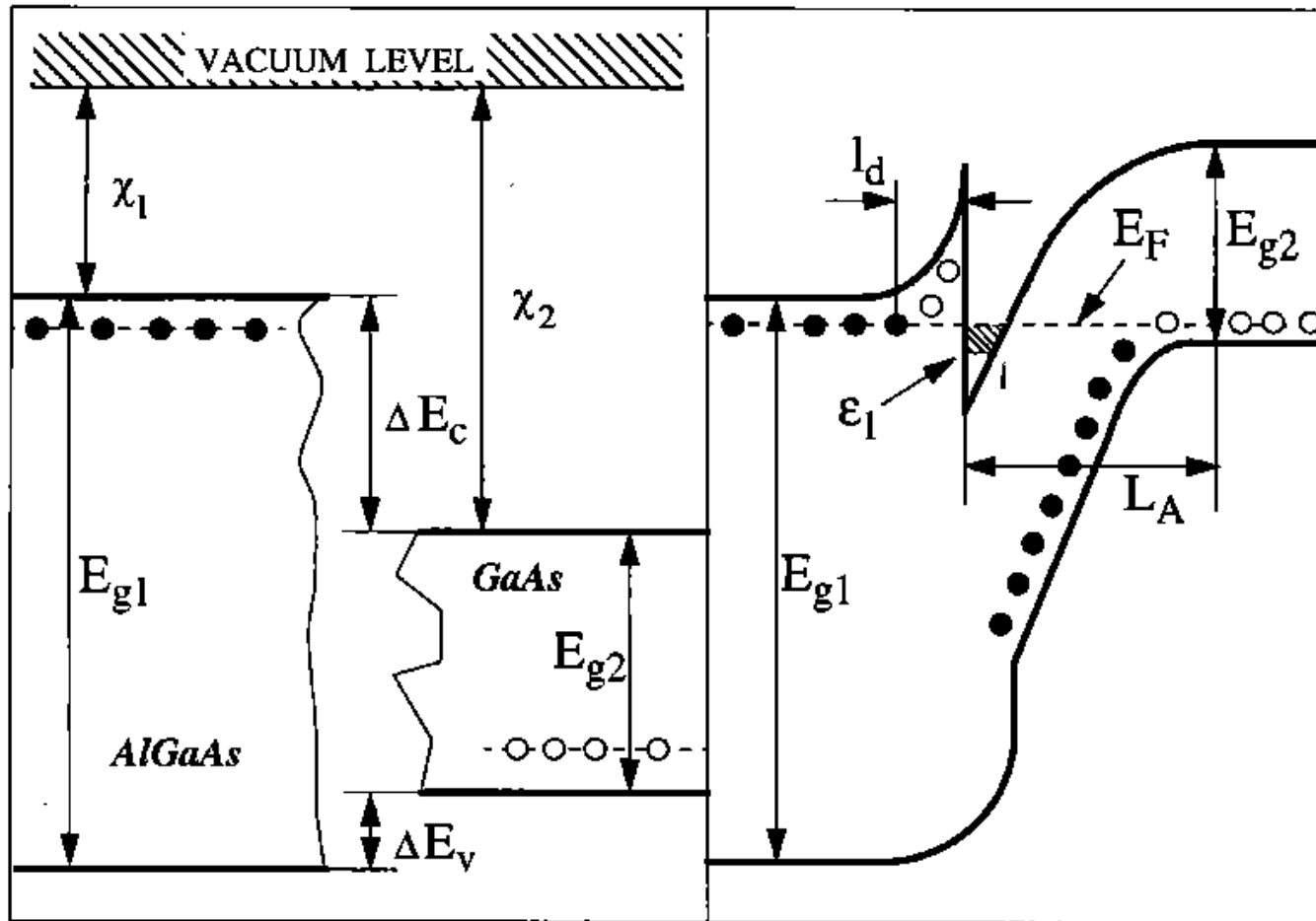


Profilo delle bande di due semiconduttori a gap differenti (Ge e GaAs) entrambi di tipo p.

Diagrammi a bande della eterostruttura singola

Sinistra : materiali isolati.

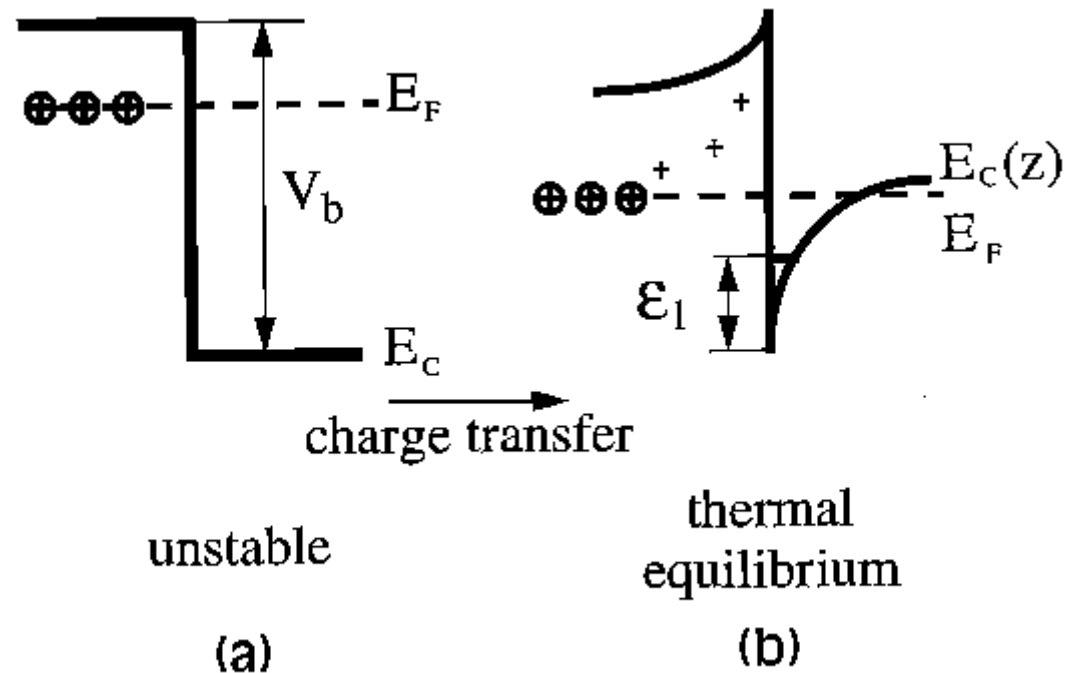
Destra: all'equilibrio dopo che è avvenuto il trasferimento di carica.



Drogaggio Selettivo

La conduzione elettrica dovuta ai portatori liberi è di interesse primario nei dispositivi elettronici. Alle temperature tipiche di lavoro essi sono forniti in larghissima parte dagli atomi droganti. **Queste impurezze provocano però processi di scattering i e quindi una riduzione delle mobilità, limitando la conduzione elettrica stessa.** L'idea di separare spazialmente i portatori liberi dalle cariche fisse degli atomi-parenti non può essere realizzata nei semiconduttori massivi a causa delle grandi forze elettrostatiche originate dalla separazione.

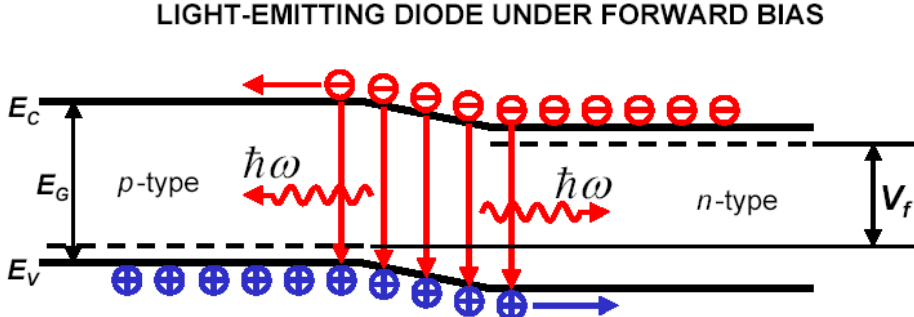
Eterostruttura con discontinuità nella banda di conduzione. Il profilo a gradino è instabile: elettroni vengono trasferiti dal materiale drogato n al materiale drogato poco o di tipo p. All'equilibrio i livelli di Fermi si allineano creando una regione di elevata concentrazione di elettroni liberi in una buca di potenziale in prossimità della giunzione. In questo modo gli elettroni liberi sono separati fisicamente dagli atomi droganti e quindi possono avere elevate mobilità.



Esempio di applicazione della eterostruttura doppia : il LED

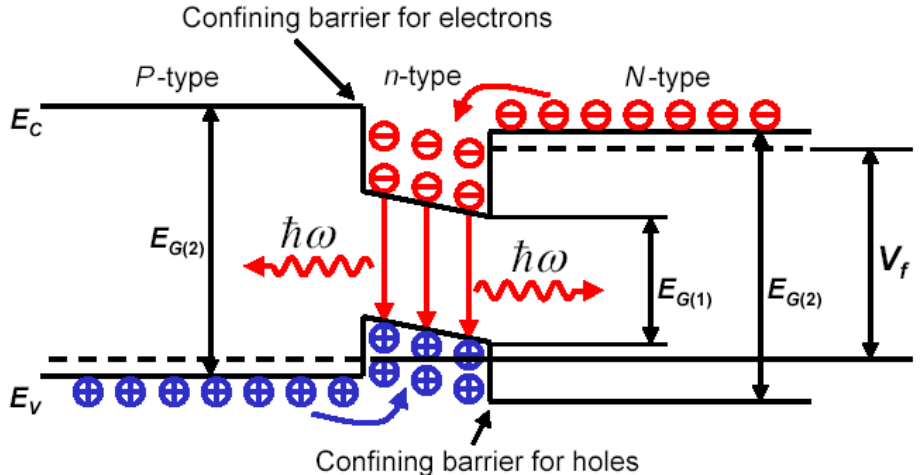
LED a giunzione pn

Nei LED, la luce è prodotta per emissione spontanea dalla ricombinazione dei portatori nella giunzione del diodo che viene mantenuto in tensione diretta



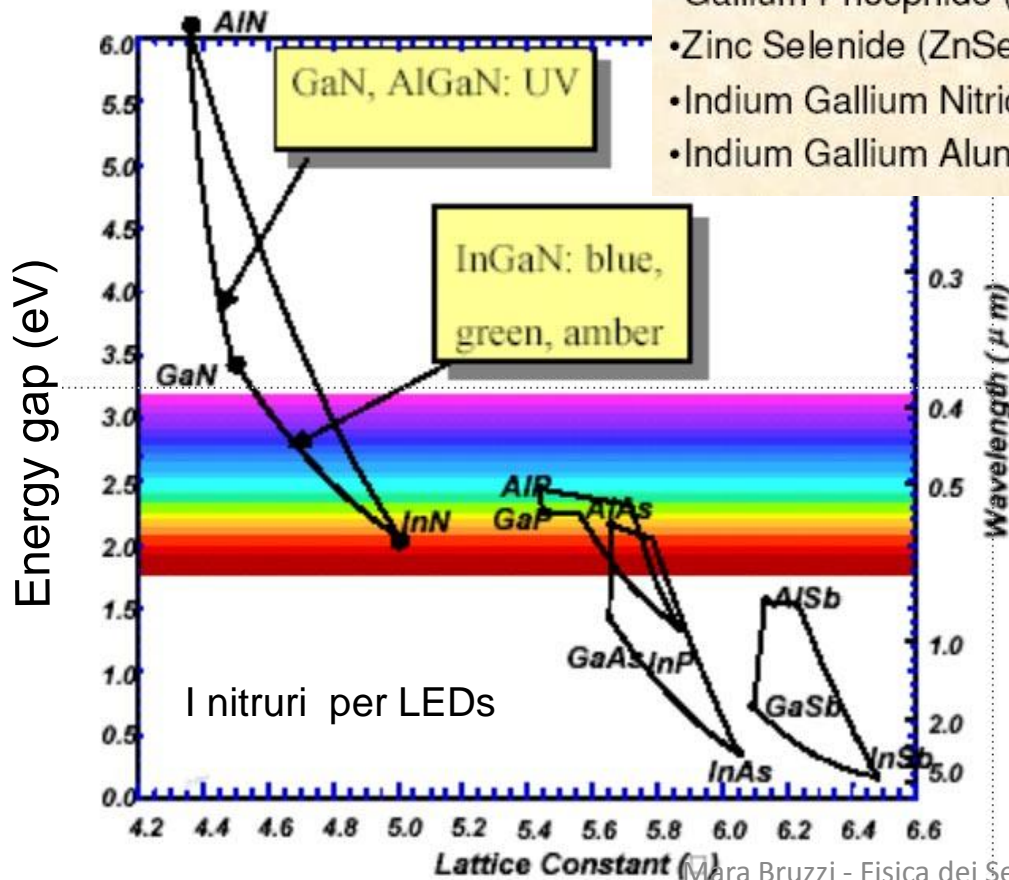
LED a eterogiunzione

Il confinamento dei portatori all'interno del materiale di bandgap minore migliora drasticamente l'efficienza interna dell'emissione spontanea di luce



Materiali utilizzati per la produzione di LEDs

- Aluminium Gallium Arsenide (AlGaAs) – rosso e infrarosso
- Gallium Aluminium Phosphide - verde
- Gallium Arsenide/Phosphide (GaAsP) - rosso, arancione-rosso, giallo
- Gallium Nitride (GaN) – verde e blu
- Gallium Phosphide (GaP) - rosso, giallo e verde
- Zinc Selenide (ZnSe) - blu
- Indium Gallium Nitride (InGaN) - blu-verde e blu
- Indium Gallium Aluminium Phosphide - arancione-rosso, giallo e verde



Controllo colore su ampio range (NUV-NIR)

Elevata efficienza radiativa

Costi relativamente bassi di produzione

Size Matters!

I materiali nanocristallini rappresentano uno stato della materia “di transizione” tra quella dei solidi massivi e le strutture molecolari.

Le particolari proprietà dei nano-materiali è basata principalmente su due effetti.

-Le **proprietà di superficie**, solitamente trascurate nel trattamento dei materiali massivi, diventano importanti al diminuire del range spaziale, quando il numero degli atomi superficiali diviene confrontabile con quello totale.

-Al diminuire della dimensione spaziale divengono rilevanti **effetti quantistici** in grado di variare significativamente le proprietà fisico-chimiche del materiale.

Scegliendo opportunamente le dimensioni del materiale, è possibile modulare opportunamente le sue proprietà chimico-fisiche in modo da ottimizzarle per il tipo di applicazione.

Alcune applicazioni industriali dei nanomateriali

	Under development	On the market	Well established
Power energy	Nanocrystalline Ni and metal hybrides for batteries solar cells Hydrogen storage	Environmental catalysts ceria in diesels	Automotive catalysis
medical	Anticancer treatments Virus detection Nanocrystalline drugs for easier adsorbtion Coatings for implants Inhalable insulin Bone growth promoters	Molecular tagging with quantum dots Sunscreens using ZnO and TiO ₂ CdSe	Ag antibacterial wound dressings ZnO fungicide Au for biolabeling and detection MRI contrast agents with super- paramagnetic iron oxide
Engineering	Cutting tools Spark plugs Nanoporous silica for high efficiency insulators Controlled delivery of herbicides and pesticides Chemical sensors Molecular sieves	Abrasion-resistant coatings Nanoclays Lubricant CuMoS ₂	Structural enhancement of polymers and composites Thermal spray coatings based on TiO ₂ , TiC-Co, etc. Inks: conducting, magnetic, etc., using metal powders
Environmenta l	Bimetallic nanopowders for TCE	Self-cleaning glass and Photocatalysis water treatments using ns TiO ₂ Alumina fibers for water treatment Antireflection coatings	Remediation using Fe Sanitary ware
Electronics	Nanoscale magnetic particles for high density data storage EMI shielding with conducting/magnetic materials Electronic circuits,NRAM, using Cu, Al Display technologies including field emission devices using conducting oxides	Ferrofluids using magnetic materials Optoelectronic devices with rare-earth-doped ceramics Conductive coatings and fabrics	chemical mechanical planarization by alumina ceria Coatings and joining materials for optical fibers based in Si

Lunghezze fondamentali nei solidi

Lunghezza d'onda di de Broglie e massa efficace

La riduzione della scala geometrica dei dispositivi può rendere inapplicabili i modelli sviluppati per le strutture massive: diviene necessario riconsiderare in una nuova luce i fondamentali concetti di meccanica quantistica e di statistica che abbiamo trattato nelle lezioni iniziali di questo corso.

Principio di importanza centrale è quello di **dualità onda-particella**, per cui ad ogni particella di momento p viene assegnata la **lunghezza d'onda di de Broglie**: $\lambda = \frac{h}{p}$ e quindi il vettore d'onda: $k = \frac{p}{\hbar}$.

Un elettrone all'interno di un semiconduttore è caratterizzato da una massa efficace m^* , in generale minore di m , quindi la lunghezza d'onda di de Broglie ad esso associata risulterà maggiore di quella dell'elettrone libero, λ_0 :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m^*E}} = \lambda_0 \sqrt{\frac{m}{m^*}}$$

Con masse efficaci dell'ordine di $(0.01-1)m$ tipiche dei semiconduttori si ottengono lunghezze d'onda di de Broglie dell'ordine di **730-70 Å**.

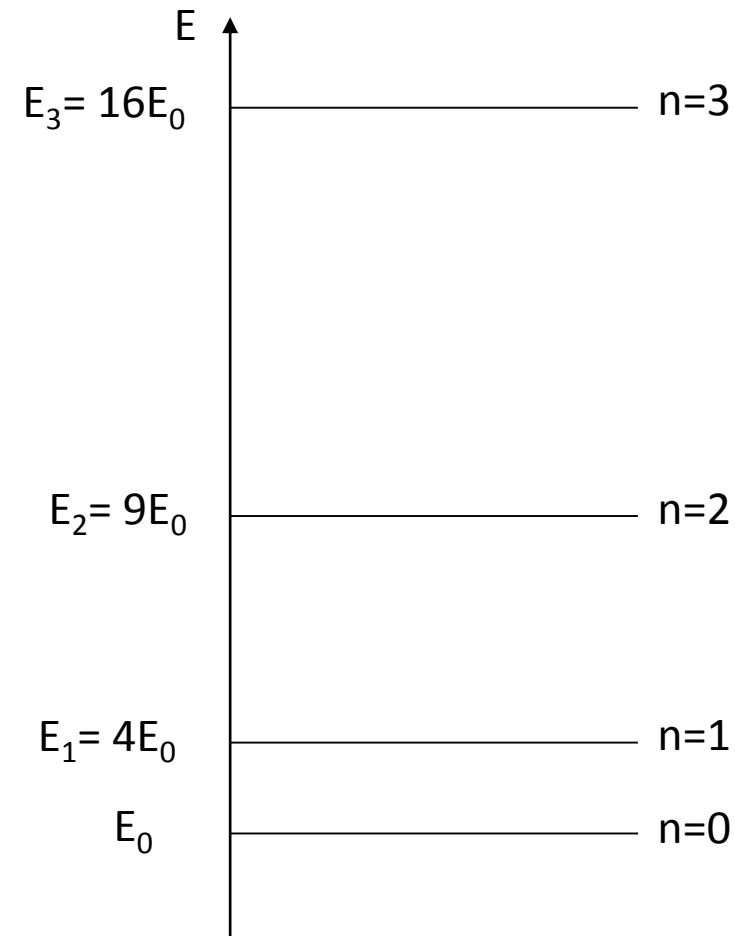
Dimensione geometrica del dispositivo e quantizzazione spettrale

Sia a la dimensione lineare del dispositivo.

Sappiamo che per una particella contenuta in una buca di potenziale (infinita) di lunghezza a l'energia risulta quantizzata:

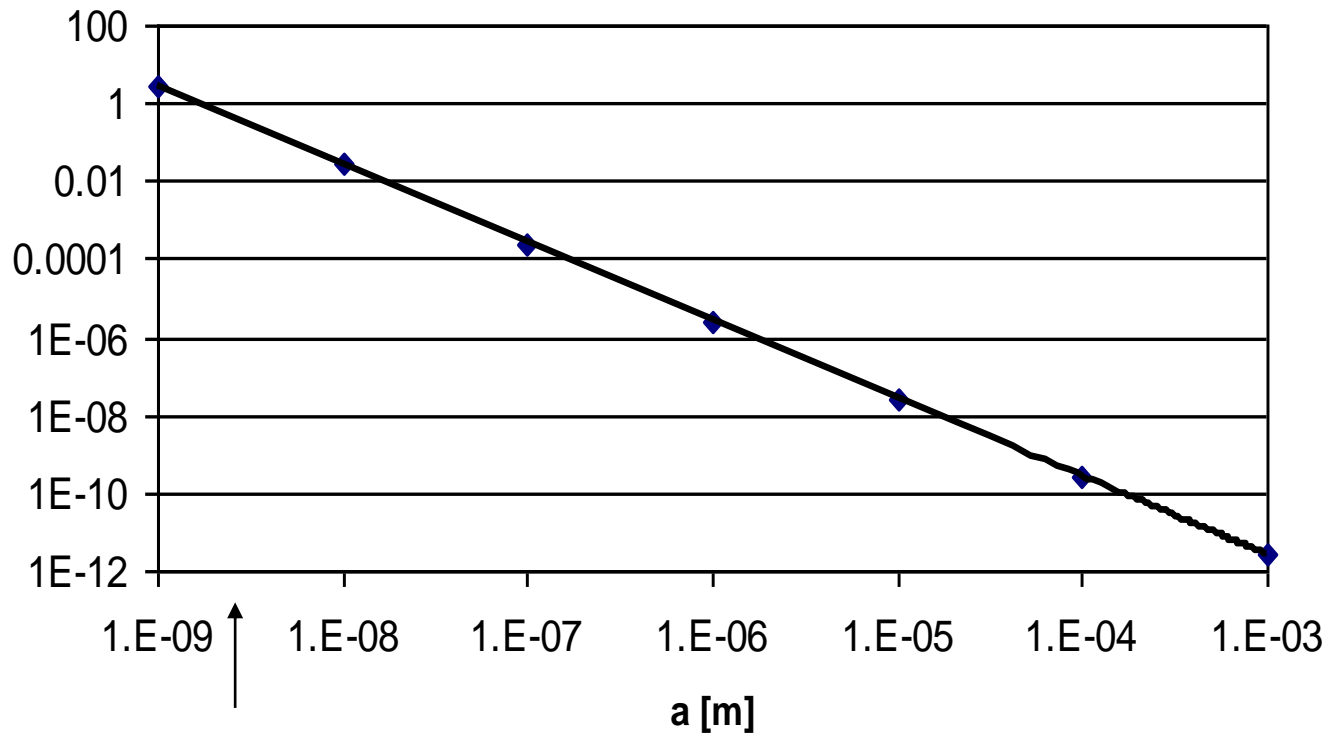
$$E_n = \frac{(n+1)^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

A seconda del valore del parametro a la distanza $E_{n+1} - E_n$ tra i livelli energetici possibili per la particella confinata nel materiale risulta variare di molti ordini di grandezza.

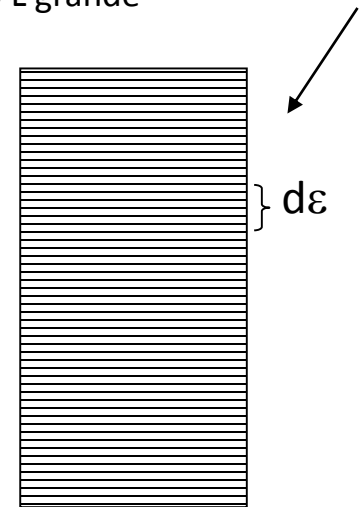


Confinamento quantistico

Con a su scala nanometrica la distanza è dell'ordine di 0.1-1eV ed i livelli sono da considerarsi **discreti**, mentre nel caso di materiale massivo la distanza è così piccola da poter considerare la distribuzione in energia praticamente continua.



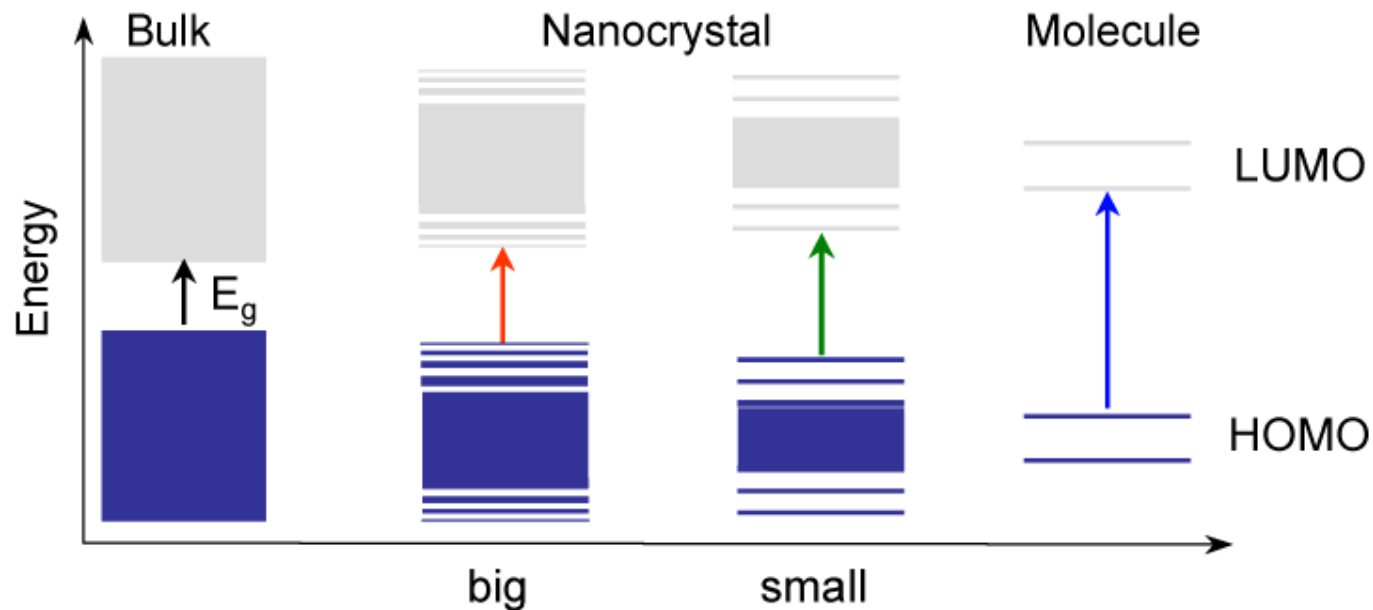
Livelli energetici di una particella libera confinata in un cubo di lato L grande



Esempio: differenza tra il livello E_3 e E_2 al variare della dimensione lineare a della buca di potenziale

Diagramma a bande dal materiale massivo al molecolare

Per effetto della riduzione delle dimensioni la densità degli stati elettronici, passa da una funzione continua (proporzionale ad $E^{1/2}$) ad una serie di livelli discreti.



Condizioni per le quali la natura ondulatoria del portatore diventa ininfluente, così che esso può considerarsi come particella classica

Sappiamo che l'elettrone nel solido è soggetto a vari fenomeni di scattering, dovuti ad impurezze, vibrazioni reticolari, interfacce, etc. Dividiamo i processi di scattering in due gruppi :

Scattering elastico : cambiamento del momento e non dell'energia della particella;

Scattering anelastico : cambiamento sia del momento che dell'energia della particella.

Poiché l'onda è caratterizzata da una **fase temporale legata all'energia** $\varphi(\underline{r}, t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \phi(\underline{r})$

deduciamo che lo scattering anelastico provoca una variazione della fase temporale dell'onda elettronica, mentre quello elastico no.

Lo scattering anelastico tende a distruggere la coerenza del moto elettronico, il che porta a rendere ininfluenti le proprietà ondulatorie elettroniche nella descrizione dei fenomeni di trasporto.

Cammino libero medio di scattering

Definiamo

τ_e = tempo medio tra due fenomeni successivi di scattering **elastico**

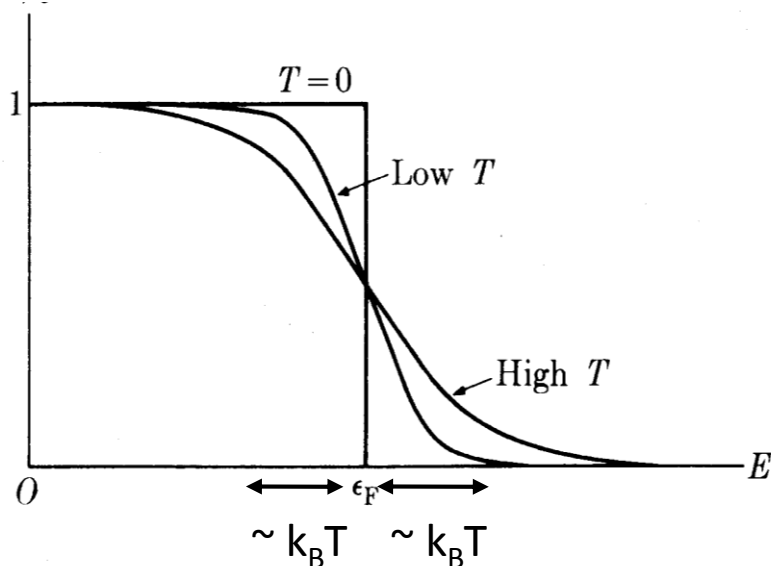
L_e = libero cammino medio tra eventi di scattering elastico ($L_e = v\tau_e$)

τ_E = tempo medio tra due fenomeni successivi di scattering **anelastico**

$L_E = v\tau_E$ = libero cammino medio tra eventi di scattering anelastico.

Si verifica che anche per $L > L_e$ le proprietà ondulatorie degli elettroni restano coerenti, mentre preservano la loro coerenza solo per $L < L_E$.

Lunghezza di diffusione termica. Un altro effetto che vanifica il comportamento ondulatorio è di natura statistica ed avviene anche in presenza di scattering elastico. Sappiamo che alla temperatura T gli elettroni che partecipano al trasporto sono quelli con energia vicina al livello di Fermi, entro una distanza pari circa a $k_B T$.



Se $k_B T \ll E_F$ tutti gli stati degli elettroni che partecipano al trasporto hanno circa la stessa ampiezza ma energia, e quindi fase, leggermente differente. Finché questa differenza di fase è piccola essa non è in grado di distruggere la coerenza del sistema.

Se invece la temperatura è elevata elettroni con energie cinetiche molto differenti partecipano al processo di trasporto, il che porta ad una grande variazione nelle fasi delle funzioni d'onda, con conseguente distruzione della coerenza.

Lunghezza di coerenza

Lo spread nelle fasi può essere stimato con un tempo caratteristico: $\tau_T = \frac{\hbar}{K_B T}$

A distanze che eccedono la lunghezza di diffusione termica: $L_T = \sqrt{D\tau_T}$ la coerenza dell'elettrone andrà perduta. Poiché nella realtà gli effetti di sfasamento dovuti agli scattering anelastici ed alla temperatura coesistono, in generale si definisce una dimensione spaziale L_Φ associata con la perdita di coerenza quanto-meccanica come minimo tra le due quantità L_E ed L_T : **$L_\Phi = \min(L_E, L_T)$** . Praticamente, la **lunghezza di coerenza L_Φ definisce il limite sotto il quale il trasporto elettronico presenta un carattere quantistico.**

Regimi di trasporto elettronico

A seconda del valore dei vari parametri finora introdotti rispetto alle dimensioni geometriche del dispositivo si hanno regimi di trasporto elettronico differente. Consideriamo che il trasporto si verifichi in direzione z: L_z grandezza dimensionale rilevante.

$$L_z \sim \lambda \text{ ed } L_e \gg \lambda$$

$$L_\phi > L_z, \lambda$$

$$L_z > L_\phi$$

$$L_e > L_z$$

$$L_z \gg L_e$$

$$L_z \sim L_E \gg L_e$$

Trasporto elettronico di tipo quanto-balistico

Regime di trasporto mesoscopico

Regime di trasporto classico

Regime classico-balistico: gli elettroni possono muoversi

lungo traiettorie classiche senza collisioni

trasporto di natura diffusiva

Regime quasi-balistico : gli elettroni non perdono

energia durante il loro moto

Scale temporali del dispositivo

In generale in un dispositivo il parametro temporale di interesse è dato dal tempo di transito del portatore: $t_{tr} = \frac{L_z}{v}$, con v velocità di drift. Esso infatti determina la velocità di risposta del dispositivo, dato che il dispositivo non può operare con tempi di risposta minori di t_{tr} . Questo spiega la tendenza alla miniaturizzazione: si cerca infatti di diminuire il più possibile la dimensione L_z del dispositivo per ridurre il tempo di transito.

Scattering e scale temporali

Notiamo che i casi descritti finora considerano che il tempo medio tra due eventi di scattering τ_e sia sempre molto più grande della durata dell'evento di scattering τ_s : $\tau_e \gg \tau_s$. In questo caso, a seconda delle scale spaziali già discusse, si applicheranno le teorie classiche o quelle quantistiche. Se però si verifica la condizione $\tau_e \sim \tau_s$ risulta sempre necessario applicare le descrizioni quantistiche.

Sistemi quantistici mono-, bi- e tridimensionali

In generale la trattazione quanto-meccanica risulta necessaria se almeno una delle dimensioni del dispositivo è confrontabile con la lunghezza d'onda di de Broglie dell'elettrone in essa confinato. Siano L_x , L_y , L_z le dimensioni lineari del dispositivo. Distinguiamo quattro casi (consideriamo per ora i fenomeni di scattering e di temperatura non rilevanti) :

Massivo

A Quantum – Well

B Quantum – Wire

C Quantum – Dot

$$\lambda \ll L_x, L_y, L_z$$

$$\lambda \sim L_x \ll L_y, L_z$$

$$\lambda \sim L_x \sim L_y \ll L_z$$

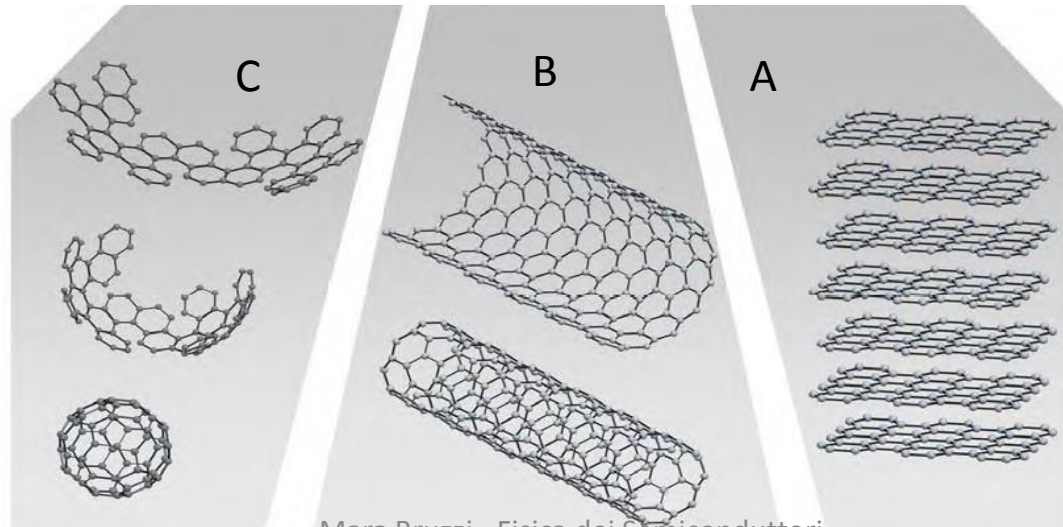
$$\lambda \sim L_x \sim L_y \sim L_z$$

quantizzazione spettrale non rilevante

quantizzazione in una direzione

quantizzazione in due direzioni

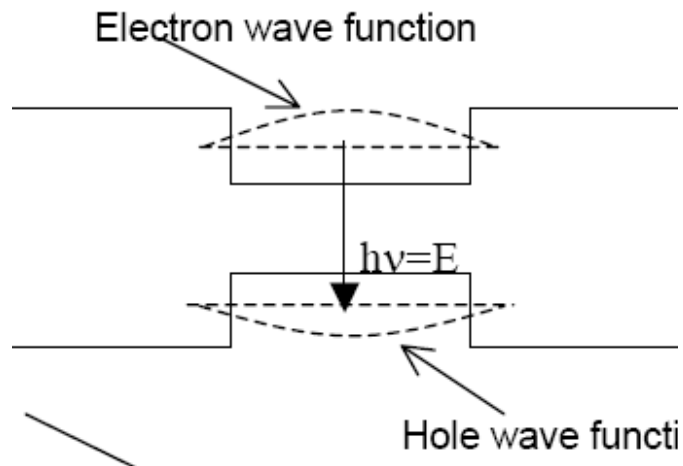
quantizzazione in tre direzioni



Quantum Wells

Se riduciamo lo spessore del film sottile in una eterostruttura doppia fino ad essere nel range 0.1-100nm otteniamo una Quantum Well (QW). Le energie permesse per l'elettrone saranno discrete. **Poiché l'elettrone / lacuna si trova all'interno di un materiale è necessario considerarne la sua massa efficace.**

Esempio di eterostruttura con Quantum Well



L_{QW} = spessore Quantum Well

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{(n+1)\pi}{L_{QW}} \right]^2$$

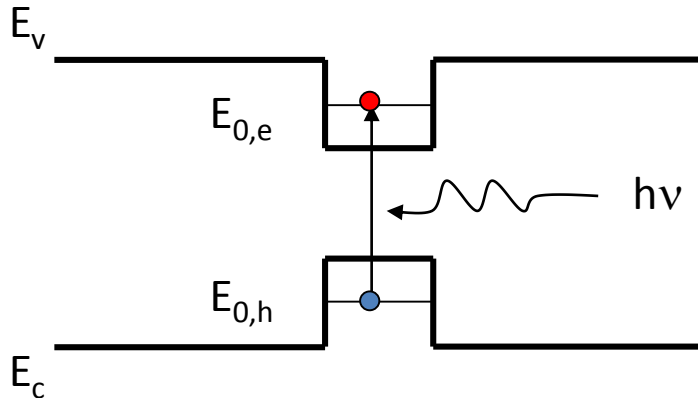
$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{\pi}{L_{QW}} \right]^2$$

E_0 = Energia dello stato fondamentale

Selezionando opportunamente lo spessore della Quantum Well è possibile ottenere valori opportuni di E_0

Soglia di assorbimento di una quantum well a Si/Ge con $L_{QW} = 10\text{nm}$.

Parametri: $E_{gSi} = 1.1\text{eV}$; $E_{gGe} = 0.7\text{eV}$; $m_{e,Ge}^* = 0.082m_e$; $m_{h,Ge}^* = 0.04m_e$



$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{\pi}{L_{QW}} \right]^2$$

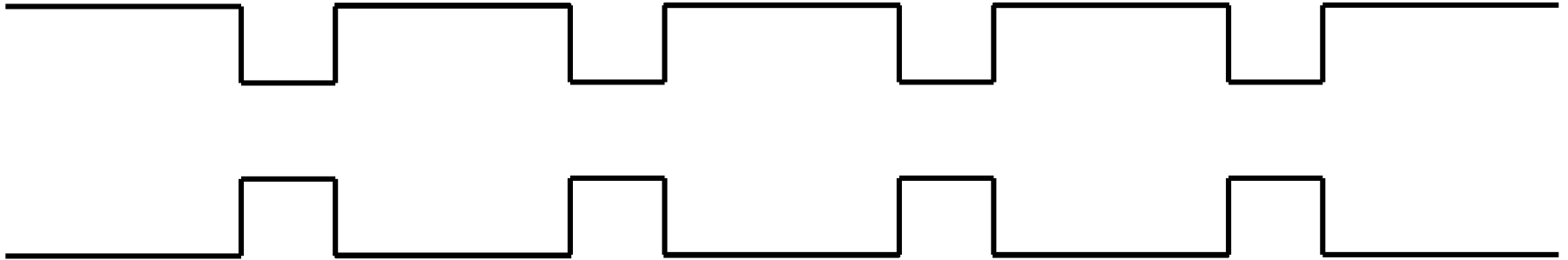
$$E_{0e} = 45\text{meV}, E_{0h} = 93\text{meV}$$

Soglia di assorbimento = $h\nu = 0.66 + 0.045 + 0.093 = 0.833\text{eV}$

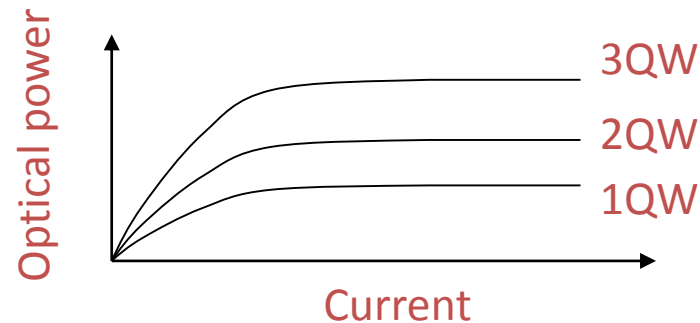
Vantaggi della Quantum Well in optoelettronica

- **Libertà di scelta dell'energia di transizione**
- **Elevata efficienza radiativa** : poiché il volume è molto piccolo, l'iniezione produce elevate concentrazioni dei portatori liberi, condizione per la quale la ricombinazione di tipo non radiativo risulta bassa
- **Basse soglie laser**: a causa del volume piccolo la densità di carica richiesta per raggiungere l'inversione di popolazione è piccola. Perciò la densità di corrente di soglia di una struttura a quantum wells è piccola

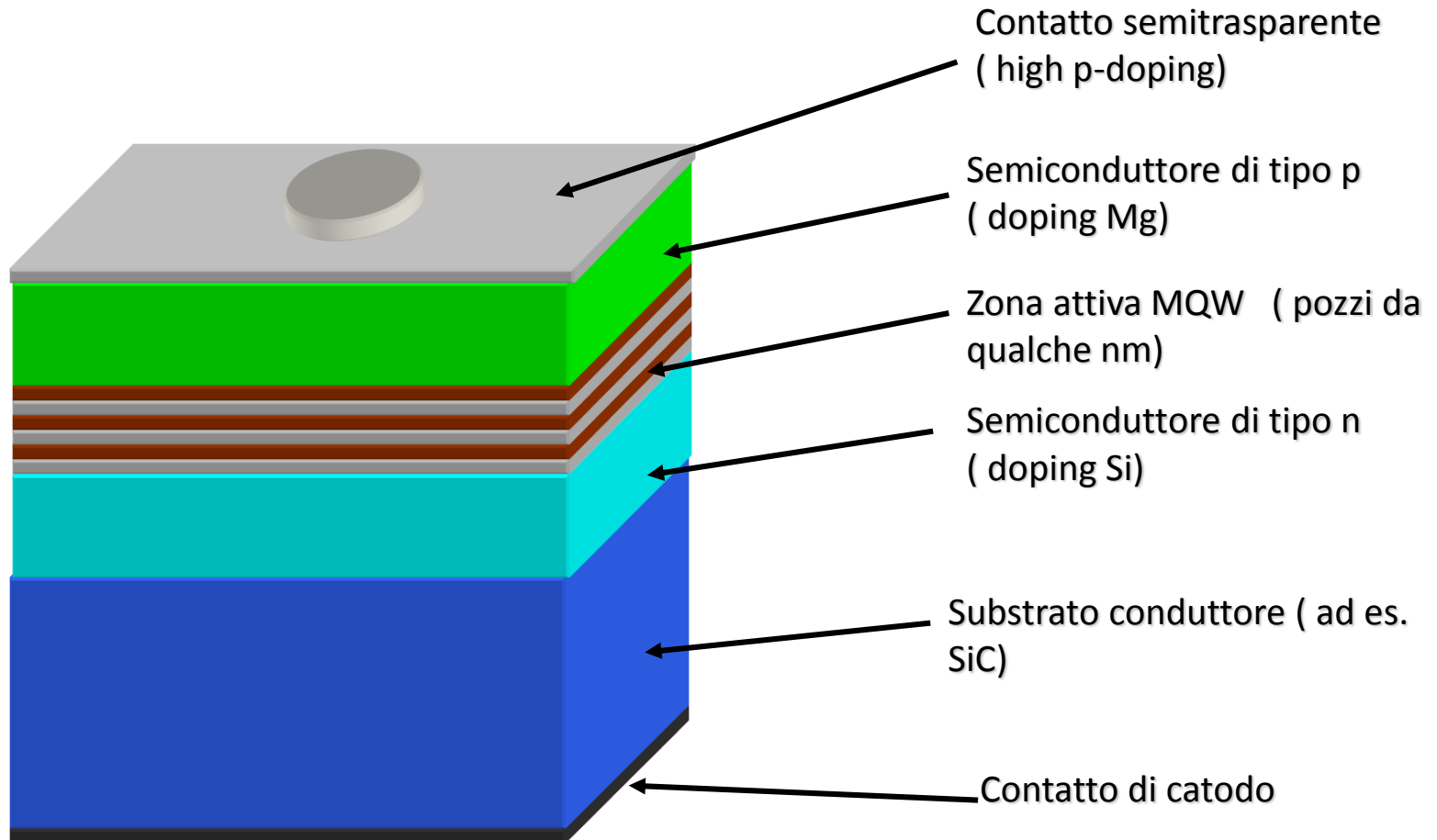
Strutture multi quantum wells



Le strutture a singola QW hanno il problema del band filling che porta a fenomeni di saturazione. Il problema si risolve utilizzando un sistema di quantum wells multiple (MQW)



Esempio: LED Blu con Multi Quantum Walls

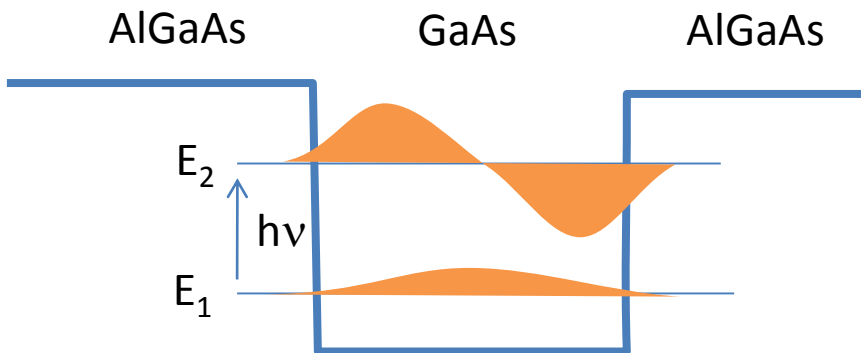


Esempio: fotorivelatori a pozzo quantico per telecamere a infrarossi (quantum well infrared photodetector QWIP thermal imaging cameras)

Il confinamento quantistico nei pozzi quantici da luogo a stati quantizzati ($E_1, E_2 \dots$). La distanza in energia tra gli stati quantizzati dipende dalla larghezza e profondità del pozzo quantico, parametri che a loro volta dipendono rispettivamente dallo spessore del GaAs e dal contenuto di Al. **Per la rivelazione infrarossa la regione del pozzo quantico è posta tra strati fortemente drogati che fungono da contatti, il sistema si comporta da fotorivelatore.**

Le transizioni ottiche tra stati quantizzati vengono eccitate dai fotoni di energia $h\nu = E_2 - E_1$

Thermal-imaging cameras based on QWIP arrays achieve high detectivity, low noise, and excellent temperature resolution. The maturity of the GaAs-technology makes QWIPs particularly suited for large focal plane arrays with high spatial resolution in the 8-12 μm spectral region.

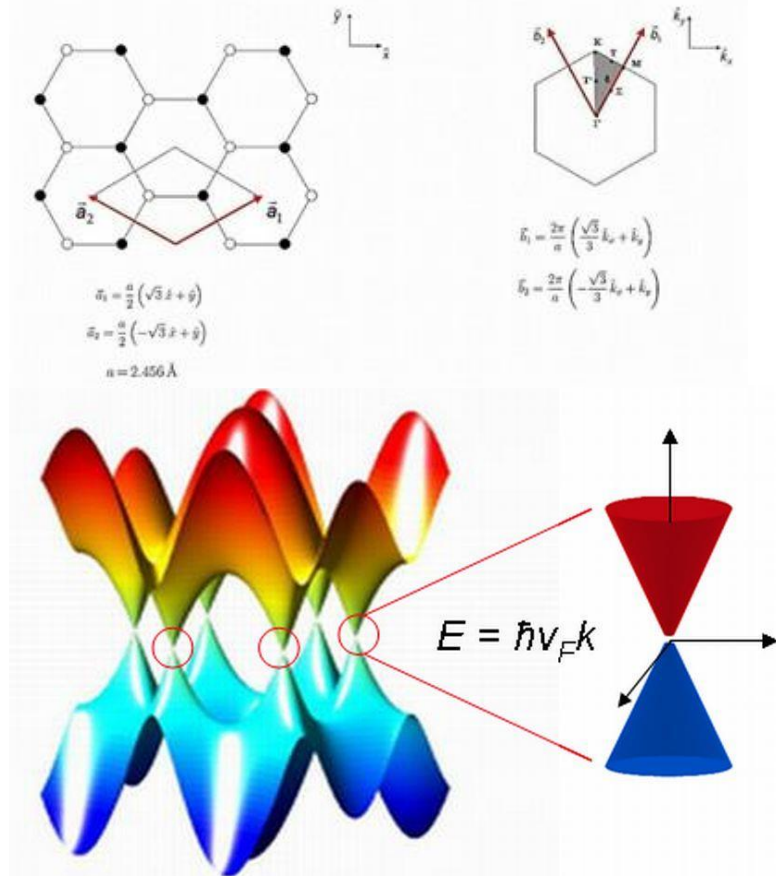


Grafene: il mono-layer bidimensionale

La struttura cristallina a nido d'ape del grafene* può essere vista come la sovrapposizione di due sottoreticoli equivalenti di carbonio.

Le bande di energia associate ai sottoreticoli si intersecano a zero, vicino ai bordi della zona di Brillouin, dando origine a sezioni coniche dello spettro energetico con $|E| < 1$ eV. Dato che abbiamo un continuo di stati lungo il livello di Fermi il grafene potrebbe sembrare di essere un metallo, ma la densità di stati nei punti K e K' va a zero, il materiale è detto semiconduttore a zero-band gap. In questa regione, gli elettroni si comportano come particelle relativistiche; infatti la relazione di dispersione in prossimità dei sei angoli della zona di Brillouin del grafene è

lineare: $E = \hbar v_F k$ con un $v_F \approx 10^6$ m/s. I suoi portatori di carica vanno pertanto riguardati come elettroni che hanno perso la loro massa a riposo m_0 e vengono perciò detti “fermioni di Dirac privi di massa”.



La figura mostra la struttura elettronica lungo k_x e k_y . La banda di valenza, piena, tocca la banda di conduzione in 6 punti, K e K', nella zona di Brillouin.

*Andre Geim e Kostya Novoselov, Università di Manchester, premio Nobel per la fisica nel 2010

Alcune delle caratteristiche optoelettroniche del grafene

Il grafene è 200 volte più forte dell'acciaio. Come conduttore di elettricità funziona meglio del rame ed è poi un eccezionale conduttore di calore. È quasi trasparente, ma è così denso che nemmeno l'elio, il più piccolo gas atomico, può attraversarlo. Queste proprietà superano ampiamente quelle di qualsiasi altra sostanza nota e permettono di pensare a questo materiale come l'elemento che rivoluzionerà il mondo dell'elettronica, del fotovoltaico e delle applicazioni sensoristiche.

Trasporto balistico ambipolare: inversione del segno dei portatori in funzione del segno della tensione applicata. Tale fenomeno, osservato e misurato per la prima volta dal gruppo di Manchester, su grafene inserito in un dispositivo a più terminali di tipo Hall, ha fornito valori di mobilità dei portatori eccezionalmente alti, compresi fra 3.000 e 10.000 cm²/Vs, valori migliorabili fino a 10⁵ cm²/Vs se si riesce a limitare la concentrazione di impurezze. A differenza dei semiconduttori tradizionali, questi valori di mobilità non diminuiscono ad alte concentrazioni di portatori di carica (> 10¹² cm⁻²), conducendo ad un trasporto di tipo balistico, detto così perché i portatori si muovono nel reticolo senza subire *scattering* su distanze sub-micrometriche (fino a ~0,3 mm a 300 °K).

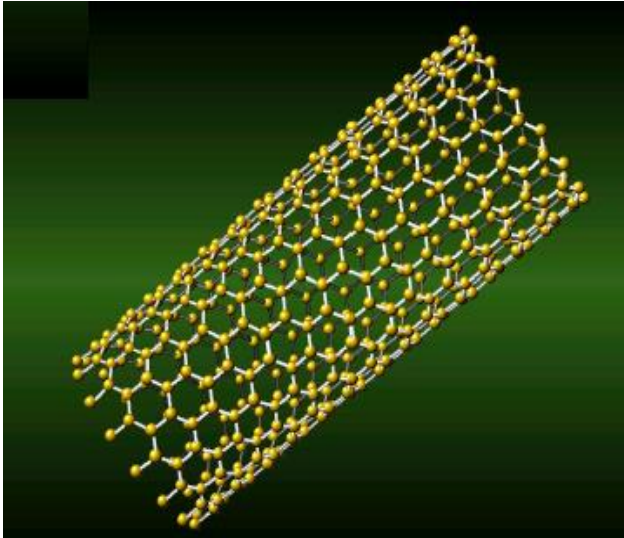
Trasparenza e saturazione ottica del grafene: pur possedendo lo spessore di un solo atomo, il grafene è in grado di assorbire una frazione significativa di luce bianca incidente, pari a $\pi\alpha = 2.3\%$, e risulta pertanto visibile anche ad una semplice osservazione al microscopio ottico. Il coefficiente di trasmissione ottica del grafene è di conseguenza pari a circa il 98% della luce incidente, e si mantiene quasi piatto in tutto lo spettro visibile. L'assorbimento ottico del grafene satura quando l'intensità in ingresso è superiore ad un valore di soglia. Questo comportamento, chiamato assorbimento ottico saturabile non-lineare, è un'altra conseguenza del *bandgap* nullo.

Energy gap modulabile: quando il grafene viene sagomato in forma di nastro sottile (*ribbon*) si ottiene il confinamento dei portatori in un sistema quasi-unidimensionale, il che determina l'apertura dell'*energy gap*. I risultati sperimentali indicano che il *gap* di energia scala in modo inversamente proporzionale alla larghezza W del *gibbo*; pertanto la dimensione dell'*energy gap* può essere modulata attraverso una scelta appropriata del parametro W .^[3-6]

$\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$ è la costante di struttura fine, il parametro che descrive l'accoppiamento tra luce e particelle relativistiche, tradizionalmente associato all'elettrodinamica quantistica.

Nanowires

I nanofili sono **strutture filiformi con diametro dell'ordine del nanometro**.

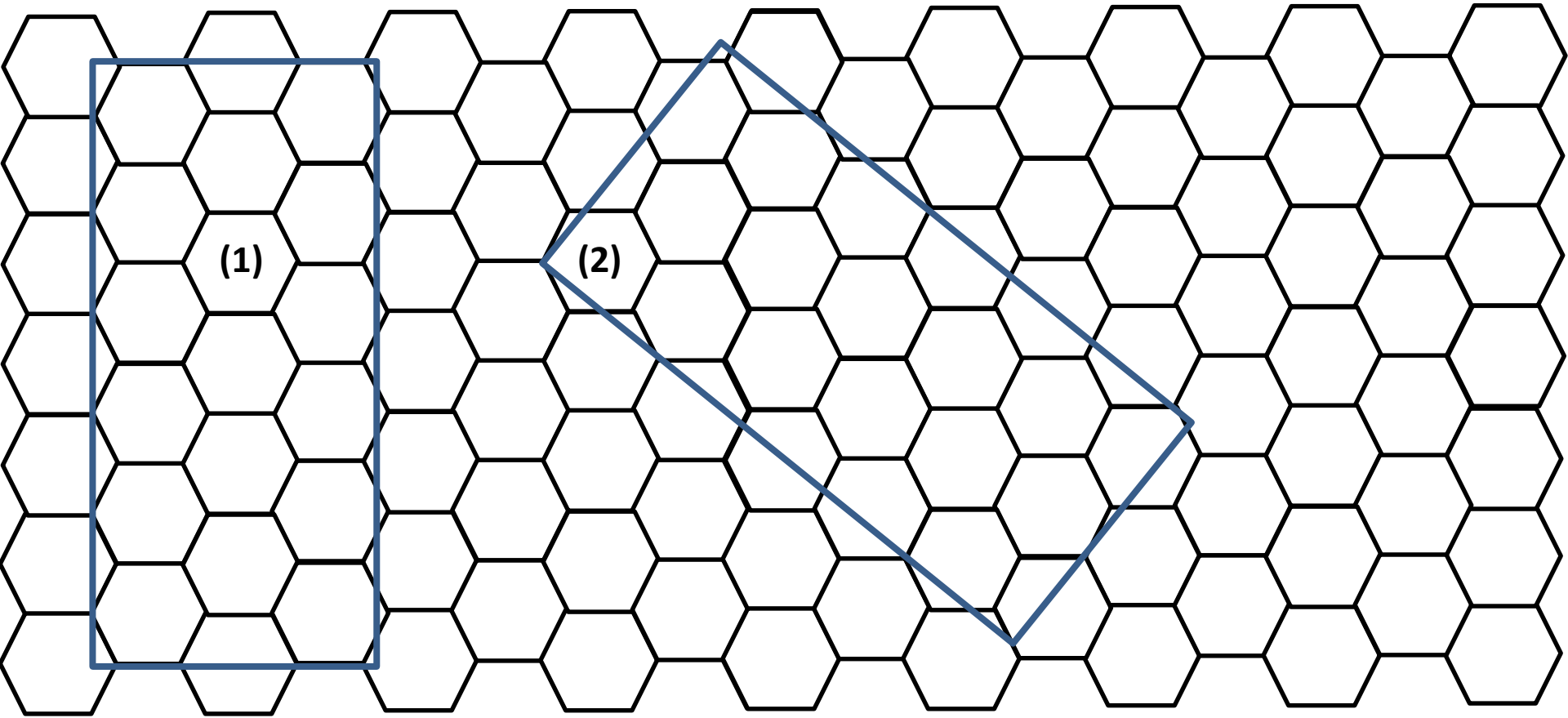


Nanotubi di carbonio scoperti nel 1991 da S.Iijima (Giappone). Per mezzo di un microscopio elettronico a trasmissione ad altissima risoluzione Iijima osservò strutture tubulari di tipo fullerenico nella fuliggine prodotta in una scarica ad arco tra due elettrodi di grafite. Si tratta di strutture di carbonio a forma di ago e ciascun ago comprende tubi coassiali di fogli grafite, o di *grafene*, con le estremità chiuse da cupole emisferiche.

Nanotubi a parete singola, SWNT (*single wall nanotube*), se costituiti da un solo foglio

Nanotubi a multi parete, MWNT (*multi wall nanotube*), se formati da fogli posizionati come cilindri concentrici inseriti uno dentro l'altro.

Chiralità La struttura del nanotubo dipende dall'angolazione con cui avviene l'arrotolamento del foglio di grafene. Partendo dalla condizione di alta simmetria (1) passiamo ad altre tipologie (2) variando opportunamente l'angolazione del rettangolo di partenza.



Chiralità

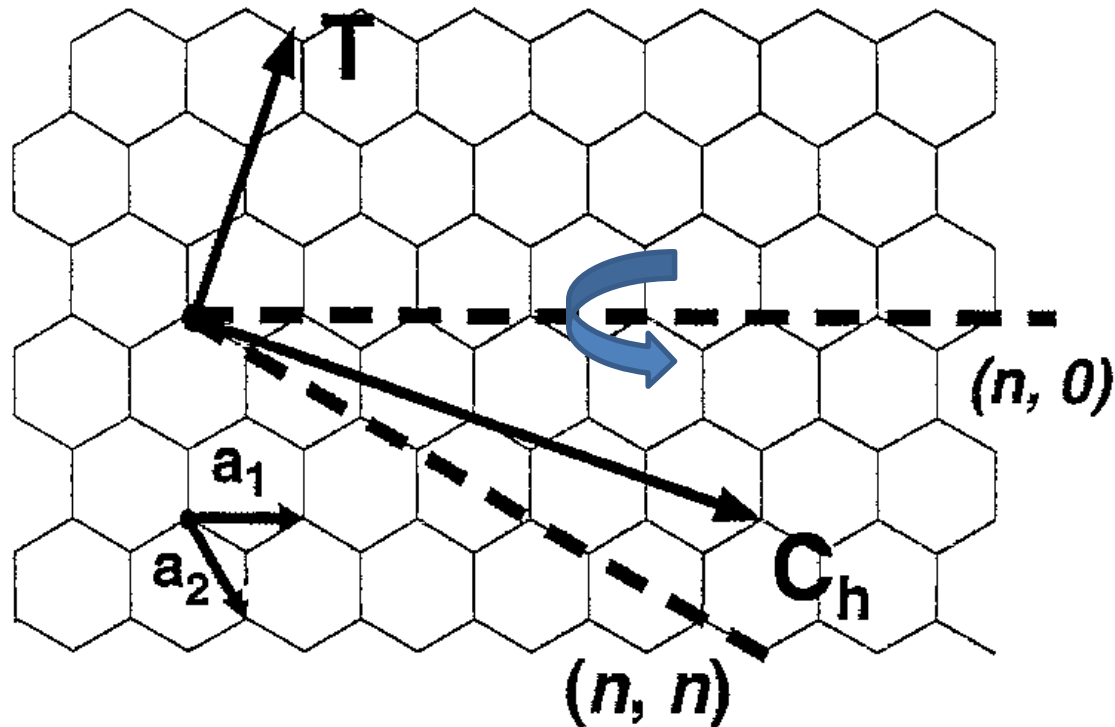


Fig. 3. Schematic of a 2D graphene sheet illustrating lattice vectors \mathbf{a}_1 and \mathbf{a}_2 and the roll-up vector $\mathbf{c}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$. The limiting cases of $(n, 0)$ zigzag and (n, n) armchair tubes are indicated with dashed lines. The nanotube axis is indicated by the vector \mathbf{T} .

Se il reticolo è descritto dal vettore $\mathbf{R} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, la chiralità è definita dalla coppia (n, m) .

Nanotubi di carbonio come metalli o semiconduttori

Passando dalla forma grafene a quella del nanotubo viene imposta una seconda condizione di quantizzazione, perchè il numero di lunghezze d'onda lungo la circonferenza del tubo deve essere pari ad un multiplo della circonferenza.

Gli stati elettronici risultano un continuo solo in una direzione e sono discreti nella direzione ortogonale. Se uno di questi stati tocca la banda di conduzione il tubo è metallico. La possibilità che questo avvenga o meno dipende dalla chiralità del tubo. Risulta che se il nanotubo ha chiralità:

- (n,n) conduttivo
- (n,m) con $n - m = 3i$ ($i = \text{intero}$) quasi metallico, con un piccolo gap dovuto alla curvatura del nanotubo;
- (n,m) con $n - m \neq 3i$ ($i = \text{intero}$) sono semiconduttori con gap inversamente proporzionale al diametro del tubo.;

Perciò i nanotubi rappresentano una classe di materiali in cui il gap può essere controllato a partire dalle condizioni di fabbricazione. Ciò li rende potenzialmente molto interessanti per numerose applicazioni.

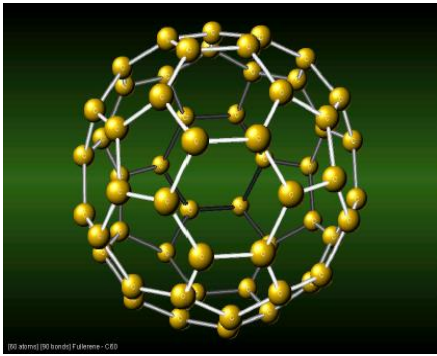
Trasporto elettronico nei nanotubi

Un nanotubo di carbonio metallico può essere riguardato come un filo molto sottile. La conduzione della carica in esso risulta però molto differente dal caso del filo, che pur essendo sottile ha una dimensionalità tale da essere ancora un materiale massivo. Infatti, dato che il diametro del tubo è dello stesso ordine della lunghezza d'onda degli elettroni, **il processo di conduzione è balistico: l'elettrone iniettato ad una estremità si propaga in esso con una velocità dell'ordine di 10^6 m/s senza dissipare calore***. Questo permette il trasporto di enormi quantità di corrente, anche maggiori che nei superconduttori. Nel 1998 è stato dimostrato (de Heers Georgia Inst. Techn) che un singolo nanotubo può sostenere densità di correnti di 10^7 A/cm², equivalente a un filo di rame di 1mm in cui passano 10^5 A!

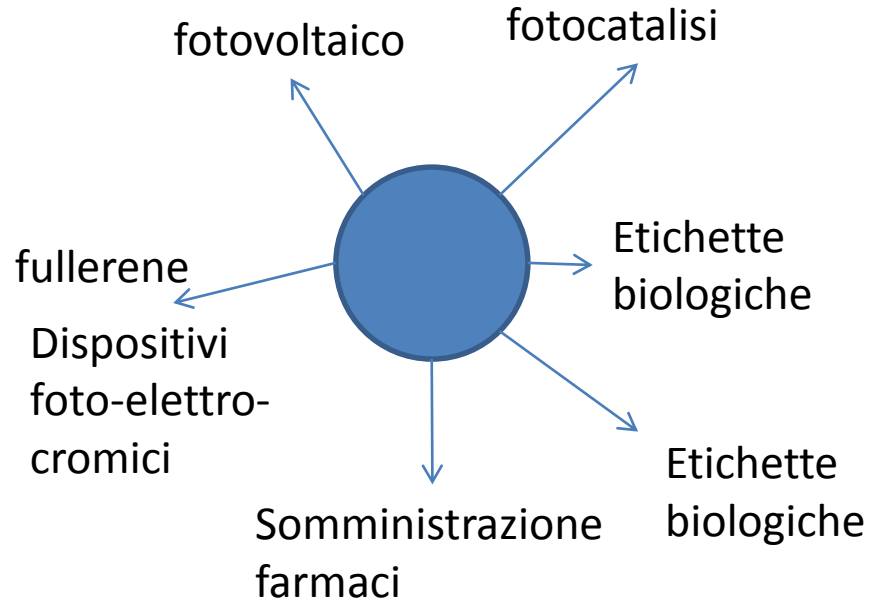
*La resistenza del sistema è quella dei contatti alle estremità e dei difetti strutturali presenti nel nanotubo.

Nanocristalli

I sistemi con dimensioni nanometriche nelle tre dimensioni contengono un numero di atomi dell'ordine di 10-100 unità. Questi agglomerati atomici conservano la loro struttura cristallina e per questo vengono chiamati **nanocristalli**.



Fullerene – C₆₀



Si ha, perciò, la possibilità pratica di modulare le proprietà optoelettroniche dei semiconduttori di partenza mediante il controllo delle dimensioni dei nanocristalli. Diviene così possibile **progettare una nuova serie di materiali dalle proprietà fisiche adattabili alle esigenze della tecnologia.**

Quantum Dots: Eccitoni

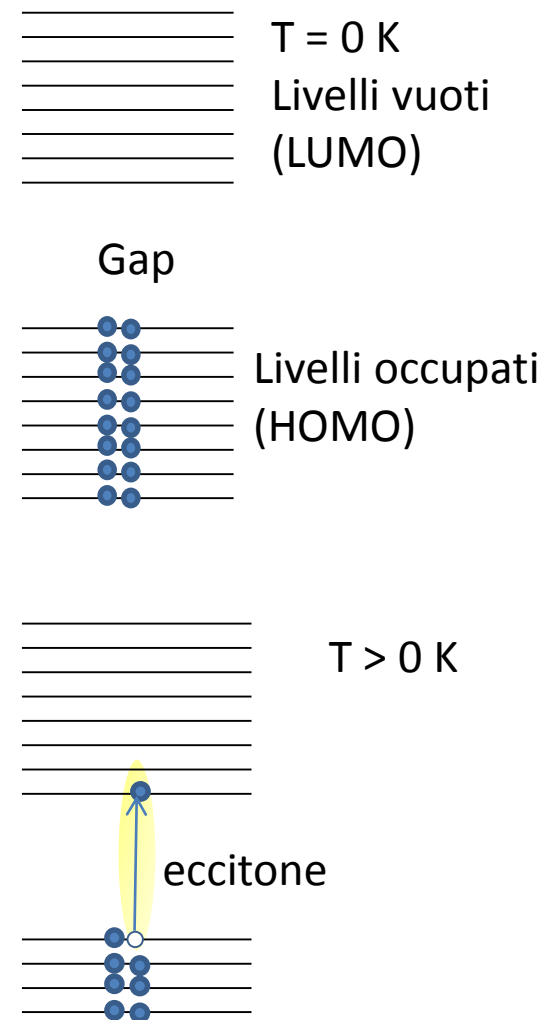
Per quantum dots si intendono quelle particelle dove la spaziatura dei livelli è superiore alla energia termica (**effetto di dimensione quantistica**). In pratica il nome riguarda le nanoparticelle di un materiale semiconduttore, per cui esiste un gap tra i livelli occupati e quelli vuoti, per $T = 0K$.

Per $T > 0 K$ un elettrone può venire promosso in banda di valenza. Se la dimensione spaziale del materiale è molto piccola la coppia elettrone-lacuna così creata rimane legata: a causa della forza di attrazione elettrostatica: in questo caso viene chiamata **eccitone**.

Gli effetti quantistici diventano importanti quanto il materiale ha almeno una dimensione d simile al **raggio di Bohr eccitonico**:

$$a = \frac{\epsilon \hbar^2}{4\pi^2 e^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right]$$

Dove m_e m_h sono le masse efficaci dei due portatori carichi ed ϵ la costante dielettrica del materiale. In questo caso abbiamo un eccitone in una buca di potenziale e i livelli energetici dell'eccitone risultano modificati.



Correlazione delle proprietà dei QDs con la dimensione radiale

Con il semplice modello della buca di potenziale possiamo spiegare questo effetto almeno qualitativamente molti effetti dovuti al confinamento spaziale, come ad esempio la variazione del band-gap con la dimensione L .

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$$

Per un quantum dot sferico l'espressione dell'energia di un eccitone è:

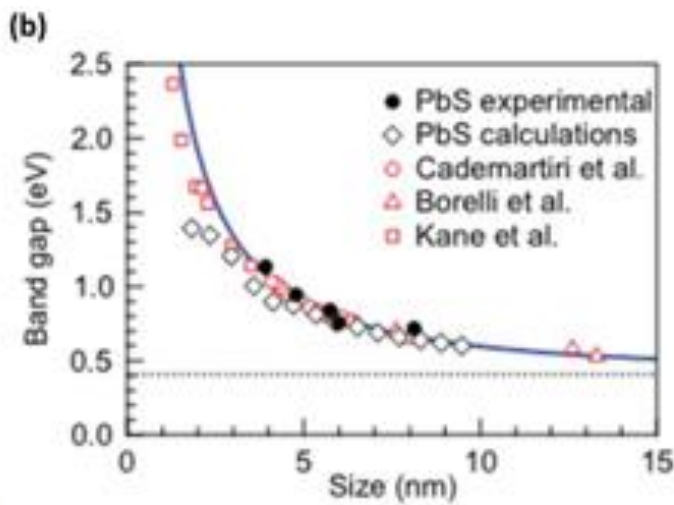
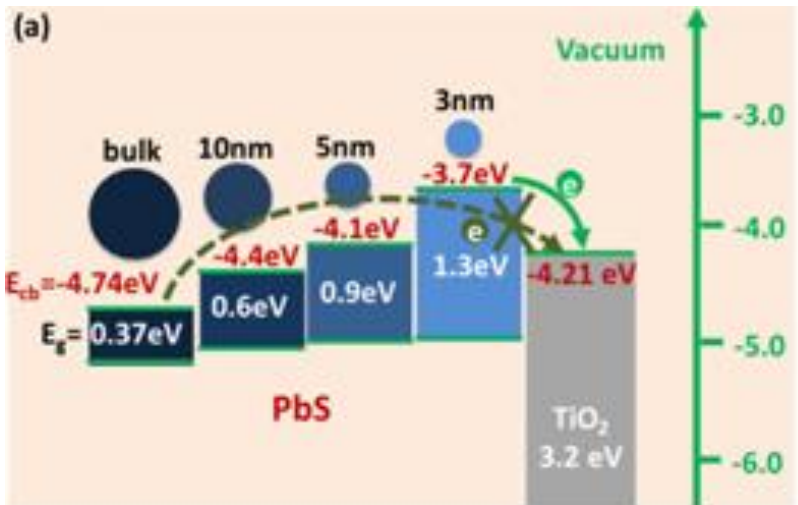
$$E_n = E_g + \frac{n^2 h^2}{8m^* R^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon R} \quad m^* = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$$

Per la transizione da banda di valenza a banda di conduzione ($n = 1$) possiamo scrivere:

$$E_g(R) = E_g + \frac{h^2}{8R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon R}$$

Because of the quantum confinement effect, the band gap energy (E_g) of QD increases with the decrease of particle size : $E_g \propto 1/r^2$, where r is the radius of QD .

The increase of E_g means that more energy will be needed in order to be absorbed by the QD. **So the range of optical absorption wavelengths of QD can be tuned by controlling the size of QD.** Such a feature of QDs with tunable E_g has led to their applications in light-emitting diodes (LEDs) for full-color displays, and in QD-sensitized solar cells for the generation of optical absorption at desired wavelengths .

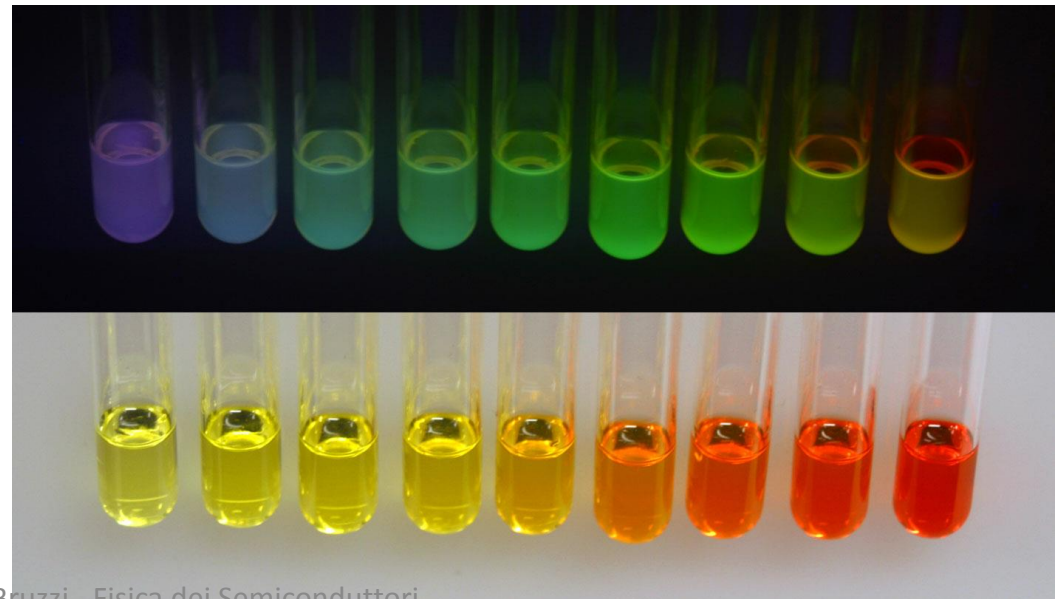
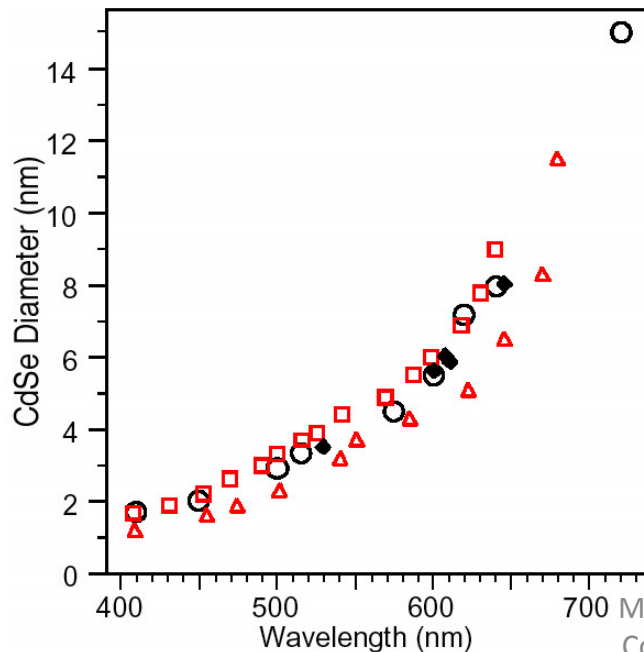
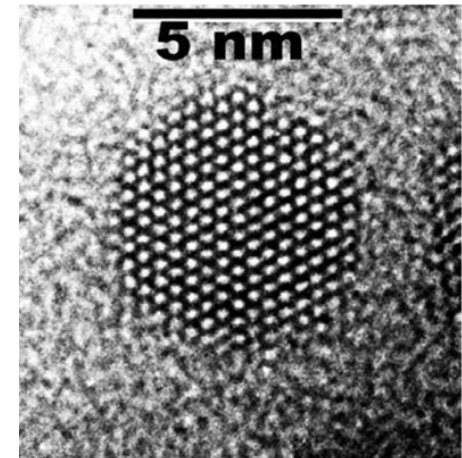


Aumento del gap al diminuire della dimensione

$$\Delta E_g = E_g(R) - E_g = \frac{h^2}{8R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon R}$$

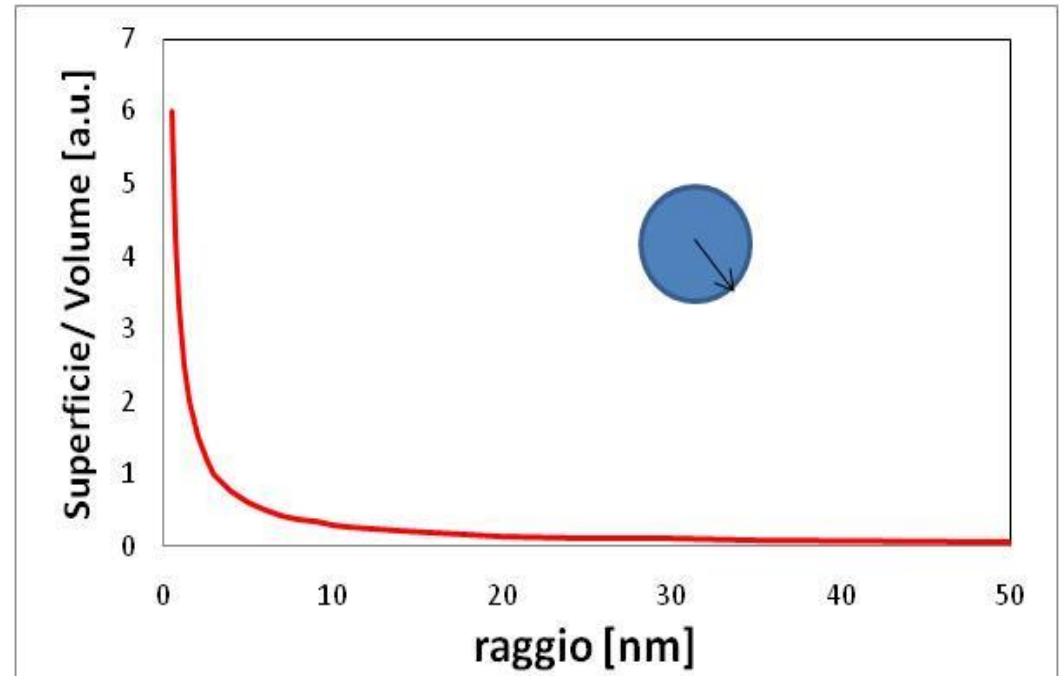
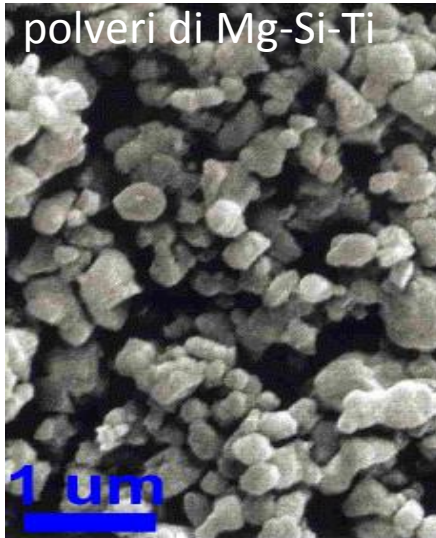
Abbiamo quindi una variazione del gap, funzione della dimensione radiale del quantum dot.

Esempio: il colore della dispersione contenente QDs di CdSe mostra una chiara dipendenza dal diametro dei QDs



Utilizzo di materiali nanostrutturati per aumentare l'area efficace e la reattività dei dispositivi

La porosità è definita come la frazione di volume vuoto sul volume totale di un materiale, ed è direttamente collegata al rapporto superficie/volume.



Physical Properties:

Density: $\geq 3.80 \text{ g/cm}^3$

Specific Surface Area: $6.5 - 9.0 \text{ m}^2/\text{g}$

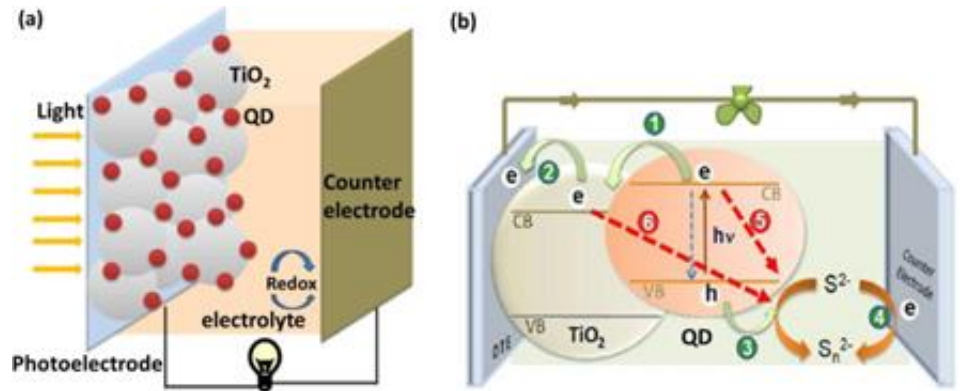
Particle Size: $D_{50} = 0.70 - 0.90 \text{ μm}$

La porosità del film consente di aumentare, oltre che la superficie attiva, anche la reattività del materiale.

Esempio : celle solari a biossido di titanio nanocristallino

Proposte negli anni 90 da **M. Grätzel (Politecnico di Losanna)** utilizzano **semiconduttore nanocristallino di basso costo (TiO_2)** opportunamente. La **porosità dovuta alla nanocristallinità del materiale aumenta l'area efficace esposta alla radiazione luminosa.**

“sensibilizzato” con particolari sistemi chimici (dye) o Quantum dots (vedi figura a lato) + elettrolita (liquido, gel o solido organico).



- La radiazione luminosa cede energia ad un elettrone del colorante portandolo in uno stato eccitato
- L'elettrone viene iniettato nella banda di conduzione del TiO_2 e trasportato fino all'anodo
- Sul catodo viene prelevato un elettrone dal circuito e grazie alle reazioni redox nell'elettrolita viene riportato fino al colorante permettendo la sua riduzione. Viene chiuso così il circuito.
- Il catalizzatore sul catodo permette di velocizzare le reazioni redox di alcuni ordini di grandezza

Altro esempio: Black silicon solar cells

BLACK SILICON : la superficie del silicio viene nanostrutturata in modo da eliminare la riflessione della superficie frontale nella cella solare, in questo modo appare nera. Si tratta di una struttura ad aghi di silicio cristallino di altezza sopra $10\ \mu\text{m}$ e diametro minore di $1\ \mu\text{m}$. La riflettività del silicio di solito del 20–30% a incidenza quasi-normale, si reduce al 5%.

Ovviamente questo comporta anche un aumento della ricombinazione superficiale delle coppie e-h. Si può depositare un film di alumina per risolvere parzialmente questo problema, allo stato attuale sono state dimostrate efficienze del 22% (Nature Nanotechnology 10, 624–628 (2015) doi:10.1038/nano.2015.89)

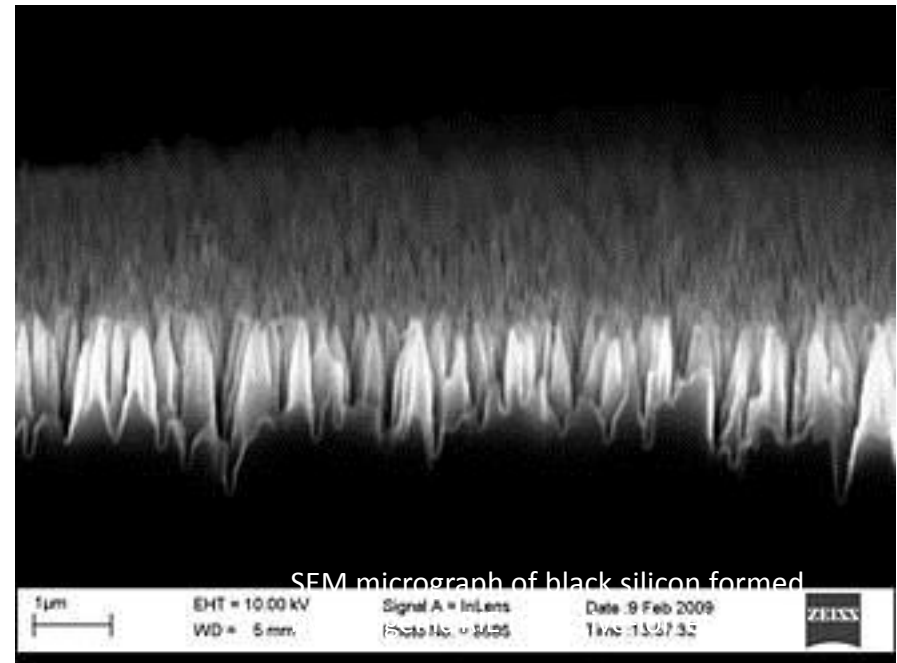
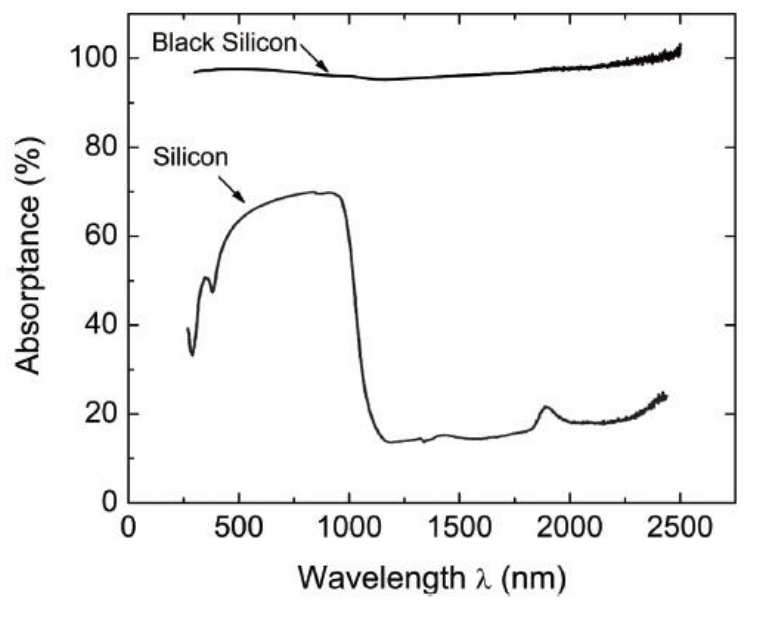


Figure 3. Absorbance spectra of Black Silicon and silicon (Source: Fraunhofer Heinrich Hertz Institute)

Il futuro: produzione di dispositivi elettronici per ink-jet printing mediante liquidi con nanoparticelle

1. Screen printing dell'inchiostro di silicio su celle di silicio convenzionali (in produzione)

L'inchiostro è composto da una dispersione colloidale di nanoparticelle di silicio. Viene depositato per screen printing sulla cella solare per creare una struttura superficiale che riduca la perdita per ricombinazione alla superficie della cella ed aumenti la sua risposta alle basse lunghezze d'onda. ([Silicon Ink: Producing Big Gains with A Small Change](#)).

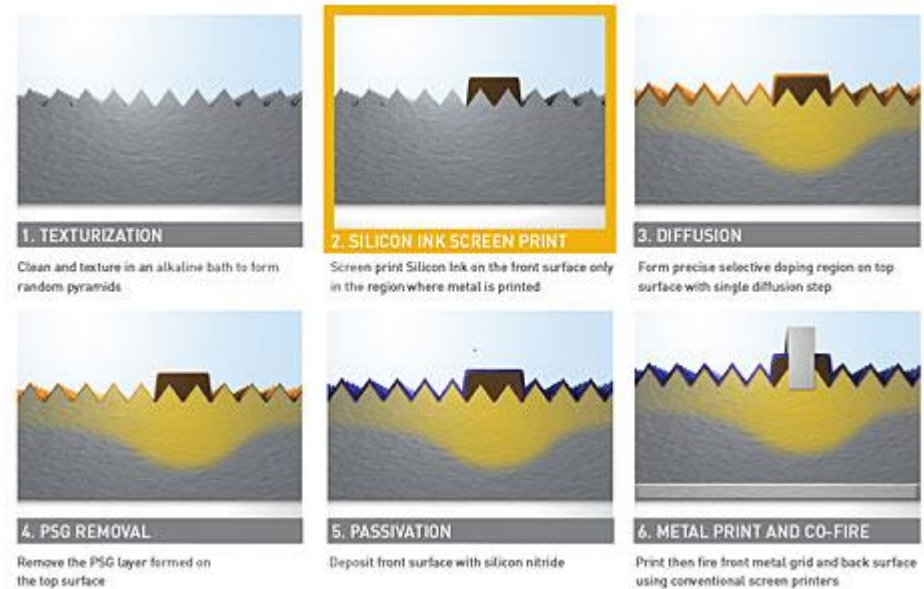


Fig: The silicon ink-based solar cell production process, showing that just one additional step is required. (Credit: Innovalight).

2. Screen printing con inchiostri a nanoparticelle per lo sviluppo di dispositivi elettronici (in sviluppo)

- Ink-jet Printing of Nano Materials and Processes for Electronics Applications IEEE (2007)
- Metal-oxide thin-film transistors patterned by printing, David H. Levya et al. (2013) Applied Physics Letters
- Ink-jet printing of graphene for flexible electronics: An environmentally-friendly approach A. Capasso et al. Solid State Communications (2015)
- **Ink-Jet Printed CMOS Electronics from Oxide Semiconductors , Suresh Kumar Garlapati, et al. SMALL, (2016)**