



**T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**In:ZnO İNDİYUM KATKILI ZnO İNCE FİLM
FOTODEDEKTÖRLERİNİN OPTOELEKTRİK
ÖZELLİKLERİNİN Sn KATKISI İLE AYARLANMASI**

Suat BOZĞAN

**Mart-2026
BATMAN**

T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

In:ZnO İNDİYUM KATKILI ZnO İNCE FİLM
FOTODEDEKTÖRLERİNİN OPTOELEKTRİK
ÖZELLİKLERİNİN Sn KATKISI İLE AYARLANMASI

Suat BOZĞAN

Danışman
Doç. Dr. Şerif RÜZGAR

Diğer Jüri Yeleri

Doç. Dr. Seval AKSOY PEHLİVANOĞLU

Dr. Öğr. Üyesi Enise ÖZERDEN

Mart-2026
BATMAN

TEZ KABUL VE ONAYI

Suat BOZĞAN tarafından hazırlanan “ In:ZnO İndiyum katkılı ZnO İnce Film Fotodetektörlerinin Optoelektrik Özelliklerinin Sn Katkısı İle Ayarlanması” adlı tez çalışması 10/03/2026 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Batman Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç. Dr. Seval AKSOY PEHLİVANOĞLU

.....

Danışman

Doç. Dr. Şerif RÜZGAR

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Enise ÖZERDEN

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi Ömer Murat ÖTER
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYANI

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sorumluluğu kabullendiğimi bildiririm.

ETHICAL DECLARATION

I declare that all the information in this thesis has been obtained within the framework of ethical behavior and academic rules, and that the source of any statements and information that do not belong to me in this study prepared in accordance with the thesis writing rules has been fully cited, and I declare that I accept all kinds of legal responsibility in case of any contrary situation.

Suat BOZĞAN
11.03.2026

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İNDİYUM KATKILI ZnO İNCE FİLM FOTODEDEKTÖRLERİNİN OPTOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN Sn KATKISI İLE AYARLANMASI

Suat BOZĞAN

Batman Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Fizik Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Şerif RÜZGAR

2026, 63 Sayfa

Bu tezde, ultrasonik sprey piroliz tekniği kullanılarak cam alt tabakalara Sn katkılı In:ZnO ince filmler biriktirilmiş ve UV fotodedektör uygulamaları için incelenmiştir. Sn katkısının yapısal, optik ve optoelektronik özellikler üzerindeki etkisini değerlendirmek için %0, %0,5, %1 ve %2 Sn içeren In:ZnO filmler hazırlanmıştır.

X-ışını kırınım analizi, tüm filmlerin ikincil faz oluşumu olmaksızın ZnO'nun altıgen wurtzit yapısını koruduğunu ve In ve Sn'nin ZnO kafesine başarılı bir şekilde dahil edildiğini doğrulamıştır. Artan Sn içeriği, kristalit boyutunda azalmaya ve tercih edilen kristal yöneliminde değişikliklere yol açmıştır. Optik ölçümler, tüm numuneler için 380-400 nm civarında keskin bir soğurma kenarı gösterirken, düşük ve orta Sn konsantrasyonlarında görünür bölgede yüksek şeffaflık korunmuştur. Fotoluminesans sonuçları, güçlü bant kenarına yakın emisyon ve Sn'ye bağlı kusurla ilgili görünür emisyonu ortaya koyarak, Sn katkısının kusur yapısını ve rekombinasyon süreçlerini değiştirdiğini göstermiştir.

Elektriksel ve optoelektronik ölçümler, Sn'nin yük taşınımını ve UV foto tepkisini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Daha yüksek Sn konsantrasyonları, Sn^{4+} iyonlarının donör doğası nedeniyle film direncini azaltmıştır. 365 nm UV aydınlatması altında, tüm cihazlar belirgin fotokondüktif davranış sergilemiştir. %2 Sn katkılı In:ZnO fotodedektör en yüksek duyarlılığı ve harici kuantum verimliliğini gösterirken, %1 Sn katkılı film en hızlı ve en kararlı foto tepkisini göstermiştir.

Bu sonuçlar, Sn katkısının UV fotodedektör uygulamaları için In:ZnO ince filmlerini optimize etmek için etkili bir yaklaşım olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Ultraviyole fotodedektörler, metal oksit yarıiletkenler, In: ZnO ince filmler, Sn katkılama, ultrasonik sprey piroliz

ABSTRACT

MASTER THESIS

ADJUSTMENT OF OPTOELECTRONIC PROPERTIES OF INDIUM-DOPED ZnO THIN-FILM PHOTODETECTORS BY Sn DOPING

Suat BOZĞAN

Batman University Graduate Education Institute

Department of Physics

Advisor: Doç. Dr. Şerif RÜZGAR

2026, 63 Pages

In this thesis, Sn-doped In:ZnO thin films were deposited on glass substrates using the ultrasonic spray pyrolysis technique and investigated for UV photodetector applications. In:ZnO films containing 0, 0.5, 1, and 2 wt.% Sn were prepared to evaluate the influence of Sn doping on the structural, optical, and optoelectronic properties.

X-ray diffraction analysis confirmed that all films retained the hexagonal wurtzite structure of ZnO without secondary phase formation, indicating successful incorporation of In and Sn into the ZnO lattice. Increasing Sn content led to a reduction in crystallite size and changes in preferred crystal orientation. Optical measurements showed a sharp absorption edge around 380–400 nm for all samples, while high transparency in the visible region was preserved for low and moderate Sn concentrations. Photoluminescence results revealed strong near-band-edge emission and Sn-dependent defect-related visible emission, indicating that Sn doping modifies the defect structure and recombination processes.

Electrical and optoelectronic measurements demonstrated that Sn significantly affects charge transport and UV photoresponse. Higher Sn concentrations reduced the film resistance due to the donor nature of Sn^{4+} ions. Under 365 nm UV illumination, all devices exhibited clear photoconductive behavior. The 2% Sn-doped In:ZnO photodetector showed the highest responsivity and external quantum efficiency, while the 1% Sn-doped film exhibited the fastest and most stable photoresponse.

These results demonstrate that Sn doping is an effective approach to optimize In:ZnO thin films for UV photodetector applications.

Keywords: Ultraviolet photodetectors, metal oxide semiconductors, In:ZnO thin films, Sn doping, ultrasonic spray pyrolysis

ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasının planlanmasından yürütülmesine kadar geçen tüm aşamalarda; ölçümlerin alınmasında, laboratuvar ortamındaki deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesinde ve elektriksel ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesinde bilgi, tecrübe ve yönlendirmeleriyle bana her zaman yol gösteren, katkılarını esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Şerif RÜZGAR'a en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca bu uzun ve yoğun süreç boyunca her daim yanımda olan, manevi desteğini ve anlayışını benden hiçbir zaman esirgemeyen sevgili eşime sonsuz teşekkür ederim.

Suat BOZĞAN
BATMAN-2026

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER/TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1.GİRİŞ	1
1.1. Tarihçe	2
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. IZO İnce Filmlerin Fotodedektör ve Optoelektronik Cihaz Uygulamaları	5
2.2. Yarıiletkenler	6
2.3. Saf Yarıiletkenlik	9
2.4. Dışsal (Extrinsic) Yarıiletkenlik	11
2.5. Nokta Kusur Modeli	13
2.6. Yarıiletkenlerde Sıkı Bağ Modeli	14
2.7. ZnO Üzerinde Yüzey Adsorpsiyonu.....	14
2.8. Yarıiletken Yüzeylerinde Bant Bükülmesi	17
2.9. Çinko Oksit (ZnO)	18
2.10. İnce Film Üretim Metodlarından (Püskürtme) Yöntemleri Üzerine Genel Bilgiler	21
2.11. Ultrasonik Nozülle Damlacık Oluşumunun Prensipleri.....	23
2.12. Püskürtme Aşamaları ve Püskürtme Koşulları	24
2.13. Altlık Sıcaklığının Atomizasyon Sürecine Etkisi	24
2.14. Yüzey Geriliminin Etkisi	26
2.15. Katkı Maddelerinin Etkisi.....	26
2.16. Çözücünün Etkisi.....	26
2.17. Prekürsörün Etkisi.....	26
2.18. Nozül–Altlık Mesafesi.....	28
2.19. ZnO'nun Elektronik Uygulamalardaki Rolü	28
2.20. Fotovoltaik Uygulama	29
2.21. Fotodedektörlerin Genel Teorisi.....	30
2.22. Fotodedektör Performans Parametreleri	31
2.23. Kuantum Verimliliği.....	32
2.24. Duyarlılık (Responsivity)	32
2.25. Tepki Süresi (Response Time).....	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
3.1. Alt Tabakanın Temizlenmesi.....	35
3.2. Çözeltilerin Hazırlanması	35
3.3. İnce Filmlerin Kaplanması.....	35
3.4. Üretilen İnce Filmlerin ve Fotosensör Uygulamalarının Karakterizasyonu.....	36

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	38
4.1. Üretilen İnce Filmlerin Kristal Özellikleri.....	38
4.2. Üretilen İnce Filmlerin Optik Özellikleri	39
4.3. Üretilen İnce Filmlerin Fotoluminesans Özellikleri	40
4.4. Üretilen İnce Filmlerin Elektriksel ve Optoelektriksel Özellikleri.....	41
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	48
5.1. Sonuçlar	48
5.2. Öneriler	49

ÇİZELGELER/TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Farklı püskürtme yöntemleriyle hazırlanmış inorganik oksitler.	21
Tablo 4.1. Üretilen ince filmlerin optik bant aralığı, kristalit boyutu ve yüzey direnç ..	42
Tablo 4.2. Üretilen fotodetektörlerin temel optoelektronik performans parametreleri .	44

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 $T > 0$ K. sıcaklığında bir kristalde iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar için enerji bantlarının doluluk durumu	7
Şekil 2.2. Dar bant aralıklı ve yüksek kusur konsantrasyonuna sahip bir yarıiletken, taşıyıcı yoğunluğu n ve sıcaklık arasındaki ilişki.	8
Şekil 2.3. Doğrudan ve dolaylı bant aralığına sahip bir Yarıiletken için E-k dispersiyonu.	9
Şekil 2.4. n-tipi Yarıiletkenlerde (sol) ve p-tipi Yarıiletkenlerde (sağ) donör ve akseptör durumları, $T=0$ K sıcaklığında.	12
Şekil 2.5. ZnO(101 -0) yüzeyinde H_2 O'nun dissosiyatif kemisorpsiyonu sonucu oluşan iki OH türü; biri Zn kafes sitesinde, diğeri O sitesindedir.	15
Şekil 2.6. ZnO'nun üç yaygın kafes yapısı. Rocksalt (a) ve çinko blende (b) yapıları, wurtzit (c) yapısına göre daha az yaygındır (Morkoç & Özgür, 2008).	19
Şekil 2.7. Basitleştirilmiş bir püskürtme düzeneği	21
Şekil 2.8. USP (Ultrasonic Spray Pyrolysis) cihazı — a) Nozül sistemi ve sıcak plaka b) AccuMist nozülünün yakın görünümü.	23
Şekil 2.9. Ultrasonik nozülle damlacık oluşumunun prensibi	23
Şekil 2.10. Farklı T_depozisyon/T_kaynama oranlarında elde edilen filmlerin SEM görüntüleri (Beckel vd., 2006).	25
Şekil 2.11. Farklı doyguluk derecelerinde nikel asetat çözeltilerinin mikroskop görüntüleri (Muecke, Luechinger, vd., 2009).	27
Şekil 2.12. Farklı deneysel koşullarda film oluşumu için önerilen çökelme modeli.....	27
Şekil 2.13. Nozül-altlık mesafesine bağlı birikme mekanizması (Perednis & Gauckler, 2005).	28
Şekil 2.14. (a) İçsel ve (b) dışsal fotodedektörlerin farklı çalışma mekanizmaları.	31
Şekil 2.15. İdeal ve pratik fotodedektörlerin tepkisi.....	33
Şekil 3.1. fotosensör yapısının şematik diyagramınınve nebülizatör sprey kaplama sürecini göstermektedir.	36
Şekil 4.1. Üretilen ince filmlerin XRD spektrumları.....	38
Şekil 4.2. Üretilen ince filmlerin a) Geçirgenlik spektrumları ve b) Optik Bant aralığı Tauc grafiği.....	39
Şekil 4.3. Üretilen ince filmlerin Fotoluminesans Spektrumları	40
Şekil 4.4. Üretilen ince filmlerin üst ikili kontak şeklinde alınan I-V ölçümleri.....	41
Şekil 4.5. Karanlıkta ve 365 nm ışık altında %1 In:ZnO-(x%)Sn ince filmlerinin I-V karakteristiği	43
Şekil 4.6. Üretilen ince filmlerin +1V'ta geçici fototepki karakteristikleri.....	45
Şekil 4.7. Üretilen ince filmlerin fotodedektörlerin yükselme ve düşme süreleri	46

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

- λ : Işığın dalga boyu (nm)
h : Planck sabiti
v : Frekans
c : Işığın hızı
 E_g : Yasak enerji aralığı (Band gap)
I : Akım (A)
V : Gerilim (V)
P : Işık gücü / optik güç (W)
R : Duyarlılık (Responsivity, A/W)
 D^* : Özgül dedektörlülük (Jones)
 η : Kuantum verimi (Quantum Efficiency)
 τ : Tepki süresi / yaşam süresi
G : Kazanç (Gain)
A : Aktif alan
q : Elektron yükü
k : Boltzmann sabiti
T : Sıcaklık (K)
 σ : Elektriksel iletkenlik
 ρ : Özdirenç
n : Taşıyıcı yoğunluğu
 μ : Taşıyıcı hareketliliği
 α : Soğurma katsayısı
d : İnce film kalınlığı

Kısaltmalar

- ZnO : Çinko Oksit (Zinc Oxide)
UV : Ultraviyole (Ultraviolet)
VIS : Görünür Bölge (Visible)
IR : Kızılötesi (Infrared)
PD : Fotodetektör (Photodetector)
MSM : Metal–Yarıiletken–Metal (Metal–Semiconductor–Metal)
p–n : p–n birleşimi
ITO : İndiyum Kalay Oksit (Indium Tin Oxide)
FTO : Flor Katkılı Kalay Oksit (Fluorine-doped Tin Oxide)
RF : Radyo Frekansı (Radio Frequency)
DC : Doğru Akım (Direct Current)
PLD : Darbeli Lazer Biriktirme (Pulsed Laser Deposition)
CVD : Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition)
ALD : Atomik Tabaka Biriktirme (Atomic Layer Deposition)
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope)
AFM : Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscope)
XRD : X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)
EDS / EDX : Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
UV–Vis : Ultraviyole–Görünür Spektroskopisi
PL : Fotoluminesans (Photoluminescence)
I–V : Akım–Gerilim (Current–Voltage)
RTA : Hızlı Termal Tavlama (Rapid Thermal Annealing)

1.GİRİŞ

Optoelektronik ya da fotonik, ışığın üretilmesi ve kontrol edilmesini konu alan gelişmekte olan bir teknoloji alanıdır. Optoelektronik endüstrisinin en dikkat çekici ve hızla büyüyen alanı ise algılama (sensör) teknolojileridir. Bu optoelektronik sensörler, gelişmiş ülkelerde çok büyük bir pazar payına sahip olup “fotodetektörler (ışık algılayıcıları)” olarak da bilinmektedir. Son elli yılda araştırmacılar, yüksek yoğunlukta bağlantılar içeren çok katmanlı alt tabakaların geliştirilmesine odaklanmışlardır. Bu gelişmeler, fotodetektör teknolojisinde hızlı bir ilerlemeyi beraberinde getirmiştir. Optik algılama alanı, mevcut sistemleri geliştirme ve aynı zamanda gelecek nesil akıllı sistemler oluşturma potansiyeline sahiptir. Günümüzde fotodetektör uygulamaları, kızılötesi (IR), morötesi (UV) ve hatta X-ışını dahil olmak üzere geniş bir dalga boyu aralığını kapsamaktadır. Araştırmacılar, belirli dalga boylarını algılayabilen veya birden fazla dalga boyunu aynı anda tespit edebilen dedektörler geliştirmiştir. Fotodetektörlerin başlıca uygulama alanları arasında havacılık, denizaltı teknolojisi, petrol ve alev tespiti, duman dedektörleri, biyomedikal sistemler ve yüksek hızlı optik iletişim yer almaktadır. Fotodetektörlerin çalışma prensipleri cihaz tipine göre küçük farklılıklar gösterse de temel işleyiş benzerdir. Genellikle ters besleme (reverse bias) altında çalıştırılırlar. Gelen ışığın enerjisi, malzemenin bant aralığından daha büyük olmalıdır. Bu durumda aktif bölgede elektron-delik çiftleri oluşur ve bunlar fotoakıma katkı sağlar. Dolayısıyla fotodetektörün aktif alanı ne kadar büyükse, duyarlılığı (responsivity) ve anahtarlama hızı (switching speed) o kadar yüksek olur. Heteroeklem yapılarda p ve n bölgeleri arasına eklenen intrinsik (i) bir katman, aktif alanın genişliğini artırarak karanlık akımı azaltır ve aydınlatma akımını yükseltir. Böylece cihazın genel duyarlılığı artar. Bu nedenle, bileşik heteroeklemlerli PIN yapısı, yüksek verimli fotodetektör uygulamaları için son derece uygundur. Yakın zamanda geliştirilen heteroeklem UV fotodetektörler, askeri, endüstriyel, fırın kontrolü ve UV astronomisi gibi geniş bir uygulama alanına sahip olmaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Lakhotia vd., 2010). Özellikle II–VI oksit tabanlı malzemelerin üretiminde sağlanan teknolojik ilerlemeler, bu malzemeleri UV dalga boyu aralığında en umut verici Yarıiletkenler hâline getirmiştir. Bu ailede yer alan çinko oksit (ZnO), geniş bant aralığı (3.37 eV) ve yüksek uyarılmış bağlanma enerjisi

(60 meV) sayesinde UV bölgesine karşı yüksek duyarlılığa sahiptir. Ayrıca yüksek fotoyük iletkenliği ve morötesi soğurma kabiliyeti nedeniyle tercih edilmektedir. ZnO/Si tabanlı heteroeklem yapılar, entegre devre teknolojisiyle uyumlu, düşük sıcaklıkta üretilebilir ve iyi elektriksel/optik özelliklere sahiptir. Ayrıca ZnO, nitrür tabanlı Yarıiletkenler (örneğin GaN) ile yapısal benzerlik göstermekte ve yalnızca %1,8 oranında bir kafes uyumsuzluğu sergilemektedir (Koch vd., 1985; Paul vd., 2007; Saintgits College of Engineering, India vd., 2017). Bu çalışma Sn katkısının In: ZnO filmlerinin optoelektronik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmaktadır.

1.1.Tarihçe

Şeffaf iletken oksitler (Transparent Conducting Oxides – TCO'lar), ilk kez 1907 yılında Badeker tarafından keşfedilmiştir. Badeker, havada oksitlenmiş ince kadmiyum filmlerinin bir miktar şeffaflık kazanmasına rağmen elektriksel iletkenliklerini koruduğunu gözlemlemiştir (Holland, 1960). TCO'ların ilk uygulamaları II. Dünya Savaşı sırasında gerçekleşmiştir; o dönemde yüksek irtifada uçan bombardıman uçaklarının camlarına ince kalay oksit (SnO_2) kaplamalar uygulanmıştır (Chopra vd., 1983). Bu kaplamalar, camın elektriksel olarak ısıtılmasını sağlayarak don oluşumunu önlemiş ve pilotlara net bir görüş imkânı sunmuştur. 1947'de kalay oksit kaplamaları sprey piroliz yöntemiyle ticari olarak üreilmeye başlanmış ve yeni kullanım alanları ortaya çıkmıştır. Bunlar arasında elektrolüminesans panellerinde ön kontak elektrotları, optik aletlerin buz çözme elemanları, diyot hücreleri ve antistatik kaplamalar yer almıştır (Chopra vd., 1983; Taylor, 2005). 1956 yılına gelindiğinde, Sb_2O_3 katkılı SnO_2 ($\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$) filmleri 85–90% optik geçirgenliğe sahipken, iletkenlikleri 10^3 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ seviyesine ulaşmıştır (Holland, 1960). Bu dönemde ince altın (Au) ve gümüş (Ag) filmler de yüksek iletkenlik ($>10^6$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹) nedeniyle ilgi görmüş, ancak TCO'lar daha yüksek sertlik, kimyasal kararlılık ve substrat uyumluluğu sayesinde üstünlük sağlamıştır (Holland, 1960; Taylor, 2005). 1960'lı yıllarda, bu malzemelerdeki iletkenlik mekanizmaları üzerine yapılan temel araştırmalar hız kazanmıştır. Ancak TCO'lara yönelik asıl ilgi ve finansman artışı, 1970'lerdeki Arap petrol ambargosu ve enerji kriziyle olmuştur (Ginley & Cahen, 2011). Artan enerji maliyetleri, yenilenebilir enerji ve enerji verimliliği alanlarında araştırma yatırımlarını artırmıştır. Bu dönemde TCO'lar iki önemli uygulama alanında öne çıkmıştır:

Fotovoltaik (güneş hücresi) teknolojileri: TCO'lar, güneş hücrelerinde şeffaf elektrot olarak kullanılmaya başlanmış ve bu alandaki pazar büyümesi 1980'lerden itibaren hız kazanmıştır (Lesourd, 2001). Enerji verimli pencereler: 1970'lerden itibaren binalarda ısı kaybını azaltmak amacıyla TCO'lar ve ince metal filmlerden oluşan selektif yansıtıcı kaplamalar geliştirilmiştir (Allendorf, 2001; Ginley & Cahen, 2011; Taylor, 2005). Bu kaplamalar, kızılötesi ışınları yansıtarak ısı geçişini azaltmış ve ABD'de milyarlarca dolar enerji tasarrufu sağlamıştır. 1970'lerde enerji verimliliği ve çevre politikaları, TCO'ların gaz sensörleri olarak da kullanılmasını teşvik etmiştir. Özellikle SnO₂ ve ZnO tabanlı sensörler; CO, H₂, H₂S, alkol ve hidrokarbon tespitinde yaygın şekilde incelenmiştir. 1980'lerde TCO'lar ayrıca elektrokromik ekranlar, LED'ler, dokunmatik yüzeyler ve mikrodalga kalkanları gibi alanlarda kullanılmaya başlanmıştır (Chopra vd., 1983). 1990'larda TCO'ların önemi, özellikle LCD ekran teknolojilerinin hızlı gelişimiyle daha da artmıştır (Klein & Slonaker, 2010). Bu dönemde In₂O₃:Sn (ITO), düşük direnç ($\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) ve yüksek geçirgenliği sayesinde endüstri standardı hâline gelmiştir (Klein & Slonaker, 2010; Taylor, 2005). 1997'de Kawazoe ve ark., ilk kez p-tipi şeffaf iletken oksit olan CuAlO₂'yi rapor etmiş ve böylece şeffaf yarıiletken oksitler (TSO'lar) üzerine yeni bir araştırma alanı açılmıştır (Kawazoe vd., 1997). Bu gelişmeler sonucunda TCO'lar, görünmez devreler, şeffaf transistörler ve UV yayıcı diyotlar gibi ileri teknolojik uygulamaların önünü açmıştır (Fortunato vd., 2007; Minami, 2005). Günümüzde TCO'ların özgül elektriksel ve optik özelliklerinin yanı sıra işlenebilirlik, yüzey pürüzlülüğü ve iş fonksiyonu gibi faktörler de yeni nesil araştırmaların odağındadır (Calnan & Tiwari, 2010).

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

İndiyum ve çinko oksitleri içeren Şeffaf İletken Oksitler (TCO'lar) ve oksit yarıiletkenler, optik şeffaflık ve elektriksel iletkenlik veya yarıiletken davranış kombinasyonları nedeniyle oldukça ilgi çekmiştir. Bunlar arasında, İndiyum-Çinko-Oksit (IZO) — genellikle $In_2 O_3 :ZnO$ veya değişken Zn içeriğine sahip In-Zn-O kompozit sistemi olarak tanımlanır ve optoelektronik uygulamalar için elverişli özellikler sergiler. Örneğin, Lee ve arkadaşları (Calnan & Tiwari, 2010) sürekli-kompozisyon yayılımı (CCS) RF saçtırma sistemiyle biriktirilen IZO ince filmler üzerine yaptıkları çalışmada, en düşük direncin $5.02 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ ve taşıyıcı konsantrasyonunun $\sim 3.9 \times 10^{20} cm^{-3}$ seviyelerine ulaştığını, bunun yanında yüksek görünür bölge geçirgenliğinin korunduğunu bildirmişlerdir. Darbe-DC magnetron sıçratma yöntemiyle üretilmiş IZO üzerine yapılan bir başka çalışma, ortalama %85'in üzerinde görünür bölge geçirgenliği ve ~ 3.3 eV optik bant aralığı göstermiş; filmlerin amorf yapıda olduğu belirtilmiştir (Kim vd., 2007). Takatsuji ve ark. (Takatsuji vd., 1999) daha eski bir çalışması, TFT-LCD piksel elektrotu kullanımı için saçtırılan IZO'yu incelemiştir: filmlerin tavlama sonrasında bile amorf kaldığını ve $\sim 1.2 m\Omega \cdot cm$ (yani $\sim 1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$) direnç ve kızıl ötesi (800–3200 nm) bölgede $> \%90$ şeffaflık gösterdiğini bulmuşlardır. Daha yakın tarihli bir kimyasal-çözelti biriktirmeli IZO çalışması, 600 °C'de tavllanmış ve Ar/H₂ atmosferinde sonrasında tavllanmış 115 nm'lik bir film için 0.0069 $\Omega \cdot cm$ kadar düşük bir direnç ve ~ 2.6 eV Tauc bant aralığı elde etmiştir (Stojanoska vd., 2023). Özetle, IZO, yüksek şeffaflık, nispeten düşük direnç (optimize edilmiş filmlerde) ve amorf morfoloji kombinasyonunu sunar; bu da geniş alanlı veya esnek elektronikler için avantajlıdır. Performansını etkileyen kritik parametreler arasında Zn/(In+Zn) oranı, tavlama sıcaklığı, biriktirme parametreleri (güç, gaz oranı) ve mikro yapı (tane boyutu, pürüzlülük) yer alır. Bu durum sırayla taşıyıcı konsantrasyonu, hareketliliği ve optik soğurma kenarını etkiler. IZO filmler üzerine yapılan birçok çalışma RF veya DC magnetron saçtırma veya darbe DC saçtırma gibi fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemlerini kullanmasına rağmen, düşük maliyetleri ve geniş alanlı/esnek alttaşlara uyumlulukları nedeniyle çözelti ve sprej (kimyasal) yöntemleri ortaya çıkmaya başlamıştır. Örneğin, Stojanoska ve arkadaşlarının (2023) (Stojanoska vd., 2023) kimyasal çözelti biriktirme (döndürerek kaplama) yöntemiyle IZO üretimi, ~ 20 nm tane boyutu, < 1 nm RMS yüzey pürüzlülüğü ve 0.0069 $\Omega \cdot cm$ gibi düşük bir direnç değeri elde etmiştir. Yöntemleri sprej yerine döndürerek

kaplama olsa da, sonuçlar IZO'nun çözelti tabanlı işlenmesinin kontrollü mikro yapı ve optik/elektriksel ayarlama ile yüksek kaliteli filmler üretebileceğini göstermektedir.

Kullandığımız sprej tekniği, daha geniş kimyasal/çözelti biriktirme yöntemleri sınıfı içinde yer alır. Bu tür yöntemlerde, öncül çözelti nebulize edilir ve alttaşların üzerine püskürtülür, ardından kurutma/tavlama işlemleri uygulanır. Ana avantajlar arasında ölçeklenebilirlik, düşük maliyet ve rijit olmayan alttaşlarla uyumluluk sayılabilir. Mikro yapı (kalınlık düzgünlüğü, pürüzlülük, gözeneklilik), katkılama homojenliği ve film yapışması kritik öneme sahiptir ve yapısal optiksel ve elektriksel karakterizasyon yöntemleriyle incelenmelidir. IZO için biriktirme parametrelerinin film performansını güçlü bir şekilde etkilediği bilinmektedir. Örneğin, IZO'nun a-IGZO TFT'lerde kaynak–drenaj elektrotu olarak kullanıldığı bir çalışmada, yazarlar 125 W gücünde biriktirme ve 300 °C'de tavlama ile direncin $= 1.43 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, hareketliliğin $\sim 11.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ve ortalama geçirgenliğin $\sim 82.6\%$ olarak elde edildiğini bulmuşlardır. Fotodedektör performansı açısından bakıldığında, film kalınlığı ve katkılama (örneğin, Sn), optik soğurma, taşıyıcı ömrü/tuzak durumları ve fotoiletkenlik üzerinde etkili olacaktır. Sprej ile biriktirilmiş Sn katkılı IZO filminin kalınlığı ve sonrasında yapılan fotodedektör karakterizasyonu (fotoakım, duyarlılık) doğal olarak bu literatür bağlamına uymaktadır. Kalınlık, katkılama, morfoloji ve elektriksel/optik performans açısından önceki IZO filmleri (sprej, çözelti, sıçratma) ile karşılaştırma yapmak faydalı olabilir.

2.1. IZO İnce Filmlerin Fotodedektör ve Optoelektronik Cihaz

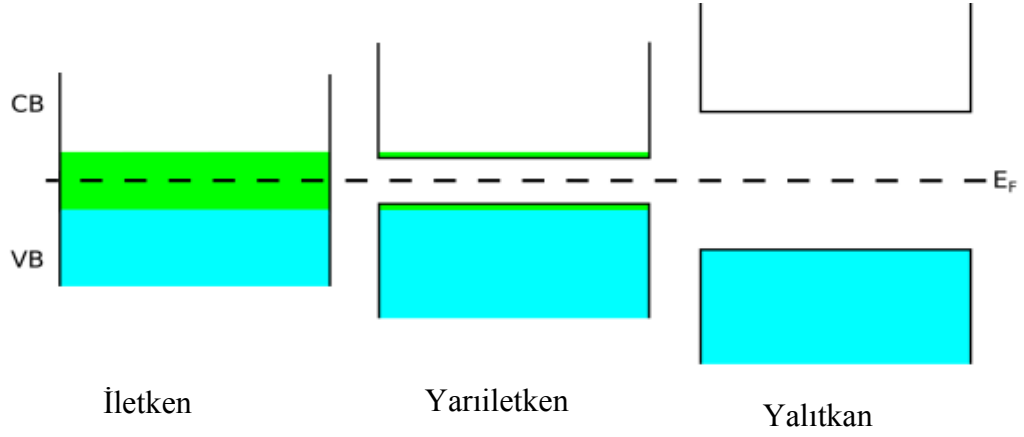
Uygulamaları

IZO'nun (ve ilişkili oksit yarıiletkenlerin) fotodedektörlerde ve optoelektronik cihazlarda uygulanması, şeffaf iletken elektrot rolüne kıyasla daha az yaygın olsa da, halen gelişmekte olan bir alandır. Chang ve arkadaşlarının (2017) (Chiu vd., 2010) bir çalışması, amorf IZO (a-IZO) kanal katmanına dayalı yüksek duyarlıklı bir morötesi (UV) ince film fototransistör bildirmiştir. Cihaz, 300 nm aydınlatma altında 5.87 A/W duyarlılık, $\sim 10^4$ açık/kapalı akım oranı ve karanlıkta $\sim 12 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ hareketlilik sergilemiştir. Bir başka çalışma, IZO filmlerin yüzey modifikasyonunu kullanarak bir metal–yarıiletken–metal (MSM) fotodedektör üretmeyi araştırmıştır. Kuartz alttaş üzerine $10\% \text{ O}_2$ akışı ile saçtırılan IZO filmler, daha sonra karanlık akımı bastırmak için kendiliğinden organize olan tek katman (3-aminopropiltrimetoksilsilan, APTMS) ile modifiye edilmiş; karanlık akımının neredeyse bir mertebe azaldığı ve foto-akım /

karanlık akım oranı 325'ten 728'e yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu çalışmalar, IZO filmlerin fotodedeksiyon cihazlarında aktif katman olarak hizmet verebileceğini göstermektedir. Ya bir fototransistörde kanal olarak ya da bir MSM mimarisinde fotodedeksiyon yapan yarıiletken olarak incelenebilir. Geniş bant aralığı (~2.6–3.4 eV, kompozisyona bağlı olarak) IZO'yu doğal olarak UV/yakın-UV dedeksiyonu (veya şeffaf görünür bölge fotodedektörleri) için uygun kılar ve şeffaflığı, şeffaf elektronikler veya sensör entegrasyonu için bir avantajdır. Ayrıca, yakın tarihli çok katmanlı TCO çalışması (ITO/IZO) güneş hücresi ön elektrotlarına uygulandığında IZO filmlerin çift optik/elektriksel işlevselliğini de göstermektedir. Bir çok katmanlı film (ITO/IZO/İTO/IZO/İTO) 18.5 Ω /kare tabaka direnci ve 550 nm'de >%90 geçirgenlik elde etmiş ve bunun sonucunda %17.46 dönüşüm verimliliğine sahip bir silikon heteroeklem güneş hücresi başarılmıştır. Katı bir fotodedektör olmasa da bu, IZO'nun optoelektronik işlevselliğindeki önemini vurgulamaktadır.

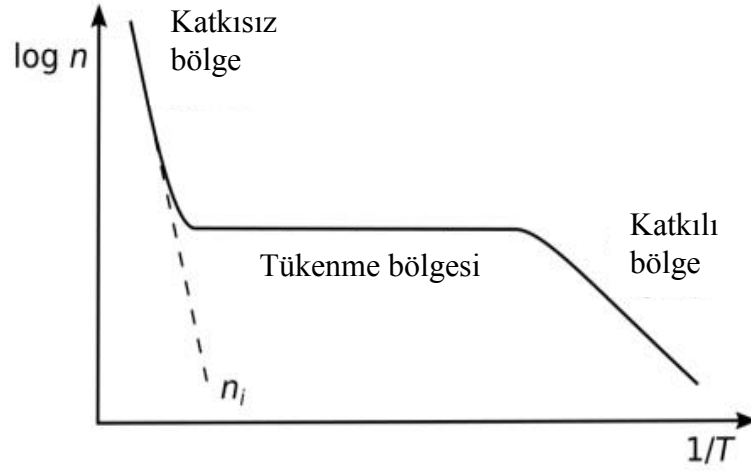
2.2. Yarıiletkenler

Bir kristaldeki enerji bantlarının yapısı neredeyse serbest elektron modeli kullanılarak belirlendikten sonra, kristalin elektronik karakteri doğru bir şekilde tanımlanabilir. Üç ana elektronik davranış türü, iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenlerdir. Bu davranış türleri arasındaki fark, Fermi seviyesinin katı içindeki enerji bantlarına göre konumu ve bant aralığı genişliği E_g ile belirlenir. Mutlak sıfırda en yüksek dolu kristal orbitalin enerjisi Fermi enerjisi ile verilir. Dolayısıyla bir malzemenin elektronik özelliklerini belirleyen, Fermi seviyesinin konumudur; bu durum Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 1. $T > 0$ K. Sıcaklığında bir kristalde iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar için enerji bantlarının doluluk durumu

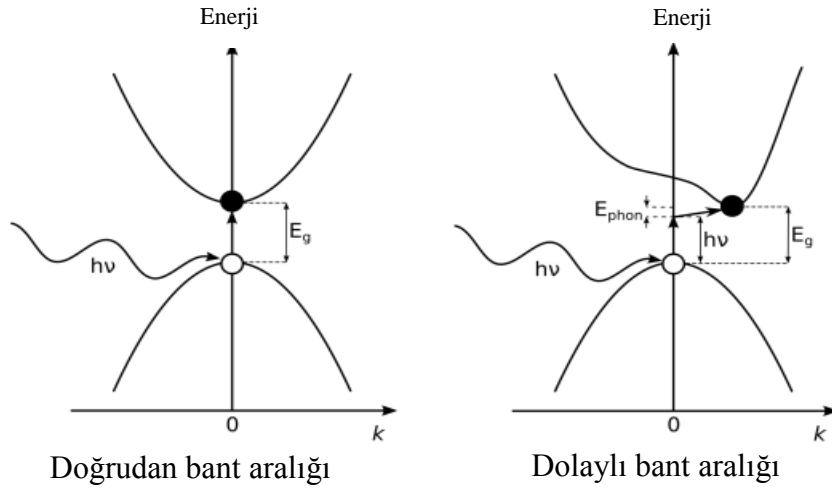
Şekil 2.1. de mavi ile gölgelenmiş bölgeler tamamen dolu enerji seviyelerini, yeşil ile gölgelenmiş bölgeler ise kısmen dolu enerji seviyelerini temsil eder. Bir iletken, valans ve iletim bantları üst üste gelirken yarıiletken ve yalıtkanlarda ara bölgede bir yasak enerji aralığı vardır. Yarıiletkenlerin bant aralığı genellikle < 4 eV ve yalıtkanların bant aralığı genellikle > 10 eV'dir. $T > 0$ K durumunda, Fermi enerjisinin hemen altındaki bazı elektronlar termal olarak Fermi enerjisinin hemen üstündeki durumlara uyarılır; bu durum, Fermi enerjisinin hemen üstünde kısmen dolu elektron orbitallerinin oluşmasına ve iletkenliğin sağlanmasına olanak verir. Yalıtkanlar ve Yarıiletkenlerde ise Fermi enerjisi bant aralığında yer alır, bu nedenle $T = 0$ K sıcaklığında en yüksek dolu orbital, valans bandının maksimum enerji seviyesine karşılık gelir. 0 K üzerindeki sıcaklıklarda, elektronların bant aralığını aşarak termal olarak uyarılması mümkündür. Bir valans elektronunun termal uyarılma olasılığı, sıcaklığa ve bant aralığı genişliğine bağlıdır. Dar bantlı Yarıiletkenler için, örneğin silikon ($E_g = 1.1$ eV) (Chen vd., 2021) bu durum iletim bandında kayda değer bir elektron yoğunluğu oluşmasına yol açar. Geniş bantlı malzemelerde ise termal uyarım sonucu iletim bandında oluşan elektron yoğunluğu ihmal edilebilecek kadar küçüktür; bu durum yalıtkanlar için geçerlidir. Şekil 2.2. Dar bant aralıklı ve yüksek kusur konsantrasyonuna sahip bir Yarıiletken, taşıyıcı yoğunluğu n ve sıcaklık arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



Şekil 2. 2. Dar bant aralıklı ve yüksek kusur konsantrasyonuna sahip bir yarıiletkenin, taşıyıcı yoğunluğu n ve sıcaklık arasındaki ilişki.

İntrinsik bölgede, iletim bandındaki taşıyıcı yoğunluğu n , içsel taşıyıcıların yoğunluğu n_i ile eşittir. Tükenme ve dışsal bölgelerde ise n , kusur konsantrasyonu ile ilişkilidir. Tükenme bölgesinde tüm kusurlar termal olarak iyonize olurken, dışsal bölgede termal enerji tüm kusurları iyonize etmek için yeterli değildir (Omar, 1999). Düşük sıcaklıklarda geniş bantlı Yarıiletkenlerde taşıyıcıların iletim bandına termal uyarımı sınırlıdır. Ancak, bu malzemelerde iletkenlik, bant aralığında bulunan ve daha düşük uyarılma enerjisine sahip elektron durumları sağlayan kusurlar veya safsızlıkların varlığından kaynaklanabilir. Bu durum, stokiyometrik bir kristalde mümkün olabilecekten daha düşük sıcaklıklarda iletkenliğe yol açar. Termal uyarım sonucu oluşan iletkenliğe içsel (intrinsic) Yarıiletkenlik, kusurlar ve safsızlıklardan kaynaklanan iletkenliğe ise dışsal (extrinsic) Yarıiletkenlik denir. Dar bantlı bir Yarıiletken, farklı sıcaklık bölgelerinde her iki Yarıiletkenlik türünü gösterebilir (Şekil 2.3.). Geniş bantlı malzemelerde ise, bant aralığını aşan termal uyarımın olasılığı çok düşük olduğundan, Yarıiletken özellikler yalnızca dışsal Yarıiletkenlikten kaynaklanabilir. Yarıiletkenler ayrıca fotoiletkenlik sergileyebilir; burada gelen fotonlar, elektronları bant aralığını aşacak şekilde uyarabilir. Bu yalnızca, gelen fotonun enerjisi, $h\nu \geq E_g$, olduğunda gerçekleşir. Burada ν , gelen fotonun frekansını temsil eder. Bu ilke, fotovoltaik hücrelerin temelini oluşturur ve bu tezde sunulan araştırmanın başlangıç noktasıdır. Bu alandaki bant yapısının önemli bir özelliği, doğrudan veya dolaylı bant aralığı kavramıdır (Şekil 2.3.). Bu, valans bandı maksimumu (VBM) ile iletim bandı minimumunun (CBM) k -uzayındaki göreceli konumundan kaynaklanır. Eğer CBM ve VBM k -uzayında aynı

konumdaysa, bant aralığı doğrudandır; yani, bant aralığı boyunca en düşük enerjiyle bir uyarım gerçekleştiğinde kristal momentumu değişmez. Dolaylı bant aralığına sahip bir Yarıiletkende ise CBM ve VBM k-uzayında hizalı değildir; bu nedenle, bant aralığı boyunca en düşük enerjiyle uyarım gerçekleşmesi için bir fonon uyarımı da gerekir. Dolaylı bant aralığı, foto uyarılma olasılığını ve aynı zamanda bant aralığı boyunca radyatif rekombinasyonu azaltır. Şekil 2. 3. Doğrudan ve dolaylı bant aralığına sahip bir yarıiletken için E-k dispersiyonunu göstermektedir.



Şekil 2. 4. Doğrudan ve dolaylı bant aralığına sahip bir Yarıiletken için E-k dispersiyonu.

- Doğrudan bant aralığı (sol): En düşük enerji ile gerçekleşebilecek uyarım, k değerinde herhangi bir değişiklik gerektirmez.
- Dolaylı bant aralığı (sağ): En düşük enerji ile gerçekleşebilecek uyarım, momentum korunumu k için bir fonon uyarımı gerektirir ve bu fononun enerjisi E_{phon} olarak gösterilir.

2.3. Saf Yarıiletkenlik

İçsel Yarıiletkenlerde, örneğin silikonda iletkenlik, taşıyıcıların bant aralığını aşacak şekilde termal uyarımı ile sağlanır. Silikonun bant aralığı 1.1 eV olup, oda sıcaklığındaki termal enerjiden ($k_B T \approx 25\text{meV}$) oldukça büyüktür. Ancak bir elektronun iletim bandına termal olarak uyarılma olasılığı, Fermi-Dirac dağılımı ile belirlenir. Fermi seviyesinin çok üzerinde olan elektronik durumlar için burada $E - E_f \gg k_B T$, Fermi-Dirac dağılımı Maxwell-Boltzmann dağılımına indirgenir:

$$f(E) = \exp\left(-\frac{E-E_F}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

Bu, iletim bandındaki bir elektron orbitalinin doluluk olasılığını verir. Bu yalnızca $f(E) \ll 1$ i. e, olduğu durumlarda geçerlidir, yani Fermi seviyesinin oldukça üzerindeki elektron orbitallerinin doluluk olasılığı hesaplanırken. Valans bandı maksimum enerjisi sıfır nokta olarak alındığında, iletim bandındaki bir elektronun enerjisi şu şekilde verilir.

$$E_k = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (2.2)$$

Buna dayanarak, iletim bandındaki birim hacimde E ve E+dE arasında bulunan orbital sayısı, iletim bandındaki durum yoğunluğu $Z_e(E)$ dikkate alınarak hesaplanabilir:

$$Z_e(E)dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} (E - E_g)^2 dE \quad (2.3)$$

Denklem 2.2 ve 2.3 birleştirilip entegrasyon yapıldığında, iletim bandındaki serbest elektron yoğunluğu n, şu şekilde elde edilir:

$$n = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{E_F - E_g}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

Buradaki 2 katsayısı elektronların spin degenerasyonundan kaynaklanır. Valans bandı için aynı hesaplama nispeten basittir; çünkü boşluklar (hole) için Fermi-Dirac dağılımı $f_h(E)$ elektron dağılımı $f_e(E)$ ile basitçe $f_h(E) = 1 - f_e(E)$ ilişkisi ile bağlanır.

İçsel sıcaklık bölgesinde $E - E_F \gg k_B T$ olduğu varsayılarak ve valans bandının üst kısmındaki boşlukların efektif kütleyle sahip parçacıklar gibi davrandığı kabul edilirse, valans bandındaki boşluk yoğunluğu p, şu şekilde ifade edilebilir:

$$P = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{E_F}{k_B T} \right). \quad (2.5)$$

Buna dayanarak, Fermi seviyesini içermeyen bir denge bağıntısı da elde edilebilir:

$$np = 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^3 (m_h^* m_e^*)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{E_g}{k_B T} \right) \quad (2.6)$$

Bu, kütle eylem yasasının bir ifadesidir ve sabit sıcaklıkta toplam içsel taşıyıcı yoğunluğun np sabit kaldığını gösterir (Omar, 1999). Bu hesaplama safsızlık veya kusur içermeyen bir malzeme için yapılmıştır ve dolayısıyla safsızlık konsantrasyonundan bağımsızdır. Ancak, safsızlıklar eklenirse de bu yasa geçerliliğini korur; eğer bir elektron eklenerek n artırılırsa, sıcaklık sabit kalacak şekilde p azalır; buna safsızlık kompanzasyonu denir. İçsel bir Yarıiletkende, Denklem 2.6'dan görülebileceği üzere $n=p=\sqrt{np}$, olur; çünkü bir elektronun bant aralığını aşarak termal olarak uyarılması, valans bandında karşılık gelen bir boşluk yaratır. Denklem 2.4 ve 2.5 eşitlenip düzenlendiğinde, Fermi seviyesinin valans bandı maksimumuna göre konumu şu şekilde bulunur:

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2.7)$$

Bu, iletim elektronlarının ve valans boşluklarının efektif kütle oranına bağlıdır. Eğer $m_e^* = m_h^*$ ise, Fermi seviyesi bant aralığının tam ortasında yer alır.

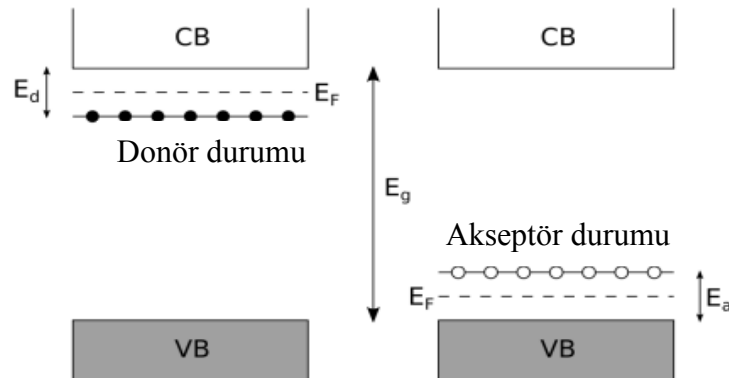
2.4. Dışsal (Extrinsic) Yarıiletkenlik

Şekil 2.2'de gösterilen diğer önemli bölge, tükenme bölgesidir; burada serbest taşıyıcı yoğunluğu, malzemedeki kusur ve safsızlık konsantrasyonu ile belirlenir. Bu, dar bantlı Yarıiletkenlerde düşük sıcaklıklarda meydana gelir ve geniş bantlı malzemelerde termal uyarımın yetersiz olduğu durumlarda Yarıiletkenliğin tek yoludur. Bileşik Yarıiletkenlerde safsızlık atomları, yerleştikleri kafes atomlarının valansına göre elektron

veya boşluk verebilirler. Kafes atomlarından daha yüksek valansa sahip safsızlık atomları, tüm kovalent bağlar kurulduktan sonra bir veya daha fazla elektron bırakır. Bu elektronlar safsızlık atomuna zayıf şekilde bağlıdır ve kristaldeki serbest elektron gazına kolayca katılabilir; bu nedenle bu safsızlıklara donörler denir (Paquin & Williamson, 1984). Donör iyonizasyon enerjisi E_d , donör iyonu ile fazla elektron arasındaki zayıf bağın gücünü ifade eder ve elektronun serbest hale gelerek iletim elektronu olarak davranması için gerekli enerjidir:

$$E_d = \frac{e^4 m^*}{2(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} \quad (2.8)$$

Bu aynı şekilde akseptör safsızlıklar için de geçerlidir. (Cox, 1987) Akseptörler, yerleştikleri kafes atomlarından daha düşük valansa sahip safsızlıklar olup, bir veya daha fazla zayıf bağlanmış boşluk içerir. Akseptör serbest bir elektronu yakaladığında, boşluk serbest hale gelir ve taşıyıcı olarak davranır, akseptör iyonu ise komşu atomlarla doğru sayıda kovalent bağ kurabilir. Her iki durumda da, donör ve akseptör safsızlıklarının varlığı bant aralığında elektron enerji seviyeleri oluşturur. Bu seviyeler, safsızlık türüne bağlı olarak ilgili bant kenarından E_d veya E_a kadar uzaklıkta yer alır. (Şekil 2.4.) (Devd., 2015). Şekil 2.4. n-tipi yarıiletkenlerde (sol) ve p-tipi yarıiletkenlerde (sağ) donör ve akseptör durumlarını göstermektedir.



Şekil 2. 5. n-tipi Yarıiletkenlerde (sol) ve p-tipi Yarıiletkenlerde (sağ) donör ve akseptör durumları, T=0K sıcaklığında.

$T=0K$ durumunda, elektronlar donör boşluk durumlarını doldurur ve akseptör boşluk durumları boş kalır. Bu nedenle, donör veya akseptör safsızlıkları içeren bir sistemde Fermi seviyesi, boşluk durumları ile ilgili bant kenarı arasında yer almak zorundadır. Sıfır olmayan sıcaklıklarda, donör elektronlarının iletim bandına veya akseptör boşluklarının valans bandına termal uyarımı, safsızlık içermeyen bir örneğe göre çok daha düşük sıcaklıklarda iletkenlik sağlar. Tüm safsızlık durumlarının iyonize olduğu sıcaklıklarda ise malzemenin iletkenliği tamamen safsızlık konsantrasyonuna bağlıdır. Bu, tükenme bölgesi en önemli özelliştir; $E_d \ll k_B T < E_g$ sıcaklık aralığında iletkenlik sıcaklıktan bağımsızdır (Paquin & Williamson, 1984). İçsel bölgein aksine, $n = p$ olmak zorunda değildir; çünkü bu değerler sırasıyla donör ve akseptör konsantrasyonuna bağlıdır. Donör konsantrasyonunun akseptör konsantrasyonundan çok daha yüksek olduğu durumlarda $n \gg p$, iletim bandındaki serbest elektronlar baskın taşıyıcıdır ve malzeme n-tipi olarak adlandırılır. Tam tersi durumda, akseptör konsantrasyonu donör konsantrasyonundan çok daha yüksekse $n \gg p$, valans bandındaki serbest boşluklar baskın taşıyıcı olur ve malzeme p-tipi olarak adlandırılır.

2.5. Nokta Kusur Modeli

Yarıiletkenlerdeki safsızlıklar, düşük sıcaklıklarda içsel bir Yarıiletkenin yalıtkan olacağı durumlarda serbest taşıyıcı sağlayabilir. Kristal kafes kusurları da safsızlıklara benzer şekilde davranır. Safsızlıklar elektron veya boşlukları tuzaklayarak bant aralığında durumlar oluşturur ve n- veya p-tipi iletkenlik sağlar. Ayrıca, yüzeyde bant bükülmesine katkıda bulunan boşluk durumları üretirler ve ZnO örneğinde, kusurlar kalıcı fotoiletkenliğin sürdürülmesinde önemli bir rol oynar. Kusur konsantrasyonunu kontrol etmek, katkılı Yarıiletkenlerdeki safsızlık konsantrasyonunu kontrol etmek kadar önemlidir; çünkü bu, kristalin iletkenlik tipi ve şiddeti üzerinde doğrudan kontrol sağlar. Bu nedenle, belirli kusurların nasıl oluştuğunu ve kristalin genel iletkenliğini nasıl etkilediğini incelemek önemlidir. “Kusur” terimi, kafes boşlukları, kafes veya interstisyel (ara) noktalarda yer alan safsızlıklar veya daha büyük ölçekli kusurlar (kümeleşme kusurları, kristal kayma düzlemleri) gibi farklı yapıları ifade edebilir. Mikroskopik kusurları tanımlarken, kusurun kristal üzerindeki konumunu ve elektronik etkisini göstermek için Kröger-Vink gösterimi kullanışlıdır. Kusur türü, safsızlığın kimyasal sembolü veya boşluk ise V ile gösterilir. Kusur yeri alt simge ile verilir; örneğin O, kafesteki bir oksijen sitesindeki boşluğu gösterir, interstisyeller i alt simgesi ile gösterilir.

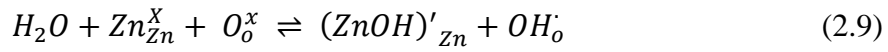
2.6. Yarıiletkenlerde Sıkı Bağ Modeli

Neredeyse serbest elektron modeli, birçok yarıiletkende elektron dinamiklerini yeterli bir şekilde tanımlar ve farklı malzemelerin çeşitli elektronik davranışlarını açıklamak için kritik olan bant yapısının belirlenmesine olanak sağlar. Ancak, neredeyse serbest elektron modelinde kullanılan periyodik kafes potansiyeli için temel varsayım, bunun yalnızca zayıf bir pertürbasyon olduğudur; yani kristaldeki elektronlar temelde serbesttir. Bu durum, yalnızca K veya Al gibi basit metallerin valans bantlarını tanımlamak için tam olarak geçerlidir (Omar, 1999). Diğer uç durumda ise, kafes potansiyeli o kadar güçlüdür ki valans ve iletim bantlarındaki elektronlar temelde belirli kafes noktalarında lokalizedir; fakat komşu atomlarla küçük bir etkileşim vardır ve bu, bir pertürbasyon olarak modellenebilir. Bu model, dar bantlı malzemeler için (örneğin metallerdeki 3d bandı) ve geniş bant aralığına sahip malzemeler için daha uygun bir yaklaşım sağlar; ZnO'nun bu tezdeki incelenmesi açısından bu durum önemlidir. İki modelin başlangıç noktaları farklı olsa da, sonuçlar temelde aynıdır. Her iki model de Brillouin bölgesinin kenarlarında bant aralıklarının oluştuğu enerji bantlarının oluşumuna yol açar. Her iki modelde de elektronlar, sanki efektif kütleleri varmış gibi davranır; bir bandın altındaki elektron için efektif kütle pozitifdir, bir bandın üstündeki elektron için ise negatiftir.

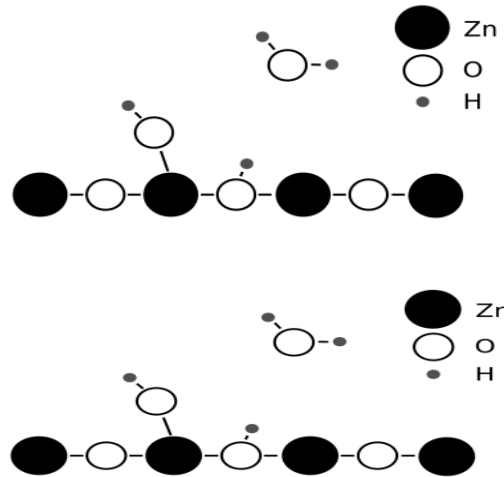
2.7. ZnO Üzerinde Yüzey Adsorpsiyonu

Yüzey kusurları ve adsorblar, Yarıiletkenlerin yüzeyindeki elektronik özellikleri, özellikle yüzey iletkenliğini etkiler. ZnO tabanlı gaz sensörleri uzun süredir bu etkiden yararlanmaktadır (Gopel, 1985a; Nanto vd., 1991). Kuantum nokta tabanlı fotovoltaiiklerde ZnO'nun fotoanot olarak kullanılmaya başlanmasıyla, yüzey adsorblarının yüzey iletkenliği üzerindeki etkisi yeniden incelenmelidir. Stekhiometrik yüzeyler görece reaktif değildir; çünkü adsorpsiyon yüzey kusurlarının ve basamak kenarlarının varlığıyla teşvik edilir (Henrich & Cox, 1994). Kusurlar, koordinasyon eksikliği bakımından daha yüksektir; yani hacim içindeki komşu iyonlara kıyasla daha az sayıda iyonla bağlanırlar ve sarkan bağlara sahip oldukları için daha reaktif bölgeler oluştururlar. Bu nedenle, yüzey adsorblarının yüzey kaplamasının, kusurlu yüzeylerde daha yüksek olması beklenir. Su molekülleri, kusurlu oksit yüzeylerde ayrışarak adsorblanabilir ve yüzey hidroksil türleri oluşturabilir (Henrich & Cox, 1994). Özellikle

OH⁻ adsorpsiyonu, yüzeydeki taşıyıcı konsantrasyonunu artırır; bu nedenle hidroksil türleri donör moleküller olarak tanımlanabilir (Anderson & Nichols, 2002; Göpel & Rucker, 1982; Yamamoto vd., 2010). Metal-oksit yüzeyleri nispeten iyoniktir, bu nedenle baskın adsorpsiyon etkileşimleri asit/baz benzeri (donör/akseptör) etkileşimlerdir (Attard & Barnes, 1998). Kafesteki metal katyon bölgeleri asidik siteler olup, su buharı gibi donör moleküllerle elektrostatik olarak etkileşir (Chatzikiyriakou, 2016; Henrich & Cox, 1994). Oksit iyonları ise bazik sitelerdir ve H⁺ gibi akseptör iyonlarla etkileşir. Metal-oksit yüzeylerinde çok yaygın bir reaksiyon, H₂O'nun deprotonasyonu yüzey hidroksil türlerinin oluşmasıdır; bu, dissosiyatif kemisorpsiyon süreci ile ifade edilebilir:

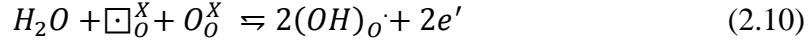


Bu süreç, su molekülünün tekli elektron çifti ile asidik bir katyon sitesinin etkileşmesi sonucu meydana gelir; su molekülü parçalanır ve H⁺, bazik bir oksijen anyonuna aktarılır, geriye kalan OH⁻ ise asidik metal katyonuna koordinasyon sağlar. Alternatif olarak, nötr bir oksijen boşluğu içeren bir etkileşim de meydana gelebilir; bu, yüzeydeki OH⁻ oluşumunu farklı bir mekanizma ile sağlayabilir. Bu durum Şekil 2.5. te gösterilmiştir.



Şekil 2. 6. ZnO(101⁻⁰) yüzeyinde H₂O'nun dissosiyatif kemisorpsiyonu sonucu oluşan iki OH türü; biri Zn kafes sitesinde, diğeri O sitesindedir.

Bu süreç, şu şekilde de yazılabilir:



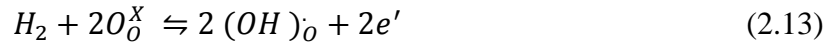
Asit/baz etkileşimlerinin kritik bir özelliği, taşıyıcıların doğrudan reaksiyona katılmaması ve alt tabakaya gerçek bir yük transferinin olmamasıdır (Henrich & Cox, 1994; Sekine vd., 1989; Zwicker vd., 1984; Zwicker & Jacobi, 1983). Adsorbların “donör” veya “akseptör” olarak sınıflandırılabilmesi doğru olsa da, adsorblanan moleküllere bağlı elektronlar “serbest” değildir. Elektronlar, dolu bir donör orbital ile boş bir akseptör orbitalin örtüşmesi sonucu oluşan moleküler orbitalleri doldurur ve bu nedenle kısmen lokalizedir. Dolayısıyla asit/baz etkileşimleri, alt tabakanın taşıyıcı konsantrasyonunu değiştiremez (Henrich & Cox, 1994). Buna rağmen ZnO’nun yüzey iletkenliği su adsorpsiyonu sırasında değişmektedir; bu, taşıyıcılarla dolaylı bir etkileşim olduğunu gösterir. Bu durum, adsorbat ile Fermi seviyesinin hemen altındaki donör durumlarını dolduran elektronlar arasında bir etkileşimden kaynaklanabilir. Su moleküllerinin adsorpsiyonu, bu durumları Fermi seviyesinin üzerine çıkararak elektronları serbest bırakabilir. Alternatif olarak, su adsorpsiyonu daha önce adsorblanmış ve yüzeydeki serbest taşıyıcı konsantrasyonunu azaltmış türleri uzaklaştırabilir (Henrich & Cox, 1994, 1994g; Lide, 2008) ya da oksijen boşluklarında hapsolmuş elektronları serbest bırakabilir. Bir yüzeye su adsorpsiyon hızı, ortamın nispi nemi (RH) arttıkça yükselir. Nispi nem, ortamda bulunan suyun kısmi basıncı $p(H_2O)$ ile ortamın doymuş buhar basıncı p_{sat} oranı olarak tanımlanır:

$$RH[\%] = \frac{p(H_2O)}{p_{sat}} \times 100\% \quad (2.11)$$

Doymuş buhar basıncı, yüzeyde sıvı suyun yoğunlaşmaya başlayacağı eşik basınca karşılık gelir ve sıcaklığa bağlıdır. Buck denklemi ile hesaplanabilir:

$$p_{sat} = 061121 \times \exp \left[\left(18.678 - \frac{T}{234.5} \right) \left(\frac{T}{257.14 + T} \right) \right] \quad (2.12)$$

Burada T °C cinsindedir ve psat kPa birimindedir (Buck, 1981). Gazın sıcaklığı düşerse psat da düşer. Dolayısıyla sabit basınçlı bir ortamda, yüzeyde su adsorpsiyonu, ortamın veya dolaylı olarak yüzeyin sıcaklığı düşürülerek artırılabilir. ZnO bağlamında, hidrojen atomlarının veya moleküllerinin yüzeye bağlanması da önemlidir. Hidrojen molekülleri, kafesteki oksijen sitelerinde dissosiyatif olarak kemisorblanabilir (Anderson & Nichols, 2002; Chatzikyriakou, 2016; Göpel & Rucker, 1982).



Yüzey OH oluşumu, ZnO yüzeyindeki taşıyıcı konsantrasyonunu artırır. H, metal sitelerde de adsorblanabilir; ancak bu çok daha nadirdir ve çinko hidrit oluşumuna yol açar, bu da elektron alıcısı olarak hareket ederek yüzey taşıyıcı konsantrasyonunu düşürür.

2.8. Yarıiletken Yüzeylerinde Bant Bükülmesi

Yarıiletken bir yüzeyde, kristal kafesinin translasyonel simetrisinde bir süreksizlik vardır. Bu simetrinin bozulması, hacimdeki kusurlar durumunda olduğu gibi, bant aralığında yer alan elektronik durumların oluşmasına izin verir. Kısmen koordine olmuş yüzey atomlarının sarkan bağlarına bağlı eşleşmemiş elektronlar birbirleriyle etkileşerek bu gap durumlarını oluşturur (Zhang & Yates, 2012). Bu durumlar dolaysa negatif yük ve akseptör benzeri, boşsa pozitif yük ve donör benzeri özellik gösterir (King & Veal, 2011). Fermi seviyesinin yüzeydeki konumu, yüzey durumlarının dağılımı ile sabitlenir ve hacim içi doping seviyesinden bağımsızdır; çünkü yüzey durumları yoğunluğu (kovalan Yarıiletkenlerde tipik olarak 10^{15} cm^{-2}) hacim içi dopant yoğunluğundan ($10^8 - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) çok daha yüksektir. Bu nedenle yüzeydeki Fermi seviyesi, hacim içi band kenarlarına göre farklı olabilir. Fermi seviyesi tüm katı boyunca sabit kalmak zorundadır; bu yüzden yüzeye yakın bantlar bu etkiyi dengelemek için “bükülür” (King & Veal, 2011; Zhang & Yates, 2012). Bu, yüzeyde elektron transferi sonucu oluşan uzay yük bölgesi oluşumuna yol açar; bu bölge, hacimden oldukça farklı bir serbest taşıyıcı yoğunluğuna sahiptir. n-tipi bir Yarıiletken için üç tür uzay yük bölgesi açıklanmıştır (Zhang & Yates, 2012).

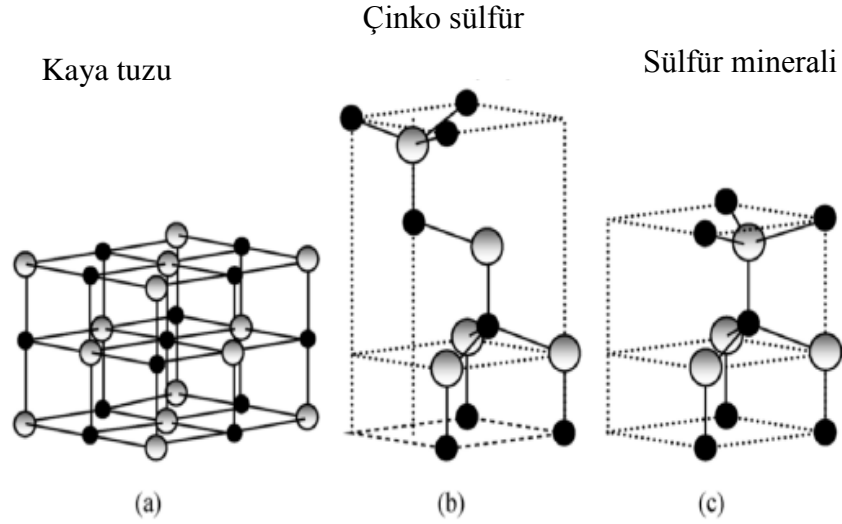
Birikim tabakası : Yüzey Fermi seviyesi hacim seviyesinin üzerindeyse oluşur. Elektronlar yüzeyden hacme transfer olur, yüzeyde pozitif yük artar ve yüzeye yakın bölgede elektron birikir; bantlar aşağı doğru bükülür.

Boşaltım tabakası : Yüzey Fermi seviyesi hacim seviyesinin altındaysa oluşur. Elektronlar hacimden yüzeye transfer olur, yüzey negatif yüklü hale gelir, bantlar yukarı doğru bükülür ve yüzeye yakın bölgede delik birikimi olur.

Terslenme tabakası : Yüzeydeki elektron konsantrasyonu, delik konsantrasyonunun altına düştüğünde oluşur; yüzey p-tipi hâle gelir.

2.9. Çinko Oksit (ZnO)

Çinko oksit (ZnO), II-VI tipi bir yarıiletken ve yarıiletken elektroniği alanı daha yeni gelişirken kapsamlı şekilde incelenmiştir. ZnO, uzun yıllar boyunca gaz sensörleri alanında uygulanmıştır; burada ZnO'nun yüzey iletkenliğindeki değişimler, gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ile tetiklenir ve bu değişimler adsorblanan molekül türü ile adsorpsiyon derecesi hakkında bilgi sağlar (Gopel, 1985; Nanto vd., 1991). Daha yakın zamanlarda, ZnO'nun elektriksel özellikleri üzerine araştırmalar yeniden canlanmış ve özellikle fotonik cihazlarda potansiyel uygulamalarıyla ilgilenilmiştir; zira ZnO, şeffaf bir iletken oksittir (Janotti & Chris G Van de Walle, 2009; King & Veal, 2011). Oda sıcaklığında geniş ve direkt bir bant aralığına sahiptir ($E_g = 3,37$ eV) (Mang vd., 1995) ve UV spektral bölgede iyi absorpsiyon gösterir (Goh vd., 2014; Smijs & Pavel, 2011). Kristal yapısı genellikle wurtzit biçimindedir, ancak daha az kararlı olmakla birlikte çinko blende ve rocksalt yapılarında da bulunabilir (Henrich & Cox, 1994; Morkoç & Özgür, 2008). Şekil 2.6 ZnO 'nun üç yaygın kafes yapısını göstermektedir.



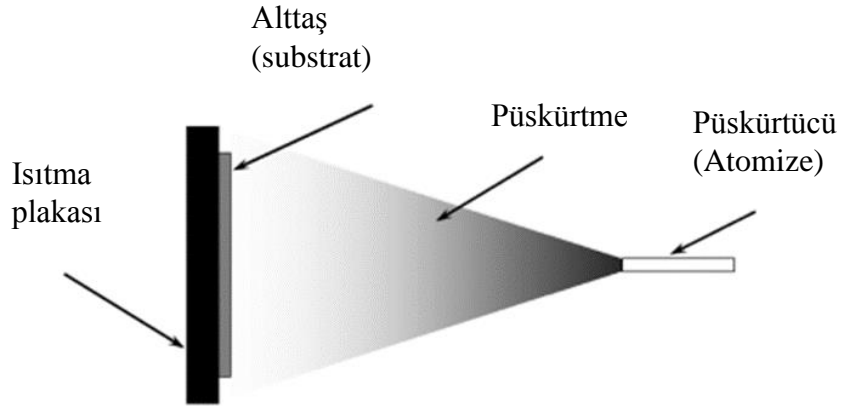
Şekil 2. 7. ZnO'nun üç yaygın kafes yapısı. Rocksalt (a) ve çinko blende (b) yapıları, wurtzit (c) yapısına göre daha az yaygındır (Morkoç & Özgür, 2008).

ZnO doğal olarak n-tipi bir yarıiletkenidir ve bunun nedeni uzun süredir tartışılmaktadır (Chatzikyriakou, 2016; Ellmer & Bikowski, 2016; Janotti & Chris G Van de Walle, 2009; King & Veal, 2011; Monakhov vd., 2009). Uzun bir süre boyunca, bu iletkenliğin sebebinin oksijen boşlukları veya çinko ara noktaları gibi doğal kusurlar olduğu öne sürülmüştür. Ancak yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları, çinko ara noktalarının gözlemlenen iletkenliği açıklayacak kadar yüksek konsantrasyonlarda bulunamayacağını göstermiştir (Janotti & Chris G Van de Walle, 2009; King & Veal, 2011). Ayrıca oksijen boşluklarıyla ilişkili donör durumlarının bant aralığında derin yer aldığı ve bu nedenle oda sıcaklığında gözlemlenen iletkenliği açıklayamayacağı bulunmuştur (Hofmann vd., 2002; Janotti & Chris G. Van de Walle, 2009; King & Veal, 2011; Li & Seebauer, 2016). Bu nedenle hâkim görüş, iletkenliğin sebebinin hidrojen gibi safsızlıkların kristal kafesindeki kusur bölgelerini doldurması olduğu yönündedir (Chatzikyriakou, 2016; Feng vd., 2016; Hofmann vd., 2002; Janotti & Chris G Van de Walle, 2009; Kılıç & Zunger, 2002; King & Veal, 2011). Hidrojen, oksijen konumlarını doldurabilir ve bu sayede ZnO'daki oksijen boşluğu konsantrasyonu ile iletkenlik arasındaki gözlemlenen korelasyon açıklanabilir (Göpel, 1978; Göpel, Brillson, vd., 1980; Göpel & Lampe, 1980). ZnO, büyük tek kristaller hâlinde kararlı ve yaygın olduğundan, fotovoltaik gibi yarıiletken cihaz uygulamaları için idealdir (Janotti & Chris G Van de Walle, 2009; King & Veal, 2011; Monakhov vd., 2009). Geniş bant aralığı,

ZnO'nun fotovoltaik cihazlarda ışık toplama için kullanılmamasına neden olur; zira güneş spektrumunun kırmızı bölgesinde güçlü absorpsiyon için daha küçük bir bant aralığı gerekir (örneğin silikon için 1,1 eV) (Park vd., 2014). Ancak geniş bant aralığı, ZnO'yu bir güneş hücresinde şeffaf bir fotoanot olarak kullanmak için ideal hâle getirir (Carey vd., 2015; Chatzikyriakou, 2016; Spencer vd., 2016; Vittal & Ho, 2017; Willis vd., 2012). Ayrıca ZnO, çeşitli sürekli fotoletkilik mekanizmaları sayesinde uzun fotouyarılmış taşıyıcı ömrüne sahiptir (Collins & Thomas, 1958; Lagowski vd., 1977; Liu & Kim, 2004; Shapira vd., 1976; Spencer vd., 2013, 2016; Zheng vd., 2007). Bu durum ZnO'nun fotoanot olarak kullanıldığı bir fotovoltaik cihazın taşıyıcı toplama verimliliğini artırır (Guo vd., 2024). ZnO, fotovoltaik uygulamaların yanı sıra sanayide geniş bir kullanım alanına sahiptir. Başlıca endüstriyel kullanımı, kauçuk üretimindedir (Chatzikyriakou, 2016; Moezzi vd., 2012). Çeşitli tıbbi kullanımları vardır; en önemlisi, ZnO'nun UV ışınlarını iyi absorbe etmesi ve ucuz, toksik olmaması nedeniyle güneş kremi yapımında kullanılmasıdır (Goh vd., 2014; Smijs & Pavel, 2011). Yarıiletken elektroniğinde ticari kullanım için yüksek güvenlik standartlarının gerektiği düşünüldüğünde, ZnO'nun toksik olmaması önemli bir avantajdır. Ayrıca seramik ve gıda endüstrisinde ve yaygın bir pigment olarak da kullanılır. Elektronik alanında en dikkat çekici uygulaması ise gaz algılamadır (Gopel, 1985c; Nanto vd., 1991). Bu tezde sunulan araştırmalar, öncelikle ZnO tabanlı fotovoltaik cihazların verimliliğini artırmaya odaklanmıştır; bu nedenle tartışma çoğunlukla ZnO'nun fotonik özellikleri üzerinde yoğunlaşmaktadır. Özellikle, kusur kimyasının ZnO'nun iletkenliğini nasıl kontrol edebileceği ve yüzey adsorpsiyonunun fotouyarılmış taşıyıcı ömrünü nasıl etkilediği incelenmiştir. Bu etkileri incelemek için iki ana deney kullanılmıştır: Yakın ortam basınçlı X-ışını fotoelektron spektroskopisi (NAP XPS) ve zaman çözünür X-ışını fotoelektron spektroskopisi (TR XPS). NAP XPS, yüzey adsorpsiyonunun ZnO'nun iletkenliğini uzun süre ulaşılamayan basınç bölgelerinde incelemeye olanak sağlar ve "basınç boşluğu" olarak adlandırılan alanı köprüleyerek elektron spektroskopisi çalışmalarını ortam koşullarına yaklaştırır (Andersson vd., 2007; Riviere & Myhra, 2009; Salmeron & Schlögl, 2008). TR XPS (veya pompa-probe XPS), değişken bir ışık kaynağı ile indüklenen geçici fotoletkiligi ölçmeye olanak sağlar. Bu çalışmalar, ZnO'daki foto uyarılmış taşıyıcı ömrünü örnek bileşimi ve yüzey örtü kalınlığına bağlı olarak ölçerek, yük toplama verimliliğinin örnek bileşimi ve yüzey koşulu kontrolüyle nasıl iyileştirilebileceği hakkında daha eksiksiz bir tablo sunar (Bröcker vd., 2004; Spencer vd., 2013, 2016; Widdra vd., 2003).

2.10. İnce Film Üretim Metodlarından (Püskürtme) Yöntemleri Üzerine Genel Bilgiler

Püskürtme pirolizi yöntemlerinde, bir çözelti ısıtılmış bir altlık üzerine püskürtülerek bir film elde edilir (Perednis & Gauckler, 2005). Bu yöntemler ilk olarak 1966 yılında Chamberlin ve Skarman tarafından tanıtılmıştır. (Chamberlin & Skarman, 1966). Püskürtme yöntemlerine olan ilgi, düşük maliyetli olmaları sebebiyle (Papastergiades vd., 2009). WO_3 dahil birçok yarıiletken oksit film üzerine önemli çalışmalar yapılmıştır; bunlardan bazıları Tablo 2.1. de listelenmektedir. Bu malzemeler, güneş pilleri, yansıtma kaplamalar, gaz sensörleri, elektro-kromik aygıtlar, elektronikler, batarya elektrotları, yakıt hücreleri ve biyomedikal malzemelerde şeffaf iletken elektrotlar olarak kullanılmaktadır (Guild vd., 2014). İletken kaplamaların düz cam üzerine püskürtme yöntemleriyle uygulanması fikrinin 1975 kadar erken bir tarihte önerildiği de dikkat çekicidir (Mooney & Radding, 1982). Şekil 2. 7. basitleştirilmiş bir püskürtme düzeneğini göstermektedir.



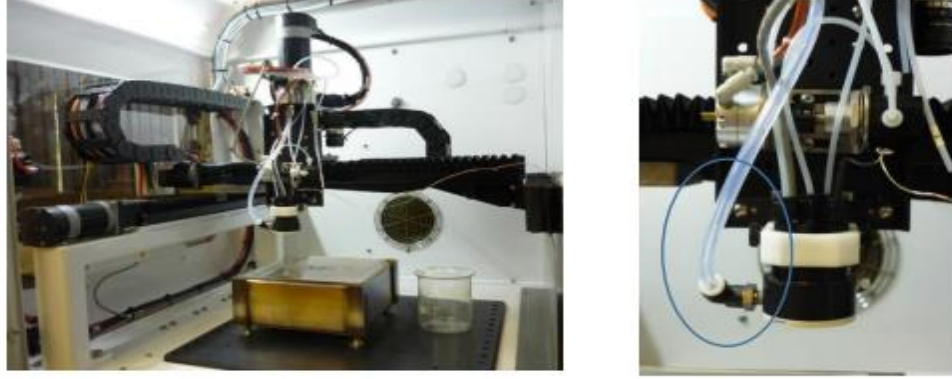
Şekil 2. 8. Basitleştirilmiş bir püskürtme düzeneği

Tablo 2. 1. Farklı püskürtme yöntemleriyle hazırlanmış inorganik oksitler.

Metal oksit	Püskürtme tekniği	Kaynak
$\text{SnO}_2 / \text{In}_2 \text{O}_3 : \text{Sn}$	Hava basınçlı püskürtme pirolizi	(Ayouchi vd., 2000; Morales vd., 2005)
CeO_2	İki akışkanlı nozül, hava destekli püskürtme pirolizi	(Ayouchi vd., 2000; Morales vd., 2005; Muecke, Luechinger, vd., 2009; Rupp vd., 2006)
Karışık oksitler ($\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.4} \text{Co}_{0.2} \text{Fe}_{0.8} \text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ce}_{0.8} \text{Gd}_{0.2} \text{O}_{1.9-x}$, NiO- $\text{Ce}_{0.8} \text{Gd}_{0.2} \text{O}_{1.9-x}$, LaCrO_3 , ($\text{La}_{0.8} \text{Ca}_{0.2}$) CrO_3 , $\text{La}(\text{Cr}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$)	Hava basınçlı püskürtme, ultrasonik püskürtme, iki akışkanlı nozül	(Beckel vd., 2006; Furusaki vd., 1995; Muecke, Luechinger, vd., 2009; Muecke, Messing, vd., 2009)
ZnO	Hava basınçlı püskürtme pirolizi	(Duta vd., 2014)
NiOx	Hava basınçlı ve ultrasonik püskürtme pirolizi	(Jessica Denayer vd., 2014; Kamal vd., 2005)
WO_3	Ultrasonik ve hava basınçlı püskürtme pirolizi	(Arakaki vd., 1995; Bathe & Patil, 2007, 2008; Bertus vd., 2013; Bertus & Duta, 2012; J. Denayer vd., 2014; Enesca & Duta, 2008; Li vd., 2012, 2014; Patil vd., 2000; Regragui vd., 2000)
TiO_2	Ultrasonik püskürtme pirolizi	(Nakaruk & Sorrell, 2010)
Co_xO_y	Cam nozül (yöntem belirtilmemiş)	(Shinde vd., 2006)
Fe_xO_y	Basınçlı püskürtme pirolizi	(Desai vd., 2006)
CuO	Hava basınçlı püskürtme pirolizi	(Morales vd., 2005)
MgO	Ultrasonik püskürtme pirolizi	(Bian vd., 2004)
YSZ (itriyum katkılı zirkonya)	Elektrostatik ve basınçlı püskürtme	(Perednis vd., 2005a, 2005)
ZrO_2	Elektrostatik püskürtme pirolizi	(Neagu vd., 2005)

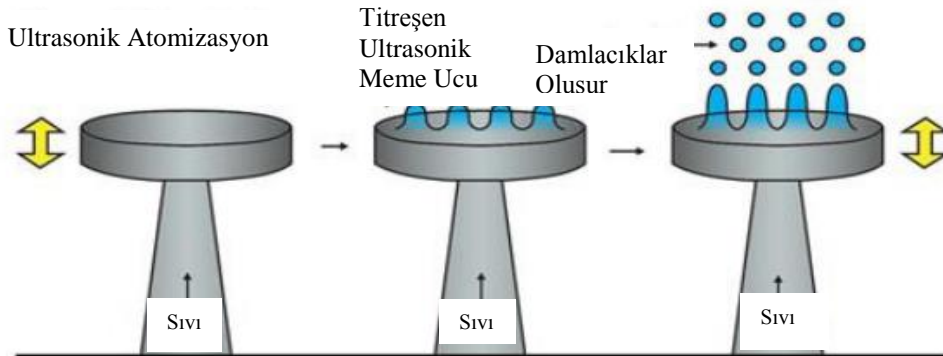
Püskürtme yöntemleri, kullanılan püskürtme mekanizmasına göre elektrostatik (Chatzikiyriakou, 2016; Gupta vd., 2021; Muecke, Messing, vd., 2009) veya ultrasonik olarak sınıflandırılmaktadır. Bu tez çalışmasında, Sn : In : ZnO ince filmlerin üretimi için şarj edilebilir ultrasonik nanomist markasprey cihazı kullanılmıştır. Ultrasonik atomizasyon; daha küçük damlacık boyutu (1–100 μm ; basınçlı nozüllerde 10–100 μm), dar dağılım, düşük güç gereksinimi, daha küresel damlacıklar ve düşük momentum gibi avantajlara sahiptir. Bu avantajlar film büyümesi üzerinde daha iyi kontrol sağlar ve daha

homojen, daha sürekli ve daha şeffaf filmler üretir (Tomar & Garcia, 1981). Şekil 2.8 USP (Ultrasonic Spray Pyrolysis) cihazı- Nozül sistemi ve sıcak plaka AccuMist nozülünün yakın görünümü verilmiştir.



Şekil 2. 9. USP (Ultrasonic Spray Pyrolysis) cihazı — a) Nozül sistemi ve sıcak plaka b) AccuMist nozülünün yakın görünümü.

Ultrasonik atomizasyon süreci, püskürtme çözeltisinin ultrasonik titreşimle uyarılmış metal yüzey üzerinde kapiler dalgalar oluşturması prensibine dayanır. Dalgaların uç noktaları kararsız hâle geldiğinde küçük damlacıklar serbest kalır (Gupta vd., 2021). Şekil 2.9 Ultrasonik nozülle damlacık oluşumunun görseli verilmiştir.



Şekil 2. 10. Ultrasonik nozülle damlacık oluşumunun prensibi

2.11. Ultrasonik Nozülle Damlacık Oluşumunun Prensibi

Bu çalışmada, damlacık sisini althğa taşımak için sıkıştırılmış hava kullanılmıştır. Daha düzgün bir film kalınlığı elde etmek için nozül, püskürtme sırasında belirli bir hız

ve hareket tipiyle altlık üzerinde kaydırılmıştır. Literatürde altlığın hareket ettirilmesi veya hem altlık hem de nozülün birlikte hareket etmesi gibi sistemler de rapor edilmiştir.

2.12. Püskürtme Aşamaları ve Püskürtme Koşulları

Püskürtme sırasında eşzamanlı veya ardışık birçok süreç gerçekleşir ve dolayısıyla film büyümesini etkileyen çok sayıda parametre vardır. Genel olarak püskürtme işlemi dört temel aşamadan oluşur:

İnorganik prekürsörün (ve varsa diğer bileşenlerin) çözücü içinde çözünmesi veya dağılması

Çözeltinin atomizasyonu

Damlacıkların yerçekimi ve sürükleme kuvvetleri altında taşınması; çözücünün buharlaşması; çözeltiden gaz fazına difüzyon; damlacık büzülmesi; çözünen maddelerin konsantrasyon gradyanına bağlı merkez yönlü difüzyonu

Altlık üzerinde kuruma ve prekürsörün ayrışması (Perednis & Gauckler, 2005). Kuruma sırasında ayrıca çekirdeklenme, kristal büyümesi, kimyasal reaksiyonlar veya sinterleme gibi başka süreçler de gerçekleşebilir (Wang vd., 2008). Çözelti koşulları, akış hızı, nozül-altlık mesafesi, damlacık boyutu, nozül/altlık hareketi ve altlık sıcaklığı gibi parametreler damlacıkların buharlaşma hızını ve film büyümesini etkiler (Chatzikyriakou, 2016; Perednis & Gauckler, 2005). Bir film oluşumu için damlacıkların yüzeye maksimum şekilde yayılması önemlidir (Perednis & Gauckler, 2005).

2.13. Altlık Sıcaklığının Atomizasyon Sürecine Etkisi

Literatürde altlık sıcaklığının püskürtme sürecindeki en kritik parametre olduğu belirtilmektedir (Perednis vd., 2005). Altlığa yakın bölgede oluşan konvektif ve radyatif ısı (Chatzikyriakou, 2016; Muecke, Luechinger, vd., 2009) damlacıkların gidiş yolunu, buharlaşma hızını, reaksiyonları ve film büyümesini etkiler (Muecke, Luechinger, vd., 2009). Ayrıca sıcaklık seçimi, çözelti bileşimine bağlı olarak düzgün ve sürekli bir film elde etmek açısından kritiktir (Beckel vd., 2006). Sıcaklığa bağlı olarak dört püskürtme bölgesi tanımlanmıştır (ilk kez Viguie ve Spitz tarafından)(Chatzikyriakou, 2016; Perednis & Gauckler, 2005).

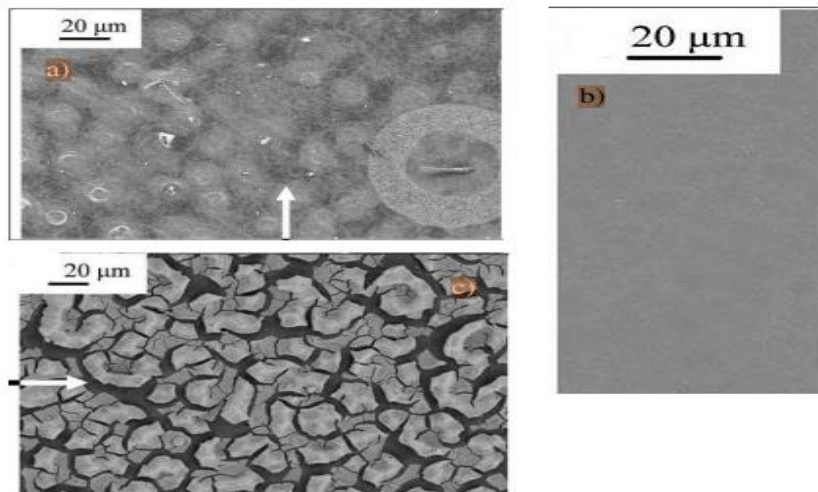
a) Düşük sıcaklık: Damlacıklar ıslak hâlde yüzeye ulaşır, yayılır, çözücü buharlaşırken katılma ve ayrışma gerçekleşir. Yüzeyde çözücü fazlalığı sıcaklığı

düşürür.

b) Orta sıcaklık: Damlacık tamamen uçuş sırasında kurur; ayrışma yüzeyde tamamlanır.

c) Yüksek sıcaklık: Çözücü altlığa ulaşmadan buharlaşır, çöken madde erir ve buharlaşır; buhar yüzeye difüze olarak ayrışıp çöker.

d) En yüksek sıcaklık: c'ye benzer ancak çöken madde yüzeye ulaşmadan katı hâle gelir. (ve bazı durumlarda a) durumları pürüzlü, yapışmayan veya tozumsu filmler oluşturduğundan tercih edilmez (Perednis & Gauckler, 2005). Verimli sıcaklık aralığı, malzeme, çözücü, gaz akışı, sistem geometrisi, ayrışma kinetiği ve altlık türü gibi birçok parametreye bağlıdır (Perednis vd., 2005). Muecke ve arkadaşları (Chatzikyriakou, 2016; Muecke, Messing, vd., 2009). Çözücünün kaynama noktasından yaklaşık 100 °C daha yüksek bir sıcaklığın sürekli film için gerekli olduğunu göstermiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda film oluşmaz, daha düşük sıcaklıklarda ise süreksiz filmler elde edilmiştir. Bunu termoforetik kuvvetlere ve Leidenfrost etkisine bağlamışlardır. Benzer şekilde Beckel ve arkadaşları (Beckel vd., 2006) çözücü karışımlarında optimum bir $T_{\text{depozisyon}}/T_{\text{kaynama}} = 1.16$ oranı bulmuşlardır. Bu değer üzerinde filmler süreksiz, altında ise çatlaklıdır. Çatlakların nedeni düşük sıcaklıklarda fazla çözücü içeren damlacıkların hızlı buharlaşması veya prekürsör ayrışması sırasında oluşan stresler olabilir (Perednis vd., 2005). Şekil 2.10. sıcaklıklarda elde edilen filmlerin SEM görüntülerini göstermektedir.



Şekil 2. 10. Farklı $T_{\text{depozisyon}}/T_{\text{kaynama}}$ oranlarında elde edilen filmlerin SEM görüntüleri (Beckel vd., 2006).

2.14. Yüzey Geriliminin Etkisi

Yüzey gerilimi damlacık boyutunu ve yüzeye yayılma davranışını belirler (Messing vd., 1993). Damlacık boyutu Lang denklemi ve ampirik bağıntılarla ifade edilse de gerçek değerler genellikle hesaplanandan farklı olduğu rapor edilmiştir (Rajan & Pandit, 2001). Yüzey gerilimi; çözücü karışımı, prekürsör konsantrasyonu veya yüzey aktif maddelerle ayarlanabilir (Wang vd., 2008).

2.15. Katkı Maddelerinin Etkisi

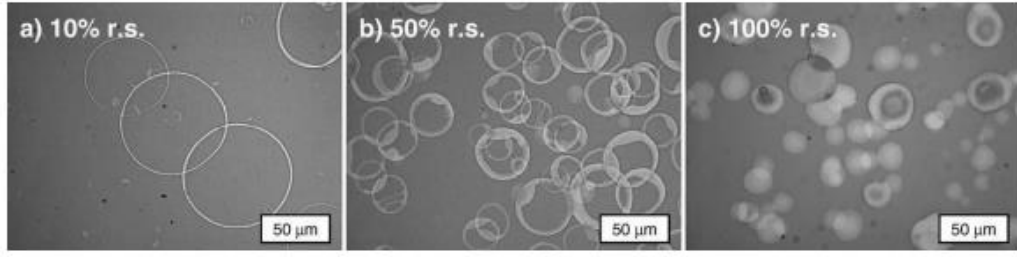
Katkılar; yaşlandırıcı, aglomerasyon önleyici ve yüzey gerilimi düşürücü olarak işlev görür (Gupta vd., 2021; Perednis vd., 2005). Böylece daha düzgün, çatlak içermeyen ve düşük pürüzlüklü filmler elde edilir. Örneğin PEG, PVA, P123, HTAB, DTAB ve SDS gibi katkıları yaygın olarak kullanılmıştır.

2.16. Çözücünün Etkisi

Ethanol içeren çözeltiler, yüzey gerilimini düşürdüğü için daha küçük damlacıklar üretir. Ayrıca çözücünün kaynama noktası, optimum sıcaklık aralığını belirler.

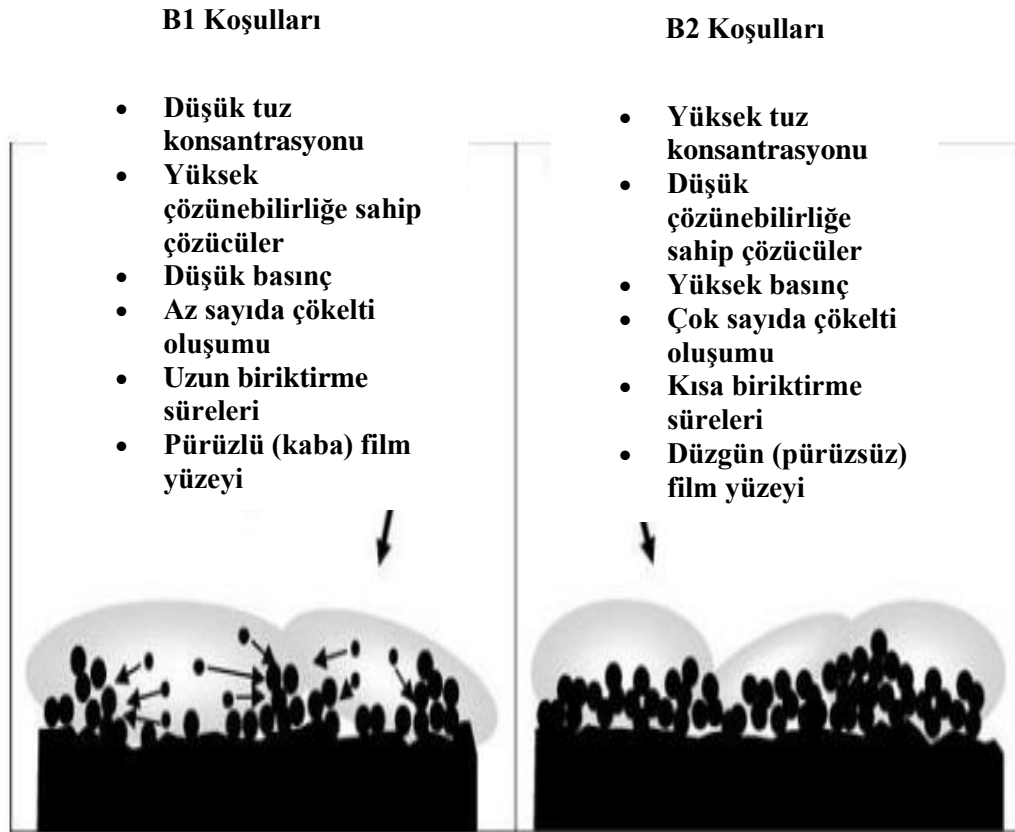
2.17. Prekürsörün Etkisi

Prekürsörün türü ve konsantrasyonu film morfolojisini belirgin şekilde etkiler. Bazı tuzlar (klorürler, nitratlar, asetatlar vb.) ayrışma sırasında gaz üreterek boşluklu veya düzensiz yapılar oluşturabilir (Chatzikiyriakou, 2016; Wang vd., 2008). Konsantrasyon arttıkça yüzey gerilimi azalır ve daha sürekli filmler elde edilebilir; ancak aşırı yüksek konsantrasyonlar ayrışma sırasında stres yaratır ve çatlaklara yol açabilir (Chatzikiyriakou, 2016; Muecke, Luechinger, vd., 2009; Neagu vd., 2005). Şekil 2.11. farklı doygunluk derecelerinde nikel asetat çözeltilerinin mikroskoptaki görüntülerini vermektedir.



Şekil 2. 11. Farklı doymunluk derecelerinde nikel asetat çözeltilerinin mikroskop görüntüleri (Muecke, Luechinger, vd., 2009).

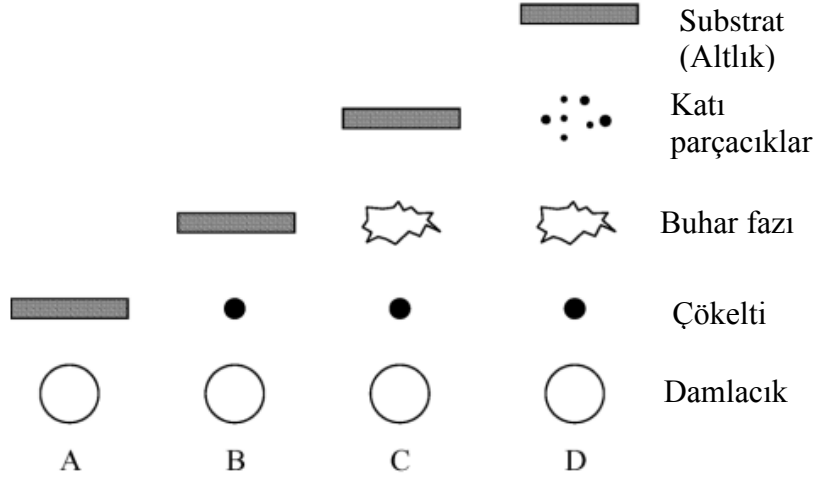
Beckel ve arkadaşları (Beckel vd., 2006; Gupta vd., 2021) düzgün filmler için çöken parçacıkların yüzeydeki paketlenme davranışına dayalı bir model önermiştir. Şekil 2.12. farklı deneysel koşullarda film oluşumu için önerilen çökeltme modelini göstermektedir.



Şekil 2.12. Farklı deneysel koşullarda film oluşumu için önerilen çökeltme modeli (Beckel vd., 2006).

2.18. Nozül–Altlık Mesafesi

Nozül-altlık mesafesi, damlacıkların buharlaşma davranışını ve film oluşum bölgesini sıcaklığa benzer bir şekilde etkiler (Perednis & Gauckler, 2005). Şekil 2.13. Nozül-altlık mesafesine bağlı birikme mekanizmasını göstermektedir.



Şekil 2.13. Nozül-altlık mesafesine bağlı birikme mekanizması (Perednis & Gauckler, 2005).

Mesafe azaldıkça çökeltme hızı artar ve daha küçük damlacıklar altlığa ulaşır (Muecke, Messing, vd., 2009).

2.19. ZnO'nun Elektronik Uygulamalardaki Rolü

ZnO'nun geniş bant aralığı (oda sıcaklığında 3,37 eV) (Mang vd., 1995) sıkça optoelektronik uygulamalarda kullanılan gallium nitrür (GaN) ile karşılaştırılabilir (Piprek, 2007). Bu nedenle GaN tabanlı optoelektronik cihazlar gibi, ZnO da UV bölgesinde ışık yayan diyot (LED), lazer diyot veya fotodedektör olarak kullanılma potansiyeline sahiptir (Janotti & Chris G Van de Walle, 2009). p-n birleşimlerinin oluşturulması daha teknik bir zorluk teşkil eder. Çünkü ZnO'nun iletkenlik doğası gereği, n-tipi iletkenliğe sahiptir. Ancak p-tipi ZnO doğada bulunmaz ve p-tipi ZnO elde etmeye yönelik doping çalışmaları, genellikle kararsız materyaller üretmiş ve zamanla n-tipi ZnO'ya dönüşme eğiliminde olmuştur (Fan vd., 2013; Mandalapu vd., 2006; Ryu vd., 2000; Suja vd., 2015; Tsukazaki vd., 2005). ZnO'nun yüzey iletkenliği, yüzeye

adsorplanmış türlerin varlığına çok duyarlıdır; bu nedenle ZnO yaygın olarak gaz sensörü olarak kullanılır (Gopel, 1985; Henrich & Cox, 1994; Klingshirn vd., 2010; Nanto vd., 1991). Bu uygulamada kullanılan ZnO yüzeyleri genellikle vakumda tavllanır, bu da yüzeyde birikim tabakasının oluşmasına yol açabilir. Gaz moleküllerine maruz kalındığında, yük bu birikim tabakasına doğru veya tabakadan uzak hareket ederek yüzey iletkenliğini değiştirir (Gopel, 1985; Göpel, Bauer, vd., 1980; Klingshirn vd., 2010). Hava ile temas, oksijen adsorpsiyonu nedeniyle bu birikim tabakasının kaybolmasına yol açar ve yüzey iletkenliği dramatik şekilde değişir (Göpel, 1978; Look, 2007; Schmidt vd., 2005). Bu tezde incelenen ZnO yüzeyleri, vakumda yapılan sputter ve tavlama işlemleri sonrasında oksijen ortamında tavlansak yüzeyde bir tükenme tabakası oluşturur. Çoğu Yarıiletken materyalden farklı olarak, ZnO büyük tek kristaller hâlinde kolayca bulunabilir. Bu, daha büyük ZnO tabanlı cihazların maliyetinin düşük olmasını sağlar ve seri üretimi mümkün kılar. Fotovoltaik alanında, watt başına maliyet ve ölçeklenebilirlik, bir cihazın etkinliğini belirleyen en önemli faktörler olduğundan, bu özellik oldukça avantajlıdır. Büyük tek kristallerin bulunabilirliği, ZnO ince filmlerinin yerel alttaşlar üzerinde büyütülmesine olanak verir; bu, bazı Yarıiletkenler (ör. GaN) için mümkün değildir. Yerel substratlar üzerinde büyütülen ince filmler, dislokasyon ve makroskopik kusur konsantrasyonunu önemli ölçüde azaltır; böylece ZnO tabanlı cihazlar, GaN tabanlı cihazlar tarafından belirlenen verimlilik rekorlarını aşma potansiyeline sahiptir (Janotti & Chris G Van de Walle, 2009). ZnO, güçlü yeşil luminesans sergiler ve bu nedenle floresan ekranlarda kullanılmaya uygundur (Aaronson vd., 2011). Bu luminesansın kaynağı tartışmalıdır; ancak geniş kanıt, bunun oksijen boşlukları gibi kafes kusurlarıyla ilişkili olduğunu göstermektedir (Leiter vd., 2001; Liu vd., 2014). Bu luminesans mekanizması, ZnO'da var olan sürekli fotoletkilik mekanizmasını anlamada kritik olabilir (Lany & Zunger, 2005, 2007). Ayrıca, ZnO yüksek eksiton bağlanma enerjisine sahiptir ve eksitonik cihaz uygulamalarına uygundur (Rodin vd., 2020). Yüksek piezoelektrik katsayısı sayesinde dönüştürücü ve aktüatörlerde kullanılabilir (Yamamoto vd., 1980) ve yüksek termal iletkenliği, kauçuk katkısı ve epitaksiyel büyüme tekniklerinde substrat olarak kullanımda avantaj sağlar (Janotti & Chris G Van de Walle, 2009).

2.20. Fotovoltaik Uygulama

Fotovoltaik enerji endüstrisi, kuruluşundan bu yana silikon tek-eklem güneş hücresi ile domine edilmiştir. Bu tip cihaz hâlen dünyada en yaygın kullanılan fotovoltaik

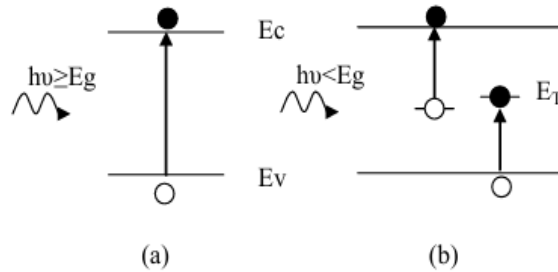
cihazdır; ancak silikon tabanlı fotovoltaiklerin verimliliği yaklaşık %25 civarında maksimuma ulaşmıştır (konsantre olmayan tek-eklem için güncel rekor verimlilik %25,3) (“National Renewable Energy Laboratory”, 2022). Tek eklem silikon tabanlı cihazlar birinci nesil güneş cihazları olarak adlandırılır; nispeten yüksek verimlilik sağlarlar, ancak üretim maliyetleri yüksektir (Hillhouse & Beard, 2011). Çok-eklemlili hücreler %46’ya varan rekor verimlilik gösterebilir, ancak maliyet-per-watt çok yüksek olduğundan geniş ölçekli enerji üretimi için pratik değildir; genellikle uydu gibi sınırlı alan ve maliyetin önemsiz olduğu uygulamalarda kullanılır. İnce film fotovoltaikler, genellikle daha düşük verimliliğe sahip ancak üretim maliyeti düşük cihazlar olduğundan yüksek verimli silikon hücrelerle rekabet edebilirler. Bu tip cihazlar ikinci nesil fotovoltaikler olarak adlandırılır. Perovskitler (22,1% rekor verimlilik) ve kuantum nokta (QD) hücreleri (13,4% rekor verimlilik) gibi yeni teknolojiler, verimlilik açısından ümit verici eğilimler göstermektedir. Perovskitler bu eğilimler devam ederse önümüzdeki birkaç yıl içinde silikon tabanlı cihazları geçebilir. Kolloidal kuantum nokta tabanlı güneş hücreleri halen daha geride olsa da, potansiyel maksimum verimlilik ve çok düşük üretim maliyeti açısından heyecan verici olanaklar sunar (Hillhouse & Beard, 2011). Bu cihazlar, özellikle PbS kuantum noktaları ZnO alttaş üzerinde üzerinde başarılı şekilde uygulanmıştır (Carey vd., 2015; Kim vd., 2015; Pattantyus-Abraham vd., 2010). Kolloidal kuantum noktalar çözeltide büyütüldüğü için düşük maliyetli seri üretime uygundur (Nozik vd., 2010). Nanometre ölçeğindeki boyutları, malzemenin elektronik özelliklerini etkileyen kuantum kısıtlamasına yol açar ve boyut bağımlı bir bant aralığı oluşturur. Ayrıca kuantum noktalar taşıyıcı çoğaltma mekanizmaları gösterir (Beard vd., 2010; Rinaldi vd., 2001) ayarlanabilir bant aralığı ile birleştiğinde, QD’ler Shockley-Queisser sınırını maliyet etkin bir şekilde aşma potansiyeline sahiptir (Park vd., 2014; Suja vd., 2015). Bu yeni teknolojiler genellikle üçüncü nesil fotovoltaikler olarak adlandırılır; birinci nesil cihazların yüksek verimlilik avantajını ve ikinci nesil cihazların düşük maliyet avantajını birleştirerek, güneş cihazlarının enerji pazarında fosil yakıtlarla rekabet edebilmesini hedefler.

2.21. Fotodedektörlerin Genel Teorisi

Fotodedektör, soğurduğu optik enerjiyi elektriksel enerjiye dönüştüren bir optik aygıttır. Elektriksel enerjinin üretilmesi; optik enerjinin soğurulmasıyla taşıyıcıların oluşturulması, fotoyük taşıyıcılarının kazançlı veya kazançsız bir şekilde absorpsiyon

veya geçiş bölgesi boyunca taşınması, bu taşıyıcıların toplanması ve fotokürenin oluşturulması gibi aşamaları içerir. Bir fotodedektörde aranan temel özellikler; yüksek duyarlılık, yüksek güvenilirlik, düşük maliyet, düşük gürültü ve geniş bant aralığıdır. Haberleşme uygulamaları için fotodedektörlerde yüksek hız ayrıca kritik bir gerekliliktir. İncefilm fotodedektörler Saf ve katkılı/kusurlu olmak üzere iki ana kategoriye ayrılabilirler. Saf incefilm tabanlı fotodedektörler, yarıiletkenin bant aralığına eşit veya daha yüksek enerjiye sahip ışığı algırlarlar. Katkılı/kusurlu incefilm tabanlı fotodedektörler ise, yarıiletkenin bant aralığından daha düşük enerjiye sahip ışığı algılayabilirler. Bu iki türde fotoakım farklı geçiş mekanizmalarıyla oluşur.

Saf incefilm tabanlı fotodedektörde, fotoakım ile elektron–delik çiftleri üretilir ve bu çiftlerin ayrılmasıyla fotoakım ortaya çıkar. Katkılı/kusurlu fotodedektörde ise, foton soğurulması sonucu bir elektron, bant aralığı içerisindeki bir kusur seviyesinden iletkenlik bandına veya değerlik bandından kusur seviyesine yükseltilir. Bu süreç, bant aralığında bulunan derin safsızlıklar veya tuzak seviyeleri aracılığıyla gerçekleşir. Böylece ilgili bantta oluşan elektron veya delik fotoakıma katkı sağlar. Bu mekanizmalar Şekil 2.14.'te şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2. 14. (a) Saf ve (b) Katkılı/kusurlu fotodedektörlerin farklı çalışma mekanizmaları.

2.22. Fotodedektör Performans Parametreleri

Fotodedektörlerin performans özelliklerini tanımlamak için çeşitli parametreler kullanılmaktadır: spektral tepki, kuantum verimliliği, duyarlılık gürültüye eşdeğer güç, detektivite ve tepki hızı. Bir fotodedektörün spektral tepkisi dalga boyuna bağlıdır; dolayısıyla spektral duyarlılık yalnızca belirli bir dalga boyu aralığında geçerlidir.

Dedeksiyon yapılabilecek spektral aralık ise kullanılan malzeme, yapı ve dedektörün paketleme özellikleri tarafından belirlenmektedir.

2.23. Kuantum Verimliliği

Bir fotodedektörün akım duyarlılığı, kuantum verimliliği (η) ve fotoelektrik kazanç (g) tarafından belirlenir. Kuantum verimliliği, dedektöre ulaşan her bir foton başına oluşturulan elektron–delik çiftlerinin sayısıdır. Kuantum verimliliği aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$\eta = \frac{I_{ph}/q}{P_{inc}/h\nu} = \frac{I_{ph}}{q} \cdot \frac{h\nu}{P_{inc}} \quad (2.14)$$

Fotoakım I_{ph} , gelen optik güç P_{inc} ve dış kuantum verimliliği (η) arasındaki ilişki bu şekilde tanımlanır. Dış kuantum verimliliği, malzemenin soğurma katsayısına ve ışığın soğurulduğu bölgenin kalınlığına bağlıdır. Bu bağımlılık şu şekilde de ifade edilebilir:

$$\eta_{ext} \propto (1 - e^{-\alpha s}) \quad (2.15)$$

Burada α , yarıiletkenin soğurma katsayısını; s ise aktif bölgenin kalınlığını göstermektedir.

2.24. Duyarlılık (Responsivity)

Dedektörün duyarlılığı R , belirli bir optik giriş sinyisi için dedektörden elde edilebilecek çıkış sinyalinin belirlenmesine imkân tanıyan önemli bir parametredir. İç kazancı bulunmayan bir fotodedektörde R_0 , yani içsel duyarlılık, şu şekilde tanımlanır (Williamson, 2003).

$$R_0 = \frac{I_{ph}}{P_{inc}} = \frac{\eta_{ext}q}{hc} = \frac{h\lambda(\mu m)}{1.24} (A/W) \quad (2.16)$$

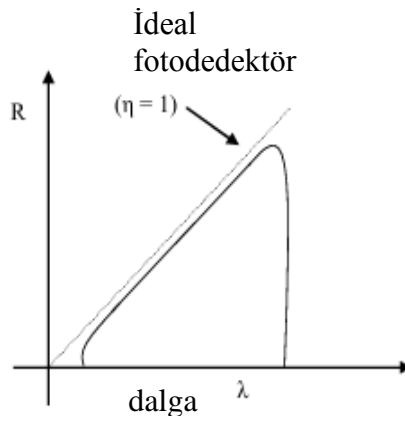
İç kazancı G olan bir fotodedektör için duyarlılık denklemi (2.17) ile ifade edilir. Fotoelektrik kazanç, üretilen her bir elektron-delik çifti başına kondağa ulaşan taşıyıcı sayısını gösterir:

$$R_g = \frac{G I_{ph}}{P_{inc}} = \frac{G \eta_{ext} q}{hc} = G R_0 (A/W) \quad (2.17)$$

İdeal durumda $\eta = 1$ olduğunda, duyarlılık R'nin dalga boyu ile doğru orantılı olarak artması beklenir. Ancak gerçek koşullarda dış kuantum verimliliği malzemenin soğurma katsayısına bağlıdır ve soğurma katsayısı da gelen ışığın dalga boyuna göre değişir. Bu nedenle spektral yanıt eğrisinde:

Uzun dalga boyu kesimi, yarıiletkenin bant aralığı tarafından belirlenir.

Kısa dalga boyu kesimi ise genellikle yarıiletkenlerde soğurma katsayısının çok yüksek olması ve gelen optik enerjinin yüzeye yakın bölgede tamamen soğurulmasından kaynaklanır (Arunkumar vd., 2015; "Semiconductor Optoelectronic Devices", 1998). Şekil 2.15. ideal ve pratik fotodedektörlerin tepkisini göstermektedir.



Şekil 2. 15. İdeal ve pratik fotodedektörlerin tepkisi

2.25. Tepki Süresi (Response Time)

Bir fotodedektörün tepki süresi, giriş sinyalindeki ani bir değişime ne kadar hızlı yanıt verdiğini karakterize eden temel bir parametredir. Zaman tanım alanında bir fotodedektörün hız performansı; bir darbe (impulse) sinyaline verdiği yanıtın yükselme zamanı (rise time) ve düşme zamanı (fall time) ile ifade edilir. Yükselme zamanı,

dedektör çıkışının tepe değerinin %10'undan %90'ına ulaşması için geçen süre olarak; düşme zamanı ise sinyalin tepe değerinin %90'ından %10'una düşmesi için geçen süre olarak tanımlanır. Yükselme zamanı ve buna karşılık gelen bant genişliği aşağıdaki ilişki ile verilir:

$$t_r = \frac{0.35}{f_{3dB}} \quad (2.18)$$

Burada f_3 dB, dedektörün 3 -dB kesim frekansıdır.

Tepki süresi; tükenme bölgesindeki fototaşyıcıların sürüklenme geçiş süresi, tükenme bölgesi dışındaki fototaşyıcıların difüzyon süreleri ve devrenin RC zaman sabiti tarafından belirlenir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Alt Tabakanın Temizlenmesi

İnce film kaplama işlemine başlamadan önce, cam alttaşların yüzeyinde bulunabilecek organik ve inorganik kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla detaylı bir temizleme prosedürü uygulanmıştır. Bu kapsamda, cam alttaşlar öncelikle sabunlu su içerisinde mekanik olarak temizlenmiş, ardından deiyonize su ile iyice durulanmıştır. Temizleme işleminin etkinliğini artırmak için alttaşlar sırasıyla asetonda, İzopropanolde, etanolde ve saf suda olmak üzere her biri 10 dakika süreyle ultrasonik banyoya tabi tutulmuştur. Bu işlem sayesinde alttaş yüzeyinin homojenliği artırılmış ve ince film büyümesi için uygun bir yüzey elde edilmiştir. Son aşamada cam alttaşlar oda sıcaklığında kurutularak kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir.

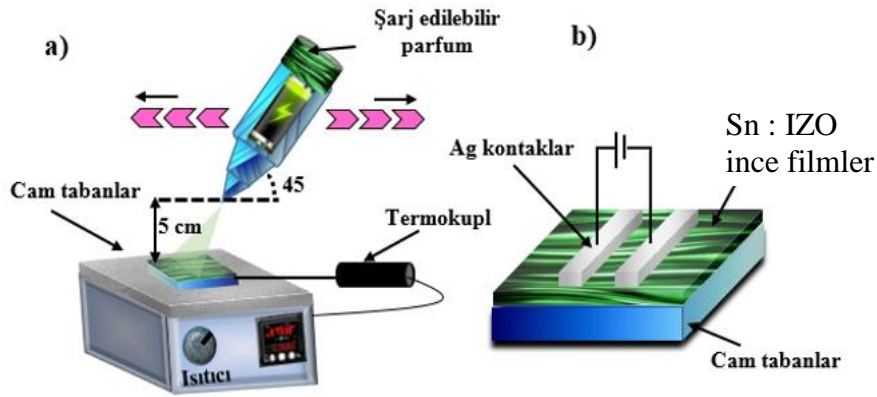
3.2. Çözeltilerin Hazırlanması

Nanoyapılı ZnO ince filmlerin sentezinde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. ZnO sol-jel çözeltisinin hazırlanması amacıyla, öncelikle distile su içerisinde 0,1 M derişiminde çinko asetat dihidrat çözeltisi hazırlanmıştır. ZnO nanoyapılı ince filmlerin katkılanması işlemi, büyüme çözeltisine uygun oranlarda indiyum klorür (InCl_3) ve kalay(II) klorür (SnCl_2) ilave edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. İlk olarak ağırlıkça %1 oranında In katkılı ZnO çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra Sn katkılı filmler için Sn/Zn ağırlık oranı %0,5, %1 ve %2 olacak şekilde ayarlanarak farklı Sn konsantrasyonlarına sahip çözeltiler elde edilmiştir. Hazırlanan katkılı ve eş-katkılı ZnO çözeltileri, 1,5 cm × 1,5 cm boyutlarındaki cam alttaşlar üzerine spre y kaplama tekniği kullanılarak nanoyapılı ince filmler hâline getirilmiştir.

3.3. İnce Filmlerin Kaplanması

Hazırlanan çözeltiler spre y kaplama işleminden önce bir nebülizatör haznesine aktarılmıştır. İnce filmlerin biriktirilmesi, Nano Mist ultrasonik nebülizatör spre y cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz, taşıyıcı gaz gerektirmeden ultrasonik

atomizasyon prensibiyle çalışarak oldukça küçük ve homojen damlacıklar üretmektedir. Sprey kaplama işlemi sırasında, çözelti 450 °C sıcaklığa önceden ısıtılmış cam alttaş üzerine, yüzeye 45° açıyla ve 5 cm sabit mesafeden püskürtülmüştür. Bu koşullar, filmlerin yüzeye homojen bir şekilde yayılmasını ve iyi kristal kalitede büyümesini sağlamaktadır. Kaplama işleminin ardından numuneler, kristal yapının iyileştirilmesi ve kusurların azaltılması amacıyla 500 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle tüp fırında tavlanmıştır. Son aşamada, üretilen ince filmler üzerine gölge maske kullanılarak gümüş macun yardımıyla ohmik kontaklar oluşturulmuştur. Gümüş kontaklar, birbirine paralel iki üst elektrotu tanımlayacak şekilde uygulanmıştır. Her bir elektrotun uzunluğu yaklaşık 0,1 cm, elektrotlar arasındaki mesafe ise 0,1 cm olarak belirlenmiştir. Bu geometrik düzenleme, cihazın aktif alanını yaklaşık 0,01 cm² olarak tanımlamakta olup fotosensör performansının değerlendirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Şekil 3.1 fotosensör yapısının şematik yapısını ve nebulizatör sprej kaplama sürecini göstermektedir.



Şekil 3. 1. fotosensör yapısının şematik diyagramını ve nebulizatör sprej kaplama sürecini göstermektedir.

3.4. Üretilen İnce Filmlerin ve Fotosensör Uygulamalarının

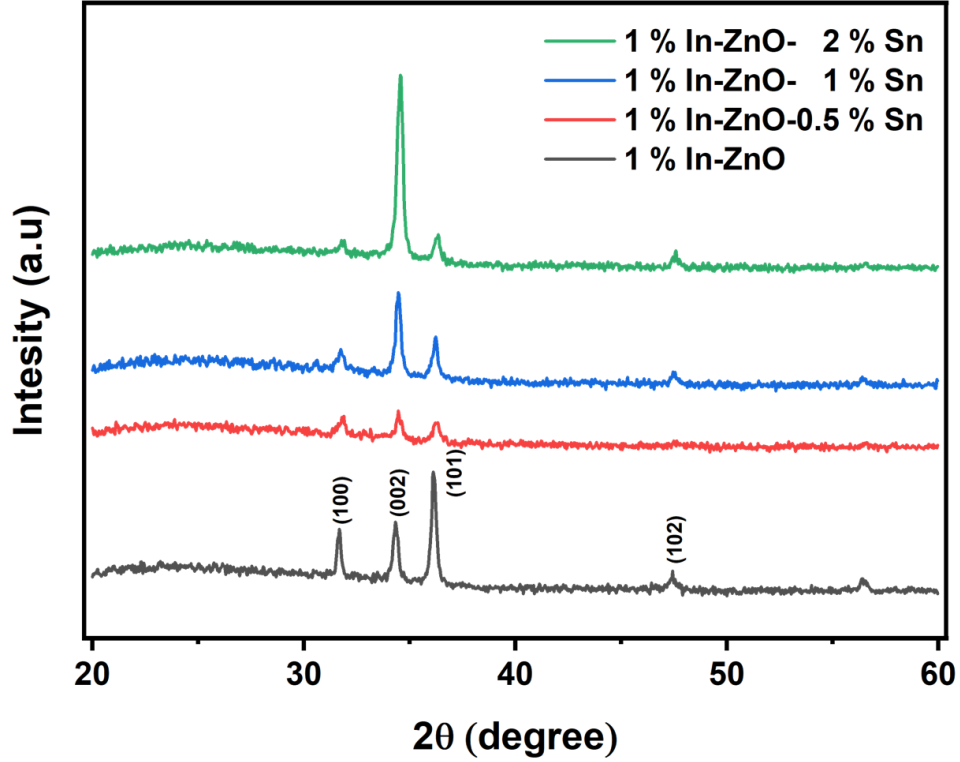
Karakterizasyonu

Üretilen ZnO tabanlı ince filmlerin kristal yapılarını ve faz bileşimlerini belirlemek amacıyla, Cu-K α radyasyonu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) kullanan Bruker D8 Advance X-ışını toz difraktometresi ile XRD ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 20°–60° 2 θ

tarama aralığında yapılmış ve katkılama etkileri katkısız ve %1 In katkılı ZnO filmlerle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. İnce filmlerin yüzey morfolojisi ve tane yapısını incelemek için Zeiss Ultraplus model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılmıştır. Optik özelliklerin belirlenmesi amacıyla UV-görünür bölge geçirgenlik ölçümleri, 300–1000 nm dalga boyu aralığında ve ± 1 nm çözünürlüğe sahip SOIF UV-5100H spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, filmlerin kusur seviyeleri ve optik geçiş mekanizmalarını incelemek amacıyla fotoluminesans (PL) ölçümleri Shimadzu RF-6000 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Üretilen fotosensör cihazların elektriksel özellikleri, Keithley 4200 yarıiletken parametre analizör sistemi kullanılarak incelenmiştir. Akım-gerilim (I-V) ve akım-zaman (I-t) ölçümleri hem karanlık ortamda hem de 365 nm dalga boyunda ve 250 mW/cm^2 ışık şiddetine sahip lazer aydınlatması altında gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Üretilen İnce Filmlerin Kristal Özellikleri

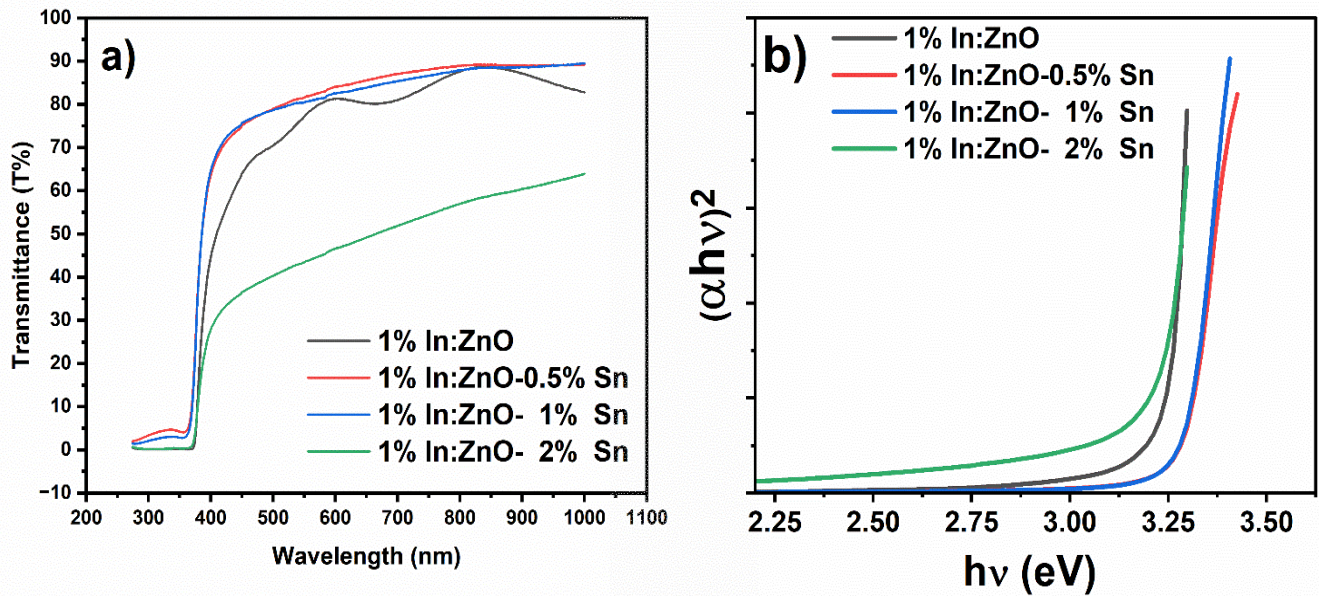


Şekil 4. 1. Üretilen ince filmlerin XRD spektrumları

Şekil 4.1. spreyle kaplama tekniğiyle cam alt taşlar üzerine kaplanmış, katkısız ve Sn katkılı %1 In-ZnO ince filmlerin X-ışını kırınım (XRD) desenlerini göstermektedir. Tüm kırınım pikleri, ZnO'nun altıgen wurtzit kristal yapısını göstermektedir. Bu durum Sn veya In elementlerin ZnO içinde ikincil bir faza sebep olmadan kristal içine yerleştiğini göstermektedir. Kristal kırınım pikleri yaklaşık $31,8^\circ$, $34,4^\circ$, $36,3^\circ$ ve $47,5^\circ$ gözlenmiş olup bu pikler (100), (002), (101) ve (102) kristalografik düzlemlerine karşılık gelmektedir. Sn'nin başarıyla In-ZnO matrisine dâhil edildiğini gösteren diğer bir parametre, kırınım piklerinin 2θ pozisyonlarında önemli bir değişikliğinin olmamasıdır. Artan Sn içeriğiyle XRD piklerinin göreceli yoğunluklarındaki değişim, esas olarak yeni fazların oluşumundan ziyade ZnO kristalinin tercihli yönelimindeki değişikliklere atfedilir. Sn^{4+} iyonlarının In-ZnO kafesine dahil edilmesi, püskürtme biriktirme sırasında farklı kristalografik düzlemlerin yüzey enerjisini ve büyüme kinetiğini değiştirir

(Devanarayanan vd., 2025). Sonuç olarak, özellikle (002) yönü olmak üzere, enerjik olarak elverişli düzlemler boyunca büyüme teşvik edilirken, (100) ve (101) gibi diğer düzlemlerin katkısının ise bastırıldığı gözlemlendi. In:ZnO'nun kristal yapısının korunması ve kristallik ile kusur durumlarının Sn katkısına bağlı olarak değişmesi, üretilen cihazların fotokondüktif performansını belirlemede önemli bir parametredir. Üretilen ince filmlerin kristalit boyutlarının da Sn katkısı ile düşme eğilimine sahip olduğu gözlemlendi. Üretilen filmlerin kristalit boyutları Tablo 4.1.' de verilmiştir.

4.2. Üretilen İnce Filmlerin Optik Özellikleri

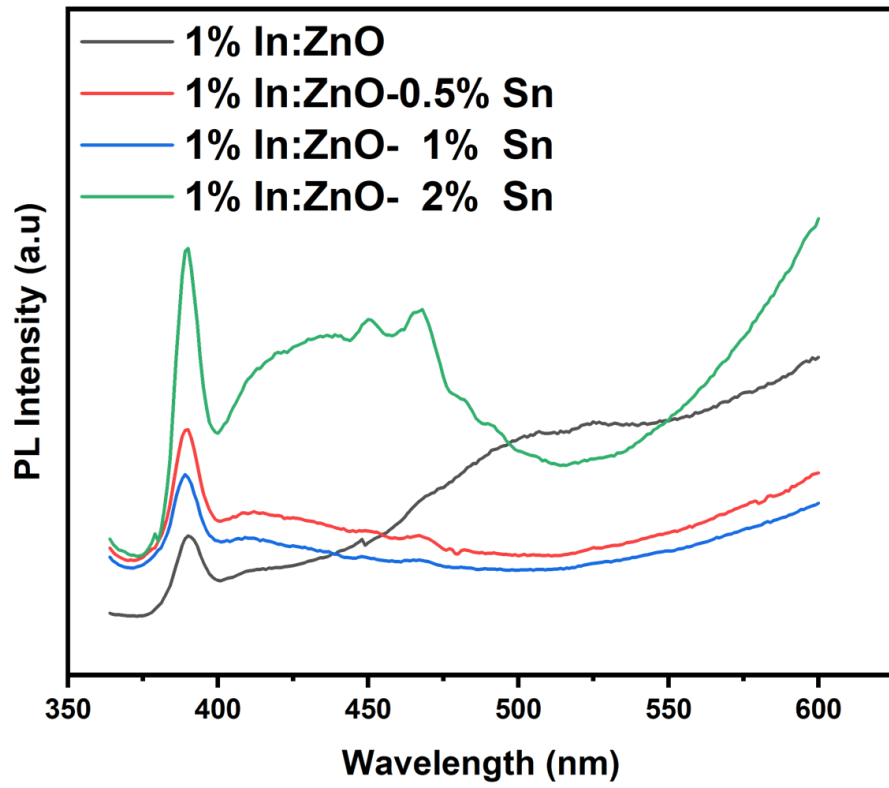


Şekil 4. 2. Üretilen ince filmlerin a) Geçirgenlik spektrumları ve b) Optik Bant aralığı Tauc grafiği

Şekil 4.2. a) In:ZnO-Sn ince filmlerinin 270-1000 nm dalga boyu aralığında optik geçirgenlik spektrumlarını göstermektedir. Tüm filmler, ~380-400 nm civarında keskin bir soğurma kenarı sergilemektedir. Bu durum iyi optik kaliteyi göstermektedir. %1 In:ZnO, %0,5 Sn katkılı ve %1 Sn katkılı numuneler görünür bölgede yüksek geçirgenlik (>%80) gösterdi. Bununla birlikte orta düzeyde Sn katkısının (0,5 % ve 1 %) In:ZnO ince filmlerinin optik şeffaflığını önemli ölçüde bozmadığını gösterdi. Buna karşılık, %2 Sn katkılı In:ZnO filmi, tüm görünür ve yakın kızılötesi bölgede geçirgenlikte belirgin bir azalma sergilemektedir. Genel olarak, sonuçlar düşük Sn katkılama seviyelerinin (\leq %1),

In:ZnO'nun kusur yapısını değiştirirken yüksek şeffaflığı koruduğu daha yüksek konsantrasyonda Sn katkısının ise optik performansı düşürdüğünü gösterdi. şekil 4.2. b) retilen ince filmlerin optik bant aralığını bulmak için kullanılan Tauc grafiğini göstermektedir. Üretilen ince filmlerin optik bant aralığı değerleri hesaplanarak Tablo 4.1 de verilmiştir.

4.3. Üretilen İnce Filmlerin Fotolüminesans zellikleri

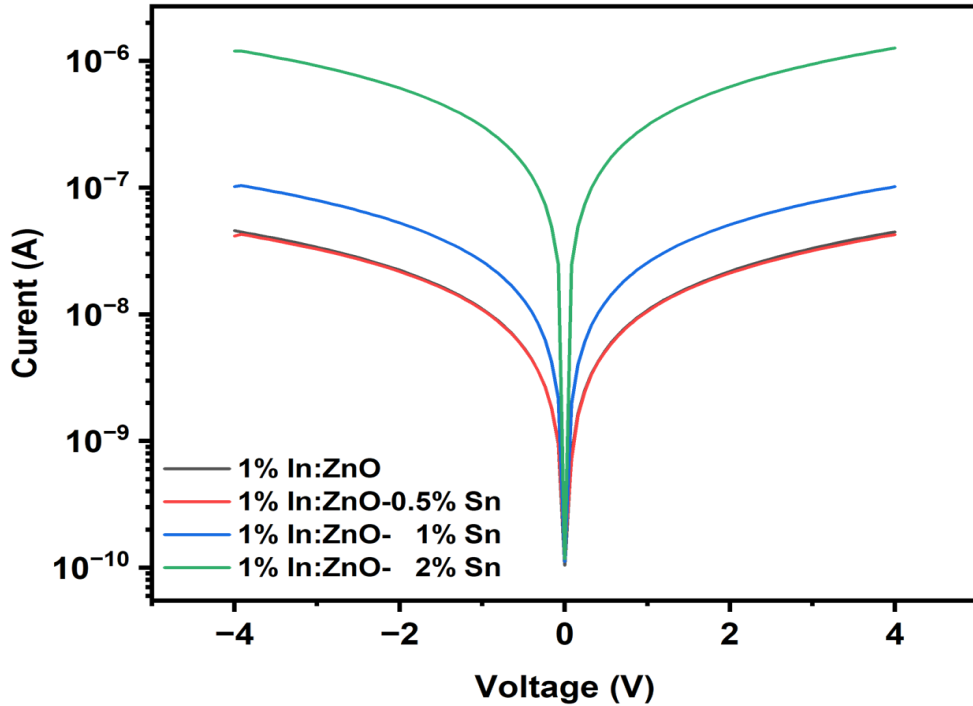


şekil 4. 3. Üretilen ince filmlerin Fotolüminesans Spektrumları

şekil 4.3. farklı Sn katkısı ile üretilen %1 In: ZnO filmlerin fotolüminesans (PL) lmlerini göstermektedir. Fotolüminesans lmleri üretilen ince filmlerin optik kusur durumlarını ve rekombinasyon mekanizmalarını incelemek için kullanılan etkin bir karakterizasyon tekniğidir. Hazırlanan tüm filmler ZnO'nun bant kenarına yakın (NBE) emisyonuna karşılık gelen ve serbest eksitonik rekombinasyona atfedilen 380–400 nm bölgesinde bir emisyon bant piki sergilemektedir. Artan Sn katkısı ile UV emisyon pikinin şiddetinde belirgin bir değişiklik gözlendi. En yüksek NBE emisyon yoğunluğu

piki %1 In: ZnO-2%Sn filminden elde edildi. Bu durum filmin kristal kalitesinde iyileşmeye ve radyasyon yaymayan rekombinasyon merkezlerinde azalmaya atfedilebilir. Yine UV emisyonuna ek olarak, tüm filmlerde 400-600 nm aralığında uzanan geniş bir emisyon bandı gözlemlendi. Bu bölgedeki emisyon bandı genellikle oksijen boşlukları (VO), çinko arayer atomları (Zni) ve diğer kusur merkezleri gibi içsel kusurlardan kaynaklanan derin seviye emisyonlarına (DLE) atfedilir. Bu görünür bölgede en yüksek emisyon yine %1 In: ZnO-2%Sn filminden elde edildi. Bu durum aşırı Sn katkısı eklenmesi ile ek kusur durumlarının oluşumuna atfedilebilir. Genel olarak sonuçlar, Sn katkısının %1 In:ZnO ince filmlerin optik özelliklerinin şekillendirilmesinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Bu durum optoelektronik ve fotodedektör uygulamaları için katkı maddesinin optimizasyonunun önemini göstermektedir.

4.4. Üretilen İnce Filmlerin Elektriksel ve Optoelektriksel Özellikleri



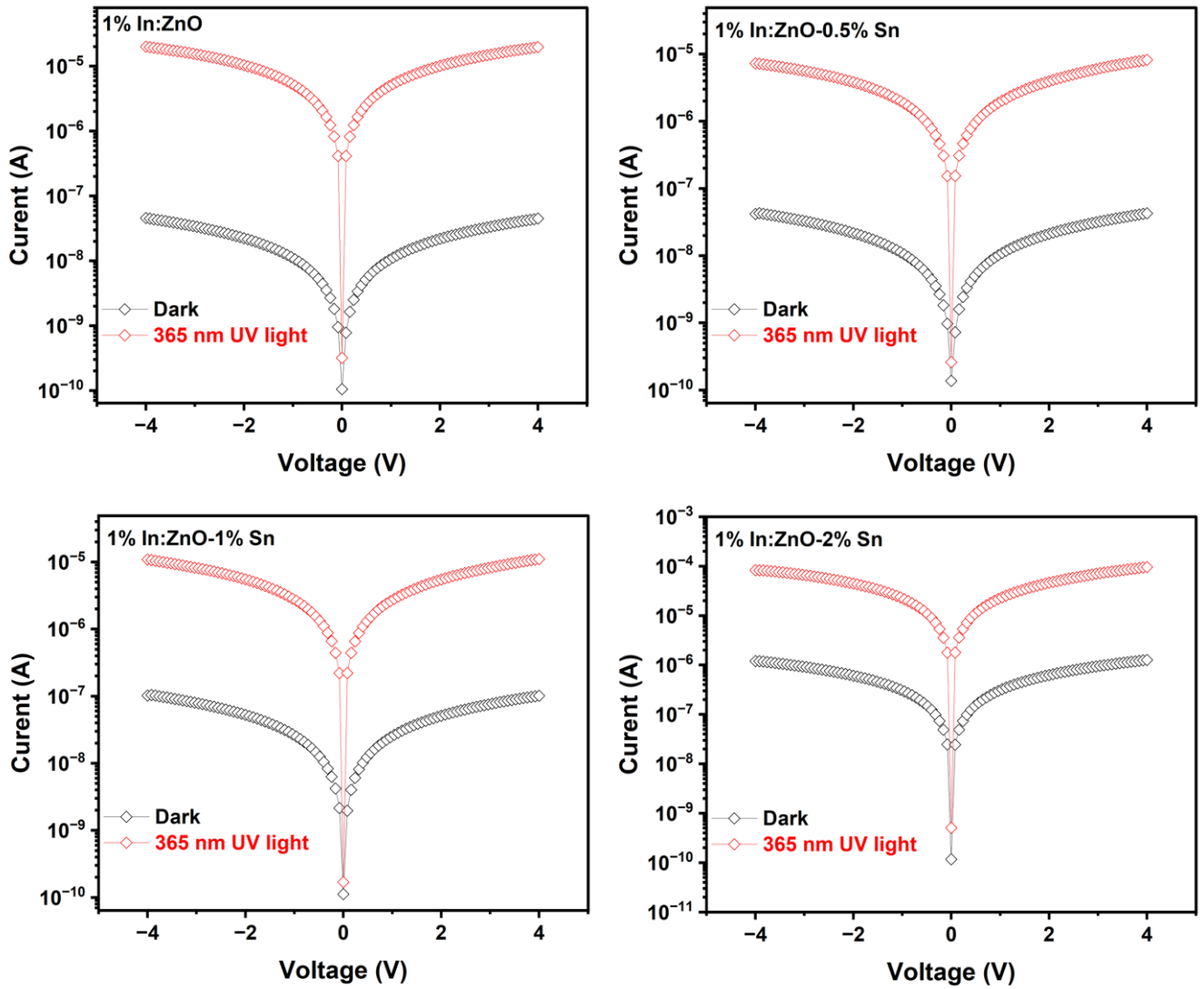
Şekil 4. 4. Üretilen ince filmlerin üst ikili kontak şeklinde alınan I-V ölçümleri

Şekil 4.4. 'te gösterildiği gibi, %1 In: ZnO-x%Sn ince filmlerinin akım-gerilim (I-V) karakteristikleri logaritmik ve simetrik bir davranış sergilemektedir. Bu gözlem, ince filmler ve Ag metal elektrotlar arasında omik kontakların oluştuğunu göstermektedir.

Şekilden, Sn katkısının I–V karakteristiklerini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. İnce filmlerin I–V eğrisinden elde edilen yüzey direnci hesaplanmış ve Tablo 4.1.'de sunulmuştur. %0,5 Sn katkısında %1 In: ZnO ince filminin direnci hafif oranda artarken, daha fazla Sn katkısında yüzey direnci düşmeye başladığı gözlemlendi. Bu durum düşük katkılamada saçılmaların baskın olduğu ve daha yüksek katkı oranlarında, donör etkisinin ($\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$) baskın olmasına atfedilebilir. Bu ilave elektronlar hareketli hale gelir ve böylece elektriksel iletme katkıda bulunur. Yük taşıyıcılarındaki bu artış, filmin iletkenliğini de artırmaktadır.

Tablo 4. 1. Üretilen İnce Filmlerin Optik Bant Aralığı, Kristalit Boyutu ve Yüzey Direnç Parametreleri

	E_g (eV)	D (nm)	Rs(Ω.□⁻¹) (Yüzey Direnci)
1%In ZnO	3.28	29	8.82×10^7
0.5%Sn_1%In_ZnO	3.27	26	9.40×10^7
1%Sn_1%In_ZnO	3.28	28	3.94×10^7
2%Sn_1%In_ZnO	3.25	25	3.14×10^6



Şekil 4. 5. Karanlıkta ve 365 nm ışık altında %1 In:ZnO-(x%)Sn ince filmlerinin I-V karakteristiği

Üretilen ince filmlerin fotokondüktif özelliklerini incelemek amacıyla fotodedektörlerin akım-gerilim (I-V) karakteristikleri karanlıkta ve 365 nm UV ışık altında incelenmiştir. Filmlerin I-V karakteristikleri -4 ila +4 V aralığında ölçülmüştür. Şekil 6'da, cam alttaş üzerine spray kaplama yöntemiyle üretilen farklı Sn katkı oranlarına sahip %1 In katkılı ZnO ince filmlerin, I-V karakteristikleri gösterilmektedir. Tüm filmlerde, UV ışık altında ölçülen akım değerlerinin karanlık akıma oranla belirgin bir şekilde arttığı gözlemlendi. 365 nm UV aydınlatması altında akımdaki artış, In:ZnO bazlı filmlerdeki fotokondüktif etkiye bağlanabilir. Optik bant aralığından daha yüksek enerjiye sahip UV fotonları, yapıda ilave elektron-delik çiftleri oluşturur. Bu ilave elektronlar, ince filmlerde ışık altında daha yüksek akımın oluşmasını sağlar. Sonuç

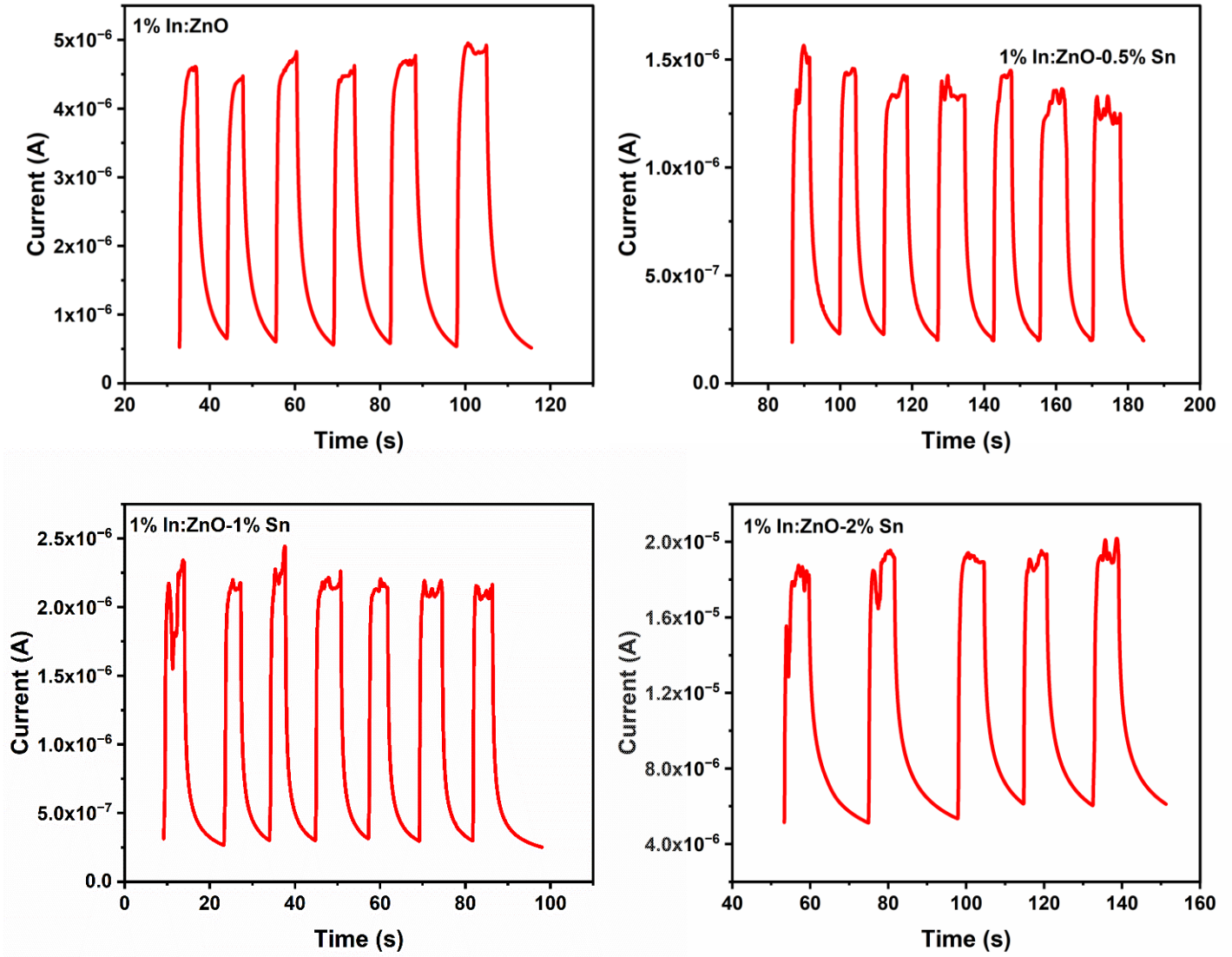
olarak, taşıyıcı konsantrasyonu önemli ölçüde artar ve karanlık koşullara kıyasla akımda artışa yol açar. Üretilen fotodedektörlerin temel optoelektriksel parametreleri 250 mW/cm² 365 nm ışık şiddeti altında -4 V'deki akım değerleri kullanılarak hesaplanmış olup Tablo 4.2. de verilmiştir.

Tablo 4. 2. Üretilen fotodedektörlerin temel optoelektronik performans parametreleri

	R (A/W)	EQE(%)	D (Jones)	S (I_{ph}/I_{dark})	Trise (s)	Tfall(s)
1%In_ZnO	0.008	2.72	6.64×10 ¹⁰	4.40×10 ²	0.65	3.91
0.5%Sn_1%In_ZnO	0.003	0.98	2.50×10 ¹⁰	1.74×10 ²	1.14	2.83
1%Sn_1%In_ZnO	0.004	1.46	2.38×10 ¹⁰	1.06×10 ²	0.35	2.2
2%Sn_1%In_ZnO	0.033	11.10	5.28×10 ¹⁰	6.83×10 ¹	0.5	5.46

365 nm UV aydınlatma altında akım-gerilim karakteristiklerinden elde edilen optoelektronik parametreler, Sn katkılı %1In:ZnO ince filmlerin foto tepki mekanizmasına kapsamlı bir bakış açısı sağlamaktadır. Tablo 4.2.'de özetlendiği gibi, duyarlılık (R), dış kuantum verimliliği (EQE), algılama yeteneği (D) ve fotosensitivite (S), Sn katkı konsantrasyonuna güçlü bir bağımlılık göstermektedir. Katkısız %1In:ZnO film, UV kaynaklı elektron-delik çifti oluşumu ve yüzey oksijen desorpsiyonundan kaynaklanan içsel fotokondüktif davranışa atfedilebilen, 0,008 A/W'lik orta düzeyde bir fototepki ve %2,72'lik bir EQE göstermektedir. %0,5 Sn ilave edildiğinde, hem R hem de EQE önemli ölçüde azalmaktadır. Bu azalma, esas olarak, artan donör konsantrasyonuna rağmen fotoüretim yoluyla oluşan taşıyıcıların etkili bir şekilde toplanmasını engelleyen ek kusur durumlarının ve taşıyıcı yakalama merkezlerinin oluşumuyla ilişkilendirilebilir. %1 Sn katkılmasında, duyarlılıkta ve EQE'de kısmi bir iyileşme gözlemlenmiştir; bu da donör kaynaklı taşıyıcı üretimi ile kusur kaynaklı rekombinasyon arasında bir denge olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, optoelektronik performanstaki en belirgin iyileşme, duyarlılığın keskin bir şekilde 0,0327 A/W'ye yükseldiği ve kuantum verimliliğinin (EQE) %11,10'a ulaştığı %2 Sn katkılmasında elde edilmiştir. Bu önemli iyileşme, bu konsantrasyonda Sn'nin ağırlıklı olarak etkili bir donör olarak davrandığını, serbest elektron yoğunluğunu önemli ölçüde artırdığını ve UV aydınlatması altında taşıyıcı taşınımını iyileştirdiğini göstermektedir. Buna karşılık, fotosensitivite ($S = I_{ph} / I_{dark}$) artan Sn içeriğiyle azalmaktadır. Katkısız film, son derece düşük karanlık akımı nedeniyle en yüksek hassasiyeti gösterirken, %2 Sn katkılı film, üstün duyarlılığına

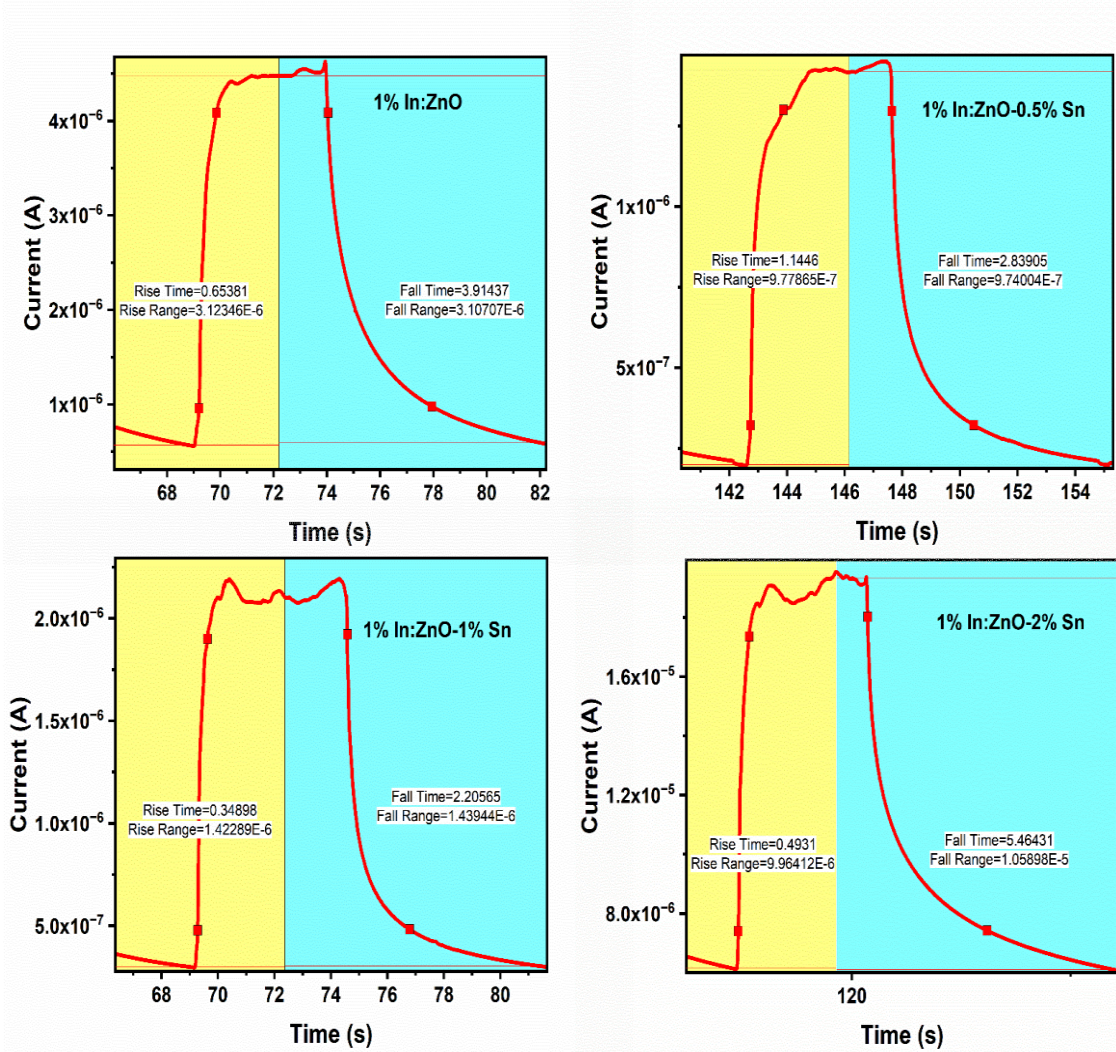
rağmen daha düşük bir S değeri göstermektedir. Bu davranış, Sn donörleri tarafından sağlanan daha yüksek elektron konsantrasyonunun neden olduğu karanlık akımdaki artışla açıklanabilir. Genel olarak, bu sonuçlar, Sn katkısının In katkılı ZnO ince filmlerin optoelektronik özelliklerini ayarlama da kritik bir rol oynadığını göstermektedir. Optimal bir Sn konsantrasyonu, R ve EQE gibi temel parametreleri önemli ölçüde iyileştirebilir.



Şekil 4. 6. Üretilen ince filmlerin +1V'ta geçici fototepki karakteristikleri

Şekil 4.6. , UV ışığı altında farklı Sn katkılama oranlarına sahip %1 In:ZnO ince filmlerin açma-kapama anahtarlama davranışını göstermektedir. Ölçümler, +1 V ta ve UV ışığın açılıp kapanması ile elde edilmiştir. Tüm örnekler, iyi fotohassasiyetleri ve tersinir foto tepkilerini doğrulayan net, kararlı ve tekrarlanabilir anahtarlama döngüleri sergilemektedir. UV ışığı açıldığında, elektron-delik çiftlerinin oluşumu nedeniyle

fotoakım keskin bir şekilde artar. Işık kapatıldıktan sonra, taşıyıcı rekombinasyonu ve tuzaklama etkileri sonucu akım azalır ve karanlık akım seviyesine yaklaşır. Fotoakım büyüklüğü Sn katkılmasıyla değişmektedir. Katkısız %1 In:ZnO filme kıyasla, Sn katkılı örnekler gelişmiş foto tepki göstermekte olup, bu da Sn ilavesinin yük taşıyıcı oluşumunu ve taşınmasını iyileştirdiğini göstermektedir. En yüksek fotoakım %2 Sn katkılı örnekte gözlemlenmiştir. Bu durum daha yüksek Sn içeriğinin filmlerin fotokondüktif performansını etkili bir şekilde artırdığını göstermektedir.



Şekil 4. 7. Üretilen ince filmlerin fotodedektörlerin yükselme ve düşme süreleri

Şekil 4.7. , numunelerin açma-kapama anahtarlama eğrilerinden elde edilen yükselme ve düşme süresi özelliklerini göstermektedir. Yükselme süresi (Trise), UV ışığı açıldığında fotoakımın maksimum değerinin %10'undan %90'ına yükselmesi için gereken

süre olarak tanımlanır. Bu parametre, cihazın ışıklandırmaya ne kadar hızlı tepki verdiğini gösterir. Düşme süresi (T_{fall}), UV ışığı kapatıldıktan sonra fotoakımın maksimum değerinin %90'ından %10'una düşmesi için gereken süre olarak tanımlanır. Bu parametre, taşıyıcı rekombinasyon sürecini ve malzemedeki tuzak durumlarının varlığını yansıtır. Ölçülen Trise ve T_{fall} değerleri, Sn katkı konsantrasyonuna açıkça bağlıdır. Katkısız %1 In:ZnO filmi, 0,65 s'lik bir yükselme süresi ve 3,91 s'lik bir düşme süresi sergiler. %0,5 Sn katkısıyla, yükselme süresi 1,14 s'ye yükselirken, düşme süresi 2,83 s'ye düşer. %1 Sn katkılı numune, 0,35 s'lik en hızlı yükselme süresini ve 2,2 s'lik nispeten kısa bir düşme süresini göstererek, daha verimli taşıyıcı üretimi ve daha hızlı foto tepkiyi işaret eder. Buna karşılık, %2 Sn katkılı film, 0,5 s'lik orta düzeyde bir yükselme süresi ancak 5,46 s'lik en uzun düşme süresi sergilemektedir; bu durum, artan tuzak yoğunluğuna ve daha yavaş taşıyıcı rekombinasyonuna bağlanabilir. Genel olarak, bu sonuçlar, Sn katkısının kusur durumlarını ve tuzaklama mekanizmalarını değiştirerek yük taşıyıcı dinamiklerini önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. Tüm örnekler arasında, %1 In:ZnO-%1 Sn filmi en dengeli ve hızlı foto tepkiyi sergileyerek UV fotodedektör uygulamaları için umut vadeden bir aday haline getirmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tezde, spreyl kaplama tekniği kullanılarak cam alt tabakalara Sn katkı In:ZnO ince filmler başarıyla üretildi ve UV fotodedektörlerindeki potansiyel uygulamaları sistematik olarak incelendi. Sn'nin malzeme özellikleri ve cihaz performansı üzerindeki rolünü açıklığa kavuşturmak için yapısal, optik, elektriksel ve optoelektronik karakterizasyonlar gerçekleştirildi. X-ışını kırınım analizi, biriktirilen tüm filmlerin herhangi bir ikincil faz oluşumu olmaksızın ZnO'nun altıgen wurtzit yapısını koruduğunu doğruladı. Bu, hem In hem de Sn iyonlarının ZnO kafesine etkili bir şekilde dahil edildiğini göstermektedir. Önemli tepe kaymalarının olmaması, Sn ikamesinin kristal kafesini ciddi şekilde bozmadığını, tepe yoğunluklarındaki varyasyonlar ise tercih edilen yönelim ve büyüme dinamiklerindeki değişiklikleri göstermektedir. Artan Sn içeriğiyle kristalit boyutundaki gözlemlenen azalma, katkı maddesinin eklenmesiyle oluşan kafes gerilimi ve tane büyümesinin durmasına bağlanabilir.

Optik karakterizasyon, tüm filmlerin 380-400 nm civarında keskin bir soğurma kenarı sergilediğini ve UV tespiti için uygunluğunu doğruladığını göstermiştir. Düşük ve orta Sn konsantrasyonlu (%0,5 ve %1) filmler, görünür bölgede yüksek şeffaflığı koruyarak, bu seviyelerde Sn katkısının optik kaliteyi önemli ölçüde bozmadığını göstermiştir. Bununla birlikte, %2 Sn katkı filmde, artan kusur yoğunluğuna ve serbest taşıyıcı soğurmasına bağlanabilecek belirgin bir geçirgenlik azalması gözlemlenmiştir. Artan Sn konsantrasyonuyla optik bant aralığındaki hafif azalma, kusur kaynaklı bant kuyruklarının oluşması ve elektronik yapıdaki değişikliklerle ilişkilidir. Fotoluminesans ölçümleri, kusurla ilgili rekombinasyon mekanizmalarını anlamada önemli bir karakterizasyon metodudur. Tüm filmler, UV bölgesinde bant kenarına yakın emisyon sergileyerek iyi kristal kalitesini doğrulamaktadır. Daha yüksek Sn konsantrasyonlarında daha güçlü UV emisyonu, daha az radyasyonsuz rekombinasyon sürecini ve daha verimli eksitonik rekombinasyonu düşündürmektedir. Aynı zamanda, görünür bölgedeki artan derin seviye emisyonu, özellikle daha yüksek Sn katkı seviyelerinde, oksijen boşlukları ve çinko arayerleri gibi ek içsel kusurların oluşumuna işaret etmektedir. Bu kusurlar, filmlerin yük yakalama ve rekombinasyon davranışını belirlemede kritik bir rol oynamaktadır. Elektriksel ölçümler, Sn katkısının In:ZnO ince filmlerinin yüzey direncini

önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Düşük Sn konsantrasyonunda dirençteki hafif artış, kusur durumları tarafından artan taşıyıcı saçılmasına bağlanmaktadır. Buna karşılık, daha yüksek Sn konsantrasyonları, Zn^{2+} bölgelerini ikame eden Sn^{4+} iyonlarının donör doğası nedeniyle yüzey direncinde belirgin bir azalmaya yol açmış ve bu da serbest elektron konsantrasyonunun artmasına neden olmuştur. Bu bulgular, Sn'nin In:ZnO matrisinde etkili bir n-tipi katkı maddesi olarak davrandığını doğrulamaktadır.

365 nm UV aydınlatması altında, üretilen tüm fotodedektörler, karşılık gelen karanlık akım değerlerinden önemli ölçüde daha yüksek fotoakım değerleriyle belirgin fotoiletken davranış sergiledi. UV ışığı altında akımdaki artış, elektron-delik çiftlerinin oluşumuna ve film yüzeyinden oksijen moleküllerinin desorpsiyonuna bağlanmaktadır. Bu durum yüzey taşıyıcı iletimini artırır. Duyarlılık, dış kuantum verimliliği, algılama yeteneği ve fotosensitivite gibi optoelektronik performans parametreleri, Sn konsantrasyonuna güçlü bir bağımlılık gösterdi. En yüksek duyarlılık ve dış kuantum verimliliği, %2 Sn katkılı In:ZnO fotodedektör için elde edildi. Bu durum UV aydınlatması altında artan taşıyıcı oluşumu ve iletimini göstermektedir. Bununla birlikte, bu iyileşmeye karanlık akımda bir artış eşlik etti ve bu da fotohassasiyetin azalmasına neden oldu. Zamana bağlı foto tepki ölçümleri, Sn katkısının taşıyıcı dinamiklerini önemli ölçüde etkilediğini ortaya koydu. %2 Sn katkılı film, artan tuzak destekli rekombinasyon nedeniyle nispeten yavaş bir düşüş süresi sergilerken, %1 Sn katkılı In:ZnO film en hızlı ve en dengeli yükseliş ve düşüş sürelerini göstermiştir. Bu davranış, taşıyıcı üretimi, tuzaklama ve rekombinasyon süreçleri arasında optimal bir dengeyi göstermektedir. Genel olarak, sonuçlar, Sn katkısının In katkılı ZnO ince filmlerin yapısal, optik ve optoelektronik özelliklerini ayarlamak için etkili bir yaklaşım olduğunu açıkça göstermektedir. Çalışma, farklı Sn konsantrasyonlarının farklı performans ölçütlerini desteklediğini ve amaçlanan uygulamaya bağlı olarak optimal bir katkı maddesi seviyesinin seçilmesi gerektiğini vurgulamaktadır.

5.2. Öneriler

Bu çalışmanın sonuçlarına dayanarak, gelecekteki araştırmalar için çeşitli öneriler sunulabilir. Birincisi, özellikle %1 ile %2 arasındaki aralıkta Sn konsantrasyonunun ince optimizasyonu, yüksek duyarlılık ve düşük karanlık akım arasında daha iyi bir denge sağlamaya yardımcı olabilir. Bu, genel fotodedektör performansını artırabilir.

İkincisi, kusurla ilgili tuzak durumlarını azaltmak ve fotosensitiviteyi ve tepki kararlılığını iyileştirmek için yüzey pasivasyon teknikleri veya oksijen plazma işlemi veya kontrollü atmosfer altında tavlama gibi biriktirme sonrası işlemler araştırılabilir. Bu yaklaşımlar, kusur yoğunluğunun nispeten yüksek olduğu daha yüksek Sn katkılı filmler için özellikle faydalı olabilir.

Ek olarak, temas direncini azaltmak için alternatif elektrot malzemeleri ve cihaz mimarileri araştırılabilir. Heteroyapı tasarımlarının veya tampon katmanların uygulanması, taşıyıcı ayrımını ve taşınmasını daha da iyileştirebilir.

Üretilen fotodedektörlerin pratik uygulanabilirliğini değerlendirmek için uzun vadeli kararlılık, tekrarlanabilirlik ve çevresel dayanıklılık testleri de önerilir. Son olarak, bu çalışmanın esnek alt tabakalara veya geniş alanlı biriktirme tekniklerine genişletilmesi, Sn katkılı In:ZnO ince filmlerin gerçek dünya UV algılama ve optoelektronik uygulamalarındaki potansiyelini artırabilir.

KAYNAKLAR

- Aaronson, C. H., Amekura, H. (雨倉宏), Sato, Y. (佐藤義孝), & Kishimoto, N. (岸本直樹). (2011). Vacuum fluorescent displays utilizing ZnO nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 109(2), 024506. <https://doi.org/10.1063/1.3536631>
- Allendorf, M. D. (2001). Research needs for coatings on glass. Summary of the US Department of Energy roadmapping workshop. *Thin Solid Films, 3rd International Conference on Coatings on Glass (ICCG)*, 392(2), 155-163. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01021-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01021-5)
- Anderson, A. B., & Nichols, J. A. (2002, Mayıs 1). *Relaxation in zinc oxide (10.lövin.10), (0001), and (000.lövin.1) surfaces and the adsorption of carbon monoxide* [Research-article]. American Chemical Society. (world). ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/ja00267a004>
- Andersson, K., Ketteler, G., Bluhm, H., Yamamoto, S., Ogasawara, H., Pettersson, L. G. M., Salmeron, M., & Nilsson, A. (2007). Bridging the Pressure Gap in Water and Hydroxyl Chemistry on Metal Surfaces: The Cu(110) Case. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(39), 14493-14499. <https://doi.org/10.1021/jp073681u>
- Arakaki, J., Reyes, R., Horn, M., & Estrada, W. (1995). Electrochromism in NiOx and WOx obtained by spray pyrolysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 37(1), 33-41. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(94\)00195-2](https://doi.org/10.1016/0927-0248(94)00195-2)
- Arunkumar, P., Kuanr, S. K., & Babu, K. S. (2015). Thin Film: Deposition, Growth Aspects, and Characterization. İçinde S. Babu Krishna Moorthy (Ed.), *Thin Film Structures in Energy Applications* (ss. 1-49). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-14774-1_1
- Attard, G., & Barnes, C. (1998). *Surfaces, Oxford chemistry primers*. Oxford University Press New York.
- Ayouchi, R., Martin, F., Ramos Barrado, J. R., Martos, M., Morales, J., & Sánchez, L. (2000). Use of amorphous tin-oxide films obtained by spray pyrolysis as electrodes in lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 87(1), 106-111. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00435-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00435-8)
- Bathe, S. R., & Patil, P. S. (2007). Electrochromic characteristics of fibrous reticulated WO₃ thin films prepared by pulsed spray pyrolysis technique. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(12), 1097-1101. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.03.005>
- Bathe, S. R., & Patil, P. S. (2008). Titanium doping effects in electrochromic pulsed spray pyrolysed WO₃ thin films. *Solid State Ionics*, 179(9), 314-323. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.02.052>
- Beard, M. C., Midgett, A. G., Hanna, M. C., Luther, J. M., Hughes, B. K., & Nozik, A. J. (2010). Comparing Multiple Exciton Generation in Quantum Dots To Impact

- Ionization in Bulk Semiconductors: Implications for Enhancement of Solar Energy Conversion. *Nano Letters*, 10(8), 3019-3027. <https://doi.org/10.1021/nl101490z>
- Beckel, D., Dubach, A., Studart, A. R., & Gauckler, L. J. (2006). Spray pyrolysis of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} thin film cathodes. *Journal of Electroceramics*, 16(3), 221-228. <https://doi.org/10.1007/s10832-006-6971-3>
- Bertus, L. M., & Duta, A. (2012). Synthesis of WO₃ thin films by surfactant mediated spray pyrolysis. *Ceramics International*, 38(4), 2873-2882. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.060>
- Bertus, L. M., Faure, C., Danine, A., Labrugere, C., Campet, G., Rougier, A., & Duta, A. (2013). Synthesis and characterization of WO₃ thin films by surfactant assisted spray pyrolysis for electrochromic applications. *Materials Chemistry and Physics*, 140(1), 49-59. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.02.047>
- Bian, J. M., Li, X. M., Chen, T. L., Gao, X. D., & Yu, W. D. (2004). Preparation of high quality MgO thin films by ultrasonic spray pyrolysis. *Applied Surface Science*, 228(1), 297-301. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.01.020>
- Bröcker, D., Gießel, T., & Widdra, W. (2004). Charge carrier dynamics at the SiO₂/Si(1 0 0) surface: A time-resolved photoemission study with combined laser and synchrotron radiation. *Chemical Physics, Ultrafast Science with X-rays and Electrons*, 299(2), 247-251. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2003.11.028>
- Buck, A. L. (1981). *New Equations for Computing Vapor Pressure and Enhancement Factor*. https://journals.ametsoc.org/view/journals/apme/20/12/1520-0450_1981_020_1527_nefcvp_2_0_co_2.xml
- Calnan, S., & Tiwari, A. N. (2010). High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells. *Thin Solid Films, Photovoltaics, solar energy materials and thin films - IMRC 2008, Cancun, Mexico*, 518(7), 1839-1849. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.09.044>
- Carey, G. H., Abdelhady, A. L., Ning, Z., Thon, S. M., Bakr, O. M., & Sargent, E. H. (2015). Colloidal Quantum Dot Solar Cells. *Chemical Reviews*, 115(23), 12732-12763. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00063>
- Chamberlin, R. R., & Skarman, J. S. (1966). Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 113(1), 86. <https://doi.org/10.1149/1.2423871>
- Chang, S. P., Wen, C. H., & Lin, H. H. (2015). Effect of surface modification by a self-assembled monolayer on the indium zinc oxide film-based ultraviolet photodetector. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 10(4), 1403-1410.
- Chatzikyriakou, D. (2016). *Influence of Porosity on the Electrochromic Properties of Tungsten Oxide Films* [Ph.D. thesis]. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2016PhDT.....410C>

- Chen, W., Li, Z., Cheng, W., Wu, T., Li, J., Li, Xinyu, Liu, L., Bai, H., Ding, S., Li, Xinmin, & Yu, X. (2021). Surface plasmon resonance biosensor for exosome detection based on reformative tyramine signal amplification activated by molecular aptamer beacon. *Journal of Nanobiotechnology*, 19(1), 450. <https://doi.org/10.1186/s12951-021-01210-x>
- Chiu, C. J., Chang, S. P., & Chang, S.-J. (2010). High-Performance a-IGZO Thin-Film Transistor Using Ta_2O_5 Gate Dielectric. *IEEE Electron Device Letters*, 31(11), 1245-1247.
- Chopra, K. L., Major, S., & Pandya, D. K. (1983). Transparent conductors—A status review. *Thin Solid Films*, 102(1), 1-46. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90256-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(83)90256-0)
- Collins, R. J., & Thomas, D. G. (1958). Photoconduction and Surface Effects with Zinc Oxide Crystals. *Physical Review*, 112(2), 388-395. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.112.388>
- Cox, P. A. (1987). The Electronic Structure and Chemistry of Solids. *The Electric Structure and Chemistry of Solids*. <https://doi.org/10.1093/hesc/9780198552048.001.0001>
- De, U., Sahu, K. R., & De, A. (2015). Ferroelectric Materials for High Temperature Piezoelectric Applications. *Solid State Phenomena*, 232, 235-278. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.232.235>
- Denayer, J., Aubry, P., Bister, G., Spronck, G., Colson, P., Vertruyen, B., Lardot, V., Cambier, F., Henrist, C., & Cloots, R. (2014). Improved coloration contrast and electrochromic efficiency of tungsten oxide films thanks to a surfactant-assisted ultrasonic spray pyrolysis process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 130, 623-628. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.07.038>
- Denayer, Jessica, Bister, G., Simonis, P., Colson, P., Maho, A., Aubry, P., Vertruyen, B., Henrist, C., Lardot, V., Cambier, F., & Cloots, R. (2014). Surfactant-assisted ultrasonic spray pyrolysis of nickel oxide and lithium-doped nickel oxide thin films, toward electrochromic applications. *Applied Surface Science*, 321, 61-69. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.128>
- Desai, J. D., Pathan, H. M., Min, S.-K., Jung, K.-D., & Joo, O.-S. (2006). Preparation and characterization of iron oxide thin films by spray pyrolysis using methanolic and ethanolic solutions. *Applied Surface Science*, 252(6), 2251-2258. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.04.002>
- Devanarayanan, V. K., Deepa, S., Jassi, J., & Salim, A. (2025). Spray-pyrolysed tin doped zinc oxide thin films-analysis based on microstructural, optical and morphological characterizations. *Results in Surfaces and Interfaces*, 20, 100624. <https://doi.org/10.1016/j.rsufi.2025.100624>
- Duta, M., Perniu, D., & Duta, A. (2014). Photocatalytic zinc oxide thin films obtained by surfactant assisted spray pyrolysis deposition. *Applied Surface Science, European*

- Materials Research Society Fall Meeting 2013, Symposium B: Stress, structure and stoichiometry effects on the properties of nanomaterials II*, 306, 80-88. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.132>
- Ellmer, K., & Bikowski, A. (2016). Intrinsic and extrinsic doping of ZnO and ZnO alloys. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(41), 413002. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/41/413002>
- Enesca, A., & Duta, A. (2008). Tailoring WO₃ thin layers using spray pyrolysis technique. *Physica Status Solidi c*, 5(11), 3499-3502. <https://doi.org/10.1002/pssc.200779410>
- Fan, J. C., Sreekanth, K. M., Xie, Z., Chang, S. L., & Rao, K. V. (2013). p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices. *Progress in Materials Science*, 58(6), 874-985. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.03.002>
- Feng, W.-W., Cho, S., Wang, M.-S., & Dung, D. D. (2016). Co-contribution of hydrogen impurities and native defects might be the answer for the *n*-type conductivity in ZnO. *Physics Letters A*, 380(3), 480-484. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2015.10.051>
- Fortunato, E., Ginley, D., Hosono, H., & Paine, D. C. (2007). Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics. *MRS Bulletin*, 32(3), 242-247. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.29>
- Furusaki, A., Konno, H., & Furuichi, R. (1995). Perovskite-type lanthanum chromium-based oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Materials Science*, 30(11), 2829-2834. <https://doi.org/10.1007/BF00349650>
- Ginley, D. S., & Cahen, D. (2011). *Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability*. Cambridge University Press.
- Goh, E. G., Xu, X., & McCormick, P. G. (2014). Effect of particle size on the UV absorbance of zinc oxide nanoparticles. *Scripta Materialia*, 78-79, 49-52. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.01.033>
- Göpel, W. (1985). Chemisorption and charge transfer at ionic semiconductor surfaces: Implications in designing gas sensors. *Progress In Surface Science*, 20, 9-103. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(85\)90004-8](https://doi.org/10.1016/0079-6816(85)90004-8)
- Göpel, W. (1978). Reactions of oxygen with ZnO–10I0- surfaces. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 15(4), 1298-1310. <https://doi.org/10.1116/1.569757>
- Göpel, W., Bauer, R. S., & Hansson, G. (1980). Ultraviolet photoemission studies of chemisorption and point defect formation on ZnO nonpolar surfaces. *Surface Science*, 99(1), 138-156. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(80\)90584-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(80)90584-1)
- Göpel, W., Brillson, L. J., & Brucker, C. F. (1980). Surface point defects and Schottky barrier formation on ZnO(10I0). *Journal of Vacuum Science and Technology*, 17(5), 894-898. <https://doi.org/10.1116/1.570612>

- Göpel, W., & Lampe, U. (1980). Influence of defects on the electronic structure of zinc oxide surfaces. *Physical Review B*, 22(12), 6447-6462. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.6447>
- Göpel, W., & Rucker, G. (1982). Localized and delocalized charge transfer during adsorption on semiconductors: Experiments and cluster calculations on the prototype surface ZnO(10 $\bar{1}$ 0). *Journal of Vacuum Science and Technology*, 21(2), 389-397. <https://doi.org/10.1116/1.571788>
- Guild, C., Biswas, S., Meng, Y., Jafari, T., Gaffney, A. M., & Suib, S. L. (2014). Perspectives of spray pyrolysis for facile synthesis of catalysts and thin films: An introduction and summary of recent directions. *Catalysis Today, Selected Topics in Heterogeneous Oxidation Catalysis: From Fundamentals to Applications*, 238, 87-94. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.056>
- Guo, Y., Chen, X., Liu, Y., Chen, Z., Guo, P., Luo, D., Zhang, M., & Liu, X. (2024). Inorganic–Organic Dual-Ligand-Regulated Photocatalysis of CdS@Zn_xCd_{1-x}S@ZnS Quantum Dots for Lignin Valorization. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16(10), 12624-12636. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c18957>
- Gupta, J., Shaik, H., & Kumar, K. N. (2021). A review on the prominence of porosity in tungsten oxide thin films for electrochromism. *Ionics*, 27(6), 2307-2334. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04035-8>
- Henrich, V. E., & Cox, P. A. (1994). *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press.
- Hillhouse, H. W., & Beard, M. C. (2011). Solar Cells from Colloidal Nanocrystals: Fundamentals, Materials, Devices and Economics. İçinde *Renewable Energy*. Routledge.
- Hofmann, D. M., Hofstaetter, A., Leiter, F., Zhou, H., Henecker, F., Meyer, B. K., Orlinskii, S. B., Schmidt, J., & Baranov, P. G. (2002). Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide. *Physical Review Letters*, 88(4), 045504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.045504>
- Holland, L. (1960). *Vacuum deposition of thin films*. Chapman et Hall.
- How Do Horror Films of the 2010s Represent the Feelings of Dysphoria and Other Aspects of Transgender Culture, Through the Metaphors of Possession and Transformation and Lead in Creating the New Monstrous Trans Reading? - ProQuest*. (t.y.). Geliş tarihi 05 Ocak 2026, gönderen <https://www.proquest.com/openview/2402d5556d416055a155e2e6361e4430/1?pq-origsite=gscholar&cbl=2026366&diss=y>
- Janotti, A., & Van de Walle, Chris G. (2009). Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12), 126501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>

- Kamal, H., Elmaghraby, E. K., Ali, S. A., & Abdel-Hady, K. (2005). The electrochromic behavior of nickel oxide films sprayed at different preparative conditions. *Thin Solid Films*, 483(1), 330-339. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.12.022>
- Kawazoe, H., Yasukawa, M., Hyodo, H., Kurita, M., Yanagi, H., & Hosono, H. (1997). P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂. *Nature*, 389(6654), 939-942. <https://doi.org/10.1038/40087>
- Kılıç, Ç., & Zunger, A. (2002). N-type doping of oxides by hydrogen. *Applied Physics Letters*, 81(1), 73-75. <https://doi.org/10.1063/1.1482783>
- Kim, G.-H., García de Arquer, F. P., Yoon, Y. J., Lan, X., Liu, M., Voznyy, O., Yang, Z., Fan, F., Ip, A. H., Kanjanaboos, P., Hoogland, S., Kim, J. Y., & Sargent, E. H. (2015). High-Efficiency Colloidal Quantum Dot Photovoltaics via Robust Self-Assembled Monolayers. *Nano Letters*, 15(11), 7691-7696. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03677>
- Kim, S. T., Lee, J. H., Yang, J. Y., Ryu, S. W., Hong, J. S., Hong, W. P., Kim, J. J., Kim, H. M., Yang, J. M., Park, S. H., & Moon, J. Y. (2007). *The Electronic and Optical Properties of IZO Thin Films Prepared by Pulsed DC Magnetron Sputtering*. 50(3), 662-665.
- King, P. D. C., & Veal, T. D. (2011). Conductivity in transparent oxide semiconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(33), 334214. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/33/334214>
- Klein, C. C., & Slonaker, S. W. (2010). Chart Turnover and Sales in the Recorded Music Industry: 1990–2005. *Review of Industrial Organization*, 36(4), 351-372. <https://doi.org/10.1007/s11151-010-9250-z>
- Klingshirn, C. F., Waag, A., Hoffmann, A., & Geurts, J. (2010). *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. Springer Science & Business Media.
- Koch, U., Fojtik, A., Weller, H., & Henglein, A. (1985). Photochemistry of semiconductor colloids. Preparation of extremely small ZnO particles, fluorescence phenomena and size quantization effects. *Chemical Physics Letters*, 122(5), 507-510. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)87255-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)87255-9)
- Lagowski, J., Sproles, E. S., Jr., & Gatos, H. C. (1977). Quantitative study of the charge transfer in chemisorption; oxygen chemisorption on ZnO. *Journal of Applied Physics*, 48(8), 3566-3575. <https://doi.org/10.1063/1.324156>
- Lakhotia, G., Umarji, G., Jagtap, S., Rane, S., Mulik, U., Amalnerkar, D., & Gosavi, S. W. (2010). An investigation on TiO₂–ZnO based thick film ‘solar blind’, photoconductor for ‘green’ electronics. *Materials Science and Engineering: B, Science and Technologies of Specialty Advanced Materials and Polymers for Aerospace and Defense and Applications : The Proceedings of SAMPADA-2008 Conference*, 168(1), 66-70. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.12.046>

- Lany, S., & Zunger, A. (2005). Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors. *Physical Review B*, 72(3), 035215. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.035215>
- Lany, S., & Zunger, A. (2007). Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides. *Physical Review Letters*, 98(4), 045501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.045501>
- Leiter, F. H., Alves, H. R., Hofstaetter, A., Hofmann, D. M., & Meyer, B. K. (2001). The Oxygen Vacancy as the Origin of a Green Emission in Undoped ZnO. *Physica Status Solidi (b)*, 226(1), R4-R5. [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(200107\)226:1%253CR4::AID-PSSB99994%253E3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200107)226:1%253CR4::AID-PSSB99994%253E3.0.CO;2-F)
- Lesourd, J.-B. (2001). Solar photovoltaic systems: The economics of a renewable energy resource. *Environmental Modelling & Software, Environmental Modelling and Socioeconomics*, 16(2), 147-156. [https://doi.org/10.1016/S1364-8152\(00\)00078-5](https://doi.org/10.1016/S1364-8152(00)00078-5)
- Li, C.-P., Lin, F., Richards, R. M., Engtrakul, C., Dillon, A. C., Tenent, R. C., & Wolden, C. A. (2012). Ultrasonic spray deposition of high performance WO₃ films using template-assisted sol-gel chemistry. *Electrochemistry Communications*, 25, 62-65. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.09.017>
- Li, C.-P., Lin, F., Richards, R. M., Engtrakul, C., Tenent, R. C., & Wolden, C. A. (2014). The influence of sol-gel processing on the electrochromic properties of mesoporous WO₃ films produced by ultrasonic spray deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 121, 163-170. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.11.002>
- Li, M., & Seebauer, E. G. (2016). Defect engineering in semiconducting oxides: Control of ZnO surface potential via temperature and oxygen pressure. *AIChE Journal*, 62(2), 500-507. <https://doi.org/10.1002/aic.15031>
- Lide, D. R. (2008). CRC Handbook of chemistry and physics 88th Edition. *The Chemical Rubber Company*.
- Liu, D., Lv, Y., Zhang, M., Liu, Y., Zhu, Yanyan, Zong, R., & Zhu, Yongfa. (2014). Defect-related photoluminescence and photocatalytic properties of porous ZnO nanosheets. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(37), 15377-15388. <https://doi.org/10.1039/C4TA02678K>
- Liu, M., & Kim, H. K. (2004). Ultraviolet detection with ultrathin ZnO epitaxial films treated with oxygen plasma. *Applied Physics Letters*, 84(2), 173-175. <https://doi.org/10.1063/1.1640468>
- Look, D. C. (2007). Quantitative analysis of surface donors in ZnO. *Surface Science*, 601(23), 5315-5319. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.09.030>
- Mandalapu, L. J., Yang, Z., Xiu, F. X., Zhao, D. T., & Liu, J. L. (2006). Homojunction photodiodes based on Sb-doped p-type ZnO for ultraviolet detection. *Applied Physics Letters*, 88(9), 092103. <https://doi.org/10.1063/1.2178470>

- Mang, A., Reimann, K., & Rübenacke, St. (1995). Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. *Solid State Communications*, 94(4), 251-254. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00054-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00054-2)
- Messing, G. L., Zhang, S.-C., & Jayanthi, G. V. (1993). Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(11), 2707-2726. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb04007.x>
- Minami, T. (2005). Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4), S35. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/004>
- Moezzi, A., McDonagh, A. M., & Cortie, M. B. (2012). Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 1-22. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>
- Monakhov, E. V., Kuznetsov, A. Y., & Svensson, B. G. (2009). Zinc oxide: Bulk growth, role of hydrogen and Schottky diodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(15), 153001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/15/153001>
- Mooney, J. B., & Radding, S. B. (1982). Spray Pyrolysis Processing. *Annual Review of Materials Research*, 12(Volume 12, 1982), 81-101. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.12.080182.000501>
- Morales, J., Sánchez, L., Martín, F., Ramos-Barrado, J. R., & Sánchez, M. (2005). Use of low-temperature nanostructured CuO thin films deposited by spray-pyrolysis in lithium cells. *Thin Solid Films*, 474(1), 133-140. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.071>
- Morkoç, H., & Özgür, Ü. (2008). *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. John Wiley & Sons.
- Muecke, U., Luechinger, N., Schlagenhaut, L., & Gauckler, L. (2009). Initial stages of deposition and film formation during spray pyrolysis—Nickel oxide, cerium gadolinium oxide and mixtures thereof. *Thin Solid Films*, 517, 1522-1529. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.08.115>
- Muecke, U. P., Messing, G. L., & Gauckler, L. J. (2009). The Leidenfrost effect during spray pyrolysis of nickel oxide-gadolinia doped ceria composite thin films. *Thin Solid Films*, 517(5), 1515-1521. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.08.158>
- Nakaruk, A., & Sorrell, C. C. (2010). Conceptual model for spray pyrolysis mechanism: Fabrication and annealing of titania thin films. *Journal of Coatings Technology and Research*, 7(5), 665-676. <https://doi.org/10.1007/s11998-010-9245-6>
- Nanto, H., Sokooshi, H., & Usuda, T. (1991). Smell sensor using zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering. *TRANSDUCERS '91: 1991 International Conference on Solid-State Sensors and Actuators. Digest of Technical Papers*, 596-599. <https://doi.org/10.1109/SENSOR.1991.148948>

- National Renewable Energy Laboratory. (2022). İçinde *Handbook of Algal Biofuels* (ss. 599-613). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823764-9.00006-6>
- Neagu, R., Perednis, D., Princivalle, A., & Djurado, E. (2005). Initial Stages in Zirconia Coatings Using ESD. *Chemistry of Materials*, 17(4), 902-910.
- Nozik, A. J., Beard, M. C., Luther, J. M., Law, M., Ellingson, R. J., & Johnson, J. C. (2010). Semiconductor Quantum Dots and Quantum Dot Arrays and Applications of Multiple Exciton Generation to Third-Generation Photovoltaic Solar Cells. *Chemical Reviews*, 110(11), 6873-6890. <https://doi.org/10.1021/cr900289f>
- Omar, M. A. (1999). *Elementary solid state physics: Principles and applications*. Pearson Education India. Papastergiadis, E., Argyropoulos, S., Rigakis, N., & Kiratzis, N. E. (2009). Fabrication of ceramic electrolytic films by the method of solution aerosol thermolysis (SAT) for solid oxide fuel cells (SOFC). *Ionics*, 15(5), 545-554. <https://doi.org/10.1007/s11581-009-0313-9>
- Paquin, C. E., & Williamson, V. M. (1984). Temperature Effects on the Rate of Ty Transposition. *Science*, 226(4670), 53-55. <https://doi.org/10.1126/science.226.4670.53>
- Park, H.-Y., Ryu, I., Kim, J., Jeong, S., Yim, S., & Jang, S.-Y. (2014). PbS Quantum Dot Solar Cells Integrated with Sol-Gel-Derived ZnO as an n-Type Charge-Selective Layer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(31), 17374-17382. <https://doi.org/10.1021/jp504156c>
- Patil, P. S., Patil, P. R., & Ennaoui, E. A. (2000). Characterization of ultrasonic spray pyrolyzed tungsten oxide thin films. *Thin Solid Films*, 370(1), 38-44. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)00745-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)00745-8)
- Pattantyus-Abraham, A. G., Kramer, I. J., Barkhouse, A. R., Wang, X., Konstantatos, G., Debnath, R., Levina, L., Raabe, I., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M., & Sargent, E. H. (2010). Depleted-Heterojunction Colloidal Quantum Dot Solar Cells. *ACS Nano*, 4(6), 3374-3380. <https://doi.org/10.1021/nn100335g>
- Paul, G. K., Bhaumik, A., Patra, A. S., & Bera, S. K. (2007). Enhanced photo-electric response of ZnO/polyaniline layer-by-layer self-assembled films. *Materials Chemistry and Physics*, 106(2), 360-363. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.06.013>
- Perednis, D., & Gauckler, L. J. (2005). Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14(2), 103-111. <https://doi.org/10.1007/s10832-005-0870-x>
- Perednis, D., Wilhelm, O., Pratsinis, S. E., & Gauckler, L. J. (2005). Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 474(1), 84-95. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.014>
- Piprek, J. (2007). *Nitride Semiconductor Devices: Principles and Simulation*. John Wiley & Sons.

- Rajan, R., & Pandit, A. B. (2001). Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomisation. *Ultrasonics*, 39(4), 235-255. [https://doi.org/10.1016/S0041-624X\(01\)00054-3](https://doi.org/10.1016/S0041-624X(01)00054-3)
- Regragui, M., Addou, M., Outzourhit, A., Bernéde, J. C., El Idrissi, E., Benseddik, E., & Kachouane, A. (2000). Preparation and characterization of pyrolytic spray deposited electrochromic tungsten trioxide films. *Thin Solid Films*, 358(1), 40-45. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00682-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00682-3)
- Rinaldi, S. M., Peerenboom, J. P., & Kelly, T. K. (2001). Identifying, understanding, and analyzing critical infrastructure interdependencies. *IEEE Control Systems Magazine*, 21(6), 11-25. <https://doi.org/10.1109/37.969131>
- Riviere, J. C., & Myhra, S. (Ed.). (2009). *Handbook of Surface and Interface Analysis: Methods for Problem-Solving, Second Edition* (2. bs). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420007800>
- Rodin, A., Trushin, M., Carvalho, A., & Castro Neto, A. H. (2020). Collective excitations in 2D materials. *Nature Reviews Physics*, 2(10), 524-537. <https://doi.org/10.1038/s42254-020-0214-4>
- Rupp, J. L. M., Infortuna, A., & Gauckler, L. J. (2006). Microstrain and self-limited grain growth in nanocrystalline ceria ceramics. *Acta Materialia*, 54(7), 1721-1730. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.032>
- Ryu, Y. R., Kim, W. J., & White, H. W. (2000). Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions. *Journal of Crystal Growth*, 219(4), 419-422. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00731-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00731-4)
- Saintgits College of Engineering, India, Jose, J., Ravindran, A., Saintgits College of Engineering, India, K Nair, K., & Saintgits College of Engineering, India. (2017). A REVIEW ON ZnO HETEROJUNCTION PHOTODETECTOR FOR UV APPLICATION. *ICTACT Journal on Microelectronics*, 2(4), 305-310. <https://doi.org/10.21917/ijme.2017.0053>
- Salmeron, M., & Schlögl, R. (2008). Ambient pressure photoelectron spectroscopy: A new tool for surface science and nanotechnology. *Surface Science Reports*, 63(4), 169-199. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.01.001>
- Schmidt, O., Kiesel, P., Walle, C. G. V. de, Johnson, N. M., Nause, J., & Döhler, G. H. (2005). Effects of an Electrically Conducting Layer at the Zinc Oxide Surface. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(10R), 7271. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.7271>
- Sekine, R., Adachi, H., & Morimoto, T. (1989). Calculation of the electronic state of the ZnO(10 $\bar{1}$ 0 surface by the DV-X α cluster model. *Surface Science*, 208(1), 177-188. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(89\)90043-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90043-5)
- Semiconductor Optoelectronic Devices. (1998). İçinde *Semiconductors and Semimetals* (C. 55, ss. 301-352). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0080-8784\(08\)60083-6](https://doi.org/10.1016/S0080-8784(08)60083-6)

- Shapira, Y., Cox, S. M., & Lichtman, D. (1976). Abstract: Photodesorption of CO₂ from ZnO. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 13(1), 334. <https://doi.org/10.1116/1.568842>
- Shinde, V. R., Mahadik, S. B., Gujar, T. P., & Lokhande, C. D. (2006). Supercapacitive cobalt oxide (Co₃O₄) thin films by spray pyrolysis. *Applied Surface Science*, 252(20), 7487-7492. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.09.004>
- Smijs, T. G., & Pavel, S. (2011). Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: Focus on their safety and effectiveness. *Nanotechnology, Science and Applications*, 4, 95-112. <https://doi.org/10.2147/NSA.S19419>
- Spencer, B. F., Graham, D. M., Hardman, S. J. O., Seddon, E. A., Cliffe, M. J., Syres, K. L., Thomas, A. G., Stubbs, S. K., Sirotti, F., Silly, M. G., Kirkham, P. F., Kumarasinghe, A. R., Hirst, G. J., Moss, A. J., Hill, S. F., Shaw, D. A., Chattopadhyay, S., & Flavell, W. R. (2013). Time-resolved surface photovoltage measurements at n-type photovoltaic surfaces: Si(111) and ZnO(10 $\bar{1}$ 0). *Physical Review B*, 88(19), 195301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.195301>
- Spencer, B. F., Leontiadou, M. A., Clark, P. C. J., Williamson, A. I., Silly, M. G., Sirotti, F., Fairclough, S. M., Tsang, S. C. E., Neo, D. C. J., Assender, H. E., Watt, A. A. R., & Flavell, W. R. (2016). Charge dynamics at heterojunctions for PbS/ZnO colloidal quantum dot solar cells probed with time-resolved surface photovoltage spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 108(9), 091603. <https://doi.org/10.1063/1.4943077>
- Stojanoska, I., Okorn, M., Kmet, B., Uršič, H., Gradišnik, V., Čakara, D., Kovač, J., & Kuscer, D. (2023). Indium-zinc-oxide thin films produced by low-cost chemical solution deposition: Tuning the microstructure, optical and electrical properties with the processing conditions. *Heliyon*, 9(9). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e19744>
- Suja, M., Bashar, S. B., Morshed, M. M., & Liu, J. (2015). Realization of Cu-Doped p-Type ZnO Thin Films by Molecular Beam Epitaxy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(16), 8894-8899. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01564>
- Takatsuji, H., Tsuji, S., Kuroda, K., & Saka, H. (1999). Novel Transparent Conductive Indium Zinc Oxide Thin Films with Unique Properties. *Materials Transactions, JIM*, 40(9), 899-902. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.40.899>
- Taylor, M. P. (2005). *Indium zinc oxide thin films: A novel family of transparent conducting oxides*. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9373983>
- Tomar, M. S., & Garcia, F. J. (1981). Spray pyrolysis in solar cells and gas sensors. *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 4(3), 221-248. [https://doi.org/10.1016/0146-3535\(81\)90004-6](https://doi.org/10.1016/0146-3535(81)90004-6)
- Tsukazaki, A., Ohtomo, A., Onuma, T., Ohtani, M., Makino, T., Sumiya, M., Ohtani, K., Chichibu, S. F., Fuke, S., Segawa, Y., Ohno, H., Koinuma, H., & Kawasaki, M. (2005). Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-

- emitting diode based on ZnO. *Nature Materials*, 4(1), 42-46. <https://doi.org/10.1038/nmat1284>
- Vittal, R., & Ho, K.-C. (2017). Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 920-935. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.273>
- Wang, W.-N., Purwanto, A., Lenggoro, I. W., Okuyama, K., Chang, H., & Jang, H. D. (2008). Investigation on the Correlations between Droplet and Particle Size Distribution in Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(5), 1650-1659. <https://doi.org/10.1021/ie070821d>
- Widdra, W., Bröcker, D., Giebel, T., Hertel, I. V., Krüger, W., Liero, A., Noack, F., Petrov, V., Pop, D., Schmidt, P. M., Weber, R., Will, I., & Winter, B. (2003). Time-resolved core level photoemission: Surface photovoltage dynamics of the SiO₂/Si(1 0 0) interface. *Surface Science*, 543(1), 87-94. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2003.07.005>
- Williamson, T. (2003). II—Timothy Williamson: Understanding and Inference. *Aristotelian Society Supplementary Volume*, 77(1), 249-293. <https://doi.org/10.1111/1467-8349.00111>
- Willis, S. M., Cheng, C., Assender, H. E., & Watt, A. A. R. (2012). The Transitional Heterojunction Behavior of PbS/ZnO Colloidal Quantum Dot Solar Cells. *Nano Letters*, 12(3), 1522-1526. <https://doi.org/10.1021/nl204323j>
- Yamamoto, S., Kendelewicz, T., Newberg, J. T., Ketteler, G., Starr, D. E., Mysak, E. R., Andersson, K. J., Ogasawara, H., Bluhm, H., Salmeron, M., Brown, G. E. Jr., & Nilsson, A. (2010). Water Adsorption on α -Fe₂O₃(0001) at near Ambient Conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(5), 2256-2266. <https://doi.org/10.1021/jp909876t>
- Yamamoto, T., Shiosaki, T., & Kawabata, A. (1980). Characterization of ZnO piezoelectric films prepared by rf planar- magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 51(6), 3113-3120. <https://doi.org/10.1063/1.328100>
- Zhang, Z., & Yates, J. T. Jr. (2012). Band Bending in Semiconductors: Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces. *Chemical Reviews*, 112(10), 5520-5551. <https://doi.org/10.1021/cr3000626>
- Zheng, X. G., Li, Q. Sh., Hu, W., Chen, D., Zhang, N., Shi, M. J., Wang, J. J., & Zhang, L. Ch. (2007). Photoconductive properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Journal of Luminescence, Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter*, 122-123, 198-201. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.090>
- Zwicker, G., & Jacobi, K. (1983). Site-specific interaction of H₂O with ZnO single-crystal surfaces studied by thermal desorption and UV photoelectron spectroscopy. *Surface Science*, 131(1), 179-194. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(83\)90127-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90127-9)

Zwicker, G., Jacobil, K., & Cunningham, J. (1984). Temperature programmed desorption of polar adsorbates from (1010), (0001) and (0001) ZnO surfaces. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 60(1), 213-223.