METAL OXIDE BASED SEMICONDUCTORS FOR SUSTAINABILITY AND SENSING BASED APPLICATIONS

Siddharth Rana

DEPARTMENT OF PHYSICS

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

July 2025

METAL OXIDE BASED SEMICONDUCTORS FOR SUSTAINABILITY AND SENSING BASED APPLICATIONS

by

Siddharth Rana

Department of Physics

Submitted

in fulfilment of requirements of degree of Doctor of Philosophy

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

July 2025

Dedication

I dedicate this dissertation to my parents, **Mr. Dushyant Rana** and **Mrs. Seema Rana**, whose unwavering support, blessings, and encouragement have been a constant source of strength and inspiration in my journey.

CERTIFICATE

We certify that the thesis titled "**METAL OXIDE-BASED SEMICONDUCTORS FOR SUSTAINABILITY AND SENSING APPLICATIONS**", submitted by Mr. Siddharth Rana, is a genuine and original research work conducted under our supervision. In our assessment, the thesis meets the necessary standards and is worthy of consideration for the degree of Doctor of Philosophy. The findings presented in this thesis have not been submitted, either in whole or in part, to any other university or institute for the award of a degree or diploma.

Prof. J.P. Singh
Department of Physics
Indian Institute of Technology Delhi
New Delhi-110016, India

Prof. Ray Hua Horng
Institute of electronics
National Yang Ming Chiao Tung University
Hsinchu, Taiwan

Date: 8th July 2025

ACKNOWLEDGEMENTS

The journey of this doctoral thesis would not have been possible without the unwavering support and contributions of many individuals who have created a stimulating and productive environment for my research. I am deeply grateful to everyone who has played a role in shaping my academic path and enabling me to successfully complete this work.

First and foremost, I extend my sincere gratitude to my thesis supervisors, ***Prof. J.P. Singh*** *and* ***Prof. Ray-Hua Horng****, for their invaluable guidance, encouragement, and expertise. Their profound knowledge, patience, and unwavering commitment have been instrumental in shaping the direction of my research. I am truly fortunate to have learned from their wisdom and experience.*

I am also deeply appreciative of my SRC members ***Prof. Rajendra Singh Dhaka, Prof. Saswata Bhattacharya,*** *and* ***Prof. Sreedevi Upadhyayula*** *for their insightful suggestions, continuous support, and ever-helpful approach throughout my doctoral journey.*

I am grateful to the MFIRP scheme at IIT Delhi for providing me with the opportunity to be part of the joint degree program, an experience that has greatly enriched my academic and research perspective.

My heartfelt thanks go to my colleagues at ***GLAD and ASTDL Lab****, whose collaboration and camaraderie have made this journey both intellectually stimulating and enjoyable. I extend my appreciation to* ***Dr. Yogita Maithani, Dr. Jyoti Yadav, Dr. Sarjana Yadav, Dr. Jamal Ahmed Khan, Dr. Arvind, Sneha Senapati, Shivam Singh, Vidhya, Lakshay, Debottam, Deepali,***

Vandana, *and* ***Priyanka*** *for fostering a supportive and enriching research environment. A special note of thanks to* ***Jyoti (Anshul)*** *for her invaluable assistance, both technically and beyond, throughout my research.*

I would also like to express my gratitude to ***Dr. F.G. Tarntair, Chih-Yang Huang, Yu-Hsuan Hsu, Clay, Will*** *and* ***Soumitra Shubhankar****, as well as the entire* ***ASTDL lab team****, for their collaboration, valuable suggestions, and their meticulous efforts in improving the quality of my research. Their willingness to share knowledge and engage in thoughtful discussions has been immensely beneficial.*

A true friend is a light in both sunshine and storms, standing by you through every season of life. I am incredibly fortunate to have had the support of my dear friends ***Mr. Sandeep Kumar, Ms. Sneha Senapati, Mr. Kamlesh Bhatt, Mr. Uzair Alam, Mr. Harish Khan, Mr. Gopal Singh,*** *and* ***Ms. Pratibha****, who stood by my side during both the challenges and triumphs of my research journey. Their friendship and encouragement have been a source of strength and motivation.*

A special thanks to my family for their unconditional love, patience, and belief in me. Their unwavering support has been the foundation that has allowed me to pursue my academic aspirations. I am especially grateful to my siblings, ***Parth Rana*** *and* ***Alice Chauhan****, whose constant encouragement and guidance have been invaluable in both my personal and academic life.*

I gratefully acknowledge the ***Council of Scientific and Industrial Research (CSIR)*** *for funding my research through the Research Fellowship.*

Above all, I am profoundly grateful to Almighty God for granting me the wisdom, health, and perseverance to navigate this journey

.

Siddharth Rana

ABSTRACT

Metal oxide semiconductors are known for their exceptional chemical and thermal stability, making them ideal for a wide range of applications, including optoelectronics, energy harvesting, and catalysis. Their inherent structural robustness, resistance to environmental degradation, and tunable electronic properties enable their integration into high-performance electronic and photonic devices.

This thesis focuses on the growth and application of metal oxides for X-ray and ultraviolet (UV) detection, with additional investigations into their potential use in power devices and photoelectrochemical water splitting. The interaction of incident light with semiconductor materials leads to the generation of electron-hole pairs, a fundamental process that underpins both photodetection and energy conversion applications.

The first phase of this research explores the growth and characterization of $ZnGa_2O_4$ epilayers synthesized via metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) for direct hard X-ray detection. The results demonstrate that $ZnGa_2O_4$ exhibits a remarkably high sensitivity of 2.87×10^9 μC $Gy_{air}^{-1}cm^{-2}$ to X-rays, attributed to its high density and strong absorption capabilities. Furthermore, an in-depth analysis of the dose-dependent response reveals that $ZnGa_2O_4$ enables efficient low-dose X-ray detection, significantly outperforming Ga_2O_3, which failed to achieve the same level of sensitivity. Notably, $ZnGa_2O_4$ exhibited an enhancement of nearly four orders of

magnitude compared to Ga_2O_3, underscoring its potential as a superior material for X-ray sensing applications.

In the second phase, $ZnGa_2O_4$ thin films were utilized to fabricate thin-film transistors (TFTs) to further investigate their optoelectronic properties. A systematic study on the influence of device geometry, specifically varying the source-to-drain distance from 20 to 40 μm, revealed that shorter channel lengths facilitated faster charge carrier collection, enhancing the material's photodetection capabilities. Conversely, longer channel lengths exhibited a breakdown voltage of approximately 656 V, making them suitable for high-power applications. Additionally, enhancement-mode and depletion-mode TFTs were successfully fabricated by controlling the epilayer thickness from 85 nm to 135 nm, with thinner films exhibiting E-mode characteristics due to complete depletion across the channel. The Inductively coupled plasma etched sample showed responsivity and rejection ratio at 240 nm was 128.5 A/W and 10^5 at a gate voltage of -10 V. To optimize the performance of $ZnGa_2O_4$-based phototransistors, the role of defect engineering was explored through neutral ion beam etching. This process effectively minimized sidewall leakage and improved response times, leading to enhanced device stability and performance. The use of neutral ion beam technology showed an improvement in the phototransistor responsivity up to 296.8 A/W (at 240 nm) @ 5.6μW cm^{-2}. The combination of high sensitivity, low defect density, and superior phototransistor performance highlights $ZnGa_2O_4$ as a promising candidate for UV-C photodetection.

The optical and electrical properties of metal oxides play a crucial role in their functional applications. In the following work, the properties of $ZnGa_2O_4$ were systematically modified using swift heavy ion irradiation. The $ZnGa_2O_4$ film was exposed to 120 MeV gold ions with varying fluence from 10^{12} to 10^{13} ions cm^{-2}, and the resulting structural and electronic changes were analyzed. The findings confirmed the radiation resistance of $ZnGa_2O_4$, demonstrating its stability under high-energy ion exposure. A notable reduction in the bandgap was observed, decreasing from 4.91 eV to 4.21 eV, indicating enhanced optical tunability. Additionally, the wettability of the film transitioned to a hydrophilic nature, aligning with XPS results that suggested surface chemical modifications. Furthermore, ion irradiation significantly influenced the electrical properties of $ZnGa_2O_4$. The sheet resistance exhibited a two-order reduction, decreasing from 290 MΩ/□ to just 1.9 MΩ/□, which is a crucial improvement for high-performance power devices that require low resistivity. These tunable characteristics establish $ZnGa_2O_4$ as a contender for optoelectronic and power applications, where controlled electrical and optical properties are essential.

In the final work, photoelectrochemical water splitting was investigated using CuO/Cu_2O/Cu-based electrodes to explore their potential for sustainable hydrogen production. Copper oxide nanowires were synthesized under different ambient conditions, including air, oxygen, and argon, leading to variations in their morphology and optical absorption properties. The composition of CuO and Cu_2O varied across the samples, influencing their surface wettability, with contact angles ranging from 32.6° to 101.6°. Among

the synthesized electrodes, the one prepared in an oxygen-rich environment exhibited the highest photocurrent density of 1.8 mA cm^{-2} at -0.5 V, indicating enhanced charge separation and improved photoelectrochemical performance. These findings demonstrate the critical role of ambient conditions in tailoring the properties of copper oxide nanostructures and highlight their potential for efficient hydrogen generation through water splitting. This study reinforces the viability of metal oxides as key materials for sustainable energy applications.

सारांश

यह शोधप्रबंध धातु ऑक्साइड अर्धचालकों की उत्कृष्ट रासायनिक और तापीय स्थिरता को रेखांकित करता है, जो इन्हें ऑप्टोइलेक्ट्रॉनिक्स, ऊर्जा संचयन और उत्प्रेरण (कैटलिसिस) सहित विभिन्न अनुप्रयोगों के लिए उपयुक्त बनाता है। इनकी संरचनात्मक मजबूती, पर्यावरणीय गिरावट के प्रति प्रतिरोधक क्षमता और इलेक्ट्रॉनिक गुणों की अनुकूलनशीलता इन्हें उच्च प्रदर्शन वाले इलेक्ट्रॉनिक और फोटोनिक उपकरणों में उपयोग के लिए सक्षम बनाती है।

यह शोध मुख्य रूप से एक्स-रे और पराबैंगनी (UV) विकिरण की पहचान के लिए धातु ऑक्साइडों की वृद्धि और अनुप्रयोग पर केंद्रित है, साथ ही पावर डिवाइसों और फोटोइलेक्ट्रोकैमिकल जल अपघटन में उनके संभावित उपयोग का भी अध्ययन किया गया है। अर्धचालक सामग्री पर प्रकाश पड़ने से इलेक्ट्रॉन-होल युग्म उत्पन्न होते हैं, जो फोटोडिटेक्शन और ऊर्जा रूपांतरण जैसे अनुप्रयोगों की आधारभूत प्रक्रिया है।

शोध के पहले चरण में, हार्ड एक्स-रे पहचान के लिए मेटल-ऑर्गेनिक केमिकल वेपर डिपॉजिशन (MOCVD) तकनीक द्वारा $ZnGa_2O_4$ एपिलेयर्स की वृद्धि और वर्णन किया गया। $ZnGa_2O_4$ ने 2.87×10^9 $\mu C\ Gy\_air^{-1}cm^{-2}$ की उच्च संवेदनशीलता प्रदर्शित की, जो इसकी उच्च घनता और मजबूत अवशोषण क्षमताओं के कारण है। डोज-निर्भर प्रतिक्रिया विश्लेषण से ज्ञात हुआ कि $ZnGa_2O_4$ कम डोज पर भी कुशलतापूर्वक एक्स-रे पहचान करने में सक्षम है, जबकि Ga_2O_3 इतनी संवेदनशीलता प्रदर्शित नहीं कर पाया। $ZnGa_2O_4$ ने Ga_2O_3 की तुलना में लगभग चार गुणात्मक श्रेणियों तक बेहतर प्रदर्शन किया, जो इसे एक्स-रे डिटेक्शन के लिए एक उत्कृष्ट सामग्री सिद्ध करता है।

दूसरे चरण में, $ZnGa_2O_4$ की ऑप्टोइलेक्ट्रॉनिक विशेषताओं को जांचने के लिए इसका उपयोग पतली फिल्म ट्रांजिस्टर (TFTs) निर्माण में किया गया। डिवाइस ज्यामिति, विशेष रूप से स्रोत और ड्रेन के बीच

दूरी (20 से 40 माइक्रॉन) को बदलकर किए गए अध्ययन से पता चला कि छोटे चैनल लंबाई से चार्ज कैरियर्स का तेजी से संग्रहण संभव हुआ, जिससे फोटोडिटेक्शन क्षमता में सुधार हुआ। वहीं, बड़े चैनल की लंबाई पर लगभग 656 V का ब्रेकडाउन वोल्टेज देखा गया, जो उच्च शक्ति अनुप्रयोगों के लिए उपयुक्त है। एपिलयर मोटाई (85 nm से 135 nm) को नियंत्रित कर E-mode और D-mode TFTs बनाए गए, जहाँ पतली फिल्मों ने E-mode व्यवहार दिखाया। इंडक्टिवली कपल्ड प्लाज़्मा द्वारा एच की गई फिल्म ने 240 nm पर -10 V गेट वोल्टेज पर 128.5 A/W रिस्पॉन्सिविटी और 105 का रीजेक्शन रेशियो प्रदर्शित किया। $ZnGa_2O_4$-आधारित फोटोट्रांजिस्टर की कार्यक्षमता को अनुकूलित करने के लिए न्यूट्रल आयन बीम एचिंग तकनीक का उपयोग किया गया, जिससे साइडवॉल लीकेज कम हुआ और रिस्पॉन्स टाइम बेहतर हुआ। इसके परिणामस्वरूप 240 nm पर 296.8 A/W की रिस्पॉन्सिविटी (5.6 $\mu W\ cm^{-2}$ पर) प्राप्त हुई। उच्च संवेदनशीलता, कम डिफेक्ट डेंसिटी और श्रेष्ठ प्रदर्शन $ZnGa_2O_4$ को UV-C फोटोडिटेक्शन के लिए एक संभावनाशील सामग्री बनाते हैं।

धातु ऑक्साइड की ऑप्टिकल और इलेक्ट्रिकल विशेषताएँ उनके कार्यात्मक अनुप्रयोगों में महत्वपूर्ण भूमिका निभाती हैं। आगे के अध्ययन में, $ZnGa_2O_4$ की विशेषताओं को स्विफ्ट हेवी आयन विकिरण द्वारा व्यवस्थित रूप से संशोधित किया गया। $ZnGa_2O_4$ फिल्म को 120 MeV स्वर्ण आयनों से 10^{12} से 10^{13} आयन cm^{-2} की फ्लुएंस पर विकिरणित किया गया और इसके संरचनात्मक एवं इलेक्ट्रॉनिक परिवर्तन का विश्लेषण किया गया। परिणामों ने $ZnGa_2O_4$ की विकिरण प्रतिरोध क्षमता को प्रमाणित किया, जो इसे उच्च ऊर्जा विकिरण के तहत स्थिर सिद्ध करता है। बैंडगैप में उल्लेखनीय कमी देखी गई, जो 4.91 eV से घटकर 4.21 eV हो गया, जिससे इसके ऑप्टिकल गुणों में ट्यूनिंग की संभावना उजागर हुई। इसके अलावा, फिल्म की वेटेबिलिटी हाइड्रोफिलिक प्रकृति में बदल गई, जो XPS परिणामों से मेल खाती है जो सतही रासायनिक परिवर्तन का संकेत देती है। विद्युत गुणों में भी बड़ा परिवर्तन देखा गया; शीट रेजिस्टेंस में दो आदेशों की कमी आई—290 MΩ/□ से घटकर केवल 1.9 MΩ/□—जो उच्च प्रदर्शन वाले पावर

डिवाइसों के लिए अत्यंत उपयोगी है। ये अनुकूलनीय गुण $ZnGa_2O_4$ को ऑप्टोइलेक्ट्रॉनिक और पावर अनुप्रयोगों के लिए एक प्रबल दावेदार बनाते हैं।

अंतिम अध्ययन में, $CuO/Cu_2O/Cu$ आधारित इलेक्ट्रोड्स का उपयोग कर फोटोइलेक्ट्रोकैमिकल जल अपघटन द्वारा स्थायी हाइड्रोजन उत्पादन की संभावना का मूल्यांकन किया गया। तांबा ऑक्साइड नैनोवायर विभिन्न वातारण स्थितियों—वायु, ऑक्सीजन और आर्गन—में संश्लेषित किए गए, जिससे उनकी संरचना और ऑप्टिकल अवशोषण विशेषताओं में भिन्नता देखी गई। CuO और Cu_2O की संरचना में अंतर के कारण संपर्क कोण $32.6°$ से $101.6°$ तक अलग-अलग थे। ऑक्सीजन-समृद्ध वातावरण में तैयार किए गए इलेक्ट्रोड ने -0.5 V पर 1.8 mA cm^{-2} की सर्वाधिक फोटोकरेन्ट डेंसिटी प्रदर्शित की, जो बेहतर चार्ज पृथक्करण और बेहतर फोटोइलेक्ट्रोकैमिकल प्रदर्शन को दर्शाता है। यह अध्ययन दर्शाता है कि तांबा ऑक्साइड नैनोस्ट्रक्चर्स के गुणों को नियंत्रित करने में परिवेशीय परिस्थितियाँ कितनी महत्वपूर्ण हैं, और यह इन्हें जल अपघटन द्वारा कुशल हाइड्रोजन उत्पादन के लिए उपयुक्त बनाता है। यह शोध धातु ऑक्साइडों को सतत ऊर्जा अनुप्रयोगों के लिए प्रमुख सामग्री के रूप में स्थापित करता है।

TABLE OF CONTENTS

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES

ABBREVIATIONS

MOCVD	Metal organic chemical vapor deposition
DXPD	Metal semiconductor metal
MSM	Direct irradiating X-ray photodetector
TFT	Thin film transistor
PT	Phototransistor
SRIM	The stopping and range of ions in matter
PEC	Photoelectrochemical
SBH	Schottky barrier height
I-V	Current Voltage
ZGO	Zinc gallium oxide
CVD	Chemical vapor deposition
CA	Contact angle
TLM	Transmission line measurements
XRD	X-ray diffraction
UV	Ultraviolet
FESEM	Field electron scanning electron microscopy
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
B.E.	Binding energy
MFC	Mass flow controller
DFT	Density functional theory
EPMA	Electron probe microanalyzer
TEM	Transmission electron microscopy
HRTEM	High-resolution transmission electron microscopy
AFM	Atomic force microscopy
ICP	Inductively coupled plasma
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
BSE	Backscattered electron
ALD	Atomic layer deposition
IGPS	Integrated gas phase synthesis setup
PVD	Physical vapor deposition

CB	Conduction band
VB	Valance band
KPFM	Kelvin probe force microscopy
SHI	Swift Heavy Ion