

PULSLU LASER DEPOZİSYON (PLD) YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN FTO ve ZnO İNCE FİMLERİN MORFOLOJİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİ

Bahri GEZGİN¹, Serap YİĞİT GEZGİN¹, Abdullah KEPCEOĞLU¹, Yasemin GÜNDOĞDU¹, Hamdi Şükür KILIÇ^{1,2}

¹Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Konya Türkiye

²Selçuk Üniversitesi, İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Konya Türkiye

Özet

Bu çalışmada, PLD tekniği ile oda sıcaklığında (RT) soda lime cam (SLG) alt tabaka üzerine büyütülen Flor (F) katkılı SnO₂ (FTO) ve ZnO ince filmlerin üretiminde; laser enerjisinin, filmlerin optik ve morfolojik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Bununla birlikte, farklı O₂ gaz basıncında ZnO ince filmleri büyütülmüş ve bir ZnO ince film 300 °C sıcaklıkta tavlansmıştır. İnce filmlerin, morfolojik yapısı Atomik Kuvvet Mikroskop (AFM) yöntemi, kristal yapısı ise X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi ile analiz edilmiştir. FTO ve ZnO ince filmleri genel olarak gözenekli yapıdadır. PLD ile oda sıcaklığındaki SLG üzerine büyütülen FTO ve ZnO ince filmler polikristal yapıya sahiptirler. İnce filmler spektrumun görünür bölgesinde şeffaftırlar ve 3.75 eV (FTO), 3.50 eV (ZnO), 3.30 eV (tavlanmış ZnO) bant aralıklarına (E_g) sahiptirler. Çalışmada, laser enerjisi (FTO ve ZnO ince filmlerinin), O₂ gaz basıncı ve tavlama sıcaklığı değerlerinin (sadece ZnO ince filminin) üretilen ince filmlerin morfolojik ve kristal yapıları ile optik özellikleri üzerine etkileri ayrıntılı olarak incelenmiş ve yorumlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Pulsu Laser Depozisyon, ZnO, FTO, laser, bant aralığı, ince film, polikristal.

MORPHOLOGICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF FTO AND ZnO THIN FILMS PRODUCED BY PULSED LASER DEPOSITION (PLD) METHOD

Abstract

In this study, in the production of Fluorine (F) doped SnO₂ (FTO) and ZnO thin films grown on soda lime glass (SLG) substrate by PLD technique at room temperature

(RT); the effects of laser energy on optical and morphological properties of films have been investigated. However, ZnO thin films were grown in a different O₂ gas pressure and a ZnO thin film was annealed at 300 °C. The morphological structure of thin films was analysed by Atomic Force Microscopy (AFM) method and the crystal structure by X-ray diffraction (XRD) method. FTO and ZnO thin films are generally porous. FTO and ZnO thin films grown on PLD at room temperature on SLG substrate have polycrystalline structure. Thin films are transparent in the visible region of the spectrum and have the band gaps (E_g) of 3,75 eV (FTO), 3.50 eV (ZnO), 3.30 eV (annealed ZnO). In the study, the effects of laser energy (FTO and ZnO thin films), O₂ gas pressures and annealing temperature values (only ZnO thin film) on the morphological, crystal structures and optical properties of thin films were examined and interpreted in detail.

Keywords: Pulsed Laser Deposition, ZnO, FTO, laser, band gap, thin film, polycrystalline.

1. Giriş

Şeffaf İletken Oksit (TCO) ince filmler yüksek şeffaflık ve düşük dirençlerinden dolayı [1], güneş pilleri, düz panel ekranlar, dokunmatik paneller, ışık yayan diyotlar (LED) ve gaz sensörleri gibi çeşitli teknolojik uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar [2]. TCO ince filmler, iletim bandında yüksek serbest elektron konsantrasyonuna sahip geniş bant aralıklı (E_g) yarı iletkenlerdir. Yüksek elektron taşıyıcı konsantrasyonu (bu tip materyaller n-tipi olarak kabul edilmektedir) spektrumun kızıl ötesi bölgesinde elektromanyetik radyasyonun etkin bir şekilde soğurulmasına neden olur [3-8]. Dolayısıyla, TCO ince filmler arasında, Kalay (Sn) katkılı In₂O₃ (ITO) ve FTO) gibi yarıiletken ince filmler, güneş pillerinde şeffaf elektrot olarak kullanılmaktadır. ITO ince film yıllardır birçok uygulama alanında yaygın olarak değerlendirilmektedir. Bununla birlikte, pahalı ve toksik indiyum elementi içermesi nedeniyle, ucuz ve yüksek performanslı TCO filmlerini geliştirmek daha da arzu edilir hale gelmiştir. FTO ince film, ucuz (pahalı İndiyum elementi içermeyen), geniş bant aralığı (3.20-4 eV) [9] ve yüksek kimyasal kararlılığının yanı sıra, iyi termal kararlılığa sahiptir [1]. ZnO yapısı, geniş bant aralığına (300 K'de 3.27 eV), görünür bölgede yüksek şeffaflık ve düşük elektriksel direnç ($10^3 - 10^5 \Omega.cm$) göstermesi [10], doğa dostu, yüksek kimyasal kararlılığa sahip olması, iyi foto- ve piezo-elektrik özellik göstermesi ve düşük maliyet

gibi özelliklerinden dolayı optoelektronik uygulamalara uygun bir II-VI yarı iletken malzemedir [11, 12]. ZnO ince filmler, güneş pillerinde şeffaf elektrot olarak kullanılmalarının yanı sıra, p-n hetero-eklem yapılarında n-tipi yarıiletken olarak kullanılmaktadır [13, 14].

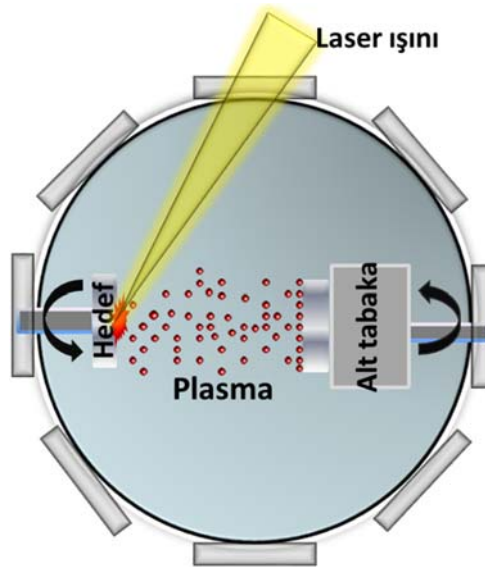
TCO ince filmler, RF Sputtering [15], Chemical Vapor Deposition (CVD)[16], Molecular Beam Epitaxy (MBE)[17] ve Pulsed Laser Deposition (PLD) [11, 18] gibi kaplama teknikleri ile büyütülmektedir. PLD yöntemi ile hedef malzeme üzerine odaklanmış bir pulslu laser ışını tarafından hedefin ablasyonu sonucunda oluşan malzeme plazmanın alt tabaka üzerine birikmesi sonucu ince filmler hazırlanır. Diğer tekniklerle karşılaştırıldığında, PLD sisteminde hedef malzemenin yüksek sıcaklıkta ablasyon edilmesi ve her bir parametrenin kontrollü olarak değiştirilmesi ile filmin stokiometriyi kolaylıkla ayarlanabilmektedir [19]. PLD tekniğinde düşük depozisyon sıcaklığı, laserle üretilen plazma bulutu içindeki parçacıklarının yüksek enerjisi ile dengelenmektedir. Böylece, düşük alt tabaka sıcaklıklarında yüksek kalitede kristal ve epitaksiyel filmler üretilebilmektedir. PLD tekniğinin sunduğu diğer avantajlar ise: kontrollü reaktif gaz basıncındaki ortam içinde depozit edilmesi ve nispeten yüksek depozisyon (pulse başına 0.1 nm) oranını sağlanmasıdır [11]. Ayrıca, puls sayısının, laser enerjisinin, arka plan gaz basıncının ve alt tabaka sıcaklığının uygun bir şekilde ayarlanması ile ince filmin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde arzu edilen yönlü kontrol sağlanabilmektedir.

Bu çalışmada, PLD sistemi ile SLG alt tabaka üzerine FTO ve ZnO ince filmleri büyütülmüştür. İnce filmler, AFM, XRD ve UV-Vis spektrometre yöntemleri ile analiz edilmiş olup, reaktif gaz basıncının (O_2), laser puls enerjisinin ve tavlama sıcaklığının, TCO ince filmlerin optik özellikleri ile morfolojik ve kristal yapıları üzerindeki etkileri incelenmiştir.

2. Metot ve Yöntem

FTO ve ZnO ince filmleri üretmek için kullanılan PLD sistemi, bir vakum odası içerisine yerleştirilmiş hedef ve alt tabaka tutucuları ile dışarıya konumlandırılmış laser sisteminden oluşmaktadır [20]. Hedef ve alt tabaka tutucuları, hedef malzemenin zarar görmemesi ve ince filmin homojen bir şekilde kaplanması için belirli hızlarda döndürülmektedir [21-32].

PLD tekniği (Şekil 1), ince film oluşum sürecinin kolaylıkla kontrol edilmesini sağlayan, laser puls enerjisi, laser dalga boyu, laser puls sayısı, alt tabaka sıcaklığı, arka plan gaz basıncı (Ar, N, O₂ vb.) ve hedef-alt tabaka arası uzaklık gibi ayarlanabilir parametrelere sahiptir. Bu parametrelerin deney öncesi ve deney esnasında kontrol edilmesi ve ayarlanması ile istenilen morfolojik, optik ve elektriksel özellikte veya bu özelliklere yakın ince filmler üretilebilmektedir. Kaplama öncesi vakum odasının basıncı, $\sim 3 \times 10^{-7}$ mbar basınca kadar düşmekte ve temiz bir ortam oluşturulmaktadır. Böylece, ince film morfolojisinde ve kristal yapısında kusur oluşturabilecek safsızlıklar ortadan kaldırılmaktadır. Hedef malzeme, laser puls demeti ile $\sim 6000^\circ\text{K}$ sıcaklıkta ablasyon edilirken, hedef malzemeyi oluşturan bileşenler buharlaşma noktası öneme alınmaksızın eş zamanlı olarak ablasyon edilmektedir. Yüksek enerjiye sahip ablasyon parçacıkları bir plazma bulutu ile alt tabaka üzerine ulaşırlar ve yüksek enerjilerinden dolayı birbirleri ile uyumlu birleşme yaparak belirli yönelimlerde parçacık büyümesine neden olurlar. Sonuçta, yüksek alt tabaka sıcaklığı gerektirmeden stokiyometrik, kristal ve epitaksiyel yapıda ince filmler oluşur [21-32].



Şekil 1. PLD sisteminin görüntüsü

Bu çalışmada ZnO ve FTO ince filmler; 1064 nm temel dalga boyunda, 10 Hz tekrarlama oranında ve 5 ns puls genişliğine sahip laser demeti üreten Nd:YAG laser (Continuum, Minilite II, USA) sistemi kullanan grubumuz tarafından tasarlanmış ve yerli sanayii imkanları kullanılarak üretilmiş olan PLD sistemi ile deposit edilmiştir [32]. Sistem, 1064 nm temel dalga boyunun 2. (532 nm), 3. (355 nm) ve 4. (266 nm)

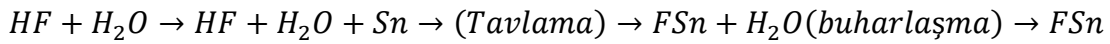
harmoniklerini de üretebilmektedir. Laser sisteminden çıkan ışın demetini yönlendirmek için yüzeyi kaplı aynalar kullanılmaktadır. Laser puls gücü, nötral yoğunluk filtresi kullanarak kontrol edilebilmektedir. Laser ışınına hedef malzeme üzerine odaklamak için kuvars ince kenarlı mercek kullanılmaktadır. PLD sistemi hakkında detaylı bilgiler başka bir yayında verilmiştir [32].

%99.95 saflığa sahip ZnO hedef materyaller GoodFellow şirketinden, %99.99 saflıktaki Sn hedef materyal Kurt-Lesker şirketinden satın alınmıştır.

Alt tabaka olarak kullanılan soda lime camlar, ilk olarak köpüklü sabun ile temizlenmiştir. İkinci adım olarak, sırasıyla aseton ve izopropil alkol içerisinde 15 dakika süre ile ultrasonik banyoda yıkanmışlardır. Temizlenen alt tabakalar N₂ gazı ile kurutulmuş ve deney için hazır hale getirilmiştir.

İnce filmlerin üretimi:

1. Adım: FTO bileşenini oluşturmak için Sn target materyalin üzerine birkaç damla saf su ile derişik hale getirilmiş HF (%48) asit çözeltisi damlatılmış ve 200 °C’de tavlanaştır.



Yukarıdaki kimyasal reaksiyonun soncunda Sn target malzemenin yüzeyinde FSn tabakası oluşmuştur. Çalışmadaki FTO ve ZnO ince filmler, oda sıcaklığında SLG alt tabaka üzerine 60 dakika süre sonunda büyütülmüşlerdir. Hedef yüzeylerin zarar görmemesi, homojen ve pürüzsüz bir ablasyon plazma bulutu ve kaplama olması için, hedef ve alt tabakalar sırasıyla 970 ve 960 devir/dakika oranında döndürülmüştür. Hedef-alt tabaka arası uzaklık, 5 cm olarak ayarlanmıştır. Vakum odası, 1×10⁻⁶ mbar arkaplan gaz basıncına kadar boşaltılmış ve daha sonra ortama verilen O₂ sonrası basınç değeri 2.5×10⁻¹ mbar değerine yükselmiştir. FSn tabakası, 44 mJ ve 20 mJ enerjiye sahip laser demetinin üzerine odaklanması sonucu oluşan plazma ile SLG üzerine FTO ince filmler büyütülmüştür.

2. Adım: ZnO hedef malzeme, 9×10⁻² mbar O₂ gaz basıncı içinde 40 mJ ve 25 mJ enerji değerindeki laser demeti ile ablasyon edilmiş ve SLG üzerinde ZnO ince filmleri üretilmiştir. Ayrıca, O₂ gaz basıncı 1.3×10⁻¹ mbar değerine kadar arttırılmış ve 40 mJ laser enerjisi ile ablasyon edilerek ince filmi üretilmiştir. Bu ince film üzerinde gerekli analizler yapıldıktan sonra 300 °C sıcaklıkta tavlanaştır. İnce filmlerin morfolojileri, AFM (NT-M/AFM NTEGRA Solaris) tekniği, kristal yapıları ise XRD

(BRUKER D8 ADVANCE) yöntemi ile incelenmiştir. Filmlerin optik soğurma spektrumları, UV-Vis spektrometre ile ölçülmüştür (JASCO, V-670 Spectrophometer, JAPAN).

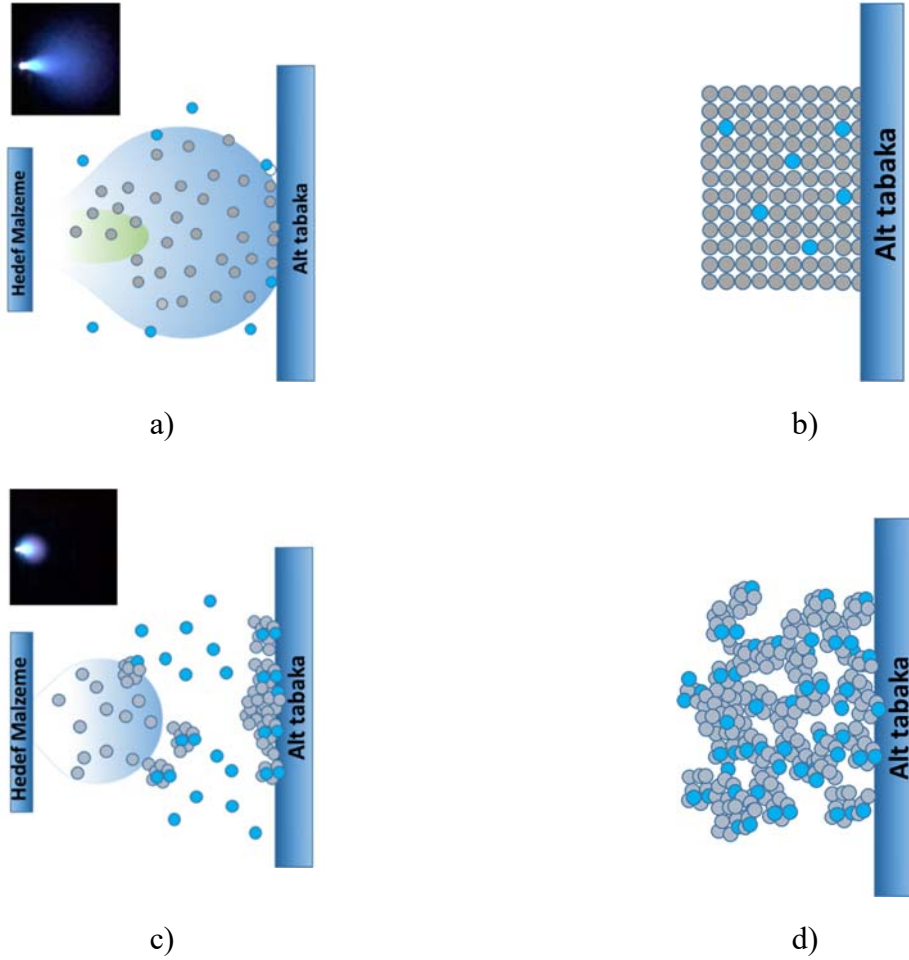
3. Sonuçlar ve Tartışma

PLD yönteminde, vakum odası içindeki arka plan gaz ortamında, plazma bulutunun biçimi, ablyasyon işlemi ile yakından ilişkilidir. Oksit ve/veya oksit olmayan hedef malzemenin ablyasyon edilmesi ile bir oksit yarıiletken depozit edilirken, ablyasyon sürecinde oksijen kayıplarını karşılamak için ortamda oksijen varlığına ihtiyaç duyulur. Düşük değerdeki oksijen arka plan gaz basıncında, üretilen malzeme oksijen boşluklarına sahip olabilir. Bu etki, gaz basıncını arttırarak azaltılabilir. Yüksek vakum şartları ya da düşük değerdeki arka plan gaz basıncı (tipik olarak 10^{-1} mbar'dan daha az), ablyasyon edilen parçacık ve türlerin (nötr atom, iyon, elektron) yüksek kinetik enerjideki depozisyonuna (yüzlerce eV/atom değerine kadar) neden olur.

Şekil 2'de görüldüğü gibi, ablyasyon edilen hedef malzemeleri ile O_2 gaz atomları etkileşime girerek, gaz fazında homojen bir çekirdeklenme başlatır. Ablyasyon edilen türler (nötr atomlar, elektronlar ve iyonlar) ile O_2 gaz atomları arasındaki çarpışmalar nedeniyle, plazma bulutunun şekli ve uzunluğu vakum odası içindeki oksijen basıncıyla önemli derecede değişir (Şekil c). Bu süreçlerin bir sonucu olarak, iki depozisyon şekli tanımlanabilir. Bunlar;

(i) 1×10^{-1} mbar değerinden küçük gaz basınçlardaki ortam vakum şartlarına çok yakındır ve plazma bulutu ile ablyasyon edilen atomlar gaz atomlarından önemli oranda etkilenmezler [33]. İnce film büyümesi, yüksek kinetik enerjideki depozisyon modunda atom-atom gerçekleşir ve bu durumda, alt tabaka yüzeyine dikey bir sütun yapısına sahip kompakt film oluşur (Şekil 2b).

(ii) 1×10^{-1} mbar değerinden yüksek gaz basıncı ise, plazma bulutunu sıkıştırarak boyutunu önemli oranda küçültür [34-36]. Sıkışan plazma içinde ablyasyon edilmiş atomlar yoğun duruma gelir ve hem birbirleri hem de gaz atomları arasındaki çarpışma olasılıkları artar. Yüksek orandaki gaz atomları ile ablyasyon edilmiş atomlar, nano boyutlu kümeler halinde gaz fazında çekirdeklenirler ve bulut içinde çarpışmalara bağlı olarak düşük kinetik enerjiyle alt tabakaya ulaşırlar. Böylece, kümeler, bir nano-ormana benzeyen gözenekli hiyerarşik yapılar oluştururlar (Şekil 2d) [37].

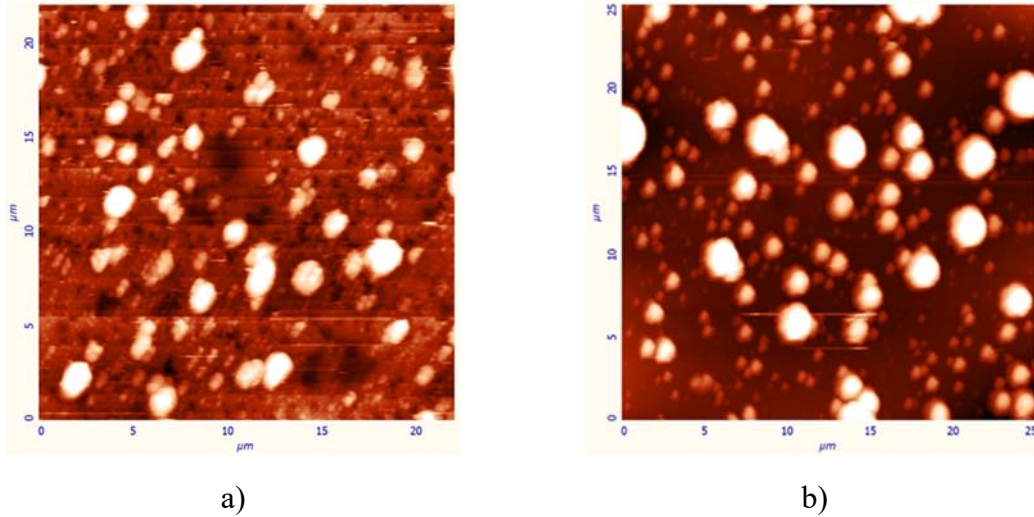


Şekil 2. 1×10^{-1} mbar basınç değerinden a) küçük ve c) büyük reaktif gaz (O_2) ortamındaki plazma görüntüleri (gri renkli yuvarlaklar ablyasyon edilen hedef malzeme atomları, mavi renkli yuvarlaklar gaz atomlarını ifade etmektedir) ile b), d) bu gaz ortamlarda üretilmiş ince filmlerin morfolojik yapıları (küçük karelerde PLD sistemi ile bu basınç değerlerinde oluşturulmuş ZnO plazma fotoğrafları)

Oksijen ortamı içindeki depozisyon işlemi, ince filmlerdeki stokiyometrenin kontrol edilmesini sağlar. Yüksek oksijen basınçlarında, yerel stokiyometri düzeni elde edilir. Malzemenin, görünür şeffaflığı (>%90) artar ve kafes yapısındaki kusurlar azalarak stokiyometri korunur. Ayrıca, yüksek basınçta büyütülen numunelerin orta dereceli gözenekliliği, 400-700 nm aralığında %85'in üzerinde bir bulanıklık faktörü (saçılmış-iletilem foton oranı) oluştururken, 300-1000 nm dalga boyu aralığında ışık saçılması en üst düzeye çıkar [37].

Şekil 3a'da 44 mJ enerjiye sahip laser demeti ile 2.5×10^{-1} mbar gaz basıncındaki ortam içinde büyüyen FTO ince filmin morfolojik yapısı ifade edilmiştir. AFM görüntüsüne göre FTO ince film genel olarak büyük parçacık boyutlarına sahiptir.

Büyük parçacıklar arası küçük parçacıklar da mevcut olup, FTO ince film gözenekli bir yapıya sahiptir. O₂ gaz basıncının plazma bulutu üzerindeki sıkıştırma etkisi ile ablasyon edilen parçacıklar birbirleri ve O₂ atomları ile çarpışarak, reaksiyona girip çekirdekleşirler ve büyük parçacıklar oluştururlar. O₂ gaz atomları ve birbirleri ile çarpışan ablasyon edilmiş parçacıkların bir kısmı çevreye ve geriye saçıldıkları için, alt tabakaya ulaşmaları engellenmektedir [33, 36]. Bu sebeple, parçacık sayısı düşük kalmış ve film gözenekli hale getirmiştir. Ayrıca, FTO ince filmin 123.54 nm pürüzlülük değerine sahip olması, gözenekli bir yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir. Şekil 3b'deki 20 mJ enerjiye sahip laser demetinin ablasyonu ile 2.5×10^{-1} mbar gaz basınç ortamında büyüyen FTO ince filmin AFM görüntüsüne göre, ince filmin ortalama parçacık boyutu diğerine göre daha büyüktür. Gaz ortamı içinde, ablasyon edilen parçacıkların oluşturduğu plazmanın başlangıç kısmı, yüksek laser enerjisi ile tekrar ablasyon edilerek büyük parçacıklar daha küçük parçacıklara parçalanır. Ancak, düşük laser enerjisi ile plazma etkili olarak ablasyon edilemediği için parçacık parçalanmaları sınırlı olup, parçacık boyutları büyük kalmıştır. İnce filmin pürüzlülük değeri 137.97 nm'dir ve film gözenekli yapıya sahiptir.

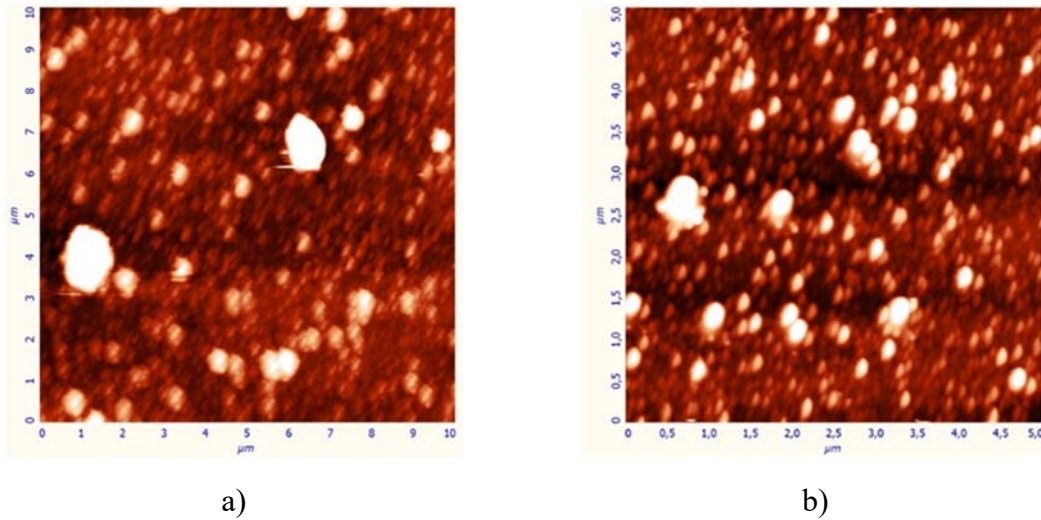


Şekil 3. 2.5×10^{-1} mbar O₂ gaz basıncındaki ortamda, 1064 nm dalgaboyunda, a) 44 mJ ve b) 20 mJ enerji değerindeki laser demeti ile oda sıcaklığında SLG üzerine deposit edilmiş FTO ince filmlerin AFM görüntüleri

Şekil 4a. da 9×10^{-2} mbar gaz basıncı içinde 40 mJ enerjiye sahip laser demeti ile SLG alt tabaka üzerine depozisyon edilen ZnO ince filmin AFM görüntüsü verilmektedir. Yüksek enerjili laser demeti ile plazma bulutunun ikinci ablasyon

edilmesinden dolayı [25]. ZnO ince film ortalama olarak küçük boyuta ve heterojen parçacık boyut dağılımına sahiptir. 9×10^{-2} mbar gaz basıncı değeri 10^{-1} mbar dan küçük olduğu için [37], O_2 gaz basıncı plazma üzerinde zayıf etki gösterir ve ZnO ince filmi tabaka-tabaka büyüme eğilimine girer. ZnO ince filmin 21.62 nm ortalama pürüzlülük değerinin bu değişimi, filmin gözenekli yapıdan uzaklaşmakta olduğunu gösterir.

Şekil 4b'de, 9×10^{-2} mbar gaz basıncı içinde 25 mJ enerjiye sahip laser demeti ile SLG cam üzerine deposit edilen ZnO ince filmin AFM görüntüsü verilmektedir. ZnO ince film, ortalama olarak daha büyük boyuta (plazmanın ikinci ablasyon durumu çok zayıf) ve homojen olmayan parçacık boyut dağılımına sahiptir. Tabaka-tabaka biçiminde katmanlar halinde büyümenin gerçekleştiği düşünülen ZnO ince film içindeki parçacık yoğunluğu, Şekil 4a.daki ZnO ince filme göre daha düşüktür. Laser enerjisi düşük olduğu için plazmanın ikinci ablasyonu zayıf kalmaktadır. Parçacık parçalanmaları sınırlı ve böylece alt tabakaya ulaşan parçacık sayısı daha az olduğu için, ortalama pürüzlülük değeri 9.31 nm civarında gerçekleşmektedir.

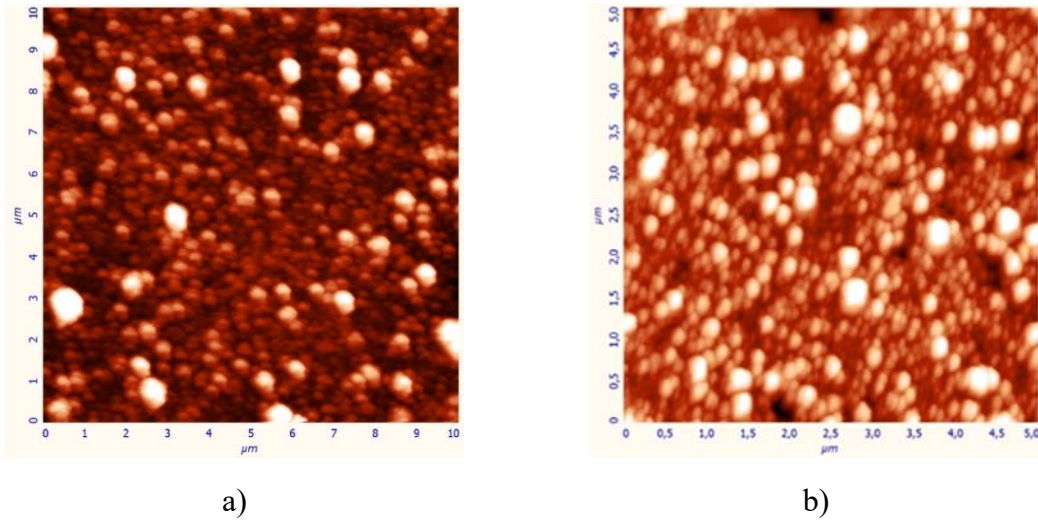


Şekil 4. 9×10^{-2} mbar O_2 gaz basıncındaki ortam içinde 1064 nm dalgaboylu, a) 40 mJ ve b) 20 mJ enerji değerindeki laser demeti ile SLG üzerine deposit edilmiş ZnO ince filmlerin AFM görüntüleri

Şekil 5a 'da 1.3×10^{-1} mbar gaz basıncı ortamı içinde 40 mJ enerjiye sahip laser demeti ile oda sıcaklığındaki SLG üzerine depozit edilen ZnO ince filmin AFM görüntüsü verilmektedir. ZnO ince film, ortalama olarak küçük boyuta ve homojen olmayan parçacık dağılımına sahiptir. Parçacık yoğunluğu yüksektir. Şekil 5b'deki AFM görüntüsüne göre, 300 °C sıcaklık değerinde tavllanmış aynı ZnO ince film, Şekil

5a.'daki tavlannmamış ZnO ince filme göre daha büyük boyuta ve homojen olmayan parçacık boyut dağılımına sahiptir. Yüksek tavlama sıcaklığından dolayı artan termal enerji parçacıklara kinetik enerji sağlayarak, parçacıkların hareketlenmesine sebep olur. Böylece, hızlı hareket kabiliyetine sahip olan parçacıklar yakın çevredeki parçacıklara doğru hızlı nüfuz ederek uyumlu birleşme yaparlar ve büyük parçacık kümeleri oluştururlar. Parçacıklar arası birleşmelerden dolayı parçacık yoğunluğu azalmıştır.

Şekil 4a ve 5a ile AFM görüntüleri verilmiş olan, 9×10^{-2} mbar ve 1.3×10^{-1} mbar O_2 gaz ortamında büyütülen ZnO ince filmler karşılaştırılacak olursa: 1.3×10^{-1} mbar gaz basıncında büyüyen ZnO ince film, 9×10^{-2} mbar gaz basıncında büyüyen filme göre daha büyük parçacık boyutuna sahiptir. O_2 gaz basıncı arttırıldığında, ablasyon edilen parçacıkların oluşturduğu plazma bulutu daha çok sıkışır ve plazma içindeki parçacıkların yoğunluğu artar. Bu parçacıklar birbirleri ve O_2 gaz atomları ile daha yoğun çarpışır ve çekirdekleşirler. Dolayısıyla, büyük kümelenmeler yaparak parçacık boyutlarını arttırırlar.



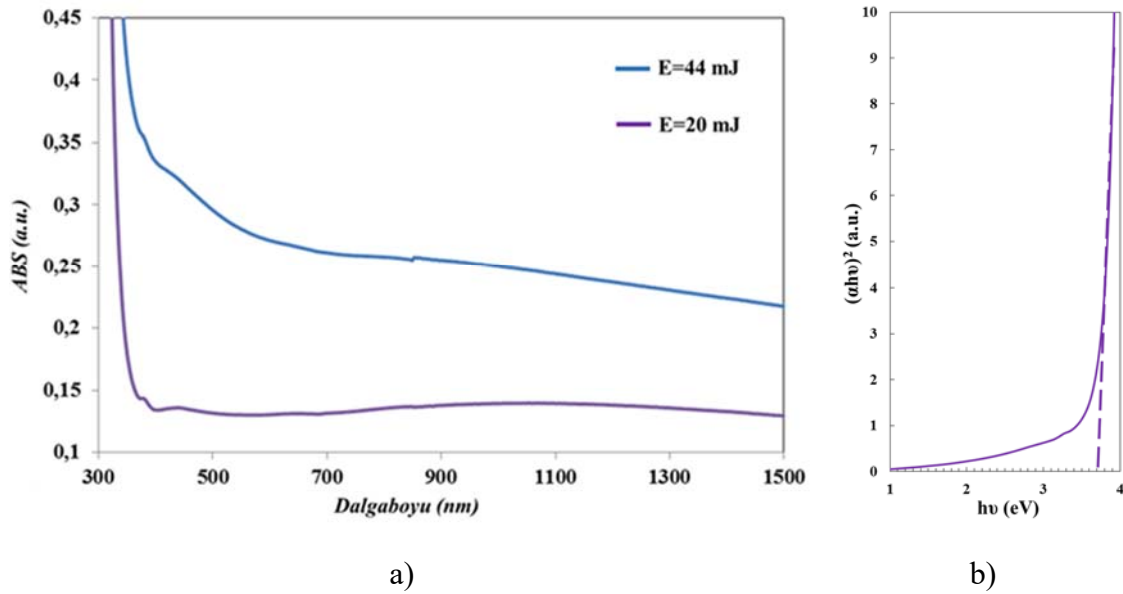
Şekil 5. 1.3×10^{-1} mbar O_2 gaz basıncı ortamı içinde 1064 nm dalgaboylu, 40 mJ enerjili laser demeti ile a) oda sıcaklığındaki SLG üzerine deposit edilmiş ve b) 300 °C de tavlannmış ZnO ince filmlerin AFM görüntüleri

FTO ve ZnO ince filmlerin bant aralıkları, denklem (1) kullanılarak, Tauc yasası yardımı ile belirlenmektedir.

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

A sabit, $h\nu$ foton enerjisi, E_g bant aralığını göstermektedir. E_g , Şekil 6b ile gösterildiği gibi $(h\nu)$ ekseninden $(\alpha h\nu)^2$ eksenine doğru katlanarak artan parabolik eğriye teğet olacak şekilde çizilen teğet doğru yardımı ile elde edilir.

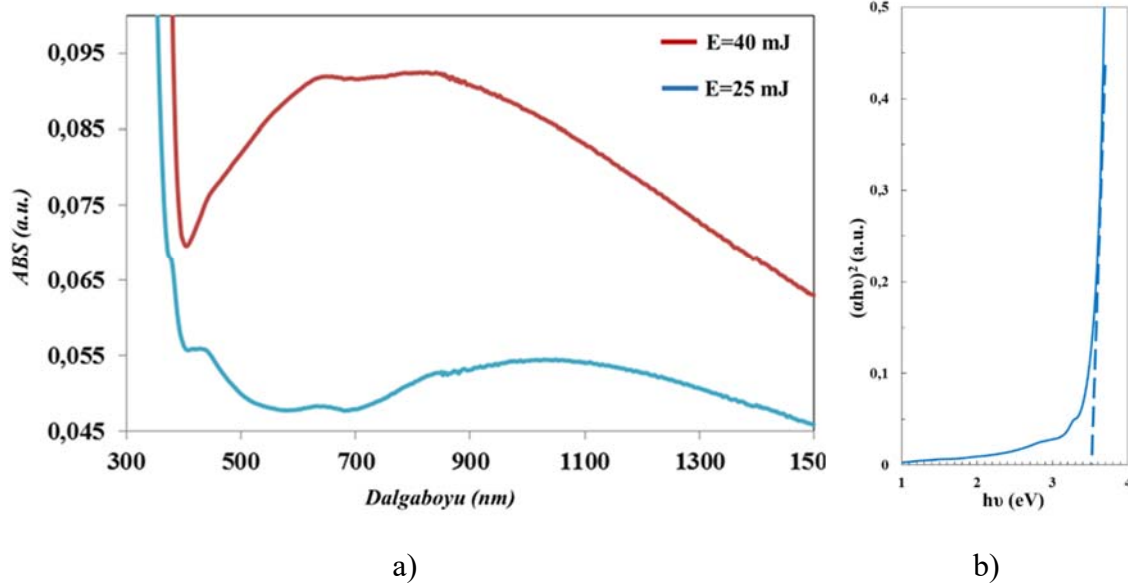
Şekil 6'daki soğurma spektrumuna göre, 20 mJ laser enerjisi ile büyütülen FTO ince film 450-700 nm dalgaboyundaki görünür bölgede şeffaf olma ve kızılötesi bölgesinde soğurma özelliği göstermektedir. 44 mJ laser enerjisi ile deposisyonu yapılan FTO ince film, elektromanyetik spektrumun UV bölgesinden IR bölgesine (350 nm-1500 nm) doğru şeffaflaşmaktadır. Bu durum, FTO ince filmin kafes içerisinde oluşan istenmeyen kusur oluşumlarına dayandırılabilir. Düşük laser enerjisi (20 mJ) kullanılarak büyütülen FTO ince filmin $E_g=3.75$ eV bant aralığı (Şekil 6b) ile, yüksek laser enerjisi (44 mJ) kullanılarak büyütülen FTO ince filmin göre daha ideal TCO yarıiletken olma özelliği göstermektedir.



Şekil 6. 2.5×10^{-1} mbar O_2 gaz basıncındaki ortamda, a) 44 mJ ve b) 20 mJ enerji değerindeki laser demeti ile SLG üzerine deposit edilmiş FTO ince filmlerin UV-Vis soğurma spektrumu

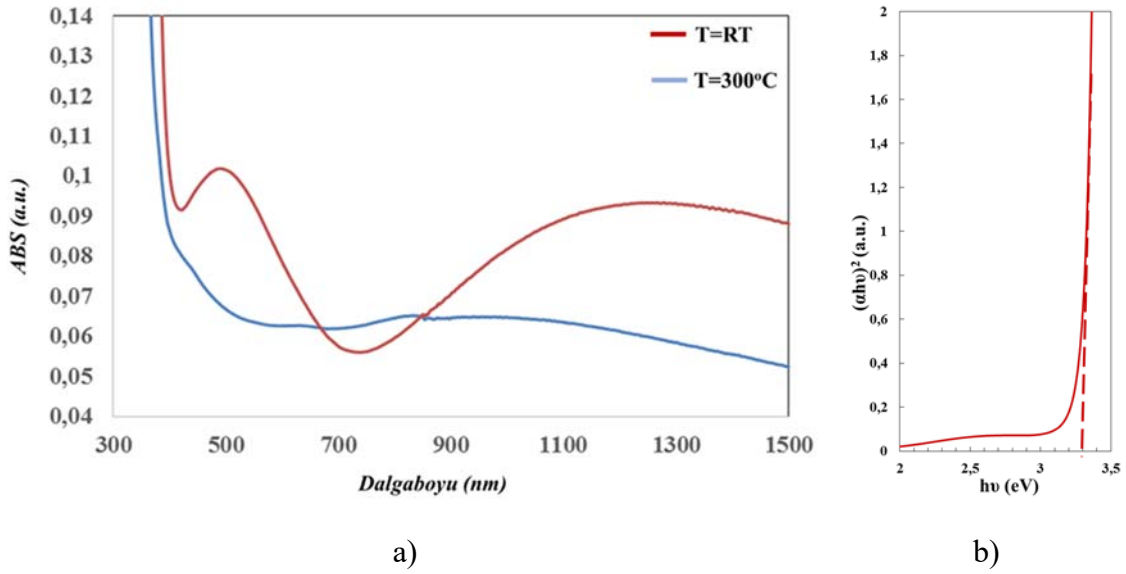
Şekil 7'deki soğurma spektrumunda, 40 mJ laser enerjisi ile üretilen ZnO ince filmin görünür (450-700 nm) ve NIR (700-900 nm) bölgesini soğurduğu ve IR bölgesinde şeffaf olduğu görülmektedir. Filmin kristal yapısında oluşabilecek istenmeyen yük taşıyıcıların fazlalığı, UV bölgesinden NIR bölgesine doğru geniş bir dalga boyu aralığının soğurulmasına sebep olabilir. 25 mJ laser enerjisi ile büyütülen ZnO ince film ise, genel olarak görünür (450-700 nm) bölgede şeffaf olup IR

bölgesinde soğurma özelliği göstermektedir. FTO ince filminde de olduğu gibi, düşük laser enerjisi ile büyüyen ZnO ince film, 3.5 eV bant aralığına sahip olup ideal yapıda TCO ince film optik özelliği göstermektedir.



Şekil 7. 9×10^{-2} mbar O_2 gaz basıncındaki ortamda, a) 40 mJ ve b) 25 mJ enerji değerindeki laser demeti ile SLG üzerine deposit edilmiş ZnO ince filmlerin UV-Vis soğurma spektrumu

Şekil 8'de oda sıcaklığındaki SLG üzerine deposit edilmiş ve 300 °C sıcaklıkta tavllanmış ZnO ince filmlerin soğurma spektrumu verilmektedir. Oda sıcaklığındaki ZnO ince film, görünür bölgede şeffaf olma eğilimine girerken, IR bölgesinde soğurma özelliği göstermektedir. 300 °C sıcaklığında tavlanan ZnO ince film, görünür bölgede zayıf oranda şeffaf yapıdayken IR bölgesini de zayıf oranda soğurmaktadır. Oda sıcaklığında üretilmiş ve 3.30 eV bant aralığına sahip ZnO ince film daha iyi TCO optik özelliği göstermektedir. Ayrıca, Şekil 7a ve 8a ile verilen ve 9×10^{-2} ve 1.3×10^{-1} mbar O_2 gaz basıncı ortamlarında büyütülen ZnO ince filmlerin soğurma spektrumları karşılaştırılacak olursa, 1.3×10^{-1} mbar gaz basıncında büyütülen ince filmin daha ideal bir optik özellik sergilediği görülmektedir [38].



Şekil 8. 1.3×10^{-1} mbar O_2 gaz basıncı ortamı içinde 1064 nm dalgaboylu, 40 mJ enerjili laser demeti ile a) oda sıcaklığındaki SLG üzerine deposit edilmiş ve b) 300 °C de tavllanmış ZnO ince filmlerin UV-Vis soğurma spektrumu

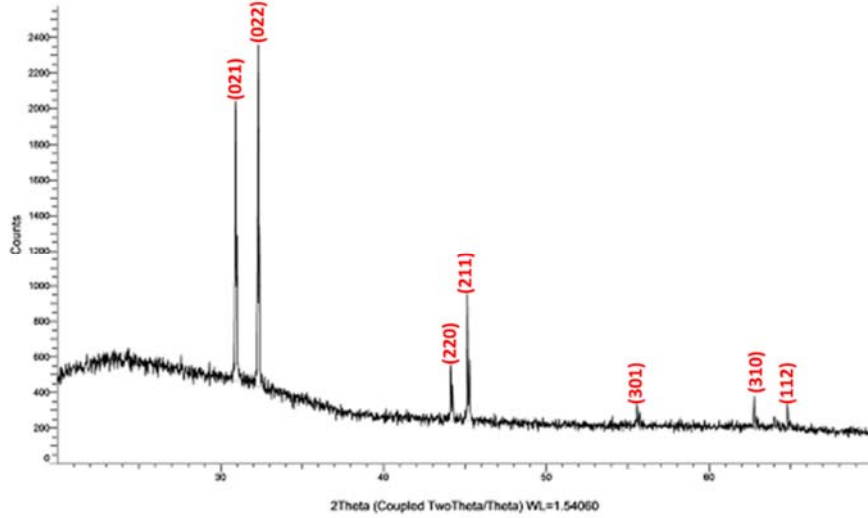
Şekil 9'de 44 mJ ve 20 mJ enerji taşıyan laser demetleri kullanılarak büyütülen FTO ince filmlerin XRD spektrumları verilmektedir. Spektrumlara göre, FTO ince filmler polikristal yapıdadır [20]. PLD sistemi ile oda sıcaklığında SLG üzerine deposit edilen yüksek enerjideki FTO atomları birbirleri ile uyumlu birleşme yaparak (021), (022), (220), (211) yönelimlerinde büyüme gerçekleştirmişlerdir. 44 mJ laser enerjisi ile büyütülen FTO ince filmlerinde, tanecikler (022) yönünde daha uyumlu ve belirgin bir büyüme eğilimine girerken, 20 mJ laser enerjisi ile büyütülen FTO ince filmde ise tanecikler (021) yönünde daha baskın bir büyüme gerçekleştirmiştir. Bu iki ana pik, ablasyon edilen parçacıkların ortamda yüksek miktarda bulunan O_2 gaz atomları ile yüksek oranda reaksiyona girip ince filmin orthorhombic yönde büyüdüğünün [39] bir göstergesidir.

Üretilen FTO ve ZnO ince filmlerde, parçacıkları oluşturan kristalit boyutunu hesaplamak için denklem (2) deki Scherrer'in formülü kullanılmıştır.

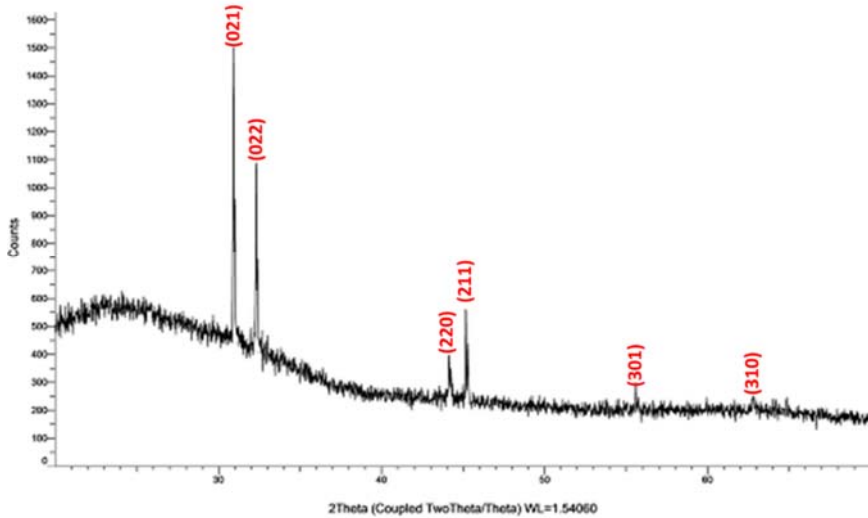
$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2)$$

burada, λ , θ_B , B , sırasıyla X-ışını dalgaboyu (1.54 Å), Bragg kırınım açısı ve XRD pikinin tam yarı yükseklikte tam genişlik (FWHM) değeridir. Scherrer formülü

kullanılarak, 44 mJ ve 20 mJ laser enerjisi ile üretilen FTO ince filmlerin kristalit boyutları (Şekil 9a ve Şekil 9b) 180 nm ve 200 nm olarak hesaplanmıştır.



a)

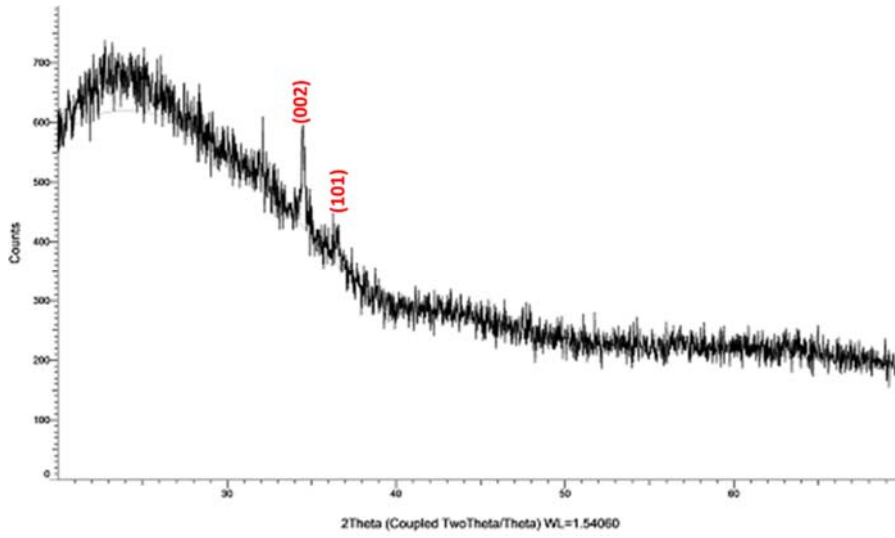


b)

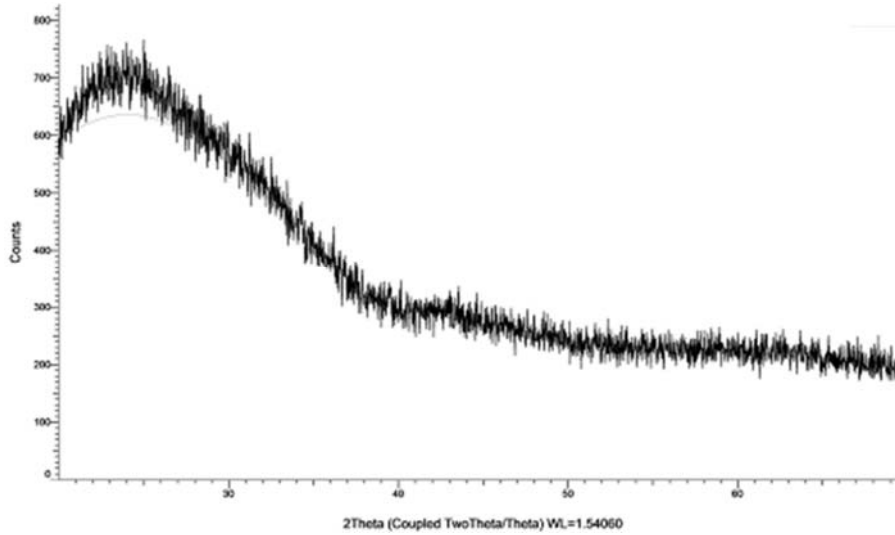
Şekil 9. 2.5×10^{-1} mbar O_2 gaz basıncındaki ortamda, a) 44 mJ ve b) 20 mJ enerji değerindeki laser demeti ile SLG üzerine deposit edilmiş FTO ince filmlerin XRD spektrumu

Şekil 10a'da verilen XRD spektrumuna göre, 40 mJ laser enerjisi ile depozisyonu sağlanan ZnO ince film, (002) ve (101) yönelimde kristal yapılara sahiptirler. İnce film oluşum sürecinde, taneciklerin (002) yöneliminde belirgin olarak büyütülmüşler ve Scherrer formülü ile kristalit boyutu 86 nm olarak hesaplanmıştır.

20 mJ laser enerjisi kullanılarak gerçekleştirilen film büyütme süreci sonunda ortaya çıkan ZnO ince film ise amorf yapıdadır (Şekil 10b). Düşük enerjide ablasyon edilen ZnO parçacıkların, alt tabakaya ulaştıklarında birbirleri ile uyumlu ve belirli bir yönelimde büyüme gerçekleştirmek için yeterli enerjiye sahip olmamaları [40] nedeni ile, film amorf yapıda olmuştur.



a)



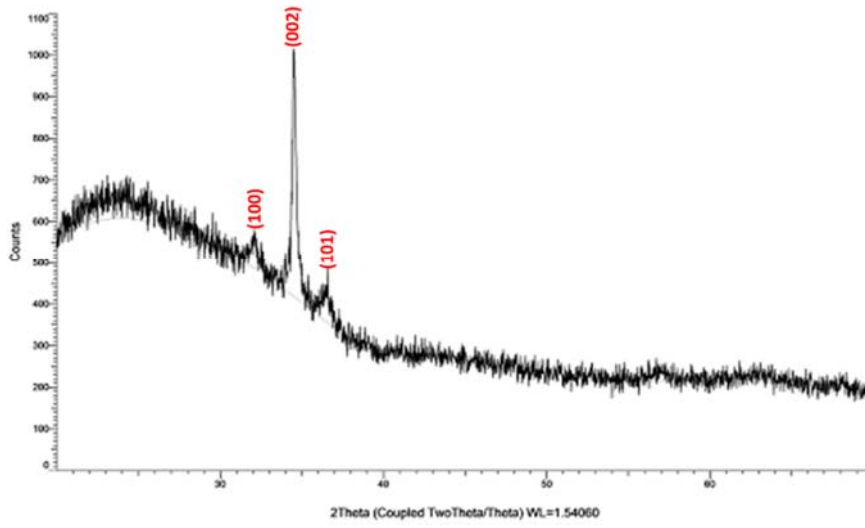
b)

Şekil 10. 9×10^{-2} mbar O_2 gaz basıncındaki ortam içinde a) 40 mJ ve b) 20 mJ enerji değerindeki laser demeti ile SLG üzerine deposit edilmiş ZnO ince filmlerin XRD spektrumu

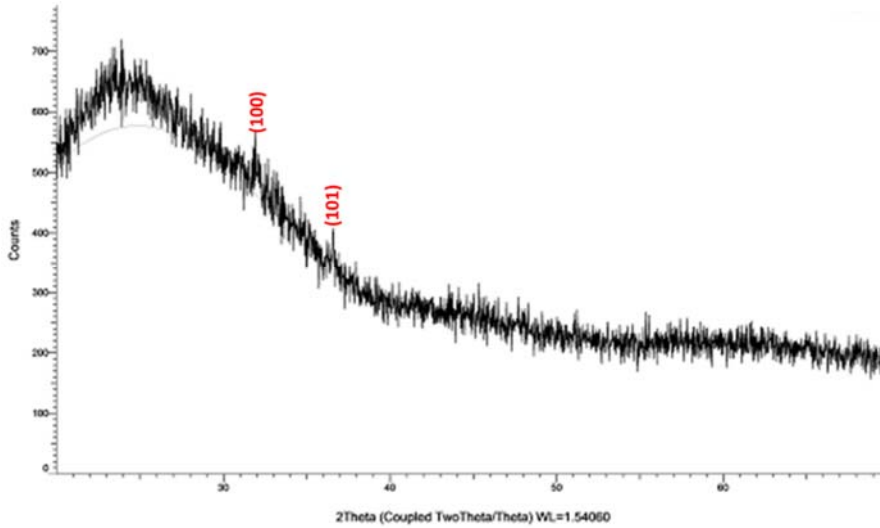
Şekil 11a'da verilen XRD spektrumuna göre, oda sıcaklığında alt tabaka üzerine deposit edilen ZnO ince filmi (002) ana pik olmak üzere, (100) ve (101) piklerine

sahiptir. Şekil 11b'deki XRD spektrumu, 300 °C sıcaklıkta tavlanan ZnO ince filminin zayıf (100) ve (101) pikler sergilediği fakat amorf yapıya yakın olduğunu göstermektedir. Şekil 11a'da oda sıcaklığındaki ZnO ince filmin (002) ana pikinin baskın olduğu görülmektedir. Ancak, aynı ZnO ince filminin 300 °C sıcaklıkta tavlama ile, hareketlenen ZnO atomları yakın çevredeki atomlara nüfuz ederek parçacık boyutunun büyümesine rağmen, kristal yapıya uyumlu birleşmeler olamamış ve Şekil 11a.'daki belirgin kristalit yönelimleri gerçekleşmemiştir. Diğer bir deyişle, tavlama ZnO ince filmde (002) pikinin kaybolmuştur. Diğer iki pik yok denilecek kadar zayıflamış ve film amorf bir yapı sergilemiştir. Ayrıca, tavlama ZnO ince filmin tavlama yapılmamış ince filmle kıyasla daha büyük parçacık boyutuna sahip olduğunu gözlenmesi, tavlama sırasında kafes yapısında oluşabilecek oksijen boşluklarına bağlı olarak meydana gelen kusurların belirli yönelimlerde kristalit büyümesini engellemiş olabileceği olgusuna dayanarak bu durumun filmin amorf yapıya dönüşmesinde büyük etkiye sahip olabileceği sonucuna varılmıştır. Bu durumun aksine, tavlama yapılmamış ZnO ince film daha küçük parçacık boyutuna sahip olmasına rağmen, belirli yönelimde bulunan kristalit boyutu 64 nm olarak hesaplanmıştır.

Şekil 10a ve Şekil 11a'da verilen ve 9×10^{-2} mbar ve 1.3×10^{-1} mbar O₂ ortam gaz basınçlarında büyütülen ZnO ince filmlerin XRD spektrumlarının karşılaştırılması durumunda: O₂ gaz basıncının artması ile (002) ana pikinin baskın duruma gelmesi ideal bir kristal yapının oluştuğunun kanıtları niteliktedir. Artan oksijen atomları, plazma içindeki parçacıklar ile daha fazla reaksiyona girerek alt tabakaya ulaşmadan parçacıkların plazma içinde uyumlu bir çekirdeklenme yapmasını sağlar. Bu durum, alt tabakaya ulaşan parçacıkların daha ideal bir kristal yapının oluşmasına yardımcı olur.



a)



b)

Şekil 11. 1.3×10^{-1} mbar O_2 gaz basıncı ortamı içinde 40 mJ enerjili laser demeti ile a) oda sıcaklığındaki SLG üzerine deposit edilmiş ve b) 300 °C de tavllanmış ZnO ince filmlerin XRD spektrumu

4. Sonuç

Bu çalışmada, PLD yöntemi ile 44 mJ ve 20 mJ laser puls enerjilerinin fonksiyonu olarak FTO ince film yapıların üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Üretilen bu ince film yapıların morfolojik ve kristal yapıları ile optik özellikleri incelenmiştir. 20 mJ laser enerjisi ile büyüyen FTO ince filmin, morfolojik olarak daha düzgün yapıya sahip olup ideal soğurma bandı ~ 3.75 eV bant aralığı ile nitelikli bir

TCO yarıiletken özelliği taşıdığı görülmüştür [9]. 40 mJ ve 25 mJ laser enerjisine bağlı olarak büyütülen ZnO ince film üzerinde yapılan analiz ve incelemelerin neticesinde, 25 mJ laser enerjisi ile depozit edilen ZnO ince filmin morfolojik yapısı ve optik özellikleri (TCO yapıya uygun soğurma bandı ve ~ 3.5 eV bant aralığı) bakımından daha ideal TCO ince film özelliği sergilemektedir [41]. Ancak kristal yapı bakımından amorf ve 40 mJ laser enerji ile büyüyen ZnO ince film (002) yönünde ana pike sahip olduğu için daha iyi kristal yapıya sahiptir. Oda sıcaklığında büyüyen ve 300 °C sıcaklıkta tavlanan ZnO ince filmleri karşılaştırılırsa, oda sıcaklığındaki ZnO ince film, daha düzgün morfolojik yapısı, (002) ana pikinin baskın olduğu kristal yapısı, TCO yapısına uygun soğurma bandı ve ~ 3.30 eV bant aralığı ile nitelikli bir TCO malzemedir [38]. 9×10^{-2} mbar ve 1.3×10^{-1} mbar basınca sahip bir O₂ ortamında üretilen ZnO ince filmlerden, 1.3×10^{-1} mbar basınç içerisinde büyütülen ince film optik özellikleri, morfolojik ve kristal yapısı bakımından oldukça nitelikli TCO özellikleri göstermektedir. PLD ile üretilen bu TCO ince filmlerin, oda sıcaklığında alt tabaka üzerinde kristal yapıda üretilmeleri ve stokiometrik yapıda olmaları, düşük çalışma sıcaklığında üretilen sistemler için çok ayırt edici bir özelliktir. Ayrıca, güneş pillerinde üst kontak ya da p-n eklemli diyot yapılarda ve transistörlerde n-tipi yarıiletken olarak kullanılacak morfolojik ve kristal yapı ile optik özelliklere sahiptirler. Sonuç olarak, fotovoltaik uygulamalar için PLD tekniği tarafından ideal FTO ve ZnO ince film üretimi gerçekleştirilmiştir.

Teşekkür

Yazarlar,

- 1649B031503748 Burs numarası ile sağlanan finansal destek için Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'a,
- 14401087, 13301022 Proje numaraları ile sağladıkları finansal destek için Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,
- Selçuk Üniversitesi, Altyapı ile Tedarik için Yüksek Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne teşekkür etmektedir.

Kaynaklar

- [1] B.-j. Li, L.-j. Huang, M. Zhou, N.-f. Ren, and B. Wu, "Surface morphology and photoelectric properties of fluorine-doped tin oxide thin films irradiated with 532nm nanosecond laser," *Ceramics International*, vol. 40, no. 1, pp. 1627-1633, 2014.
- [2] B.-j. Li, L.-j. Huang, N.-f. Ren, and M. Zhou, "Titanium dioxide-coated fluorine-doped tin oxide thin films for improving overall photoelectric property," *Applied Surface Science*, vol. 290, pp. 80-85, 2014.
- [3] E. Premalal, N. Dematage, S. Kaneko, and A. Konno, "Preparation of high quality spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin films using dilute di (n-butyl) tin (iv) diacetate precursor solutions," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 22, pp. 6813-6817, 2012.
- [4] H. Hartnagel, *Semiconducting transparent thin films*. CRC Press, 1995.
- [5] A. Stadler, "Transparent conducting oxides—an up-to-date overview," *Materials*, vol. 5, no. 4, pp. 661-683, 2012.
- [6] S. Sohn and Y. S. Han, "Transparent conductive oxide (TCO) films for organic light emissive devices (OLEDs)," in *Organic Light Emitting Diode-Material, Process and Devices: InTech*, 2011.
- [7] T. J. Coutts, T. O. Mason, J. Perkins, and D. S. Ginley, "Transparent conducting oxides: status and opportunities in basic research," *Proc. Electrochem. Soc*, vol. 99, no. 1999, pp. 274-288, 1999.
- [8] R. Manoj and M. Jayaraj, "Characterisation of transparent conducting thin films grown by pulsed laser deposition and RF magnetron sputtering," Department of Physics, 2006.
- [9] S. Abdullahi *et al.*, "Optical Characterization of Fluorine doped Tin Oxide (FTO) thin films deposited by spray pyrolysis technique and annealed under Nitrogen atmosphere," *International Journal of Innovation and Applied Studies*, vol. 9, no. 2, p. 947, 2014.
- [10] M. Sahal, B. Hartiti, A. Ridah, M. Mollar, and B. Mari, "Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method," *Microelectronics Journal*, vol. 39, no. 12, pp. 1425-1428, 2008.

- [11] M. Tsoutsouva, C. Panagopoulos, D. Papadimitriou, I. Fasaki, and M. Kompitsas, "ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 176, no. 6, pp. 480-483, 2011.
- [12] R. Khandelwal *et al.*, "Effects of deposition temperature on the structural and morphological properties of thin ZnO films fabricated by pulsed laser deposition," *Optics & Laser Technology*, vol. 40, no. 2, pp. 247-251, 2008.
- [13] S. Y. Gezgin, A. Kepceoglu, A. Toprak, and H. S. Kilic, "Investigation of Conversion Efficiency of n-ZnO/p-Si Heterojunction Device Produced by Pulsed Laser Deposition (PLD)," in *International Congress on Semiconductor Materials and Devices*, Konya, 2017: Materials Today Proceedings.
- [14] A. O. Mousa, "Fabrication and Characterization of ZnO/p-Si Heterojunction Solar Cell," *World Scientific News*, vol. 18, pp. 118-132, 2015.
- [15] E. M. Park, D. H. Lee, and M. S. Suh, "Effect of Oxygen Flux on FTO Thin Films Using DC and RF Sputtering," *Applied Science and Convergence Technology*, vol. 24, no. 2, pp. 41-46, 2015.
- [16] Z. Chen, K. Shum, T. Salagaj, W. Zhang, and K. Strobl, "ZnO thin films synthesized by chemical vapor deposition," in *Applications and Technology Conference (LISAT), 2010 Long Island Systems*, 2010, pp. 1-6: IEEE.
- [17] M. Opel, S. Geprägs, M. Althammer, T. Brenninger, and R. Gross, "Laser molecular beam epitaxy of ZnO thin films and heterostructures," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, no. 3, p. 034002, 2013.
- [18] G. Socol *et al.*, "Pulsed laser deposition of transparent conductive oxide thin films on flexible substrates," *Applied Surface Science*, vol. 260, pp. 42-46, 2012.
- [19] Y. R. Jang, K.-H. Yoo, and S. M. Park, "Properties of ZnO thin films grown on Si (100) substrates by pulsed laser deposition," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 26, no. 11, pp. 973-976, 2010.
- [20] M. Afzaal, H. M. Yates, and J. L. Hodgkinson, "Translation Effects in Fluorine Doped Tin Oxide Thin Film Properties by Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition," *Coatings*, vol. 6, no. 4, p. 43, 2016.
- [21] S. Y. Gezgin, H. Ş. Kılıç, A. Kepceoğlu, S. Bayır, İ. E. Nalbantoğlu, and A. Toprak, "Plasmonic tuning of gold doped thin films for layers of photovoltaic devices," in *9TH INTERNATIONAL PHYSICS CONFERENCE OF THE*

- BALKAN PHYSICAL UNION (BPU-9)*, 2016, vol. 1722, p. 200013: AIP Publishing.
- [22] S. Y. Gezgin, A. Kepceoğlu, and H. Ş. Kılıç, "An investigation of localised surface plasmon resonance (LSPR) of Ag nanoparticles produced by pulsed laser deposition (PLD) technique," in *AIP Conference Proceedings*, 2017, vol. 1815, no. 1, p. 030019: AIP Publishing.
- [23] S. Y. Gezgin, A. Kepceoğlu, and H. Ş. Kılıç, "An experimental investigation of localised surface plasmon resonance (LSPR) for Cu nanoparticles depending as a function of laser pulse number in Pulsed Laser Deposition," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1815, no. 1, p. 030020, 2017.
- [24] H. Durmuş, H. Ş. Kılıç, S. Y. Gezgin, and Ş. Karataş, "Analysis of Current-Voltage-Temperature and Capacitance-Voltage-Temperature Characteristics of Re/n-Si Schottky Contacts," *Silicon*, pp. 1-9, 2016.
- [25] W. Marine, L. Patrone, B. Luk'yanchuk, and M. Sentis, "Strategy of nanocluster and nanostructure synthesis by conventional pulsed laser ablation," *Applied surface science*, vol. 154, pp. 345-352, 2000.
- [26] J. Alonso, R. Diamant, P. Castillo, M. Acosta-García, N. Batina, and E. Haro-Poniatowski, "Thin films of silver nanoparticles deposited in vacuum by pulsed laser ablation using a YAG: Nd laser," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 9, pp. 4933-4937, 2009.
- [27] S. Verma, B. T. Rao, S. Rai, V. Ganesan, and L. M. Kukreja, "Influence of process parameters on surface plasmon resonance characteristics of densely packed gold nanoparticle films grown by pulsed laser deposition," (in English), *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 11, pp. 4898-4905, Mar 15 2012.
- [28] J. Schou, "Physical aspects of the pulsed laser deposition technique: The stoichiometric transfer of material from target to film," (in English), *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 10, pp. 5191-5198, Mar 1 2009.
- [29] A. Zawadzka, P. Płóciennik, Y. El Kouari, H. Bougharraf, and B. Sahraoui, "Linear and nonlinear optical properties of ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition," *Journal of Luminescence*, vol. 169, pp. 483-491, 2016.
- [30] V. Serbezov, S. Sotirov, K. Benkhouja, A. Zawadzka, and B. Sahraoui, "Investigation of superfast deposition of metal oxide and Diamond-Like Carbon

- thin films by nanosecond Ytterbium (Yb⁺) fiber laser," *Optical Materials*, vol. 36, no. 1, pp. 53-59, 2013.
- [31] H. El Ouazzani *et al.*, "Novel styrylquinolinium dye thin films deposited by pulsed laser deposition for nonlinear optical applications," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 12, pp. 7144-7152, 2012.
- [32] H. Ş. Kılıç and H. Durmuş, "YENİ BİR PULS LASER DEPOZİSYON (PLD) SİSTEMİ TASARIMI, ÜRETİMİ VE UYGULAMALARI," *Selçuk Teknik Online Dergi*, vol. 15, no. 1, pp. 24-43, 2016.
- [33] T. E. Itina, W. Marine, and M. Autric, "Monte Carlo simulation of pulsed laser ablation from two-component target into diluted ambient gas," (in English), *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 7, pp. 3536-3542, Oct 1 1997.
- [34] E. Fazio, F. Neri, P. M. Ossi, N. Santo, and S. Trusso, "Growth process of nanostructured silver films pulsed laser ablated in high-pressure inert gas," (in English), *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 24, pp. 9676-9679, Sep 30 2009.
- [35] Z. Y. Pan *et al.*, "Oriented growth of CoPt nanoparticles by pulsed laser deposition," (in English), *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, vol. 101, no. 4, pp. 609-613, Dec 2010.
- [36] K. Sturm, S. Fahler, and H. U. Krebs, "Pulsed laser deposition of metals in low pressure inert gas," (in English), *Applied Surface Science*, vol. 154, pp. 462-466, Feb 2000.
- [37] P. Gondoni, M. Ghidelli, F. Di Fonzo, A. L. Bassi, and C. S. Casari, "Fabrication of nano-engineered transparent conducting oxides by pulsed laser deposition," *Journal of visualized experiments: JoVE*, no. 72, 2013.
- [38] F. Shan and Y. Yu, "Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 6, pp. 1869-1872, 2004.
- [39] Q. Zhang, P. Liu, C. Miao, Z. Chen, C. L. Wu, and C.-H. Shek, "Formation of orthorhombic SnO₂ originated from lattice distortion by Mn-doped tetragonal SnO₂," *RSC Advances*, vol. 5, no. 49, pp. 39285-39290, 2015.
- [40] Y. Ryu, S. Zhu, S. Han, and H. White, "Application of pulsed-laser deposition technique for cleaning a GaAs surface and for epitaxial ZnSe film growth,"

Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 16, no. 5, pp. 3058-3063, 1998.

- [41] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor," *Reports on progress in physics*, vol. 72, no. 12, p. 126501, 2009.