



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO  
FACOLTÀ DI INGEGNERIA  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA ELETTRICA ELETTRONICA E DELLE TLC

---

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA ELETTRONICA

## **Progettazione e realizzazione di un dispositivo elettro-ottico in ossido di zinco**

Tesi di Laurea di:  
**Alberto Sposito**

Relatori:  
**Prof. Claudio Cali**

**Dott. Ing. Alessandro Busacca**

---

ANNO ACCADEMICO 2008-2009

# Università degli Studi di Palermo

Facoltà di Ingegneria – Dipartimento di Ing. Elettrica Elettronica e delle TLC

Corso di Laurea in Ing. Elettronica - A. A. 2008-2009

## Progettazione e realizzazione di un dispositivo elettro-ottico in ossido di zinco

Tesi di laurea di ALBERTO SPOSITO

<b>RELATORI</b>	<i>Prof. CLAUDIO CALÌ</i> <i>Dott. Ing. ALESSANDRO BUSACCA</i>
-----------------	---

### SOMMARIO

Il presente lavoro di tesi è stato svolto principalmente presso il Laboratorio Laser del DIEET (Dipartimento di Ingegneria Elettrica, Elettronica e delle Telecomunicazioni) ed in parte presso il CRES (Centro per la Ricerca Elettronica in Sicilia).

L'ossido di zinco (ZnO) è un materiale dielettrico, a basso costo, abbondante, non tossico, che recentemente ha attratto una rinnovata attenzione nel campo dell'ottica e della fotonica per le sue proprietà e per le applicazioni in vari settori. Tra le proprietà dello ZnO suscita particolare interesse l'effetto elettro-ottico, che può essere sfruttato per realizzare modulatori ottici. Questa proprietà e la possibilità di realizzare elettrodi in ZnO trasparenti nel visibile rendono questo materiale molto interessante per diverse applicazioni nelle comunicazioni ottiche.

I recenti miglioramenti nelle tecniche di deposizione dello ZnO e nel controllo della qualità cristallina e delle proprietà dei film sottili di ossido di zinco hanno suscitato maggiore interesse verso questo materiale. In particolare, la deposizione di ZnO per PLD (*Pulsed Laser Deposition*) permette di ottenere film sottili di qualità elevata e controllabile mediante le condizioni di deposizione; ma pochi sono i lavori di ricerca effettuati sulla misura dell'effetto elettro-ottico nell'ossido di zinco depositato per PLD. Questo lavoro di tesi s'inserisce in questo filone di ricerca, nel tentativo di realizzare un dispositivo elettro-ottico in ossido di zinco. Per questo è stato realizzato un dispositivo, un risonatore Fabry-Pérot in riflessione, per valutare l'effetto elettro-ottico nello ZnO e misurare i coefficienti elettro-ottici del film di ossido di zinco. Inoltre il dispositivo progettato può essere usato come base di partenza per un dispositivo più complesso.

Nel **capitolo 1** vengono descritte le proprietà fondamentali dell'ossido di zinco e le principali applicazioni di questo materiale. Nel **capitolo 2** viene esposta la teoria delle strutture multi-layer e del risonatore ottico di Fabry-Pérot. Nel **capitolo 3** si spiega come è stato progettato il Fabry-Pérot in riflessione, relativamente all'ottimizzazione della curva di riflettività, agendo sugli spessori del film di ZnO e dell'elettrodo metallico superiore. La prima parte del **capitolo 4** è dedicata alla descrizione delle fasi di realizzazione del dispositivo, la seconda parte alla spiegazione delle problematiche incontrate ed alla descrizione dei possibili set-up di misura su banco ottico per la caratterizzazione del dispositivo dal punto di vista elettro-ottico.

## *Ringraziamenti*

*Per ovvi motivi non posso che mettere i componenti della mia famiglia in cima alla lista delle persone da ringraziare.*

*Un grazie particolare al Ch.mo Prof. Claudio Calì ed al Dott. Ing. Alessandro Busacca per avermi dato la possibilità di sviluppare questa interessante Tesi.*

*Fondamentale è stato l'aiuto offertomi dai Dott. Ing. Mauro Mosca e Roberto Macaluso, che mi hanno aiutato nello svolgimento delle parti sperimentali della Tesi presso il Laboratorio di Tecnologie Laser del DIEET; altrettanto importante è stato l'aiuto dei Dott. Ing. Luciano Curcio e Salvatore Stivala nella conduzione di alcuni esperimenti svolti presso il Laboratorio di Optoelettronica del CRES. Si ringrazia anche il Dott. Ing. Alfonso Cino per le analisi al SEM. Ringrazio il Dott. Matteo Cerchi per il suo prezioso e generoso aiuto nell'impostare il codice MatLab per le simulazioni delle strutture multi-layer.*

*Infine, non posso non ringraziare i miei colleghi, per la loro compagnia ed il loro supporto in questi cinque anni di carriera universitaria.*

# INDICE

INTRODUZIONE.....	1
<b>CAPITOLO 1</b>	
<b>PROPRIETÀ DELL'OSSIDO DI ZINCO, TECNICHE DI CRESCITA ED APPLICAZIONI .....</b>	<b>2</b>
<b>1.1 STRUTTURA CRISTALLINA .....</b>	<b>2</b>
<b>1.2 PROPRIETÀ MECCANICHE.....</b>	<b>4</b>
<b>1.3 PROPRIETÀ TERMICHE.....</b>	<b>5</b>
<b>1.4 PROPRIETÀ ELETTRICHE .....</b>	<b>5</b>
<b>1.5 PROPRIETÀ OTTICHE .....</b>	<b>7</b>
<b>1.6 TECNICHE DI CRESCITA .....</b>	<b>8</b>
1.6.1 Crescita massiva.....	9
1.6.2 Substrati.....	11
1.6.3 RF magnetron sputtering.....	12
1.6.4 M.B.E. (Molecular Beam Epitaxy) .....	14
1.6.5 P.L.D. (Pulse Laser Deposition) .....	15
1.6.6 C.V.D. (Chemical Vapour Deposition).....	19
<b>1.7 APPLICAZIONI.....</b>	<b>21</b>
<b>CAPITOLO 2</b>	
<b>TEORIA DELLE STRUTTURE MULTI-LAYER E RISONATORE OTTICO FABRY-PÉROT .....</b>	<b>22</b>
<b>2.1 TEORIA DELLE STRUTTURE MULTI-LAYER .....</b>	<b>22</b>
2.1.1 Legge di Snell ed equazioni di Fresnel .....	22
2.1.2 Riflessione e rifrazione in un film metallico.....	26
2.1.3 Film sottile tra due mezzi.....	27
2.1.4 Strutture multi-layer .....	29
<b>2.2 RISONATORE FABRY-PÉROT .....</b>	<b>31</b>
2.3 CONCLUSIONE .....	34
<b>CAPITOLO 3</b>	
<b>PROGETTAZIONE DEL FABRY-PÉROT .....</b>	<b>35</b>
<b>3.1 INTRODUZIONE .....</b>	<b>35</b>
<b>3.2 PROGETTAZIONE DEL DISPOSITIVO CON ELETTRODO INFERIORE IN ORO.....</b>	<b>36</b>
3.2.1 Ottimizzazione dello spessore del film metallico superiore .....	37
3.2.2 Ottimizzazione dello spessore del film di ossido di zinco .....	44
<b>3.3 PROGETTAZIONE DEL DISPOSITIVO CON ELETTRODO INFERIORE IN PLATINO... 48</b>	
3.3.1 Ottimizzazione dello spessore del film metallico superiore .....	50

3.3.2 Ottimizzazione dello spessore del film di ossido di zinco .....	57
3.4 CONCLUSIONE .....	61
 <b>CAPITOLO 4</b>	
<b>REALIZZAZIONE DEL FABRY-PÉROT .....</b>	<b>62</b>
<b>4.1 INTRODUZIONE .....</b>	<b>62</b>
<b>4.2 REALIZZAZIONE DEL DISPOSITIVO.....</b>	<b>62</b>
4.2.1 Deposizione dei film metallici per evaporazione termica .....	64
4.2.2 Deposizione del film di ossido di zinco per PLD .....	69
<b>4.3 PROBLEMATICHE .....</b>	<b>74</b>
<b>4.4 SISTEMI DI MISURA DELL'EFFETTO ELETTRICO.....</b>	<b>82</b>
 <b>CONCLUSIONI .....</b>	
	<b>87</b>
 <b>APPENDICE</b>	
CODICE MATLAB PER LE SIMULAZIONI DI STRUTTURE MULTI-LAYER.....	89
 <b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....</b>	<b>91</b>

# INTRODUZIONE

L'argomento della presente Tesi è la progettazione e realizzazione di un dispositivo elettro-ottico in ossido di zinco depositato per *Pulse Laser Deposition* su vetro.

L'ossido di zinco è un composto chimico inorganico, con formula ZnO, che a temperatura ambiente si presenta come un solido bianco inodore. E' un semiconduttore a banda diretta con *energy gap* molto ampia:  $E_G = 3,37$  eV. Questa caratteristica lo rende un buon candidato per la realizzazione di dispositivi opto-elettronici, quali LED (*Light Emitting Diode*) e laser a semiconduttore nel blu e nell'UV (ultravioletto), che hanno importanti applicazioni nei sistemi di memorizzazione dati ad alta capacità, nell'illuminazione a stato solido (in cui la luce bianca è ottenuta dalla conversione mediante fosfori di luce blu o UV emessa da LED), nel campo delle comunicazioni protette e nel campo bio-medico. La trasparenza alla luce visibile permette di sviluppare elettronica trasparente, dispositivi opto-elettronici nell'UV e sensori integrati [1]. Le proprietà piezoelettriche ed elettro-ottiche permettono di realizzare trasduttori, filtri SAW (*Surface Acoustic Wave* – filtri ad onde acustiche superficiali) e modulatori ottici di ampiezza o di fase.

Le prime ricerche sulle proprietà dello ZnO risalgono a molte decine di anni fa, ma i recenti miglioramenti nella crescita di ZnO di alta qualità, sia in forma massiva sia come film sottile, hanno rinnovato l'interesse in questo materiale.

È importante che i film di ZnO usati nelle applicazioni acusto-ottiche ed elettro-ottiche siano policristallini, con orientazione prevalente *c-axis*, cioè in direzione (001) normale al substrato. Tra le varie tecniche di deposizione dello ZnO, quella per PLD ha diversi vantaggi: è semplice ed economica; permette di ottenere film sottili di alta qualità; la cristallizzazione dei film avviene già a basse temperature, poiché le particelle del materiale ablaso dal laser sono ad alta energia; è un processo molto pulito ed il consumo del materiale del *target* è ridotto [2, 3].

Nel corso della tesi saranno illustrate le proprietà dello ZnO e le sue applicazioni; saranno poi forniti i fondamenti teorici sulle strutture multi-layer e sul risonatore ottico di Fabry-Pérot; quindi saranno descritte le fasi di progettazione e di realizzazione del Fabry-Pérot e infine saranno analizzati i risultati ottenuti e discusse le problematiche incontrate.

# CAPITOLO 1

## PROPRIETÀ DELL'OSSIDO DI ZINCO, TECNICHE DI CRESCITA ED APPLICAZIONI

Per comprendere meglio il contenuto dei capitoli successivi, si riportano brevemente le proprietà dell'ossido di zinco (ZnO), con cenni alle principali tecniche di crescita ed alle applicazioni in cui trova uso questo materiale.

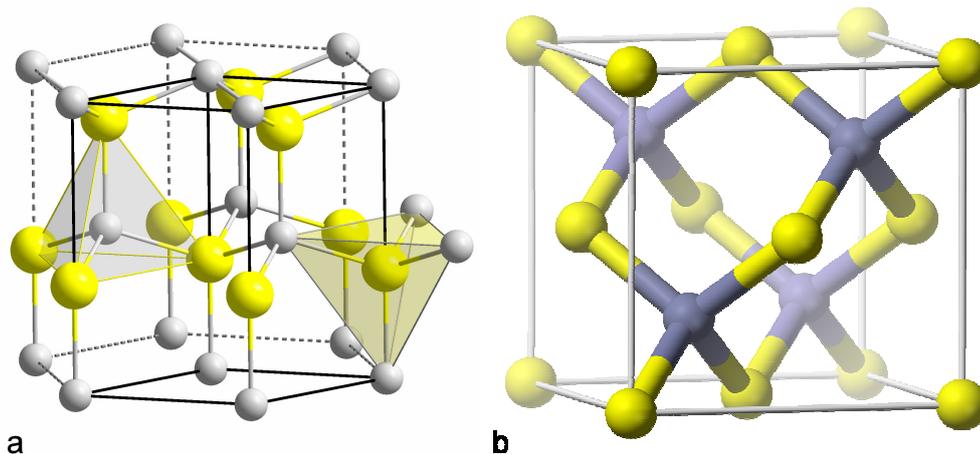
### 1.1 Struttura cristallina [4, 5]

La maggior parte dei semiconduttori composti binari II-VI cristallizzano o con struttura cubica a zincoblenda o con struttura esagonale a wurtzite (Wz), in cui ogni anione è circondato da quattro cationi agli angoli di un tetraedro e viceversa. Questa coordinazione tetraedrica è tipica della natura del legame covalente  $sp^3$ , ma questi materiali hanno anche un sostanziale carattere ionico, che tende a far aumentare l'*energy gap* (o *band gap*) oltre il valore che ci si aspetterebbe dal legame covalente.

Lo ZnO è un semiconduttore composto II-VI, la cui ionicità risiede al confine tra i semiconduttori covalenti e quelli ionici. Le strutture cristalline condivise dallo ZnO sono wurtzite (B4), zincoblenda (B3) e sale di roccia (B1). B1, B3 e B4 indicano le tre fasi secondo la classificazione *Strukturbericht* delle strutture cristalline poli-atomiche (B indica i composti binari del tipo AB). In condizioni ambientali, la fase termodinamicamente stabile è quella con simmetria a wurtzite, visibile in **Figura 1.a**. La struttura a zincoblenda, visibile in **Figura 1.b**, può essere stabilizzata solo per crescita su substrati con struttura cubica. La struttura a sale di roccia può essere ottenuta solo a pressioni relativamente alte (~10 GPa).

La struttura a wurtzite è parte del sistema cristallino esagonale e consiste in zinco (Zn) coordinato tetraedricamente e atomi di ossigeno (O) che si trovano in un pattern ABABAB. I parametri di cella o costanti reticolari di una struttura ideale a wurtzite sono:  $a = b = 3,81 \text{ \AA}$  e  $c = 6,23 \text{ \AA}$ .

Il parametro di cella del piano di base (la lunghezza dello spigolo della base esagonale in **Figura 1.a**) è universalmente indicato con  $a$ ; il parametro di cella perpendicolare alla base esagonale (altezza della cella unitaria) con  $c$ .



**Figura 1:** **a.** Struttura cristallina a wurtzite; **b.** Struttura cristallina a zincoblenda

Ogni sottoreticolo include 4 atomi per cella unitaria, che sono coordinati agli spigoli di un tetraedro, e ogni atomo di un tipo (gruppo II) è circondato da 4 atomi dell'altro tipo (gruppo VI) e viceversa. Questa disposizione degli atomi determina 12 modi fononici, importanti per comprendere le proprietà termiche, elettriche ed ottiche del cristallo:

- uno longitudinale-acustico (LA);
- due trasverso-acustici (TA);
- tre longitudinali-ottici (LO);
- sei trasverso-ottici (TO).

I vettori cristallografici della wurtzite sono:

$$\vec{a} = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$$

$$\vec{b} = a\left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$$

$$\vec{c} = a\left(0, 0, \frac{c}{a}\right)$$

Nel cristallo reale dello ZnO, la struttura a wurtzite devia da quella ideale, a causa di una variazione nel rapporto  $c/a$ , che sperimentalmente risulta più piccolo di quello ideale.

Le strutture a wurtzite ed a zincoblenda non presentano un piano d'inversione perpendicolare all'asse  $c$ ; questa particolarità ed altre proprietà di simmetria reticolare determinano la piezoelettricità nello ZnO a wurtzite ed a zincoblenda e la piroelettricità

nello ZnO a wurtzite. La forte piezoelettricità nello ZnO è dovuto al carattere fortemente ionico dei legami chimici.

A causa dei legami polari Zn-O, i piani di zinco e di ossigeno sono elettricamente carichi (rispettivamente con carica positiva e negativa). Per mantenere la neutralità elettrica, questi piani si ricostruiscono a livello atomico in molti materiali, ma non nello ZnO, le cui superfici sono lisce a livello atomico e stabili: questa anomalia dello ZnO non è stata ancora spiegata.

Poiché il massimo della banda di valenza è allineato con il minimo della banda di conduzione nel punto  $\Gamma$  ( $k=0$ ), lo ZnO è un semiconduttore a banda diretta, avente *band gap*  $E_G = 3,37$  eV a temperatura ambiente. Da questa caratteristica derivano le importanti proprietà elettriche ed ottiche dello ZnO.

La seguente tabella riassume le proprietà principali dello ZnO.

<i>Energy gap</i> $E_G$ [eV] (a $T = 300$ K):	3,37
Costante reticolare $a$ [Å]:	3,2495
Costante reticolare $c$ [Å]:	5,2069
Rapporto $a/c$ :	1,602
Struttura cristallina stabile (a $T = 300$ K):	wurtzite
Densità [ $\text{kg/m}^3$ ]:	5606

**Tabella 1:** Proprietà chiave dello ZnO [1]

## 1.2 Proprietà meccaniche [5]

Lo ZnO è un materiale relativamente morbido, con durezza pari a circa 4,5 sulla scala di Mohs (il diamante, il materiale più duro in natura, ha durezza 10). Le sue costanti elastiche sono più piccole di quelle dei più importanti semiconduttori III-V, come il nitruro di gallio (GaN).

Tra i semiconduttori con legami tetragonali, lo ZnO ha il tensore piezoelettrico più alto o comunque comparabile con quello del nitruro di gallio e del nitruro di alluminio (AlN). Questa proprietà lo rende un materiale importante dal punto di vista tecnologico per le molte applicazioni piezoelettriche, che richiedono un elevato accoppiamento elettromeccanico [6].

### 1.3 Proprietà termiche [5]

L'elevata capacità termica o l'alta conducibilità termica (dipendenti dal processo di fabbricazione), il basso coefficiente di espansione termica e l'elevata temperatura di fusione ( $T_{\text{fus}} \approx 1975 \text{ °C}$ ) dello ZnO sono ottime caratteristiche per le ceramiche [7].

I coefficienti di espansione termica per lo ZnO sono:  $\alpha_a = 4,31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  e  $\alpha_c = 2,49 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  a  $T = 300 \text{ K}$  [8].

La conducibilità termica  $\kappa [\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$  di un semiconduttore è importante nei dispositivi ad alta potenza o ad alta temperatura, dipende dai gradi di libertà vibrazionale, rotazionale ed elettronica ed è limitata principalmente dallo *scattering* fonone-fonone nel cristallo puro. Lo ZnO, come molti altri semiconduttori, contiene un gran numero di difetti, che hanno un effetto significativo sulla conducibilità termica. In letteratura si trovano diversi valori per la conducibilità termica, che cadono nel range  $(0,6 - 1) \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [9].

Il calore specifico di un materiale è influenzato dalle vibrazioni del reticolo, dai portatori liberi e dai difetti nei materiali. Nei cristalli di alta qualità e purezza, il calore specifico è principalmente influenzato dalle vibrazioni reticolari. Per lo ZnO il riferimento [10] dà come valore del calore specifico:  $C_p = 40,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

### 1.4 Proprietà elettriche [1, 4, 5]

Lo ZnO ha un'elevata *energy gap* ( $E_G = 3,37 \text{ eV @ } T = 300 \text{ K}$ ), che comporta un'elevata rigidità dielettrica ( $\sim 10^6 \text{ V/cm}$ ), buona capacità di sostenere forti campi elettrici, basso rumore elettronico e capacità di lavorare ad alte potenze e ad alte temperature. L'*energy gap* dello ZnO può essere variato nel campo  $(3 - 4) \text{ eV}$ , realizzando leghe con ossido di magnesio (MgO) o con ossido di cadmio (CdO) [9].

Lo ZnO è di tipo *n*, anche in assenza di drogaggio. Alcuni sostengono che questo fenomeno è dovuto alla non-stechiometria, principalmente vacanze di ossigeno e difetti interstiziali di zinco [11]. Altri hanno proposto, sulla base di calcoli teorici, che la causa del fenomeno è dovuta ad impurità sostituzionali di idrogeno non intenzionali [12]. Si può ottenere un drogaggio controllato di tipo *n*, sostituendo atomi di zinco (Zn) con

elementi del III gruppo, come alluminio (Al), gallio (Ga), indio (In), oppure sostituendo atomi di ossigeno (O) con elementi del VII gruppo, come cloro (Cl) e iodio (I).

Il drogaggio di tipo *p* è ancora difficile da ottenere, a causa della bassa solubilità dei droganti di tipo *p* e della loro compensazione per effetto delle impurità di tipo *n*, presenti in grande quantità. Questo problema, comune ai semiconduttori con elevata *energy gap* (come GaN e ZnSe - seleniuro di zinco), non limita però le applicazioni dello ZnO nel campo dell'elettronica e dell'opto-elettronica, che generalmente richiedono giunzioni *p-n*. I droganti di tipo *p* (detti anche "accettori") includono elementi del I gruppo, come litio (Li), sodio (Na) e potassio (K), e del V gruppo, come azoto (N), fosforo (P) e arsenico (As), ma anche metalli di transizione, come rame (Cu) e argento (Ag). Il drogaggio con Cu introduce un livello di accettori ~0,17 eV al di sotto della banda di conduzione [13]; l'Ag si comporta come un accettore con un livello profondo ~0,23 eV al di sotto della banda di conduzione [14]. Il Li si comporta come un profondo accettore ed induce un comportamento ferroelettrico [15-21]. Sembra che i droganti di tipo *p* più promettenti siano gli elementi del V gruppo, sebbene in teoria vi siano difficoltà nell'ottenere stati accettori poco profondi [22, 23].

Nella seguente tabella sono riportati i valori di massa efficace (relativi alla masse dell'elettrone nel vuoto, indicata con  $m_0$ ) e di mobilità degli elettroni e delle lacune nello ZnO. Si ricorda che la massa dell'elettrone nel vuoto è pari a:  $m_0 = 9,10958 \cdot 10^{-31}$  kg.

Massa efficace degli elettroni $m_e^*$ :	$0,24 \cdot m_0$
Massa efficace delle lacune $m_h^*$ :	$0,59 \cdot m_0$
Mobilità degli elettroni $\mu_e$ [ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ] (@ T = 300 K):	200
Mobilità delle lacune $\mu_h$ [ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ] (@ T = 300 K):	5 – 50

**Tabella 2:** Proprietà elettroniche dello ZnO [1]

## 1.5 Proprietà ottiche [24]

Le proprietà ottiche dello ZnO derivano dalla sua struttura cristallina e dal suo diagramma a bande. L'ampia *energy gap* ( $E_G = 3,37 \text{ eV @ } T = 300 \text{ K}$ ) implica che lo ZnO è trasparente al visibile ed al vicino infrarosso (NIR = *Near InfraRed*). Inoltre, essendo un semiconduttore a banda diretta ed avendo un'energia di legame eccitonica di 60 meV, lo ZnO attrae molto interesse nelle applicazioni opto-elettroniche, in particolare nei dispositivi ad emissione di luce (LED e diodi laser). [5]

Lo ZnO non è a simmetria cubica, ma è un cristallo anisotropo uniassico positivo, avente indici di rifrazione ordinario:  $n_o = 1,98$  e straordinario:  $n_e = 2,00 @ \lambda = 632,8 \text{ nm}$  [24]. Özgür riporta in [9] una sintesi dei risultati della ricerca effettuata sulla dispersione cromatica (variazione degli indici di rifrazione con la lunghezza d'onda  $\lambda$ ) e sulle proprietà di fotoluminescenza (emissione di luce stimolata) dello ZnO.

Lo ZnO ha eccellenti proprietà piezoelettriche, elettro-ottiche ed ottiche non-lineari, che lo rendono un materiale importante per la realizzazione di dispositivi funzionali in guida d'onda, come per esempio dispositivi acusto-ottici su substrati non piezoelettrici. I coefficienti elettro-ottici, misurati a  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$  sono:  $r_{33} = 2,6 \text{ pm/V}$  e  $r_{13} = -1,4 \text{ pm/V}$  [24].

Film di ZnO policristallino orientato con l'asse  $c$  normale al substrato possono essere depositati su substrati amorfi, come vetri, quarzo fuso,  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  con varie tecniche, in opportune condizioni. Per esempio, può essere depositato per *sputtering* usando un target di ZnO o Zn in atmosfera mista di argon (Ar) e ossigeno ( $\text{O}_2$ ). L'orientazione del film può essere caratterizzata dalla deviazione standard dell'angolo dell'asse  $c$ , che può essere determinata per XRD (X-Ray Diffraction). Per ottenere proprietà piezoelettriche confrontabili con quelle dello ZnO monocristallino è necessario che la deviazione standard dell'orientazione sia:  $\sigma \leq 1^\circ$ . La deposizione di un film di ZnO così orientato può essere ottenuto con vari tipi di sistemi di *sputtering* (DC, RF), ma le condizioni di *sputtering* devono essere ottimizzate per i singoli sistemi. Le condizioni ottimali di *sputtering* sono: ambiente gassoso di  $\text{Ar}/\text{O}_2$ , in rapporto 1:1 e con pressione totale di *sputtering* di (1 – 5) Pa, e temperatura di substrato nel campo di valori (150 – 400) °C. È importante posizionare il substrato in modo tale che il film non

sia esposto direttamente al plasma. La velocità di deposizione è:  $v \geq 0,1 \mu\text{m/h}$ . Le guide in ZnO su substrato di vetro hanno perdite pari a (5 – 10) dB/cm, mentre quelle realizzate su substrati di SiO<sub>2</sub>/Si hanno perdite di 1 dB/cm. È possibile ridurre le perdite delle guide in ZnO su substrati di SiO<sub>2</sub>/Si fino a 0,01 dB/cm per *annealing* con laser ad anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) [25].

Film di ZnO monocristallino possono essere accresciuti su substrati di zaffiro (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) per *sputtering* o per CVD (Chemical Vapour Deposition). I piani (0001) e (1210) del film cristallino sono accresciuti rispettivamente sui piani (0001) e (0112) del substrato. Nel caso di deposizione per *sputtering*, il substrato deve essere riscaldato a temperature tra i 400 °C ed i 700 °C; la velocità di deposizione è compresa nel campo di valori (0,1 – 1)  $\mu\text{m/h}$ ; le proprietà del film dipendono dalla temperatura e dalla velocità di deposizione, ma non sono sensibili ad altri fattori. Le caratteristiche piezoelettriche sono confrontabili con quelle dello ZnO massivo monocristallino. Le perdite in trasmissione per guide d'onda in ZnO realizzate per *sputtering* sono di appena 2 dB/cm. I film di ZnO accresciuti per CVD sono caratterizzati da rugosità superficiale, ma si possono ottenere perdite in trasmissione di 0,3 dB/cm dopo *polishing* e *annealing*. Si possono ottenere perdite in trasmissione di 0,7 dB/cm anche senza *polishing*, per crescita per CVD su un film sottile, depositato per *sputtering* [26].

## 1.6 Tecniche di crescita [9]

La crescita dei film di sottili di ZnO per dispositivi acustici e ottici è stata studiata per le eccellenti proprietà piezoelettriche e per la tendenza a crescere con una forte orientazione preferenziale (0001) su vari tipi di substrato, incluso vetro [27], zaffiro [28] e diamante [29]. Le prime tecniche di deposizione usate sono state *magnetron sputtering* [29, 30] e CVD [31-33], ma i film di ZnO risultavano policristallini. I tentativi successivi portarono alla realizzazione di film monocristallini di ZnO di alta qualità, ottenuti per *RF magnetron sputtering* [34, 35] ed altre tecniche di crescita, che consentono di controllare il processo di deposizione, come l'epitassia da fascio molecolare o MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) [36, 37], PLD [38], MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapour Deposition*) [39] e HVPE (*Hydride/Halide Vapour*

*Phase Epitaxy*) [40, 41]. Sebbene siano disponibili substrati di ZnO di alta qualità, finora la maggior parte dei film sottili di ZnO sono stati accresciuti su zaffiro, per il suo basso costo, per la sua reperibilità come wafer di grandi dimensioni e per la sua ampia *band gap*, nonostante il *mismatch* strutturale e termico. Va ricordato comunque che la disponibilità di substrati di ZnO di alta qualità non apre automaticamente la strada a film epitassiali di elevata qualità. Film di ZnO etero-epitassiali sono stati depositati su molti altri substrati come fluoruro di calcio (CaF<sub>2</sub>) [42], silicio (Si) [43], arseniuro di gallio (GaAs) [44, 45].

### **1.6.1 Crescita massiva**

Sebbene lo zaffiro è convenzionalmente usato come substrato per la crescita di film sottili di ZnO, l'alta densità di dislocazioni, causata dal disadattamento reticolare (o *lattice mismatch* in Inglese) tra il substrato di zaffiro e lo ZnO, deteriorerebbe le prestazioni di qualunque dispositivo. Lo ZnO monocristallino di alta qualità sarebbe perfetto per i dispositivi ad emissione di luce blu o ultra-violetta. L'omo-epitassia con il suo perfetto adattamento reticolare è caratterizzato da: assenza di *strain* indotto dal *mismatch* tra i coefficienti di espansione termica; interfaccia film-substrato esente da difetti; densità totale di difetti minore; facilità di controllo nella polarità del materiale; semplicità nel progettare i dispositivi (i substrati di ZnO possono essere resi molto conduttivi). Oltre alla crescita omo-epitassiale, i substrati monocristallini di ZnO possono essere utili anche per l'etero-epitassia di film attivi in GaN, con *lattice mismatch* pari a solo 1,8%.

La crescita di ZnO massivo cristallino può essere: idrotermica [46-48], da fase vapore [11, 49-54] e dal fuso (*melt growth* in Inglese) [55]. A causa dell'elevata pressione di vapore, la crescita dello ZnO dal fuso è difficile, mentre la deposizione da fase vapore è ardua da controllare. La bassa super-saturazione della soluzione durante la reazione idrotermica favorisce la crescita cristallina. La velocità di crescita risulta anisotropa: nella direzione [0001] è ~0,25 mm/giorno ed il rapporto tra le velocità di crescita nelle direzioni lenta ([000 $\bar{1}$ ]) e veloce ([0001]) è 1:3 [56]. Comunque i cristalli idrotermici incorporano inevitabilmente metalli alcalini (K e Li) e piccole quantità di impurità metalliche dalla soluzione.

Il metodo idrotermico usa semi monocristallini di ZnO (sospesi mediante un filo di platino) e corde di ZnO sinterizzato, insieme con una soluzione acquosa di idrossido di potassio (KOH – 3 mol/l) e di idrossido di litio (LiOH – 1 mol/l), usati come nutriente. I semi ed il nutriente sono posti in un crogiolo di platino (Pt). Questo crogiolo è sigillato con una saldatura e posto in un'autoclave. L'autoclave è quindi posta in una fornace verticale a due zone. Lo ZnO è trasferito dal nutriente nella zona a temperatura più alta verso i semi nella zona a temperatura più bassa. I semi crescono in lingotti massivi di circa 10 mm di dimensioni dopo 2 settimane. La temperatura di crescita è (300 – 400) °C, ad una pressione compresa tra 70 e 100 MPa. Un contenitore interno in Pt previene l'incorporazione di impurità dalla soluzione acquosa. [46]

Un metodo che permette di produrre wafer di ZnO massivo di altissima qualità è quello basato sul trasporto di vapore. In questo metodo la reazione ha luogo in un tubo orizzontale parzialmente chiuso [51-53]. Polvere di ZnO puro, usata come sorgente di ZnO, è posta nell'estremità calda del tubo, mantenuto a 1150 °C. Il materiale è trasportato all'estremità più fredda del tubo, mantenuta a 1100 °C, usando idrogeno (H<sub>2</sub>) come gas portante, necessario perché le pressioni di vapore di O e Zn sono molto basse sopra lo ZnO. La reazione che avviene nella zona calda è:  $ZnO(s) + H_2(g) \rightarrow Zn(g) + H_2O(g)$ . All'estremità più fredda, lo ZnO si forma per reazione inversa, assistita da un seme monocristallino. Per mantenere la stechiometria, si aggiunge un po' di vapore d'acqua. Con un tempo di crescita di (150 – 175) ore si ottengono wafer cristallini di 2" di diametro e di 1 cm di spessore.

Un altro metodo per produrre ZnO massivo è quello di crescita dal fuso, impiegato alla Cermet [55]. Questo metodo è basato su un apparato di fusione ad induzione pressurizzata. Il fuso è contenuto in un crogiolo raffreddato. Il materiale di partenza è polvere di ZnO. La fonte di calore usata durante l'operazione di fusione è un riscaldatore ad induzione a RF, che riscalda lo ZnO fino a fonderlo a circa 1900 °C. Una volta raggiunto lo stato fuso, il crogiolo è lentamente abbassato lontano dalla zona riscaldata, per permettere la solidificazione e la cristallizzazione del fuso.

### 1.6.2 Substrati

I substrati più adatti per la crescita di film epitassiali di ZnO con ridotti *strain* e densità di dislocazioni sono quelli *lattice-matched* con lo ZnO. I substrati di zaffiro sono comunemente usati per la crescita etero-epitassiale di ZnO, principalmente sull'orientazione (0001), detta anche piano basale o piano *c*, ma anche sul piano *a* ( $1\bar{1}20$ ). Inoltre, lo ZnO e gli ossidi relativi sono stati accresciuti su Si [43], carburo di silicio (SiC) [57], GaAs [44, 45] e CaF<sub>2</sub> [42]. I parametri reticolari ed il *mismatch* di molti materiali usati spesso come substrati per la crescita dello ZnO sono elencati nella seguente tabella.

<b>Materiale</b>	<b>Struttura cristallina</b>	<b><i>a</i> [Å]</b>	<b><i>c</i> [Å]</b>	<b><i>Lattice mismatch</i> [%]</b>
ZnO	Esagonale	3,252	5,213	–
GaN	Esagonale	3,189	5,185	1,8
AlN	Esagonale	3,113	4,980	4,5
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Esagonale	4,757	12,983	18,4 (dopo rotazione di 30° sul piano)
6H-SiC	Esagonale	3,080	15,117	3,5
Si	Cubica	5,430	–	40,1
GaAs	Cubica	5,652	–	42,4

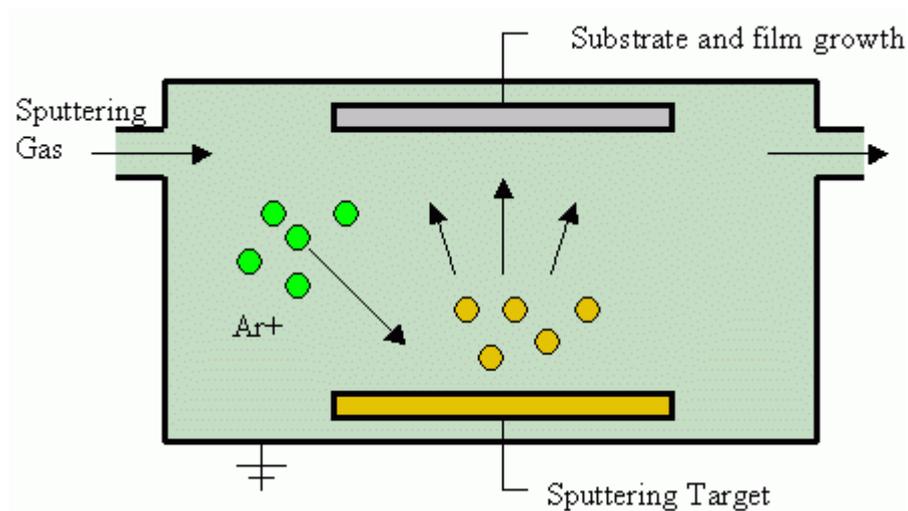
**Tabella 3:** Parametri reticolari dei possibili substrati per la realizzazione di film sottili in ZnO

Film monocristallini di ZnO sono stati accresciuti su zaffiro con un alto grado di lucidità superficiale, che è essenziale per la fabbricazione dei dispositivi. I film di ZnO vengono accresciuti su zaffiro usando varie tecniche di deposizione, come PLD [38], MOCVD [58] e MBE [36, 59, 60]. A causa del grande disadattamento reticolare tra lo ZnO e il substrato di zaffiro, anche dopo una rotazione di 30° sul piano per ridurre il *mismatch*, lo ZnO così depositato presenta generalmente una superficie a mosaico, alte concentrazioni di portatori residui (dell'ordine di 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>) e basse mobilità (meno di 100 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> a temperatura ambiente), se confrontate con la concentrazione di elettroni (~10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>) e la mobilità di Hall (~200 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>) tipiche dello ZnO massivo monocristallino [36, 61].

Per dispositivi ad onda acustica superficiale (SAW – Surface Acoustic Wave), si depositano film di ZnO su tantalato di litio,  $\text{LiTaO}_3$  (01 $\bar{1}2$ ) [62], e su niobato di litio,  $\text{LiNbO}_3$  (0001) [63].

### 1.6.3 RF Magnetron Sputtering

Una delle tecniche di crescita più diffuse per le prime ricerche sullo ZnO era lo *sputtering* (DC, RF e reattivo), che è un tipo di deposizione fisica da fase vapore o PVD (*Physical Vapour Deposition*): atomi, ioni o frammenti molecolari di un materiale solido detto “target”, bombardato con un fascio di particelle energetiche (generalmente ottenuti per ionizzazione di un gas, spesso Ar), vengono emessi e depositati sul substrato posto dentro la camera di deposizione, come mostrato schematicamente in **Figura 2**.



**Figura 2:** Deposizione per sputtering [64]

Confrontato con le tecniche di “sol gel” e di CVD [31 - 33], il metodo di deposizione per *magnetron sputtering* era uno dei preferiti per il basso costo, la semplicità e le basse temperature di funzionamento [65]. I film di ZnO si depositano ad una certa temperatura di substrato per *sputtering* da un target di ZnO ad alta purezza, usando un sistema di *RF magnetron sputtering*. La deposizione generalmente avviene in ambiente misto di  $\text{O}_2$  e Ar, con rapporti  $\text{O}_2/(\text{Ar} + \text{O}_2) = (0 - 1)$  e pressione totale ( $10^{-3} - 10^{-2}$ ) Torr: l’ossigeno serve come gas reattivo, mentre l’argon serve per migliorare il

processo di *sputtering*. Lo ZnO può essere anche depositato per *DC magnetron sputtering* da un target di ZnO, in ambiente misto di O<sub>2</sub> e Ar. La potenza a RF applicata al plasma è regolata in funzione della velocità di *sputtering* del target di ZnO. Generalmente, prima di iniziare la deposizione vera e propria, viene eseguito un *pre-sputtering* del target per (5 – 15) minuti, per rimuovere le contaminazioni dalla superficie del target, stabilizzare il sistema e raggiungere la condizione di ottimo.

Sebbene la maggior parte dei primi film di ZnO depositati per *sputtering* fossero policristallini o addirittura amorfi, sono stati raggiunti importanti risultati. I substrati più usati sono quelli di zaffiro, per la sua struttura reticolare, ma sono stati usati anche altri substrati per varie applicazioni. Per esempio, per dispositivi SAW sono stati usati come substrati diamante (111) [29], vetro [66, 67], GaAs [44, 45] e Si [43, 68-71]. In questi studi la temperatura di deposizione varia dalla temperatura ambiente ai 400 °C e i film sottili di ZnO sono caratterizzati da un'orientazione preferenziale (0001).

La dipendenza della struttura e delle proprietà ottiche del film di ZnO dalle variabili di deposizione (temperatura di substrato, potenza RF, pressione e composizione dei gas) è stata uno dei principali argomenti di ricerca. E' stato dimostrato sperimentalmente in [34, 35] che è possibile depositare film monocristallini di ZnO su zaffiro (0001) per *RF magnetron sputtering*; è essenziale un'elevata temperatura di substrato per migliorare la struttura cristallina, ma la potenza RF deve essere regolata per ottenere un'opportuna velocità di deposizione.

Lo stress nello ZnO depositato per *sputtering* è stato studiato in funzione di: temperatura di substrato, pressione di *sputtering* e tipo di substrato (Si o GaAs) in [72-74]. Per ridurre lo stress e migliorare la struttura e le proprietà ottiche dei film di ZnO si può effettuare un *annealing* dopo la deposizione [43, 75, 76].

Una tecnica di *sputtering* più avanzata usa una sorgente ECR (*Electron-Cyclotron-Resonance*) per fornire potenza al plasma. Questa tecnica ha il vantaggio di poter produrre un plasma altamente ionizzato a basse pressioni. I film di ZnO depositati con questa tecnica hanno un'elevata resistività ( $\rho > 10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$ ) e buone proprietà ottiche e piezoelettriche.

### 1.6.4 M.B.E. (Molecular Beam Epitaxy)

Questa tecnica di deposizione permette la crescita di sottili strati di materiali cristallini su substrati massivi, in condizioni di alto vuoto ( $\sim 10^{-11}$  Torr di pressione base), che consente di ottenere materiali di alta purezza e monitorare la crescita in tempo reale per diffrazione di elettroni, che invece non è utilizzabile nelle tecniche di deposizione a pressioni superiori. Le basse velocità di crescita permettono di controllare lo spessore del film depositato con precisione inferiore allo spessore del singolo monostato atomico del materiale in crescita. Inoltre, poiché la deposizione avviene in condizioni di non-equilibrio termodinamico, è possibile la crescita di leghe di materiali non miscibili in fase liquida o gassosa, allargando così le possibilità di costruire materiali artificiali. Nella figura seguente è mostrato lo schema di una camera di deposizione per MBE: le sorgenti solide dei materiali da depositare sono riscaldate in celle di effusione di Knudsen, finché non iniziano a sublimare lentamente; gli elementi gassosi quindi condensano sul substrato, dove possono reagire tra loro.

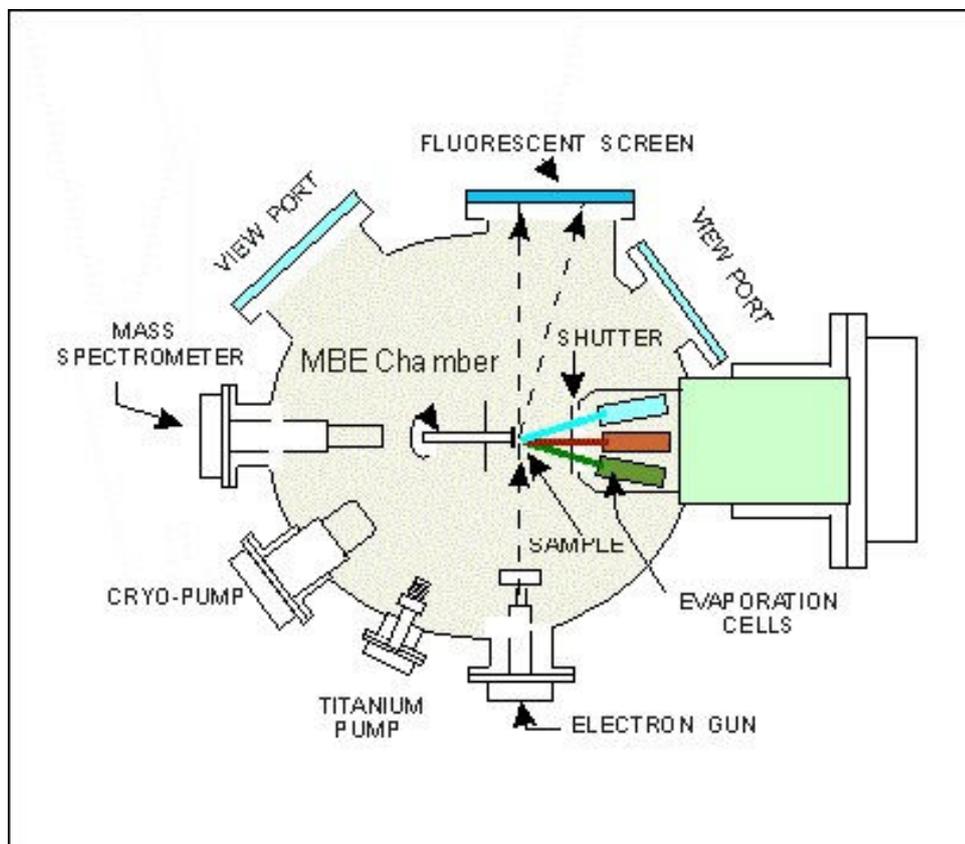
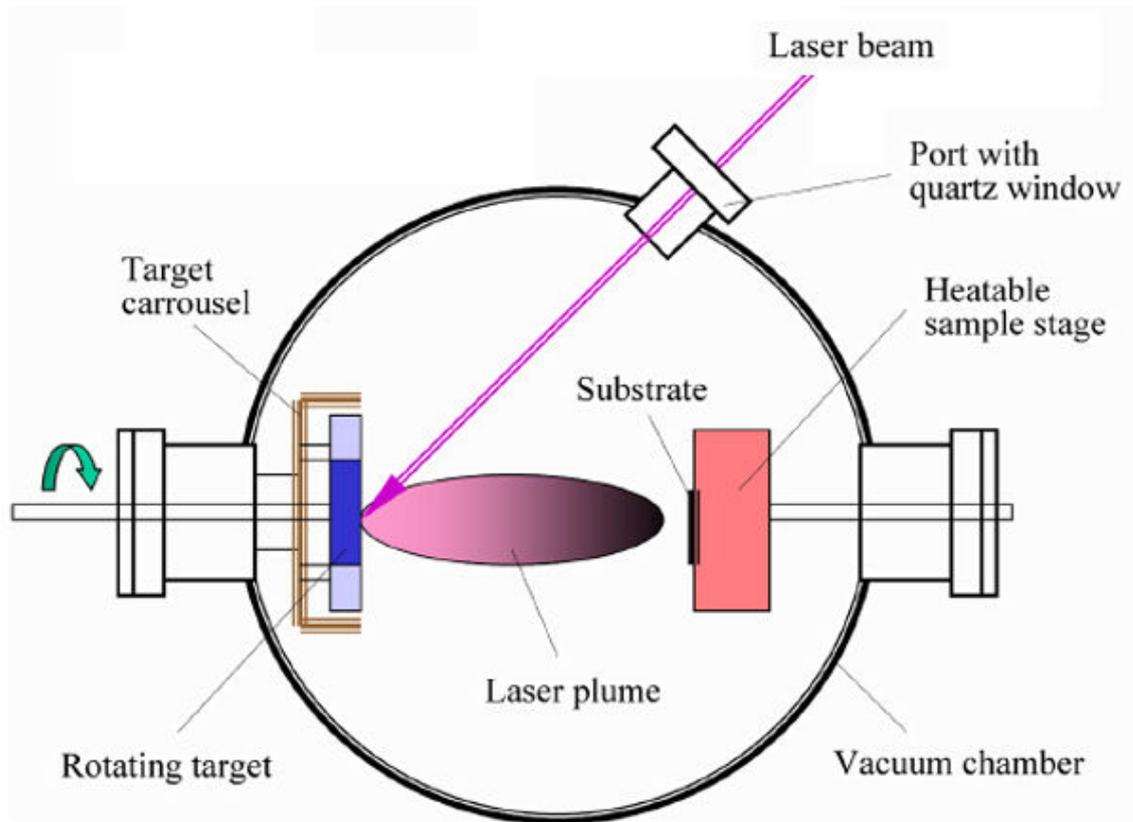


Figura 3: Camera di deposizione per MBE [77]

Il vantaggio principale dell'epitassia da fascio molecolare è la possibilità di controllare con precisione i parametri di deposizione e di effettuare misure *in situ*. La crescita dei film epitassiali di ZnO possono essere monitorati dinamicamente in tempo reale per RHEED (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*). Per la deposizione di film sottili di ZnO per MBE, si usano come materiali di sorgente zinco metallico e ossigeno. Lo zinco metallico ad alta purezza viene fatto evaporare da una cella di effusione, la cui temperatura può essere variata per esaminare l'effetto del flusso di Zn sulla velocità di crescita e sulle proprietà del film. Il fascio di radicali di ossigeno, che può essere generato da una sorgente ECR [78, 79] o a RF [80], è diretto sulla superficie del film per ottenere un'elevata efficienza di ossidazione. Quando si usa un plasma di ossigeno, la pressione della camera durante la deposizione è dell'ordine di  $10^{-5}$  Torr. Per mantenere bassa la pressione della camera, in modo da proteggere i delicati filamenti ed i riscaldatori, è stato usato anche biossido di azoto ( $\text{NO}_2$ ) per la deposizione di ZnO per MBE su substrati di zaffiro (0001), ma la struttura cristallina risultante e la morfologia superficiale non sono soddisfacenti [81]. Molti gruppi di ricerca ormai impiegano sorgenti di radicali a RF, per via dell'alta reattività dei radicali di ossigeno prodotti e per le pressioni di  $\text{O}_2$  ragionevoli. Per film di ZnO di alta qualità, la temperatura di deposizione è compresa nell'intervallo (350 – 650) °C, con una velocità di deposizione di (0,3 – 0,7)  $\mu\text{m/h}$  [36, 37, 82].

#### **1.6.4 P.L.D. (Pulse Laser Deposition) [9, 83, 84]**

In questa tecnica di deposizione si usano impulsi laser ad alta potenza per far evaporare dalla superficie di un target il materiale da depositare, in modo tale che la stechiometria del materiale è mantenuta nell'interazione. Si forma così un getto supersonico di particelle ovvero una "piuma", diretta normalmente alla superficie del target: questa si espande lontano dal target ed il materiale ablaso si deposita sul substrato, posto di fronte al target. Uno schema di un tipico sistema di deposizione per PLD è mostrato nella **Figura 4**. I principali vantaggi della deposizione per PLD sono: la capacità di generare particelle del materiale sorgente ad alta energia, la possibilità di accrescere film di alta qualità anche a basse temperature di substrato, il setup sperimentale relativamente semplice ed il funzionamento a pressioni di gas nel campo di valori ( $10^{-5}$  –  $10^{-1}$ ) Torr.



**Figura 4:** Camera di deposizione per PLD [84]

I meccanismi dettagliati della deposizione per PLD sono molto complessi, inclusi il processo di ablazione del materiale del target per irradiazione con laser, lo sviluppo della piuma di plasma con ioni ad alta energia, elettroni e particelle neutre e la crescita cristallina del film stesso sul substrato. Il processo di PLD può essere diviso generalmente in 4 stadi:

1. ablazione del materiale del target e creazione di un plasma;
2. dinamica del plasma;
3. deposizione del materiale ablaso sul substrato;
4. nucleazione e crescita del film sulla superficie del substrato.

Ognuna di queste fasi è importante per la cristallinità, l'uniformità e la stechiometria del film risultante.

1. L'ablazione del materiale del target per irradiazione con laser e la creazione del plasma sono processi molto complessi. La rimozione degli atomi dal materiale massivo avviene per vaporizzazione sulla regione superficiale, in uno stato di non-equilibrio ed è causato da un'esplosione di Coulomb. L'impulso laser

incidente penetra nella superficie del materiale entro la profondità di penetrazione, che dipende dalla lunghezza d'onda del laser e dall'indice di rifrazione del materiale del target a questa lunghezza d'onda. Il forte campo elettrico, generato dalla luce laser, è sufficientemente forte da rimuovere gli elettroni dal materiale del volume penetrato. Questo processo avviene in 10 ps di un impulso laser ed è causato da processi non-lineari, come la ionizzazione da assorbimento multi-fotone. Gli elettroni liberi oscillano entro il campo elettromagnetico della luce laser e possono collidere con atomi del materiale massivo, trasferendo così parte della loro energia al reticolo del materiale del target entro la regione superficiale. In questo modo la superficie del target si riscalda ed il materiale è vaporizzato.

2. Nella seconda fase il materiale si espande in un plasma parallelo al vettore normale alla superficie del target, diretto verso il substrato, a causa delle forze di repulsione di Coulomb e del rinculo dalla superficie del target. La distribuzione spaziale della piuma dipende dalla pressione nella camera di deposizione e può essere descritta da una funzione  $\cos^n(x)$ , con una forma simile ad una gaussiana. A basse pressioni ( $P < 10^{-5}$  Torr) la piuma è molto stretta e direttiva e non c'è scattering. A pressioni intermedie ( $10^{-5}$  Torr  $< P < 10^{-2}$  Torr) si può osservare una scissione degli ioni ad alta energia dalle specie meno energetiche. Ad alte pressioni ( $P > 10^{-2}$  Torr) si osserva un'espansione a diffusione del materiale ablato; lo scattering dipende dalla massa del gas usato per assistere la deposizione e può influenzare la stechiometria del film depositato. Inoltre, all'aumentare della pressione, la velocità delle specie ad alta energia nella piuma di plasma si riduce. La densità della piuma dipende anche dalla densità di energia del laser (*laser fluence* in Inglese): maggiore è la densità di energia, più è larga la piuma.
3. La terza fase è importante per la determinazione dei film depositati. Le specie ad alta energia, ablase dal target, bombardano la superficie del substrato e possono danneggiarla, causando formazione di difetti nel film depositato. Le specie emesse dal substrato per *sputtering* e le particelle emesse dal target formano una regione di collisione, che funge da sorgente per la condensazione di particelle. Se il tasso di condensazione è sufficientemente alto, si può raggiungere un

equilibrio termico ed il film cresce sulla superficie del substrato a spese del flusso diretto di particelle ablase e dell'equilibrio termico raggiunto.

4. Il processo di nucleazione del film e la cinetica di crescita del film dipendono da diversi parametri di crescita, che comprendono:
  - a. parametri del laser: *fluence*, energia, grado di ionizzazione del materiale ablaso, che influenzano la qualità e la stechiometria del film, nonché il flusso di deposizione – in generale la densità di nucleazione aumenta all'aumentare di questo ultimo;
  - b. temperatura della superficie: generalmente la densità di nucleazione diminuisce all'aumentare della temperatura;
  - c. superficie del substrato: la nucleazione e la crescita possono essere influenzate dalla rugosità di questa;
  - d. pressione: per la deposizione di ossidi, generalmente si usa un ambiente di O<sub>2</sub> per assicurare la stechiometria del film; per esempio, se la pressione di O<sub>2</sub> è troppo bassa, il film cresce non-stechiometrico e questo influenza la densità di nucleazione e la qualità del film.

Per la crescita di ZnO per PLD, generalmente si usano laser impulsati ad eccimeri nell'UV (KrF:  $\lambda = 248$  nm e ArF:  $\lambda = 193$  nm) o a Nd:YAG (Yttrium Aluminum Garnet, ovvero: neodimio e granato d'ittrio e alluminio – Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:  $\lambda = 1064$  nm), la cui frequenza può essere raddoppiata ( $\lambda = 532$  nm) o triplicata ( $\lambda = 355$  nm); in alcuni casi sono stati usati laser a XeCl ( $\lambda = 308$  nm) [85], a vapori di Cu ( $\lambda = (510 - 578)$  nm) [86] ed a titanio zaffiro ( $\lambda = 790$  nm) [87]. In generale, risulta che minore è la lunghezza d'onda, migliori sono la qualità cristallina e le proprietà ottiche dei film di ZnO depositati, poiché il coefficiente di assorbimento ottico dello ZnO è maggiore a lunghezze d'onda minori, il che è importante nelle interazioni laser-target [88, 89].

Generalmente si usano pastiglie di ZnO, ottenute da polvere di ZnO pressata, come target. Ma recentemente sono stati usati target di ZnO monocristallino per depositare film sottili di ZnO di alta qualità [90]. Target di Zn metallico sono stati usati solo in casi rari [91 - 95].

Le proprietà dei film di ZnO depositati per PLD dipendono principalmente dalla temperatura di substrato, dalla pressione di ossigeno e dall'intensità del laser. La dipendenza delle proprietà dello ZnO dalle condizioni di deposizione sono state studiate estensivamente [96-116].

I film di ZnO depositati a temperatura ambiente risultano generalmente amorfi [94, 99, 103, 106, 111], soltanto in pochi casi [85, 102, 104, 108] i film risultano policristallini e orientati *c*-axis a temperatura ambiente; in ogni caso, è stato notato che la qualità cristallina dei film di ZnO migliora al crescere della temperatura fino a (350 – 400) °C, per poi peggiorare [99, 103, 105, 110, 114, 115]. La qualità dei film di ZnO migliora all'aumentare della pressione di O<sub>2</sub>, da (10<sup>-4</sup> – 10<sup>-5</sup>) Torr a ~10<sup>-2</sup> Torr, poiché si riduce il numero di difetti interstiziali di zinco e di vacanze di ossigeno, ma la qualità dei film peggiora oltre i 10<sup>-1</sup> Torr [96].

Per quanto riguarda la variazione della resistività con la temperatura e con la pressione di O<sub>2</sub>, la letteratura riporta risultati contrastanti, anche in condizioni di deposizione simili.

#### ***1.6.4 C.V.D. (Chemical Vapour Deposition)***

Fra gli altri metodi di deposizione, la tecnica di deposizione chimica da fase vapore o CVD è di particolare interesse, non solo perché permette di realizzare film di alta qualità, ma anche perché è applicabile nella produzione in larga scala. Questa tecnica è largamente usata nell'industria dei semiconduttori, in particolare per la fabbricazione di film epitassiali per dispositivi opto-elettronici basati su GaN. Esistono diverse versioni di questo metodo di deposizione, a seconda dei precursori. Quando si usano precursori metallorganici, si parla di MOCVD (*Metal-Organic CVD*) [39] o MOVPE (*Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy*) o ancora OMVPE (*OrganoMetallic VPE*); quando si usano idrogenuri o alogenuri come precursori, si parla di HCVD o HVPE, in cui la H sta per “*Hydride*” (traduzione inglese di idrogenuro) o “*Halide*” (traduzione inglese di alogenuro) [40, 41]. In **Figura 5** è riportato uno schema di principio della fornace di deposizione per CVD, costituita da un tubo di quarzo fuso, sigillato da entrambi i lati, con due aperture per l'immissione dei gas e l'aspirazione dei gas esausti, e dei riscaldatori (avvolgimenti a RF, generalmente): all'interno si trova un supporto, su cui sono posti i substrati.

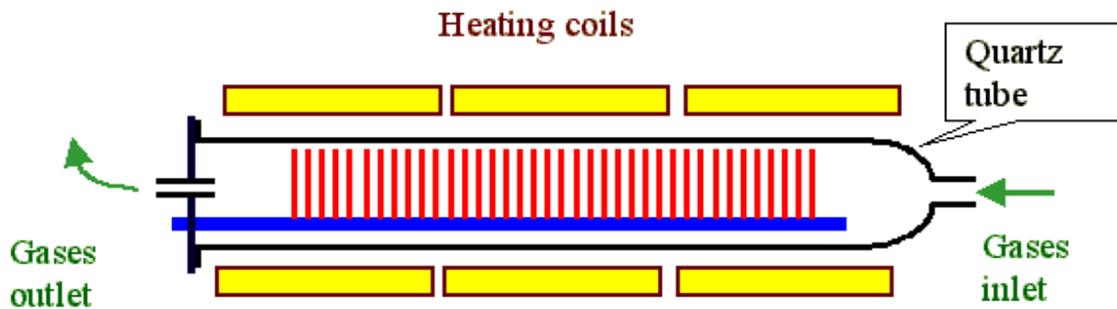
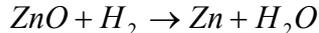


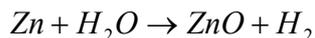
Figura 5: Fornace di deposizione per PLD

La deposizione di ZnO per CVD è il risultato di reazioni chimiche sul substrato di precursori in fase vapore, che sono trasportati nella zona di deposizione dal gas portante. Le reazioni hanno luogo nel reattore, in cui è necessario creare un profilo di temperatura nella direzione del flusso del gas.

Per “Hydride VPE”, si usa  $H_2$  come gas portante [117-119]. I target di polvere di ZnO sono posti nella zona di evaporazione a circa  $770\text{ }^\circ\text{C}$ , in cui avviene la seguente reazione chimica:



Sul substrato, nella zona di deposizione, in cui la temperatura è mantenuta tra  $590\text{ }^\circ\text{C}$  e  $610\text{ }^\circ\text{C}$ , avviene la reazione inversa:



I film di ZnO depositati con questo metodo hanno proprietà cristalline, elettriche e di luminescenza abbastanza buone [120, 121].

Per la deposizione di film di ZnO per “Halide VPE” si impiegano cloruro di zinco ( $ZnCl_2$ ) [41] o ioduro di zinco ( $ZnI_2$ ) [122] e gas di ossigeno molecolare ( $O_2$ ) rispettivamente come sorgenti di ioni di Zn e di O. È stato dimostrato che il sistema con ioduro permette di depositare film di ZnO con proprietà ottiche e strutturali migliori. Il principale vantaggio di questa tecnica è la velocità di crescita molto alta.

La deposizione di ZnO per MOCVD/MOVPE generalmente fa uso di alchili di metallo, solitamente zinco dimetile [ $(CH_3)_2Zn$ ], indicato con DMZn, o zinco dietile [ $(C_2H_5)_2Zn$ ], indicato con DEZn, in combinazione con una sorgente distinta di ossigeno e argon o azoto come gas portante. In precedenti ricerche sono stati usati anche  $O_2$  o  $H_2O$  come precursori di ossigeno [123-125]. Comunque DEZn e DMZn sono altamente

reattivi con ossigeno e vapore d'acqua, per cui possono avvenire reazioni premature in fase gassosa nella zona fredda del reattore, il che porta alla formazione di polvere bianca, che riduce la qualità del film. Ma recentemente sono stati fatti passi in avanti nella deposizione di ZnO per MOCVD [126].

## 1.7 Applicazioni [5]

Lo ZnO è usato ampiamente in vari processi manifatturieri industriali, per la fabbricazione di: vernici, cosmetici, farmaci, plastiche, batterie, strumenti elettrici, gomme, saponi, tessuti, ecc. I miglioramenti nella tecnologia di crescita di nanostrutture, film epitassiali, monocristalli e nanoparticelle di ZnO stanno portando all'introduzione di dispositivi sempre più funzionali ed esotici.

Le nanostrutture basate su ZnO (per esempio *array* di *nanowire*) offrono la possibilità di realizzare schermi ultra-piatti, sensori di gas [127], chimici o biologici, emettitori di luce UV e interruttori [127-130].

Film epitassiali e monocristalli di ZnO sono importanti per lo sviluppo della spintronica [131], di dispositivi opto-elettronici (emettitori e rilevatori nel blu e nell'UV) [132], piezoelettrici [30], ecc. I film epitassiali di ZnO possono essere utilizzati come film sottili trasparenti e semi-conduttivi [133], importanti per le celle solari, per i sensori di gas, per i display, ecc.

Le tecnologie già esistenti vengono anche rivoluzionate con nanoparticelle di ZnO, che hanno portato allo sviluppo di migliorate protezioni contro il sole, vernici, coperture, ecc.

Inoltre la resistenza dello ZnO alle irradiazioni di protoni con energia del MeV lo rendono un candidato ideale per le applicazioni spaziali [134].

## CAPITOLO 2

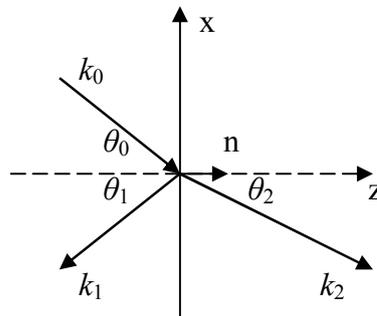
### TEORIA DELLE STRUTTURE MULTI-LAYER E RISONATORE OTTICO FABRY-PÉROT

#### 2.1 Teoria delle strutture multi-layer [135, 136]

In questa sezione viene fornita la teoria alla base del programma di simulazione di strutture multi-layer, il cui codice MatLab è fornito in Appendice.

##### 2.1.1 Legge di Snell ed equazioni di Fresnel

Si consideri un'onda piana incidente sulla superficie di separazione tra due mezzi dielettrici. Parte dell'onda incidente viene riflessa nello stesso mezzo (d'indice di rifrazione  $n_1$ ), la restante parte viene rifratta nell'altro mezzo (d'indice  $n_2$ ), come mostrato nella figura seguente.



**Figura 6:** Riflessione e rifrazione di un'onda piana all'interfaccia tra due mezzi dielettrici

I campi elettrico e magnetico sono rispettivamente:

$$\vec{E}_0 = \vec{E}_0^0 \cdot e^{j(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

$$\vec{H}_0 = \frac{n_1}{k_0} \cdot \vec{k}_0 \times \vec{E}_0$$

per l'onda incidente;

$$\vec{E}_1 = \vec{E}_1^0 \cdot e^{j(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

$$\vec{H}_1 = \frac{n_1}{k_1} \cdot \vec{k}_1 \times \vec{E}_1$$

per l'onda riflessa nel mezzo 1;

$$\vec{E}_2 = \vec{E}_2^0 \cdot e^{j(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

$$\vec{H}_2 = \frac{n_2}{k_2} \cdot \vec{k}_2 \times \vec{E}_2$$

per l'onda rifratta nel mezzo 2.

Le componenti tangenti dei campi devono essere continue all'interfaccia tra i mezzi:

$$(\vec{k}_0 \cdot \vec{r})_{x=0} = (\vec{k}_1 \cdot \vec{r})_{x=0} = (\vec{k}_2 \cdot \vec{r})_{x=0}$$

Questo implica che i tre vettori di propagazione sono complanari, cioè sono sullo stesso piano xz, detto piano d'incidenza, ovvero:

$$k_0 \cdot \sin \theta_0 = k_1 \cdot \sin \theta_1 = k_2 \cdot \sin \theta_2 \quad (2.1)$$

Poiché valgono le seguenti definizioni dei vettori di propagazione:

$$k_0 = k_1 = \frac{\omega}{c} \cdot n_1 \quad (2.2)$$

$$k_2 = \frac{\omega}{c} \cdot n_2$$

si ha che l'angolo di riflessione è uguale a quello d'incidenza:

$$\theta_1 = \theta_0 \quad (2.3)$$

e inoltre si ricava la legge di Snell:

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_2 \quad (2.4)$$

Sono state determinate le direzioni di propagazione delle onde riflessa e rifratta. Le ampiezze dei campi si ricavano dalle condizioni al contorno; sono sufficienti quelle per le componenti tangenti dei campi elettrico  $\vec{E}$  e magnetico  $\vec{H}$ :

$$(\vec{E}_0 + \vec{E}_1) \times \vec{n} = \vec{E}_2 \times \vec{n} \quad (2.5)$$

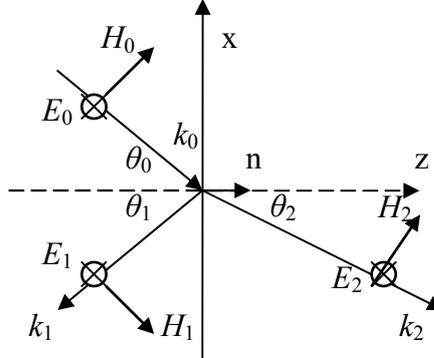
$$(\vec{H}_0 + \vec{H}_1) \times \vec{n} = \vec{H}_2 \times \vec{n}$$

La seconda può essere riscritta come:

$$(\vec{k}_0 \times \vec{E}_0 + \vec{k}_1 \times \vec{E}_1) \times \vec{n} = (\vec{k}_2 \times \vec{E}_2) \times \vec{n} \quad (2.6)$$

Qualsiasi onda piana incidente sull'interfaccia tra due mezzi può essere espressa come combinazione lineare di due onde, una con il vettore del campo elettrico polarizzato parallelamente al piano d'incidenza (polarizzazione TM o onda P) e l'altra con il vettore di campo elettrico polarizzato perpendicolarmente al piano d'incidenza (polarizzazione TE o onda S).

Si consideri un'onda piana polarizzata TE (onda S) incidente sulla superficie di separazione tra due mezzi:



**Figura 7:** Riflessione e rifrazione di un'onda S all'interfaccia tra due mezzi dielettrici

Poiché tutti i vettori di campo elettrico sono orientati lungo il semiasse y negativo (entrante nel piano del foglio), la condizione al contorno per il campo elettrico (A.5) diventa:

$$E_0^0 + E_1^0 = E_2^0 \quad (2.7)$$

mentre la condizione al contorno per il campo magnetico (2.6) può essere scritta come:

$$\vec{n} \times (\vec{k}_0 \times \vec{E}_0) + \vec{n} \times (\vec{k}_1 \times \vec{E}_1) = \vec{n} \times (\vec{k}_2 \times \vec{E}_2)$$

che, dopo semplici conti di geometria analitica, diventa:

$$E_0 \cdot k_0 \cdot \cos \theta_0 - E_1 \cdot k_1 \cdot \cos \theta_1 = E_2 \cdot k_2 \cdot \cos \theta_2$$

da cui, per le (2.2), (2.3) e (2.4), si ricava:

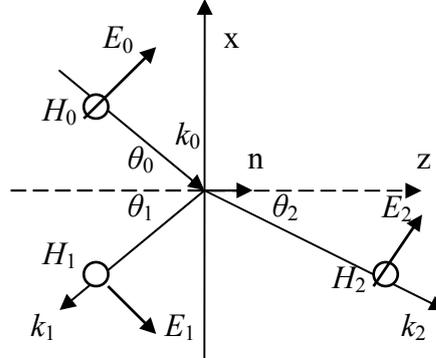
$$(E_0^0 - E_1^0) \cdot \cos \theta_0 = \frac{n_2}{n_1} \cdot E_2^0 \cdot \cos \theta_2 \quad (2.8)$$

Combinando le (2.7) e (2.8), si ricavano le ampiezze dei campi elettrici dell'onda riflessa e di quella rifratta, dal cui rapporto con l'ampiezza del campo elettrico dell'onda incidente si ricavano facilmente i coefficienti di riflessione e trasmissione per l'onda S all'interfaccia tra i due mezzi:

$$r_s = \frac{E_1^0}{E_0^0} = \frac{n_1 \cdot \cos \theta_0 - n_2 \cdot \cos \theta_2}{n_1 \cdot \cos \theta_0 + n_2 \cdot \cos \theta_2} \quad (2.9)$$

$$t_s = \frac{E_2^0}{E_0^0} = \frac{2 \cdot n_1 \cdot \cos \theta_0}{n_1 \cdot \cos \theta_0 + n_2 \cdot \cos \theta_2} \quad (2.10)$$

Si consideri un'onda piana polarizzata TM (onda P) incidente sulla superficie di separazione tra due mezzi:



**Figura 8:** Riflessione e rifrazione di un'onda P all'interfaccia tra due mezzi dielettrici

In questo caso, la condizione al contorno per il campo elettrico (2.5) è:

$$n_1 \cdot (E_0^0 + E_1^0) = n_2 \cdot E_2^0 \quad (2.11)$$

mentre la condizione al contorno per il campo magnetico (2.6) è:

$$(E_0^0 - E_1^0) \cdot \cos \theta_0 = E_2^0 \cdot \cos \theta_2 \quad (2.12)$$

Combinando le (2.11) e (2.12), si ricavano le ampiezze dei campi elettrici dell'onda riflessa e di quella rifratta, dal cui rapporto con l'ampiezza del campo elettrico dell'onda incidente si ricavano facilmente i coefficienti di riflessione e trasmissione per l'onda P all'interfaccia tra i due mezzi:

$$r_P = \frac{E_1^0}{E_0^0} = \frac{n_1 \cdot \cos \theta_2 - n_2 \cdot \cos \theta_0}{n_1 \cdot \cos \theta_2 + n_2 \cdot \cos \theta_0} \quad (2.13)$$

$$t_P = \frac{E_2^0}{E_0^0} = \frac{2 \cdot n_1 \cdot \cos \theta_0}{n_1 \cdot \cos \theta_2 + n_2 \cdot \cos \theta_0} \quad (2.14)$$

I coefficienti di riflessione e di trasmissione (2.9) e (2.10) per l'onda S e (2.13) e (2.14) per l'onda P prendono il nome di formule di Fresnel: sono formule generali, applicabili a qualsiasi interfaccia tra due mezzi; nel caso d'incidenza normale, si semplificano nelle:

$$r_S = r_P = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}$$

$$t_S = t_P = \frac{2 \cdot n_1}{n_1 + n_2}$$

### 2.1.2 Riflessione e rifrazione in un film metallico

L'indice di rifrazione dei metalli è un numero complesso:  $n_m = n - j \cdot \kappa$ , costituito da una parte reale  $n$  e da una parte immaginaria  $\kappa$ , che prende il nome di “coefficiente di estinzione” e determina l'attenuazione dell'onda lungo l'asse  $z$ . Applicando la legge di Snell (2.4) ad un'interfaccia dielettrico – metallo, si ha:

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = (n - j \cdot \kappa) \cdot \sin \theta_2$$

dove:  $n_1$  è l'indice di rifrazione del dielettrico,  $\theta_1$  è l'angolo d'incidenza nel dielettrico,  $\theta_2$  l'angolo di rifrazione, che risulta complesso e non ha più significato geometrico, ovvero non individua più la direzione di propagazione dell'onda. Allora conviene riscrivere la legge di Snell (2.4) come:

$$k_{1x} = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \cdot \sin \theta_1 = k_{2x} \quad (2.15)$$

e le formule di Fresnel (2.9-10) e (2.13-14) come:

$$r_S = \frac{k_{1z} - k_{2z}}{k_{1z} + k_{2z}} \quad (2.16)$$

$$t_S = \frac{2 \cdot k_{1z}}{k_{1z} + k_{2z}} \quad (2.17)$$

$$r_P = \frac{n_1^2 \cdot k_{2z} - n_2^2 \cdot k_{1z}}{n_1^2 \cdot k_{1z} + n_2^2 \cdot k_{1z}} \quad (2.18)$$

$$t_P = \frac{2 \cdot k_{1z}}{n_1^2 \cdot k_{2z} + n_2^2 \cdot k_{1z}} \quad (2.19)$$

dove:  $k_{1z}$  e  $k_{2z}$  sono rispettivamente le componenti normali (lungo l'asse  $z$ ) dei vettori d'onda nel mezzo 1 e nel mezzo 2.

Definendo la componente tangente (lungo l'asse  $x$ ) del vettore d'onda:

$$\beta = k_{1x} = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \cdot \sin \theta_1 = \frac{\omega}{c} \cdot \sin \theta_1 \quad (2.20)$$

le componenti normali  $k_{1z}$  e  $k_{2z}$  possono essere definite come:

$$k_{1z} = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \cdot n_1\right)^2 - \beta^2} = \sqrt{\left(\frac{\omega}{c} \cdot n_1\right)^2 - \beta^2} \quad (2.21)$$

$$k_{2z} = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \cdot n_2\right)^2 - \beta^2} = \sqrt{\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \cdot (n - j \cdot \kappa)^2 - \beta^2} \quad (2.22)$$

Le formule di Fresnel (2.16-19) sono di uso generale, cioè possono essere usate in qualunque caso d'interfaccia tra due mezzi di qualsiasi tipo (dielettrico o metallico).

### 2.1.3 Film sottile tra due mezzi

Sono stati ricavati i coefficienti di riflessione e di trasmissione di Fresnel per l'onda S e per l'onda P all'interfaccia tra due mezzi  $i$  e  $j$ :

$$r_{ij}^S = \frac{k_{iz} - k_{jz}}{k_{iz} + k_{jz}} \quad (2.23)$$

$$t_{ij}^S = \frac{2 \cdot k_{iz}}{k_{iz} + k_{jz}} \quad (2.24)$$

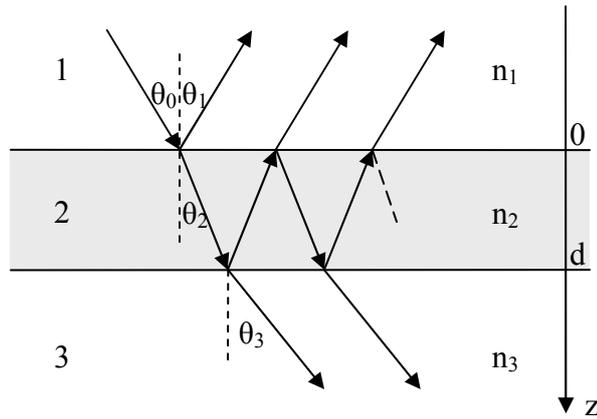
$$r_{ij}^P = \frac{n_i^2 \cdot k_{jz} - n_j^2 \cdot k_{iz}}{n_i^2 \cdot k_{iz} + n_j^2 \cdot k_{jz}} \quad (2.25)$$

$$t_{ij}^P = \frac{2 \cdot k_{iz}}{n_i^2 \cdot k_{jz} + n_j^2 \cdot k_{iz}} \quad (2.26)$$

validi per la luce incidente nel mezzo  $i$  verso il mezzo  $j$ . Nel caso in cui la luce incide nel mezzo  $j$  verso il mezzo  $i$  vale il principio di reversibilità: si dimostra che valgono le seguenti formule:

$$\begin{aligned} r_{ji} &= -r_{ij} \\ \frac{t_{ji}}{n_j \cos \theta_j} &= \frac{t_{ij}}{n_i \cos \theta_i} \\ t_{ij} \cdot t_{ji} - r_{ij} \cdot r_{ji} &= 1 \end{aligned} \quad (2.27)$$

Prima di ricavare i coefficienti di riflessione e di trasmissione di una generica struttura multi-layer con più mezzi, si prende in considerazione una struttura costituita da un film sottile, di spessore  $d$ , compreso tra due mezzi semi-infiniti: nel primo mezzo c'è un'onda incidente ed una riflessa; nel film sottile ci sono due onde, una viaggiante lungo il semiasse  $z$  positivo, l'altra nel verso opposto; nel terzo mezzo c'è solo l'onda trasmessa, viaggiante lungo il semiasse  $z$  positivo. E' necessario tenere conto delle riflessioni multiple nel film sottile nel calcolo dell'onda totale riflessa e dell'onda totale trasmessa.



**Figura 9:** Film sottile tra due mezzi semi-infiniti

L'ampiezza dell'onda totale riflessa si ottiene dalla sommatoria delle onde, che si formano per riflessioni multiple nel film sottile. Ogni volta che un'onda incide su un'interfaccia, è necessario usare le equazioni di Fresnel, tenendo conto del fattore di fase dovuto alla differenza di cammino tra due qualsiasi raggi riflessi o trasmessi; questa differenza di fase è pari a  $-2 \cdot \varphi$ , in cui:

$$\varphi = k_{2z} \cdot d = \frac{2 \cdot \pi \cdot d}{\lambda} \cdot n_2 \cdot \cos \theta_2 \quad (2.28)$$

Il coefficiente di riflessione risulta allora pari a:

$$r = r_{12} + t_{12} \cdot t_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-j \cdot 2 \cdot \varphi} + t_{12} \cdot t_{21} \cdot r_{23} \cdot r_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-j \cdot 4 \cdot \varphi} + \dots = r_{12} + \frac{t_{12} \cdot t_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-j \cdot 2 \cdot \varphi}}{1 - r_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-j \cdot 2 \cdot \varphi}}$$

che, per il principio di reversibilità ovvero per le (2.27), si può esprimere come:

$$r = r_{12} + \frac{r_{12} + r_{23} \cdot e^{-j \cdot 2 \cdot \varphi}}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot e^{-j \cdot 2 \cdot \varphi}} \quad (2.29)$$

In modo analogo si ricava il coefficiente di trasmissione:

$$t = t_{12} \cdot t_{23} \cdot e^{-j \cdot \varphi} \cdot \left[ 1 + r_{23} \cdot r_{21} \cdot e^{-j \cdot 2 \cdot \varphi} + (r_{23} \cdot r_{21} \cdot e^{-j \cdot 2 \cdot \varphi})^2 + \dots \right] = \frac{t_{12} \cdot t_{23} \cdot e^{-j \cdot \varphi}}{1 - r_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-j \cdot 2 \cdot \varphi}}$$

che, per la prima delle (2.27), si può riscrivere come:

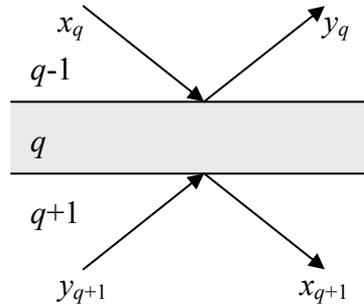
$$t = \frac{t_{12} \cdot t_{23} \cdot e^{-j \cdot \varphi}}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot e^{-j \cdot 2 \cdot \varphi}} \quad (2.30)$$

I coefficienti di riflessione e di trasmissione della struttura in esame sono funzioni periodiche di  $\varphi$ . Per  $\varphi = \pi$ , si nota che:  $r(\pi) = r_{13}$  e  $t(\pi) = t_{13}$  ovvero il film sottile non influenza la riflessione e la trasmissione di luce, a fissata  $\lambda$ .

### 2.1.4 Strutture multi-layer

Il metodo di calcolo dei coefficienti di riflessione e di trasmissione descritto in precedenza può essere esteso al caso di strutture con più strati, ma diventa sempre più complicato all'aumentare del numero degli strati. Esiste un metodo più semplice, che può essere facilmente implementato al computer.

Si consideri una struttura con  $N$  strati, compresi tra due mezzi semi-infiniti 0 e  $(N + 1)$ ; quindi il numero di mezzi è  $(N + 2)$ . In generale ci sarà un'onda incidente  $x_q$  ed un'onda riflessa  $y_q$  al di sopra del  $q$ -esimo strato ed un'onda incidente  $y_{q+1}$  ed una uscente  $x_{q+1}$  al di sotto dello stesso strato, come mostrato nella figura seguente.



**Figura 10:**  $q$ -esimo film di una struttura multi-layer

Le onde al di sopra ed al di sotto dello strato possono essere messe in relazione tra loro secondo la:

$$\begin{bmatrix} x_q \\ y_q \end{bmatrix} = M_q \cdot T_q \cdot \begin{bmatrix} x_{q+1} \\ y_{q+1} \end{bmatrix} \quad (2.31)$$

dove:

$$M_q = \frac{1}{t_{q-1,q}} \cdot \begin{bmatrix} 1 & r_{q-1,q} \\ r_{q-1,q} & 1 \end{bmatrix} \quad (2.32)$$

$$T_q = \begin{bmatrix} e^{j\varphi_q} & 0 \\ 0 & e^{-j\varphi_q} \end{bmatrix} \quad (2.33)$$

Ogni interfaccia è condivisa da due strati adiacenti ed in questa trattazione si considera l'interfaccia superiore appartenente allo strato in esame. Questo implica che i campi in basso nella **Figura 10** sono i campi dentro lo strato  $q$  appena sopra l'interfaccia inferiore. Per ottenere i campi all'interno dello strato  $(q + 1)$  è necessario

moltiplicare a destra per la matrice:

$$\frac{1}{t_{q,q+1}} \cdot \begin{bmatrix} 1 & r_{q,q+1} \\ r_{q,q+1} & 1 \end{bmatrix}$$

Il numero di strati è  $N$ , mentre il numero di interfacce è  $(N + 1)$ ; questo implica che, alla fine, si deve moltiplicare per una matrice di questo tipo, per tenere conto dell'ultima interfaccia in basso:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} = M_1 \cdot T_1 \cdot M_2 \cdot T_2 \cdot \dots \cdot M_q \cdot T_q \cdot \dots \cdot M_N \cdot T_N \cdot \frac{1}{t_{N,N+1}} \cdot \begin{bmatrix} 1 & r_{N,N+1} \\ r_{N,N+1} & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_{N+1} \\ y_{N+1} \end{bmatrix} = M_{TOT} \cdot \begin{bmatrix} x_{N+1} \\ y_{N+1} \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

Se sono noti i campi al di sotto dell'ultima interfaccia della struttura, è possibile ricavare i campi al di sopra della prima interfaccia.

In realtà generalmente interessa conoscere l'onda riflessa dalla struttura,  $y_1$ , e l'onda trasmessa dalla struttura,  $x_{N+1}$ , in funzione dell'onda incidente sulla struttura,  $x_1$ , quando  $y_{N+1} = 0$ . Da questa posizione si ottiene:

$$\begin{cases} x_1 = M_{11} \cdot x_{N+1} + M_{12} \cdot y_{N+1} = M_{11} \cdot x_{N+1} \\ y_1 = M_{21} \cdot x_{N+1} + M_{22} \cdot y_{N+1} = M_{21} \cdot x_{N+1} \end{cases} \quad (2.35)$$

da cui si ricavano i coefficienti di trasmissione e di riflessione dell'intera struttura multi-layer:

$$t = \frac{x_{N+1}}{x_1} = \frac{1}{M_{11}} \quad (2.36)$$

$$r = \frac{y_1}{x_1} = \frac{M_{21}}{M_{11}} \quad (2.37)$$

Generalmente non interessano tanto i coefficienti di trasmissione e di riflessione dei campi elettromagnetici, quanto piuttosto quelli della potenza, detti anche trasmittività e riflettività rispettivamente, definiti secondo le:

$$T = \frac{n_0 \cdot \cos \theta_0}{n_{N+1} \cdot \cos \theta_{N+1}} \cdot |t|^2 = \frac{n_0 \cdot \cos \theta_0}{n_{N+1} \cdot \cos \theta_{N+1}} \cdot \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2 \quad (2.38)$$

$$R = |r|^2 = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2 \quad (2.39)$$

poiché la potenza è proporzionale al quadrato del campo elettrico o magnetico.

## 2.2 Risonatore Fabry-Pérot [137]

Un risonatore a specchi piani è detto risonatore o interferometro Fabry-Pérot dal nome dei suoi inventori, Charles Fabry e Alfred Pérot.

Il Fabry-Pérot è costituito da due superfici piane infinite, affacciate tra loro e distanti  $d$ , analogo al caso rappresentato in **Figura 9**. Queste superfici sono metallizzate con uno strato semiriflettente, tale da presentare coefficienti di riflessione pari a  $r_{12}$  e  $r_{23}$  e coefficienti di trasmissione pari a  $t_{12}$  e  $t_{23}$ . Se si assumono questi strati metallici di spessore infinitesimo, è possibile ricavare il coefficiente di trasmissione del Fabry-Pérot (ovvero il rapporto tra onda uscente  $E_u$  ed onda incidente  $E_i$ ) dalla (2.30). Inoltre, se gli strati semiriflettenti hanno uguali coefficienti di riflessione ( $r_{12} = r_{23} = |\rho| \cdot e^{j\phi}$ ) e di trasmissione ( $t_{12} = t_{23} = |\tau| \cdot e^{j\zeta}$ ), si può scrivere il coefficiente di trasmissione del Fabry-Pérot come:

$$t = \left| \frac{E_u}{E_i} \right| = \frac{T}{|1 - R \cdot e^{-j\Delta}|} \quad (2.40)$$

in cui:  $T = |\tau|^2$ ,  $R = |\rho|^2$  e:

$$\Delta = 2 \cdot (k \cdot d \cdot \cos \theta + \varepsilon) \quad (2.41)$$

Si osservi che, quando  $\Delta = 2\pi$  o un multiplo di questa quantità, si ha:

$$\left| \frac{E_u}{E_i} \right| = \frac{T}{1 - R}$$

e nel caso particolare in cui le perdite sugli specchi sono trascurabili ( $T + R = 1$ ):

$$\left| \frac{E_u}{E_i} \right| = 1$$

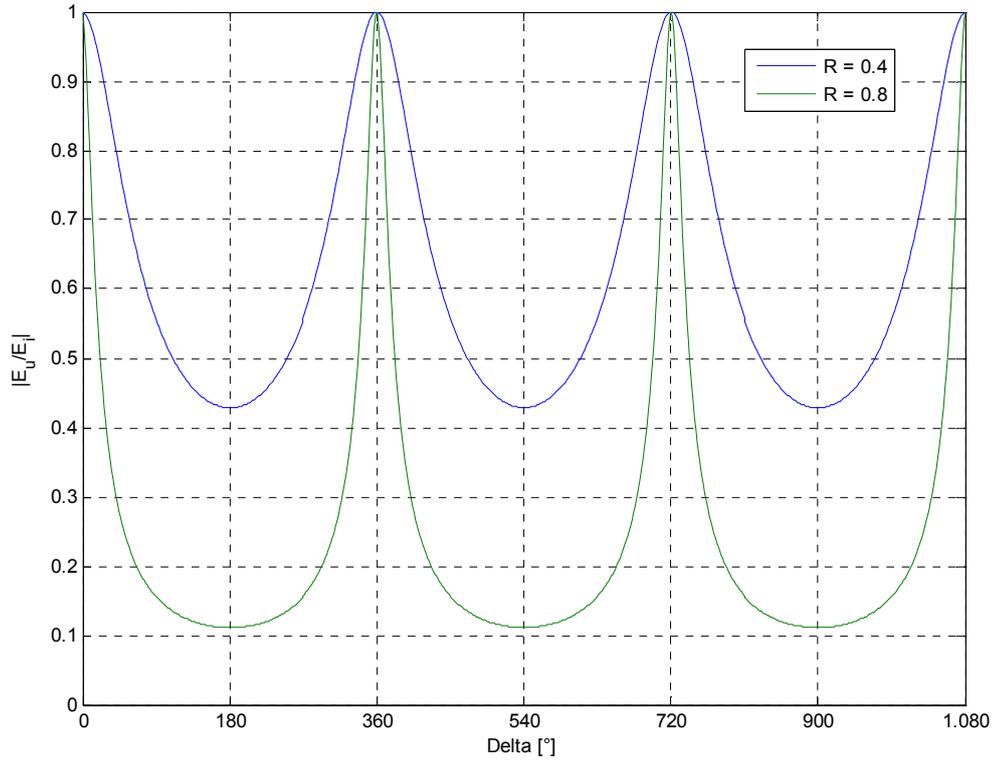
ossia il Fabry-Pérot è trasparente.

I valori massimo e minimo del rapporto  $|E_u/E_i|$  sono rispettivamente:

$$\left| \frac{E_u}{E_i} \right|_{\max} = \frac{T}{1 - R}$$

$$\left| \frac{E_u}{E_i} \right|_{\min} = \frac{T}{1 + R}$$

Il rapporto  $|E_u/E_i|$  varia molto rispetto al massimo quando  $R$  è prossimo all'unità, poco in caso contrario, come si può vedere dai grafici in **Figura 11**.



**Figura 11:** Andamento del rapporto  $|E_u/E_i|$  di un Fabry-Pérot in funzione di  $\Delta$ , parametrizzata con  $R$

Si definisce trasmissione del Fabry-Pérot la quantità:

$$T_F = \left| \frac{E_u}{E_i} \right|^2 = \frac{T^2}{|1 - R \cdot e^{-j\Delta}|^2} \quad (2.42)$$

Infatti, in genere si è interessati alla potenza delle onde, proporzionale al quadrato del campo elettrico, per il teorema di Poynting.

Per la (2.41) la trasmissione del Fabry-Pérot risulta dipendente dalla lunghezza d'onda  $\lambda$  (contenuta in  $k$ ), dalla distanza  $d$  e dall'angolo d'incidenza  $\theta$ . In assenza di perdite, la trasmissione massima del filtro è  $T_{F_{max}} = 1$ , mentre il valore minimo è:  $T_{F_{min}} = (1 - R)^2 / (1 + R)^2$ .

Le caratteristiche principali di un Fabry-Pérot sono:

- campo spettrale libero (in Inglese *free spectral range*), definito come il campo, in lunghezza d'onda o in frequenza, tra due ordini successivi di risonanza, ovvero la gamma di lunghezze d'onda o frequenze in cui il risonatore non trasmette:

$$\lambda_m - \lambda_{m+1} = \left( \frac{1}{m} - \frac{1}{m+1} \right) \cdot 2 \cdot d \cdot \cos \theta \approx \frac{2 \cdot d \cdot \cos \theta}{m^2} \quad (2.43)$$

$$\nu_{m+1} - \nu_m = \frac{c}{2 \cdot d \cdot \cos \theta} \quad (2.44)$$

- banda passante, definita come l'intervallo ( $2\delta$  di  $\Delta$ ) nel quale le potenze si dimezzano ovvero i campi si riducono di  $\sqrt{2}$ :

$$\delta = \pm \frac{1-R}{\sqrt{R}} \quad (2.45)$$

- “finesse”, fattore di bontà definito come il rapporto tra la distanza tra due ordini successivi di risonanza e la banda passante:

$$F = \frac{2 \cdot \pi}{2 \cdot \delta} = \frac{\nu_{m+1} - \nu_m}{\Delta \nu} = \frac{\lambda_m - \lambda_{m+1}}{\Delta \lambda} \quad (2.46)$$

Dalla (2.45) si ricava che la “finesse” è pari a:

$$F = \frac{\pi \cdot \sqrt{R}}{1-R} \quad (2.47)$$

Quanto più  $R$  si avvicina ad 1, tanto migliore è la selettività del filtro.

- potere risolvete, definito come il rapporto tra la banda passante in lunghezza d'onda  $\Delta \lambda$  e la lunghezza d'onda di lavoro:

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{1}{m \cdot F} \quad (2.48)$$

Indica la capacità del Fabry-Pérot di distinguere due lunghezze d'onda adiacenti.

- fattore di merito, definito come:

$$Q = \frac{\omega \cdot U}{W_L} \quad (2.49)$$

dove:  $U$  è l'energia immagazzinata nel risonatore,  $W_L$  è la potenza dissipata in un ciclo e  $\omega$  è la pulsazione dell'onda risonante.

Si può dimostrare che:

$$Q = m \cdot \frac{\pi}{1-R} \approx m \cdot \frac{\pi \cdot \sqrt{R}}{1-R} \approx m \cdot F \quad (2.50)$$

Le approssimazioni sono valide se  $R$  è prossimo all'unità ed allora il fattore di merito di un Fabry-Pérot risulta pari a circa  $m$  volte il valore della sua “finesse”.

Un Fabry-Pérot può anche essere accordato alla lunghezza d'onda desiderata variando l'angolo d'incidenza della radiazione sugli specchi. In questo caso il Fabry-Pérot prende il nome di “etalon”. Il campo angolare a cui si lavora deve essere tale che sia trascurabile la porzione di fascio, che non contribuisce pienamente all'interferenza, a causa dello slittamento dovuto alle riflessioni multiple.

## **2.3 Conclusione**

In questo capitolo è stata fornita la teoria delle strutture multi-layer e dell'interferometro di Fabry-Pérot, incluse le caratteristiche del risonatore ottico. Nei prossimi capitoli si descrivono le fasi di progettazione e realizzazione del Fabry-Pérot, le problematiche incontrate e i possibili set-up di misura su banco ottico per la caratterizzazione del dispositivo.

# CAPITOLO 3

## PROGETTAZIONE DEL FABRY-PÉROT

### 3.1 Introduzione

Per caratterizzare film di ZnO dal punto di vista elettro-ottico si è pensato di realizzare un Fabry-Pérot in riflessione. Come verrà spiegato nel capitolo 4, un semplice set-up di misura su banco ottico permette di effettuare una prima misura qualitativa dell'effetto elettro-ottico nello ZnO, osservando le variazioni d'intensità del fascio laser riflesso ovvero le variazioni della curva di riflettività  $R(\theta)$  al variare dell'indice di rifrazione nel film di ZnO per effetto elettro-ottico, indotto dal campo elettrico applicato tra gli elettrodi planari metallici, tra cui il film di ZnO è compreso. Con un set-up di misura più complesso è possibile invece effettuare una misura quantitativa. Nella figura seguente è riportata una rappresentazione schematica del dispositivo:

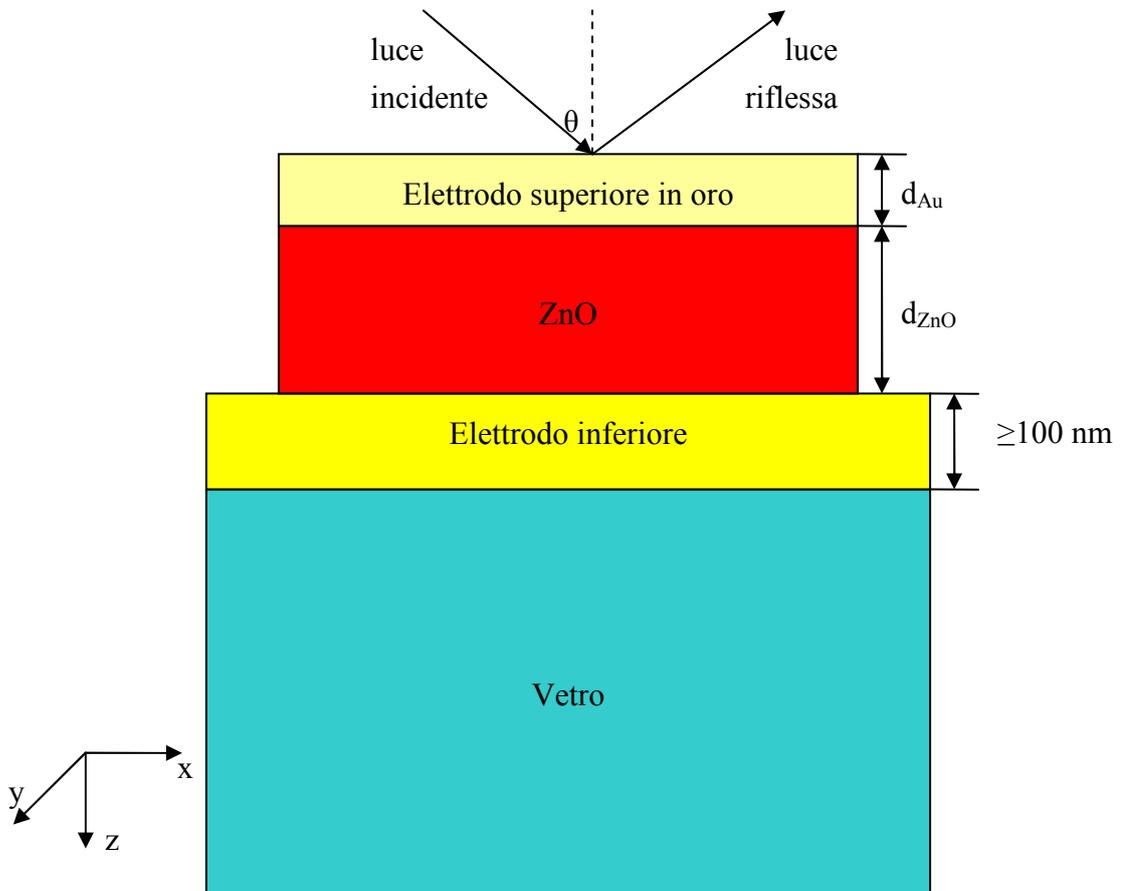


Figura 12: Fabry-Pérot in riflessione

### 3.2 Progettazione del dispositivo con elettrodo inferiore in oro

Con MatLab è stato realizzato un semplice programma di simulazione, descritto in Appendice, che permette di determinare la curva di riflettività  $R(\theta)$  di una struttura multi-layer, come quella in **Figura 12**: in questo modo è stato possibile ottimizzare la curva di riflettività  $R(\theta)$ , variando i parametri del Fabry-Pérot. In particolare, sono stati ottimizzati gli spessori del film di ZnO ( $d_{ZnO}$ ) e quello dell'elettrodo superiore in oro ( $d_{Au}$ ). Per quanto riguarda l'elettrodo metallico inferiore, si è inizialmente pensato di realizzarlo in oro, con uno spessore maggiore o uguale a 100 nm per essere totalmente riflettente. Infatti, simulazioni preliminari hanno dimostrato che al di sopra di questo spessore il film d'oro risulta quasi completamente riflettivo e variazioni dello spessore d'oro non determinano variazioni significative nella curva di riflettività del dispositivo.

Gli indici di rifrazione e i coefficienti di estinzione dei materiali usati in simulazione sono stati presi dai riferimenti [138] e [139].

Lo ZnO è stato assunto in prima approssimazione isotropo, per il quale è stato quindi definito un solo indice di rifrazione:  $n = 1,99 @ \lambda_0 = 633 \text{ nm}$ .

I metalli, contrariamente ai mezzi dielettrici, assorbono parte della luce incidente e sono caratterizzati da un indice di rifrazione complesso, costituito da parte reale positiva ( $n$ ) e parte immaginaria negativa ( $k$  – coefficiente di estinzione). Per entrambi gli elettrodi in oro si è assunto:

$$n = 0,2 \text{ e } k = 3,1 @ \lambda_0 = 633 \text{ nm}.$$

Per quanto riguarda l'indice di rifrazione del substrato, da alcune simulazioni preliminari si è notato che la curva di riflettività è indipendente da questo, come prevedibile del resto per la presenza del film metallico inferiore, totalmente riflettente.

Per progettare un Fabry-Pérot in riflessione, si deve scegliere uno spessore del film di ZnO pari ad un multiplo intero di mezza lunghezza d'onda nel mezzo. Tenendo conto della lunghezza d'onda del laser He-Ne ( $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ ), che si può usare in fase sperimentale, e dell'indice di rifrazione del mezzo ( $n = 1,99$ ), si ha:  $\lambda = \lambda_0/n \approx 318 \text{ nm}$ .

$$\text{Quindi, deve essere: } d_{ZnO} = m \cdot \frac{\lambda}{2} = m \cdot 159 \text{ [nm]} \quad \text{con } m = 1, 2, 3 \dots$$

All'aumentare di  $m$  e quindi dello spessore di ZnO, la risposta del Fabry-Pérot migliora, diventando più selettivo.

Il film metallico superiore deve essere parzialmente riflettente e si deve dimensionare lo spessore in modo tale da ottenere un minimo di riflettività più basso possibile: in assenza di film metallico o per piccoli spessori di questo ( $d_{Au} \ll 10$  nm), la curva di riflettività non presenta alcun minimo; all'aumentare di  $d_{Au}$ , il minimo di riflettività diventa sempre più piccolo e si sposta verso angoli più piccoli; al di sopra di un certo valore di  $d_{Au}$ , il minimo di riflettività aumenta, perché il film metallico inizia a diventare sempre più riflettente. E' quindi necessario trovare gli spessori ottimali di ZnO e dell'elettrodo superiore, tenendo conto anche che, maggiore è lo spessore di ZnO, maggiore deve essere la tensione da applicare agli elettrodi, a parità di campo elettrico necessario per indurre l'effetto elettro-ottico.

### 3.2.1 Ottimizzazione dello spessore del film metallico superiore

Innanzitutto, sono state effettuate delle simulazioni per trovare lo spessore ottimale del film metallico superiore ( $d_{Au}$ ), fissando lo spessore del film di ZnO a:  $d_{ZnO} = 4 \cdot \lambda = 1272$  nm.

Nelle **Figure 13 – 16** è riportato l'andamento della riflettività  $R(\theta)$  in funzione dell'angolo d'incidenza  $\theta$ , parametrizzata con lo spessore dell'elettrodo superiore, per luce polarizzata TM (onda P – campo magnetico oscillante parallelamente all'interfaccia xy) e TE (onda S – campo elettrico oscillante parallelamente all'interfaccia xy). Nella tabella seguente vengono sintetizzati i risultati di queste prime simulazioni, riportando posizioni angolari  $\theta_{min}$  e valori dei minimi della riflettività  $R_{min}$  per le polarizzazioni TM e TE, per diversi spessori del film metallico superiore.

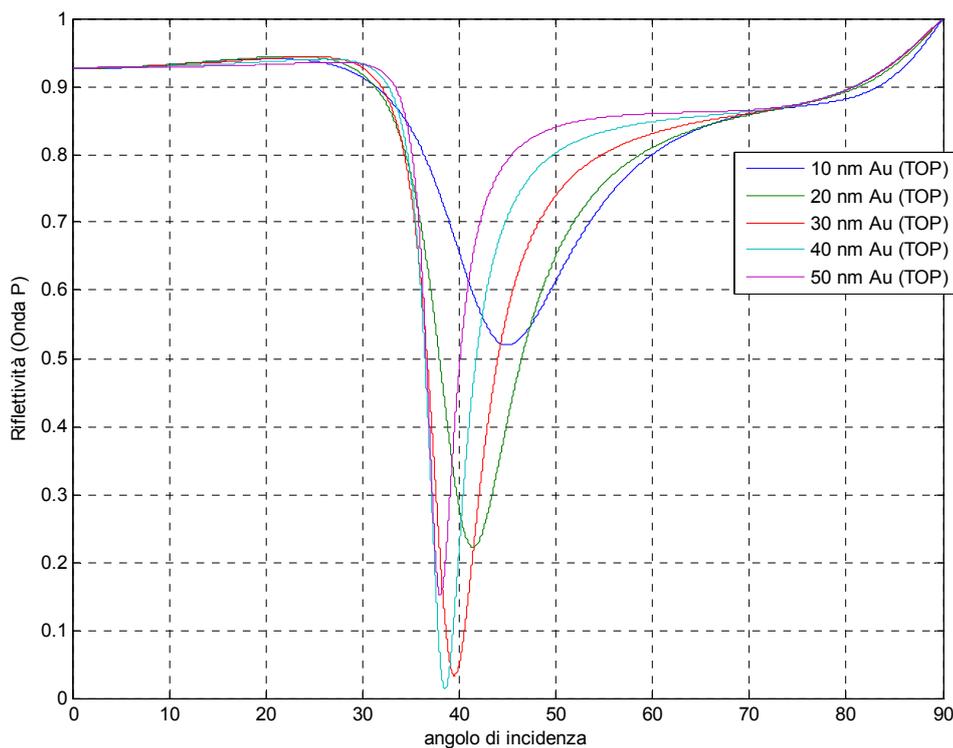
$d_{Au}$ [nm]	Polarizzazione TM (onda P)		Polarizzazione TE (onda S)	
	$\theta_{min}$ [°]	$R_{min}$ [%]	$\theta_{min}$ [°]	$R_{min}$ [%]
<b>10</b>	45,02	51,93	44,26	31,27
<b>20</b>	41,43	22,24	39,76	7,678
<b>30</b>	39,54	3,339	37,57	0,02108
<b>40</b>	38,55	1,386	36,46	8,548
<b>50</b>	38,08	15,18	35,87	27,83

**Tabella 4:** Risultati delle simulazioni del Fabry-Pérot con  $d_{ZnO} = 4 \cdot \lambda = 1272$  nm e  $d_{Au} = (10 - 50)$  nm

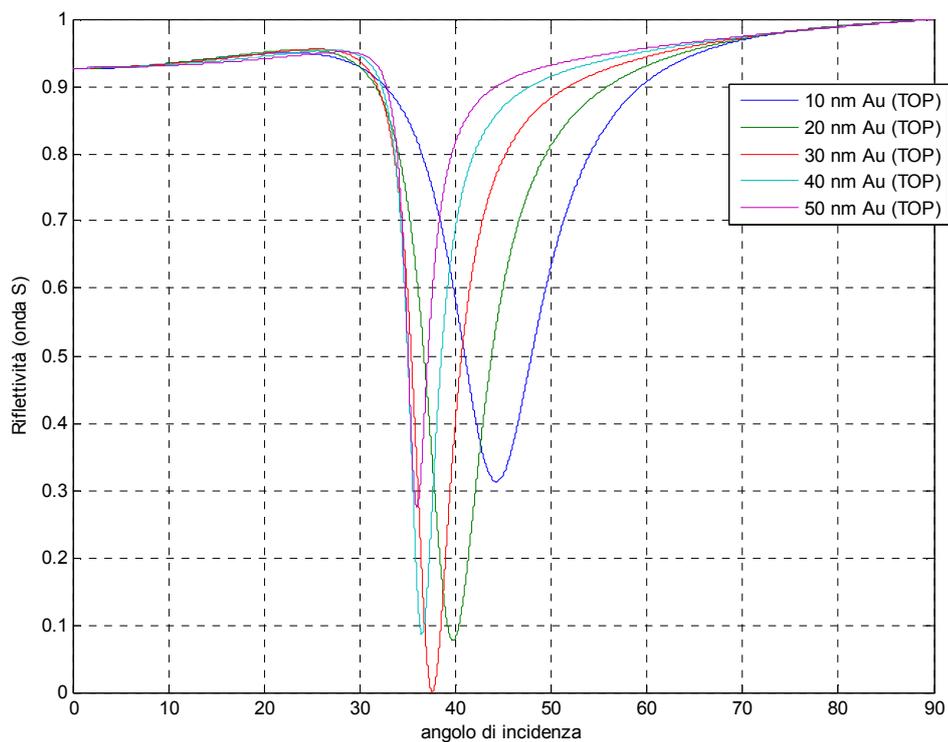
Dalla **Tabella 4** e dal grafico in **Figura 17** si nota che la posizione angolare dei minimi di riflettività diminuisce all'aumentare dello spessore del film metallico superiore per entrambe le polarizzazioni, più velocemente per la polarizzazione TE (onda S) che per la TM (onda P).

L'andamento del valore del minimo di riflettività al variare dello spessore del film metallico superiore è riportato nel grafico in **Figura 18**. Si nota che per la polarizzazione TM il valore più basso del minimo di riflettività si ha per  $d_{Au} = 40$  nm, differente da quello per la polarizzazione TE ( $d_{Au} = 30$  nm). Da notare inoltre che soltanto lo 0,02% della luce incidente con polarizzazione TE viene riflessa, usando lo spessore ottimo ( $d_{Au} = 30$  nm) dell'elettrodo superiore per questa polarizzazione.

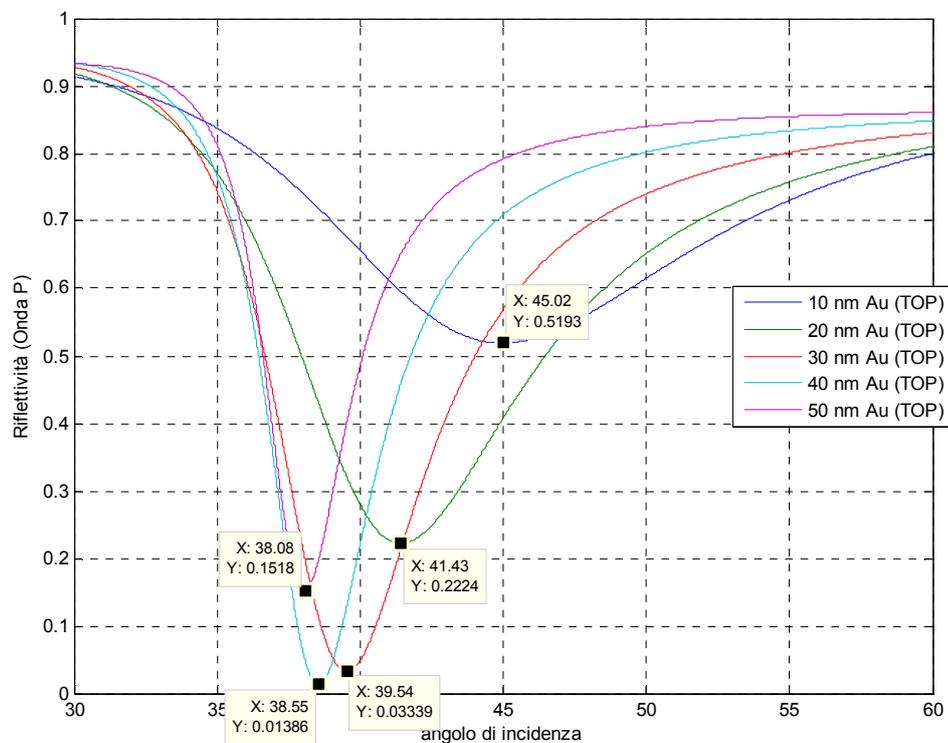
Nel grafico in **Figura 19** si può confrontare l'andamento della riflettività per le polarizzazioni TM e TE, per spessori del film metallico superiore  $d_{Au} = 30$  nm e 40 nm.



**Figura 13:** Riflettività del Fabry-Pérot ( $d_{ZnO} = 4 \cdot \lambda = 1272$  nm) per luce polarizzata TM (onda P) per diversi valori di  $d_{Au}$



**Figura 14:** Riflettività del Fabry-Pérot ( $d_{ZnO} = 4 \cdot \lambda = 1272 \text{ nm}$ ) per luce polarizzata TE (onda S) per diversi valori di  $d_{Au}$



**Figura 15:** Riflettività del Fabry-Pérot ( $d_{ZnO} = 4 \cdot \lambda = 1272 \text{ nm}$ ) per luce polarizzata TM (onda P) per diversi valori di  $d_{Au}$  – zoom sui minimi

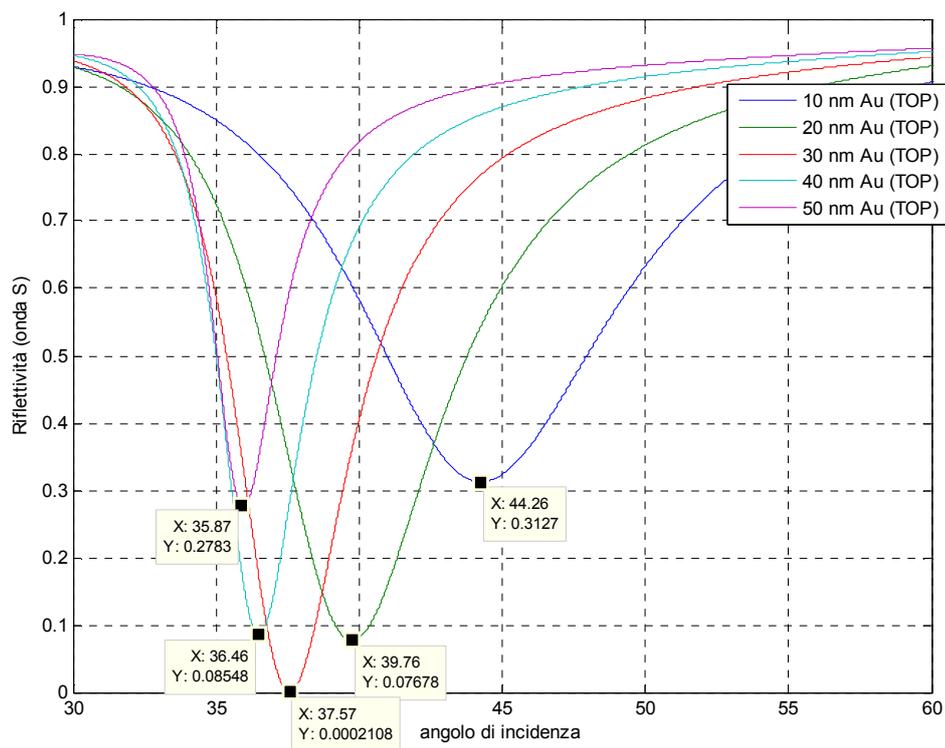


Figura 16: Riflettività del Fabry-Pérot ( $d_{ZnO} = 4 \cdot \lambda = 1272$  nm) per luce polarizzata TE (onda S) per diversi valori di  $d_{Au}$  – zoom sui minimi

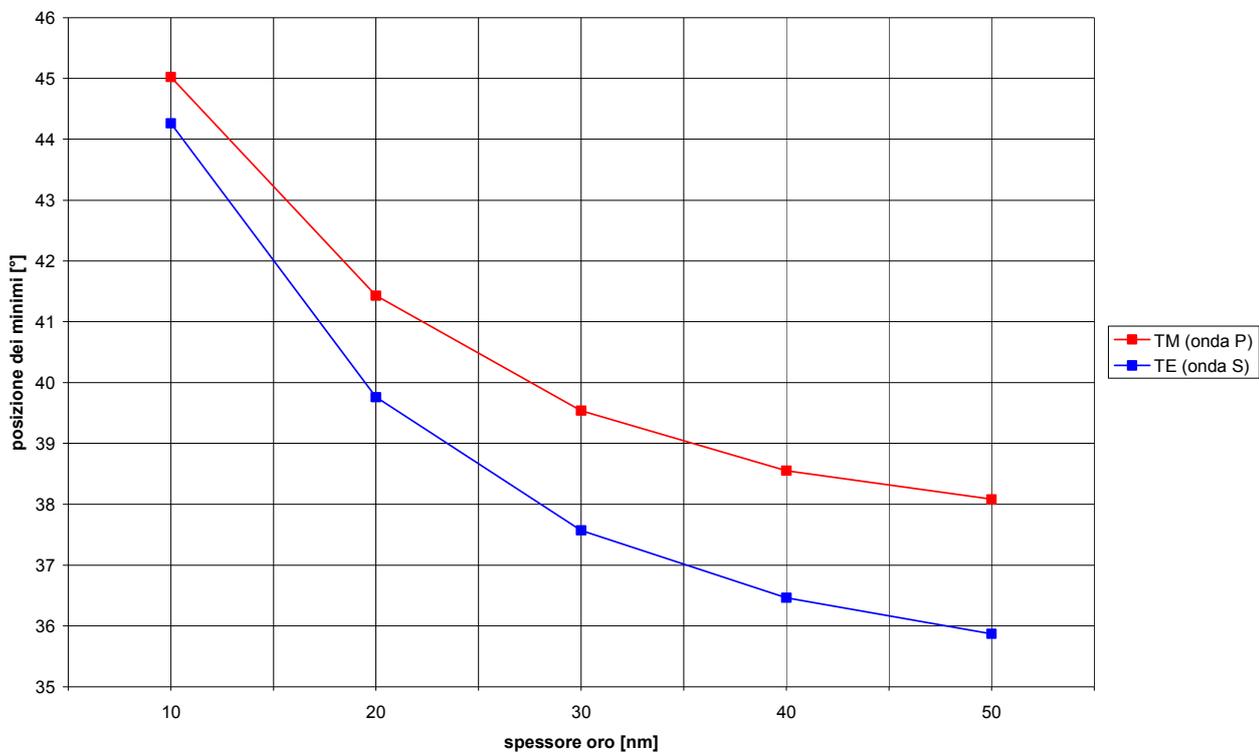
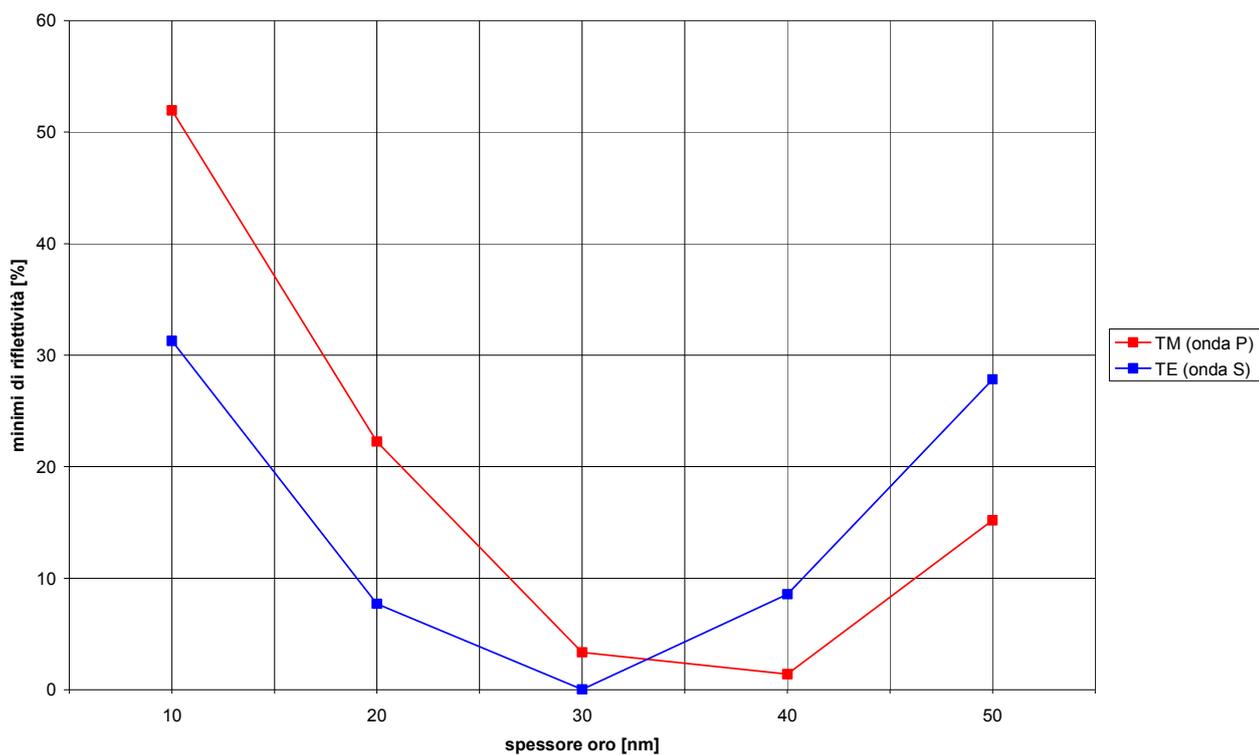
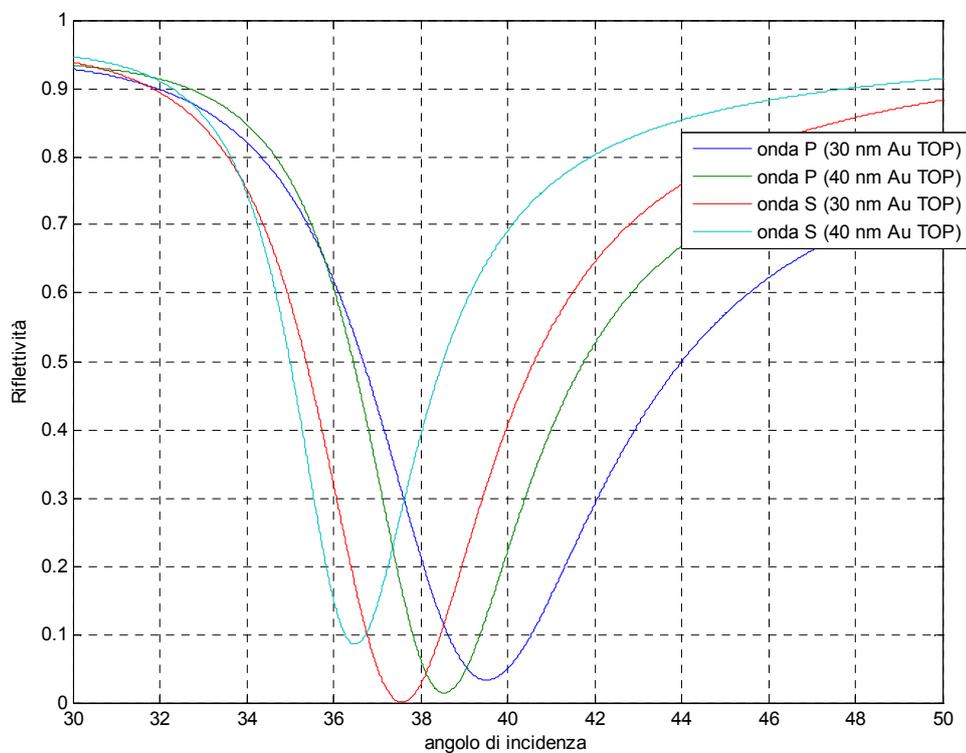


Figura 17: Andamento della posizione angolare del minimo di riflettività in funzione dello spessore d'oro  $\theta_{min}(d_{Au})$  Fabry-Pérot con  $d_{ZnO} = 4 \cdot \lambda = 1272$  nm e  $d_{Au} = (10 - 50)$  nm



**Figura 18:** Andamento del minimo di riflettività in funzione dello spessore d'oro  $R_{min}(d_{Au})$  – Fabry-Pérot con  $d_{ZnO} = 4 \cdot \lambda = 1272$  nm e  $d_{Au} = (10 - 50)$  nm

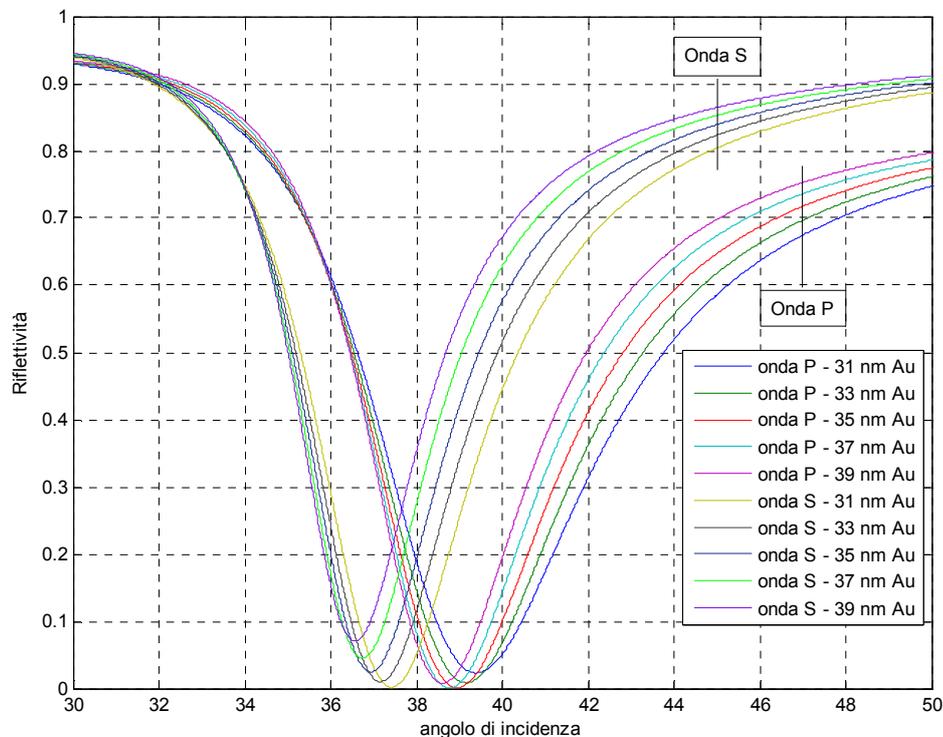


**Figura 19:** Riflettività del Fabry-Pérot ( $d_{ZnO} = 4 \cdot \lambda = 1272$  nm e  $d_{Au} = 30$  nm e 40 nm) per luce polarizzata TE (onda S) e TM (onda P)

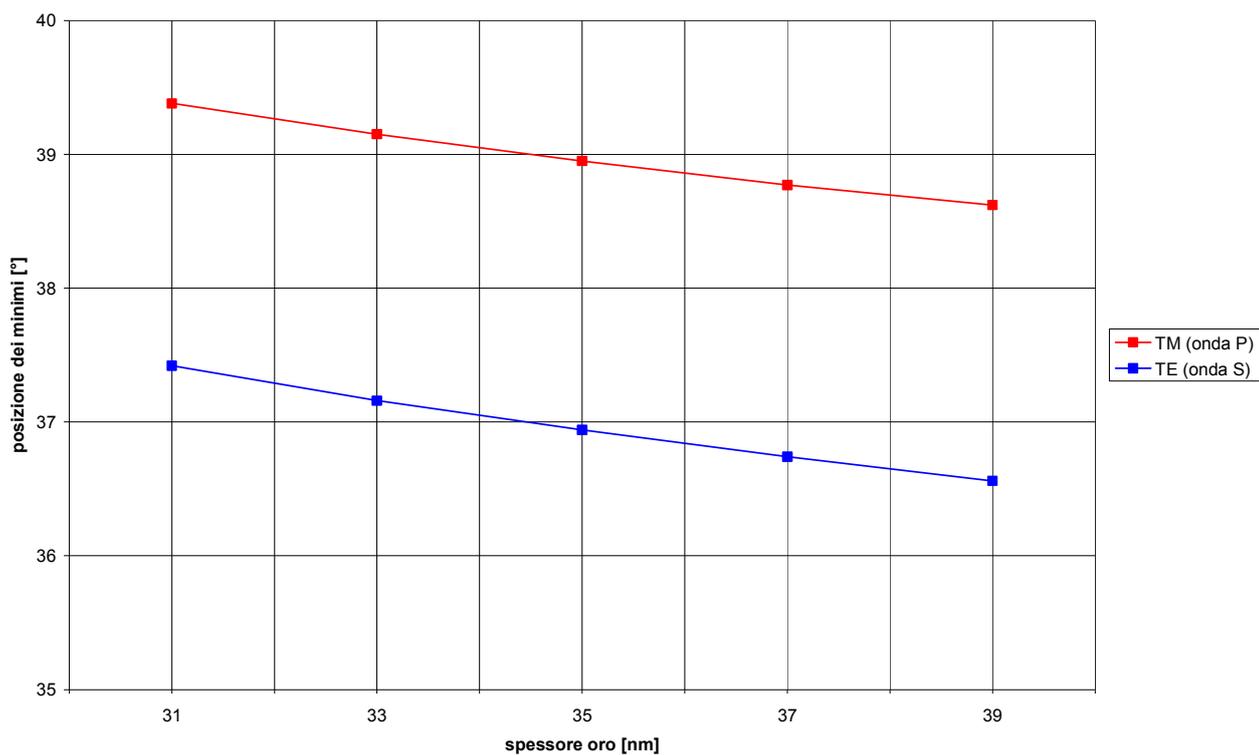
Si è cercato un valore di spessore dell'elettrodo superiore di compromesso, per ottenere un buon minimo di riflettività per entrambe le polarizzazioni. In **Figura 20** sono riportate le curve di riflettività del Fabry-Pérot per entrambe le polarizzazioni, parametrizzate con lo spessore  $d_{Au}$ , che è stato variato tra 31 nm e 39 nm. I dati significativi (posizione angolare dei minimi e valori minimi della riflettività) sono riportati nella **Tabella 5** e usati per tracciare i grafici nelle **Figure 21** e **22**.

$d_{Au}$ [nm]	Polarizzazione TM (onda P)		Polarizzazione TE (onda S)	
	$\theta_{min}$ [°]	$R_{min}$ [%]	$\theta_{min}$ [°]	$R_{min}$ [%]
31	39,38	2,327	37,42	0,1871
33	39,15	0,847	37,16	1,011
35	38,95	0,0991	36,94	2,462
37	38,77	0,08255	36,74	4,496
39	38,62	0,7802	36,56	7,063

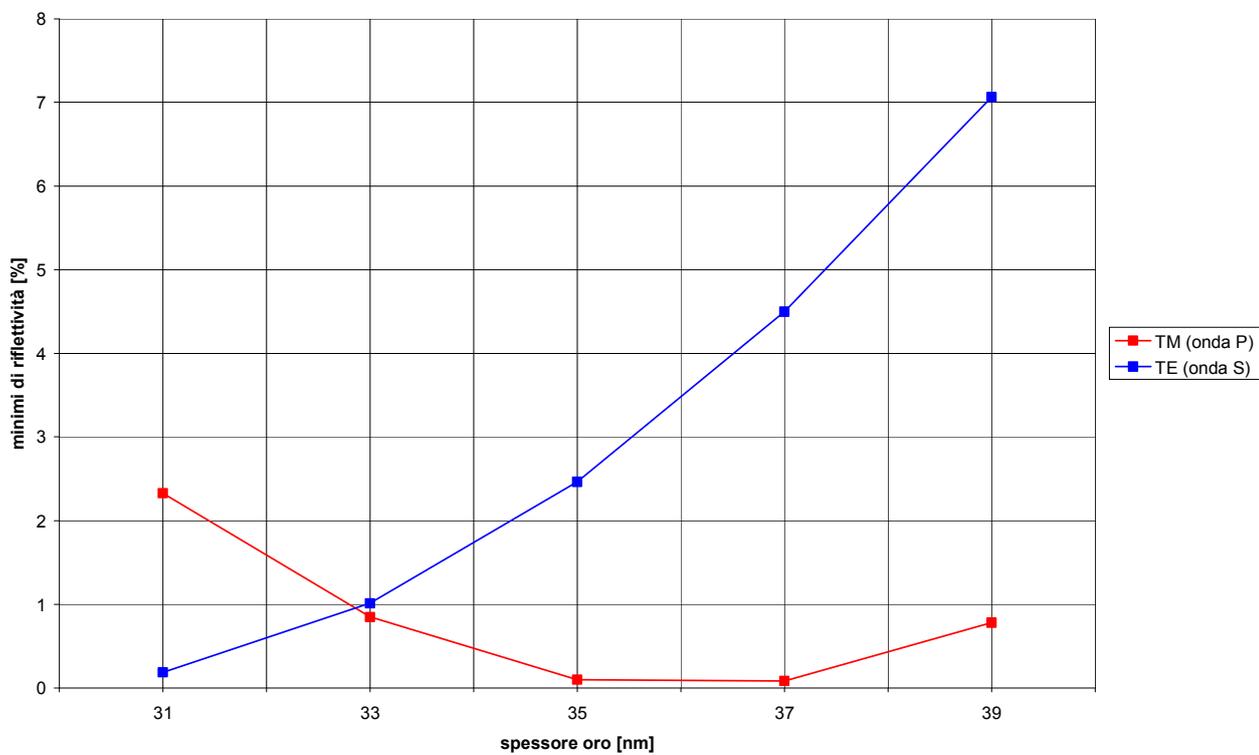
**Tabella 5:** Risultati delle simulazioni del Fabry-Pérot con  $d_{ZnO} = 4 \cdot \lambda = 1272$  nm e  $d_{Au} = (31 - 39)$  nm



**Figura 20:** Riflettività del Fabry-Pérot ( $d_{ZnO} = 4 \cdot \lambda = 1272$  nm e  $d_{Au}$  compreso tra 31 nm e 39 nm) per luce polarizzata TE (onda S) e TM (onda P)



**Figura 21:** Andamento della posizione angolare del minimo di riflettività in funzione dello spessore d'oro  $\theta_{min}(d_{Au})$  – Fabry-Pérot con  $d_{ZnO} = 4 \cdot \lambda = 1272$  nm e  $d_{Au} = (31 - 39)$  nm



**Figura 22:** Andamento del minimo di riflettività in funzione dello spessore d'oro  $R_{min}(d_{Au})$  – Fabry-Pérot con  $d_{ZnO} = 4 \cdot \lambda = 1272$  nm e  $d_{Au} = (31 - 39)$  nm

Dai risultati di queste simulazioni si evince che lo spessore ottimo dell'elettrodo superiore in oro è:  $d_{Au} = 33$  nm, perché consente di ottenere un buon minimo di riflettività per entrambe le polarizzazioni (TE e TM).

### 3.2.2 Ottimizzazione dello spessore del film di ossido di zinco

Sono state effettuate delle simulazioni per trovare lo spessore ottimale del film di ZnO, fissando lo spessore dell'elettrodo superiore al valore ottimale:  $d_{Au} = 33$  nm.

Nelle **Figure 23** e **24** è riportato l'andamento della riflettività  $R(\theta)$  in funzione dell'angolo d'incidenza  $\theta$ , parametrizzata con lo spessore del film di ZnO ( $d_{ZnO}$ ), per luce polarizzata TM (onda P) e TE (onda S). Da questi grafici si può notare che la selettività angolare del Fabry-Pérot aumenta all'aumentare dello spessore dell'ossido.

Nella tabella seguente vengono sintetizzati i risultati di queste simulazioni, riportando posizioni angolari  $\theta_{min}$  e valori dei minimi della riflettività  $R_{min}$  per le polarizzazioni TM e TE, per  $d_{ZnO}$  compreso tra 477 nm e 1272 nm. Per  $d_{ZnO} = \lambda/2$  e  $\lambda$  la riflettività è quasi costante ( $\sim 90\%$ ), come si vede dalle **Figure 23** e **24**.

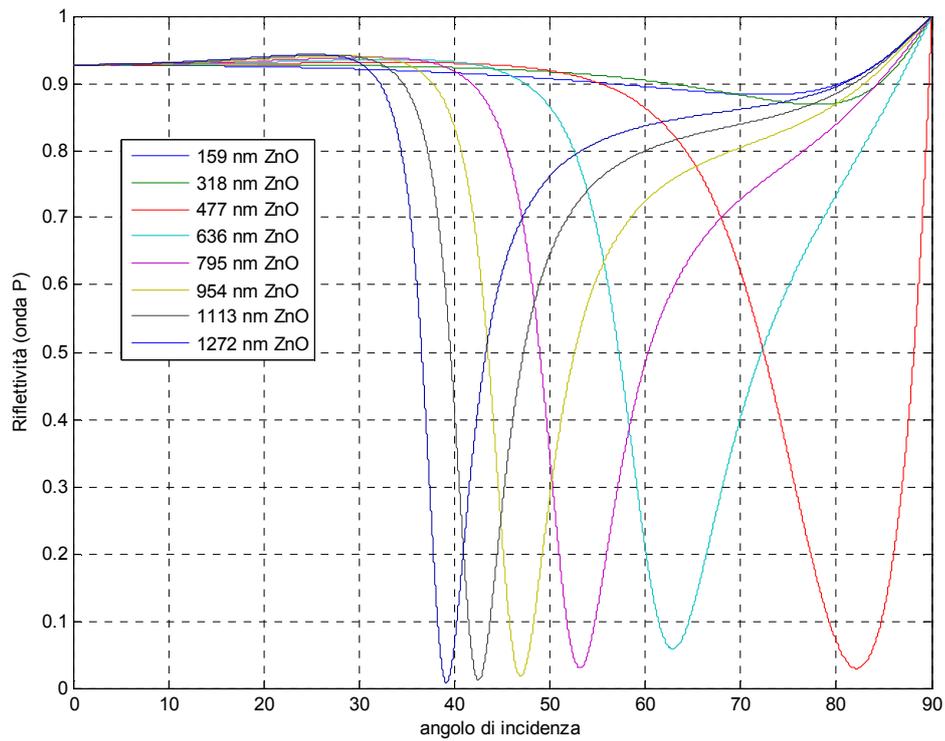
Dalla **Tabella 6** e dal grafico<sup>1</sup> in **Figura 25** si nota che la posizione angolare dei minimi di riflettività diminuisce all'aumentare dello spessore del film di ZnO.

$d_{ZnO}$ [nm] ( $m^2$ )	Polarizzazione TM (onda P)		Polarizzazione TE (onda S)	
	$\theta_{min}$ [°]	$R_{min}$ [%]	$\theta_{min}$ [°]	$R_{min}$ [%]
<b>477 (3)</b>	82,18	2,943	68,77	20,72
<b>636 (4)</b>	62,91	5,844	55,71	6,948
<b>795 (5)</b>	53,16	2,98	48,51	3,542
<b>954 (6)</b>	46,96	1,778	43,62	2,141
<b>1113(7)</b>	42,51	1,18	39,99	1,425
<b>1272 (8)</b>	39,16	0,8467	37,16	1,011

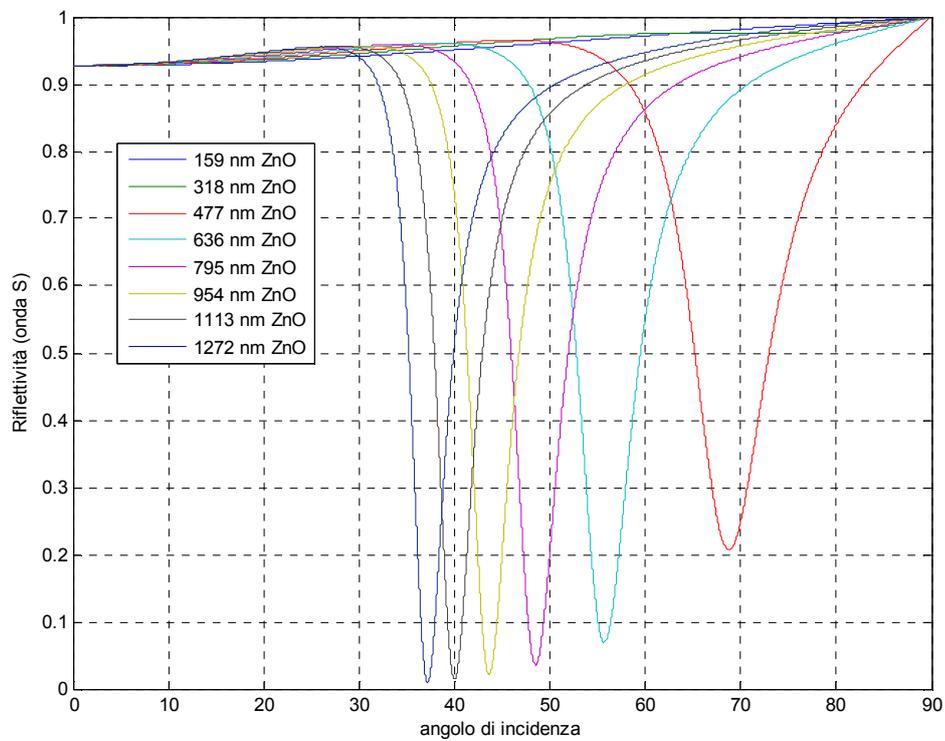
**Tabella 6:** Risultati delle simulazioni del Fabry-Pérot con  $d_{Au} = 33$  nm e  $d_{ZnO} = (477 - 1272)$  nm

<sup>1</sup> Da notare l'andamento tratteggiato, ad indicare che, in realtà, per spessori  $d_{ZnO} = m \cdot \lambda/4$  (con  $m = 1, 3, 5, \dots$ ) la riflettività del Fabry-Pérot non presenta minimi, perché il sistema multi-layer diventa un Fabry-Pérot in trasmissione.

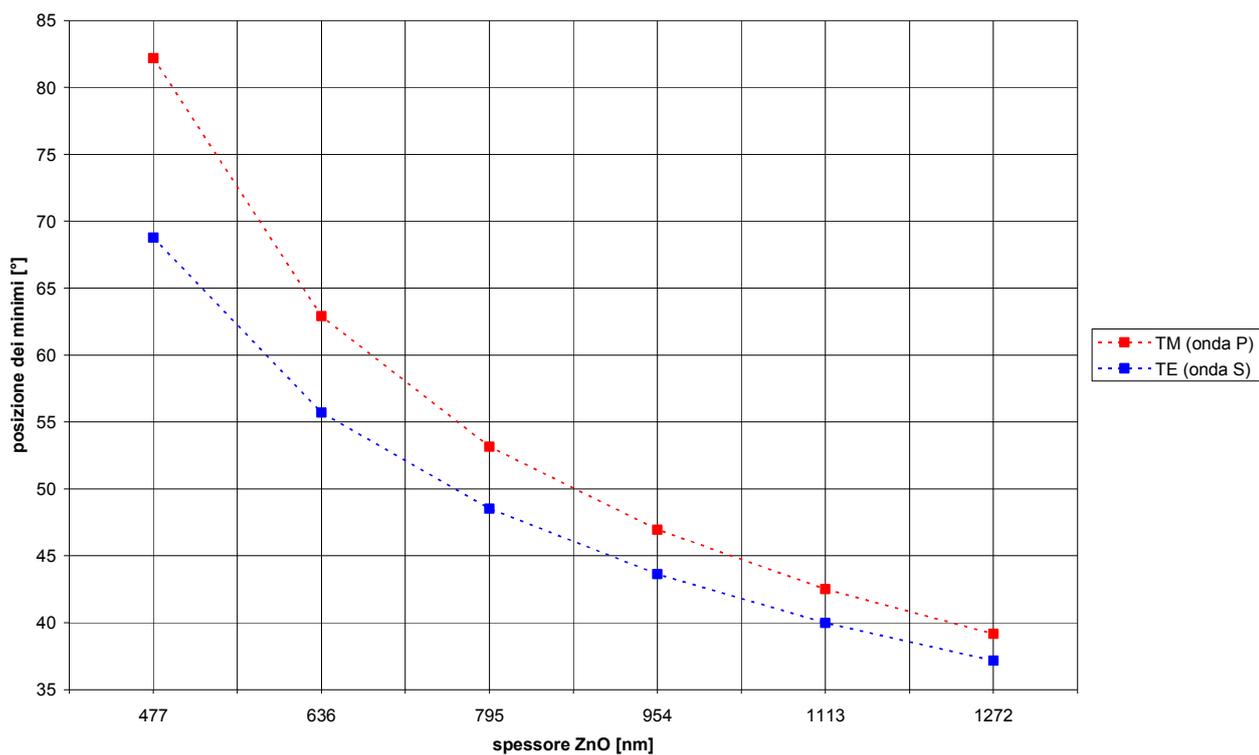
<sup>2</sup>  $m$  = numero di mezze lunghezze d'onda



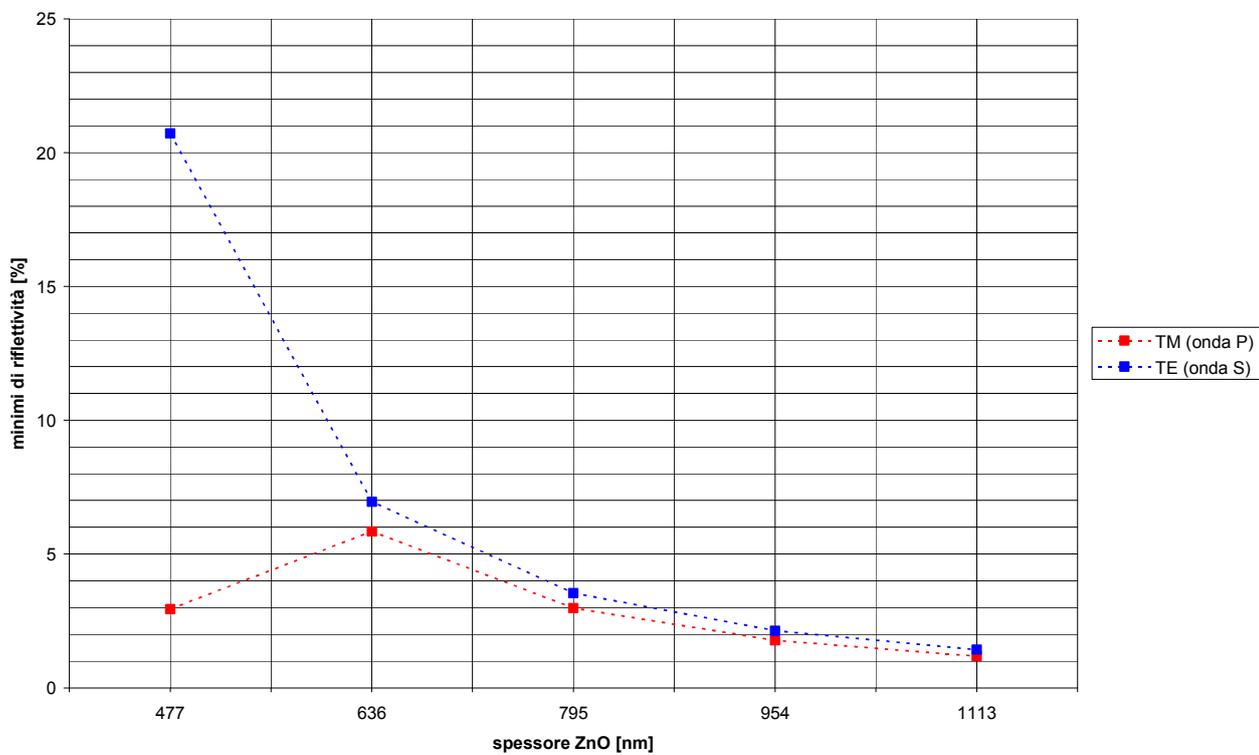
**Figura 23:** Riflettività del Fabry-Pérot ( $d_{Au} = 33$  nm e  $d_{ZnO}$  compreso tra 159 nm e 1272 nm) per luce polarizzata TM (onda P)



**Figura 24:** Riflettività del Fabry-Pérot ( $d_{Au} = 33$  nm e  $d_{ZnO}$  compreso tra 159 nm e 1272 nm) per luce polarizzata TE (onda S)



**Figura 25:** Andamento della posizione angolare del minimo di riflettività in funzione dello spessore del film di ZnO  $\theta_{min}(d_{ZnO})$  – Fabry-Pérot con  $d_{Au} = 33$  nm e  $d_{ZnO}$  compreso tra 477 nm e 1272 nm

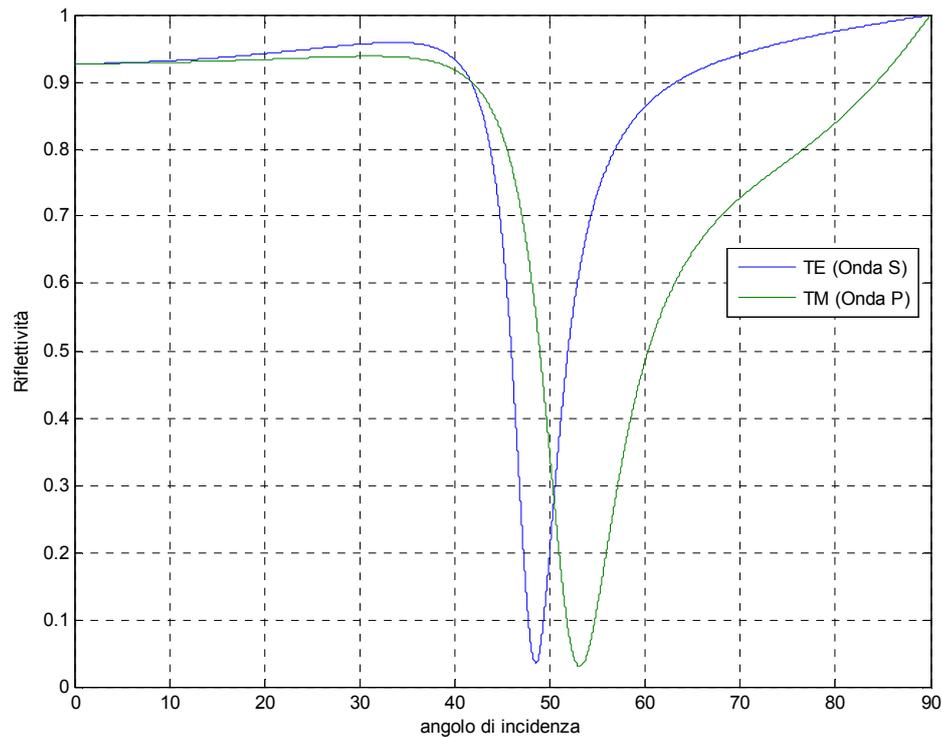


**Figura 26:** Andamento del minimo di riflettività in funzione dello spessore del film di ZnO  $R_{min}(d_{ZnO})$  – Fabry-Pérot con  $d_{Au} = 33$  nm e  $d_{ZnO}$  compreso tra 477 nm e 1272 nm

L'andamento del valore del minimo di riflettività al variare dello spessore del film di ZnO è riportato nel grafico<sup>3</sup> in **Figura 26**: come previsto, il minimo di riflettività si riduce all'aumentare dello spessore dell'ossido.

Per limitare le tensioni da applicare agli elettrodi, ci si può accontentare di un minimo di riflettività di poco superiore all'1% e scegliere come spessore ottimale del film di ZnO:  $d_{ZnO} = 795$  nm, anche se la selettività angolare non è ottima, specialmente per la luce polarizzata TM (onda P).

Nella figura seguente è mostrato l'andamento della riflettività del Fabry-Pérot con spessori ottimizzati per il film di ZnO e per l'elettrodo metallico superiore.



**Figura 27:** Andamento della riflettività del Fabry-Pérot in riflessione con spessori di ZnO ed elettrodo metallico superiore ottimizzati

<sup>3</sup> L'andamento tratteggiato indica che, in realtà, per spessori  $d_{ZnO} = m \cdot \lambda / 4$  (con  $m = 1, 3, 5 \dots$ ) la riflettività del Fabry-Pérot non presenta minimi, perché il sistema multi-layer diventa un Fabry-Pérot in trasmissione

### 3.3 Progettazione del dispositivo con elettrodo inferiore in platino

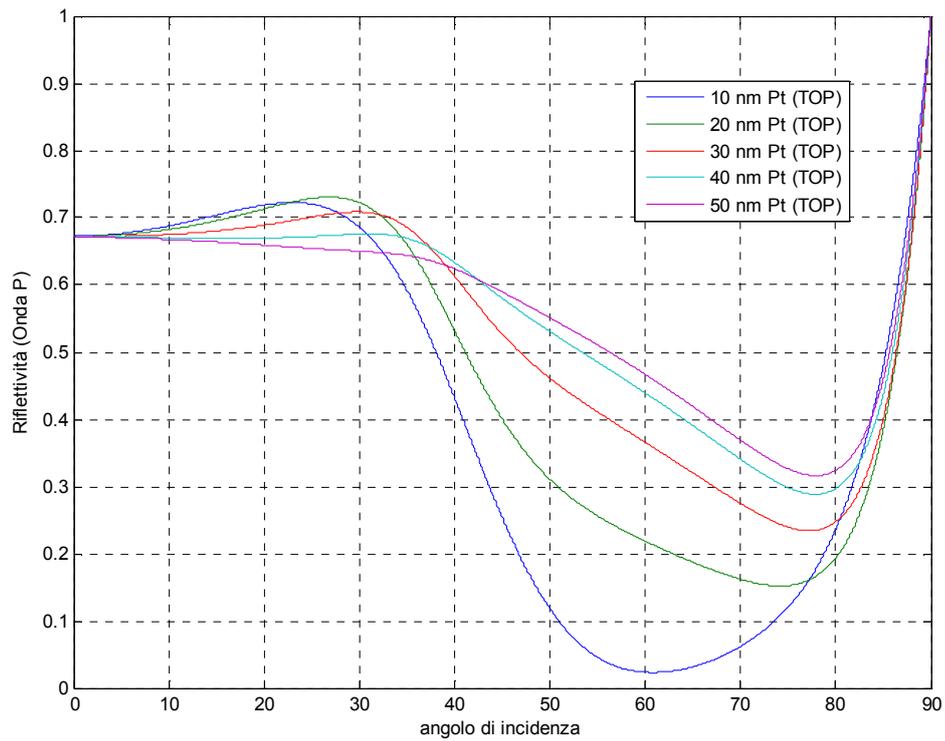
Come verrà spiegato più in dettaglio nel capitolo 4, si è verificato sperimentalmente che l'oro non va bene per la realizzazione dell'elettrodo inferiore del dispositivo, perché tende a diffondere nel film di ossido di zinco, riducendone la resistività. È quindi necessario usare un metallo che non diffonda durante la deposizione del film di ZnO ed eventuale successivo *annealing*. Studiando la letteratura, sono stati esclusi cromo (Cr), titanio (Ti) ed alluminio (Al), che per la loro alta affinità tendono a diffondere nel film di ossido o a ricevere ossigeno da questo, deteriorandone le caratteristiche elettriche [140], ma anche il tantalio (Ta) tende a diffondere come l'oro nello ZnO [141]. Si è pensato quindi di usare il platino (Pt), che è stato usato anche in altri lavori riportati nei riferimenti [142-144], per realizzare l'elettrodo inferiore del dispositivo.

Cambiando il metallo dell'elettrodo inferiore, è necessario progettare nuovamente il dispositivo, ripetendo le simulazioni, per ottimizzare la curva di riflettività  $R(\theta)$ . Infatti il platino ha indice di rifrazione  $n = 2,33$  e coefficiente di estinzione  $k = 4,15$  [138], differenti rispetto a quelli dell'oro, il che determina un'alterazione della curva di riflettività  $R(\theta)$ . In particolare il platino ha perdite maggiori rispetto all'oro ( $k_{Pt} > k_{Au}$ ) e soprattutto indice di rifrazione più grande rispetto all'ossido di zinco ( $n_{Pt} > n_{ZnO} \gg n_{Au}$ ).

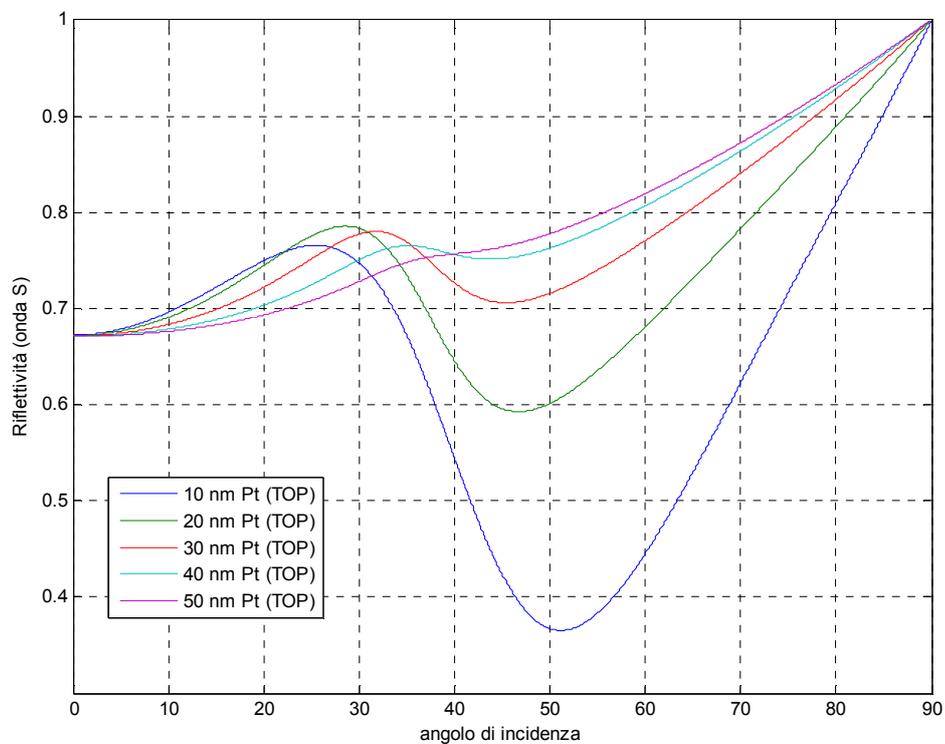
Come punto di partenza delle nuove simulazioni sono stati considerati i risultati ottenuti dalle precedenti simulazioni del dispositivo con elettrodo inferiore in oro, che avevano portato a:  $d_{ZnO} = 795$  nm come spessore ottimale del film di ZnO e  $d_{Au} = 33$  nm come spessore ottimale dell'elettrodo superiore in oro.

Simulazioni preliminari hanno dimostrato che uno spessore di Pt poco inferiore a 100 nm è sufficiente a rendere il film metallico inferiore totalmente riflettente.

È stata considerata la possibilità di realizzare anche l'elettrodo superiore in platino, ma poche simulazioni preliminari, i cui risultati sono riportati nelle seguenti figure, hanno portato a scartare questa possibilità, per la forme delle curve di riflettività ottenute al variare dello spessore del film di platino superiore  $d_{Pt}$ , con spessore del film di ZnO  $d_{ZnO} = 795$  nm. Questa alterazione della forma delle curve di riflettività è dovuta alla già citata differenza d'indice tra Pt e ZnO ( $n_{Pt} - n_{ZnO} > 0$ ).



**Figura 28:** Riflettività del Fabry-Perot ( $d_{ZnO} = 5 \cdot \lambda/2 = 795$  nm) per luce polarizzata TM (onda P) per diversi valori di  $d_{Pt}$



**Figura 29:** Riflettività del Fabry-Perot ( $d_{ZnO} = 5 \cdot \lambda/2 = 795$  nm) per luce polarizzata TE (onda S) per diversi valori di  $d_{Pt}$

### 3.3.1 Ottimizzazione dello spessore del film metallico superiore

Innanzitutto, sono state effettuate delle simulazioni per trovare lo spessore ottimale del film metallico superiore ( $d_{Au}$ ), fissando lo spessore del film di ZnO a:

$$d_{ZnO} = 5 \cdot \lambda / 2 = 795 \text{ nm.}$$

Nelle **Figure 30 – 33** è riportato l'andamento della riflettività  $R(\theta)$  in funzione dell'angolo d'incidenza  $\theta$ , parametrizzata con lo spessore dell'elettrodo superiore, per luce polarizzata TM (onda P – campo magnetico oscillante parallelamente all'interfaccia xy) e TE (onda S – campo elettrico oscillante parallelamente all'interfaccia xy).

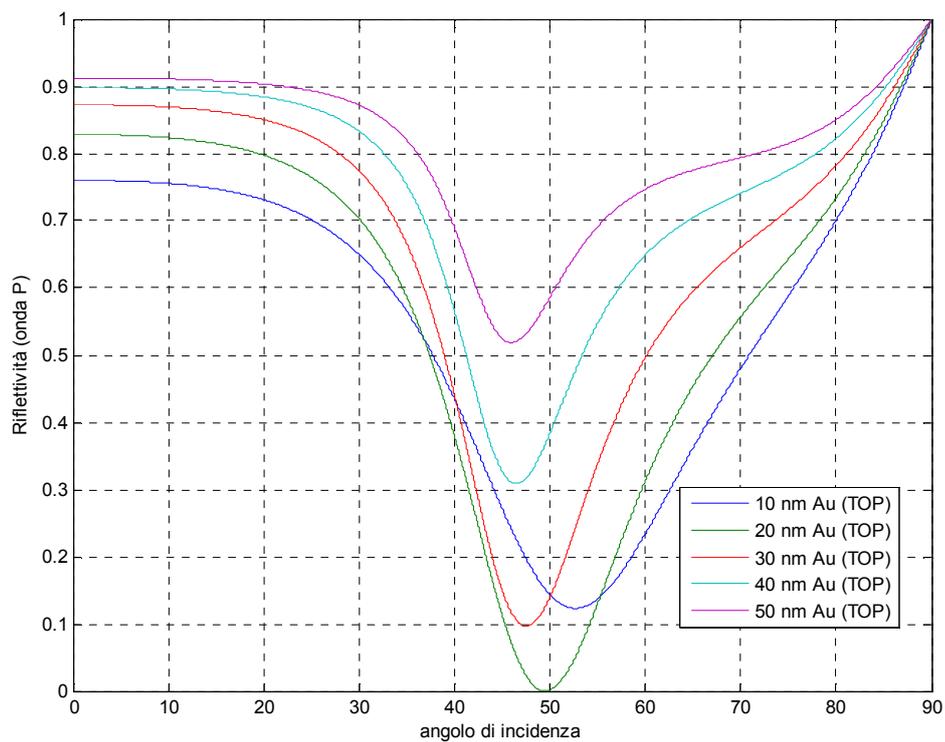
Nella tabella seguente vengono sintetizzati i risultati di queste prime simulazioni, riportando posizioni angolari  $\theta_{min}$  e valori dei minimi della riflettività  $R_{min}$  per le polarizzazioni TM e TE, per diversi spessori del film metallico superiore.

$d_{Au}$ [nm]	Polarizzazione TM (onda P)		Polarizzazione TE (onda S)	
	$\theta_{min}$ [°]	$R_{min}$ [%]	$\theta_{min}$ [°]	$R_{min}$ [%]
<b>10</b>	52,83	12,32	54,51	0,0368
<b>20</b>	49,46	0,005902	47,48	7,185
<b>30</b>	47,53	9,661	44,43	27,45
<b>40</b>	46,54	30,89	42,84	49,79
<b>50</b>	46,05	51,87	42,13	67,34

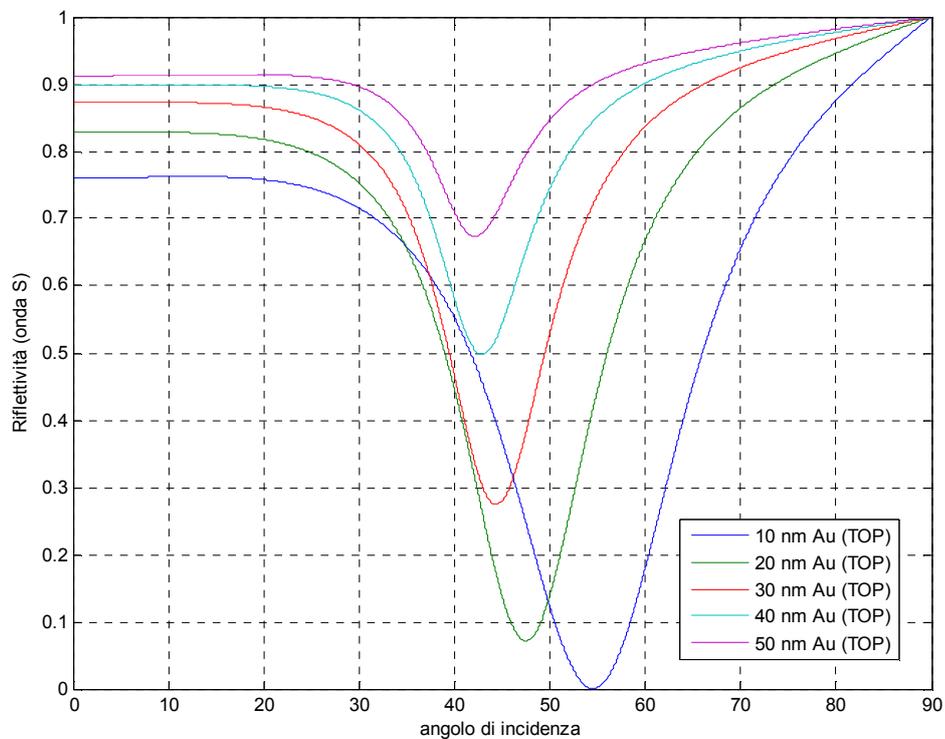
**Tabella 7:** Risultati delle simulazioni del Fabry-Perot con  $d_{ZnO} = 5 \cdot \lambda / 2 = 795 \text{ nm}$  e  $d_{Au} = (10 - 50) \text{ nm}$

Dalla **Tabella 7** e dal grafico in **Figura 34** si nota che la posizione angolare dei minimi di riflettività diminuisce all'aumentare dello spessore del film metallico superiore per entrambe le polarizzazioni, più velocemente per la TE che per la TM.

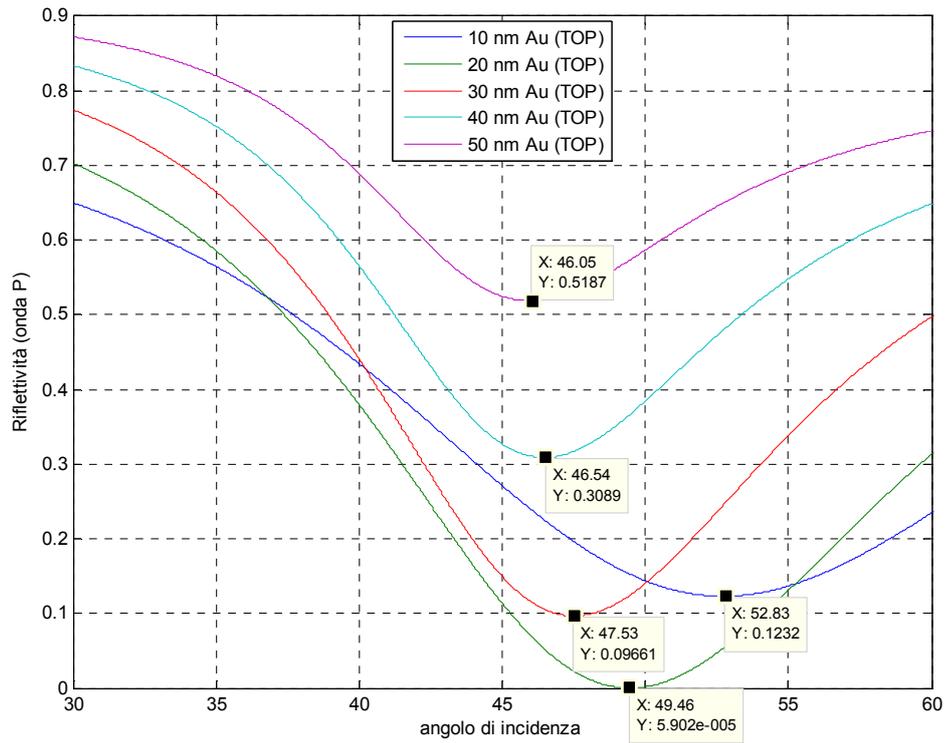
L'andamento del valore del minimo di riflettività al variare dello spessore del film metallico superiore è riportato nel grafico in **Figura 35**. Si nota che per la polarizzazione TM il valore più basso del minimo di riflettività si ha per  $d_{Au} = 20 \text{ nm}$ , differente da quello per la polarizzazione TE ( $d_{Au} = 10 \text{ nm}$ ). Da notare inoltre i valori molto bassi dei minimi di riflettività, che si ottengono per la polarizzazione TM e per quella TE, usando i rispettivi spessori ottimi dell'elettrodo superiore.



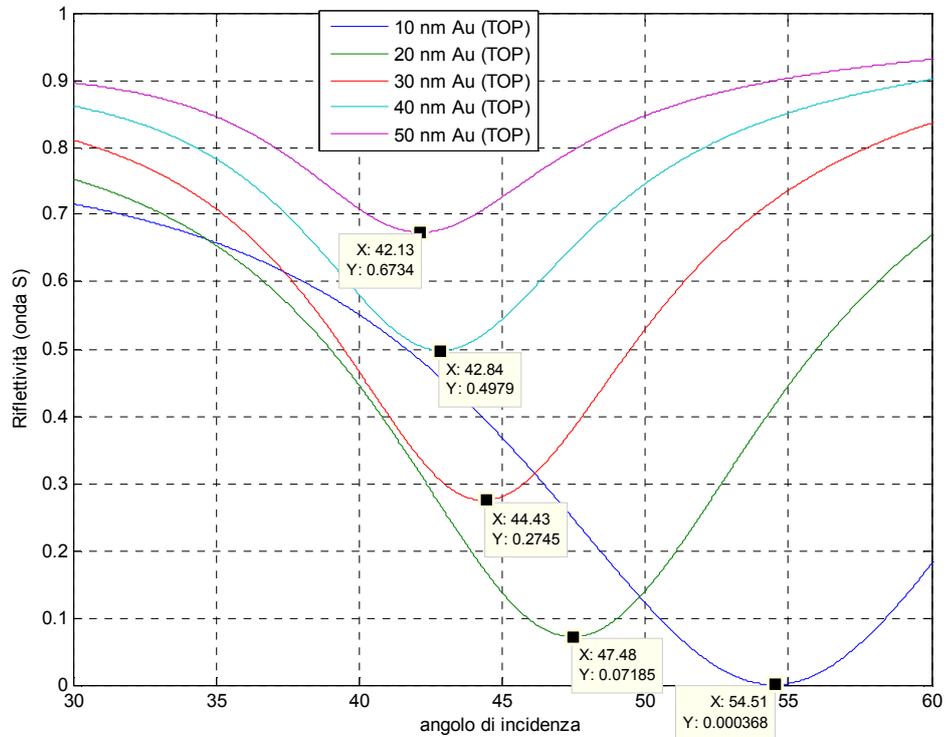
**Figura 30:** Riflettività del Fabry-Perot ( $d_{ZnO} = 5 \cdot \lambda/2 = 795$  nm) per luce polarizzata TM (onda P) per diversi valori di  $d_{Au}$



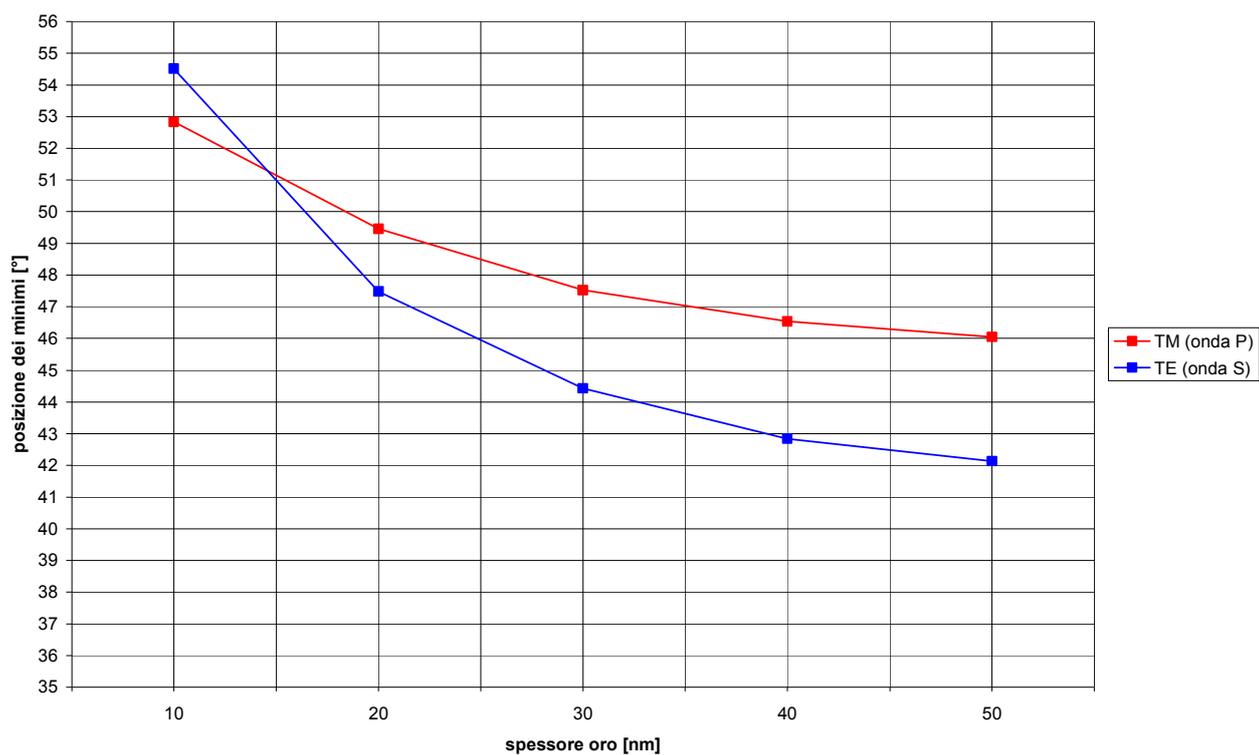
**Figura 31:** Riflettività del Fabry-Perot ( $d_{ZnO} = 5 \cdot \lambda/2 = 795$  nm) per luce polarizzata TE (onda S) per diversi valori di  $d_{Au}$



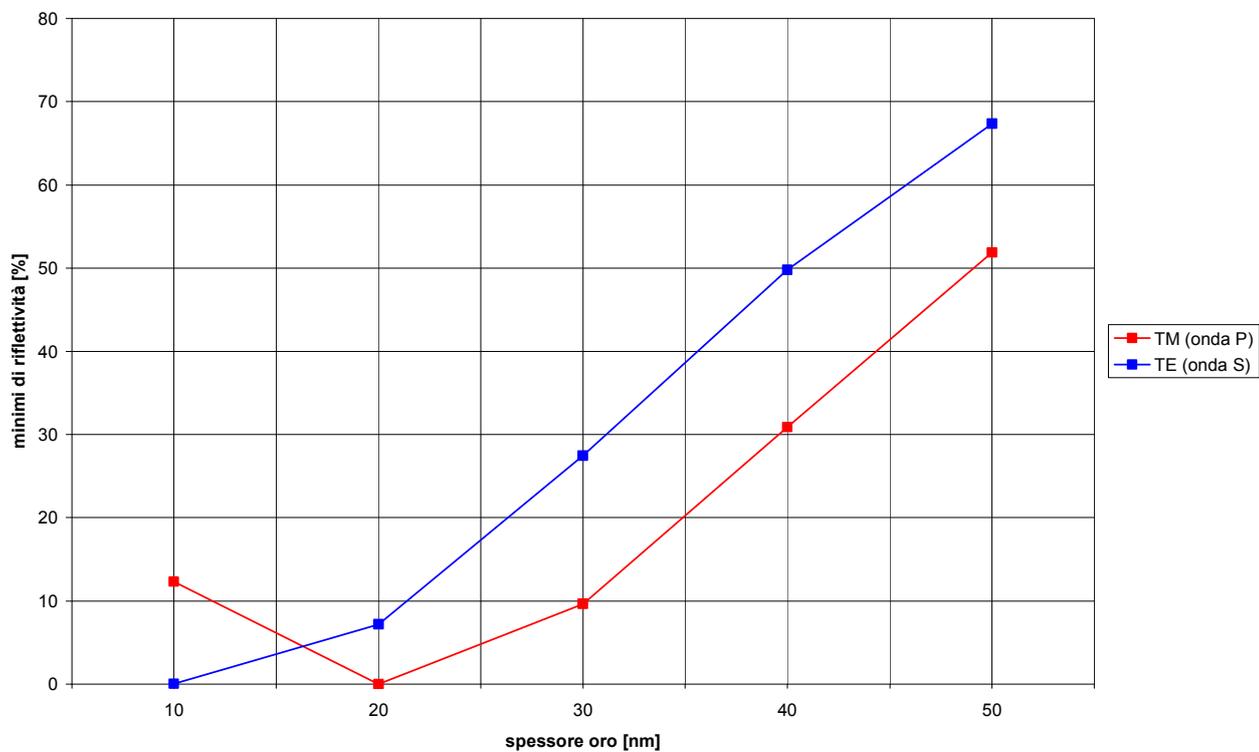
**Figura 32:** Riflettività del Fabry-Perot ( $d_{ZnO} = 5 \cdot \lambda / 2 = 795 \text{ nm}$ ) per luce polarizzata TM (onda P) per diversi valori di  $d_{Au}$  zoom sui minimi



**Figura 33:** Riflettività del Fabry-Perot ( $d_{ZnO} = 5 \cdot \lambda / 2 = 795 \text{ nm}$ ) per luce polarizzata TE (onda S) per diversi valori di  $d_{Au}$  zoom sui minimi

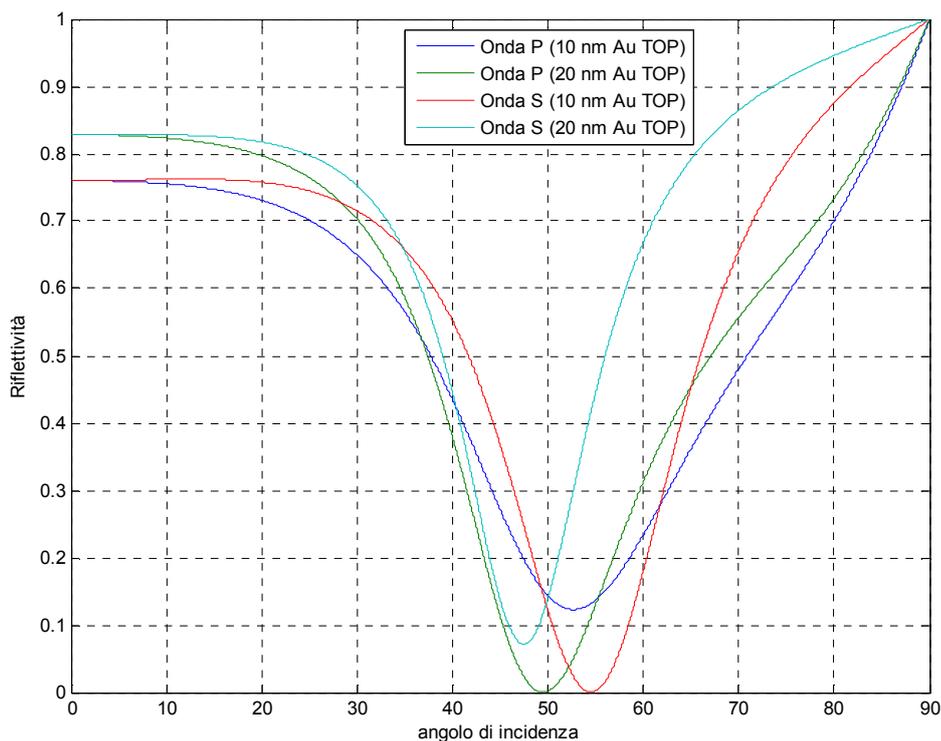


**Figura 34:** Andamento della posizione angolare del minimo di riflettività in funzione dello spessore d'oro  $\theta_{min}(d_{Au})$  – Fabry-Perot con  $d_{ZnO} = 5 \cdot \lambda / 2 = 795$  nm e  $d_{Au} = (10 - 50)$  nm



**Figura 35:** Andamento del minimo di riflettività in funzione dello spessore d'oro  $R_{min}(d_{Au})$  – Fabry-Perot con  $d_{ZnO} = 5 \cdot \lambda / 2 = 795$  nm e  $d_{Au} = (10 - 50)$  nm

Nel grafico in **Figura 36** si può confrontare l'andamento della riflettività per le polarizzazioni TM e TE, per spessori del film metallico superiore  $d_{Au} = 10$  nm e 20 nm. Si nota che lo spessore di 10 nm per l'elettrodo superiore ottimizza la curva di riflettività per la polarizzazione TE (onda S), mentre lo spessore di 20 nm ottimizza la curva di riflettività per l'altra polarizzazione (TM – onda P).

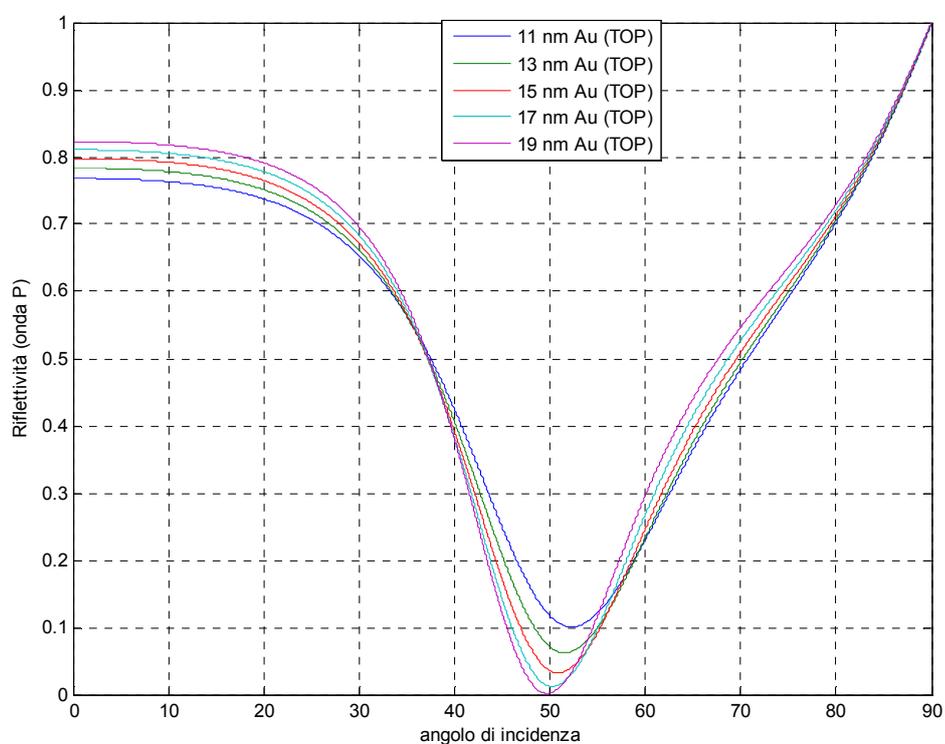


**Figura 36:** Riflettività del Fabry-Perot ( $d_{ZnO} = 5 \cdot \lambda / 2 = 795$  nm e  $d_{Au} = 30$  nm e 40 nm) per luce polarizzata TE (onda S) e TM (onda P)

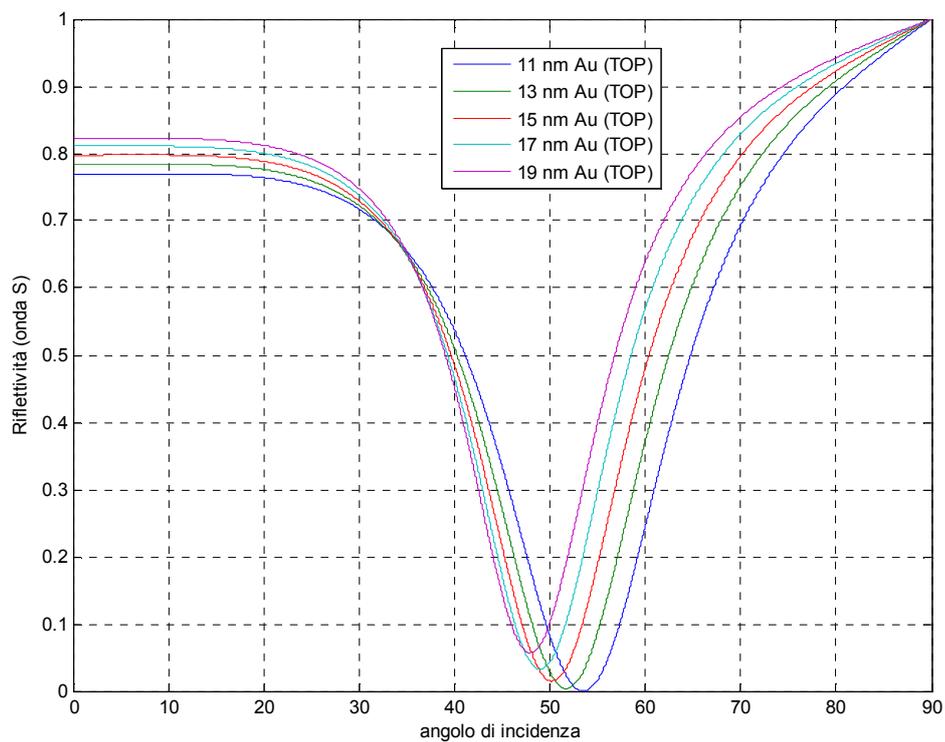
Si è cercato un valore di spessore dell'elettrodo superiore di compromesso, per ottenere un buon minimo di riflettività per entrambe le polarizzazioni. Nelle **Figura 37** e **38** sono riportate le curve di riflettività del Fabry-Perot rispettivamente per le polarizzazioni TM e TE, parametrizzate con lo spessore  $d_{Au}$ , che è stato variato tra 11 nm e 19 nm. I dati significativi (posizione angolare dei minimi e valori minimi della riflettività) sono riportati nella **Tabella 8** e usati per tracciare i grafici nelle **Figure 39** e **40**.

$d_{Au}$ [nm]	Polarizzazione TM (onda P)		Polarizzazione TE (onda S)	
	$\theta_{min}$ [°]	$R_{min}$ [%]	$\theta_{min}$ [°]	$R_{min}$ [%]
11	52,36	10,09	53,49	0,00528
13	51,54	6,242	51,74	0,3995
15	50,91	3,269	50,26	1,477
17	50,29	1,239	49,01	3,262
19	49,74	0,1765	47,93	5,722

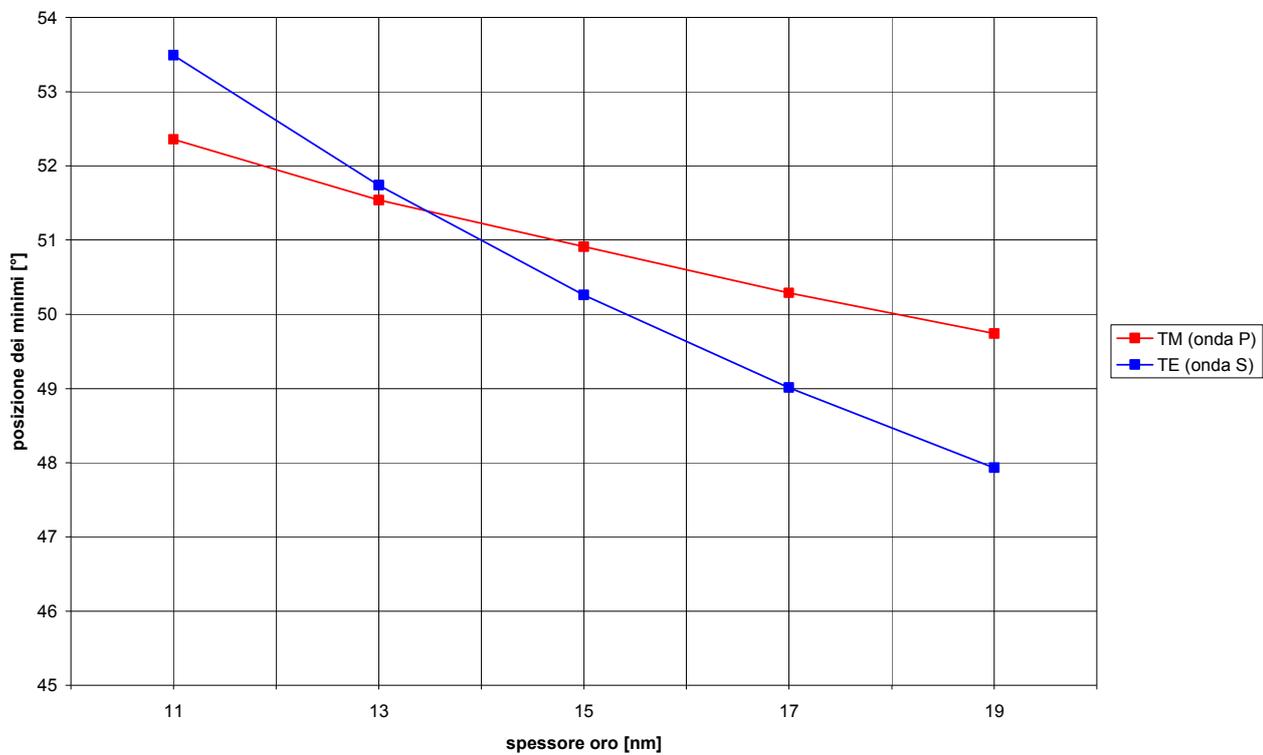
**Tabella 8:** Risultati delle simulazioni del Fabry-Perot con  $d_{ZnO} = 5 \cdot \lambda/2 = 795$  nm e  $d_{Au} = (11 - 19)$  nm



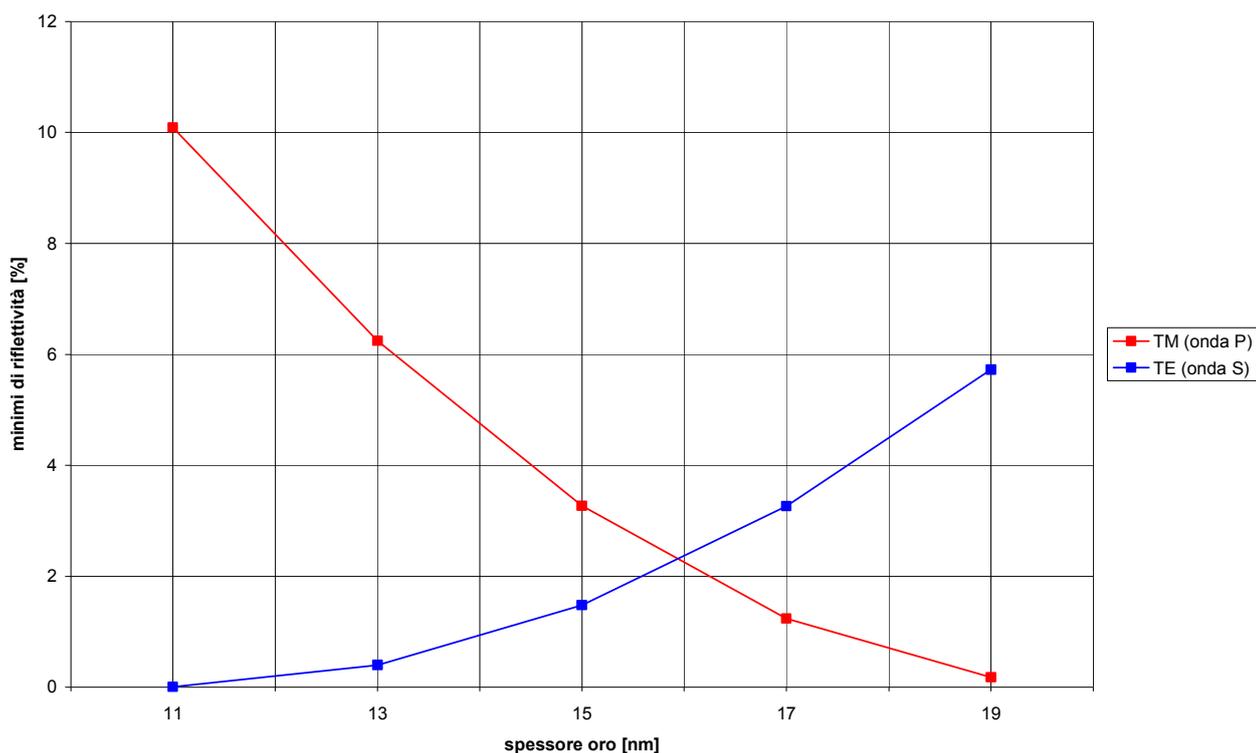
**Figura 37:** Riflettività del Fabry-Perot ( $d_{ZnO} = 5 \cdot \lambda/2 = 795$  nm e  $d_{Au}$  compreso tra 11 nm e 19 nm) per luce polarizzata TM (onda P)



**Figura 38:** Riflettività del Fabry-Perot ( $d_{ZnO} = 5 \cdot \lambda / 2 = 795$  nm e  $d_{Au}$  compreso tra 11 nm e 19 nm) per luce polarizzata TE (onda S)



**Figura 39:** Andamento della posizione angolare del minimo di riflettività in funzione dello spessore d'oro  $\theta_{min}(d_{Au})$  Fabry-Perot con  $d_{ZnO} = 5 \cdot \lambda / 2 = 795$  nm e  $d_{Au}$  compreso tra 11 nm e 19 nm



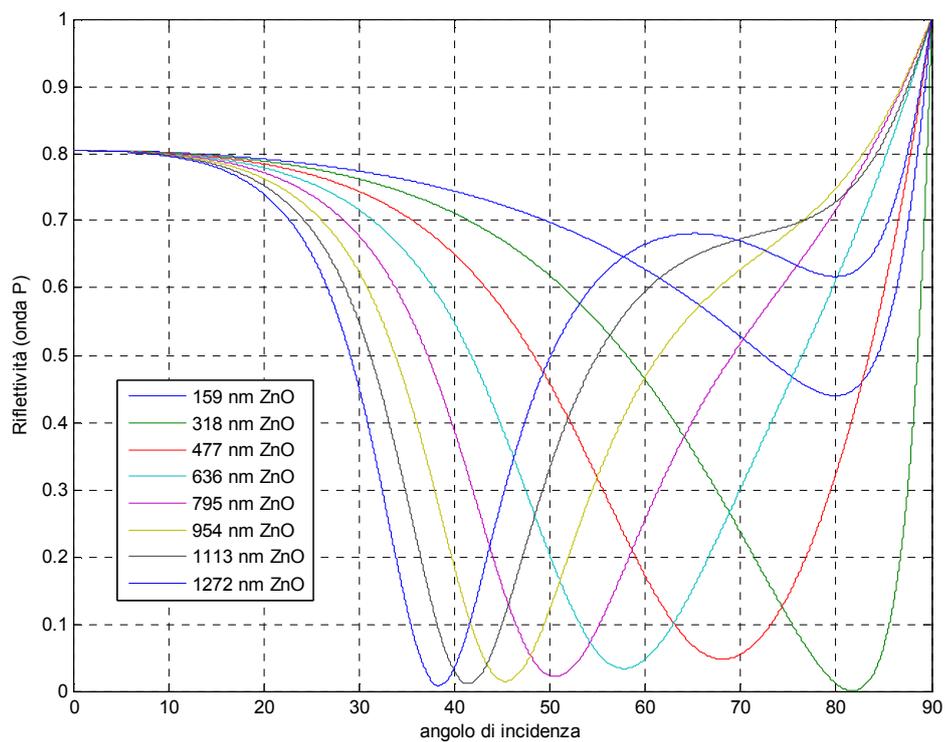
**Figura 40:** Andamento del minimo di riflettività in funzione dello spessore d'oro  $R_{min}(d_{Au})$  – Fabry-Perot con  $d_{ZnO} = 5 \cdot \lambda / 2 = 795 \text{ nm}$  e  $d_{Au}$  compreso tra 11 nm e 19 nm

Dai risultati di queste simulazioni si evince che lo spessore ottimo dell'elettrodo superiore in oro è:  $d_{Au} = 16 \text{ nm}$ .

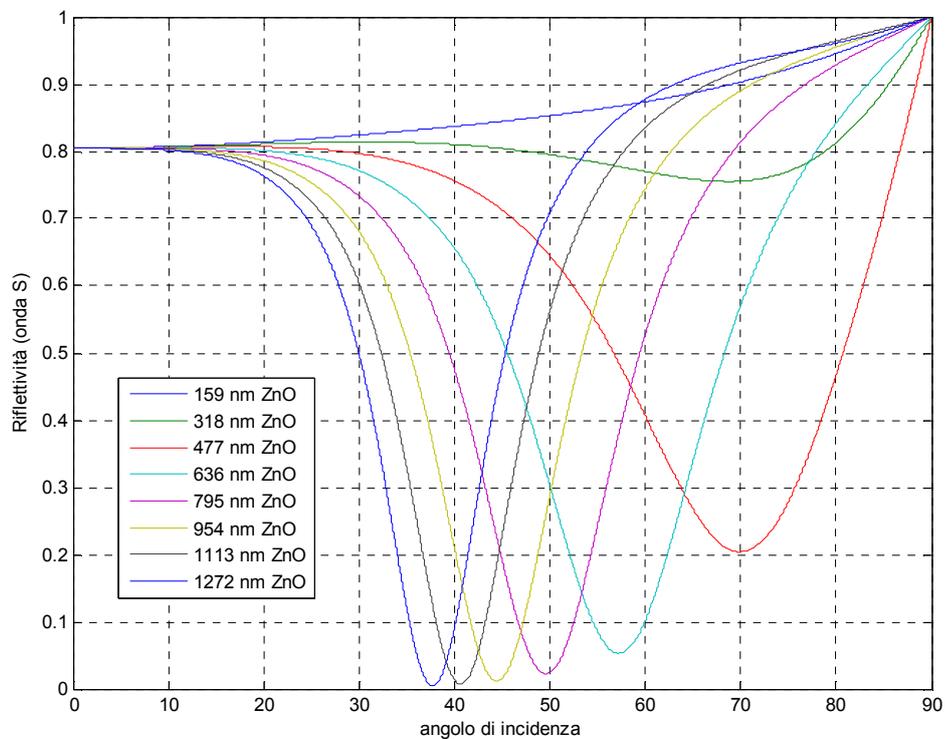
### 3.3.2 Ottimizzazione dello spessore del film di ossido di zinco

Sono state effettuate delle simulazioni per verificare lo spessore ottimale del film di ZnO, fissando lo spessore dell'elettrodo superiore al valore ottimale:  $d_{Au} = 16 \text{ nm}$ .

Nelle **Figure 41** e **42** è riportato l'andamento della riflettività  $R(\theta)$  in funzione dell'angolo d'incidenza  $\theta$ , parametrizzata con lo spessore del film di ZnO, per luce polarizzata TM (onda P) e TE (onda S). Da questi grafici si può notare che la selettività angolare del Fabry-Perot migliora all'aumentare dello spessore dell'ossido. Dal grafico in **Figura 41** si nota che per  $d_{ZnO} = 1272 \text{ nm}$  compare un minimo locale a  $\sim 80^\circ$  nella curva di riflettività  $R(\theta)$  per luce polarizzata TM (onda P).



**Figura 41:** Riflettività del Fabry-Perot ( $d_{Au} = 16$  nm e  $d_{ZnO}$  compreso tra 159 nm e 1272 nm) per luce polarizzata TM (onda P)



**Figura 42:** Riflettività del Fabry-Perot ( $d_{Au} = 16$  nm e  $d_{ZnO}$  compreso tra 159 nm e 1.272 nm) per luce polarizzata TE (onda S)

Nella tabella seguente vengono sintetizzati i risultati delle simulazioni di cui sopra, riportando posizioni angolari  $\theta_{min}$  e valori dei minimi della riflettività  $R_{min}$  per le polarizzazioni TM e TE, per  $d_{ZnO}$  compreso tra 159 nm e 1272 nm. Per  $d_{ZnO} = \lambda/2$  e  $\lambda$  la riflettività per la polarizzazione TE non presenta minimi significativi.

$d_{ZnO}$ [nm] ( $m^4$ )	Polarizzazione TM (onda P)		Polarizzazione TE (onda S)	
	$\theta_{min}$ [°]	$R_{min}$ [%]	$\theta_{min}$ [°]	$R_{min}$ [%]
159 (1)	80,01	43,96	–	–
318 (2)	81,75	0,03219	–	–
477 (3)	68,19	4,763	70,04	20,41
636 (4)	57,82	3,377	57,25	5,317
795 (5)	50,57	2,314	49,57	2,282
954 (6)	45,42	1,455	44,43	1,204
1113(7)	41,44	1,069	40,63	0,7098
1272 (8)	38,39	0,8315	37,70	0,4479

**Tabella 9:** Risultati delle simulazioni del Fabry-Perot con  $d_{Au} = 33$  nm e  $d_{ZnO} = (159 - 1272)$  nm

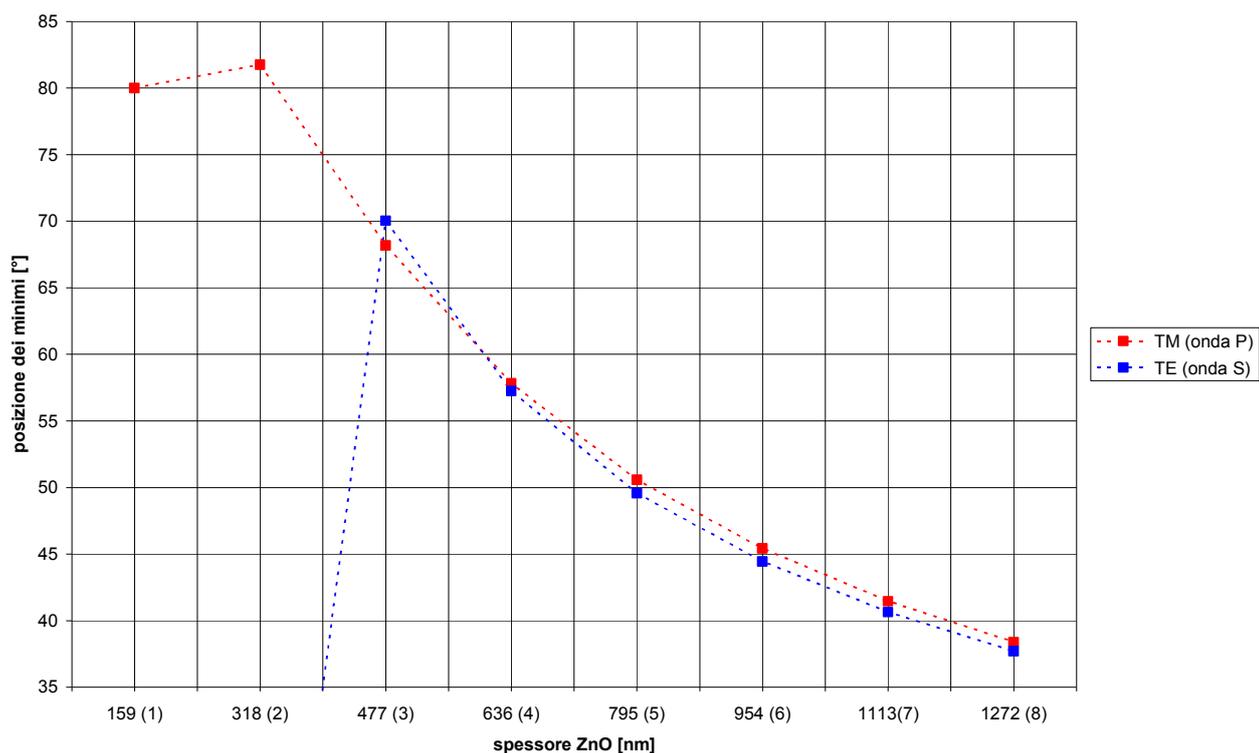
Dalla **Tabella 9** e dal grafico<sup>5</sup> in **Figura 43** si nota che la posizione angolare dei minimi di riflettività diminuisce all'aumentare dello spessore del film di ZnO per entrambe le polarizzazioni.

L'andamento del valore del minimo di riflettività al variare dello spessore del film di ZnO è riportato nel grafico<sup>5</sup> in **Figura 44**: come previsto, il minimo di riflettività si riduce all'aumentare dello spessore dell'ossido.

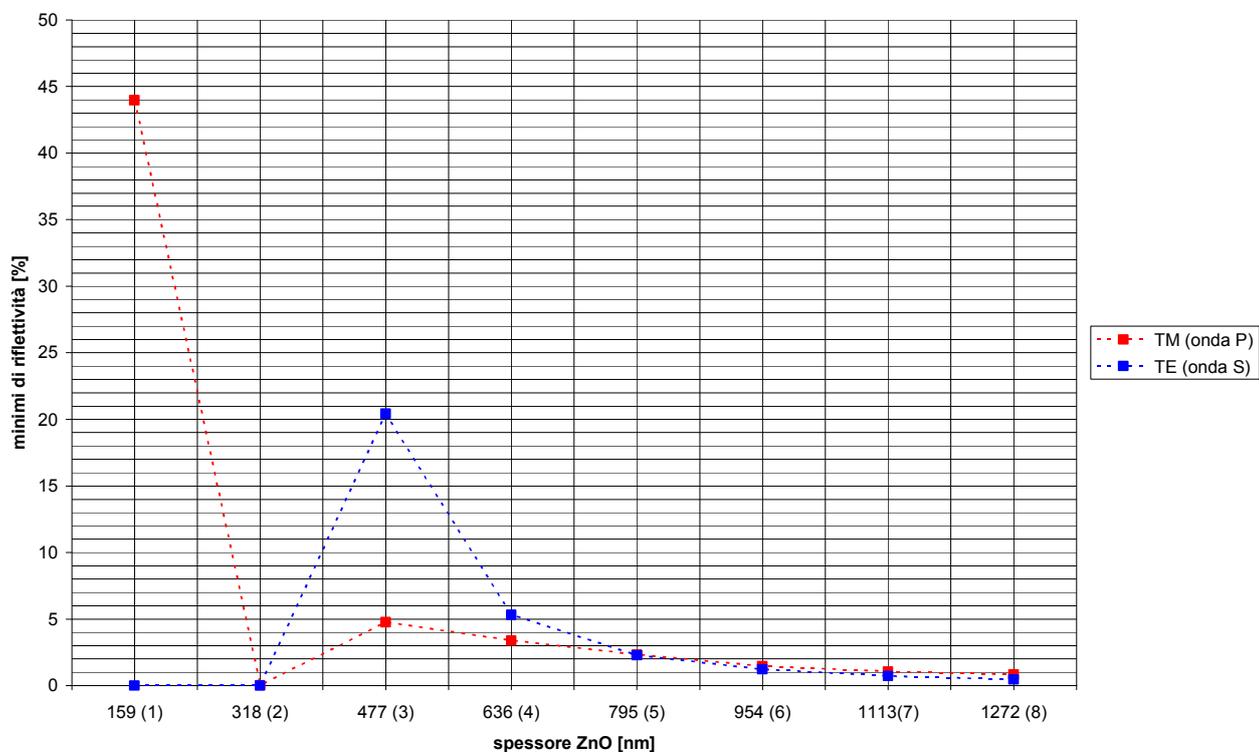
Visti i risultati di queste simulazioni, si può lasciare lo spessore del film di ZnO a  $d_{ZnO} = 795$  nm. Bisogna però notare che la selettività angolare del dispositivo con elettrodo inferiore in Pt è peggiore rispetto a quella del dispositivo con elettrodo inferiore in Au, come viene mostrato nel grafico in **Figura 45**, in cui si possono confrontare le curve di riflettività dei due dispositivi per entrambe le polarizzazioni.

<sup>4</sup> m = numero di mezze lunghezze d'onda

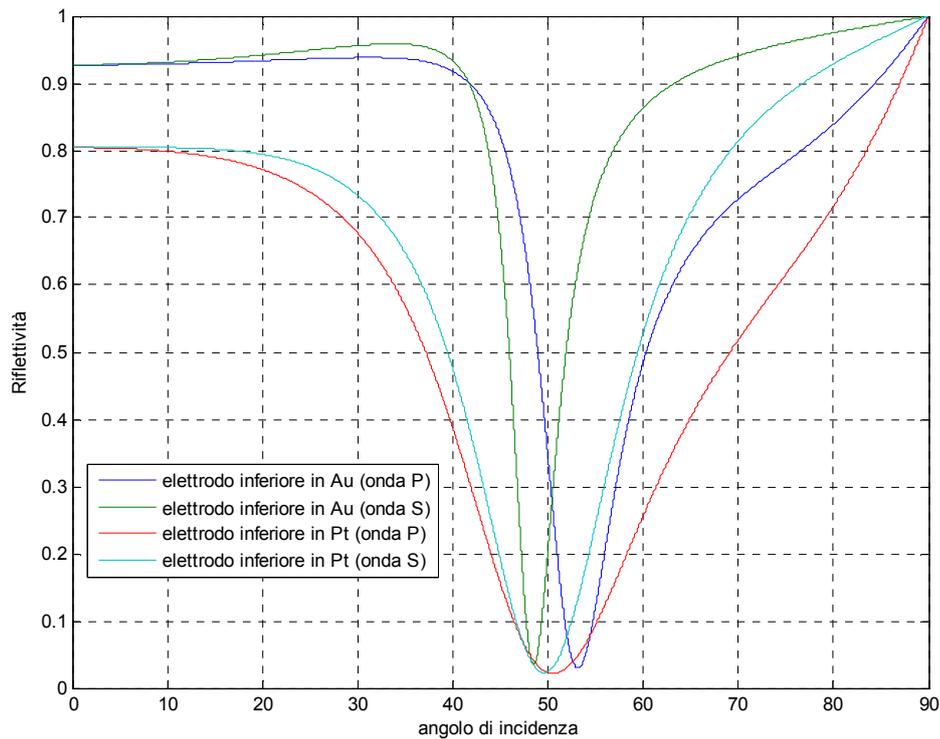
<sup>5</sup> Da notare l'andamento tratteggiato, ad indicare che, in realtà, per spessori  $d_{ZnO} = m \cdot \lambda/4$  (con  $m = 1, 3, 5 \dots$ ) la riflettività del Fabry-Perot non presenta minimi, perché il sistema multi-layer diventa un Fabry-Perot in trasmissione



**Figura 43:** Andamento della posizione angolare del minimo di riflettività in funzione dello spessore del film di ZnO  $\theta_{min}(d_{ZnO})$  – Fabry-Perot con  $d_{Au} = 16$  nm e  $d_{ZnO} = (159 - 1272)$  nm



**Figura 44:** Andamento del minimo di riflettività in funzione dello spessore del film di ZnO  $R_{min}(d_{ZnO})$  – Fabry-Perot con  $d_{Au} = 33$  nm e  $d_{ZnO} = (159 - 1272)$  nm



**Figura 45:** Andamento della riflettività del Fabry-Perot in riflessione con spessori di ZnO ed elettrodo metallico superiore in Au ottimizzati ed elettrodo inferiore in Au o Pt

### 3.4 Conclusione

In questo capitolo è stato spiegato come è stato progettato il modulatore Fabry-Pérot, che permette di misurare l'effetto elettro-ottico nel film di ZnO compreso tra gli elettrodi planari metallici. Lo stesso dispositivo può essere progettato ed usato come sensore, sfruttandone la selettività angolare: fissando l'angolo di incidenza della luce laser nel tratto ad elevata pendenza della curva di riflettività, si può misurare la variazione dell'intensità della luce riflessa, determinata da una variazione dell'indice di rifrazione dell'ambiente in cui il sensore è posto, e risalire a questa ultima.

Nel capitolo successivo verranno descritte le fasi di realizzazione del dispositivo con elettrodi in Au ottimizzato. A causa di problemi tecnologici non è stato possibile realizzare il dispositivo con elettrodo inferiore in Pt. Questo non ha permesso di verificare sperimentalmente se il platino effettivamente risolve i problemi di bassa resistività nel film di ZnO, che si pensa siano causati dalla diffusione dell'oro dell'elettrodo inferiore, come verrà spiegato nel seguente capitolo.

# CAPITOLO 4

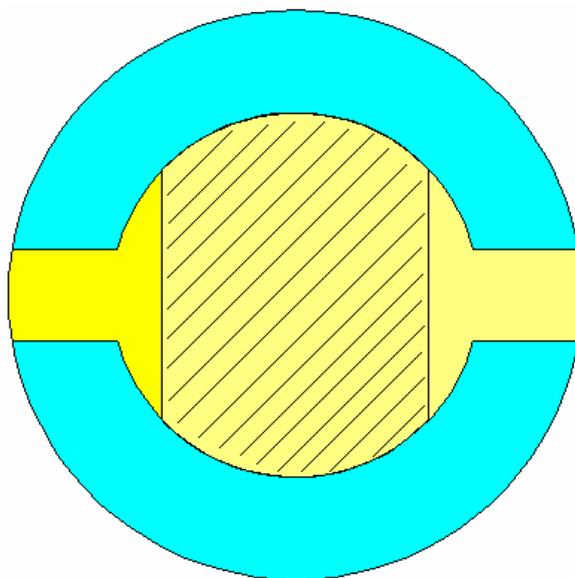
## REALIZZAZIONE DEL FABRY-PÉROT

### 4.1 Introduzione

In questo capitolo viene descritto il processo di realizzazione del Fabry-Pérot e vengono affrontate le problematiche incontrate. Vengono anche indicati due possibili sistemi di misura su banco ottico, per le misure di caratterizzazione dei campioni dal punto di vista elettro-ottico.

### 4.2 Realizzazione del dispositivo

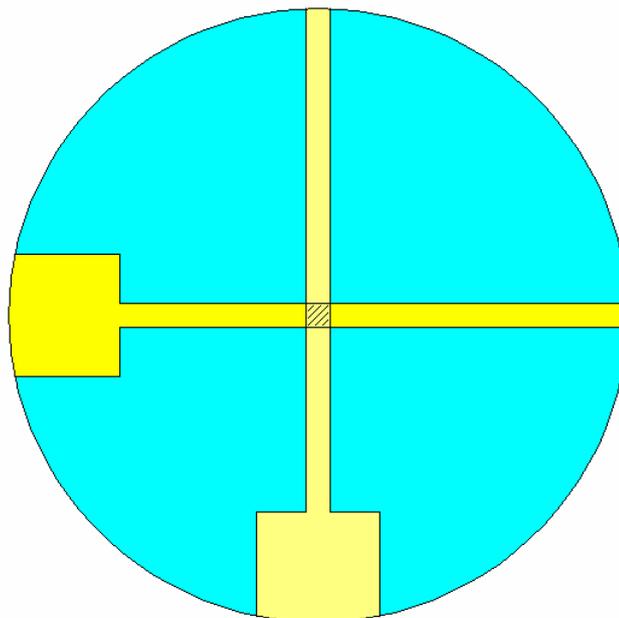
Il dispositivo è stato realizzato presso il Laboratorio di Tecnologie Laser del DIEET, sfruttando le tecnologie a disposizione. In particolare, per la formazione di film metallici in oro è stato usato un sistema di deposizione per evaporazione termica, mentre per la formazione di film di ZnO è stato usato un sistema di deposizione per PLD. Sono stati usati come substrati dischi di vetro BK7 ( $n = 1,5151$ ) di  $\sim 2,6$  cm di diametro e 0,4 cm di spessore, per la realizzazione dei dispositivi, e vetrini per microscopio, usati per altre misure, come misurazione dello spessore e degli indici dei film depositati, analisi al SEM della struttura e della morfologia superficiale.



**Figura 46:** Rappresentazione schematica del dispositivo, visto dall'alto

In **Figura 46** è mostrata una rappresentazione schematica del primo prototipo del dispositivo (campioni C), visto dall'alto: in azzurro è indicato il substrato di vetro; in giallo scuro parte dell'elettrodo inferiore in oro, che si estende sino al tratto verticale a destra; in giallo chiaro l'elettrodo superiore in oro; la zona ombreggiata indica la zona attiva del dispositivo, in cui vi è la sovrapposizione dei 3 film (elettrodo inferiore, ZnO, elettrodo superiore); l'ossido, depositato dopo l'elettrodo inferiore e prima di quello superiore, copre tutta la superficie del substrato eccetto l'area in giallo scuro. I tratti sporgenti degli elettrodi servono per permettere l'applicazione della tensione necessaria per osservare l'effetto elettro-ottico.

Per cercare di aumentare la bassa resistenza tra elettrodo ed elettrodo di questa struttura, che non consente di effettuare la misura dell'effetto elettro-ottico come verrà spiegato nel prosieguo, è stato ideato un secondo *layout* a croce, mostrato schematicamente nella figura seguente, con una sezione ridotta degli elettrodi e, in particolare, della regione d'interazione (zona ombreggiata), che dovrebbe consentire di aumentare la resistenza e di ridurre il rischio di imperfezioni nella regione d'interazione. Ma anche questo prototipo è affetto dallo stesso problema di bassa resistenza tra gli elettrodi, presente nei campioni C. I campioni realizzati con questa geometria degli elettrodi sono indicati con X.



**Figura 47:** Rappresentazione schematica del dispositivo, visto dall'alto

Prima della deposizione dell'elettrodo inferiore, i substrati di vetro vengono puliti in un bagno termico di acqua distillata e sapone per vetri (Extran), se necessario puliti con acetone e alcool isopropilico (2-propanolo) ed infine asciugati con un getto di aria compressa.

#### ***4.2.1 Deposizione dei film metallici per evaporazione termica***

E' un processo di deposizione fisica da fase vapore o PVD, distinto da quelli di deposizione chimica da fase vapore o CVD, in cui giocano un ruolo fondamentale le reazioni chimiche sia in fase gassosa sia sulla superficie del substrato.

Con "evaporazione termica" si intende un processo di deposizione di film sottili in alto vuoto (tra  $10^{-7}$  e  $10^{-3}$  Pa), in cui la sostanza da evaporare (carica di evaporazione) è posta in un contenitore (crogiolo), costituito generalmente da un nastro di un metallo avente alta temperatura di fusione (tungsteno W, molibdeno Mo, tantalio Ta), opportunamente sagomato, che viene riscaldato fino ad una temperatura sufficiente. Le estremità del crogiolo vengono collegate, attraverso passanti elettrici da vuoto ad alta corrente, all'uscita di un trasformatore regolabile, con secondario a bassa tensione (alcuni Volt), per cui il crogiolo viene percorso da un'elevata corrente (centinaia di Ampère), che lo riscalda per effetto Joule. Il calore si trasmette quindi alla carica di evaporazione. [145]

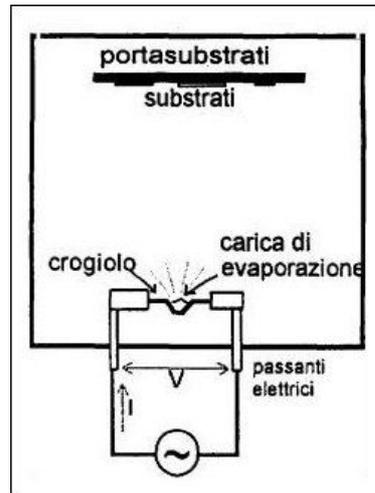
Il processo di deposizione per evaporazione termica comprende due fasi: l'evaporazione o sublimazione del materiale riscaldato e la condensazione di questo sul substrato. L'evaporazione avviene nel vuoto o meglio a basse pressioni, in modo che le particelle evaporate possano incidere e depositarsi direttamente sul substrato, senza collidere con particelle (atomi o molecole) di altri gas, ovvero le particelle hanno un cammino libero medio maggiore o uguale alla distanza substrato – sorgente.

Inoltre, tanto migliore è il vuoto, tanto minore è la temperatura necessaria per l'evaporazione e più agevole sarà il processo. Perciò occorre una camera di deposizione (mostrata schematicamente in **Figura 48**), in cui viene fatto un vuoto medio/alto.

All'aumentare della temperatura la maggior parte dei metalli, incluso l'oro, fonde prima di raggiungere un valore sufficiente della tensione di vapore.

Il materiale evaporato condensa in forma di strato sottile sulla superficie del substrato, fissato ad un sistema di supporto, disposto superiormente nella camera da

vuoto. Nei casi più semplici il supporto è semplicemente una piastra con opportuni sistemi di sostegno per i substrati, che possono essere controllati in temperatura e messi in rotazione attorno ad un asse verticale, allo scopo di migliorare la qualità e l'uniformità dello spessore del film depositato. [145]



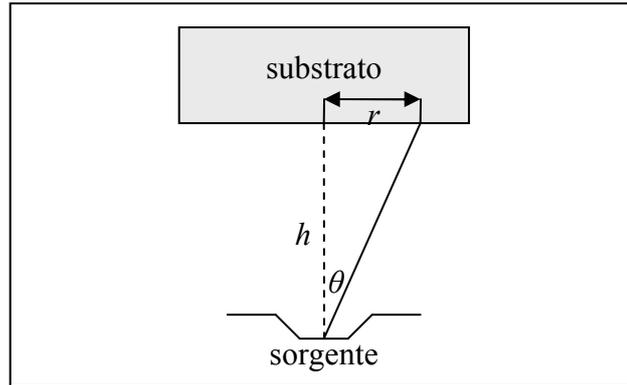
**Figura 48:** Rappresentazione schematica di una camera di deposizione per evaporazione termica [145]

Poiché in genere i substrati sono planari, la quantità di materiale che si deposita nei vari punti del substrato varia con il coseno dell'angolo  $\theta$ , formato tra la perpendicolare al substrato e la congiungente il punto del substrato considerato con la carica di evaporazione, ed in ragione inversa del quadrato della distanza substrato – sorgente,  $h$ ; dipende anche dalla forma della sorgente (puntiforme o estesa). Quindi lo spessore  $t$  del film non è uniforme su tutto il substrato, ma varia rispettivamente come:

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{\left[1 + (r/h)^2\right]^{\frac{3}{2}}} \quad (4.1)$$

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{\left[1 + (r/h)^2\right]^2}$$

dove:  $h$  = distanza sorgente – substrato,  $r$  = distanza radiale sul substrato a partire dal punto posto sulla verticale della sorgente, dove si raggiunge lo spessore massimo  $d_0$  (vedi **Figura 49**) [145].



**Figura 49:** Deposizione di film sottili per evaporazione termica

Lo spessore depositato dipende da: massa  $m$  e densità  $\rho$  del materiale da evaporare, distanza substrato – sorgente  $h$  e dal tipo di sorgente. Nel caso di sorgente puntiforme ovvero di emissione isotropa, vale la seguente relazione:

$$t_0 = \frac{m}{\rho \cdot 4 \cdot \pi \cdot h^2} \quad (4.2)$$

mentre nel caso di sorgente estesa (emissione anisotropa), vale la relazione:

$$t_0 = \frac{m}{\rho \cdot \pi \cdot h^2} \quad (4.3)$$

La purezza del film depositato dipende da tre fattori:

1. purezza della carica di evaporazione;
2. contaminazioni indotte dal crogiolo;
3. presenza di gas residui nella camera di deposizione (in genere costituiti dagli elementi che compongono l'aria).

I materiali destinati all'evaporazione sono disponibili commercialmente con purezze fino al 99,999%. Il materiale che costituisce il crogiolo può reagire chimicamente o legarsi con il materiale da evaporare (come ad esempio il cromo, l'alluminio o il platino con il tungsteno) o rilasciare gas come ossigeno, azoto o idrogeno – è per questo che non è stato possibile depositare Pt per evaporazione termica. Il terzo fattore dà luogo a reazioni chimiche sulla superficie del substrato, il cui prodotto sono impurità inglobate nel film con una concentrazione direttamente proporzionale alla pressione ed inversamente proporzionale alla velocità di deposizione (spessore depositato nell'unità di tempo). Con i sistemi attualmente in uso è possibile ridurre grandemente questo fattore di contaminazione. [145]



**Figura 50:** Sistema di deposizione per evaporazione termica

Per la deposizione dell'oro è stato usato un sistema di deposizione per evaporazione termica, in cui viene fatto il vuoto ( $P \approx 3 \cdot 10^{-5}$  mbar =  $3 \cdot 10^{-3}$  Pa) per mezzo di una pompa turbomolecolare (per alto vuoto) e di una pompa rotativa (per basso vuoto). Il sistema è visibile nella foto in **Figura 50**: a destra si vede la camera a vuoto ed in basso a sinistra il potenziometro, per regolare la corrente che attraversa il crogiolo, per portarlo alla temperatura di fusione del materiale da fare evaporare. Il supporto dei substrati è stato realizzato *ad hoc*: consiste di un disco di alluminio di 20 cm di diametro, in cui sono stati praticati dei fori opportunamente sagomati, in modo da depositare i film d'oro contemporaneamente su tre substrati, poggiati sui fori, secondo la geometria vista in **Figura 46**. Per la deposizione degli elettrodi secondo il *layout* in

**Figura 47**, è stata realizzata una piccola maschera in alluminio, da interporre tra il supporto dei substrati e questi. La distanza tra la sorgente ed il supporto dei substrati è  $h = 14$  cm. Come sorgente sono stati usati tratti di un filo d'oro di diametro  $d = 1$  mm, dei quali sono stati misurati lunghezza e peso prima di ogni deposizione. Dalla (4.2) o (4.3) si ricava la massa d'oro  $m$ , necessaria per depositare un film di spessore  $t_0$ ; da questa si ricava la lunghezza del filo d'oro da tagliare, seconda la:

$$l = \frac{m}{\rho \cdot \pi \cdot (d/2)^2} \quad (4.4)$$

ricavata dalla definizione della densità  $\rho$  come rapporto tra massa  $m$  e volume  $V$ , che nel caso di un cilindro di lunghezza  $l$  e diametro  $d$ , è:  $V = \pi \cdot (d/2)^2 \cdot l$ . La densità dell'oro è:  $\rho = 19320 \text{ kg/m}^3$ .

Si è visto sperimentalmente, dopo la prima deposizione dell'elettrodo inferiore in oro e la misurazione dello spessore del film depositato, che bisogna considerare la sorgente d'oro come sorgente estesa anziché puntiforme. Di conseguenza la formula da utilizzare per calcolare la massa d'oro necessaria per depositare un certo spessore d'oro è la (4.3). Con  $m = 0,40$  g d'oro, corrispondente ad un tratto di filo di lunghezza  $l = 26$  mm, è stato depositato un film di spessore di  $\sim 330$  nm (campione C0), stimato dopo misurazioni successive ed in punti diversi con il microprofilometro in dotazione al CRES. Questo è lo spessore dell'elettrodo inferiore in oro dei primi campioni realizzati; in realtà bastavano 100 nm di oro per l'elettrodo inferiore. Il film d'oro risulta perfettamente riflettente ad occhio nudo.

Per depositare i 33 nm d'oro dell'elettrodo superiore, sono stati usati 0,04 g d'oro, calcolati con la (4.3) e corrispondenti ad un tratto di filo di lunghezza poco maggiore di 2,5 mm. Le deposizioni dell'elettrodo superiore sono state effettuate su un substrato alla volta, in modo da poter controllare in modo più preciso lo spessore del film d'oro, posizionando il substrato in asse con la sorgente. Questi film d'oro risultano semi-trasparenti ad occhio nudo.

Ricordando le dimensioni dei substrati ( $r \approx 1,3$  cm) e la distanza tra sorgente e substrati ( $h = 14$  cm), dalla seconda delle (4.1) si ricava la massima variazione relativa di spessore dei film depositati sulla superficie dei substrati, pari a:  $(1 - t/t_0) = 1,7 \%$ .

#### 4.2.2 Deposizione dell'ossido di zinco per PLD

Il sistema di deposizione per PLD, usato per la deposizione dello ZnO, consiste di una camera a vuoto, collegata ad una pompa turbomolecolare e ad una rotativa, in cui è presente un target intercambiabile e, sopra di questo, un supporto per substrati con riscaldatore, collegato ad una termocoppia per misurare la temperatura del substrato. Per abludere il target si usa un laser a Nd:YAG triplicato ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ) della Quantel, la cui frequenza di ripetizione può essere regolata a 20, 10 o 4 Hz; il fascio laser è focalizzato sul target all'interno della camera mediante una lente, la cui posizione può essere variata per aumentare o diminuire la densità di energia del fascio laser sul target. Il sistema è mostrato nella foto in **Figura 51**, in cui si vede parte del laser a Nd:YAG sulla sinistra e la camera a vuoto sulla destra. Per la teoria sulla deposizione per PLD, si veda il § 1.6.5.

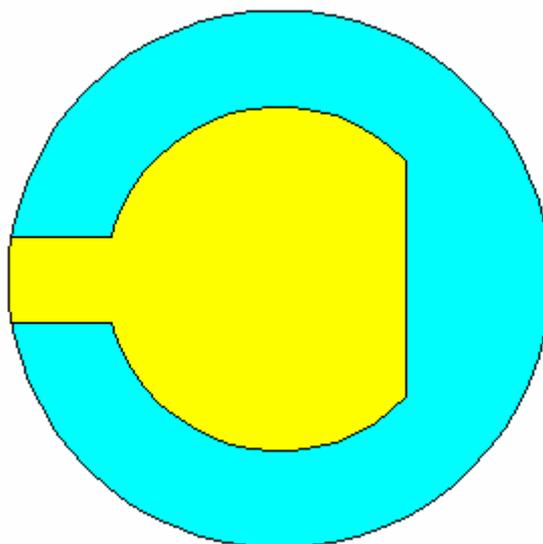


**Figura 51:** Sistema di deposizione per PLD

Durante la deposizione del primo film di ZnO (campione C0), per determinare il numero di cicli necessari per depositare 795 nm di ZnO, è stato effettuato un monitoraggio *in situ* dello spessore del film di ZnO con metodo interferometrico, usando un laser a  $\lambda = 636$  nm, polarizzato TE, e montando nella camera di deposizione un sistema di specchi dielettrici. Una parte del fascio laser è inviato direttamente ad un fotodiodo di riferimento; l'intensità del fascio laser riflesso è misurata da un secondo fotodiodo; le correnti generate dai fotodiodi sono inviate ad una scheda di acquisizione dati, collegata ad un PC, mediante il quale i dati sono elaborati per mezzo di un apposito programma, che permette di monitorare lo spessore del film depositato. Le misure sono state effettuate facendo incidere il fascio laser, con angolo d'incidenza  $\theta \approx 45^\circ$ , sulla parte di substrato non coperto dall'oro (a destra in **Figura 52**).

La piuma che si forma sul target colpito dal laser a Nd:YAG impulsato è allineata con questa parte del substrato del campione C0. Di conseguenza viene monitorato lo spessore di ZnO ivi depositato, fino a depositarne  $d_{ZnO} = 5 \cdot \lambda / 2 = 795$  nm (con lunghezza d'onda nel mezzo:  $\lambda = \lambda_0 / n_o = 636 / 2 = 318$  nm ed indice di rifrazione dello ZnO  $n_o \approx 2$ ), per cui sono stati necessari 4 cicli. Si tenga presente però che la deposizione per PLD non è uniforme, a causa della direzionalità della piuma.

Durante la deposizione il substrato (visibile nella figura seguente) viene mascherato in modo tale da non depositare ZnO sulla parte sporgente (a sinistra in figura) dell'elettrodo inferiore.



**Figura 52:** Substrato di vetro con elettrodo inferiore in oro

Sono stati depositati due film di ZnO alle stesse condizioni di deposizione sia su due campioni C differenti – uno con elettrodo inferiore in oro spesso 330 nm (campione C0), l'altro con spessore del film inferiore in oro di 100 nm (campione C1) – sia sul campione con geometria a croce (campione X0), su cui è stato prima depositato l'elettrodo inferiore in oro di 100 nm di spessore. Le condizioni di deposizione del film di ZnO sono le seguenti:

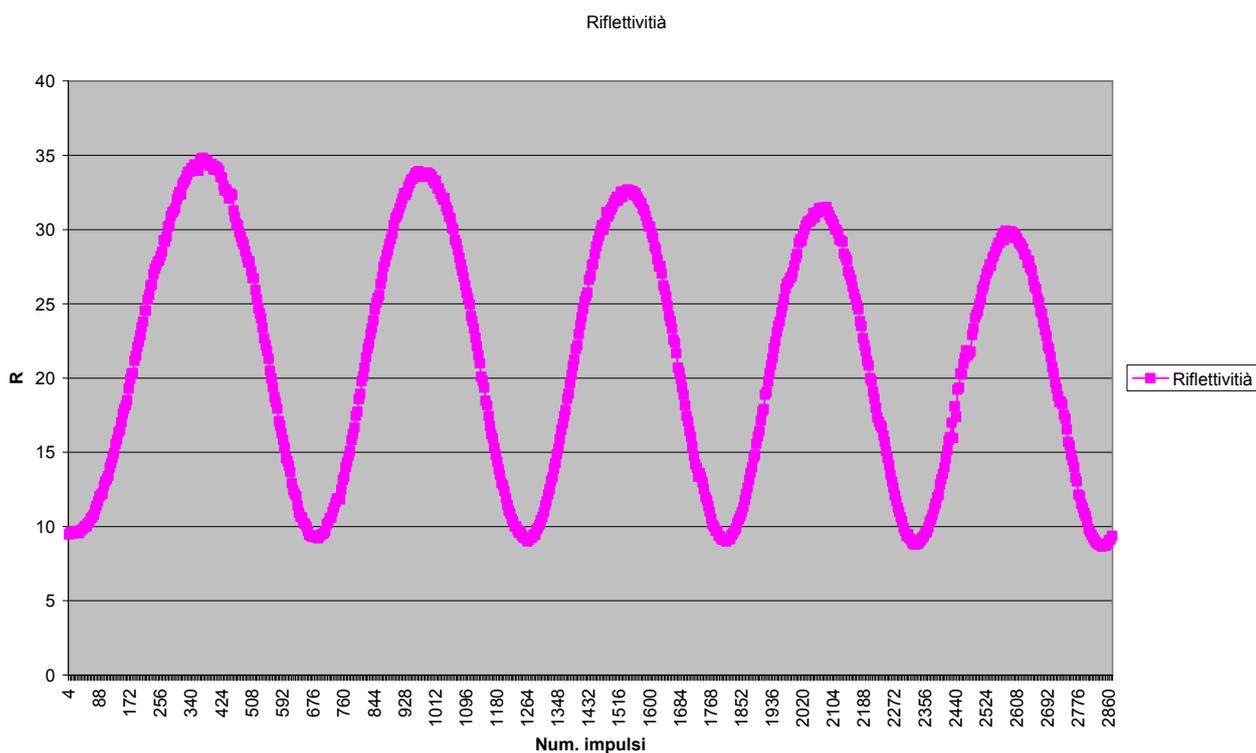
<u>Target:</u>	ZnO
<u>Frequenza di ripetizione del laser:</u>	4 Hz
<u>Densità di energia del laser:</u>	2,5 J/cm <sup>2</sup>
<u>Distanza target – substrato:</u>	9 cm
<u>Pressione base:</u>	10 <sup>-5</sup> mbar
<u>Pressione di deposizione (ambiente O<sub>2</sub>):</u>	7·10 <sup>-3</sup> mbar
<u>Temperatura del substrato:</u>	300 °C

**Tabella 10:** Condizioni di deposizione per PLD del film di ZnO dei campioni C0 e C1

Queste condizioni di deposizione garantiscono la formazione di un film di ZnO policristallino con orientazione prevalente *c*-axis normale al substrato, secondo la bibliografia studiata [96-116].

Nella **Figura 53** è mostrato l'andamento nel tempo della riflettività dell'interfaccia ZnO-vetro, in cui si possono contare appunto 5 minimi (il primo nello zero non conta), a cui corrispondono 5 mezze lunghezze d'onda.

Il programma di monitoraggio dello spessore fornisce anche una stima dell'indice di rifrazione del film depositato, calcolata dopo aver raggiunto il primo massimo di riflettività. Questa stima è:  $n_o = 2,05$  (indice di rifrazione ordinario – si ricordi che il laser usato per le misure è polarizzato TE).

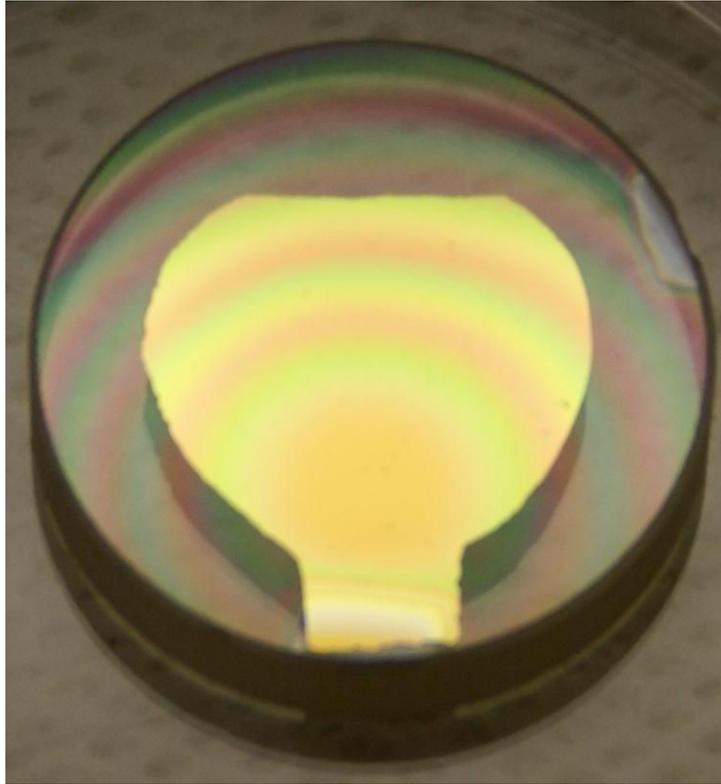


**Figura 53:** Andamento temporale della riflettività dell'interfaccia ZnO-vetro per il campione C0

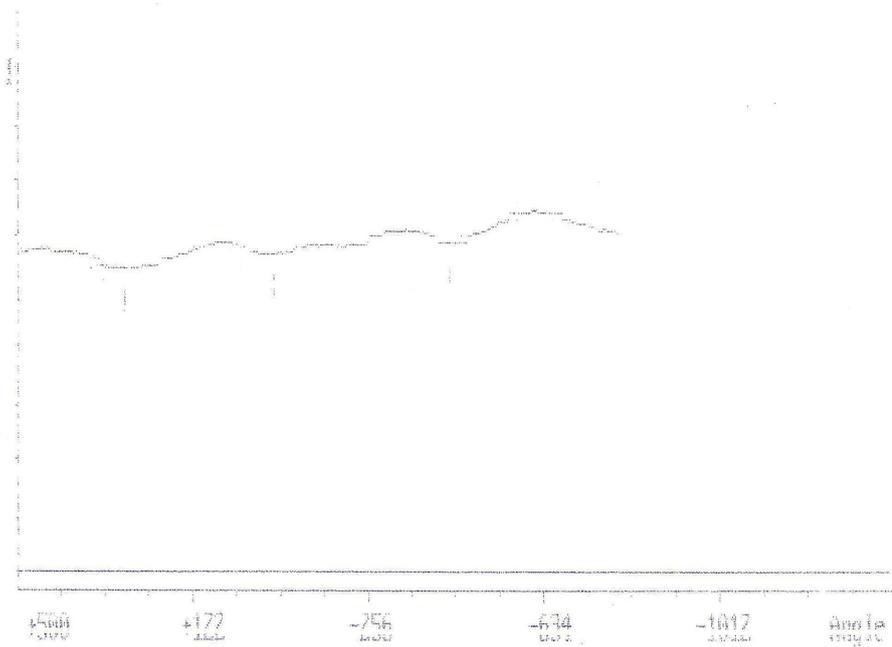
Poiché la deposizione per PLD non è uniforme, proprio per la formazione di una piuma di materiale ablaso, fortemente direzionale, al termine delle deposizioni sono state osservate ad occhio nudo diverse frange d'interferenza sui film di ZnO (come visibile nella foto del campione C1 in **Figura 54**), che indicano come questo diminuisca di spessore, man mano che ci si allontana dalla zona allineata con la piuma verso la parte diametralmente opposta del substrato. Questo è uno svantaggio nel caso in cui si voglia realizzare un dispositivo, per la cui realizzazione si suggerisce di usare un'altra tecnica di deposizione che consente la formazione di un film più uniforme (*sputtering* per esempio). Al fine di caratterizzare l'effetto elettro-ottico nello ZnO, questo non costituisce un problema, ma è anzi un vantaggio come verrà spiegato successivamente.

I film di ZnO risultano trasparenti alla luce visibile, con una tinta leggermente marrone e lucido ad occhio nudo.

Sono stati misurati con il Metricon gli indici di rifrazione di un film di ZnO, depositato su un substrato sottile di vetro borosilicato ( $n = 1,4701$ ) per PLD alle stesse condizioni viste sopra in **Tabella 10**: quello ordinario risulta pari a  $n_o = 2,02$ , quello straordinario  $n_e = 2,05$ . Nella **Figura 55** è riportata la misura dell'indice straordinario.



**Figura 54:** Foto del campione C1 al termine della deposizione del film di ZnO



### 4.3 Problematiche

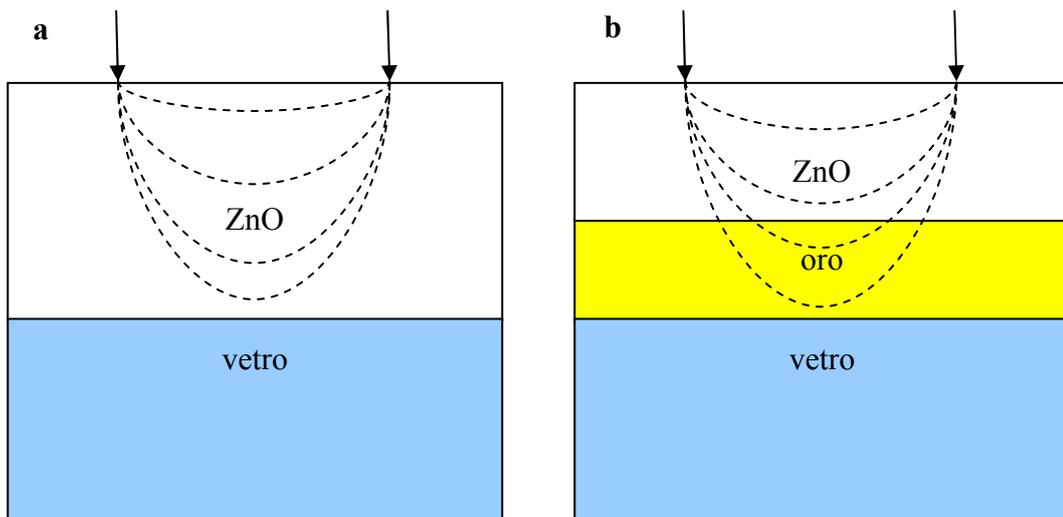
Innanzitutto sono state effettuate delle misure di resistenza dei primi campioni realizzati, applicando due punte di un multimetro sui due elettrodi d'oro. I campioni C0 e C1 presentano una resistenza tra gli elettrodi molto bassa, dovuta molto probabilmente alla scarsa resistività, allo spessore molto piccolo del film di ZnO ed alla sezione grande degli elettrodi; con il multimetro è stata misurata una resistenza di  $2 \Omega$ , che probabilmente è dovuta alla resistenza di contatto più che alla resistenza del film di ZnO, troppo bassa per essere misurata. Non è quindi possibile applicare direttamente la tensione necessaria per misurare l'effetto elettro-ottico, poiché il disadattamento d'impedenza attenua il segnale TTL ( $0 - 5 \text{ V}$  a vuoto) da applicare fino a  $30 \text{ mV}$ , tensione insufficiente per misurare l'effetto elettro-ottico con la strumentazione a disposizione. Non è quindi possibile effettuare le misure su questi campioni, poiché l'uso di un buffer per l'adattamento d'impedenza determinerebbe un passaggio di  $2,5 \text{ A}$  di corrente con  $5 \text{ V}$  di tensione applicata al campione, ovvero una dissipazione di potenza di  $12,5 \text{ W}$ , che danneggerebbe il campione.

Per aumentare la resistività del film di ZnO, si è pensato di rimuovere il film di oro superiore dal campione C1 ed effettuare un *annealing* di un'ora in ambiente d'ossigeno ( $P_{\text{O}_2} = 10^{-2} \text{ mbar}$ ) e ad una temperatura di  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , all'interno della stessa camera di deposizione per PLD. La resistenza misurata con il multimetro sulla periferia del film di ZnO tra due punti distanti circa  $1 \text{ cm}$  era di circa  $600 \Omega$  prima dell'*annealing*, a cui potrebbe corrispondere una resistenza tra gli elettrodi dell'ordine dei  $30 \text{ m}\Omega$  per proporzionalità tra la distanza dei punti di misura e lo spessore del film di ZnO; ma dopo l'*annealing* la resistenza è aumentata di soli  $100 \Omega$ , probabilmente perché la temperatura è troppo bassa, ma non si può andare oltre, perché la massima temperatura tollerabile dal substrato di vetro BK7 è di  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  [146, 147].

Si è proceduto allora ad un *annealing* in forno ventilato a pressione ambiente ed alla stessa temperatura ( $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Dopo 4 ore è stata misurata, tra due punti in periferia del film di ZnO distanti circa  $1 \text{ cm}$ , una resistenza di  $1,6 \text{ k}\Omega$ . Dopo 4 giorni di *annealing* è stata misurata una resistenza sul film di ZnO di circa  $6 \text{ M}\Omega$ , a cui potrebbe corrispondere una resistenza tra gli elettrodi dell'ordine dei  $300 \Omega$  (poiché la resistività

dovrebbe essere aumentata in totale di circa 4 ordini di grandezza). Al termine dell'*annealing* è stato ridepositato il film d'oro superiore e misurata la resistenza tra i due elettrodi, che è risultata pari a 13  $\Omega$ , molto più bassa del previsto e che determina un'attenuazione del segnale di un fattore 20 (da 5 V a 250 mV).

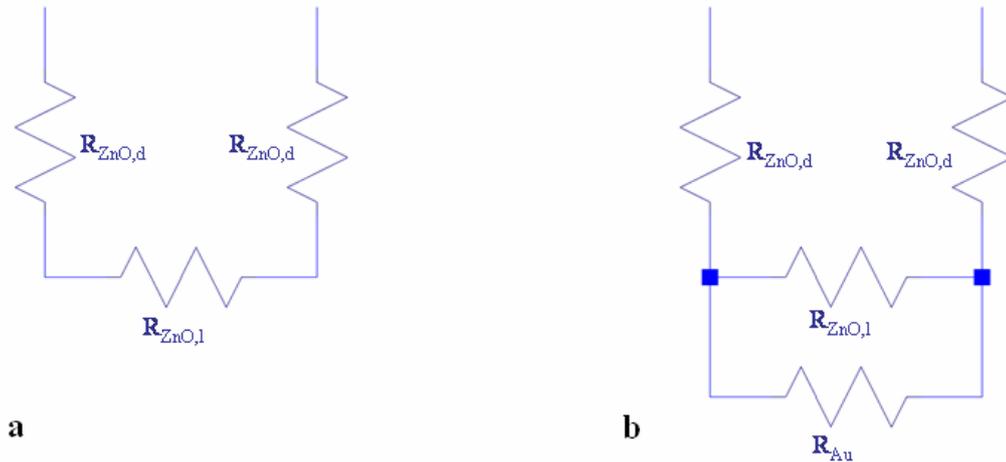
Per cercare di spiegare questo fenomeno, è stato rimosso nuovamente l'elettrodo superiore e misurata la resistenza tra due punti, distanti 1 cm, nella zona centrale del film di ZnO, che è risultata dell'ordine dei 30  $\Omega$ , molto più bassa rispetto alla periferia (dove non c'è l'elettrodo inferiore). Questo comportamento può essere spiegato come segue: facendo riferimento alla seguente figura, le linee di corrente fluiscono solo nel film di ZnO, molto resistivo, se si misura la resistenza sulla periferia del campione, dove lo ZnO è a contatto con il substrato (caso **a**); le linee di corrente fluiscono anche nel film di oro, molto conduttivo, se si misura la resistenza nella zona centrale del campione (caso **b**). Gli schemi circuitali che seguono sono circuiti ad elementi concentrati, ma in realtà si tratta di elementi distribuiti.



**Figura 56:** Linee di corrente nel film di ZnO su vetro (**a**) e nei film di ZnO e di oro su vetro (**b**)

È possibile schematizzare in prima approssimazione le strutture in **Figura 56** con i circuiti equivalenti in **Figura 57**, in cui  $R_{ZnO,l}$  e  $R_{ZnO,d}$  sono le resistenze offerte rispettivamente dal tratto orizzontale ( $l \sim 1$  cm) e dallo spessore ( $d < 800$  nm) del film di ZnO, mentre  $R_{Au}$  è la resistenza offerta dal film d'oro, molto piccola. Nel caso **a**, si misura la resistenza  $R_{ZnO,l}$  tra le punte del multimetro, che è risultata pari a:  $R_{ZnO,l} \approx 6$  M $\Omega$ ; le resistenze  $R_{ZnO,d}$  in serie sono trascurabili. Nel caso **b**, la resistenza  $R_{Au}$ , in

parallelo a  $R_{ZnO,b}$ , è molto più piccola di questa ultima e quindi si può approssimare la resistenza parallelo equivalente a  $R_{Au}$ ; assumendo questa resistenza trascurabile rispetto alle resistenze  $R_{ZnO,d}$ , poiché i metalli sono molto conduttivi, con il multimetro si misura:  $2 \cdot R_{ZnO,d} \approx 30 \Omega$ , che è circa il doppio della resistenza misurata tra gli elettrodi.



**Figura 57:** Circuiti equivalenti alle strutture multi-layer: ZnO su vetro (a) e ZnO su oro su vetro (b)

Successivamente è stato depositato un film di ZnO alle stesse condizioni viste in **Tabella 10** per il campione con geometria a croce (campione X0), su cui è stato prima depositato l'elettrodo inferiore in oro di 100 nm di spessore. E' stato quindi effettuato un *annealing* termico a pressione ambiente in aria nel forno ventilato del CRES, ad una temperatura di 350 °C, per 12 giorni. Al termine dell'*annealing*, è stata misurata la resistenza tra due punti distanti 1 cm sulla superficie del film di ossido (da ora in poi "resistenza superficiale"): questa risulta superiore ai 50 MΩ di fondoscala del multimetro usato, quindi almeno un ordine di grandezza maggiore rispetto a quella misurata sul campione C1; in corrispondenza dell'elettrodo inferiore, invece, la resistenza misurata è risultata ancora pari a  $\sim 30 \Omega$ , come per il campione C1. Inoltre, misurando la resistenza tra gli elettrodi, dopo la deposizione del film di oro superiore, si è misurata una resistenza di circa 12 Ω, troppo bassa per misurare l'effetto elettro-ottico.

Dopo aver rimosso l'elettrodo superiore, è stato effettuato nella *clean room* del CRES un attacco (*wet etching*) del film di ZnO con una soluzione acquosa di acido cloridrico 1 : 500 (HCl : H<sub>2</sub>O), che ha velocità d'attacco di 0,4 μm/min [148]. Si è proceduto a rimuovere uno strato di 0,1 μm alla volta, fino a rimuovere completamente lo ZnO, e si è misurata la resistenza sulla superficie del film di ossido di zinco tra un

attacco ed il successivo. La velocità di attacco è stata verificata con misure di spessore al microprofilometro solo dopo le prime due iterazioni; il film è stato rimosso completamente dopo 8 immersioni del campione X0 nella soluzione acquosa di HCl. Tutte le misure di “resistenza superficiale” del film di ZnO, effettuate con multimetro, hanno dato come risultato una resistenza sempre superiore ai 50 MΩ di fondoscala. Questo dimostra che la resistività dell’ossido di zinco si mantiene elevata in tutto lo spessore e che quindi il film di ZnO viene ossidato uniformemente con la profondità durante l’*annealing*.

Riassumendo, l’*annealing* di 4 giorni (in aria a 350 °C) del campione C1 ha determinato un aumento della resistenza superficiale dello ZnO di 4 ordini di grandezza (da ~600 Ω a ~6 MΩ) e della resistenza tra gli elettrodi da 2 Ω (o meno) a 13 Ω. La riduzione della dimensione degli elettrodi nel campione X0 e l’*annealing* di 12 giorni (in aria a 350 °C) non hanno determinato alcun aumento della resistenza tra gli elettrodi rispetto al campione C1 soggetto ad *annealing* di 4 giorni; ma, mentre la “resistenza superficiale” dello ZnO è aumentata di un altro ordine di grandezza (> 50 MΩ) rispetto al campione C1 soggetto ad *annealing* di 4 giorni, la “resistenza superficiale” dello ZnO in corrispondenza dell’elettrodo inferiore è la stessa misurata sul campione C1 (~30 Ω). Vengono quindi proposte due possibili interpretazioni dei risultati ottenuti.

- Se si assume valida la resistenza di 2 Ω misurata tra gli elettrodi dei campioni prima dell’*annealing*, si potrebbe spiegare il fatto che la “resistenza superficiale” del film di ZnO aumenti di 4 – 5 ordini di grandezza con l’*annealing*, ma la resistenza tra gli elettrodi non aumenti neanche di un ordine di grandezza, in tre modi:
  1. l’*annealing* avviene solo superficialmente, ovvero viene ossidata soltanto la superficie del film di ossido di zinco; ma questa ipotesi è stata confutata dalle misure di “resistenza superficiale”, effettuate rimuovendo strati di ZnO per *wet etching* nel campione X0, e inoltre non è plausibile, perché, ammesso che esista uno strato di ZnO a resistenza minore rispetto a quello sovrastante, si dovrebbe misurare dovunque la resistenza equivalente del parallelo di queste due resistenze, ovvero una resistenza piccola, cosa che non si verifica effettuando la misura su due punti periferici del film di ZnO;
  2. un possibile cortocircuito tra gli elettrodi, dovuto a difetti nel film di ZnO o ad

un film di ossido di scarsa qualità cristallina o addirittura poroso, per cui, durante la deposizione del secondo film di oro, si vengono a formare dei cortocircuiti tra gli elettrodi; anche questa ipotesi non è convincente, perché il film di ZnO sembra di buona qualità ed inoltre è improbabile che ci siano difetti proprio in corrispondenza della “piccola” regione di sovrapposizione degli elettrodi nel campione X0; anche questa ipotesi perde validità dopo l’analisi di altri campioni al microscopio elettronico a scansione (SEM – *Scanning Electron Microscope*), che verrà trattata nel prosieguo;

3. diffusione di oro nel film di ZnO, durante la deposizione di questo ultimo e durante l’*annealing*, per cui la regione di ossido di zinco sovrastante il film inferiore di oro diventa più conduttivo, compensando anche l’incremento di resistività dovuto all’ossidazione del film di ZnO durante l’*annealing*. In questo caso, il problema della diffusione dell’oro nel film di ossido di zinco – confermato anche dalla letteratura [141] – può essere risolto, usando il platino come metallo per l’elettrodo inferiore, idea già discussa nel capitolo 4.
- Se invece si assume la resistenza tra gli elettrodi prima dell’*annealing* inferiore ai 2  $\Omega$  misurati per il campione C1 (perché la resistenza di contatto è più grande della resistenza da misurare), allora è probabile che il film di ZnO presenti una resistività intrinseca troppo bassa, che l’*annealing* non riesce a far alzare a sufficienza. Per esempio, se dopo l’*annealing* ad una resistenza di 6 M $\Omega$  misurata tra due punti distanti 1 cm sulla superficie del film di ZnO corrisponde effettivamente una resistenza di 12  $\Omega$  nello spessore (~800 nm), allora prima dell’*annealing* ad una “resistenza superficiale” di 600  $\Omega$  dovrebbe corrispondere una resistenza tra gli elettrodi di 1,2 m $\Omega$ ! In tal caso diventa necessario depositare un film di ZnO più resistivo, o modificando le condizioni di deposizione o usando un target di ZnO:Mn, cioè ossido di zinco drogato con manganese (Mn), che altera le proprietà dello ZnO: con un drogaggio del 4% in peso atomico la resistività risulta più grande di 8 ordini di grandezza [142]. Infatti, in questo caso, la misurazione di due valori di “resistenza superficiale” differenti, in periferia ed in corrispondenza dell’elettrodo superiore, può essere spiegata secondo gli schemi ed i circuiti equivalenti nelle **Figure 56 e 57**, anziché con la diffusione dell’oro nel film di ZnO.

Non si spiega però come nel campione X0 si misuri la stessa resistenza tra gli elettrodi

del campione C1, pur essendo gli elettrodi più piccoli ed avendo effettuato un'*annealing* più lungo, che sembra aver incrementato la resistività dello ZnO di un altro ordine di grandezza rispetto al campione C0, stando alle misure di “resistenza superficiale”.

Come si è detto, si potrebbe pensare di aumentare la resistività dello ZnO, cambiando le condizioni di deposizione: aumentando la pressione di ossigeno, la resistività dell'ossido di zinco aumenta, poiché le vacanze di ossigeno vengono compensate e gli atomi di zinco interstiziali vengono ossidati e incorporati nel reticolo, il che riduce il numero dei portatori di carica; ma contemporaneamente la qualità cristallina del film di ZnO può peggiorare, poiché il cammino libero medio si riduce e le particelle di ZnO ablase dal target arrivano con minore energia sul substrato [96].

Allora, per studiare resistività e qualità cristallina dei film di ZnO depositati a differenti condizioni di deposizione, sono stati depositati su due vetrini per microscopio un film di ZnO alle stesse condizioni in **Tabella 10** (campione S1) ed uno a pressione maggiore ( $5 \cdot 10^{-2}$  mbar – campione S2), in modo da poter effettuare un'analisi al SEM.

Al termine delle due deposizioni, il film di ZnO sul campione S1 risulta trasparente, mentre quello sul campione S2 risulta più opaco con colore azzurrino. Questo potrebbe essere indice di una differente struttura cristallina, probabilmente più disordinata nel campione S2 depositato a pressione maggiore. Infatti, secondo la letteratura, ad un film di ZnO di qualità cristallina peggiore corrisponde generalmente una minore trasmittività nel visibile [85, 88, 89, 99, 100, 103, 106-113].

È stata quindi misurata la resistenza dei campioni, poggiando le punte di un multimetro su due punti della superficie del film di ZnO distanti  $\sim 1$  cm. In entrambi i campioni è stata misurata all'incirca la stessa resistenza, pari a  $R \approx (600 - 800) \Omega$ . Sembra che entrambi i campioni presentino le stesse proprietà elettriche, nonostante possibili differenze strutturali. Evidentemente non c'è una notevole differenza nell'incorporazione dell'ossigeno nel film depositato a pressione maggiore rispetto a quello depositato a pressione inferiore.

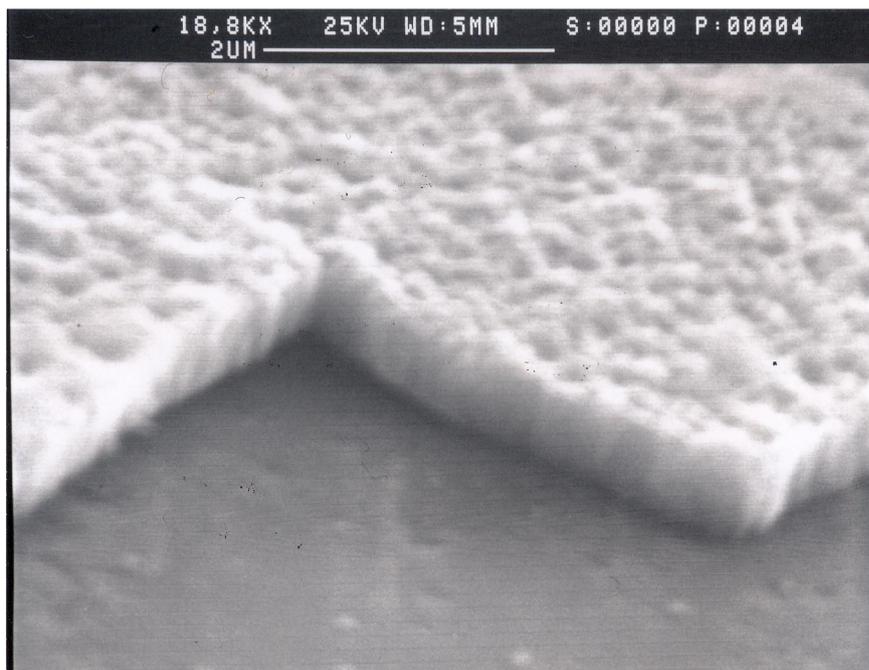
I due vetrini sono stati poi spezzati a metà, per ottenere quattro campioni. Una metà di entrambi i vetrini è stata messa nel forno ventilato del CRES a  $350^\circ\text{C}$  per un *annealing* di 4 giorni, al termine del quale è stata fatta l'analisi superficiale al SEM dei quattro campioni, confrontando tra loro i film depositati alle stesse condizioni con e

senza *annealing* e quelli depositati a condizioni differenti.

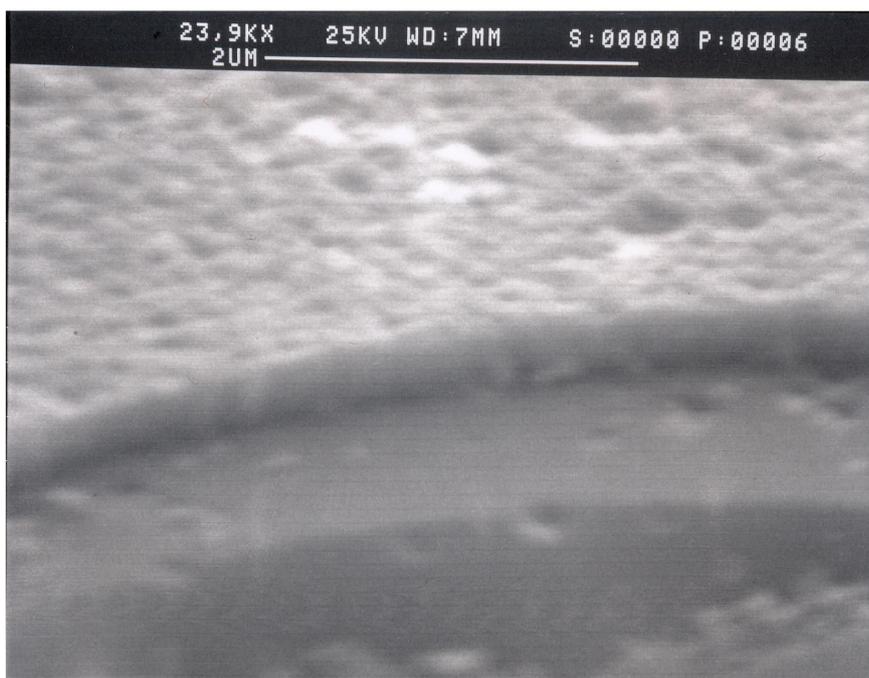
Analizzando i campioni al SEM, si nota una certa differenza nella morfologia superficiale e nella struttura dei campioni S1, depositato a pressione inferiore ( $P_{O_2} = 7 \cdot 10^{-3}$  mbar), e S2, depositato a pressione superiore ( $P_{O_2} = 5 \cdot 10^{-2}$  mbar). Non si nota invece nessuna differenza tra le due metà del campione S1 depositato alla stessa pressione di ossigeno, senza e con successivo *annealing*. Nel campione S2 si nota una leggera differenza tra le due metà: quello che ha subito *annealing* ha una morfologia superficiale più omogenea rispetto all'altra metà e più simile al campione S1. Non si può associare però questo fenomeno all'*annealing*, che avviene a temperatura troppo bassa (350 °C) per poter portare ad una ricristallizzazione.

Nelle figure seguenti sono riportate le foto ottenute al SEM delle metà dei campioni S1 e S2, che hanno subito *annealing*. Come si può notare confrontando le **Figure 58 e 59**, la superficie del campione S1 presenta una rugosità maggiore rispetto al campione S2, ma è più uniforme nella sua struttura; è visibile inoltre la sezione trasversa dei campioni spezzati, da cui si può notare che lo ZnO del campione S1 è più compatto e maggiormente orientato *c*-axis (cioè verticalmente) rispetto al campione S2. Questi risultati confermano quanto ci si aspettava dall'analisi della letteratura.

In conclusione le condizioni ottimali di deposizione per PLD dello ZnO sono quelle indicate in **Tabella 10**, che portano alla formazione di un film di ZnO policristallino con struttura colonnare e prevalentemente orientato *c*-axis, come previsto dalla letteratura; un incremento della pressione di ossigeno determina solamente un peggioramento della struttura cristallina del film di ZnO, senza aumentarne la resistività. L'*annealing* a  $T = 350$  °C in aria determina un notevole incremento della resistività del film di ZnO, per compensazione delle vacanze di ossigeno, pur non causando una ricristallizzazione del film di ZnO, poiché la massima temperatura a cui si possono portare i substrati di vetro BK7 è limitata a 350 °C [146, 147].



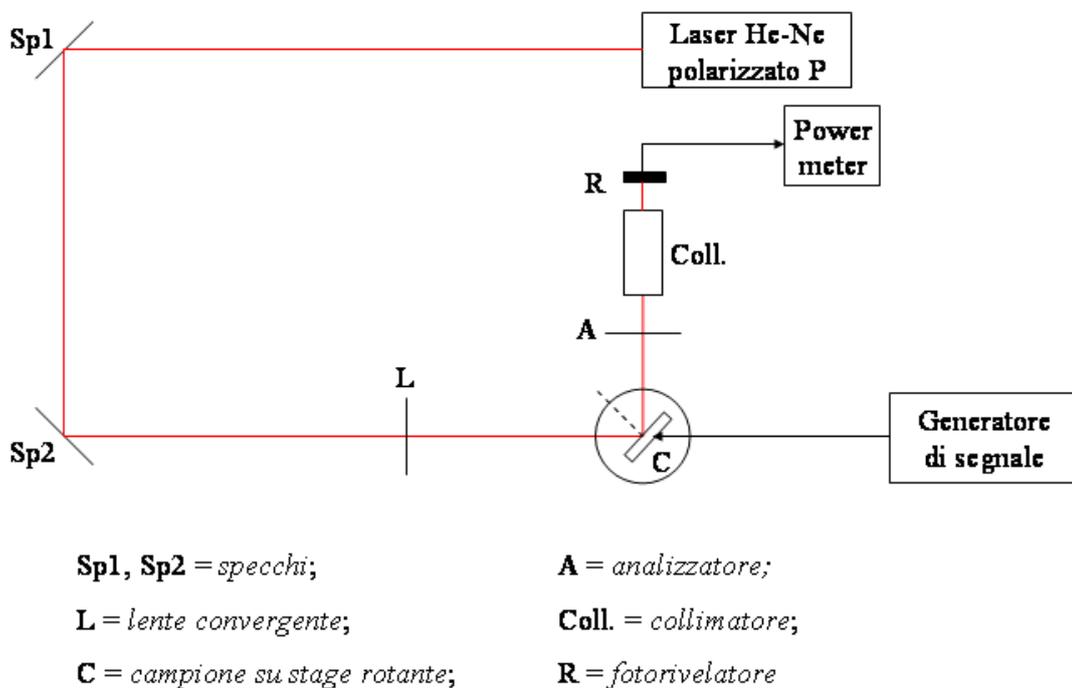
**Figura 58:** Foto al SEM della metà del campione S1 ( $P_{O_2} = 7 \cdot 10^{-3}$  mbar) soggetto ad *annealing*



**Figura 59:** Foto al SEM della metà del campione S2 ( $P_{O_2} = 5 \cdot 10^{-2}$  mbar) soggetto ad *annealing*

#### 4.4 Sistemi di misura dell'effetto elettro-ottico

Pur non avendo potuto effettuare le misure di effetto elettro-ottico sui campioni realizzati, è stato comunque studiato un sistema di misura su banco ottico. È possibile effettuare una misura qualitativa dell'effetto elettro-ottico con un semplice set-up di misura [149]; se si vuole fare una misura quantitativa dell'effetto elettro-ottico, è necessario un set-up di misura più complesso, che permette di determinare la birifrangenza indotta e da questa il coefficiente elettro-ottico  $r_c$  del film di ZnO [144].



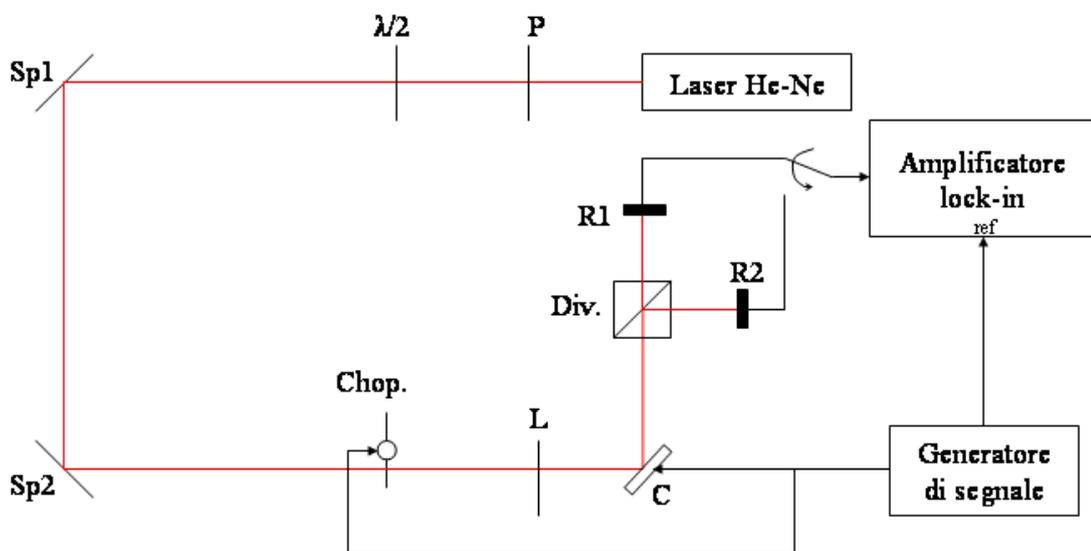
**Figura 60:** Schema del set up del banco di misura per misure qualitative dell'effetto elettro-ottico

Il set-up di misura, mostrato schematicamente in **Figura 60**, permette di misurare le variazioni d'intensità del fascio laser riflesso ovvero le variazioni della curva di riflettività  $R(\theta)$  al variare dell'indice di rifrazione nel film di ZnO per effetto elettro-ottico, indotto dal campo elettrico applicato tra gli elettrodi planari metallici, tra cui il film di ZnO è compreso.

Il sistema è composto da: un laser ad elio-neon (He-Ne), sorgente di radiazione monocromatica coerente di lunghezza d'onda pari a 632,8 nm, in continua (o

*continuous wave*, abbreviato in CW) e con polarizzazione TM (onda P); un sistema di specchi (**Sp1** e **Sp2**), che consentono l'allineamento del fascio sul campione sotto analisi; una lente convergente (**L**) per focalizzare il fascio sul campione (**C**), posto su un supporto rotante e a cui può essere applicata una tensione continua proveniente da un generatore di segnale; un analizzatore (**A**), che polarizza la luce riflessa sul piano d'incidenza; un collimatore (**Coll.**), che collima il fascio laser riflesso dal campione su un fotorivelatore (**R**), collegato ad un *power meter*. Analizzatore, collimatore e fotorivelatore devono essere sempre allineati e ruotare di un angolo doppio rispetto al supporto rotante, per potere raccogliere il fascio laser riflesso dal campione e misurarne l'intensità.

Variando la posizione angolare del campione rispetto al fascio laser incidente, si può misurare come varia l'intensità del fascio laser riflesso con l'angolo d'incidenza, costruendo così la curva di riflettività  $R(\theta)$ . Applicando un campo elettrico al campione e ripetendo le misure, si può costruire una seconda curva di riflettività  $R(\theta)$ , che sarà uguale alla prima, ma traslata, a causa della variazione degli indici di rifrazione del film di ZnO indotta dal campo elettrico per effetto elettro-ottico. [149]



**P** = polarizzatore;

$\lambda/2$  = lamina a mezz'onda;

**Sp1, Sp2** = specchi;

**Chop.** = chopper;

**L** = lente convergente;

**C** = campione;

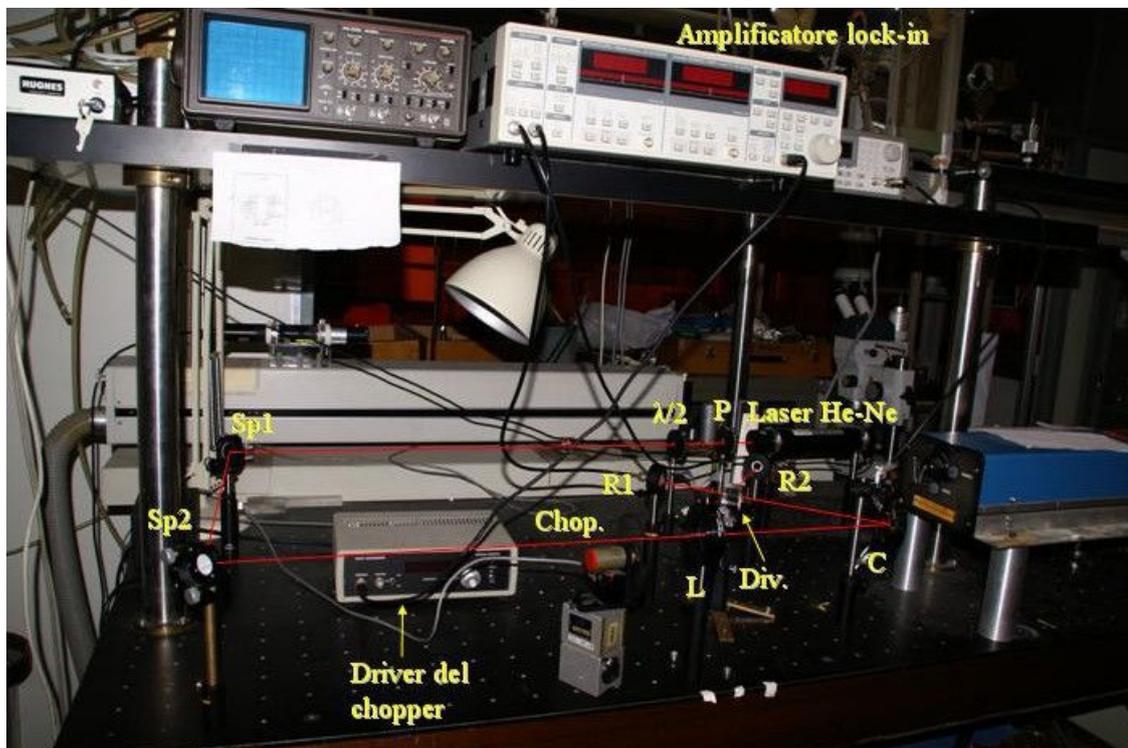
**Div.** = divisore di polarizzazione;

**R1, R2** = fotorivelatori

**Figura 61:** Schema del set up del banco di misura usato per le misure dell'effetto elettro-ottico

Il sistema di misura, il cui schema di principio è mostrato in **Figura 61**, permette di effettuare una misura quantitativa dell'effetto elettro-ottico.

Il sistema è composto da: una sorgente di radiazione monocromatica coerente di lunghezza d'onda pari a 632,8 nm, in continua (o *continuous wave*, abbreviato in CW); un polarizzatore (**P**), che permette di polarizzare linearmente il fascio laser; un lamina a mezz'onda ( $\lambda/2$ ), che permette di ruotare la polarizzazione; un sistema di specchi (**Sp1** e **Sp2**), che consentono l'allineamento del fascio sul campione sotto analisi; un *chopper*, cioè un disco rotante che, con la sua alternanza di pieni e vuoti, affetta il fascio laser, ottenendo così un segnale ottico ad impulsi (on – off); una lente convergente (**L**) per focalizzare il fascio sul campione (**C**), posto su un supporto regolabile e a cui si può applicare la stessa tensione di riferimento del *driver* del *chopper* (segnale TTL); un divisore di polarizzazione (**Div.**), che separa le componenti della luce polarizzata riflessa dal campione; due fotorivelatori, i cui segnali in uscita sono inviati alternativamente ad un canale di un amplificatore *lock-in dual phase*, che riceve come ingresso di riferimento il segnale del *driver* del *chopper* e permette di determinare lo sfasamento dei segnali in ingresso rispetto a quello di riferimento e quindi la differenza di fase tra i primi.



**Figura 62:** Set-up di misura su banco ottico

In **Figura 62** è mostrata una foto del set-up di misura realizzato su banco ottico, in cui sono indicati gli elementi che lo costituiscono ed è evidenziato il percorso del fascio laser.

La parte del sistema comprendente il divisore delle polarizzazioni ed i due fotorivelatori può essere schermata opportunamente, per evitare che accoppiamenti elettromagnetici e la luce proveniente da fuori e dalle stanze adiacenti disturbino le misure, introducendo rumore.

E' necessario che la luce laser incidente sul campione sia polarizzata linearmente con entrambe le componenti. Infatti, se la polarizzazione è lineare orizzontale (parallela al piano del foglio, ma ortogonale alla direzione di propagazione della luce, nella **Figura 61** – polarizzazione TE o onda P), questa vede solo l'indice straordinario; se la polarizzazione è lineare verticale (ortogonale al piano del foglio – polarizzazione TM o onda S), questa vede solo l'indice ordinario; in ogni caso, si avrebbe soltanto uno sfasamento del raggio (straordinario o ordinario) per effetto elettro-ottico all'applicazione del campo elettrico sul campione. Invece, se la luce è polarizzata linearmente con entrambe le componenti (orizzontale e verticale), è possibile separare le due componenti della luce riflessa dal campione, che hanno subito sfasamenti diversi, e calcolare la birifrangenza  $\Delta n$ , indotta per effetto elettro-ottico nello ZnO, dalla differenza di fase  $\delta$  tra i due raggi (ordinario e straordinario), secondo la:

$$\delta = k_0 \cdot \Delta n \cdot d \quad (4.5)$$

ovvero:

$$\Delta n = \frac{\lambda \cdot \delta}{2 \cdot \pi \cdot d} \quad (4.6)$$

dove:  $k_0 = 2 \cdot \pi / \lambda$  e  $d \approx 2 \cdot d_{ZnO}$  è il cammino ottico totale, che si può approssimare al doppio dello spessore del film di ZnO,  $d_{ZnO}$ . Però, prima è necessario determinare la differenza di fase tra i due raggi dovuta alla birifrangenza naturale dello ZnO; infatti, il ritardo di fase comprende due termini:

$$\Delta \varphi = k_0 \cdot (n_o - n_e) \cdot d + k_0 \cdot \Delta n \cdot d \quad (4.7)$$

Il primo,  $k_0 \cdot (n_o - n_e) \cdot d$ , è dovuto alla birifrangenza naturale e va misurato in assenza di campo elettrico applicato esternamente; il secondo è dovuto alla birifrangenza indotta per effetto elettro-ottico ed è quello d'interesse:  $\delta = k_0 \cdot \Delta n \cdot d$ .

Una volta determinata la birifrangenza indotta per effetto elettro-ottico, si può ricavare da questa il coefficiente elettro-ottico  $r_c$  come:

$$r_c = \frac{2 \cdot \Delta n}{n_e^3 \cdot E} \quad (4.8)$$

dove  $E = V/d_{ZnO}$  è il campo elettrico applicato sugli elettrodi del campione e  $V$  è la tensione applicata. Tenendo conto anche della (4.6), si può ricavare il coefficiente elettro-ottico direttamente dallo sfasamento  $\delta$ :

$$r_c = \frac{\lambda \cdot \delta}{2 \cdot \pi \cdot n_e^3 \cdot V} \quad (4.9)$$

Poiché  $d \approx 2 \cdot d_{ZnO}$ , dalla (4.9) si nota che lo sfasamento  $\delta$  è indipendente dallo spessore del film di ZnO e dipende soltanto da: lunghezza d'onda  $\lambda$ , indice di rifrazione straordinario  $n_e$  dello ZnO, coefficiente elettro-ottico  $r_c$  dello ZnO, che sono costanti, e dalla tensione applicata  $V$ . Questo perché il campo elettrico è applicato nella stessa direzione della luce incidente; di conseguenza la non-uniformità del film di ZnO non inficia le misure dello sfasamento e del coefficiente elettro-ottico, come già accennato nel paragrafo 4.2.2.

## CONCLUSIONI

Nella presente tesi è stato progettato un dispositivo in ossido di zinco per misurare l'effetto elettro-ottico del film di ZnO compreso tra gli specchi metallici del risonatore Fabry-Pérot in riflessione. Lo stesso dispositivo potrebbe essere usato come sensore, sfruttandone la selettività angolare: una variazione dell'indice di rifrazione dell'aria, per la presenza di gas nocivi per esempio, determina la traslazione della curva di riflettività del dispositivo ovvero la riduzione dell'intensità del fascio laser riflesso e misurato ad un angolo fissato nel tratto ad elevata pendenza.

Sono stati realizzati diversi campioni, sfruttando il processo di evaporazione termica per la deposizione degli elettrodi in oro ed il processo di *Pulse Laser Deposition* per la deposizione del film di ossido di zinco. Le analisi di alcuni campioni al SEM hanno confermato la buona qualità cristallina dei film di ZnO depositati per PLD alle condizioni ottime trovate in letteratura [96-116].

Sfortunatamente non è stato possibile effettuare le misure dei coefficienti elettro-ottici dello ZnO, obiettivo originario della tesi, a causa della bassa resistenza misurata tra gli elettrodi dei campioni. Perciò si è concentrata l'attenzione sulla comprensione di questo fenomeno.

La riduzione delle dimensioni degli elettrodi non ha determinato nessun incremento della resistenza tra gli elettrodi, contrariamente a quanto ci si aspettava. L'*annealing* in aria a 350 °C sembra determinare un incremento della resistività dello ZnO, come testimonia l'aumento significativo della resistenza misurata tra due punti della superficie del film di ossido di zinco, anche negli strati meno superficiali; tuttavia la resistenza tra gli elettrodi sembra aumentare di poco o non tanto quanto basta per effettuare le misure dell'effetto elettro-ottico. Inoltre, in corrispondenza dell'elettrodo inferiore in oro si misura una resistenza sulla superficie dello ZnO molto minore rispetto a quella misurata lì dove non c'è l'elettrodo inferiore. Si potrebbe pensare ad un problema di misura o ad una più problematica diffusione nel film di ossido di zinco dell'oro sottostante durante la deposizione e l'*annealing*, di cui vanificherebbe l'effetto.

Alla fine, tra tutte le varie interpretazioni dei risultati ottenuti dagli esperimenti condotti sui campioni realizzati, solo due sono state considerate plausibili per la spiegazione della bassa resistenza misurata tra gli elettrodi dopo l'*annealing*: la

diffusione di atomi d'oro dall'elettrodo inferiore nel film di ZnO e la bassa resistività intrinseca dello stesso.

Una possibile soluzione al primo problema prevede la realizzazione dell'elettrodo inferiore in platino, anziché in oro. Per questo è stato anche progettato un dispositivo con elettrodo inferiore in Pt, che ha richiesto di ottimizzare nuovamente lo spessore dell'elettrodo superiore in oro. Purtroppo, per problemi tecnologici, non è stato possibile realizzare un campione con elettrodo inferiore in Pt e verificare se effettivamente la bassa resistenza misurata tra gli elettrodi è dovuta alla diffusione dell'oro nello ZnO. Dal confronto tra le curve di riflettività dei dispositivi con elettrodo inferiore in Au e Pt si nota però come il secondo abbia una selettività angolare peggiore rispetto al primo, il che può essere un problema se si vuole realizzare un sensore. Per un'applicazione del genere conviene realizzare gli elettrodi in oro o in argento (Ag), come proposto in [149].

Nel caso in cui il problema fondamentale è la bassa resistività dello ZnO, che non può essere incrementata sufficientemente per *annealing*, una soluzione potrebbe essere la deposizione di un film di ZnO:Mn, che ha resistività più grande dell'ossido di zinco non drogato di ben 8 ordini di grandezza con un drogaggio di manganese del 4% in peso atomico ( $Zn_{0,96}Mn_{0,04}O$ ) [142].

In futuro si può tentare di realizzare nuovamente un Fabry-Pérot in riflessione per misurare l'effetto elettro-ottico nello ZnO, ricorrendo ad una delle soluzioni proposte.

## APPENDICE

### CODICE MATLAB PER LE SIMULAZIONE DI STRUTTURE MULTI-LAYER

A seguire viene riportato il listato commentato del programma di base per la simulazione di strutture multi-layer. Il codice che segue è stato modificato opportunamente in base alle esigenze delle simulazioni da effettuare.

Il codice riportato di seguito calcola la matrice di trasmissione totale  $M_{TOT}$  e, da questa, la riflettività (per entrambe le polarizzazioni) di un sistema multi-layer, i cui spessori (vettore  $d_v$ ) ed indici di rifrazione complessi (vettore  $n_v$ ) sono definiti nelle prime righe, insieme alla lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) ed al campo di angoli d'incidenza (vettore  $\theta_v$ ), in cui si vuole tracciare il grafico di riflettività del sistema. Si noti che ai mezzi assunti semi-infiniti (aria e substrato) rispetto agli spessori degli altri strati è stato assegnato spessore nullo, poiché l'interfaccia tra un mezzo di spessore finito ed uno di spessore semi-infinito è equivalente all'interfaccia tra un mezzo di spessore finito ed uno di spessore nullo.

Come si può capire dalle strutture `for`, il calcolo della matrice di trasmissione in funzione dell'angolo d'incidenza della luce sulla struttura multi-layer avviene per iterazioni: per ogni interfaccia vengono calcolati i coefficienti di riflessione ( $r_{sq}$  e  $r_{pq}$ ) e di trasmissione ( $t_{sq}$  e  $t_{pq}$ ) per l'onda S e per l'onda P, secondo le formule (2.23-26), per poi ricavare le matrici  $M$  e  $T$  per entrambe le polarizzazioni ( $M_{sq}$ ,  $M_{pq}$  e  $T_q$ ) secondo le (2.32-33); moltiplicando queste matrici tra di loro e per quelle costruite precedentemente (memorizzate in  $M_{stot}$  e  $M_{ptot}$ ), si ricava la matrice di trasmissione totale secondo la (2.34); al termine della scansione di tutti gli strati della struttura multi-layer (ciclo `for` annidato), vengono calcolate le riflettività (funzioni  $R_{s(p)}$  e  $R_{p(p)}$ ) dell'intera struttura per l'onda S e per l'onda P secondo la (2.39). Questi calcoli vengono ripetuti per ogni valore di angolo d'incidenza (ciclo `for` esterno).

Al termine dei calcoli, viene visualizzato un grafico delle riflettività per entrambe le polarizzazioni in funzione dell'angolo d'incidenza.

```

clear all

lamb=633e-9;    %lunghezza d'onda [m]
n_v=[1, 0.2 - i*3.1, 1.99, 0.2 - i*3.1, 1.45]; %indici complessi dei
vari layer
d_v=[0, 0.033, 0.795, 0.1, 0]*1e-6    %spessori dei vari layer [m]
teta_v=linspace(0,90,1e4); %angolo di incidenza in gradi
tetar_v=teta_v*pi/180; %angolo di incidenza in radianti
np=length(teta_v); %numero di punti = lunghezza del vettore teta_v
nl=length(n_v); %numero di layer = lunghezza del vettore n_v

for p=1:np; %calcola matrice di trasmissione del sistema al variare
dell'angolo
    Mstot=eye(2); %definisce la matrice identità 2x2 Mstot
    Mptot=eye(2); %definisce la matrice identità 2x2 Mptot
    beta=2*pi/lamb*sin(tetar_v(p))*n_v(1); %Kx1=Kx2=...=beta
    for q=1:nl-1 %calcola la matrice di trasmissione del sistema ad
un dato angolo, scansionando i layer
        nq=n_v(q); %indice di rifrazione del layer q-esimo
        nq1=n_v(q+1); %indice di rifrazione del layer (q+1)-esimo
        Kzq=sqrt((2*pi/lamb*nq)^2-beta^2); %componente trasversale di
k nel mezzo q-esimo (sopra) - formula (2.21)
        Kzq1=sqrt((2*pi/lamb*nq1)^2-beta^2); %componente
trasversale di k nel mezzo (q+1)-esimo (sotto) - formula (2.21)
        rsq=-(Kzq-Kzq1)/(Kzq+Kzq1); %coeff. di riflessione per l'onda
S all'interfaccia tra i mezzi q e (q+1) - formula (2.23)
        tsq=2*Kzq/(Kzq+Kzq1); %coeff. di trasmissione per l'onda S
all'interfaccia tra i mezzi q e (q+1) - formula (2.24)
        rpq=(nq^2*Kzq1-nq1^2*Kzq)/(nq^2*Kzq1+nq1^2*Kzq); %coeff. di
riflessione per l'onda P all'interfaccia tra i mezzi q e (q+1) -
formula (2.25)
        tpq=2*nq^2*Kzq/(nq^2*Kzq1+nq1^2*Kzq); %coeff. di
trasmissione per l'onda P all'interfaccia tra i mezzi q e (q+1) -
formula (2.26)
        dq1=Kzq1*d_v(q+1); %sfasamento introdotto dal mezzo (q+1)-
esimo - formula (2.28)
        Msq=1/tsq*[1 rsq; rsq 1]; %matrice M relativa
all'interfaccia tra i mezzi q e (q+1) per l'onda S - formula (2.32)
        Mpq=1/tpq*[1 rpq; rpq 1]; %matrice M relativa
all'interfaccia tra i mezzi q e (q+1) per l'onda P - formula (2.32)
        Tq=[exp(i*dq1) 0; 0 exp(-i*dq1)]; %matrice T relativa al
mezzo (q+1) di spessore dq1 - formula (2.33)
        Mstot=Mstot*Msq*Tq; %matrice relativa al sistema composto
dai 2 layer q e (q+1) e dai precedenti per l'onda S - formula (2.34)
        Mptot=Mptot*Mpq*Tq; %matrice relativa al sistema composto
dai 2 layer q e (q+1) e dai precedenti per l'onda P - formula (2.34)
    end
    Rs(p)=abs(Mstot(2,1)/Mstot(1,1)).^2; %riflettività totale del
sistema multi-layer per l'onda S - formula (2.39)
    Rp(p)=abs(Mptot(2,1)/Mptot(1,1)).^2; %riflettività totale del
sistema multi-layer per l'onda P - formula (2.39)
end

figure(1)
plot(teta_v, Rs, teta_v, Rp)
xlabel('angolo di incidenza')
ylabel('Riflettività')
grid on

```

## Riferimenti bibliografici

- [1] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, *Progress in Material Science*, 50 (2005): 293-340
- [2] W.S. Hu, Z.G. Liu, J. Sun, S.N. Zhu, Q.Q. Xu, D. Feng, Z.M. Ji, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 58 no. 6 (1997): 853-857
- [3] M. Jelínek, *Laser Physics*, vol. 19 no. 2 (2009): 265-273
- [4] H. Morkoç, Ü. Özgür, “Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology”, Wiley-VCH, Berlin (2009)
- [5] C. Jagadish, S.J. Pearton, “Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures”, Elsevier Science (2006)
- [6] A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi, *Physical Review B*, 50 (1994): 10715
- [7] F. Porter, “Zinc Handbook: Properties, Processing and Use in Design”, CRC Press (1991)
- [8] S. Adachi, “Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors”, John Wiley and Sons Ltd., West Sussex, England (2005)
- [9] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reschchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.*, 98, 041301 (2005)
- [10] D.R. Lide (Ed.), “Handbook of Chemistry and Physics”, 73<sup>rd</sup> Edition, CRC Press, New York (1992)
- [11] D.C. Look, J.W. Hemsky, J.R. Sizelove, “Residual Native Shallow Donor in ZnO”, *Phys. Rev. Lett.*, 82 (1999): 2552-2555
- [12] A. Janotti, C.G. Van De Walle, “Hydrogen multicentre bonds”, *Nature Materials*, 6 (2007): 44-47
- [13] D.B. Laks, C.G. Van de Walle, G.F. Neumark, S.T. Pantelides, *Appl. Phys. Lett.*, 63 (1993): 1375
- [14] Y. Kanai, *Jpn. J. Appl. Phys. Part I (Regular Papers & Short notes)*, 30 (1991): 703
- [15] Y. Kanai, *Jpn. J. Appl. Phys. Part I (Regular Papers & Short notes)*, 30 (1991): 2021
- [16] J.A. Savage, E.M. Dodson, *J. Mater. Sci.*, 4 (1969): 809
- [17] A. Valentini, F. Quaranta, M. Rossi, G. Battaglin, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 9 (1991): 286
- [18] A. Onedera, N. Tamaki, K. Jin, H. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 (1997): 6008
- [19] P.H. Kasai, *Phys. Rev.*, 130 (1963): 989
- [20] H. Wolk, S. Deulber, D. Forkel, H. Foettinger, M. Iwatschenko-Borho, F. Meyer et al., *Mater Sci. Forum Part 3*, 10-12 (1986): 863

- [21] T. Nagata, T. Shimura, Y. Nakano, A. Ashida, N. Fujimura, T. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys. Part I*, 40 (2001): 5615
- [22] C.H. Park, S.B. Zhang, S.H. Wei, *Phys. Rev. B*, 66 (2002): 073202/1-3
- [23] T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38 (1999): L166
- [24] H. Nishihara, M. Haruna, T. Suhara, "Optical Integrated Circuits", McGraw-Hill, New York (1989)
- [25] S. Dutta, M.E. Jackson, *Appl. Phys. Lett.*, 39 (1981): 206
- [26] T. Shiosaki, S. Ohnishi, Y. Hirokawa, A. Kawabata, *Appl. Phys. Lett.*, 33 (1978): 406
- [27] T. Yamamoto, T. Shiosaki, A. Kawabata, *J. Appl. Phys.*, 51 (1980): 3113
- [28] T. Mistuyu, S. Ono, K. Wasa, *J. Appl. Phys.*, 51 (1980): 2464
- [29] A. Hachigo, H. Nakahata, K. Higaki, S. Fujii, S. Shikata, *Appl. Phys. Lett.*, 65 (1994): 2556
- [30] J.G.E. Gardeniers, Z.M. Rittersma, G.J. Burger, *J. Appl. Phys.*, 83 (1998): 7844
- [31] S.K. Tiku, C.K. Lau, K.M. Lakin, *Appl. Phys. Lett.*, 36 (1980): 318
- [32] M. Kasuga, M. Mochizuki, *J. Cryst. Growth*, 54 (1981): 185
- [33] V. Srikant, V. Sergo, D.R. Clarke, *Appl. Phys. Lett.*, 16 (1995): 439
- [34] K.K. Kim, J.H. Song, H.J. Hung, W.K. Choi, S.J. Park, J.H. Song, *J. Appl. Phys.*, 87 (2000): 3573
- [35] K.K. Kim, J.H. Song, H.J. Hung, W.K. Choi, S.J. Park, J.H. Song, Y.J. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18 (2000): 2864
- [36] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth*, 201-202 (1999): 627
- [37] Y. Chen, D.M. Bagnall, H.J. Koh, K.T. Park, K. Hiraga, Z.Q. Zhu, T. Yao, *J. Appl. Phys.*, 84 (1998): 3912
- [38] R.D. Vispute et al., *Appl. Phys. Lett.*, 73 (1998): 348
- [39] Y. Liu, C.R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen, M. Wraback, *J. Electron. Mater.*, 29 (2000): 69
- [40] M. Kasuga, S. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 22 (1983): 794
- [41] N. Takahashi, K. Kaiya, T. Nakamura, Y. Momose, H. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 38 (1999): L454
- [42] H.J. Ko, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Hanada, T. Yao, *J. Cryst. Growth*, 208 (2000): 389
- [43] R.J. Lad, P.D. Funkenbusch, C.R. Aita, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17 (1980): 808
- [44] W. Shih, M. Wu, *J. Cryst. Growth*, 137 (1994): 319
- [45] D. Hwang, K. Bang, M. Jeong, J. Myoung, *J. Cryst. Growth*, 254 (2003): 449

- [46] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, N. Sakagami, *J. Cryst. Growth*, 214-215 (2000): 72
- [47] T. Sakagami, M. Yamashita, T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, *J. Cryst. Growth*, 229 (2001): 98
- [48] W.J. Li, E.W. Shi, W.Z. Zhong, Z.W. Yin, *J. Cryst. Growth*, 203 (1999): 186
- [49] M. Shiloh, J. Gutman, *J. Cryst. Growth*, 11 (1971): 105
- [50] J.M. Ntep, S.S. Hassani, A. Lusson, A. Tromson-Carli, D. Ballutaud, G. Didier, R. Triboulet, *J. Cryst. Growth*, 207 (1999): 30
- [51] J.D. Albrecht, P.P. Ruden, S. Limpijumnong, W.R.L. Lambrecht, K.F. Brennan, *J. Appl. Phys.*, 86 (1991): 6864
- [52] D. C. Look, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.*, 82 (1999): 2552
- [53] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, W. Litton, G. Cantwell, W.C. Harsch, *Solid State Commun.*, 105 (1998): 399
- [54] K. Matsumoto, K. Noda, *J. Cryst. Growth*, 102 (1990): 137
- [55] J. Nause, *III-Vs Review*, 12 (1999): 28
- [56] M. Suscavage et al., *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 4S1 (1990): G3.40
- [57] M.A.L. Johnson, S. Fujita, W.H. Rowland Jr., W.C. Hughes, J.W. Cook Jr., J.F. Schetzina, *J. Electron. Mater.*, 21 (1992): 157
- [58] K. Kobayashi, T. Matsubara, S. Matsushima, S. Shirakata, S. Isomura, G. Okada, *Thin Solid Films*, 266 (1995): 106
- [59] M.A.L. Johnson, S. Fujita, W.H. Rowland Jr., W.C. Hughes, J.W. Cook Jr., J.F. Schetzina, *J. Electron. Mater.*, 25 (1996): 855
- [60] Y. Chen et al., *J. Cryst. Growth*, 181 (1997): 165
- [61] Y. Chen, H.J. Ko, S.K. Hong, T. Yao, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000): 559
- [62] K. Nakamura, T. Shoji, H.B. Kang, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 39 (2000): L534
- [63] H.B. Kang, Y. Yoshida, K. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 37 (1998): 5220
- [64] On-line da: <http://www.tc.umn.edu/~bull0035/nanowebiste/>
- [65] J.L. Vossen, *Phys. Thin Films*, 9 (1997): 1
- [66] Z. Y. Xue, D.H. Zhang, Q.P. wang, J.H. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 195 (2002): 126
- [67] Y. M. Lue, W.S. Hwang, W.Y. Liu, J.S. Yang, *Mater. Chem. Phys.*, 72 (2001): 269
- [68] S. Jeong, B. Kim, B. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003): 2625
- [69] S.J. Chen, Y.C. Liu, J.G. Ma, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fan, *J. Cryst. Growth*, 254 (2003): 86
- [70] W. Water, S.Y. Chu, *Mater. Lett.*, 55 (2002): 67

- [71] X.H. Li, A.P. Huang, M.K. Zhu, Sh.L. Xu, J. Chen, H. Wang, B. Wang, H. Yan, *Mater. Lett.*, 57 (2003): 4655
- [72] S. Maniv, W.D. Westwood, E. Colombini, *J. Vac. Sci. Technol.*, 20 (1982): 162
- [73] J.H. Jou, M.Y. Han, D.J. Cheng, *J. Appl. Phys.*, 71 (1992): 4333
- [74] J. Hinze, K. Ellmer, *J. Appl. Phys.*, 88 (2000): 2443
- [75] K. Ozaki, M. Gomi, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 41 (2002): 5614
- [76] M.K. Ryu, S.H. Lee, M.S. Jang, G.N. Panin, T.W. Kang, *J. Appl. Phys.*, 92 (2002): 154
- [77] On-line da: <http://users.rcn.com/qa/semicon/>
- [78] H.B. Kang, K. Nakamura, S.H. Lim, D. Shindo, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 37 (1998): 781
- [79] H.B. Kang, K. Nakamura, K. Yoshida, K. Ishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 36 (1997): L933
- [80] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, M. Watanabe, *J. Cryst. Growth*, 209 (2000), 532
- [81] K. Sakurai, D. Iwata, S. Fujita, S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 38 (1999): 2606
- [82] T. Ohgaki, N. Ohashi, H. Kakemoto, S. Wada, Y. Adachi, H. Haneda, T. Tsurumi, *J. Appl. Phys.*, 93 (2003): 1961
- [83] Douglas B. Chrisey, Graham K. Hubler, "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", John Wiley & Sons (1994)
- [84] On-line da: <http://www.physandtech.net/>
- [85] A.Og. Dikovska, P.A. Atanasov, C. Vasilev, I.G. Dimitrov, T.R. Stoyanchoy, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 7, no. 3 (2005): 1329-1334
- [86] L.N. Dinh, M.A. Schilbach, M. Balooch, W. McLean II, *J. Appl. Phys.*, 86 (1999): 1149
- [87] M. Okoshi, K. Higashikawa, M. Hanabus, *Appl. Surf. Sci.*, 154-155 (2000): 424-427
- [88] S. Amirhaghi, V. Craciun, D. Craciun, J. Elders, I.W. Boyd, *Microelectronic Engineering*, 25 (1994): 321-326
- [89] V. Craciun, S. Amirhaghi, D. Craciun, J. Elders, J.G.E. Gardeniers, I.W. Boyd, *Appl. Surf. Sci.*, 86 (1995): 99-106
- [90] A. Tsukazaki et al., *Nat. Mater.*, 4 (2005): 42
- [91] A. Fouchet, W. Prellier, B. Mercey, L. Méchin, V.N. Kulkarni, T. Venkatesan, *J. Appl. Phys.*, 96 (2004): 3228
- [92] W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, C. Simon, B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003): 3490

- [93] A.N. Zherikhin, A.I. Khudobenko, R.T. Williams, J. Wilkinson, K.B. User, G. Xiong, V.V. Voronov, *Quantum Electronics*, vol. 33, no. 11 (2003): 975-980
- [94] P. Bilkova, J. Zemek, B. Mitu, V. Marotta, S. Orlando, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006): 4604-4609
- [95] L. Zhao, J. Lian, Y. Liu, Q. Jang, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006): 8451-8455
- [96] S. Choopun, R.D. Vispute, W. Noch, A. Balsamo, R.P. Sharma, T. Venkatesan, A. Illiadis, D.C. Look, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999): 3947
- [97] A.V. Singh, R.M. Mehra, N. Buthrath, A. Wakahara, A. Yoshida, *J. Appl. Phys.*, 90 (2001): 5661
- [98] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, S. Niki, *Thin Solid Films*, 422 (2002): 176
- [99] V. Craciun, J. Elders, J.G.E. Gardeniers, I.W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.*, 62 (1994): 2963-2965
- [100] S.L. King, J.G.E. Gardeniers, I.W. Boyd, *Appl. Surf. Sci.*, 96-98 (1996): 811-818
- [101] S. Hayamizu, H. Tabata, H. Tanaka, T. Kawai, *J. Appl. Phys.*, 80 (1996): 787-791
- [102] Y. Nakata, T. Okada, M. Maeda, *Appl. Surf. Sci.*, 197-198 (2002): 368-370
- [103] F.K. Shan, Y.S. Yu, *Thin Solid Films*, 435 (2003): 174-178
- [104] T. Ohshima, R.K. Thareja, T. Ikegami, K. Ebihara, *Surface and Coating Technology*, 169-170 (2003): 517-520
- [105] F.K. Shan, B.C. Shin, S.W. Jang, Y.S. Yu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004): 1015-1018
- [106] F.K. Shan, G.X. Liu, W.J. Lee, G.H. Lee, I.S. Kim, B.C. Shin, Y.C. Kim, *J. Cryst. Growth*, 277 (2005): 284-292
- [107] J.L. Zhao, X.M. Li, J.M. Bian, W.D. Yu, X.D. Gao, *J. Cryst. Growth*, 276 (2005): 507-512
- [108] L. Zhao, J. Lian, Y. Liu, Q. Jiang, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006): 8451-8455
- [109] K. Ramamoorthy, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, K. Sankaranarayanan, P. Misra, L.M. Kurkeja, *Current Appl. Phys.*, 6 (2006): 103-108
- [110] B.L. Zhu, X.H. Sun, X.Z. Zhao, F.H. Su, G.H. Li, X.G. Wu, J. Wu, R. Wu, J. Liu, *Vacuum*, 82 (2008): 495-500
- [111] S. Dixit, A. Srivastava, R.K. Shukla, A. Srivastava, "Pulsed laser deposited ZnO films and their humidity sensing behaviour", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 19 (2008): 788-792
- [112] J.N. Zeng, J.K. Low, Z.M. Ren, T. Liew, Y.F. Lu, *Appl. Surf. Sci.*, 197-198 (2002): 362-367
- [113] W.S. Hu, Z.G. Liu, J. Sun, S.N. Zhi, Q.Q. Xu, D. Feng, Z.M. Ji, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 58, no. 6 (1997): 853-857

- [114]S.H. Bae, S.Y. Lee, B.J. Jin, S. Im, *Appl. Surf. Sci.*, 154-155 (2000): 458-461
- [115]G.H. Kim, B.D. Ahn, H.S. Kang, S.H. Lim, S.Y. Lee, *Superlattices and Microstructures*, 39 (2006): 50-59
- [116]Y. Gu, X. Li, W. Yu, X. Gao, J. Zhao, C. Yang, *J. Cryst. Growth*, 305 (2007): 36-39
- [117]A. Kh. Abudev, B.M. Ataev, A.M. Bagamadova, *Izv. Akad Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 11 (1987): 1928
- [118]R.A. Rabadanov, S.A. Semiletov, Z.A. Magomedov, *Solid State Physics*, 12 (1979): 1431
- [119]B.M. Ataev, A.M. Bagamadova, V.V. Mamedov, A.K. Omaev, R.A. Rabadanov, *J. Cryst. Growth*, 198-199 (1999): 1222
- [120]M.V. Chukichev, B.M. Ataev, V.V. Mamedov, Ya. Alivov, I.I. Khodos, *Semiconductors*, 36 (2002): 1052
- [121]B.M. Ataev, I.K. Kamilov, A.M. Bagamadova, V.V. Mamedov, A.K. Omaev, M.Kh. Rabadanov, *J. Tech. Phys.*, 69 (1999): 138
- [122]K. Kaiya, K. Omichi, N. Takahashi, T. Nakamura, S. Okamoto, H. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 409 (2002): 116
- [123]W. Kern, R.C. Heim, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970): 562
- [124]C.K. Lau, S.K. Tiku, K.M. Lakin, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980): 1843
- [125]F.T.J. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, 43 (1983): 1108
- [126]C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y.J. Lu, *J. Appl. Phys.*, 85 (1999): 2595
- [127]L. Liao, J.C. Li, D.F. Wang, C. Liu, C.S. Liu, Q. Fu, L.X. Fan, *Nanotech.*, 16 (2005): 985
- [128]Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yah, *Adv. Mater.*, 15 (2003): 353
- [129]Z.L. Wang, *J. Phys. Cond. Matter.*, 16 (2004): R829
- [130]D.J. Sirbully, M. Law, H.Q. Yan, P.D. Yang, *J. Phys Chem. B*, 109 (2005): 15190
- [131]D.P. Norton, S.J. Pearton, A.F. Hebard, N. Theodoropoulou, L.A. Boatner, R.G. Wilson, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003): 239
- [132]D.C. Look, *Mater. Sci. Eng. (b)*, 80 (2001): 383
- [133]J. Nause, *Comp. Semicond.*, 11 (2005): 29
- [134]D.C. Look, D.C. Reynolds, J.W. Hemsky, R.L. Jones, J.R. Sizelove, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999): 811
- [135]P. Yeh, "Optical Waves in Layered Media", Wiley Interscience (1988)
- [136]On-line: da <http://www.ifm.liu.se/~boser/elma/>

- [137]C. Cali, dispense del corso di “Fotonica” A.A. 2008-09, Università degli Studi di Palermo
- [138]On-line: da <http://refractiveindex.info>
- [139]On-line: da <http://www.luxpop.com/>
- [140]U.S. Patent n. 4433264
- [141]H. Sheng, N.W. Emanetoglu, S. Muthukumar, B.V. Yakshinskiy, S. Feng, Y. Lu, *J. Electron. Mater.*, 32 (2003): 935
- [142]T. Oshio, K. Masuko, A. Ashida, T. Yoshimura, N. Fujimura, *J. Appl. Phys.*, 103 (2008): 103-106
- [143]T. Oshio, K. Masuko, A. Ashida, T. Yoshimura, N. Fujimura, *Phys. Stat.Sol. (c)*, 5 (2008): 3110-3112
- [144]T. Nagata, A. Ashida, N. Fujimura, T. Ito, *Journal of Alloys and Compounds*, 371 (2004): 157-159
- [145]On-line: da <http://www.aiv.it>
- [146]<http://www.qullc.com/BK7-thermal.html>
- [147][http://www.escoproducts.com/html/bk-7\\_optical\\_glass.html](http://www.escoproducts.com/html/bk-7_optical_glass.html)
- [148][http://cleanroom.byu.edu/wet\\_etch.phtml](http://cleanroom.byu.edu/wet_etch.phtml)
- [149]V. Gulia, S. Kumar, *Optical Materials* 29 (2009), 778-782