

TESI DI LAUREA

**Ablazione di target di ZnO p-type
realizzati per sinterizzazione**

Candidato:
Valerio Lo Muzzo
Matricola 0549373

Relatore:
Ing. Mauro Mosca

A Gianni.

Prefazione e ringraziamenti

Al termine di un percorso universitario lungo tre anni e sei mesi, mi ritrovo a scrivere questa tesi, sintesi di un lungo lavoro sperimentale che mi ha permesso di tradurre in azioni e fatti quanto imparato in questi anni presso l'*Università degli Studi di Palermo*.

Ho così affrontato un argomento certamente attuale in termini di ricerca scientifica, impegnando tutto me stesso al fine di dare un contributo positivo alla comunità scientifica, trasformando, così, un lavoro di tesi in una sfida personale tra me e l'argomento in questione.

Voltando lo sguardo allo scorso anno, non posso che notare un cambiamento, dovuto a questo lavoro, del mio modo di pensare, di affrontare un problema e nel trovarne una soluzione (qualora vi fosse!). In questi mesi, ho avuto modo di rendermi conto di una serie di problematiche che nascono sperimentalmente e che nessun modello teorico, a volte, è in grado di spiegare. Mi sono così ritrovato a fare uso di una serie d'innomerevoli strumenti quali tornio, trapano, pompe e campane da vuoto, laser, forni...per cercare di conseguire lo scopo desiderato. In una parola, mi sono ritrovato ad *ingegnerizzare*, sfruttando tutto quello che ho imparato nel percorso triennale in *Ingegneria Elettronica* ed accorgendomi che tutti gli argomenti studiati, non solo sono tornati utili alla mia causa, ma mi hanno anche permesso di affrontare nuove problematiche con una importante preparazione di base.

Giunto così alla fine, ringrazio l'*Ing. Mauro Mosca* non solo per avermi assiduamente assistito nel corso di questi mesi, ma soprattutto per avermi proposto questo lavoro di ricerca/tesi e per la disponibilità con cui mi ha aperto le porte del *Laboratorio Tecniche Laser*, rendendo questo la mia seconda casa. Ringrazio anche il *Prof. Ing. Claudio Cali* per i saggi consigli e per avermi insegnato tanto dal punto di vista della meccanica applicata ai processi di produzione di film sottili. Devo un doveroso grazie anche all'*Ing. Roberto Macaluso*, sempre presente e disponibile per ogni tipo di confronto tecnico.

Voglio, inoltre, ringraziare *Gianni Loforti* e *Fulvio Caruso*, non solo compagni di laboratorio, ma soprattutto amici dentro e fuori le mura universitarie. Entrambi non hanno mai esitato ad aiutarmi nei momenti di difficoltà, mettendosi in gioco in prima persona quando necessario. Devo così ringraziare Gianni per le sue abilità informatiche, e Fulvio per tutti i preziosissimi consigli di carattere chimico e non solo.

A testimonianza della collaborazione tra i laboratori universitari, ringrazio: il *Prof. Ing. Giuseppe Lullo*, l'*Ing. Bartolomeo Megna* e il *Dr. Filippo Saiano*, i quali non hanno esitato nell'accogliere alcune mie richieste di consulenza.

Vorrei, inoltre, ringraziare il personale della biblioteca del DIEETCAM per la disponibilità e la professionalità mostrata nei miei confronti.

Infine, intendo precisare che, ad eccezione del software abbinato agli strumenti presenti in laboratorio, questo lavoro di tesi è stato sviluppato facendo esclusivamente uso di software libero, a testimonianza della qualità con cui quest'ultimo consente l'elaborazione e lo sviluppo di un lavoro tecnico come questo.

Valerio Lo Muzzo

Sommario

Il lavoro di ricerca sperimentale riportato in queste pagine ha cercato di raggiungere un obiettivo certamente interessante come il drogaggio di tipo p dell'ossido di zinco. Detto lavoro non è consistito soltanto nel raggiungere il fine, ma anche nel trovare il mezzo migliore per arrivare a questo, limitando quanto più possibile i costi.

Per far ciò, si è deciso di produrre autonomamente i target necessari, anzichè comperarli da terzi. Ovviamente, questo ha richiesto molto lavoro affinchè venisse messo in atto un processo di produzione per ogni tipo di drogante usato. Una volta realizzati i target voluti, si è proceduto con la realizzazione dei film ipoteticamente drogati.

Introduzione

In questa tesi verrà in prima fase analizzato lo stato dell'arte della ricerca riguardo il drogaggio di tipo p dell'ossido di zinco. Nel Capitolo 1, verranno così descritte le problematiche legate all'argomento in questione, connesse ai modelli teorici ed ai risultati sperimentali riportati in letteratura.

Nei Capitoli 2, 3, 4 verranno, invece, riassunti i risultati sperimentali ottenuti dal tentativo di drogare l'ossido di zinco facendo rispettivo uso di ossido di litio, ossido rameico ed anidride fosforica.

Verranno, inoltre, descritte: le tecniche usate per la produzione dei target e dei film, le problematiche riscontrate e le possibili migliorie da apportare per raggiungere lo scopo previsto.

Indice

Prefazione e ringraziamenti	i
Sommario	ii
Introduzione	iii
Glossario	vi
1 Doping	1
1.1 Il drogaggio di tipo n	2
1.2 Il drogaggio di tipo p	3
1.2.1 Problematiche che ostacolano il drogaggio di tipo p	3
1.2.2 Possibili droganti di tipo p	4
2 Il Litio come possibile accettore: risultati sperimentali	9
2.1 Realizzazione dei target contenenti litio	9
2.2 Ablazione laser dei target contenenti litio	11
3 Il Rame come possibile accettore: risultati sperimentali	18
3.1 Realizzazione dei target contenenti rame	18
3.2 Ablazione laser PLD dei target contenenti rame	19
4 Il Fosforo come possibile accettore: risultati sperimentali	23
4.1 Realizzazione dei target drogati con fosforo	23
4.2 Ablazione laser PLD dei target drogati con fosforo	24
Conclusioni	27
Bibliografia	28

Elenco delle figure

1.1	Energie di formazione in funzione del livello di Fermi. Fonte: [1]	3
1.2	Analisi AFM (sx) ed SCM (dx) per campioni di ossido di zinco drogati con: (a) azoto, (b) arsenico, (c,d) azoto e arsenico. Nel dettaglio (c) differisce da (d) soltanto dalla tecnica di crescita, rispettivamente tridimensionale e bidimensionale. Fonte: <i>Krost</i> [2].	5
2.1	L'ombreggiatura in basso a sinistra è il segno lasciato dal target non dro- gato, mentre sulla destra si osserva non solo la fusione di parte del target drogato, ma anche il fenomeno della diffusione attribuito al litio.	10
2.2	Supporti di terracotta e quarzo su cui vengono sinterizzati i target.	12
2.3	Evidenti fenomeni di diffusione dovuti al litio sul supporto di terracotta.	12
2.4	Target di Li_2O prima della sinterizzazione in aria.	12
2.5	Evidente deformazione post sinterizzazione.	12
2.6	Schema di principio della tecnica PLD di cui si è fatto uso.	12
2.7	Andamento della concentrazione dei portatori in funzione della percentuale di ossido di litio — $P_{O_2} = 10^{-2}mbar$	15
2.8	Andamento della mobilità in funzione della percentuale di ossido di litio — $P_{O_2} = 10^{-2}mbar$	15
2.9	Andamento della resistività in funzione della percentuale di ossido di litio — $P_{O_2} = 10^{-2}mbar$	15
2.10	Andamento della concentrazione dei portatori in funzione della percentuale di ossido di litio — $P_{O_2} = 10^{-3}mbar$	16
2.11	Andamento della mobilità in funzione della percentuale di ossido di litio — $P_{O_2} = 10^{-3}mbar$	16
2.12	Andamento della resistività in funzione della percentuale di ossido di litio — $P_{O_2} = 10^{-3}mbar$	16
3.1	Supporto ricorperato di CuO fuso e poi solidificato.	19
3.2	Retro del supporto di terracotta perforato.	19
3.3	Confronto tra le misure di trasmittività dei campioni $ZnO : CuO$	21
4.1	Confronto tra le misure di trasmittività di alcuni campioni $ZnO : P_2O_5$	26
4.2	Confronto tra le misure di trasmittività dei campioni Z30 - Z30PA800	26

Elenco delle tabelle

1.1	Livelli accettori introdotti dalla sostanze droganti. Fonte: <i>Park</i> [3]	7
1.2	Raggi ionici degli elementi del gruppo VA	7
2.1	Target $ZnO : Li_2O$ realizzati per sinterizzazione	10
2.2	Caratteristiche PLD	11
2.3	Elenco film $ZnP : Li_2O$ cresciuti	11
2.4	Misure tramite Effetto Hall — $P_{O_2} = 0,01 \text{ mbar}$	13
2.5	Misure tramite Effetto Hall — $P_{O_2} = 0,001 \text{ mbar}$	13
2.6	Quantità di litio presente all'interno dei target prodotti prima e dopo il processo di sinterizzazione.	14
3.1	Target di CuO e $ZnO : CuO$ realizzati per sinterizzazione	19
3.2	Caratteristiche PLD	20
3.3	Film $ZnO : CuO$ cresciuti tramite PLD	21
4.1	Target $ZnO : P_2O_5$ realizzati per sinterizzazione	24
4.2	Elenco film $ZnO : P_2O_5$ cresciuti tramite PLD	24
4.3	Misure di conducibilità dei campioni $ZnO : P_2O_5$ cresciuti e successivamente sottoposti ad annealing.	25

Glossario

CVD Chemical Vapor Deposition. 2

DIEETCAM Dipartimento di Ingegneria Elettrica, Elettronica e delle Telecomunicazioni, di tecnologie Chimiche, Automatica e modelli Matematici. i

ICP-MS Spettroscopia di emissione al plasma con rivelazione in spettrometria di massa. 14

MBE Molecular Beam Epitaxy. 2

MIS Metal Insulator Semiconductor. 1

Nd:YAG Neodimio YAG. 9

PLD Pulsed Laser Deposition. 2

Capitolo 1

Doping

Fin dalla prima metà del novecento, la comunità scientifica ha mostrato un considerevole interesse verso l'ossido di zinco, cominciando a muovere i primi passi con lo studio dei parametri reticolari eseguito da *Bunn* nel 1935 [4]. A distanza di vent'anni, *Mollwo* compì alcuni studi in campo ottico [5], complementati da *Damen* nel 1966, nel cui lavoro sono riassunte le proprietà vibrazionali studiate attraverso Raman scattering [6].

Considerata la natura semiconduttrice dell'ossido di zinco, nel 1965 *Mead* [7] realizzò la prima giunzione Schottky, ed appena due anni dopo *Drapak* [8] riuscì a produrre un LED usando l'ossido rameoso (Cu_2O) come semiconduttore di tipo p, confermando così l'utilità dell'ossido di zinco nel campo dei dispositivi elettronici. Negli anni a seguire furono inoltre realizzate strutture MIS [9], giunzioni n-p $ZnO/ZnTe$ [10] e contatti ohmici Al/Au [11].

Al giorno d'oggi l'interesse verso l'ossido di zinco è tornato alla ribalta, poichè considerato attraente ed utile per la realizzazione di varistors, dispositivi acustici, sensori piezoelettrici, gas-sensing, display, celle solari, applicazioni in spintronica, in elettronica di potenza trasparente e nei dispositivi UV [12].

Ed è proprio nel campo dell'optoelettronica che per l'ossido di zinco si prospettano grandi scenari, considerati i suoi $60meV$ (a 300K) di legame eccitonico, i quali permetterebbero la realizzazione di dispositivi e laser UV a semiconduttore, qualitativamente migliori degli attuali realizzati con GaN . Inoltre, la crescita cristallina dello ZnO risulta migliore e molto più semplice da ottenere rispetto quella del GaN , cosa che si traduce in un possibile processo di produzione non solo qualitativo, ma anche più economico.

Il motivo per cui questi vantaggi siano ad oggi soltanto potenziali, sta nella difficoltà di ottenere un drogaggio di tipo p qualitativo e soprattutto ripetibile. Ed è proprio questo il tema di molti lavori di ricerca presenti in letteratura e, soprattutto, di questa tesi. Quasi a colmare le difficoltà presenti nel drogaggio di tipo p, l'ossido di zinco è facilmente drogabile di tipo n, anzi, a causa dei suoi innumerevoli difetti reticolari in fase di crescita, questo non risulta affatto intrinseco, bensì già drogato di tipo n una volta accresciuto.

Se si riuscisse così a drogare l'ossido di zinco di tipo p in modo stabile e ripetibile, per l'optoelettronica si aprirebbero nuovi scenari, certamente interessanti sia dal punto di vista scientifico che dal punto di vista consumer.

L'ossido di zinco potrebbe divenire il principe dei materiali per la realizzazione di dispositivi UV, qualora si riuscisse a realizzare una giunzione p-n omopolare, ove la concentrazione dei portatori, sia di tipo p che di tipo n, risulti maggiore di $10^{17}cm^{-3}$. Questo capitolo intende illustrare i modelli teorici e gli elementi droganti, o considerati tali, per entrambi i tipi n e p.

1.1 Il drogaggio di tipo n

Così come accresciuto, l'ossido di zinco presenta già caratteristiche di tipo n, pur non essendo drogato volontariamente con appositi elementi. Questo fenomeno venne a primo impatto attribuito alla crescita non stechiometrica dei film, la quale causa vacanze di ossigeno (V_O) e presenze interstiziali di zinco (Zn_i). In un secondo momento, *Vanheusden* dimostrò il comportamento da profondo donatore delle vacanze di ossigeno, che in questo modo non possono essere causa dell'effettivo drogaggio di tipo n [13]. Detto studio portò *Look* ad ipotizzare un modello in cui la presenza interstiziale di atomi di zinco, fosse la vera causa dell'involontario drogaggio di tipo n [14], nonostante l'alta energia di formazione degli stessi risulti abbastanza elevata a temperatura ambiente. Per la stessa ragione *Kohan* scartò quest'ultima ipotesi, così come fece *Van de Walle*, il quale ipotizzò un nuovo modello, in cui la presenza di idrogeno giocasse un ruolo fondamentale nel drogaggio di tipo n [15][16].

Tale ragionamento è giustificato dal fatto che gli atomi H sono sempre presenti nel corso di un processo di crescita, e possono facilmente diffondere all'interno della struttura di ZnO , a causa dell'elevata mobilità che essi hanno a temperature relativamente basse, non superiori a 600°C . Secondo detto modello, gli atomi di idrogeno formerebbero forti legami $O-H$ con gli atomi di ossigeno, tali da comportarsi come un nuovo elemento drogante di tipo n per l'ossido di zinco [16] [17]. Detto modello teorico è stato peraltro confermato dai risultati sperimentali ottenuti da *Cox* (peraltro citato dallo stesso *Van de Walle*) e da *Strzhemechny* [18] [19].

Inoltre, il valore della concentrazione dei portatori dipende fortemente sia dal tipo di tecnica usata, che dal tipo di substrato su cui vengono cresciuti i film [17].

Tutto ciò che è stato detto finora riguarda solo ed esclusivamente i drogaggi di tipo n ottenuti involontariamente già in fase di crescita, il che fa subito pensare, ad un processo poco controllabile poiché dovuto a cause esterne, nonché fortemente dipendente dal tipo di substrato e dalla tecnologia usata per la crescita dei film di ossido di zinco [17].

Sono così stati effettuati altri studi, tali da classificare come droganti di tipo n:

- elementi del gruppo IIIA: Gallio (Ga), Indio (In), Boro (B) e Alluminio (Al);
- elementi delle terre rare quali: Scandio (Sc) e Ittrio (Y);
- elementi del gruppo IVA: Silicio (Si), Germanio (Ge) e Stagno (Sn);
- elementi del gruppo VIIA quali: Cloro (Cl), Fluoro (F) e Iodio (I).

Le tecniche comunemente usate per crescere film di ossido di zinco drogato n sono:

- MBE
- PLD
- CVD
- sputtering;

tra tutte la tecnica CVD consente di crescere film fortemente drogati, mentre per una migliore qualità cristallina si fa generalmente uso della MBE [17].

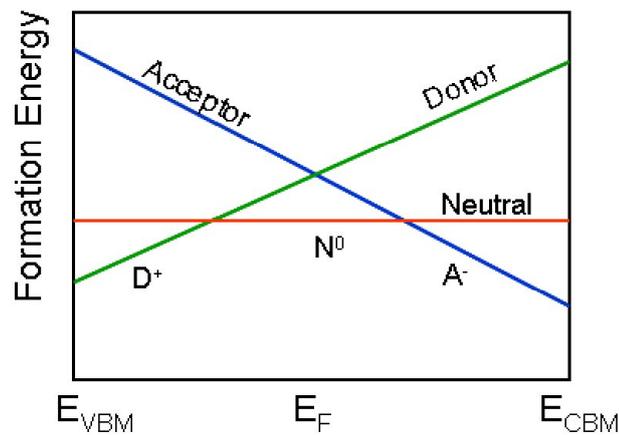


Figura 1.1: Energie di formazione in funzione del livello di Fermi. Fonte: [1]

1.2 Il drogaggio di tipo p

1.2.1 Problematiche che ostacolano il drogaggio di tipo p

Al giorno d'oggi, le cause che ostacolano il drogaggio di tipo p possono essere riassunte in tre punti:

- presenza di difetti reticolari che fungono da centri trappola;
- limitata solubilità delle sostanze droganti, con conseguente formazione di precipitato;
- livelli accettori troppo profondi, al punto da non risultare ionizzati alle temperature di utilizzo.

Inoltre, nel caso in cui si riuscisse a raggiungere un drogaggio di tipo p, non è detto che questo resti stabile col passare del tempo e non cambi le proprie caratteristiche da p ad n, come evidenziato da *Barnes* [20].

Tra i punti sopra elencati, il problema principale è dato dalla presenza di difetti reticolari aventi funzione di centri trappola. Come spiegato da *Avrutin e Morkoç*, l'introduzione di donatori od accettori all'interno del semiconduttore, causa una variazione del livello di Fermi, il quale è strettamente legato all'energia di formazione dei difetti reticolari che fungono da centri trappola.

Quanto detto è illustrato in Figura 1.1. Se per esempio l'ossido di zinco venisse drogato con impurità che si comportino da accettori, ciò farebbe slittare il livello di Fermi verso il massimo della banda di valenza. In questo modo, l'energia di formazione dei difetti reticolari aventi un comportamento da donatore diminuirebbe, compensando così l'introduzione di accettori all'interno del reticolo [1].

Di seguito verranno analizzati nel dettaglio i tipi di difetti reticolari che ostacolano il raggiungimento del drogaggio di tipo p, ed i rispettivi effetti. Detti difetti possono essere suddivisi in difetti intrinseci, dovuti solo ed esclusivamente alla non perfetta crescita del reticolo, e difetti estrinseci dovuti a cause esterne, intese come impurezze presenti nella camera di crescita, possibili diffusioni dal substrato, etc.

1. Difetti intrinseci:

- **Vacanze di ossigeno:** sono profondi donatori e presentano una bassa energia di formazione in reticoli di ZnO drogati p, il che tende a compensare gli effetti dei livelli accettori introdotti.
- **Zn interstiziali:** sono donatori superficiali, ma presentano un'alta energia di formazione in reticoli di ZnO drogati n. Detta energia però diminuisce notevolmente quando il livello di Fermi tende ad avvicinarsi al massimo della banda di valenza, cosa che compensa, ancora una volta, i livelli accettori introdotti.
- **Antisiti di ZnO:** anch'essi sono donatori profondi, ma presentano un'energia di formazione talmente ampia che difficilmente compensa i livelli accettori introdotti. Questi, indicati come A_{Zn}^V , si formano quando un elemento drogante del gruppo VA ($A = P, N, As, Sb$) sostituisce l'atomo di zinco anzichè quello di ossigeno.

2. Difetti estrinseci:

- **Presenza di Idrogeno:** come già discusso al paragrafo 1.1, l'idrogeno agisce come donatore, ed è sempre presente durante un processo di crescita. Questo involontario drogaggio tende anch'esso a compensare i livelli accettori introdotti.
- **Diffusioni da substrato:** l'uso di substrati come GaN , $GaAs$ o Al_2O_3 , può causare un involontario drogaggio di tipo n, che come ben noto compensa gli effetti dei livelli accettori introdotti. Infatti, alluminio, azoto ed arsenico possono diffondere dal substrato al film, nel corso del processo di crescita [21] [22].

Un'altra problematica che contrasta il raggiungimento del drogaggio di tipo p, è legata alla tecnica di crescita e al tipo di substrato usato. Secondo quanto riportato da *Krost*, la crescita bidimensionale di film drogati evita il nascere di isole n-type le quali fungono da centri di compensazione. La nascita di tale isole è favorita da quelle tecniche di crescita tridimensionali, e dal mismatch tra il substrato usato ed il film accresciuto. Per limitare questo fenomeno che ostacola il drogaggio di tipo p, si sono cominciati a realizzare substrati di ossido di zinco, seppur risultino molto costosi. In Figura 1.2 sono riportate le immagini proposte da *Krost* in cui si evidenzia quanto detto [2]. I campioni raffigurati nelle immagini (c) e (d) sono stati realizzati mediante lo stesso drogaggio ($As + N$), ma rispettivamente con tecnica di crescita tridimensionale (c) e bidimensionale (d). E' evidente come il film accresciuto con quest'ultima tecnica risulti meno soggetto a difetti, quindi a centri trappola tali da compensare i livelli accettori introdotti [23, 2].

1.2.2 Possibili droganti di tipo p

Molti studi sono stati compiuti sulle papabili sostenze che possono introdurre livelli accettori nell'ossido di zinco. In particolar modo gli studi si sono concentrati sulla qualità di detti livelli accettori, i quali generalmente sono troppo profondi per poter raggiungere un drogaggio p apprezzabile. Ad oggi, sono noti come accettori:

- elementi del gruppo IA quali: Litio (Li), Sodio (Na) e Potassio (K);
- elementi del gruppo IB quali: Rame (Cu), Argento (Ag) ed Oro (Au);
- elementi del gruppo VA quali: Azoto (N), Fosforo (P), Arsenico (As) ed Antimonio (Sb);

- vacanze di Zn .

Seppur le vacanze di Zn fungano da accettori, non è possibile accrescere film in cui siano presenti tali vacanze, poichè ciò richiederebbe un accurato controllo della stechiometria di crescita e soprattutto perchè i difetti eventualmente formati non si presenterebbero in forma stabile. Pertanto, l'unico approccio al momento suggerito è quello della sostituzione reticolare degli atomi di zinco, o di ossigeno, in funzione del tipo di impurezza usata.

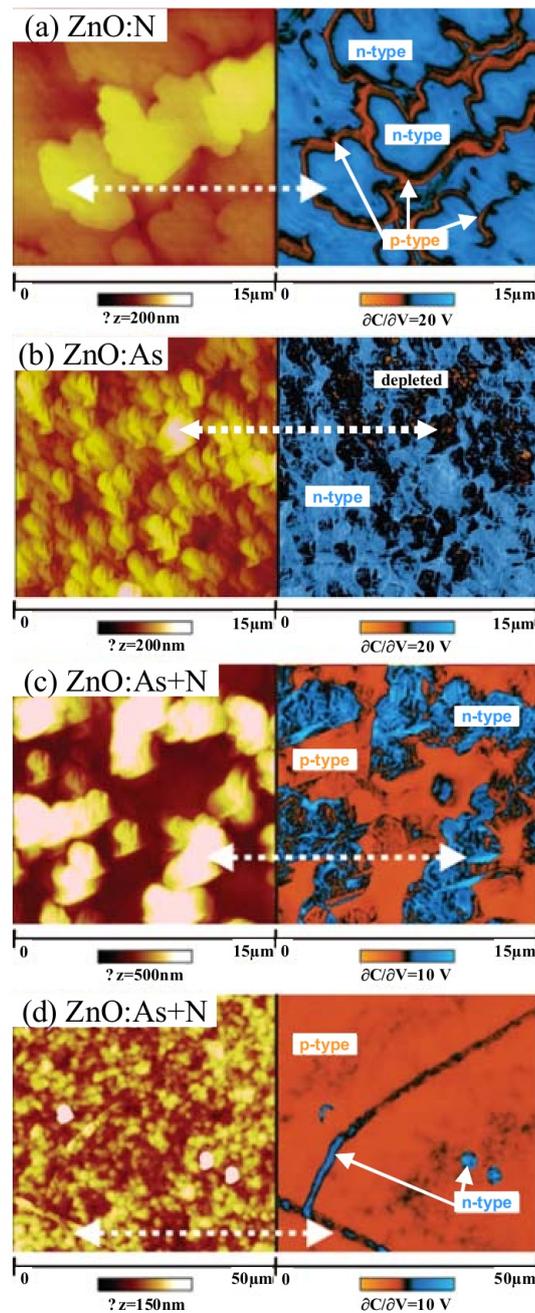


Figura 1.2: Analisi AFM (sx) ed SCM (dx) per campioni di ossido di zinco drogati con: (a) azoto, (b) arsenico, (c,d) azoto e arsenico. Nel dettaglio (c) differisce da (d) soltanto dalla tecnica di crescita, rispettivamente tridimensionale e bidimensionale. Fonte: *Krost* [2].

Per quanto concerne gli elementi del gruppo IA, secondo quanto calcolato teoricamente da *Park*, *Li*, *Na* e *K*, formano livelli accettori vicini al massimo della banda di valenza rispettivamente pari a $0,09\text{ eV}$, $0,17\text{ eV}$ e $0,32\text{ eV}$. Purtroppo, a causa dell'elevata diffusività, gli elementi del primo gruppo non andrebbero a sostituire gli atomi di zinco (Li_{Zn}, Na_{Zn}, K_{Zn}) come voluto, bensì resterebbero interstiziali (Li_i, Na_i, K_i), cosa che non li fa più comportare da accettori bensì da donatori [3]. Inoltre, secondo quanto riportato da *Lander*, per ottenere un drogaggio p qualitativo con elementi del primo gruppo, sarebbe necessaria una pressione di ossigeno non raggiungibile con gli usuali processi di crescita [24] [25]. Per questi motivi, ad oggi, il drogaggio di tipo p con gli elementi del gruppo IA è stato dimostrato soltanto a livello teorico. Una trattazione sperimentale sul drogaggio con Litio sarà effettuata nel Capitolo 2.

Secondo *Yan*, la ragione per cui non si ottenga un drogaggio di tipo p con gli elementi del gruppo IA, in particolare *Li* e *Na*, è dovuta principalmente all'elevato mismatch che detti elementi introdurrebbero nel reticolo una volta sostituiti allo *Zn*, inducendo così stress reticolari che fungerebbero da centri trappola e quindi compenserebbero i livelli accettori introdotti. A tal motivo *Yan* ha concentrato la propria attenzione sugli elementi del gruppo IB i quali presentano un minore mismatch, se paragonati a *Li* e *Na*, riducendo così gli effetti di autocompensazione. Inoltre, gli elementi del gruppo IB presentano una bassa energia di formazione quando sostituiscono un atomo di *Zn*, mentre l'energia di formazione interstiziale risulta piuttosto alta. Nonostante questo però, i risultati sperimentali presentati dallo stesso *Yan* mostrano che i livelli accettori introdotti da *Cu*, *Ag* od *Au* risultano notevolmente più profondi rispetto quelli introdotti dagli elementi del primo gruppo. Anche in questo caso, affinché le impurezze introdotte si comportino da accettori, queste devono sostituire gli atomi di zinco nel reticolo, formando Cu_{Zn} , Ag_{Zn} e Au_{Zn} [26].

Alcuni risultati sperimentali sono stati raggiunti drogando con Argento e Rame [27, 28, 29]. Su quest'ultimo elemento seguirà una trattazione sperimentale nel Capitolo 3.

Anche gli elementi del quinto gruppo sono stati studiati a fondo dalla comunità scientifica. In particolare, gli studi si sono concentrati sull'azoto, poichè in passato si è rivelato come elemento drogante di altri semiconduttori a larga banda. Nel 1982 *Kobayashi* promosse *N* come possibile drogante di tipo p, suggerendo l'uso dell'impiantazione ionica, considerata la bassa solubilità di quest'ultimo nell'ossido di zinco [30]. Come gli elementi del gruppo IA dovrebbero sostituire gli atomi di zinco affinché si introducano livelli accettori, gli elementi del gruppo VA dovrebbero sostituire gli atomi di ossigeno secondo quanto ipotizzato da *Park* [3]. Tra detti elementi, l'azoto vanta un raggio ionico differente solo del 22% (vedi Tabella 1.2) rispetto il raggio ionico dell'ossigeno, il che minimizza il mismatch reticolare e limita gli effetti di autocompensazione dovuti ai centri trappola introdotti dagli stress reticolari. Inoltre, secondo quanto stimato da *Park*, l'azoto presenterebbe un'energia di ionizzazione pari a $0,4\text{ eV}$, la quale risulta la più bassa tra gli elementi del gruppo VA, come riportato in Tabella 1.1.

Nonostante l'energia di ionizzazione dell'azoto fosse elevata se paragonata agli elementi del gruppo IA, per molti anni numerosi gruppi di ricerca hanno concentrato la propria attenzione proprio su quest'ultimo elemento, illustrando più volte un debole drogaggio di tipo p. Se ne riportano in bibliografia soltanto alcuni [31, 32, 33, 34].

Motivati da tali risultati, *Van de Walle* ed il suo team studiarono a fondo il possibile drogaggio con azoto, e smentirono le previsioni di *Park*, il quale attribuiva ad *N* un livello accettore pari a $0,4\text{ eV}$. Utilizzando metodi di calcolo, cosiddetti *ab initio* (nella terminologia anglosassone, spesso indicati come *first principles calculations*), ossia riferiti a leggi fisiche di base e non a modelli speciali o presupposti supplementari, *Van de Walle* calcolò per l'azoto un livello accettore pari a $1,3\text{ eV}$, classificandolo così come un accettore profon-

Tabella 1.1: Livelli accettori introdotti dalla sostanze droganti. Fonte: *Park* [3]

Gruppo	Elemento	En. Ionizz. [eV]
IA	Li_{Zn}	0,09
IA	Na_{Zn}	0,17
IA	K_{Zn}	0,32
IB	Cu_{Zn}	0,70
IB	Ag_{Zn}	0,40
IB	Au_{Zn}	0,50
VA	NO	0,40
VA	PO	0,93
VA	AsO	1,15

do [35]. Questa previsione è stata confermata dal lavoro sperimentale di *Tarun*, compiuto nel 2011, secondo cui il livello accettore introdotto dall'azoto è prossimo ad $1,7eV$ [36].

L'interesse della comunità scientifica si è così volto verso il fosforo come possibile drogante di tipo p per l'ossido di zinco. Secondo la teoria di *Park* il livello accettore introdotto da *P* sarebbe troppo profondo (vedi Tabella 1.1); inoltre, sostanze come *P* ed *As*, tenderebbero a sostituire gli atomi di zinco piuttosto che gli atomi di ossigeno, a causa dell'elevato mismatch dei raggi ionici. I cosiddetti *antisiti di zinco* così formati, indicati con P_{Zn} , presentano un comportamento da donatore, contrastando così gli eventuali livelli accettori introdotti. In particolare, la formazione degli antisiti è favorita in quei processi di crescita in cui si è in ricca presenza di ossigeno.

Seppur la teoria sembri bocciare il fosforo come possibile drogante di tipo p, già nel 2000 *Aoki e Look* riuscirono a realizzare una giunzione p-n di ZnO , facendo uso del fosfuro di zinco (Zn_3P_2) come sostanza drogante di tipo p [37]. Nonostante non venne fornita alcuna informazione riguardo la concentrazione dei portatori, *Aoki e Look* sono stati i precursori di questo filone di ricerca. Numerosi gruppi sono riusciti, con più o meno successo, a drogare l'ossido di zinco con Zn_3P_2 , con P_2O_5 o con altri tipi di drogante a base di fosforo [38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46].

Non convinti dei risultati sperimentali riportati in letteratura che premiano il fosforo come drogante p, *Limpijumnong, Janotti e Van de Walle* studiarono a fondo il drogaggio per mezzo del fosfuro di zinco, giungendo alla conclusione che questo introduce sì dei livelli accettori, ma che questi non corrispondono ai valori misurati per effetto Hall. Secondo detti studi, la limitata solubilità del drogante causa la formazione di precipitato, formando così un'interfaccia con la fase di ossido di zinco, nella quale si ha un accumulo di lacune che

Tabella 1.2: Raggi ionici degli elementi del gruppo VA

Gruppo	Elemento	Raggio Atomico [\AA]	Spread [%]
VIA	O	1,38	0
VA	<i>N</i>	1,68	22
VA	<i>P</i>	2,12	51
VA	<i>As</i>	2,22	59
VA	<i>Sb</i>	2,45	55

falsa la misura tramite effetto Hall [47]. Secondo gli stessi autori, detto ragionamento può essere esteso ai drogaggi ottenuti con Zn_3N_2 , spiegando così il perchè di alcuni risultati sperimentali ottenuti con detta sostanza drogante.

In più, alcuni gruppi sembrano esser riusciti ad ottenere film di ZnO drogati con As [48, 49, 50] e con Sb [51, 52], nonostante il primo modello di *Park* imputasse alle sostanze citate l'introduzione di livelli accettori profondi. Detti risultati sperimentali potrebbero essere spiegati per mezzo del secondo modello ipotizzato da *Park e Limpijumnong*, secondo i quali le sostanze del gruppo VA formerebbero un complesso, indicato con $A_{Zn} - 2V_{Zn}$, composto dal drogante ($A = P, As$ od Sb) in questione, che sostituirebbe l'atomo di zinco, e due vacanze di zinco adiacenti. L'abbassamento del livello accettore, quindi, si spiega solo per mezzo delle vacanze di zinco così indotte [53]. Un simil modello è stato anche proposto da *Lee* [54], ma secondo *Janotti e Van de Walle*, questi nuovi modelli non sarebbero affatto favoriti da alcune considerazioni basate sull'entropia [55]. Sul drogaggio con fosforo seguirà una trattazione sperimentale nel Capitolo 4.

Un altro modo promettente per drogare l'ossido di zinco di tipo p è il co-doping. Questa tecnica prevede di drogare non solo con impurità che introducono livelli accettori, ma anche con impurità il cui comportamento è da donatore. Così facendo, il livello di fermi non tenderebbe ad avvicinarsi verso il massimo della banda di valenza, pertanto, come illustrato in Figura 1.2, si avrebbe un aumento dell'energia di formazione dei donatori non voluti (come V_O) ed una diminuzione dell'energia di formazione dei livelli accettori, il che implica un aumento della solubilità del drogante.

Ovviamente gli effetti di compensazione faranno sì che, dopo la crescita, il film non sia affatto di tipo p, ammesso che non vengano eliminate quelle sostanze che si comportano da donatori, in una fase successiva. Ciò suggerisce l'uso di quegli elementi donatori, con un'elevata diffusività, in modo da poter essere eliminati da un annealing successivo alla crescita.

Tra i droganti di tipo n, l'idrogeno risulta essere il candidato migliore per questa tecnica, a causa della sua elevatissima diffusività. Ciò potrebbe spiegare i risultati ottenuti da *Minegishi*, il quale ha usato l'ammoniaca (NH_3) come drogante [31].

Uno studio teorico sul co-doping è stato affrontato da *Yamamoto e Ktayama-Yoishida*, i quali proposero un modello, basato su metodi *ab initio*, facendo uso di due donatori ed un accettore, in modo da diminuire l'energia di ionizzazione ed aumentare la concentrazione dei portatori, complice l'aumento della solubilità. Detto studio, però risulta incompleto, in quanto non viene calcolata l'energia di ionizzazione [56].

Capitolo 2

Il Litio come possibile accettore: risultati sperimentali

Questo capitolo è interamente dedicato ai risultati sperimentali ottenuti dal tentativo di drogare l'ossido di zinco di tipo p facendo uso dell'ossido di litio (Li_2O) come sostanza drogante. Si è così studiato e messo a punto un processo per realizzare più target drogati con differenti percentuali di Li_2O . Detto processo si compone di una prima *cold pressure* delle polveri di ZnO ed Li_2O opportunamente mixate, seguita da una fase di sinterizzazione in aria.

Una volta realizzati i target voluti, sono stati cresciuti numerosi film con la tecnica *Pulsed Laser Deposition*, servendosi di un laser Nd:YAG. Altri film, invece, sono stati cresciuti servendosi di un laser a CO_2 .

Si è, inoltre, provato a sfruttare il fenomeno della diffusione per introdurre gli atomi di litio all'interno del reticolo di ZnO .

Al fine di indagare sulle proprietà dei film accresciuti, sono risultate fondamentali misure di conducibilità, realizzate per *Effetto Hall*, e di trasmittività.

Nonostante siano stati fatti numerosi tentativi, nessun risultato si è rivelato interessante.

2.1 Realizzazione dei target contenenti litio

Non pochi problemi si sono presentati nel corso della realizzazione dei target drogati con ossido di litio. Sono stati realizzati per primi: un target di solo ossido di zinco, ed un target drogato con l' 1% in peso di ossido di litio. Si è fatto uso delle polveri di: $ZnO(99,999\%)$ –*Sigma-Aldrich* ed $Li_2O(97\%)$ –*Sigma-Aldrich*, le quali sono state soggette ad una pressione pari a $25MPa$, quindi sinterizzate per 18h a $1000^\circ C$. Il risultato di detta sinterizzazione è stato ottimo soltanto per il target non drogato, mentre l'altro è fuso in parte sul supporto di terracotta che lo reggeva, presentando evidenti effetti di diffusione, dovuti alla presenza di litio (vedi Figura 2.1).

Le possibili cause di questo fenomeno indesiderato sono state attribuite:

- **alla possibile formazione di eutettici.** Seppur la temperatura di sinterizzazione risulti minore della temperatura di fusione dei singoli composti, una volta mixate le due polveri, potrebbero nascere degli eutettici la cui temperatura di fusione risulti paragonabile a quella di lavoro.



Figura 2.1: L'ombreggiatura in basso a sinistra è il segno lasciato dal target non drogato, mentre sulla destra si osserva non solo la fusione di parte del target drogato, ma anche il fenomeno della diffusione attribuito al litio.

- **a possibili reazioni con il supporto.** L'ossido di litio potrebbe causare delle reazioni con il supporto di terracotta, peraltro favorite energeticamente dall'elevata temperatura di lavoro.

Si è così effettuata una seconda sinterizzazione, della durata di 8h a temperatura più bassa (800 °C) ed usando come substrato un disco di quarzo spesso. Il risultato di questo secondo tentativo è stato meno disastroso, ma comunque inaccettabile poiché il target così sinterizzato non è risultato compatto come desiderato. Tra le note positive, si è notata una diminuzione degli effetti di diffusione, complice l'abbassamento della temperatura di lavoro. È stato così condotto un terzo tentativo di sinterizzazione, della durata di 6h a 900 °C. Anche in questo caso il target è apparso poco compatto, pertanto è stato sottoposto ad un secondo step della durata di 2h30' a 1000 °C. Al termine del processo, si è osservata una microfusione tra il target ed il quarzo, tornando ad ipotizzare la formazione di un composto eutettico con temperatura di fusione paragonabile a quella di lavoro.

Tabella 2.1: Target $ZnO : Li_2O$ realizzati per sinterizzazione

Target	% Li_2O
T00	0,00
T07	0,25
T05	0,50
T06	0,75
T04	1,00

Un'ultima prova di sinterizzazione, dalla durata di 2h è stata effettuata a 950 °C. Finalmente, il target ottenuto ha mostrato una compattezza tale da poter essere usato per deposizioni con PLD. Come si può notare dalle Figure 2.2 e 2.3, a causa dell'elevata diffusività del litio, si è osservata una leggera diffusione sul secondo supporto di terracotta.

Con la tecnica appena descritta sono stati realizzati i target elencati in Tabella 2.1.

E' stato inoltre realizzato un target di solo Li_2O per gli scopi di diffusione che verranno illustrati nelle pagine a seguire. Seppur con la sola fase di *cold pressure* si sia riusciti a realizzare un target compatto, si è comunque proceduto con un processo di sinterizzazione della durata di 2h ad $800^\circ C$. Purtroppo, il risultato di detto processo è stato deludente, in quanto il target ha probabilmente reagito con qualche elemento presente in aria, ed ha cambiato la propria forma, divenendo così non utilizzabile con la tecnica PLD. Le Figure 2.4 e 2.5, mostrano come sia cambiato il target in questione dopo il processo di sinterizzazione.

Il target di solo Li_2O , è stato quindi realizzato soltanto mediante *cold pressure* a $25MPa$, risultando davvero compatto per deposizioni tramite PLD.

2.2 Ablazione laser dei target contenenti litio

Una volta prodotti i target già drogati, si è proceduto con la deposizione di questi mediante ablazione laser PLD, illustrata schematicamente in Figura 2.6. Tutte le caratteristiche della tecnica PLD sono riassunte in Tabella 2.2.

Tabella 2.2: Caratteristiche PLD

Distanza lente – finestra [cm]	18
Distanza target – substrato [cm]	9,5
Frequenza impulsi [Hz]	4
Potenza media laser [mW]	310
Energia per impulso [mJ]	77,5
Densità di energia [J/cm^2]	0,969
Larghezza spot [μm]	2000
Rapporto sovrapposizione spot	60
Temperatura [$^\circ C$]	450
Substrato	Quarzo

Si fa presente che sia la temperatura di lavoro, che il tipo di substrato non sono fattori legati alla tecnica usata, ma rappresentano quelle variabili mantenute costanti, in modo da poter paragonare tra loro i film strettamente correlati ai target prodotti. Quindi, per ciascun target elencato nella Tabella 2.1 sono stati accresciuti due film, cambiando solo ed esclusivamente la pressione di ossigeno introdotto nella camera da vuoto. Sono stati così realizzati cinque campioni in un ambiente con pressione $P_{O_2} = 0,01mbar$ ed altri cinque campioni in un ambiente d'ossigeno con pressione pari a $P_{O_2} = 0,001mbar$. I campioni prodotti sono elencati sommariamente in Tabella 2.3.

Tabella 2.3: Elenco film $ZnP : Li_2O$ cresciuti

Target di riferimento	$P_{O_2} = 0,01mbar$	$P_{O_2} = 0,001mbar$
T00 (ZnO)	Z09	Z10
T07 ($ZnO : 0,25\%Li_2O$)	Z03	Z04
T05 ($ZnO : 0,50\%Li_2O$)	Z05	Z06
T06 ($ZnO : 0,75\%Li_2O$)	Z07	Z08
T04 ($ZnO : 1,00\%Li_2O$)	Z01	Z02



Figura 2.2: Supporti di terracotta e quarzo su cui vengono sinterizzati i target.



Figura 2.3: Evidenti fenomeni di diffusione dovuti al litio sul supporto di terracotta.

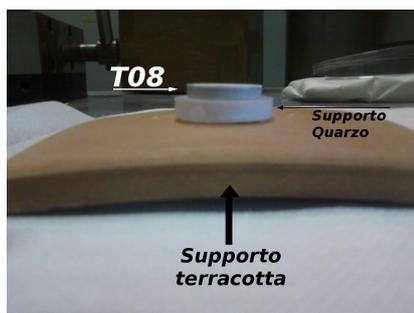


Figura 2.4: Target di Li_2O prima della sinterizzazione in aria.



Figura 2.5: Evidente deformazione post sinterizzazione.

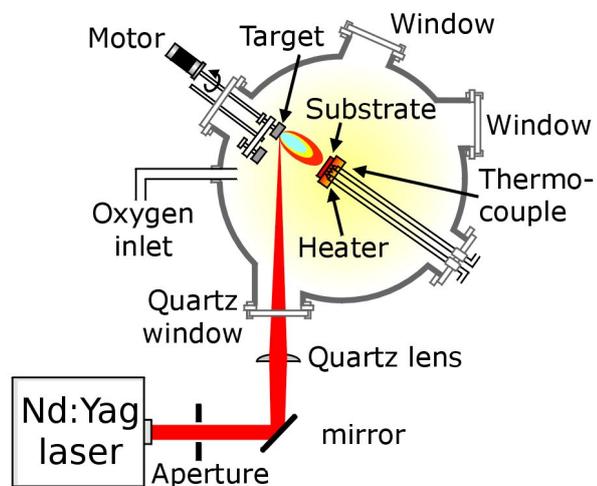


Figura 2.6: Schema di principio della tecnica PLD di cui si è fatto uso.

Si è cercato di crescere tutti i campioni in modo tale che fossero paragonabili tra loro in termini di spessore del film. La misura di detto spessore è stata effettuata tramite microprofilometro ottico, nonostante l'accuratezza di questo strumento non fosse affatto elevata. A tal motivo, più che ad una misura effettiva, ci si è ricondotti ad una stima di circa $300nm$. Detta stima risulta indispensabile in quanto le misure eseguite tramite *Effetto Hall* richiedono lo spessore del film come parametro fondamentale. Le misure effettuate sono riassunte sinteticamente nelle Tabelle 2.4 e 2.5. Il campione Z01 purtroppo è stato danneggiato nel corso della misura dello spessore con microprofilometro ottico; per questo motivo non ne vengono riportate le misure di conducibilità.

Tabella 2.4: Misure tramite Effetto Hall — $P_{O_2} = 0,01 \text{ mbar}$

$\%Li_2O$	Campione	Conc. port. [cm^{-3}]	Mobilità [$cm^2/V \cdot s$]	Resistività [$\Omega \cdot cm$]
0,00	Z09	$-8,07 \cdot 10^{18}$	4,72	$1,64 \cdot 10^{-1}$
0,25	Z03	$-1,32 \cdot 10^{18}$	8,01	$5,88 \cdot 10^{-1}$
0,50	Z05	$-2,5 \cdot 10^{18}$	3,23	$7,27 \cdot 10^{-1}$
0,75	Z07	$-2,98 \cdot 10^{18}$	5,30	$3,95 \cdot 10^{-1}$
1,00	Z01	n.m.	n.m.	n.m.

Tabella 2.5: Misure tramite Effetto Hall — $P_{O_2} = 0,001 \text{ mbar}$

$\%Li_2O$	Campione	Conc. port. [cm^{-3}]	Mobilità [$cm^2/V \cdot s$]	Resistività [$\Omega \cdot cm$]
0,00	Z10	$-7,70 \cdot 10^{18}$	10,4	$7,83 \cdot 10^{-2}$
0,25	Z04	$-2,49 \cdot 10^{18}$	9,51	$2,23 \cdot 10^{-1}$
0,50	Z06	$-1,14 \cdot 10^{18}$	0,606	$9,06 \cdot 10^0$
0,75	Z08	$-1,47 \cdot 10^{18}$	1,76	$2,42 \cdot 10^0$
1,00	Z02	$-1,82 \cdot 10^{18}$	4,68	$7,33 \cdot 10^{-1}$

I dati così elaborati hanno permesso di tracciare i grafici della concentrazione dei portatori, della mobilità e della resistività in funzione delle percentuali di ossido di litio teoricamente contenuta all'interno dei rispettivi film. Detti andamenti (illustrati nelle Figure 2.7, 2.8, 2.9, 2.10, 2.11, 2.12) non mostrano alcun cambiamento sostanziale rispetto ai singoli campioni non drogati, il che ha subito fatto riflettere sull'effettiva presenza del drogante all'interno dei film. Potrebbe, invece, essere necessario un annealing per fornire l'energia di attivazione necessaria a quest'ultimo.

Pertanto alcuni campioni sono stati sottoposti ad un processo di annealing a $600^\circ C$. Z02 ha subito un annealing della durata di 1h in aria, il che ha comportato un drastico aumento della resistività, dovuto all'ossidazione dell'ossido di zinco; quest'ultimo riacquista l'ossigeno necessario per colmare le proprie vacanze, divenendo così semi-isolante. L'aumento della resistività ha condizionato fortemente le misure tramite *effetto Hall*, rendendo quest'ultime poco attendibili in quanto la massima corrente di prova per il campione non superava i $10nA$. Si è così provato a limitare l'ossidazione dei successivi campioni, effettuando un annealing in un ambiente controllato con pressione di ossigeno pari a $0,03 \text{ mbar}$. Il risultato ottenuto è stato praticamente identico a quello mostrato dopo l'annealing dal

campione di Z02, il che ha confermato ancora una volta il dubbio sull'effettiva presenza di atomi di litio all'interno dei film accresciuti.

A fine di indagare ancor più a fondo, i dieci campioni realizzati sono stati sottoposti ad una misura di trasmittività. Quest'ulteriore indagine ha mostrato, ancora una volta, dei risultati compatibili tra tutti i campioni, come se questi fossero molto simili tra loro. Pertanto, le ipotesi fatte sono state ancora una volta confermate da risultati sperimentali.

Difatti, ricordando quanto detto nel corso del processo di sinterizzazione, sul supporto di terracotta si è osservato un fenomeno di diffusione, il che può significare che l'elevata temperatura usata nel corso del processo di sinterizzazione, abbia diffuso il litio all'esterno del target. Se questa ipotesi fosse vera, tutti i target realizzati conterrebbero una percentuale di litio prossima allo zero, il che giustificerebbe i risultati compatibili ottenuti. Per quanto detto, si è resa così necessaria un'analisi chimica sull'effettivo contenuto di litio all'interno dei target prodotti.

Si è quindi proceduto con la dissoluzione dei target in acido nitrico ed acqua ossigenata ed una successiva analisi in ICP-MS (spettroscopia di emissione al plasma con rivelazione in spettrometria di massa). I risultati sono elencati in Tabella 2.6.

Tabella 2.6: Quantità di litio presente all'interno dei target prodotti prima e dopo il processo di sinterizzazione.

Target	<i>Li</i> pre-sinterizzazione [mg]	<i>Li</i> post-sinterizzazione [mg]
T00 (<i>ZnO</i>)	0,00	$1,70 \cdot 10^{-3}$
T05 (<i>ZnO</i> : 0,5% <i>Li</i> ₂ <i>O</i>)	4,66	$49,36 \cdot 10^{-3}$
T04 (<i>ZnO</i> : 1,00% <i>Li</i> ₂ <i>O</i>)	9,33	$219,18 \cdot 10^{-3}$

Da questi si evince facilmente che il processo di sinterizzazione ha diffuso quasi tutto il litio all'esterno dei target prodotti, pertanto i film depositati presenterebbero un contenuto di litio prossimo allo zero.

I diversi valori di conducibilità, misurati per i campioni Z01÷Z10, possono essere spiegati principalmente dalle differenze tra gli spessori dei film. Si ricorda, infatti, che lo spessore di ogni film non è ben noto, bensì stimato; e questo costituisce una variabile importante in un confronto tra due o più campioni.

Avendo così bocciato il processo appena descritto, si è scelto di adoperare la tecnica della diffusione applicata in un nuovo modo. L'idea di base prevedeva la deposizione di un primo film di solo ossido di litio su un substrato di quarzo, ed una successiva deposizione sullo strato accresciuto, di un ulteriore film, peraltro più spesso, di solo ossido di zinco. Considerata l'elevata diffusività del litio, un successivo annealing, nella migliore delle ipotesi, avrebbe dovuto diffondere gli atomi di litio all'interno del film di *ZnO*. Nella peggiore delle ipotesi, invece, questa tecnica avrebbe potuto dare origine a fenomeni di cracking, mismatch reticolare, etc.

Purtroppo neache questa tecnica ha funzionato, in quanto tramite PLD non si è riuscito a depositare nessun film di ossido di litio, nonostante si sia osservata una fievole piuma blu-rossa nel corso del processo di crescita. Questo inaspettato risultato spiega, a maggior ragione, il perchè della compatibilità delle misure tra i campioni precedentemente depositati. Pertanto, anche se i target prodotti avessero contenuto percentuali di litio più elevate, questo non si depositerebbe, e nei film accresciuti il contenuto di *Li* sarebbe praticamente nullo.

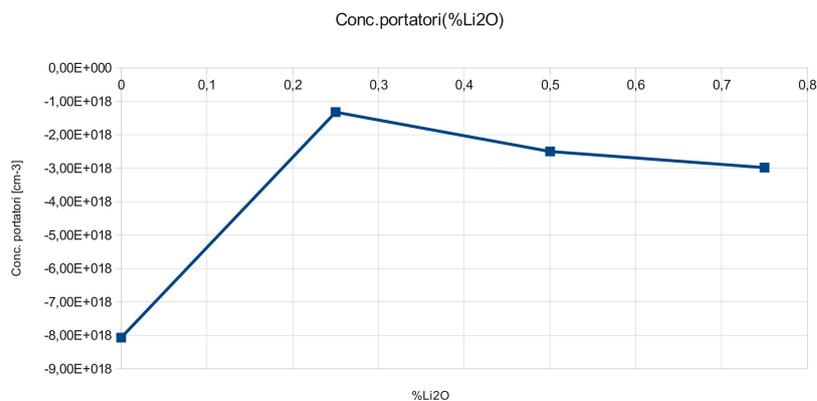


Figura 2.7: Andamento della concentrazione dei portatori in funzione della percentuale di ossido di litio — $P_{O_2} = 10^{-2}mbar$

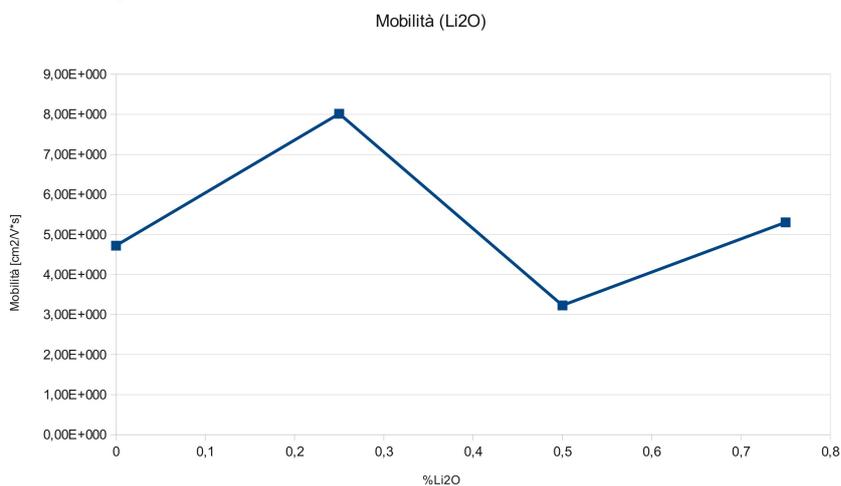


Figura 2.8: Andamento della mobilità in funzione della percentuale di ossido di litio — $P_{O_2} = 10^{-2}mbar$

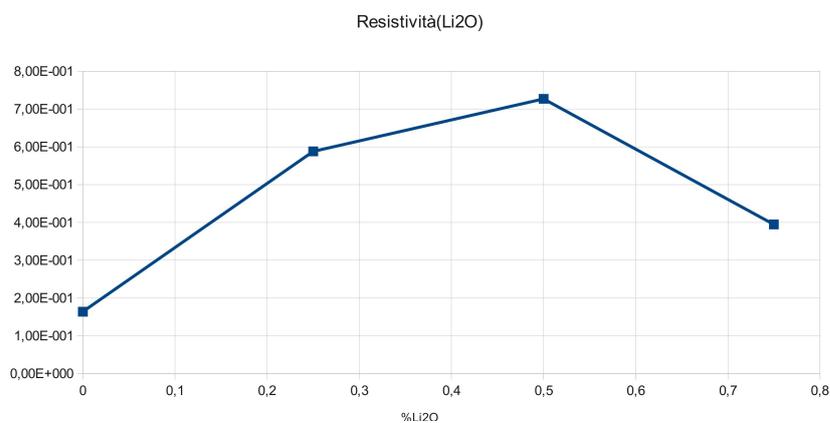


Figura 2.9: Andamento della resistività in funzione della percentuale di ossido di litio — $P_{O_2} = 10^{-2}mbar$

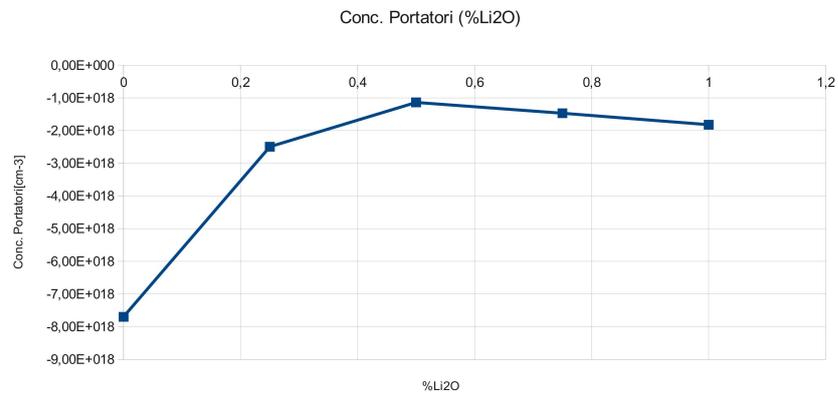


Figura 2.10: Andamento della concentrazione dei portatori in funzione della percentuale di ossido di litio — $P_{O_2} = 10^{-3}mbar$

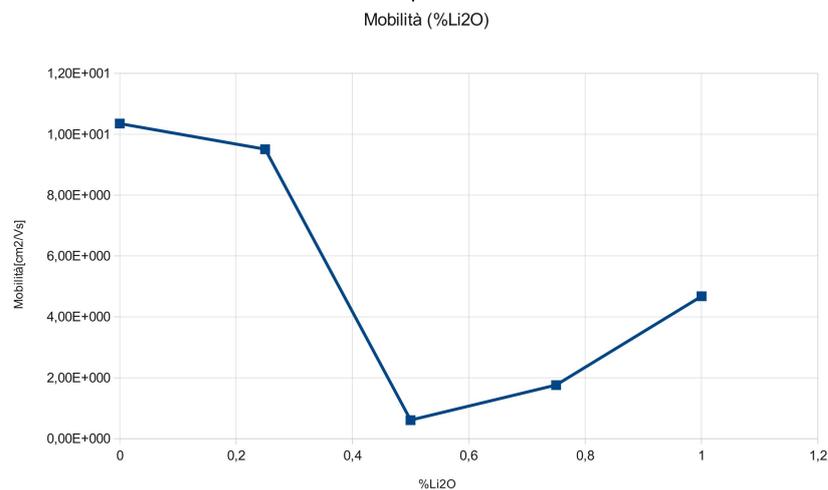


Figura 2.11: Andamento della mobilità in funzione della percentuale di ossido di litio — $P_{O_2} = 10^{-3}mbar$

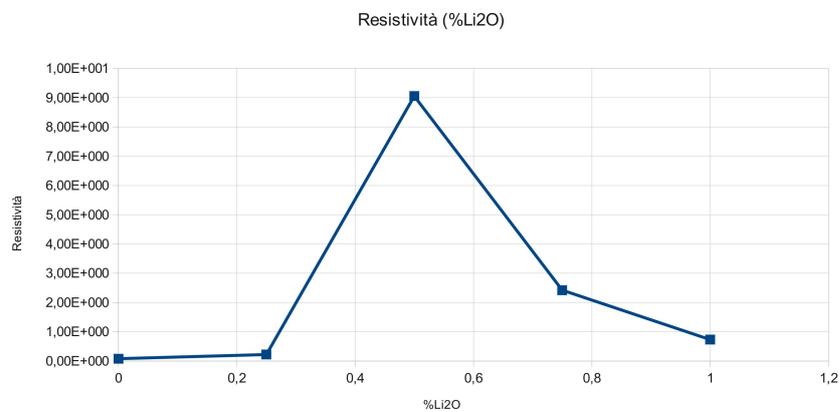


Figura 2.12: Andamento della resistività in funzione della percentuale di ossido di litio — $P_{O_2} = 10^{-3}mbar$

Per riuscire a depositare un film di ossido di litio si è ricorso, così, all'uso di un laser a CO_2 , tramite il quale si è finalmente depositato uno strato di Li_2O sottovuoto ed a temperatura ambiente. Sul campione così realizzato (Z14), si è ulteriormente depositato, a temperatura ambiente con $P_{O_2} = 0,01mbar$, un film di ZnO tramite PLD, e successivamente si è fatto seguire un processo di annealing a $600^\circ C$ in un ambiente di argon con pressione pari a $P_{Ar} = 0,01mbar$. L'annealing è stato eseguito in un ambiente di argon e non di ossigeno al fine di evitare il ripetersi del fenomeno osservato nel corso della sinterizzazione del solo ossido di litio. Ad ogni modo, al termine dell'annealing, si è osservato che il film di ossido di litio sottostante è letteralmente evaporato dal substrato, portando via con sé anche lo strato di ossido di zinco sopra depositato. Si è così condotta un'analisi più approfondita su un nuovo film di solo ossido di litio. Detta analisi ha mostrato che il film di Li_2O , depositato alle condizioni di temperatura e pressione sopra descritte, non ha perfettamente aderito al substrato di quarzo e proprio per questo motivo è evaporato nel corso del successivo annealing.

Si è quindi fatto un ultimo tentativo per riuscire a crescere un film di ZnO effettivamente drogato con Li_2O . Considerato che tramite il laser a CO_2 si riescono a depositare anche le polveri, sono stati realizzati altri target drogati ma non sinterizzati, al fine di evitare possibili diffusioni ed esser quindi certi della presenza del drogante all'interno del target stesso. Pertanto è stato accresciuto il campione Z18, a temperatura ambiente, dentro una camera da vuoto con pressione pari a $P_{vuoto} = 3 \cdot 10^{-5}mbar$. Il campione così accresciuto, spesso circa $150nm$, ha evidenziato un carattere altamente metallico (scuro ed opaco), dovuto allo zinco, segno di una crescita non stechiometrica, imputabile all'assenza di ossigeno all'interno della camera. L'effettivo carattere metallico è stato confermato dalle misure di conducibilità effettuate tramite il solito *effetto Hall*.

Affinchè il campione Z18 riacquistasse l'ossigeno venuto meno in fase di crescita, questo è stato sottoposto ad un processo di annealing in aria per 1h a $400^\circ C$, cambiando totalmente carattere e divenendo un film altamente resistivo, al punto di rendere le misure di conducibilità poco utili. Si è effettuato un secondo annealing della durata di 3h a $600^\circ C$, nel caso in cui fosse necessaria un'energia di attivazione maggiore, ma non si è riuscito a rivelare alcun cambiamento a causa dell'elevata resistività del campione.

Sono stati così realizzati i campioni Z19 e Z20, cresciuti contemporaneamente tramite laser a CO_2 a temperatura ambiente, ma all'interno della camera da vuoto è stato inserito ossigeno con una pressione pari a $P_{O_2} = 0,01mbar$. Inaspettatamente, i campioni così accresciuti sono risultati anch'essi scuri, opachi e con caratteristiche metalliche, riscontrate tramite misure di conducibilità.

Pertanto la presenza di ossigeno, non ha affatto migliorato la stechiometria del film, il che suggerirebbe di aumentare la pressione dello stesso presente in campana. Purtroppo ciò non è possibile per due motivi: il primo è strettamente legato alla pompa da vuoto che garantisce la stabilità della pressione stessa, il secondo è legato al libero cammino medio delle particelle, le quali si ricombinerebbero prima di giungere sul substrato e quindi non si riuscirebbe a depositare nessun film.

Dopo tutte queste prove, non essendo riusciti a crescere un film realmente drogato con litio, e non avendo altri mezzi od altre tecniche da mettere in atto, si è deciso chiudere il ramo di ricerca dedicato a questo elemento, e di concentrare l'attenzione verso un altro possibile candidato drogante di tipo p per l'ossido di zinco: il rame.

Capitolo 3

Il Rame come possibile accettore: risultati sperimentali

Non essendo riusciti a produrre un film di ossido di zinco drogato di tipo p con ossido di litio, si è dedicata la nostra attenzione verso l'ossido rameoso, di colore rosso-bruno ed avente formula chimica Cu_2O . Detto ossido presenta una temperatura di fusione pari a 1235°C , e la diffusività del rame risulta essere inferiore rispetto quella del litio, poichè il rame fa parte del gruppo IB della tavola periodica. Onde evitare di scoprire in una seconda fase se l'ossido di rame può essere depositato tramite PLD, si è subito realizzato un target di solo Cu_2O , seppur non è stato semplice riuscire a trovare un corretto metodo per sinterizzare detto ossido.

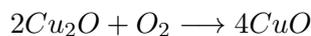
Una volta realizzato il target, si è dimostrato possibile crescere film di CuO (si capirà più avanti il perchè della nascita dell'ossido rameico) tramite PLD. Anche con questo drogante si è provato a mettere in pratica una tecnica di diffusione, affinché gli atomi di rame diffondessero all'interno del film di ZnO . Per riuscire a determinare le proprietà dei film accresciuti si è fatto ancora una volta uso di misure di conducibilità tramite *effetto Hall* e di trasmittività.

A differenza di quanto accaduto con l'ossido di litio, stavolta si è riuscito a crescere film drogati con CuO , pertanto è stato possibile verificare gli effetti dovuti all'introduzione dell'ossido rameico all'interno del reticolo di ossido di zinco.

I risultati ottenuti appaiono compatibili con le considerazioni teoriche messe in mostra nel Capitolo 1, poichè il rame sembra compensare gli effetti dell'involontario drogaggio n che avviene in fase di crescita dello ZnO .

3.1 Realizzazione dei target contenenti rame

Nonostante l'esperienza acquisita dalle precedenti sinterizzazioni con Li_2O , non pochi problemi sono sorti nel corso della realizzazione dei target drogati con ossido di rame. Il primo passo è consistito nel realizzare un target di solo ossido rameoso, tramite *cold pressure* a 25MPa della polvere di $Cu_2O(97\%)$ – *Sigma-Aldrich* e successiva sinterizzazione in aria a 1000°C . Il risultato di questo processo è stato disastroso, in quanto l'ossido rameoso, oltre a cambiare colore da rosso-bruno a nero, è letteralmente fuso sul supporto di quarzo. Il primo fenomeno può essere facilmente spiegato dalla reazione di ossidazione



favorita dall'alta temperatura di lavoro. Il fenomeno di fusione, i cui effetti sono illustrati nelle Figure 3.1 e 3.2, invece non è spiegabile, se non con una taratura errata del forno a



Figura 3.1: Supporto ricoperto di CuO fuso e poi solidificato.

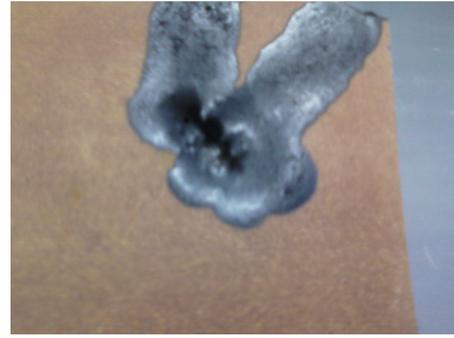


Figura 3.2: Retro del supporto di terracotta perforato.

muffola. Ad ogni modo, questa ipotesi non convince, in quanto è difficilmente concepibile un errore di taratura superiore ai 200°C . Un'altra possibile spiegazione potrebbe consistere nella formazione di un eutettico, formatosi all'interfaccia tra il substrato di quarzo ed il target stesso.

In seguito si è realizzato un nuovo target, il quale è stato soggetto ad un processo di sinterizzazione della durata di 1h ad 800°C . Gli effetti di detta sinterizzazione però, non hanno colmato i fenomeni di cracking dovuti alla *cold pressure*, anzi ne hanno accentuato gli effetti, rendendo il target compatto centralmente, ma friabile ai lati. Avendo preso atto di questo fenomeno, si è cercato di minimizzare gli effetti di cracking dovuti alla *cold pressure*, diminuendo la pressione applicata da 25MPa a 20MPa e facendo seguire una sinterizzazione della durata di 1h a 400°C . Pur avendo cambiato i fattori di temperatura e pressione, non si sono osservati sensibili miglioramenti sui target così realizzati (T13 e T14). In particolare, T14 è risultato il target con la superficie più liscia tra quelli realizzati, il che ha consentito di depositare più film di CuO tramite PLD.

Sono stati inoltre prodotti due target di ZnO drogati con ossido di rame. Il primo, T16, presentava un contenuto di Cu_2O pari al 4% in peso, ed è stato soggetto ad una *cold pressure* pari a 25MPa , e ad una successiva sinterizzazione ad 800°C per 4h. Con la stessa tecnica è stato prodotto anche il secondo target, T17, il cui contenuto di Cu_2O risultava pari all' 1% in peso. I target così prodotti, sono risultati compatti, quindi ottimi per deposizioni tramite PLD.

In Tabella 3.1 sono riportati i target prodotti qualitativamente accettabili.

Tabella 3.1: Target di CuO e $\text{ZnO} : \text{CuO}$ realizzati per sinterizzazione

Target	% CuO
T13	100
T14	100
T17	1,00
T16	4,00

3.2 Ablazione laser PLD dei target contenenti rame

Facendo uso di T14, il primo film di ossido di rame è stato accresciuto su quarzo, sotto vuoto ed a temperatura ambiente, in quanto questa risulta essere la condizione più facile

affinchè si riesca a depositare un film tramite PLD. Le caratteristiche di questa tecnica riguardo i target realizzati sono racchiuse in Tabella 3.2.

Nel corso del processo si è osservata una corposa piuma blu-verde, a dimostrazione del fatto che il CuO assorbisse l'intera lunghezza d'onda emessa dal laser Nd:Yag. Il film di CuO , spesso circa $500nm$, ha evidenziato proprietà elettriche da semi-isolante e sullo stesso è stato accresciuto, a $400^{\circ}C$ in un ambiente di ossigeno con pressione pari a $P_{O_2} = 0,01mbar$, un ulteriore film di ZnO , spesso circa $500nm$. Il campione Z16 così realizzato, immaginando una ipotetica diffusione, è stato sottoposto ad un processo di annealing in aria della durata di 3h a $600^{\circ}C$, riscontrando il prevedibile aumento della resistività del film.

Tabella 3.2: Caratteristiche PLD

Distanza lente – finestra [cm]	18
Distanza target – substrato [cm]	9,5
Frequenza impulsi [Hz]	4
Potenza media laser [mW]	310
Energia per impulso [mJ]	77,5
Densità di energia [J/cm^2]	0,969
Larghezza spot [um]	2000
Rapporto sovrapposizione spot	60
Temperatura [$^{\circ}C$]	400
Substrato	Quarzo

Considerata la difficoltà nel controllo di un normale processo di diffusione, si è deciso di crescere film già drogati, facendo uso dei target T16 e T17. Sono stati così accresciuti i campioni riportati in Tabella 3.3.

Nonostante la presenza di ossido di rame fosse minima, tutti i film cresciuti hanno presentato proprietà elettriche semi-isolanti, indice del fatto che il drogante è stato realmente cresciuto insieme al film di ossido di zinco, cambiando le proprietà di quest'ultimo in modo notevole. Pertanto una prima sostanziale differenza, rispetto al precedente tentativo di drogare con ossido di litio, è stata riscontrata nel fatto che la presenza del drogante nei film è risultata evidente. Inoltre, si è osservato che il carattere del film $ZnO : CuO$ dipende fortemente dalla pressione di ossigeno presente all'interno della camera di crescita. Il campione Z21, infatti, si presentava di colore marrone chiaro simile ad un semplice film di ossido di rame, mentre il campione Z22 mostrava caratteri più vicini ai film di solo ossido di zinco, apparendo di colore blu-violetto.

Il risultato più sorprendente, però, è stato ottenuto dal campione Z25, cresciuto sotto vuoto. In questa condizione i film di ossido di zinco puro, crescono metallici, a causa della rottura dei legami $Zn - O$, che consentono all'ossigeno di dileguarsi prima di raggiungere il substrato. La presenza di CuO ha fatto sì che, anche sotto vuoto, il campione Z25 sia cresciuto semi-isolante, facendo così riflettere sull'eccessiva quantità di drogante presente nel target T16.

A tal motivo, si è deciso di depositare i successivi film (Z24 e Z25), facendo uso del target T17, drogato del solo 1% di CuO . Nonostante fosse diminuita la quantità di drogante presente all'interno del target, i campioni hanno mostrato il solito comportamento da semi-isolante, il che sembra confermare le previsioni teoriche che descrivono il rame come un elemento tale da compensare gli effetti del drogaggio di tipo n, ottenuti involontariamente in fase di crescita dello ZnO .

Tabella 3.3: Film $ZnO : CuO$ cresciuti tramite PLD

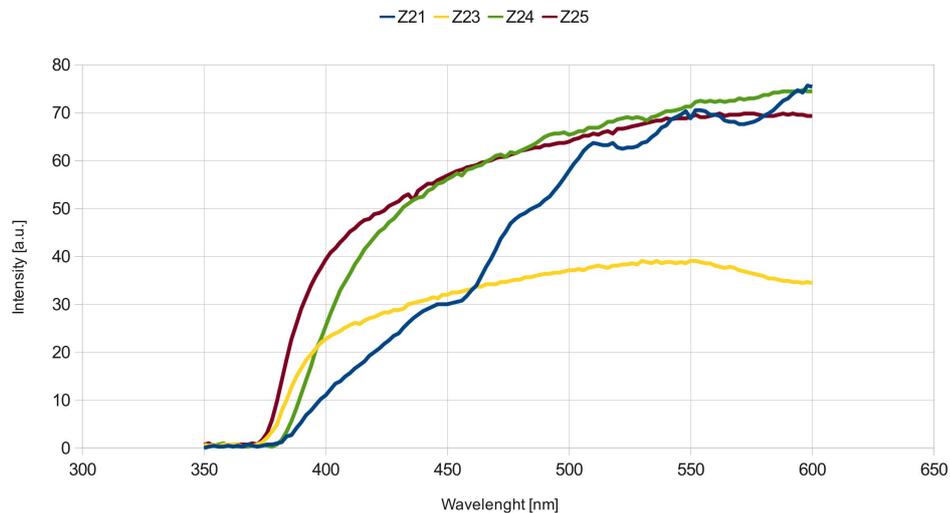
Target di riferimento	$P_{O_2} = 0,01mbar$	$P_{O_2} = 0,001mbar$	Vacuum
T14 (CuO)	—	—	Z16
T17 ($ZnO : 1\%CuO$)	Z24	—	Z25
T16 ($ZnO : 4\%CuO$)	Z21	Z22	Z23

Considerate quindi le differenze tra i film, peraltro visibili ad occhio, sono state effettuate delle misure di trasmittività e tra loro comparate nel grafico riportato in Figura 3.3.

Come si può ben notare, a parità di pressione, quanto maggiore è il contenuto di ossido di rame, tanto maggiore risulta lo spostamento della curva di trasmittività verso destra, cioè verso il range $450 \div 500nm$ che è il campo dove può essere classificato l'ossido di rame, ricordando la piuma blu-verde emessa nel corso della crescita di Z16.

In Figura 3.3 questo ragionamento può essere notato prendendo come riferimento le coppie di campioni Z21–Z24, accresciuti con $P_{O_2} = 0,01mbar$, e Z23–Z25 accresciuti sotto vuoto. La curva del campione Z21, risulta molto più vicino al blu-verde rispetto alla curva Z24 che risulta molto più vicina al blu-violetto, quindi con caratteristiche più simili all'ossido di zinco. Meno evidente, invece, è la differenza tra le curve Z23 e Z25.

A parità di concentrazione del drogante, la pressione d'ossigeno gioca un ruolo fondamentale, in quanto i film accresciuti con $P_{O_2} = 0,01mbar$ assumono caratteristiche più simili all'ossido di rame che all'ossido di zinco, considerata la traslazione delle curve verso destra. Prendendo come riferimento le coppie Z21–Z23 e Z24–Z25, si evince che Z21 e Z23 presentano curve diverse nonostante siano stati accresciuti dallo stesso target. In particolare Z21 presenta caratteristiche più vicine all'ossido di rame, rispetto Z23.

Figura 3.3: Confronto tra le misure di trasmittività dei campioni $ZnO : CuO$

I campioni Z24 e Z25, invece, presentano caratteristiche più vicine all'ossido di zinco, considerata la bassa percentuale di drogante. In particolare Z25, essendo stato accresciuto sotto vuoto, risulta tra tutti i campioni quello meno distante, in termini di caratteristiche spettrali di trasmissione, da un film di ZnO .

Considerata l'elevata resistività presentata da tutti i film drogati con CuO , è stato fatto seguire un processo di annealing al campione Z22 per l'attivazione del drogante. Per

evitare l'ossidazione del campione, il primo annealing è stato eseguito sotto vuoto per 2h a 600°C, senza riscontrare alcun cambiamento riguardo le proprietà elettriche. Un secondo annealing è stato fatto seguire in aria a 675°C per 45', notando soltanto un cambio di colore del film dal bluastro ad un oro opaco. Un ultimo annealing è stato fatto seguire a 1000°C, giusto per ipotizzare un caso peggiore in cui l'energia di attivazione richiesta sia ancor più elevata. Anche in questo caso, però, nulla è cambiato.

I succitati esperimenti mostrano che neanche l'ossido di rame sembra essere efficace per il drogaggio di tipo p del ZnO . Per completare il panorama dei possibili droganti, si è deciso di puntare sul fosforo, considerato l'elemento del gruppo VA più promettente come drogante di tipo p. I risultati sperimentali verranno mostrati nel capitolo successivo.

Capitolo 4

Il Fosforo come possibile accettore: risultati sperimentali

Dopo aver cercato di drogare l'ossido di zinco con elementi del gruppo IA e IB, è stato scelto come possibile drogante di tipo p il fosforo, non solo perchè questo fa parte del gruppo VA e quindi completerebbe questa trattazione sperimentale, ma soprattutto perchè è considerato l'elemento più promettente dalla comunità scientifica.

Si sono così realizzati due target $ZnO : P_2O_5$ utili per la crescita di film su substrati di quarzo tramite PLD. I campioni così ottenuti, hanno mostrato una bassa resistività dopo la fase di crescita, e nonostante siano stati sottoposti ad alcuni processi di annealing, questi non hanno evidenziato drastici aumenti di detta resistività.

Avendo quindi notato degli aspetti positivi, si è deciso di crescere un film su substrato di zaffiro al fine di minimizzare gli stress reticolari.

Le proprietà elettriche dei campioni realizzati sono state analizzate tramite misure di conducibilità, mentre si è fatto uso di misure di trasmittività per quanto concerne le proprietà ottiche.

Nessuno dei film realizzati ha evidenziato le caratteristiche di tipo p volute, ma lo studio con questo tipo di drogante merita di essere approfondito.

4.1 Realizzazione dei target drogati con fosforo

La realizzazione dei target $ZnO : P_2O_5$, ha subito un processo leggermente diverso da quello descritto per ossido di litio ed ossido di rame, in quanto l'anidride fosforica è altamente igroscopica, abbastanza volatile e fonde a 340°C .

A causa delle proprietà appena descritte, non è stato possibile realizzare un target di solo P_2O_5 , in quanto l'elevata l'igroscopicità, a 150°C , ha probabilmente favorito la formazione di acido ortofosforico tramite la reazione :



oppure la formazione di acido metafosforico a seguito della reazione:



Sono stati così realizzati due target $ZnO : P_2O_5$, la cui percentuale di drogante è indicata in Tabella 4.1, facendo uso delle polveri $ZnO(99,999\%)$ -*Sigma-Aldrich* e $P_2O_5(98\%)$ -*Sigma-Aldrich*, sottoposti a *cold pressure* a 25MPa , e quindi ad un processo di sinterizzazione in aria della durata di 6h a 300°C .

Tabella 4.1: Target $ZnO : P_2O_5$ realizzati per sinterizzazione

Target	% P_2O_5
T19	1,00
T18	3,00

I target prodotti si sono rivelati compatti ed ottimi per poter depositare film tramite PLD.

4.2 Ablazione laser PLD dei target drogati con fosforo

Le caratteristiche della tecnica PLD sono riassunte in Tabella 3.2. Oltre a cambiare il valore della pressione di ossigeno in fase di crescita, alcune deposizioni sono state compiute a 600°C. Al fine di limitare il mismatch reticolare tra substrato e film, è stato accresciuto anche un campione su zaffiro. In Tabella 4.2 sono elencati i film $ZnO : P_2O_5$ realizzati e le relative condizioni di crescita.

Tabella 4.2: Elenco film $ZnO : P_2O_5$ cresciuti tramite PLD

Campione	P_{O_2} [mbar]	T [°C]	Substrato	Target
Z26	0,01	400	Quarzo	T18
Z28	0,01	600	Quarzo	T18
Z29	0,001	600	Quarzo	T18
Z30	0,01	400	Zaffiro	T19

Il primo campione prodotto, Z26, ha subito mostrato una bassa resistività, seppur, tramite misure di conducibilità, è stato rivelato un drogaggio di tipo n. Al fine di fornire l'energia di attivazione necessaria al drogante, il film è stato sottoposto ad un primo annealing, della durata di 5' a 600°C in argon. La scelta di effettuare detto annealing in una camera contenente gas inerte è motivata dal fatto che gli atomi di fosforo devono necessariamente sostituire le vacanze di ossigeno, pertanto sarebbe controproducente effettuare detto processo in ossigeno. Ad ogni modo, il film non ha cambiato considerevolmente le proprie caratteristiche, pertanto è stato soggetto ad un secondo annealing della durata di 5' ad 800°C. Questo ha comportato l'aumento non drastico della resistività, una importante riduzione della mobilità, ed una leggera diminuzione della concentrazione dei portatori.

Sono stati anche accresciuti due campioni (Z28 e Z29) a 600°C con pressioni di ossigeno differenti di un'ordine di grandezza, come riportato in Tabella 4.2 ¹.

Così come accresciuto, Z28 ha presentato un valore di resistività maggiore di un ordine di grandezza rispetto Z26, e detto aumento è imputabile alla diversa temperatura di crescita. Anche questo campione ha evidenziato caratteristiche di tipo n, ed è stato sottoposto ad un processo di annealing in Argon per 5' ad 800°C, al fine di fornire l'energia di attivazione al drogante. L'annealing ha prodotto un significativo aumento della resistività, cosa che ha reso insignificanti i valori della concentrazione dei portatori e della mobilità rilevati, a causa della bassa corrente di test usata nel corso della misura di conducibilità.

¹I campioni riportanti la sigla ZYYPAXXX indicano il numero del campione (ZYY) post-annealing(PA) e la temperatura in °C dell'annealing a cui sono stati sottoposti(XXX)

Tabella 4.3: Misure di conducibilità dei campioni $ZnO : P_2O_5$ cresciuti e successivamente sottoposti ad annealing.

Campione	Conc. Portatori [cm^{-3}]	Mobilità [$cm^2/V \cdot s$]	Resistività [$\Omega \cdot cm$]
Z26	$-4,0 \cdot 10^{19}$	7,66	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Z26PA600	$-4,1 \cdot 10^{19}$	4,55	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Z26PA800	$-5,0 \cdot 10^{18}$	1,35	$9,2 \cdot 10^{-1}$
Z28	$-8,5 \cdot 10^{18}$	1,82	$4,0 \cdot 10^{-1}$
Z28PA800	N.A.	N.A.	8,5
Z29	N.A.	N.A.	8,2
Z30	$-2,3 \cdot 10^{19}$	5,80	$4,5 \cdot 10^{-2}$
Z30PA800	$-2,5 \cdot 10^{18}$	6,95	$3,5 \cdot 10^{-1}$

A $600^\circ C$ è stato accresciuto anche Z29, in un ambiente meno ricco di ossigeno, al fine di favorire la sostituzione degli atomi di fosforo con gli atomi d'ossigeno. Le misure di conducibilità, invece, hanno rivelato l'elevata resistività del campione così cresciuto. In questo caso non è stato fatto seguire un annealing ad $800^\circ C$, in quanto questo comporterebbe un ulteriore aumento della resistività, così come osservato con i campioni Z26 e Z28.

Si è quindi fatto uso del target T19, drogato con l'1% in peso di P_2O_5 , per accrescere il campione Z30 nelle condizioni elencate in Tabella 4.2. Si è usato lo zaffiro come substrato al fine di ridurre il mismatch reticolare tra questo ed il film accresciuto. Nonostante ciò, non si è osservato alcun cambiamento rispetto al campione Z26 cresciuto nelle stesse condizioni su quarzo. Il campione è stato successivamente sottoposto ad un annealing ad $800^\circ C$ per 5'. Anche questa volta si è semplicemente osservata una diminuzione della concentrazione dei portatori ed un incremento della resistività, comunque non eccessivo.

In Figura 4.1 vengono riportati i grafici relativi alle misure di trasmissività dei campioni in questione. Prendendo come riferimento le coppie Z26–Z26PA600 e Z28–Z28PA800, si evince come la lunghezza d'onda di taglio dei film sottoposti ad annealing sia minore rispetto quella evidenziata dagli stessi campioni prima di esser stati sottoposti a detto processo. Questo risultato può esser spiegato da un effettivo miglioramento della qualità cristallina dei film, dovuto alla diminuzione dei difetti reticolari, i quali fungono da centri trappola.

Inoltre, la lunghezza d'onda di taglio del campione Z30, risulta essere la più bassa tra tutti i film prodotti, a testimonianza del fatto che lo zaffiro favorisce una crescita migliore limitando gli effetti dei centri trappola. Confrontando le misure di trasmissività del campione Z30 prima e dopo l'annealing, risulta evidente come la qualità cristallina del film sia migliorata. Ciò può essere osservato in Figura 4.2, dove la curva di trasmissività del campione Z30PA800 risulta essere più ripida alla lunghezza d'onda di taglio.

Riassumendo, nessuno dei campioni $ZnO : P_2O_5$ realizzati ha mostrato caratteristiche di tipo p. Nonostante ciò, secondo le considerazioni fatte in questo capitolo, il fosforo presenta degli aspetti positivi che meritano di essere approfonditi. A tal motivo, potrebbero rivelarsi utile l'utilizzo di composti come Zn_3P_2 e $Zn_3(PO_4)_2$.

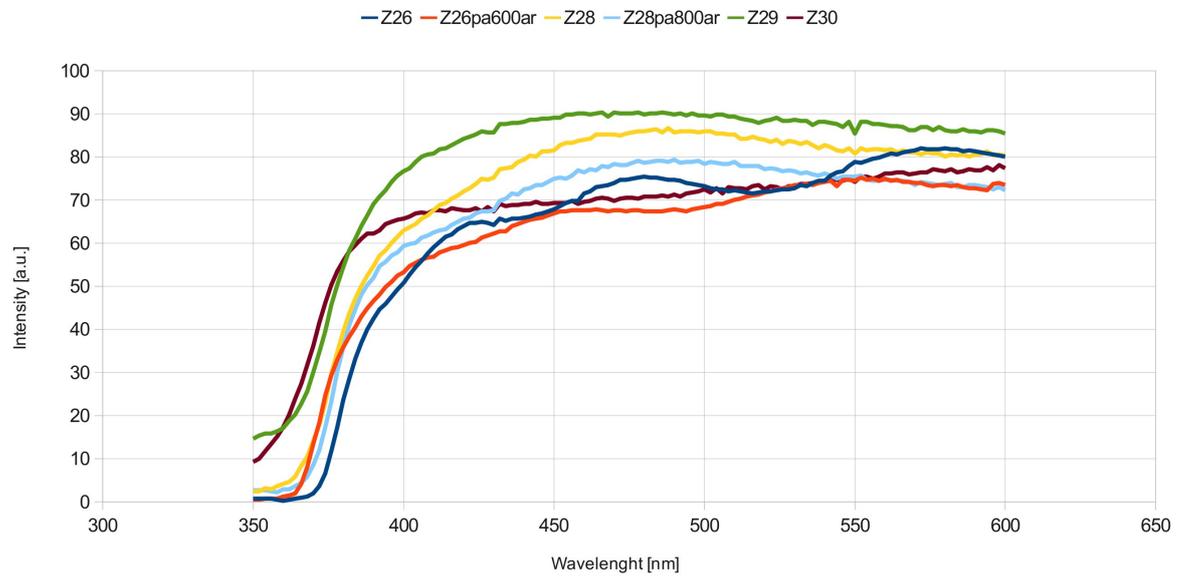
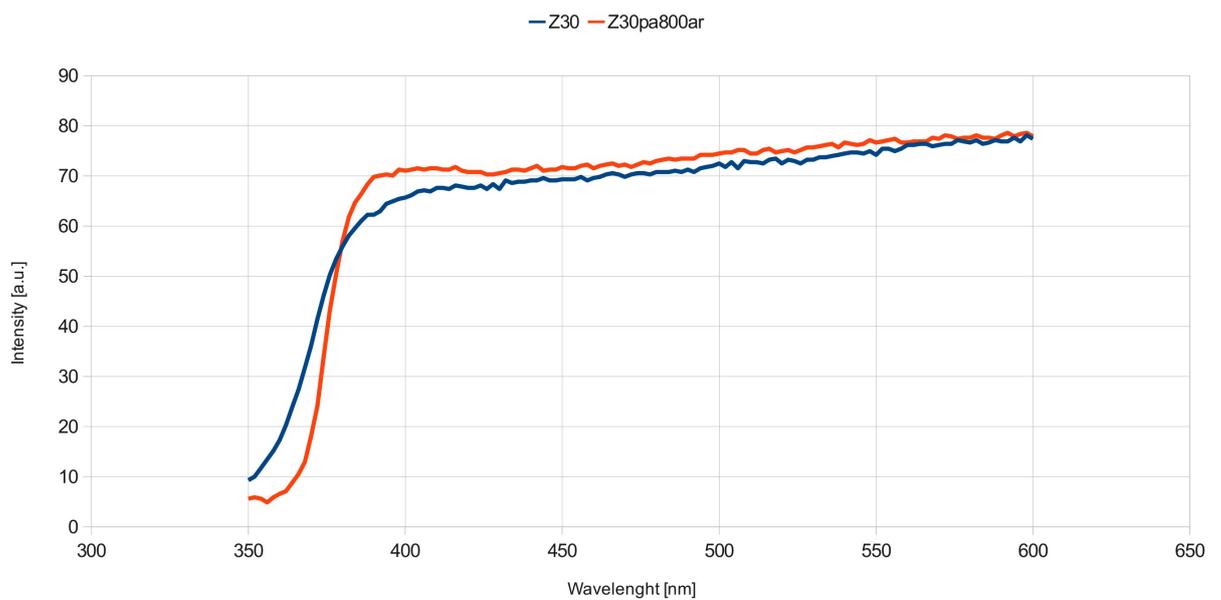
Figura 4.1: Confronto tra le misure di trasmissività di alcuni campioni $ZnO : P_2O_5$ 

Figura 4.2: Confronto tra le misure di trasmissività dei campioni Z30 - Z30PA800

Conclusioni

Al termine di questo lavoro sperimentale non si è riuscito a realizzare un campione di ossido di zinco drogato di tipo p, nonostante si sia fatto uso di più elementi droganti.

In prima fase si è cercato di realizzare dei target $ZnO : Li_2O$ al fine di depositare più campioni tramite PLD, ma a causa dell'elevata diffusività, il litio è diffuso fuori dal target durante il processo di sinterizzazione. Inoltre, non è stato possibile accrescere un film di solo ossido di litio tramite PLD. A tal motivo, i film accresciuti da detti target presentavano un contenuto di litio prossimo allo zero. Quindi si è cercato di realizzare un film di Li_2O servendosi di un laser a CO_2 , ma questa tecnica non ha avuto successo. Come ultimo tentativo è stato depositato un film $ZnO : Li_2O$ tramite laser a CO_2 partendo da un target drogato ma non sinterizzato. I campioni così accresciuti hanno presentato caratteristiche metalliche, e sono divenuti semi-isolanti al seguito di un annealing in aria. Considerata l'impossibilità di accrescere film al cui interno fosse presente litio, la ricerca su questo tipo di drogante è stata interrotta.

Scartata l'opzione litio, sono stati realizzati alcuni target $ZnO : CuO$ e alcuni di solo CuO . Da quest'ultimo, tramite PLD, è stato accresciuto un film su quarzo e sullo stesso è stato depositato un ulteriore film di ZnO , facendo seguire un annealing in aria al fine di diffondere gli atomi di rame all'interno dello ZnO . Anche in questo caso il campione è divenuto semi-isolante, e questa tecnica è stata presto abbandonata considerata la bassa diffusività del rame e l'incontrollabilità del processo descritto. Sono stati così accresciuti, su quarzo, alcuni campioni usando i target $ZnO : CuO$ prodotti. Detti campioni hanno tutti presentato caratteristiche da semi-isolanti. A tal motivo la ricerca sul rame è stata abbandonata.

Per ultimo, sono stati realizzati dei target $ZnO : P_2O_5$, e tramite PLD sono stati accresciuti dei film prima su quarzo e poi su zaffiro. Detti film hanno mostrato una bassa resistività anche dopo esser stati soggetti ad annealing in argon. Purtroppo, tutti i campioni realizzati hanno presentato caratteristiche di tipo n, nonostante lo zaffiro diminuisca i difetti reticolari dovuti al mismatch substrato-film, e garantisce una crescita cristallina migliore, come evidenziato da misure di trasmittività.

Considerati gli aspetti positivi mostrati dai campioni di ossido di zinco drogati con fosforo, si rende necessario approfondire lo studio su questo tipo di drogante.

Bibliografia

- [1] H. Morkoç V. Avrutin, D. Silversmith. *Proceedings of the IEEE*, 98:1269, 2010.
- [2] N. Oleynik J. Bläsing A. Diez e A. Krost A. Krtschil, A. Dadgar. *Applied Physics Letters*, 87:262105, 2005.
- [3] S. B. Zhang e Su-Huai Wei C. H. Park. *Physical Review B*, 66:073202, 2002.
- [4] C. W. Bunn. *Proceedings of the Physical Society*, 47:835, 1935.
- [5] E. Mollwo. *Zeitschrift fur Angewandte Physik*, 6:257, 1954.
- [6] S. P. S. Porto e B. Tell T. C. Damen. *Physical Review*, 142:570, 1966.
- [7] C. A. Mead. *Physical Letters*, 18:218, 1965.
- [8] I. T. Drapak. *Semiconductors*, 2:624, 1968.
- [9] M. Yamanishi e M. Kawamura T. Minami, M. Tanigava. *Japanese Journal of Applied Physics*, 13:1475, 1974.
- [10] N. D. Kicherman e P. G. Pas'ko A. E. Tsurkan. *Semiconductors*, 6:1183, 1975.
- [11] L. J. Brillson. *Science & Technology*, 15:1378, 1978.
- [12] K. Ip Y. W. Heo T. Steiner S. J. Pearton, D. P. Norton. *Progress in Materials Science*, 50:293, 2005.
- [13] W. L. Warren D. R. Tallant J. A. Voight K. Vanheusden, C. H. Seager. *Applied Physics Letters*, 68:403, 1996.
- [14] J. W. Hensky e J. R. Sizelove D. C. Look. *Physical Review Letters*, 82:2552, 1999.
- [15] D. Morgan C. G. Van de Walle A. F. Kohan, G. Ceder. *Physical Review B*, 61:15019, 2000.
- [16] C. G. Van de Walle. *Physica B*, 308-310:899–903, 2001.
- [17] Hadis Morkoç e Ümit Özgür. *Zinc Oxide*. Wiley - VCH, 2009.
- [18] P. J. C. King J. S. Lord J. M. Gil H. V. Alberto R. C. Vilao J. Piroto Duarte N. Ayres de Campos A. Weidinger R. L. Lichti e S. J. C. Irvine S. F. J. Cox E. A. Davis, S. P. Cottrell. *Physical Review Letters*, 86:2601, 2001.
- [19] D. C. Look D. C. Reynolds C. W. Litton N. Y. Garces N. C. Giles L. E. Halliburton S. Niki e L. S. Brillson Y. M. Strzhemechny, H. L. Mosbacker. *Applied Physics Letters*, 84:2545, 2004.

- [20] K. Olson e C. A. Wolden T. M. Barnes. *Applied Physics Letters*, 86:112112, 2005.
- [21] d. M. Hofmann W. Kriegseis D. Forster F. Bertram J. Christen A. Hoffmann M. Ströburg M. Dworzak U. Haboeck e A. V. Rodina B. K. Meyer, H. Alves. *Physica Status Solidi B*, 241:231, 2004.
- [22] A. Diez F. Bertram J. Blasing J. Christen e A. Krost A. Dadgar, A. Krtschil. 3th international conference on materials for advanced technologies. 2005.
- [23] F. Bertram S. Giemsch T. Hempel P. Veit A. Diez N. Oleynik R. Clos J. Christen e A. Krost A. Dadgar, A. Krtschil. *Superlattices and Microstructures*, 38:245–255, 2005.
- [24] J. J. Lander. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15:324, 1960.
- [25] A. Zeuner B. K. Meyer, J. Sann. *Superlattices and Microstructures*, 38:344, 2005.
- [26] M. M. Al-Jassim e Su-Huai Wei Yanfa Yan. *Applied Physics Letters*, 89:181912, 2006.
- [27] J. H. Kim S. H. Lim H.W. Chang e S. Y. Lee H. K. Kang, B. D. Anh. *Applied Physics Letters*, 88:202108, 2006.
- [28] R. Chen e Z. Fu L. Duan, W. Gao. *Solid State Communications*, 145:479, 2008.
- [29] T. Yang Y. Xu B. Y. Zhang W. W. Liu e D. Z. Shen H. L. Pan, B. Yao. *Applied Physics Letters*, 97:142101, 2010.
- [30] J. D. Dow A. Kobayashi, O. F. Sankey. *Physical Review B*, 28:946, 1982.
- [31] Y. Kikucji K. Yano M. Kasuga e A. Shimizu K. Minegishi, Y. Koiwai. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36:L1453, 1997.
- [32] C. W. Litton R. L. Jones D. B. Eason e G. Cantwell D. C. Look, D. C. Reynolds. *Applied Physics Letters*, 81:1830, 2002.
- [33] H. H. Chen Y. Z. Zhang L. Wang B. H. Zhao e J. Y. Huang Z. Z. Ye, J. G. Lu. *Journal Crystal Growth*, 253:258–264, 1997.
- [34] S. Y. Cheng e H. Y. Lee C. C. Lin, S. Y. Chen. *Applied Physics Letter*, 84:5040–5042, 2004.
- [35] A. Janotti e C. G. Van de Walle J. L. Lyons. *Applied Physics Letters*, 95:252105, 2009.
- [36] M. Zafar Iqbal e D. McCluskey M. C. Tarun. *AIP Advances*, 1:022105, 2011.
- [37] Y. Hatanaka e D. C. Look T. Aoki. *Applied Physics Letters*, 76:3257, 2000.
- [38] D. K. Hwang J. H. Lim e S. J. Park K. K. Kim, H. S. Kim. *Applied Physics Letters*, 83:63, 2003.
- [39] K. Ip S. J. Pearton e D. P. Norton Y. W. Heo, S. J. Park. *Applied Physics Letters*, 83:1128, 2003.
- [40] S. J. Pearton e D. P. Norton Y. W. Heo. *Applied Physics Letters*, 84:3474, 2004.
- [41] L. Chernyak K. P. Ip e Y. W. Heo O. Lopatiuk, W. Burdett. *Applied Physics Letters*, 86:012105, 2005.

-
- [42] B. Lee e S. S. Kim V. Vaithianathan.
- [43] W. Xu B. Zhao L. Zhu e J. Lv F. Chen, Z. Ye. *Journal of Crystal Growth*, 281:458, 2005.
- [44] A. Mandal e S.Chakrabarti. *Proc. of SPIE*, 7603:76031, 2010.
- [45] H. S. Kang S. S. Pang e J. S. Kang S. Y. Lee, E. S. Shim. *Thin solid film*, 473:31, 2004.
- [46] D. C. Look e B. Claffin. *Physica Status Solidi B*, 241:624, 2004.
- [47] M. Miao A. Janotti e C. G. Van de Walle S. Limpijumnong, L. Gordon. *Applied Physics Letters*, 97:072112, 2010.
- [48] D. C. Look J. M. Wrobel H. M. Yeong e H. M. White Y. R. Ryu, S. Zhu.
- [49] B. T. Lee e S. S. Kim V. Vaithianathan. *Applied Physics Letters*, 86:062101, 2004.
- [50] R. H. Burgener J. R. Sizelove D. C. Look, G. M. Renlund. *Applied Physics Letters*, 85:5260, 2004.
- [51] L. J. Mandalapu D. T. Zhao e J. L. Liu F. X. Xiu, Z. Yang. *Applied Physics Letters*, 87:152101, 2002.
- [52] Z. Yin F. Yang C. Peng P. Wang, N. Chen. *Journal of Crystal Growth*, 290:56–60, 2005.
- [53] S. H. Wei e C. H. Park S. Limpijumnong, S. B. Zhang. *Physical Review Letters*, 92:155504, 2004.
- [54] J. Kang e J. J. Chang W. J. Lee. *Physical Review B*, 73:024117, 2006.
- [55] C. G. Van de Walle A. Janotti. *Physical Review B*, 76:165202, 2007.
- [56] T. Yamamoto e H. Katayama-Yoshida. *Japanese Journal of Applied Physics*, 73:024117, 2006.