



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI
DI SALERNO

Dipartimento di Fisica "E.R. CAIANIELLO"
Università degli Studi di Salerno

Dottorato di Ricerca
in
MATEMATICA, FISICA ED APPLICAZIONI
curriculum: Fisica
XXX ciclo

Doctor of Philosophy in *Mathematics, Physics and Applications*

ABSTRACT

Tesi di Dottorato in:

**Electrical properties of pure and Co-substituted
ZnO thin films investigated by UV-assisted SPM
experiments**

Domenico D'Agostino

Tutor:

Prof. Fabrizio Bobba
Università degli Studi di Salerno

Coordinator:

Prof. Roberto Scarpa
Università degli Studi di Salerno

2017/18

Abstract in lingua inglese

ZnO is an intrinsic *n*-type, wide band-gap (3.4 eV at 0 K), semiconductor which has been attracted the interest of the scientific community for several decades. More recently, ZnO has caught a renewed interest due to the improvements in the epitaxial growth techniques as well as to the possibility of *p*-type conductivity and ferromagnetic behaviour as a consequence of cation doping. In addition to this, as it shows much stronger electric polarization effects than other wide-gap semiconductors, such as GaN and SiC, ZnO has a great potential for manufacturing energy-harvesting systems. Moreover, as ZnO is a semiconducting piezoelectric material, it is already widely used in electro-mechanical systems for making smart sensors and nano-actuators and in communications for surface acoustic wave and thin film bulk acoustic wave resonator devices. However, the potential applications of ZnO as well as of various transition-metal oxides, e.g. TiO₂, V₂O₅, and SnO₂, is affected by their electronic structure and surface chemistry. In particular, the material band structure can be properly designed and tuned by electron doping or atom substitution, whereas the stabilization of surface defects, chemistry and reactivity is still a largely unexplored field.

In this work the effect of Co-substitution on the electronic, electromechanical and surface properties of ZnO thin films (50 nm in thickness) has been deeply investigated. The substitution of Zn with Co atoms ensures no electrical doping, since the valence number of Zn and Co is the same. However, a 5% content of Co-substitution in ZnO has been previously shown to be enough to affect the electron conductivity of ZnO and to induce ferromagnetism in the semiconducting oxide. This behaviour has been theoretically addressed to the capability of Co to affect ZnO electronic band structure, by bonding the oxygen vacancies (typical ZnO intrinsic defects), introducing additional spin-polarized electronic levels close to the conduction band edge. Being spatially localized around the Co-complexes, these levels may alter the concentration of free carriers in intrinsically *n*-type ZnO, hence its bulk conductivity. These effects of Co-substitution on magnetic and conductive properties of ZnO have been recently studied by means of “bulk” experimental (X-ray absorption near edge structure, Hall measurements, magnetization measurements, etc.) and theoretical investigation techniques (DFT, calculation for isolated defect in a crystal matrix, etc.). On the contrary, in the case of our nano-sized thin films (50 nm in thickness) it is of fundamental importance to distinguish between “bulk” effect of Co-substitution and surface properties as well as eventual high defect concentration. In this scenario, scanning probe microscopy based experiments, such as conductive atomic force microscopy, electrostatic force microscopy, Kelvin probe force microscopy and piezo-response force microscopy, have been used to study the effect of Co-substitution on ZnO surface reactivity, work function, piezoelectricity and charge storage. The complexity of the observed phenomena required a deep study in different environmental conditions, such as in air and ultra-high vacuum, dark and under monochromatic UV light irradiation. In this thesis, it will be demonstrated that Co-substitution (5% content) deeply affect ZnO work function, leading to a 410 meV downward shift of the Fermi level, towards the valence band, and surface reactivity, inhibiting the adsorption of reactive molecular species at the surface. On the contrary, it does not affect ZnO piezoelectricity and charge storage phenomenon. These findings will be discussed in the framework of existing theoretical model.

Abstract in lingua italiana

Lo ZnO è un semiconduttore intrinsecamente dopato n , con ampia *gap* (3.4 eV a 0 K), che in passato ha attirato l'attenzione della comunità scientifica per molti decenni. Più di recente, però, lo ZnO ha suscitato nuovo interesse a causa dei passi avanti nella realizzazione di campioni epitassiali, nella possibilità di dopare il materiale tipo p e di migliorare le proprietà conduttive e ferromagnetiche come conseguenza del doping con cationi. In più, lo ZnO mostra un'elevata polarizzazione elettrica (rispetto ad altri materiali semiconduttori ad ampia *gap* come il GaN e il SiC), rendendolo di grande importanza nello sviluppo di nuovi sistemi di immagazzinamento di energia. Infine, come materiale piezoelettrico, lo ZnO è già molto utilizzato nella fabbricazione di sistemi elettro-meccanici per la realizzazione di sensori intelligenti e nano-attuatori e nel settore della comunicazione per dispositivi ad onde acustiche di superficie e risonatori a film sottili. Tuttavia, le applicazioni dello ZnO, così come di molti ossidi di metalli di transizione come TiO_2 , V_2O_5 e SnO_2 , sono affette dalla struttura elettronica e dalle proprietà chimiche di superficie. In particolare, la struttura a bande del materiale può essere modificata ad-hoc con doping o sostituzione atomica, mentre la stabilizzazione dei difetti di superficie, le proprietà chimiche e la reattività sono largamente inesplorati.

In questo lavoro, sono stati studiati gli effetti della sostituzione dello Zn con il Co sulle proprietà elettroniche, elettro-meccaniche e delle proprietà di superficie dei film sottili (50 nm di spessore). La sostituzione con il Co, isovalente allo Zn, non introduce alcun doping elettronico. Tuttavia, è stato dimostrato che un contenuto del 5% di Co è sufficiente a modificare le proprietà di trasporto elettrico e conferire un comportamento ferromagnetico allo ZnO.

Questo comportamento è stato teoricamente associato alla capacità di Co di modificare la struttura elettronica a bande dello ZnO, legandosi a vacanze di ossigeno (tipici difetti intrinseci di ZnO) ed introducendo livelli elettronici spin-polarizzati aggiuntivi. Tali livelli, essendo spazialmente localizzati attorno ai Co-complessi, possono alterare la concentrazione di portatori liberi in ZnO e, quindi, la sua conduttività. In generale, gli effetti della sostituzione con il Co sulle proprietà magnetiche e conduttive in ZnO sono stati recentemente studiati mediante tecniche sperimentali di "bulk" (assorbimento dei raggi X, misure Hall, misure di magnetizzazione, ...) e tecniche di indagine teorica (DFT, calcolo per difetto isolato in una matrice cristallina, ...). Al contrario, nel caso dei nostri film sottili nano-dimensionali (con uno spessore di 50 nm) è di fondamentale importanza distinguere tra l'effetto "bulk" della sostituzione con Co e le proprietà superficiali, oltre che tenere in conto l'eventuale concentrazione di difetti. Per tale ragione, sono stati condotti esperimenti basati su microscopia a scansione di sonda, come microscopia conduttiva a forza atomica, microscopia a forza elettrostatica, microscopia Kelvin e microscopia di risposta piezoelettrica, per studiare l'effetto della sostituzione con il Co sulla reattività di superficie, work function, proprietà piezoelettriche nonché immagazzinamento di energia in ZnO. La complessità dei fenomeni osservati ha richiesto uno studio approfondito in diverse condizioni ambientali, come misure in aria e in ultra-ultra alto vuoto, così come in buio e sotto l'irradiazione con luce UV monocromatica.

In questa tesi, ho dimostrato che la sostituzione con il Co (5% di contenuto) influenza profondamente la work function dello ZnO, portando a uno spostamento verso il basso di 410 meV del livello di Fermi, verso la banda di valenza, nonché la reattività della superficie, inibendo l'adsorbimento di molecole reattive in superficie. Al contrario, la sostituzione al 5% di Co non influisce sulle proprietà piezoelettriche e di immagazzinamento di energia nello ZnO. I risultati sono discussi nel quadro di un modello teorico esistente.