T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ZnO VE Sb_2S_3 İNCE FİLM TABANLI FOTOSENSÖR AYGIT ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Esra ASLAN

FİZİK ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vii
1. GİRİŞ 1
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 3
2.1. Yarıiletken Malzemelerin Bazı Temel Özellikleri 3
2.1.1. Yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri 3
2.1.1.1. Mobilite, elektriksel iletkenlik katsayısı ve özdirenç 7
2.1.1.2. Hall etkisi 10
2.1.2. Yarıiletkenlerin optik özellikleri 12
2.2. Fotodedektörlerin Sınıflandırılması ve Parametreleri 16
2.2.1. Metal-yarıiletken-metal (MSM) tipi fotodedektörler 17
2.2.2. Schottky tipi fotodedektörler 18
2.2.3. pn eklem tipi fotodedektörler 20
2.3. Ultraviyole Fotodedektörler 21
2.4. Görünür Bölge Fotodedektörleri 22
2.5. ZnO Bileşiğinin Bazı Fiziksel Özellikleri 23
2.6. Sb_2S_3 Bileşiğinin Bazı Fiziksel Özellikleri 28
2.7. İnce Film Hazırlama Yöntemleri 32
2.7.1. Fiziksel yöntemler 33
2.7.2. Kimyasal yöntemler 34
2.7.2.1 Sol-jel yöntemi 34
3. MATERYAL ve YÖNTEM 38
3.1. Çözeltilerin Hazırlanması 38
3.1.1. Katkılı ve katkısız ZnO çözeltilerin ve ince filmlerin hazırlanması 38
3.1.2. Sb_2S_3 çözeltilerinin ve ince filmlerin hazırlanması 41
3.1.3. ZnO ve Sb_2S_3 fotodetektörlerin hazırlanması 42
3.1.3.1. ZnO fotodetektörlerin hazırlanması 42
3.1.3.2. Sb_2S_3 fotodetektörlerin hazırlanması 44
3.1.4. Hazırlanan ince filmlerin ve fotodetektörlerin karakterizasyonu 45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 50
4.1. Katkısız ve Titanyum Katkılı ZnO İnce Filmlerin Fiziksel Özellikleri ve Fotodetektör Sonuçları 50
4.1.1. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO ince filmlerin yapısal özellikleri 50
4.1.2. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDX sonuçları 53
4.1.3. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO ince filmlerin optik özellikleri 55
4.1.4. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO ince filmlerin elektriksel özellikleri 57
4.1.5. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO ince filmlerin fotodetektör özellikleri 59
4.2. Titanyum ve Kalay Katkılı ZnO İnce Filmlerin Fiziksel Özellikleri ve Fotodetektör Sonuçları 67
4.2.1. Titanyum ve kalay katkılı ZnO ince filmlerin yapısal özellikleri 67
4.2.2. Titanyum ve kalay katkılı ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDX sonuçları 69
4.2.3. Titanyum ve kalay katkılı ZnO ince filmlerin optik özellikleri 71
4.2.4. Titanyum ve kalay katkılı ZnO ince filmlerin fotodetektör özellikleri 79
4.3. Sb_2S_3 Filmlerin Fiziksel Özellikleri ve Fotodetektör Sonuçları 85
4.3.1. Sb_2S_3 filmlerin yapısal özellikleri 85
4.3.2. Sb_2S_3 filmlerin optik özellikleri 87
4.3.3. Sb_2S_3 filmlerin morfolojik yapıları 87
4.3.4. Sb_2S_3 filmlerin fotodetektör özellikleri 91
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 96

5.1. Sonuçlar 96
5.1.1. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO filmlerin sonuçları 96
5.1.2. Kalay ve titanyum katkılı ZnO filmlerin sonuçları 98
5.1.3. Sb_2S_3 filmlerin sonuçları 100
5.2. Öneriler 101
KAYNAKLAR 102
ÖZGEÇMİŞ 109

ÖZET

Doktora Tezi

ZnO VE Sb_2S_3 İNCE FİLM TABANLI FOTOSENSÖR AYGIT ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Esra ASLAN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Maharram ZARBALİ
Yıl: 2022, Sayfa: 110

Bu tez çalışmasında, çözeltideki Ti/Zn molar oranları sırasıyla % 1, % 2, % 3, % 4 ve % 5 olan titanyum katkılı ZnO ince filmler hazırlanmıştır. Ayrıca, çözeltideki Sn/Zn ve Ti/Zn molar oranları sırasıyla % 1 Sn,% 1 Ti, (% 0.5 Sn -% 0.5 Ti), (% 0.5 Sn -% 1 Ti), (% 1 Sn -% 0.5 Ti) ve (% 1 Sn -% 1 Ti) olan ortak katkılı ZnO ince filmler cam altlıklar üzerine hazırlanmıştır. Bununla birlikte, çözeltideki Sb/S molar oranı 2/3 olan Sb_2S_3 filmler de cam altlıklar üzerine kaplanmıştır. Hazırlanan ZnO ince filmlerin yapısal, optik, elektriksel ve fotodedektör özelliklerine katkı türünün ve molar oranlarının etkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir. Sb_2S_3 ince filmlerin yapısal, optik, elektriksel ve fotodedektör özelliklerine ise kaplama sıcaklıklarının etkisi araştırılmıştır. Sb_2S_3 ince filmler, sırasıyla 250 ^oC, 300 ^oC, 350 ^oC, 400 ^oC ve 450 ^oC sıcaklılarda sol-jel daldırarak kaplama sistemi ile kaplanmıştır. Hazırlanan ince filmlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için XRD, SEM, EDX, Fotolüminesans, UV Vis spektroskopisi, Hall etkisi, akım-voltaj ve akım-zaman ölçüm sistemleri kullanılmıştır. XRD sonuçlarına göre titanyum ve kalay elementlerinin birlikte veya ayrı ayrı ZnO' ya katılmaları durumunda ZnO' nun kristal yapısı bozulmaktadır. ZnO filmlerin SEM sonuçlarına göre, çözeltiye kalay veya titanyum birlikte veya ayrı ayrı katıldığında tanecik boyutları küçülmektedir. Bu filmlerin EDX sonuçları ise filmlerin yapısında kalay ve titanyumun varlığını doğrulamaktadır. UV-Vis spektrometresi sonuçlarına göre titanyum ve kalay elementlerinin birlikte veya ayrı ayrı ZnO' ya katılmaları durumunda ise görünür bölgede optik geçirgenlik artmaktadır. ZnO' nun yasak bant aralığı ~ 3.27 eV olarak belirlenmiştir. Katkılandırmanın ise ZnO' nun yasak bant aralığında önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Hall etkisi ölçüm sonuçlarına göre, katkısız ZnO' nun taşıyıcı konsantrasyonu 7.96×10^{16} cm^{-3} iken % 5 Ti katkılı ZnO filmler için 2.84×10^{14} cm^{-3}' e kadar azalmaktadır. Fotolüminesans sonuçlarına göre katkısız ZnO filmlerin görünür bölgede 460 nm, 494 nm ve 577 nm' de emisyon pikleri ortaya çıkmaktadır. ZnO' nun kendi kristal kusurlarından kaynaklanan bu piklerin şiddeti titanyum katılması ile önemli oranda azalmıştır. Bu sonuca göre, bu tez çalışmasında, titanyumun ZnO' nun kristal yapısında bir pasivasyon etkisi yarattığı ilk kez gözlenmiştir. Karanlık ve 365 nm dalga boylu ışık altında yapılan akım-voltaj ve akım-zaman grafiklerine göre metal-yarıiletken-metal (MSM) tipi katkısız ZnO fotodedektörlerin foto hassasiyetleri 43 iken % 3 Ti katılması ile 3333' e yükselmiştir. Yani, ZnO' ya % 3 Ti katkılandırıldığında foto hassasiyet 775 kat artmıştır. Bu artışın nedeni titanyumun ZnO' nun yasak bant aralığındaki kusurları (tuzakları) pasivize ederek, ışık altında daha çok elektronun iletim bandına geçmesini ve iletime katılması sağlamasıdır. (0.5 % Sn ve % 1 Ti) katkılı ZnO fotodedektörlerin foto hassasiyeti ise 1557 olarak kaydedilmiştir. Bu şekilde sadece % 1 Ti katklı ZnO fotodedektörlere göre % 10 civarında foto hassasiyette iyileşme gözlenmiştir. Sb_2S_3 ince filmlerle ilgili yapılan çalışmalarda ise herhangi bir tavlama ve sinterleme işlemi yapılmadan sadece kurutma işlemiyle kristalleşe bileceği gözlenmiştir. XRD sonuçları 250 ^oC' de hazırlanan Sb_2S_3 filmlerin henüz amorf yapıda olduğunu göstermektedir. 300 ^oC, 350 ^oC, 400 ^oC ve 450 ^oC' de hazırlanan Sb_2S_3 fotodedektörlerin 70 mW/cm^2 şiddetindeki görünür ışıkla yapılan akım-zaman ölçümlerine göre foto hassasiyetleri sırasıyla 7.71, 7.44, 56.81 ve 2.66 olarak kaydedilmiştir. Bu sıcaklılarda hazırlanan foto detektörlerin yükselme ve azalma zaman sabitleri (τ_r, τ_d) ise sırasıyla (0.39 s, 0.86 s), (0.41 s, 0.42 s), (0.40 s, 0.40 s), (0.38 s, 0.40 s) olarak belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: ZnO, Sb_2S_3, fotodedektör, titanyum, kalay

ABSTRACT

PhD Thesis

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF ZnO AND Sb_2S_3 THIN FILM BASED PHOTOSENSORS

Esra ASLAN

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Maharram ZARBALİ
Year: 2022, Page: 110

Titanium doped ZnO thin films with Ti/Zn molar ratios of 1%, 2%, 3%, 4%, and 5% in solution, as well as co-doped ZnO thin films with Sn/Zn and Ti/Zn molar ratios of 1% Sn, 1% Ti, (0.5% Sn - 0.5% Ti), (0.5% Sn - 1% Ti), (1% Sn - 0.5% Ti) and (1% Sn - 1% Ti) in solution, were prepared on glass substrates in this thesis. In addition, Sb_2S_3 films with Sb/S molar ratio of 2/3 in the solution were also coated on glass substrates. The effects of dopant type and molar ratios on the structural, optical, electrical and photodetector properties of the prepared ZnO thin films were investigated in detail. The effects of coating temperatures on the structural, optical, electrical and photodetector properties of Sb_2S_3 thin films were investigated. Sb_2S_3 thin films were coated with sol-gel dip coating system at temperatures of 250 ^oC, 300 ^oC, 350 ^oC, 400 ^oC and 450 ^oC, respectively. XRD, SEM, EDX, Photoluminescence, UV Vis spectroscopy, Hall effect, current-voltage and current-time measurement systems were used to determine the physical properties of the prepared thin films. According to XRD results, when titanium and tin elements are added to ZnO together or separately, the crystal structure of ZnO deteriorates. According to the SEM results of ZnO films, when tin or titanium are added to the solution together or separately, the particle sizes are reduced. The EDX results of these films confirm the presence of tin and titanium in the structure of the films. According to the results of UV-Vis spectrometry, when titanium and tin elements are added to ZnO together or separately, optical transmittance increases in the visible region. The forbidden band gap of ZnO was determined as ~ 3.27 eV. It was observed that the doping did not have a significant effect in the forbidden band gap of ZnO. According to the Hall effect measurement results, while the carrier concentration of undoped ZnO is 7.96 x 10 16 cm^{-3}, it decreases to 2.84 x 10 14 cm^{-3} for 5 % Ti doped ZnO films. According to the photoluminescence results, emission peaks of undoped ZnO films appear at 460 nm, 494 nm and 577 nm in the visible region. The intensity of these peaks, which are caused by the crystal defects of ZnO itself, decreased significantly with the addition of titanium. According to this result, in this thesis, it was observed for the first time that titanium creates a passivation effect in the crystal structure of ZnO. According to the current-voltage and current-time graphs made under dark and 365 nm wavelength light, the photo sensitivities of metal-semiconductor-metal (MSM) type undoped ZnO photodetectors increased from 43 to 3333 with the addition of 3% Ti. That is, when 3% Ti was added to ZnO, the photo sensitivity increased 775 times. The reason for this increase is that titanium passivates the defects (traps) in the forbidden band gap of ZnO, allowing more electrons to pass into the conduction band under light and participate in the conduction. The photo sensitivity of (0.5% Sn and 1% Ti) doped ZnO photodetectors was recorded as 1557. In this way, an improvement in photo sensitivity of around 10% was observed compared to ZnO photodetectors with only 1% Ti. In studies on Sb_2S_3 thin films, it has been observed that it can only crystallize by drying without any annealing and sintering process. XRD results show that Sb_2S_3 films prepared at 250 ^oC are still amorphous. Photosensitivity of Sb_2S_3 photodetectors prepared at 300 ^oC, 350 ^oC, 400 ^oC and 450 ^oC was recorded as 7.71, 7.44, 56.81 and 2.66, respectively, according to current-time measurements made with visible light of 70 mW/cm^2. The rise and fall time constants (τ_r, τ_d) of the photodetectors prepared at these temperatures are respectively (0.39 s, 0.86 s), (0.41 s, 0.42 s), (0.40s, 0.40 s), (0.38 s, 0.40 s) has been determined.

KEYWORDS: ZnO, Sb_2S_3, photodetector, titanium, tin

TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesinde bana yol gösteren ve tez çalışmam boyunca bana yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleriyle her zaman destek olan danışmanım Sayın Prof. Dr. Maharram ZARBALİ' ye teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim boyunca Yüksek Öğretim Kurumu' nun 100/2000 YÖK Burs programından almış olduğum destekten dolayı Yüksek Öğretim Kurumu' na teşekkür ederim.

Ayrıca, desteklenmeye hak kazandığım TUBİTAK Yurtiçi 2211-C Öncelikli Alanlar Doktora Bursundan dolayı TUBİTAK' a teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Elektromanyetik dalga spektrumu 1
Şekil 2.1. Yalıtkanlar, yarıiletkenler ve iletkenler için tipik iletkenlik aralığı 3
Şekil 2.2. (a) Metaller için kısmen dolu iletkenlik bandı ile birbiri üzerine örtüşmüş değerlik bandı ile iletkenlik bandı (b) bir yarıiletkenin ve (c) bir yalıtkanın enerji bant diyagramı 4
Şekil 2.3. (a) As atomunun silisyum kristalinde gösterilişi (b) Donör katkılı silisyumun bant yapısı .. 5
Şekil 2.4. (a) B atomunun silisyum kristalinde gösterilişi (b) Akseptör katkılı silisyumun bant yapısı.6
Şekil 2.5. (a) Katkısız (saf) yarıiletkenin bant yapısı, (b) n-tipi yarıiletkenin bant yapısı, (c) p-tipi yarıiletkenin bant yapısı 6
Şekil 2.6. Hall etkisinin şematik gösterimi 10
Şekil 2.7. (a) Dolaylı bant geçişli silisyumun enerj-bant yapısı (b) Doğrudan bant geçişli GaAs' nin enerji-bant yapısı 13
Şekil 2.8. ZnO ince filmlerin Tauc eğrisi 14
Şekil 2.9. Metal-yarıiletken-metal (MSM) tipi UV fotodedektör 18
Şekil 2.10. (a) Schottky tipi UV fotodedektörün şematik yapısı (b) Denge halinde enerji bant diyagramı (c) Ters besleme durumunda enerji bant diyagramı (d) İleri besleme durumunda enerji bant diyagramı 19
Şekil 2.11. Bir pn eklem bölgesinde elektron-boşluk çifti oluşumu 20
Şekil 2.12. UV ışığının sınıflandırılması 21
Şekil 2.13. ZnO kristalinin birim hücresi 24
Şekil 2.14. Co katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin XRD grafiği 25
Şekil 2.15. ZnO' nun bazı derin seviye emisyonlarını gösteren bant diyagramı 27
Şekil 2.16. ZnO bileşiğinin fotolüminesans spektrumu 27
Şekil 2.17. Sb_2S_3' ün kristal yapısı 29
Şekil 2.18. Sprey yönteminde (a) 2ml, (b) 4 ml, (c) 6 ml, (d) 8 ml ve (e) 10 ml tartarik asitle hazırlanmış Sb_2S_3 ince filmlerin XRD grafikleri 30
Şekil 2.19. Kimyasal banyo yöntemiyle hazırlanan Sb_2S_3 filmlerin fotolüminesans spektrumu 31
Şekil 2.20. Sprey çözeltisinde (a) 2ml, (b) 4 ml, (c) 6 ml, (d) 8 ml ve (e) 10 ml tartarik asitle hazırlanmış Sb_2S_3 ince filmleri için hesaplanan yasak bant aralığı 32
Şekil 2.21. Termal buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi 33
Şekil 2.22. Sol-jel yönteminin şematik gösterimi 35
Şekil 2.23. (a) Katalizör olarak asit (HCl) (b) katalizör olarak baz (NH_3) kullanılması ile elde edilen silika sol 37
Şekil 3.1. Katkılı ve katkısız ZnO çözeltilerin hazırlanış şeması 39
Şekil 3.2. ZnO çözeltisi ve ZnO film kaplı cam 39
Şekil 3.3 Cam altlıkların temizleme işleminde kullanılan cihazlar 40
Şekil 3.4. Sol-jel daldırarak kaplama sistemi 41
Şekil 3.5. ZnO fotodetektörlerin hazırlanış şeması 43
Şekil 3.6. ZnO fotodetektörlerin hazırlanışındaki maskeleme işlemi 43
Şekil 3.7. Mantis QPrep-500 Termal buharlaştırma sistemi 44
Şekil 3.8. Sb_2S_3 fotodetektörlerin şematik gösterimi 45
Şekil 3.9. Rigaku Ultima III X-ışını kırınım cihazı 45
Şekil 3.10. Perkin Elmer UV Vis Lambda 45 spektrometresinin optik yolu 46
Şekil 3.11. Zeiss Evo 50 taramalı elektron mikroskobu ve Bruker AXS EDX spektroskopisi 47
Şekil 3.12. Taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibi 47
Şekil 3.13. Ecopia HMS 3000 Hall etkisi ölçüm sistemi 48
Şekil 3.14. Akım-voltaj ve akım-zaman grafiklerinin elde edildiği ölçüm sistemi 49
Şekil 4.1. Titanyum katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin XRD sonuçları 51
Şekil 4.2. Titanyum katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin dar aralıktaki XRD sonuçları 51
Şekil 4.3. Hazırlanan ince filmlerin kristalit büyüklüklerinin filmdeki Ti/Zn molar oranıyla değişimi 53
Şekil 4.4. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO filmlerin SEM görüntüleri 54
Şekil 4.5. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO filmlerin optik geçirgenlik grafikleri 55
Şekil 4.6. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO filmlerin Tauc eğrileri 56
Şekil 4.7. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO filmlerin fotolüninesans sonuçları 58

Şekil 4.8. Karanlık ve 365 nm dalgaboylu UV ışık altında örneklerin I-V grafikleri 60
Şekil 4.9. Farklı dalgaboylarında ZnO fotodetektörlerin fotoyanıt değerleri 61
Şekil 4.10. Hazırlanan fotodedektörlerin karanlık ve aydınlık ortamda akım-zaman grafikleri 62
Şekil 4.11. % 3 Ti katkılı ZnO fotodetektörlerin farklı UV ışığı şiddeti altında alınan akım-zaman grafikleri 63
Şekil 4.12. % 3 Ti katkılı ZnO foto detektörlerin % 2 mW/cm^2 UV ışık şiddeti altında 3 defa tekrarlanması 64
Şekil 4.13. Kalay ve titanyum katklılı ve katkısız ZnO filmlerin XRD sonuçları 67
Şekil 4.14. Kalay ve titanyum katklılı ve katkısız ZnO filmlerin pik şiddetlerin in kıyaslanması 68
Şekil 4.15. Farklı molar oranlardaki Sn ve Ti katkılı örneklerin SEM görüntüleri 70
Şekil 4.16. Katkısız ZnO, % 1 Sn katkılı ZnO ve % 1 Ti katkılı ZnO filmlerden alınan EDX grafiği 71
Şekil 4.17. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO filmlerin UV-Vis spektrumları 72
Şekil 4.18. Sn ve Ti katkılı örneklerin dalga boyu-soğurma katsayısı grafikleri 73
Şekil 4.19. Sn ve Ti katkılı örneklerin dalga boyu-penetrasyon derinliği grafikleri 74
Şekil 4.20. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO filmlerin Tauc eğrileri 74
Şekil 4.21. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO filmlerin kırılma indislerinin dalga boyu ile değişimi 75
Şekil 4.22. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO filmlerin sönüm katsayılarının dalga boyu ile değişimi .76
Şekil 4.23. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO filmlerin reel dielektrik sabitinin dalga boyu ile değişimi 77
Şekil 4.24. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO filmlerin imajiner dielektrik sabitinin dalga boyu ile değişimi 77
Şekil 4.25. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO filmlerin optiksel iletkenliğin dalga boyu ile değişimi ...78
Şekil 4.26. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO filmlerin yansıma değerlerinin dalga boyu ile değişimi .79
Şekil 4.27. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO fotodetektörlerin akım- zaman değişim grafikleri 80
Şekil 4.28. % 1 Ti katkılı ZnO fotodetektörlerin karanlık ve UV ışığı altında akım-zaman değişim grafikleri 82
Şekil 4.29. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO fotodetektörlerin karanlık altında I-V grafikleri 83
Şekil 4.30. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO fotodetektörlerin aydınlık altında I-V grafikleri 83
Şekil 4.31. Farklı sıcaklıklarda hazırlanmış Sb_2S_3 ince filmlerin XRD sonuçları 85
Şekil 4.32. Sb_2S_3 filmlerin fotolüminesans spektrumu 87
Şekil 4.33. Farklı sıcaklıklarda kaplanan Sb_2S_3 filmlerin 2 k büyütmeli SEM görüntüleri 88
Şekil 4.34. Farklı sıcaklıklarda kaplanan Sb_2S_3 filmlerin 10 k büyütmeli SEM görüntüleri 89
Şekil 4.35. Farklı sıcaklıklarda kaplanan Sb_2S_3 filmlerin EDX spektrumları 90
Şekil 4.36. Farklı sıcaklıklarda kaplanmış Sb_2S_3 filmlerin fotoakım-zaman grafikleri 92
Şekil 4.37. Farklı sıcaklıklarda kaplanmış Sb_2S_3 filmlerin yükselme ve azalma süreleri 93
Şekil 4.38. Farklı sıcaklıklarda kaplanmış Sb_2S_3 fotodetektörlerin I-V grafikleri 95

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

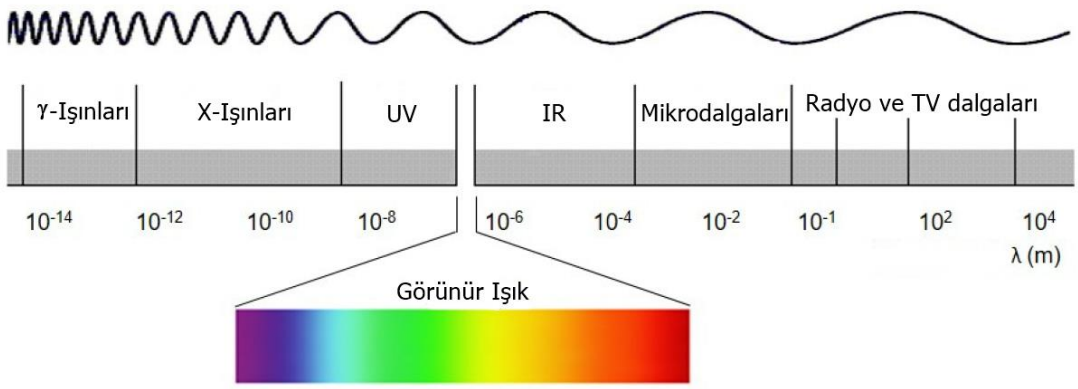
Çizelge 3.1. Katkılı ve katkısız ZnO çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar 38
Çizelge 3.2. Sb_2S_3 çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar 41
Çizelge 4.1. Hazırlanan ZnO ince filmlerin kristalit büyüklükleri 53
Çizelge 4.2. Titanyum katkılı ve katkısız ZnO filmlerin Hall etkisi sonuçları 57
Çizelge 4.3. Titanyum katkılı ve katkısız ZnO filmlerin fotodedektör sonuçları 62
Çizelge 4.4. ZnO fotodedektörlerin diğer çalışmalarla karşılaştırılması 66
Çizelge 4.5. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO filmlerin kristal yapılarıyla ilgili bazı parametreler 69
Çizelge 4.6. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO fotodedektörlerin parametreleri 81
Çizelge 4.7. Ortak element katkılı ZnO fotodedektörlerin diğer çalışmalarla karşılaştırılması 84
Çizelge 4.8. Sb_2S_3 ince filmlerin a, b ve c örgü parametreleri ve düzlemler arası uzaklıkları 86
Çizelge 4.9. Farklı sıcaklıklarda kaplanan Sb_2S_3 filmlerin EDX sonuçları 91
Çizelge 4.10. Sb_2S_3 fotodedektörlerin diğer çalışmalarla karşılaştırılması 94

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A_o	Aktif alan
B_z	Manyetik alan
c	Işık hızı
d	Işığın aldığı yol
D	Kristalit boyut
D_s	Spesifik tespit
E	Elektrik alan
E_F	Fermi enerji seviyesi
E_{FM}	Metalin Fermi enerji seviyesi
E_{Fn}	n-tipi yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi
E_{Fp}	p-tipi yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi
E_{FS}	Yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi
E_g	Yasak bant aralığı
E_H	Hall alanı
E_i	İletkenlik bandının en alt enerji seviyesi
E_v	Değerlik bandının en üst enerji seviyesi
I_a	Aydınlık akım
I_f	Fotoakım
I_k	Karanlık akım
I_n	Elektron akımı
J_n	Elektronların akım yoğunluğu
K	Sönüm katsayısı
n	Serbest elektron konsantrasyonu
p	Hol konsantrasyonu
P	Işık gücü
q	Elektriksel yük
R	Reflektans
R_H	Hall sabiti
R_s	Fotoyanıt
S	Fotoduyarlılık
t	Ortalama çarpışma süresi
T	Optik geçirgenlik
V_{for}	İleri besleme gerilimi
V_n	Elektronlar için sürüklenme hızı
V_{rev}	Geri besleme gerilimi
ε	Dielektrik sabiti
α	Soğurma katsayısı
β	FWHM değeri
σ	Elektrik iletkenlik katsayısı
σ_{opt}	Optik iletkenlik
ϕ	Katkısız yarıiletkenin iş fonksiyonu
ϕ_b	Schottky bariyer yüksekliği
ϕ_{bi}	Yapısal potansiyel
ϕ_n	n tipi yarıiletkenin iş fonksiyonu
ϕ_p	p tipi yarıiletkenin iş fonksiyonu
λ	Dalaboyu
ν	Işığın frekansı
ρ	Özdirenç
χ	Yarıiletkenin elektron afinitesi
τ_d	Azalma zamanı
τ_r	Yükselme zamanı

1. GİRİŞ

Sensörler hayatımızın önemli parçaları haline gelmiştir. Birçok farklı araştırma alanında ve günlük hayatta sensörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Günümüzde sensörler gereksiz yere enerji harcamanın önüne geçmek amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca pandemi sürecinde insanların zorunlu olarak evde kalmaları, evin işini hafifletecek yeni cihazların geliştirilmesine yol açmıştır. Bu cihazlardan bir tanesi son günlerde çok ilgi gören akıllı süpürgelerdir. Akıllı süpürgeler, kızıl ötesi veya lazer sensörlerle donatılmıştır. Bu şekilde cisimleri algılayabilmektedirler. Bu ve benzeri gelişmeler, ilerde sensörlerin hayatımızda daha çok yer alacağını göstermektedir. Bununla birlikte, uzaysal ve çevresel araştırmalarda, savunma sanayisi ve otomotiv sanayisi gibi birçok sektörde sensörlere önemli oranda ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden sensör konusu güncelliğini yitirmemekte ve önemini korumaktadır. Algılama türüne göre ve çalışma prensibine göre birçok sensör bulunmaktadır. Gaz sensörleri, ısı sensörleri, basınç sensörleri, nem sensörleri ve fotosensörler veya fotodedektörler bunlara örnek olarak verilebilir. Fotodedektörler, elektromanyetik dalgaları algılayan cihazlardır. Elektromanyetik dalgalar frekansa ve dalgaboyuna bağlı olarak geniş bir spektruma sahiptir. Şekil 1.1.' de elektromanyetik dalga spektrumu verilmiştir.



Şekil 1.1. Elektromanyetik dalga spektrumu (Casimiro, 2019)

Şekil 1.1.' de görüldüğü gibi elektromanyetik dalga yüksek enerjilerden düşük enerjiye doğru geniş bir aralığa sahiptir. Elektromanyetik dalgaları algılayan sensörler

genellikle yarıiletken malzemelerden oluşmaktadır. Yarıiletkenler, elektromanyetik dalgalara oldukça hassas malzemelerdir. Elektromanyetik dalganın enerjisine göre uygun yasak bant aralıklı yarıiletkenler kullanılmaktadır. Bir elektromanyetik dalga veya diğer adıyla foton bir yarıiletkene geldiğinde yansıma, geçme ve soğurma olmak üzere üç durum gözlemlenmektedir. Soğurma olayı yarıiletken malzemelerde iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki yasak bant aralığının genişliği ile ilgilidir. Gelen fotonun enerjisi, yarıiletkenin yasak bant aralığına eşit ve büyük olduğunda soğrulma olayı gerçekleşmektedir. Foton, enerjisini değerlik bandındaki elektrona aktararak, değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesini sağlamakta ve dolayısıyla enerjisini yitirmektedir. Yarıiletkenlerin bu özelliği farklı enerjili fotonları algılamak için kullanılmaktadır. Örneğin ultraviyole (UV) fotonları, elektromanyetik tayfın 10 nm ile 400 nm dalgaboylu bölgesine karşılık gelmektedir. Bu dalgaboylu fotonların enerjisi ise 12.4 eV ile 3.1 eV aralığındadır. Metal oksit yarıiletkenlerin çoğunun yasak bant aralığı bu bölgeye tekabül etmektedir. Örneğin çinko oksit (ZnO) yarıiletkeni, 3.3 eV yasak bant aralığı ile UV A bölgesini algılamak için son derece uygun bir malzemedir. Bununla birlikte, yarıiletkenin yasak bant aralığı değiştikçe algılayabileceği foton enerjisi de değişmektedir. Antimon sülfit (Sb_2S_3) hazırlanma yöntemine ve yapısındaki Sb/S oranına bağlı olarak yasak bant aralığı 1.5 eV ile 2 eV arasında değişiklik gösteren bir malzemedir. Görünür bölgedeki fotonları algılamak için oldukça uygun bir yarıiletkendir.

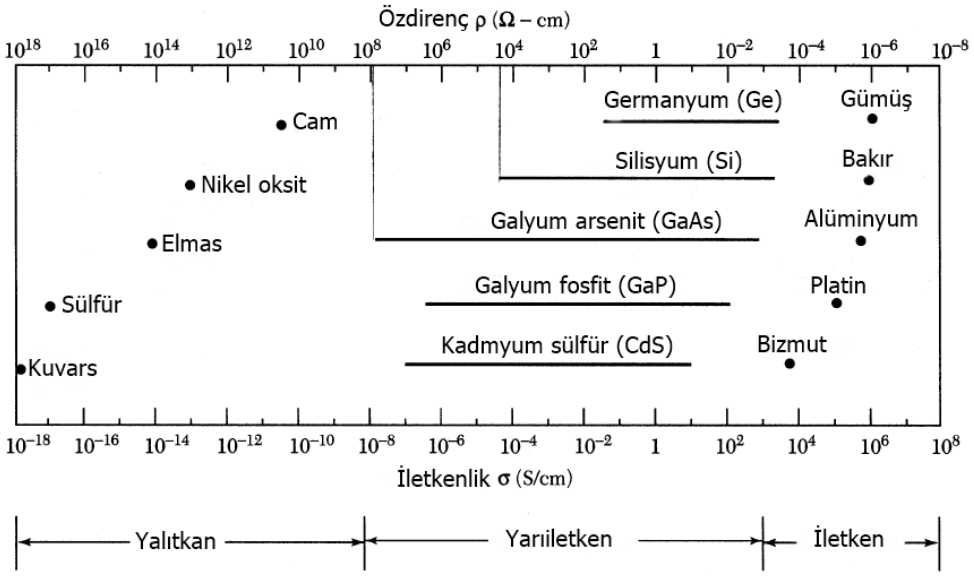
Bu tez çalışmasının amacı ultraviyole ve görünür bölgeye hassas fotodedektör aygıt üretmektir. Bu amaç için ZnO ve Sb_2S_3 yarıiletken ince filmleri kullanılmıştır. Bu yarıiletken ince filmler cam altlıklar üzerine kimyasal çözelti yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplama sıcaklığı ve çeşitli katkılandırmalara göre filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin elektriksel, optiksel, morfolojik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca filmlerin metal-yarıiletken-metal (MSM) tipi fotodedektör aygıtları hazırlanmış ve ışığa hassasiyetleri belirlenmiştir. Bununla birlikte hazırlanan fotodedektörlerin zaman, foto yanıt, foto hassasiyet ve spesifik tespit gibi parametreleri belirlenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Yarıiletken Malzemelerin Bazı Temel Özellikleri

2.1.1. Yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri

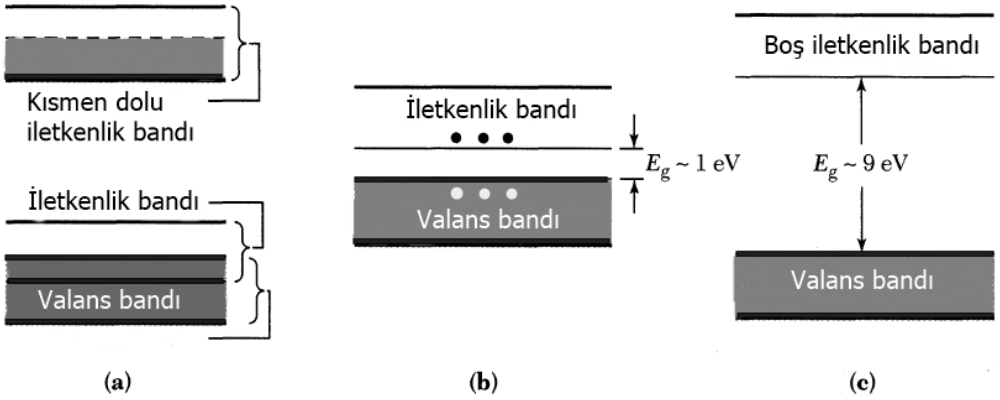
Malzemeler elektrik iletkenliğine göre genel olarak iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Şekil 2.1.' de elektriksel iletkenliğine göre bazı element ve bileşiklerin çizelgesi verilmiştir.



Şekil 2.1. Yalıtkanlar, yarıiletkenler ve iletkenler için tipik iletkenlik aralığı (Sze, 2001)

Şekil 2.1.' de görüldüğü gibi iletkenlerin özdirenç ve iletkenlik katsayıları sırasıyla 10^{-6} Ωcm ve 10^{6} (S/cm) iken yalıtkanlarda özdirenç 10^{18} Ωcm' e kadar yükselmekte ve iletkenlik katsayısı 10^{-18} (S/cm)' e kadar azalabilmektedir. Yarıiletkenler ise bunların arasında yer almaktadır.

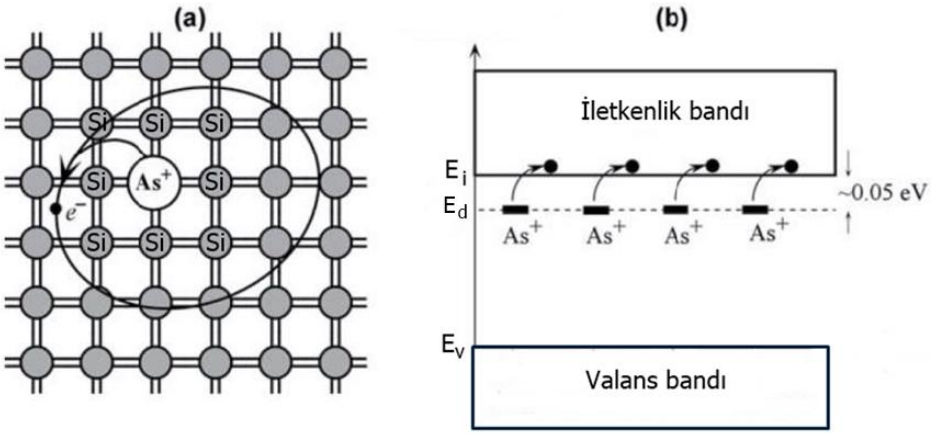
Elektriksel iletkenliği açıklamanın yollarından biri katıların enerji bant yapılarıdır. Aşağıda iletken, yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin enerji-bant diyagramları verilmiştir.



Şekil 2.2. (a) Metaller için kısmen dolu iletkenlik bandı ile birbiri üzerine örtüşmüş değerlik bandı ile iletkenlik bandı (b) bir yarıiletkenin ve (c) bir yalıtkanın enerji bant diyagramı (Sze, 2001)

Yalıtkan malzemelerin yasak bant aralığı diğer malzemelere göre büyük olduğundan elektriksel iletkenlikleri zayıftır. Çünkü iletkenlik bandında çok az sayıda serbest elektron bulunmaktadır. Yarıiletken malzemelerde ise bu aralık nispeten daha küçüktür. Bu enerji aralığı yalıtkan malzemelere göre daha küçük olduğu için yarıiletken malzemelerin oluşumu sırasında bazı elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçebilirler. Bu da bu malzemelerin yalıtkanlara göre daha iyi iletken olmalarını sağlar. İletkenlerde ise iletkenlik bandı ile değerlik bandı iç içe girmiştir. Yani bu bantlar arasında herhangi bir enerji aralığı yoktur. İletken katıların oluşumu sırasında her metal atomundan bir elektron koparak serbest hale gelir ve bunun sonucunda iletkenlik bandında oldukça fazla serbest elektron bulunur. Yarıiletken malzemeler sıcaklığa ve ışığa oldukça hassastırlar. Sıcaklık arttıkça veya ışığa maruz kaldıklarında değerlik bandından iletkenlik bandına elektronlar geçebilir ve iletkenlikleri önemli ölçüde artabilir. Elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçtiklerinde geride birer boşluk bırakırlar. Bu boşluklara *hol* denir. Denge durumunda bir saf (katkısız) yarıiletkenin değerlik bandındaki boşlukların konsantrasyonuna *p*, iletkenlik bandındaki serbest elektronların konsantrasyonuna ise *n* denir. Saf bir ideal (yapısında herhangi bir kusur bulunmayan) yarıiletken için $n = p$' dir. Ayrıca yarıiletkenlere uygun elementler katkılandırılarak iletkenlikleri değiştirilebilir. Örneğin, katkısız saf bir silisyum yarıiletkenine 5 değerlikli bir arsenik elementi katlandırıldığında, arsenik atomunun 4 elektronu silisyum atomlarıyla kovalent bağ yapar. Geriye kalan bir elektronda kristal içerisinde kimyasal bir bağ yapamadığı için kolayca serbest hale gelip iletkenlik bandına geçer. Bu durumda

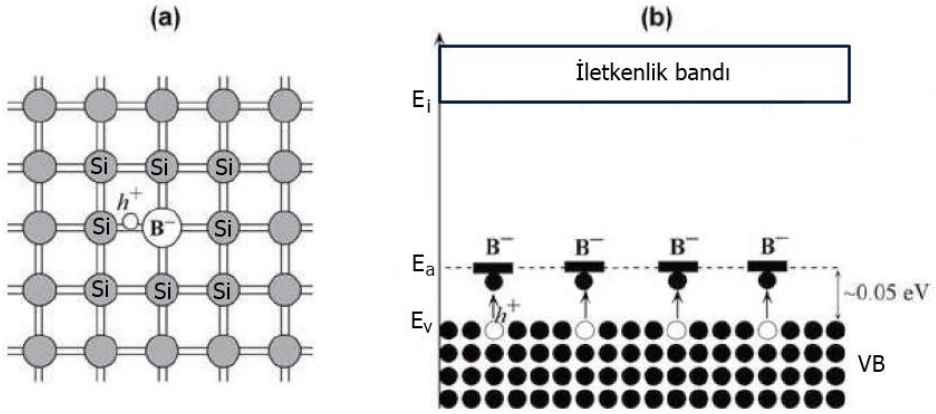
iletkenlik bandındaki elektronların konsantrasyonu değerlik bandındaki boşlukların konsantrasyonundan fazladır. Yani n >> p' dir. Bu tür yarıiletkenlere *n* tipi yarıiletken denir. Arsenik atomu elektron verdiği için *donör* atomu olarak adlandırılır. Donör atomları elektron kaybettikleri için kristal içerisinde + yüklü bir iyon halinde bulunurlar. Benzer bir şekilde silisyum yarıiletkenine 3 değerlikli bir bor atomu katkılandırıldığında bor atomunun 3 elektronu silisyum atomları ile kovalent bağ yaparlar. Her atom için 4 kovalent bağ olması gerektiği için bor atomu 4. üncü elektronu başka bir silisyum atomundan alır. Bu durumda silisyumumun değerlik bandında elektron eksikliği oluşur ve hol sayısı artar. Böylece p >> n olmuş olur. Bu tür yarıiletkenlere de *p* tipi yarıiletken denir. Bor atomu elektron aldığı için *akseptör* atomu olarak adlandırılır. Akseptör atomları elektron aldıkları için kristal içeresinde birer – yüklü iyon halinde bulunurlar. Şekil 2.3., Şekil 2.4. ve Şekil 2.5.' de *n* tipi ve *p* tipi yarıiletkenlerin oluşum şeması ve enerji bant diyagramları verilmiştir.



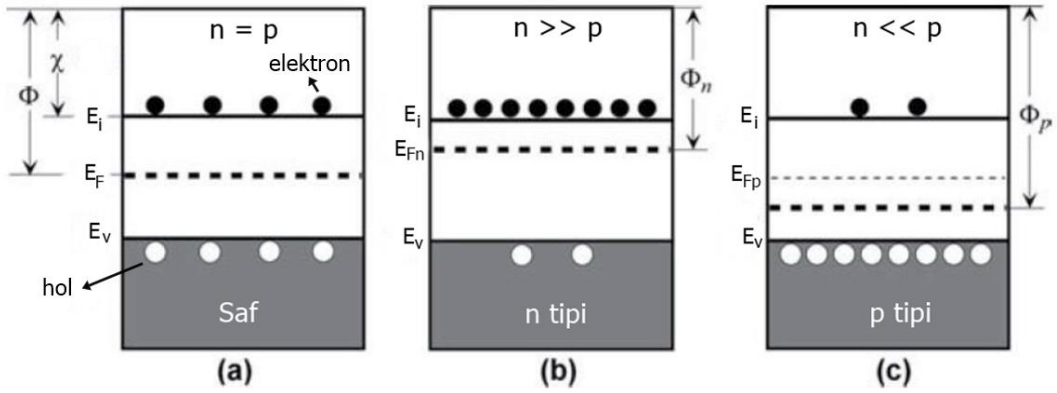
Şekil 2.3. (a) As atomunun silisyum kristalinde gösterilişi (b) Donör katkılı silisyumun bant yapısı (Kasap, 2001)

Şekillerde E_i iletkenlik bandının en alt enerji seviyesini, E_v değerlik bandının en üst enerji seviyesini, E_d donör atomlarının enerji seviyesi, E_a akseptör atomlarının enerji seviyes, E_F Fermi enerji seviyesini, E_{Fn} n-tipi yarıiletkenin Fermi enerji seviyesini, E_{Fp} p-tipi yarıiletkenin Fermi enerji seviyesini, χ yarıiletkenin elektron afinitesini, ϕ katkısız yarıiletkenin iş fonksiyonunu, ϕ_n n-tipi yarıiletkenin iş fonksiyonunu ve ϕ_p p-tipi yarıiletkenin iş fonksiyonunu temsil etmektedir. Şekil 2.3.' de arsenik atomlarının silisyum yarıiletkenin yasak bant aralığında oluşturdukları

donör enerji seviyeleri iletkenlik bandından sadece ~ 0.05 eV kadar aşağıda olması bu atomlardaki fazla elektronların termal yolla uyarılmalarına imkan sağlamaktadır. Benzer şekilde Şekil 2.4.' de de akseptör atomları ile valans bandı kıyısı arasındaki mesafe de ~ 0.05 eV' dur. Bu aralığın küçük olması da silisyumun valans bandından bor atomlarının bulunduğu enerji seviyesine elektron geçişini kolaylaştırmaktadır.



Şekil 2.4. (a) B atomunun silisyum kristalinde gösterilişi (b) Akseptör katkılı silisyumun bant yapısı (Kasap, 2001)



Şekil 2.5. (a) Katkısız (saf) yarıiletkenin bant yapısı, (b) n-tipi yarıiletkenin bant yapısı, (c) p-tipi yarıiletkenin bant yapısı (Kasap, 2001)

Şekil 2.5 (a)' da ise katkısız ve herhangi bir örgü kusuru olmayan ideal bir yarıiletkenin enerji bant diyagramı verilmiştir. Şekil 2.5 (a)' da görüldüğü gibi bu tür yarıiletkener için iletkenlik bandındaki serbest elektron sayısı değerlik bandındaki boşlukların sayısına eşittir. Şekil 2.5 (b) ve (c)' de ise katkılandırma sonucu iletkenlik

bandındaki boşlukların sayısı ve değerlik bandında ki boşlukların sayısı değişmektedir.

Bazı saf yarıiletkenler herhangi bir katkılandırma yapmadan doğal olarak kendiliğinden *n* tipi veya *p* tipi özellik gösterebilirler. Bunun nedeni o yarıiletkenin kristal yapısında bazı elementlerin eksikliği veya fazlalığıdır. Kristal içerisinde atom eksikliği veya fazlalığı örgüde noktasal kusurlara neden olur. Bu kusurlar da birer donör veya akseptör görevi görerek, yarıiletkenin iletkenlik tipini değiştirebilirler. Örneğin katkısız bir ZnO yarıiletkeni, herhangi bir katkılandırma yapılmamış olmasına rağmen yapısındaki çinko veya oksijen eksikliğinden dolayı kendiliğinden n-tipi özellik göstermektedir. Aynı şekilde yapısındaki doğal kusurlardan dolayı p-tipi özellik gösteren yarıiletkenlerde bulunmaktadır. Örneğin $CuInSe_2$ bileşiği her ne kadar katkılandırılmamış bir bileşik ise de yapısındaki bakır eksikliği onun doğal olarak p-tipi bir yarı iletken olmasına neden olmaktadır (Chen, 2010). Öte yandan, kendiliğiden n-tipi ve p-tipi gösteren yarıiletkenlere çeşitli katkılandırmalar yapılarak n-tipi veya p-tipi özelliği artırılabilir veya tam tersi iletkenlik tipleri değiştirilebilir. Örneğin yapısındaki kusurlardan dolayı n-tipi özellik gösteren ZnO' ya belli oranda bakır katkılandırıldığında p-tipi özellik göstermektedir (Suja, 2015).

2.1.1.1. Mobilite, elektriksel iletkenlik katsayısı ve özdirenç

Katılarda taşıyıcı yükleri termal enerjiden dolayı yüksek bir hıza sahiptir. Fakat elektronlar kristal içerisinde rastgele hareket edip sürekli saçıldıkları için, termal enerjiden dolayı net bir akım oluşamaz. Katıya dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında ise taşıyıcı yüklere *qE*' lik bir elektriksel kuvvet etki eder. Bu kuvvetin etkisi altında serbest yükler katı içerisinde sürüklenirler. Yüklerin bu elektrik alandan dolayı sahip oldukları ortalama hıza *sürüklenme hızı* denir. Bir *E* alanında *-q* yüklü elektronların sürüklenme hızı V_n aşağıdaki bağıntı ile ifade edilir.

$$\overrightarrow{v_n} = -\left[\frac{q\,\tau_c}{m_n}\right]\vec{E} \tag{2.1}$$

Burada m_n elektronun etkin kütlesi, τ_c elektronlar için ortalama çarpışma süresidir. Parantez içerisindeki terime *mobilite* denir.

$$\mu_n = \frac{q\,\tau_c}{m_n} \tag{2.2}$$

$$\overrightarrow{v_n} = -\mu_n \vec{E} \tag{2.3}$$

Mobilite, uygulanan bir elektrik alan altında taşıyıcı yüklerin ne kadar hızlandığı ile ilgili önemli bir parametredir. Benzer şekilde bir yarıiletkendeki *p* boşluklar (hol) için sürüklenme hızı ve mobilite aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\overrightarrow{v_p} = \mu_p \vec{E} \tag{2.4}$$

Kesit alanı *A* olan bir yarıiletkende elektronlardan dolayı bir I_n akımı oluştuğunda, J_n akım yoğunluğu, sürüklenme hızı, mobilite, *n* konsantrasyonuna ve *E* elektrik alanına bağlı olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\overrightarrow{J_n} = \frac{I_n}{A} = \sum_{i=0}^{n}(-q v_i) = -qn\overrightarrow{v_n} = qn\mu_n \vec{E} \tag{2.5}$$

Benzer şekilde boşluklar için de J_p akım yoğunluğu şöyle olur;

$$\overrightarrow{J_p} = qp\overrightarrow{v_p} = qn\mu_p \vec{E} \tag{2.6}$$

Yarıiletkenlerde bir elektrik alan altında hem boşluklar hem de elektronlar akıma katkıda bulunurlar. Bu durumda toplam akım yoğunluğu *J*;

$$\vec{J} = (qn\mu_n + qp\mu_p)\vec{E} \tag{2.7}$$

olur. Burada parantez içerisindeki ifadenin tamamına σ elektriksel iletkenlik katsayısı denir ve aşağıdaki bağıntı ile verilir (Sze, 2001).

$$\sigma = qn\mu_n + qp\mu_p \tag{2.8}$$

Bir katının ρ özdirenci ile σ elektriksel iletkenlik katsayısı birbiri ile ters orantılı olduğundan, özdirenç;

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{(qn\mu_n + qp\mu_p)} \tag{2.9}$$

Şeklinde yazılabilir. Eğer yarıiletken n-tipi ise $n >> p$ olacağından n-tipi bir yarıiletken için özdirenç;

$$\rho = \frac{1}{qn\mu_n} \tag{2.10}$$

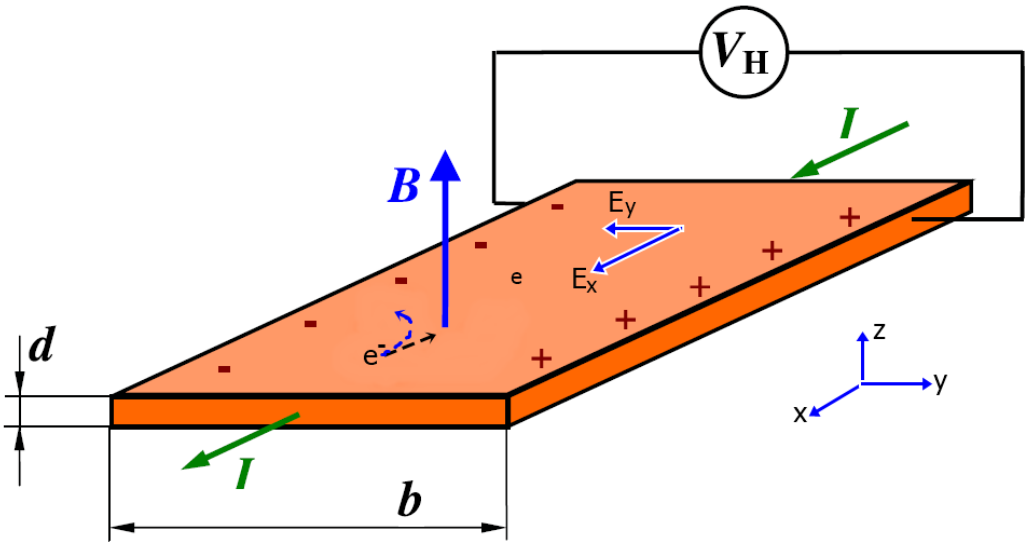
Yazılabilir. Benzer şekilde eğer yarıiletken p-tipi ise $p >> n$ olacağından;

$$\rho = \frac{1}{qp\mu_p} \tag{2.11}$$

şeklinde yazılabilir (Sze, 2001). Katılarda mobiliteyi etkileyen iki faktör vardır. Biri elektron-fonon etkileşmesi, diğeri ise yabancı atomlardan kaynaklanan örgü kusurlarıdır. Yüksek sıcaklıklarda elektron-fonon etkileşmesi baskındır. O yüzden katılarda sıcaklık arttıkça örgü titreşimleri artmakta ve buna bağlı olarak elektronlar örgü noktalarından daha çok saçılmaktadır. Sonuç olarak sıcaklığın artması ile mobilite azalmaktadır. Katılarda sıcaklık düşürüldüğünde ise mobilite artmakta fakat belli bir sıcaklığın altında yeniden azalmaktadır. Bunun nedeni de düşük sıcaklarda elektronların örgü içerisindeki kusurlardan saçılmasıdır. Mobilite bütün katılarda bu şekilde değişmektedir. Fakat taşıyıcı konsantrasyonu yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça artmakta, metallerde ise sıcaklıkla değişmemektedir. Yarıiletken ile iletken arasındaki en önemli farklardan biri budur. Bu yüzden metallerin aksine yarıiletkenlerin sıcaklığı arttırıldığında elektriksel direnci azalmaktadır. Yarıiletkenlerde taşıyıcı konsantrasyonun artırılmasının diğer bir yolu da yarıiletkenin fotonla uyarılmasıdır.

2.1.1.2. Hall etkisi

Hall etkisi, bir yarıiletkendeki *n* ve *p* taşıyıcı konsantrasyonların belirlenmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir. Bu yöntemde bir yarıiletkene bir potansiyel fark uygulanır. Bu potansiyel fark sonucu yarıiletkende bir akım oluşur. Aynı zamanda, yarıiletkenin uçları arasına uygulanan potansiyel farktan dolayı yarıiletken içinde bir elektrik alan da oluşur. Bu elektrik alana dik yönde bir dış manyetik alan uygulandığında, akımı meydana getiren yük taşıyıcılarına bir manyetik kuvvet etki etmeye başlar. Bu manyetik kuvvet, yük taşıyıcılarını yarıiletkenin bir bölgesine doğru hareket etmelerine ve o bölgede birikmelerine neden olur. Bu olay sürekli gerçekleşmez çünkü bir bölgede yük fazlalığı oluşmaya başladıktan sonra diğer bölgede de yük eksikliği oluşur. Her iki bölgedeki yük farkından dolayı da şiddeti gittikçe artan ikinci bir elektrik alan oluşmaya başlar. Bu elektrik alana Hall alanı denir. Hall alanından dolayı taşıyıcılara manyetik kuvvete zıt yönde bir elektrik kuvvet etki eder. Bu iki kuvvet birbirine eşit olduğunda artık yük taşıyıcılarının akıma dik yönde hareket etmeleri engellenmiş olur. Şekil 2.6.' da Hall etkisinin n-tipi bir yarıiletken için şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.6. Hall etkisinin şematik gösterimi (Nair, 2012)

Şekilde görüldüğü gibi + z yönünde bir B_z manyetik alanı uygulanmaktadır. Elektronlar ise – x yönünde hareket etmekte ve $-v_x$ hızına sahiptirler. Sağ el kuralına

göre bu elektronlara -*y* yönünde bir manyetik kuvvet etki eder. Elektronlar – y yönüne doğru harekete zorlanırlar. Bu durumda yarıiletkenin – y tarafında – yük fazlalığı, + y yönünde ise + yük fazlalığı oluşur. Sonuçta + yüklerden – y yüklere doğru bir elektrik alan oluşmaya başlar. Oluşan elektrik alandan ve manyetik alandan kaynaklanan kuvvetler birbirine eşit olduğunda aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$\left|q\overrightarrow{E_y}\right| = \left|q(\overrightarrow{v_x}x\overrightarrow{B_z})\right| \tag{2.12}$$

$$\overrightarrow{E_y} = \overrightarrow{E_H} = -v_x B_z \hat{j} \tag{2.13}$$

Burada E_H Hall alanıdır. v_x sürüklenme hızı yerine denklem 2.5' deki akım yoğunluğu ifadesi yazıldığında Hall alanı;

$$\overrightarrow{E_H} = -v_x B_z \hat{j} = \left[-\frac{J_n}{qn}\right] B_z \hat{j} = \left[-\frac{1}{qn}\right] J_n B_z \hat{j} = R_H J_n B_z \hat{j} \tag{2.14}$$

olur. Burada parantez içindeki R_H ifadesine Hall sabiti denir ve elektronlar için

$$R_H = -\frac{1}{qn} \tag{2.15}$$

yazılır. Benzer bir şekilde boşluklar için de Hall sabiti;

$$R_H = +\frac{1}{qp} \tag{2.16}$$

olur. Denklem 2.14 ve 2.15 kullanılarak *n* taşıyıcı konsantrasyonu,

$$n = -\frac{1}{qR_H} = \frac{J_n B_z}{qE_H} = \frac{\left(\frac{I_n}{bd}\right)B_z}{qE_H} = \frac{I_n B_z}{bdqE_H} = \frac{I_n B_z}{dqV_H} \tag{2.17}$$

elde edilir. Burada *d* filmin kalınlığı, *b* genişliğidir. Ayrıca V_H, Hall volajıdır ve $V_H = bE_H$' dir. Görüldüğü gibi I_n , B_z , d , q ve V_H değerleri bilinirse yarıiletkenin *n* taşıyıcı konsantrasyonu rahatlıkla belirlenebilir (Sze, 2001). Benzer şekilde p-tipi yarıiletken

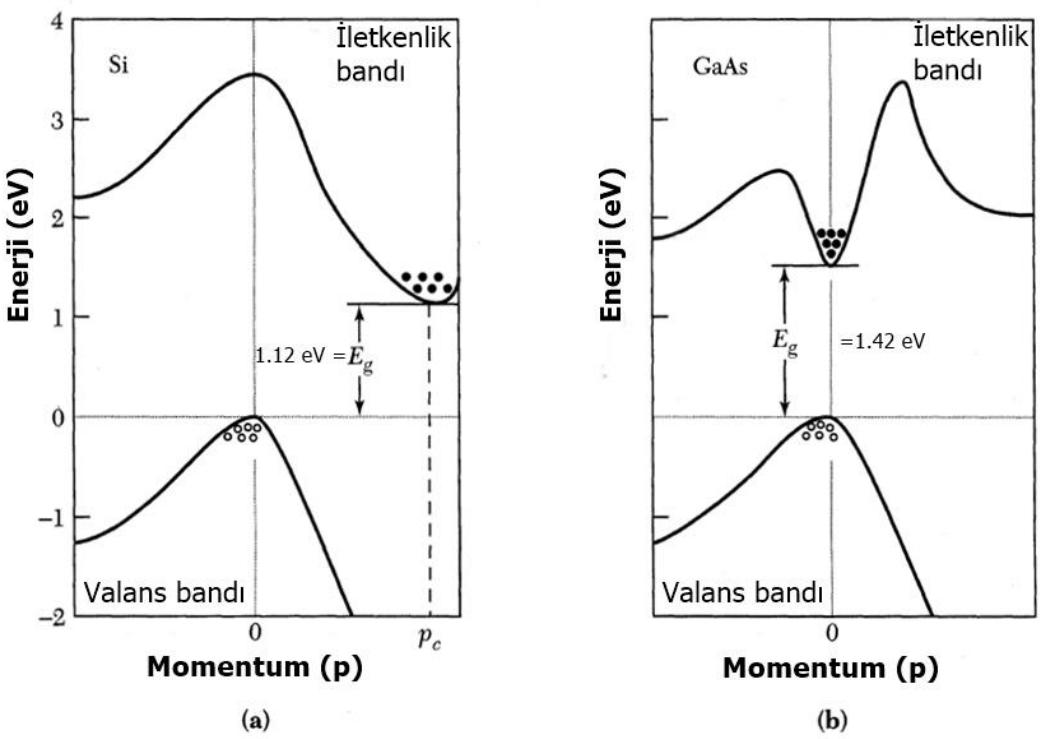
için *p* hol konsantrasyonu da hesaplanabilir. Ayrıca V_H voltajının – veya + oluşu kontrol edilerek yarıiletkenin *n* veya *p* tipi olduğu belirlenebilir.

2.1.2. Yarıiletkenlerin optik özellikleri

Beer-Lambert yasasına göre malzemelerin α soğurma katsayısı aşağıdaki bağıntı ile verilir (Mahjabin, 2021).

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T}\right) \tag{2.18}$$

Burada *T* optik geçirgenlik, *d* ise ışığın yol aldığı malzemenin kalınlığıdır. Malzemelerin *T* optik geçirgenlikleri λ dalgaboyuna bağlı olduğu için, α soğurma katsayısı da gelen ışığın dalgaboyu ile değişmektedir. Yukarıdaki α soğurma katsayısı belirlendikten sonra yarıiletkenlerin E_g yasak bant aralıkları da belirlenebilir. Yarıiletkenlerde elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçişleri doğrudan bant geçişi ve dolaylı bant geçişi olmak üzere iki yolla gerçekleşebilir. Şekil 2.7.' de GaAs ve Si yarıiletkenleri için doğrudan ve dolaylı geçişlerin şematik gösterimi verilmiştir.

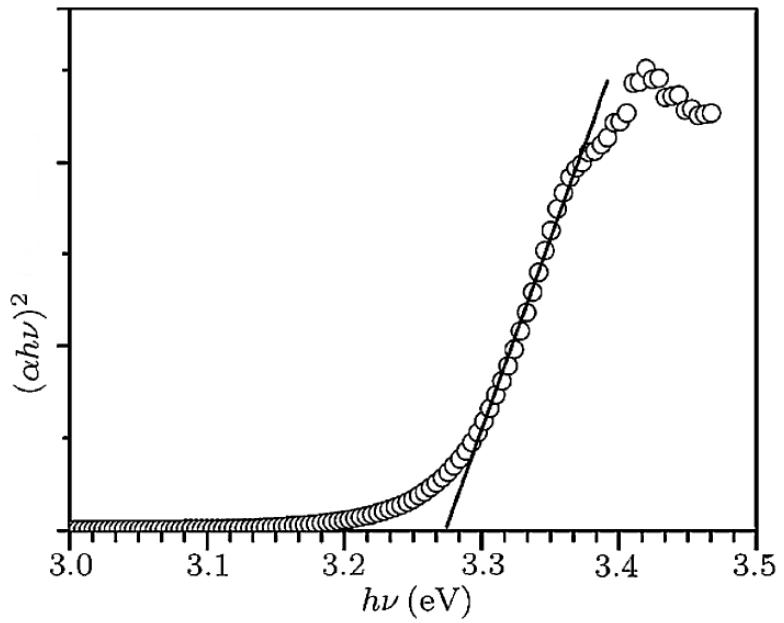


Şekil 2.7. (a) Dolaylı bant geçişli silisyumun enerj-bant yapısı (b) Doğrudan bant geçişli GaAs' nin enerji-bant yapısı (Sze, 2001)

Doğrudan geçişli yarıiletkenlerin iletkenlik bandının en alt enerji seviyesi ile değerlik bandının en üst enerji seviyesi aynı k dalga vektörüne sahip oldukları için, bu tür geçişlerde momentumun korunmasına gerek yoktur. Bu yüzden bu tür yarıiletkenlerin uyarılma olasılıkları dolaylı bant geçişli yarıiletkenlerden fazladır. Dolaylı bant geçişli yarıiletkenlerde bu iki enerji seviyesi aynı k dalga vektörüne karşılık gelmediği için momentumun korunması gerekir. Bu yüzden herhangi bir uyarılma durumunda veya elektronların iletkenlik bandından değerlik bandına geçişi sırasında bir fonon alışverişi gerçekleşmesi gerekir. Bu durumda elektronların uyarılma olasılıkları doğrudan bant geçişli yarıiletkenlere göre daha düşüktür. Silisyumun dolaylı geçişli bir yarıiletken olması, onun optoelektronik uygulamalarda bir dezavantaja sahip olması anlamına gelir. O yüzden optoelektronik uygulamalarda doğrudan geçişli yarıiletkenler daha çok tercih edilmektedir. Bir yarıiletkenin E_g yasak bant aralığı aşağıdaki Tauc metodu ile belirlenebilir (Tauc, 1974).

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \tag{2.19}$$

burada α soğurma katsayısıdır, h Planck sabiti, ν gelen fotonun frekansıdır, A bir sabit ve E_g ise yasak bant aralığıdır. Doğrudan izinli geçişler için n = ½ alınmaktadır. Bu formülde $(\alpha h\nu)^{2}$' nin hν foton enerjisine göre grafiği çizildiğinde, grafiğin eğimi E_g yasak bant aralığını vermektedir. Şekil 2.8.' de ZnO ince filmlerin Tauc metodu ile hesaplanmış yasak bant aralığı grafiği verilmiştir.



Şekil 2.8. ZnO ince filmlerin Tauc eğrisi (Viezbicke, 2015)

Penetrasyon derinliği (skin depth) elektromanyetik dalga yoğunluğunun film yüzeyindeki değerinin 1/e' sine (~ % 36.8) düştüğü derinliğe denmektedir (Mahjabin, 2021). Bu parametre ile gelen ışığın dalga boyuna bağlı olarak yüzden içeri girme derinliği belirlenebilmektedir. γ penetrasyon derinliği α soğurma katsayısının tersine eşittir.

$$\gamma = \frac{1}{\alpha} \tag{2.20}$$

Kırılma indisi n optiksel malzemeler için son derece kritik bir parametredir. Genellikle n kırılma indisi aşağıdaki gibi kompleks bir şekilde ifade edilir.

$$n = n^{*} + iK \tag{2.21}$$

Burada n^* kırılma indisinin gerçek kısmı, K ise sanal kısmını temsil etmektedir. K' ya yok etme indisi veya sönme katsayısı da denmektedir. Bir malzemenin sönme katsayısı, absorpsiyon ve saçılmadan kaynaklanan toplam optik kaybını temsil etmektedir. Bir malzemenin R yansıması, α soğurma katsayısı, K sönüm katsayısı, n kırılma indisi ve λ dalga boyu arasında aşağıdaki bağıntılar vardır (Göktaş, 2018; Göktaş, 2017).

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - K^2} \tag{2.22}$$

$$K = \frac{\lambda\alpha}{4\pi} \tag{2.23}$$

Karmaşık dielektrik sabiti ε' de ince filmler için bir başka önemli parametredir. Karmaşık dielektrik sabiti aşağıdaki bağıntı ile verilebilir (Mahalingam, 2012).

$$\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i \tag{2.24}$$

Dielektrik sabitinin sanal ve gerçek kısımları, kırılma indisi (n) ve sönme katsayısı K kullanılarak hesaplanabilir (Mahalingam, 2012).

$$\varepsilon_r = n^2 - K^2 \tag{2.25}$$

$$\varepsilon_i = 2nK \tag{2.26}$$

Işığın malzeme içinden dağılımı, dielektrik sabitinin gerçek kısmı ile ilgilidir. Sanal dielektrik sabiti ise malzemedeki dipol hareketi nedeniyle elektrik alanından enerji soğurulmasından sorumludur. Absorpsiyon katsayısı α, kırılma indisi n ve ışık hızı c kullanılarak, bir malzemenin optik iletkenliği σ_{opt} aşağıdaki denklemle belirlenebilir (Inbaraj, 2018).

$$\sigma_{opt} = \frac{\alpha nc}{4\pi} \tag{2.27}$$

2.2. Fotodedektörlerin Sınıflandırılması ve Parametreleri

Fotodedektörler, belli dalgaboylardaki elektromanyetik dalgaları algılayan cihazlardır. Genellikle gelen fotonu algılamak için uygun yasak bant aralıklı yarıiletken malzemeler kullanılmaktadır. Fotodedektörlerin foto duyarlılık (photosensitivity), fotoyanıt (photoresponsivity), yanıt zamanı (response time veya rise time), azalma zamanı (decay time) ve spesifik tespit (specific detectivity) gibi önemli parametreleri bulunmaktadır. Bu parametrelerin nelere bağlı olduğu aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir.

- **Karanlık akım (I_k):** Karanlık akım, sabit bir gerilim altında oda sıcaklığında ve karanlık bir ortamda fotodetektörden geçen akımdır. Birimi Amper' dir.

- **Aydınlık akım (I_a):** Aydınlık akım, sabit bir gerilim altında oda sıcaklığında ve karanlık bir ortamda fotodetektörden geçen akımdır. Birimi Amper' dir.

- **Fotoakım (I_f):** Aydınlık akımla karanlık akım arasındaki farktır. Eğer karanlık akım, aydınlık akımın yanında çok küçükse bazı çalışmalarda fotoakım, aydınlık akım olarak da belirtilmektedir. Birimi Amper' dir (Kumar, 2020).

$$I_f = I_a - I_k \tag{2.28}$$

- **Fotoduyarlılık (S):** Fotoduyarlılık veya fotohassasiyet fotoakımın karanlık akıma bölünmesi ile bulunur. Fotoduyarlılık boyutsuz bir parametredir (Kumar, 2020).

$$S = \frac{I_f}{I_k} \tag{2.29}$$

- **Yükselme zamanı (τ_r):** Bir fotodedektörün ışık altında maksimum akım değerinin % 10' nundan % 90'nına ulaşması için geçen zamana yanıt zamanı veya yükselme zamanı denir. Birimi saniyedir.
- **Azalma zamanı (τ_d):** Bir fotodedektörün ışık altında maksimum akım değerinin % 90' nından % 10'nuna ulaşmak için geçen zamana azalma zamanı veya bozulma zamanı denir. Birimi saniyedir.

- **Fotoyanıt (R_s):** Fotoyanıt, fotodedektörün birim yüzey alanına gelen ışık şiddetinin fotodedektörde meydana getirdiği fotoakıma denir. Birimi A/W' dır (Elkamel, 2018).

$$R_S = \frac{I_f}{PA_o} \tag{2.30}$$

Burada P dedektörün birim alanına düşen ışık gücüdür ve birimi genellikle mW/cm^2' dir. A_o ise fotodedektörün aktif veya etkin alanıdır.

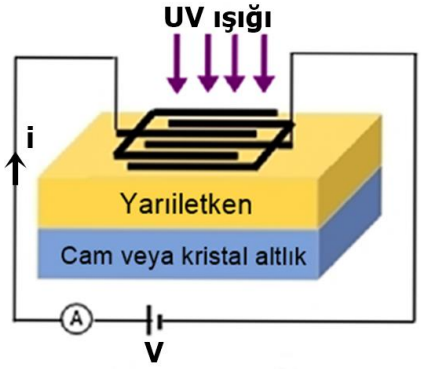
- **Spesifik tespit (D_s):** Spesifik tespit, fotoyanıt ile doğru, karanlık akımla ters orantılı bir parametredir. Birimi Jones' dir. Aşağıdaki formül ile belirlenir.

$$D_S = R_S\sqrt{\left(\frac{A_o}{2eI_k}\right)} \tag{2.31}$$

Burada e elektron yükünün mutlak değeridir. Yarıiletken fotodedektörler, çalışma prensibine göre genel olarak üç gruba ayrılabilir (Elkamel, 2018).

2.2.1. Metal-yarıiletken-metal (MSM) tipi fotodedektörler

Bu tip sensörlerde yarıiletken ince film üzerine uygun maskeler kullanılarak termal buharlaştırma veya benzer fiziksel yöntemlerle şekildeki gibi metal ızgaralar oluşturulur (Şekil 2.9.).

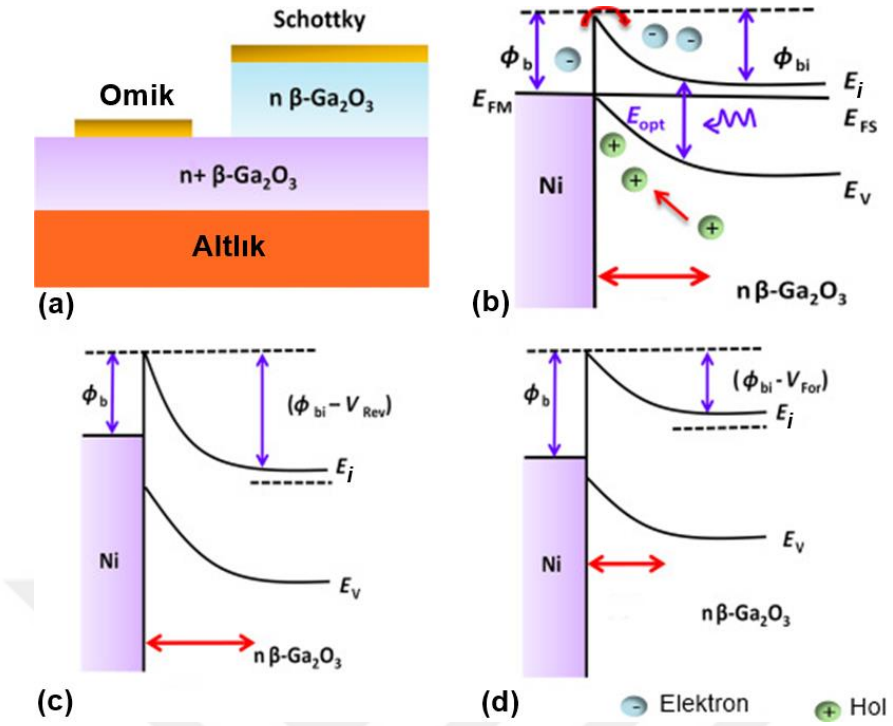


Şekil 2.9. Metal-yarıiletken-metal (MSM) tipi UV fotodedektör

Birbirine temas etmeyen iki metal ızgaraya dışarıdan bir potansiyel fark uygulanarak karanlık ve ışık altında akım-voltaj grafikleri elde edilir. Ayrıca zamana bağlı olarak karanlık ve aydınlık ortamda akımdaki değişim kaydedilerek fotodedektörün parametreleri belirlenir.

2.2.2. Schottky tipi fotodedektörler

Schottky tipi fotodedektörler de MSM tipi fotodedektörler gibi uygun maskeler yardımı ile yarıiletken üzerine metal kontaklar yapılarak hazırlanırlar; fakat burada MSM den farklı olarak, kullanılan metallerden en az birinin iş fonksiyonu yarıiletken ile Schottky kontak yapacak şekilde seçilir. Bilindiği gibi Schottky kontak bölgesinde yarıiletkenin elektron ilgisi ve metalin iş fonksiyonu arasındaki farktan dolayı denge durumunda bir potansiyel fark oluşur. Kontak bölgesine düşen bir foton, elektronu uyardığında bu potansiyel farktan dolayı akım oluşmaktadır. Şekil 2.10.' da tipik bir Schottky fotodedektörün bant yapısı ve çalışma prensibi verilmiştir.



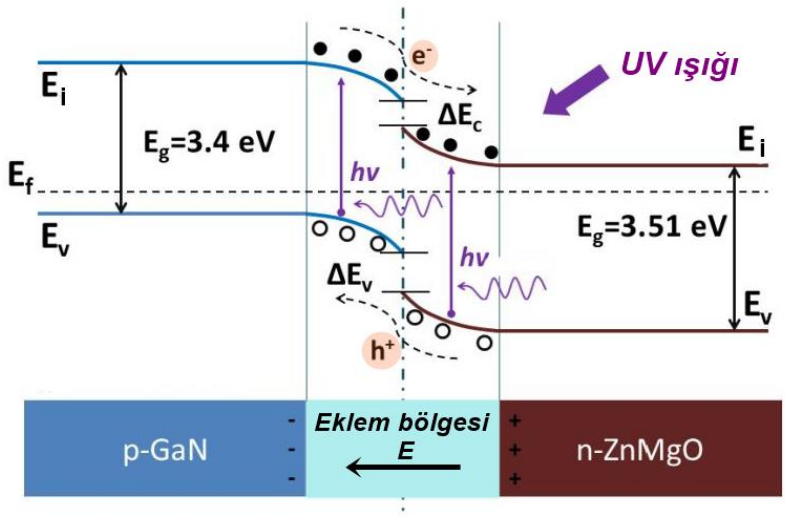
Şekil 2.10. (a) Schottky tipi UV fotodedektörün şematik yapısı (b) Denge halinde enerji bant diyagramı (c) Ters besleme durumunda enerji bant diyagramı (d) İleri besleme durumunda enerji bant diyagramı (Pratiyush, 2019)

Burada ϕ_b Schottky bariyer yüksekliği, E_{FM} metalin Fermi enerji seviyesi, E_{FS} yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi, E_{opt} gelen ışığın enerjisi, ϕ_{bi} yapısal (built-in) potansiyeli, V_{rev} ters besleme gerilimi, V_{for} ileri besleme gerilimidir. Şekilde görüldüğü gibi omik ve Schottky olmak üzere iki tür elekriksel kontak bulunmaktadır. Omik kontağın daha iyi elektrik iletmesi için yüksek oranda katkılandırılmış n+β-Ga_2O_3 katmanı kullanılmıştır. Bu tür fotodedektörlerde ters besleme durumunda metal ve yarıiletken arasında oluşan potansiyel engelden dolayı oldukça düşük karanlık akım gözlenmektedir. Bu özelliğinden dolayı spesifik tespit değeri bu tür sensörler için oldukça yüksek (~10^{14} Jones) olabilmektedir. Schottky tipi sensörlerle ilgili Zhang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma örnek verilebilir. Zang ve arkadaşları grafen-ZnO tabanlı üretmiş oldukları Schottky tipi fotodedektörlerde ters besleme durumunda ~ 10^{14} Jones mertebesinde spesifik tespit elde etmişlerdir. Fakat bununla birlikte aynı çalışmada yanıt ve azalma zamanları sırasıyla 1000 ms ve 22000 ms olarak kaydedilmiştir. Bu sürelerin yüksek olması cihazın geç tepki vermesi anlamına gelmektedir. Bunun nedeni olarak da yazarlar, ZnO' nun yapısındaki oksijen ve çinko

eksikliğinden kaynaklanan yapısal kusurların birer tuzak görevi görmesini işaret etmişlerdir (Zhang ark. 2017).

2.2.3. pn eklem tipi fotodedektörler

Bu tür fotodedektörler, uygun yasak bant aralıklı yarıiletkenlerin p-n eklem yapıları ile oluşmaktadır. Bilindiği gibi bir p-n eklem yapı, her iki yarıiletkenin taşıyıcı konsantrasyon farkından dolayı difüzyon akımları sonucu denge durumuna gelindiğinde meydana gelmektedir. Genel olarak her p-n eklem yapı fotonlara hassastır. p-n eklem bölgesine ulaşan bir foton, eklem bölgesinde soğrulduğunda elektron-boşluk çiftleri oluşturmakta ve bu elektron-boşluk çiftleri eklem bölgesindeki elektrik alandan dolayı birbirinden ayrılarak fotoakım meydana getirmektedir. Algılanacak olan fotona uygun yasak bant aralıklı yarıiletken malzemelerin kullanılması gerekmektedir. Şekil 2.11.' de bir p-n eklem fotodedektörün bant yapısı ve eklem bölgesine düşen bir fotonun soğrulması sonucu elektron-boşluk çiftinin oluşumu verilmiştir.



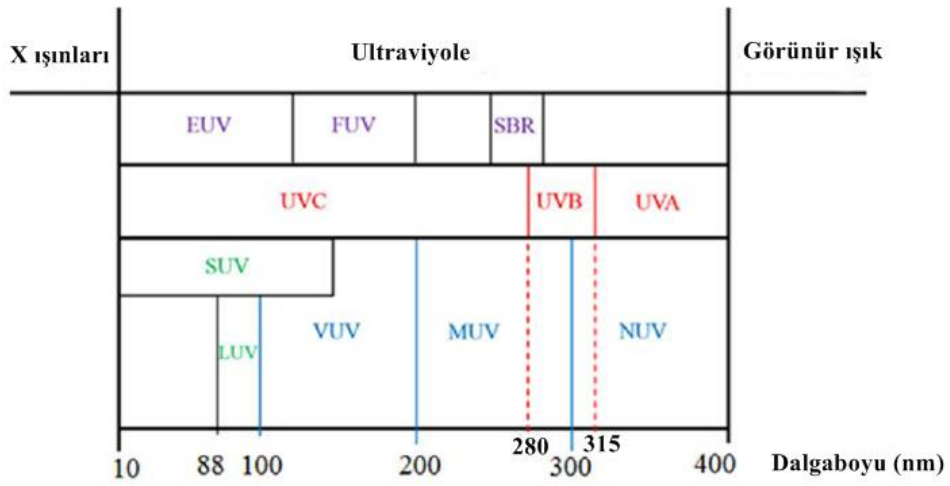
Şekil 2.11. Bir pn eklem bölgesinde elektron-boşluk çifti oluşumu (Zhu, 2020)

p-n eklem fotodedektörler için Leung ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma örnek olarak verilebilir. Leung ve arkadaşları n tipi ZnO nanoçubuklar üzerine p-tipi özellik gösteren Al ve N katkılı ZnO filmler kaplayarak p-n homoeklem yapılar elde

etmişlerdir. Karanlık ortamda ters besleme durumunda 5 µA değerindeki akım, 380 nm dalgaboyundaki ışık altında 150 µA' e çıkmıştır. Fakat aynı çalışmada, görünür bölgede de (~600 nm) zayıf bir fotohassasiyet gözlenmiştir. Oysa bu tür cihazların sadece belli bölgedeki fotonlara hassas olması beklenir. Görünür bölgedeki bu hassasiyetin nedeni olarak, fotolüminesans ölçümlerine göre yine ZnO' nun yapısındaki kusurlar gösterilmiştir (Leung, 2010).

2.3. Ultraviyole Fotodedektörler

Ultraviyole (UV) ışınları, elektromanyetik tayfın 10 nm ile 400 nm dalgaboyu aralığına tekabül etmektedir. Enerjileri 3.1 eV ile 12.4 eV aralığında değişmektedir. Şekil 2.12' de UV ışığının sınıflandırılması verilmiştir. UV ışığı genel olarak UVA (400-315 nm), UVB (315-280 nm) ve UVC (280-10 nm) bantlarından oluşmaktadır (Shi ve Nihtianov, 2012). UV fotodedektörleri elektromanyetik tayfın UV bölgesini algılayan aygıtlardır. Bu aygıtlara uzaysal uygulamalar, savunma sanayisi ve çevresel araştırmaları gibi birçok alanda ihtiyaç duyulmaktadır. Ultraviyole ışınlarının tespiti konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Yarıiletken malzemeler, ışığa duyarlılıkları nedeniyle optoelektronik uygulamaların önemli bir parçaları haline gelmiştir.



Şekil 2.12. UV ışığının sınıflandırılması (Zou, 2018)

Özellikle geniş bant aralıklı metal oksit yarıiletkenler, ultraviyole ışınlarını tespit edebilme özelliğine sahiptirler. Bu yarıiletkenler arasında çinko oksit (ZnO), üstün kararlılık, düşük maliyet ve üretim kolaylığı açısından önemli avantajlara sahiptir. ZnO, oda sıcaklığında ~ 3.3 eV geniş bant aralıklı bir II-VI grubu yarıiletken bileşiktir (Sharma ve ark., 2015; Acosta ve ark., 2018). Bu yarıiletken, 365 nm' ye yakın dalga boyundaki UV ışığını güçlü bir şekilde soğurmaktadır (Elkamel ve ark., 2018). Bu özelliğinden dolayı da ultraviyole-A (UV-A) bölgesini algılayan fotodedektör olarak kullanılabilmektedir. ZnO tabanlı sensörlerin hassasiyetini artırmak için birçok strateji geliştirilmiştir. Bu stratejiler arasında nanoçubuk yapılı sensörler, pn homoeklem, pn heteroeklem, Schottky tipi sensörler ve metal-yarıiletken-metal (MSM) tipi sensörler bulunmaktadır (Asib ve ark., 2020; Agarwal ve ark., 2020; Duan ve ark., 2020; Rana ve ark., 2019; Inamdar ve ark., 2014). Ayrıca ZnO tabanlı sensörlerin hassasiyetini artırmak için çeşitli katkı maddeleri de kullanılmaktadır. Örneğin, alüminyumun ZnO' ya katılmasıyla UV ışığına duyarlılık önemli ölçüde artırılmıştır. Foto-hassasiyet, katkısız ZnO için 10 iken Al katkılı ZnO için 40 olarak kaydedilmiştir (Mamat ve ark., 2014). Krom, gümüş ve titanyum, ZnO için diğer katkı elementleri arasındadır (Safa ve ark., 2018; Shen ve ark., 2020; Shewale ve ark., 2015). Özellikle, % 2 titanyum katkılı ZnO sensörleri için cihazın hassasiyeti yaklaşık olarak 22 kat artmıştır (Shewale ark. 2015). Öte yandan krom katkılı ZnO UV fotodedektörlerinde duyarlılık beklenenin aksine krom katılması ile azalmıştır. Krom katılması ile elektriksel direnç azalmış ve karanlık akım artmıştır (Safa ve ark., 2018). Bu katkılandırmalar arasında özellikle titanyum, birçok üstün fiziksel özelliğe sahiptir. Titanyum, +4 değerlikli ve 0.68 Å iyonik yarıçaplı bir elementtir (Yuste ark. 2019). Titanyum katkılı ZnO filmler, antibakteriyel, etanol, izopren, H_2S gazı, UV, aseton ve basınç algılama gibi uygulamalar için araştırılmıştır (Sun ve ark., 2014; Zheng ve ark., 2010; Güntner ve ark., 2016; Shewale ve ark., 2016; Shewale ve ark., 2015; Choi ve ark., 2020; Ferreira ve ark., 2019). Bununla birlikte, titanyum katkılı ZnO ince filmlerin UV sensör özellikleri ile ilgili çalışmalar son derece sınırlıdır (Shewale ark. 2015).

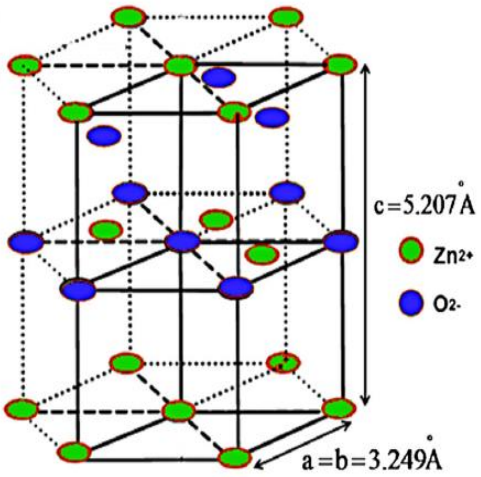
2.4. Görünür Bölge Fotodedektörleri

Görünür bölge insan gözünün ışığı algılayabildiği 400 nm ile 700 nm dalgaboyu aralığındaki elektromanyetik tayfa karşılık gelmektedir. Bu bölgedeki ışığı algılayan

aygıtlara görünür bölge fotodedektörleri denmektedir. Genellikle ışığa duyarlı malzeme olarak yasak bant aralığı 1.2 eV ile 2.4 eV aralığında olan yarıiletkenler kullanılmaktadır. Zhou ve ark., yasak bant aralığı 2.47 eV olan kalay katkılı kadmiyum sülfit (Sn-CdS) yarıiletken nano-çubuklar kullanarak görünür bölgede hassasiyet gösteren foto detektörler hazırlamışlardır (Zhou, 2014). 405 nm dalgaboylu ışık altında yapmış oldukları ölçümlerde 4.21 A/W fotoyanıt değeri elde etmişlerdir. Ayrıca yanıt ve azalma zamanları sırasıyla 267 ms ve 277 ms olarak kaydedilmiştir. Khanzode ve ark., ise kurşun sülfit (PbS) ince filmleri ile 5 mW/cm^2 ışık şiddeti altında 0.0356 A/W değerinde fotoyanıt gözlemişlerdir (Khanzode, 2021). PbS için yanıt ve azalma zamanları ise sırasıyla 14.7 ms ve 6.3 ms olarak kaydedilmiştir. Vinayakumar ve ark., 620 nm dalgaboylu ışık altında yapmış oldukları ölçümlerde, $CuSbS_2$ bileşiği için 2.86 oranında fotohassasiyet, 46 ms ve 250 ms sürelerinde ise yükselme ve alçalma zamanları kaydetmişlerdir. Ayrıca aynı çalışmada hazırlamış oldukları fotodedektörler için 15.8 mW/cm^2 ışık şiddeti altında 2.99 x 10^{-6} A/W değerinde fotoyanıt değeri elde edilmiştir (Vinayakumar, 2018). Öte yandan, Chao ve ark., Sb_2S_3 ikili yarıiletken bileşiği için 640 mW/cm^2 şiddetindeki beyaz ışık altında 15 oranında fotohassasiyet, 52 ms ve 111 ms değerlerinde ise yükselme ve alçalma zamanları elde edilmişlerdir (Chao, 2014). Sb_2Se_3 bileşiği ile yapılan bir çalışmada ise 17.9 oranında fotohassasiyet, 18 ms ve 20 ms değerlerinde ise yükselme ve alçalma zamanları elde edilmiştir (Chen, 2015).

2.5. ZnO Bileşiğinin Bazı Fiziksel Özellikleri

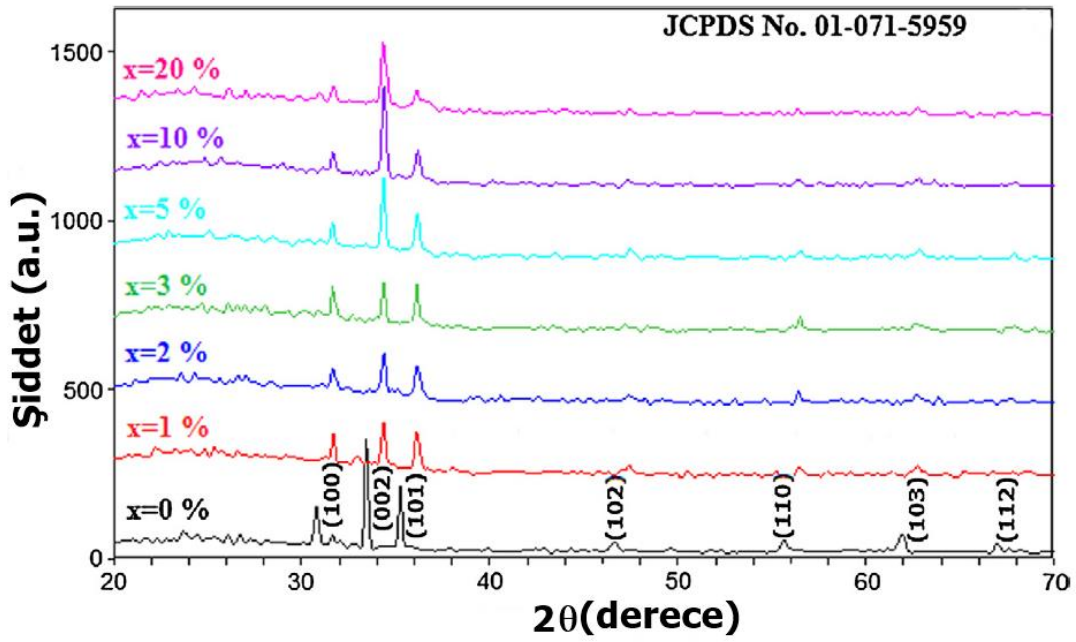
ZnO yasak bant aralığı ~ 3.3 eV civarında olan geniş bant aralıklı bir metal oksit bileşiktir. Hegzagonal yapıda kristalleşmektedir. Şekil 2.13.' de ZnO' nun kristal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.13. ZnO kristalinin birim hücresi (Kumar, 2017)

Şekilde koyu siyah renkle belirtilen kısım hegzagonal yapının birim hücresidir. ZnO' nun birim hücresinde toplam 4 atom bulunmaktadır. Bunlardan ikisi Zn diğer ikisi ise O atomlarıdır. Birim hücrenin tabanındaki *a* ve *b* kenar uzunlukları birbirine eşittir. ZnO için örgü parametreleri c = 5.207 Å, $a = b$ = 3.249 Å' dur. İdeal bir hegzagonal kristal yapı için c/a oranı 1.633' dür. Şekil 2.14' de sol-jel yöntemiyle hazırlanmış bir katkılı ve katkısız ZnO ince filmin x-ışını kırılma (XRD) grafiği verilmiştir. Hegzagonal kristal yapıya sahip ZnO bileşiğinin XRD pikleri $2\theta = 31.7^o$, 34.4^o , 36.2^o, 47.5^o ve 62.8^o açılarında ortaya çıkmaktadır. Bu açılar sırasıyla (100), (002), (101), (102) ve (103) Miller indislerine karşılık gelmektedir (Göktaş, 2014). Hegzagonal bir kristal yapının düzlemlerini temsil eden *h*, *k*, *l* Miller indisleri ile d_{hkl} kristal düzlemleri arasında aşağıdaki bağıntı vardır (Ghanbari, 2016).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \tag{2.32}$$



Şekil 2.14. Co katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin XRD grafiği (Göktaş, 2014)

Burada *a* ve *c* hegzagonal yapının örgü parametreleridir. Bu bağıntı kullanılarak ZnO' nun örgü parametreleri belirlenebilmektedir. XRD piklerindeki her θ Bragg açısı için aşağıdaki Bragg denklemi yazılabilir.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\, sin\, \theta \tag{2.33}$$

burada *n* yansımaların derecesini temsil eden bir tam sayı ve λ gelen x-ışının dalga boyudur. Bu dalga boyu CuK_α için 0.154 nm' dir. Bu formüldeki d_{hkl} ifadesi denklem 2.32' de yerine yazıldığında aşağıdaki denklem elde edilir.

$$sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}\left(\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2\right) \tag{2.34}$$

Burada n = 1 alınmıştır. (002) Miller indisli düzlem için $h = 0, l = 0$ ve $k = 2$ olacağına göre, bu değerler denklem 2.34' de yerine yazıldığında (002) Miller indisli düzlem için aşağıdaki bağıntı elde edilir.

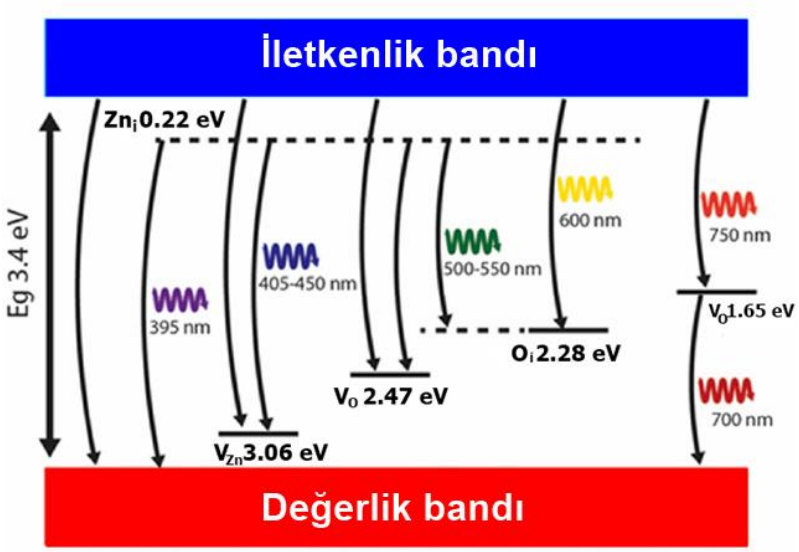
$$c = \frac{\lambda}{sin\theta} \tag{2.35}$$

Bu eşitlikten hegzagonal kristalin c örgü parametresi hesaplanabilir. Eğer XRD grafiğinde (002) Miller indisli pik dışında ZnO' ya ait başka piklerde varsa, c hesaplandıktan sonra a örgü parametreside hesaplanabilir. Katkılı ve katkısız numunelerin dislokasyon yoğunluğu δ ve mikro-gerilme ε değerleri de aşağıdaki bağıntılarla belirlenmiştir.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \tag{2.36}$$

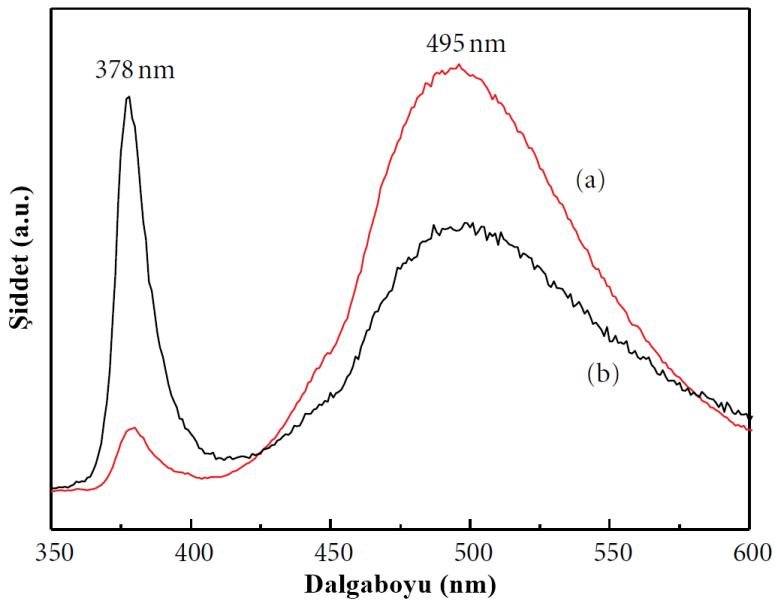
$$\varepsilon = \frac{\beta cos\theta}{4} \tag{2.37}$$

burada D kristalit boyutu, β XRD pikinin FWHM değeri ve θ Bragg açısıdır. ZnO' nun yapısındaki çinko elementinden kaynaklanan ara yer kusurları (nokta kusuru), ZnO' da doğal olarak herhangi bir katkılandırma yapılmadan n-tipi elektriksel özellik göstermesine neden olmaktadır. Yani kristaldeki bazı çinko elementleri bulunması gereken örgü noktası dışında başka yerde bulunmakta ve bu da bir tür verici (donör) atom görevi görmelerine neden olmaktadır. ZnO doğal olarak kusurlu bir yapıya sahiptir. Yapısında okisijen eksikliği, çinko eksikliği, oksijen ve çinkonun örgü noktaları dışında bulunması ZnO' nun kristal yapısındaki noktasal kusurlardan bazılarıdır. Şekil 2.15.' de ZnO' nun bant diyagramındaki bazı derin seviye emisyonları verilmiştir.



Şekil 2.15. ZnO' nun bazı derin seviye emisyonlarını gösteren bant diyagramı (Galdamez, 2020)

Burada Zn_i ve O_i sırasıyla çinko ve oksijenin ara yer kusurlarından kaynaklanan enerji seviyelerini; V_O ve V_{Zn} ise sırasıyla yapıdaki oksijen ve çinko eksikliğinden kaynaklanan enerji seviyelerini temsil etmektedir. Şekil 2.15.' de ayrıca bu kusurlardan kaynaklanan enerji seviyelerinden valans bandına bazı geçişler verilmiştir. Bu geçişler sırasında görünür bölgede farklı dalgaboylarında fotonlar yayınlanmaktadır.



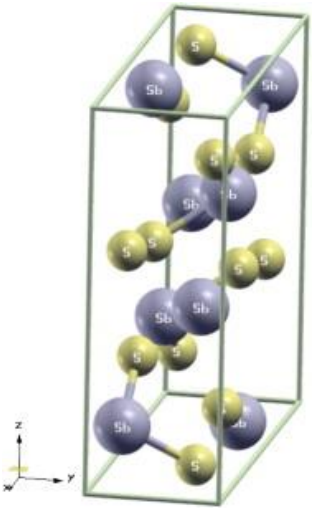
Şekil 2.16. ZnO bileşiğinin fotolüminesans spektrumu (Wang, 2012)

Bu fotonların bazıları fotolüminesans ölçümleri sırasında gözlenebilmektedir. Şekil 2.16.' da ise ZnO ince filmlerin fotolüminesans spektrumu verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi fotolüminesans sepktrumunda 378 nm ve 495 nm dalgaboylarında iki emisyon piki bulunmaktadır. 378 nm dalgaboylu emisyon ZnO' nun bantdan banda geçişini temsil etmektedir. Bu dalgaboyu yaklaşık olarak 3.3 eV' luk enerjiye karşılık gelmektedir. Bu enerji de ZnO' nun yasak bant aralığıdır. 495 nm de pik ise ZnO' nun yapısındaki noktasal kusurlardan kaynaklanmaktadır (Wang, 2012).

Oda sıcaklığında yapılan Hall etkisi ölçümleri katkısız ZnO yarıiletkeninin özdirencinin kullanılan yönteme ve hazırlanma şartlarına bağlı olarak 3.3×10^{-3} Ωcm ile 1.7×10^{3} Ωcm aralığında değiştiğini göstermektedir (Raja, 2014; Malek 2010). Bununla birlikte, ZnO' nun elektriksel ve optiksel özelliklerini değiştirmek için çeşitli katkılandırılmalar da yapılmaktadır. Örneğin ZnO' ya alüminyum katkılandırılması ile elektriksel özdirenç önemli oranda azalmaktadır (Raja, 2014). Bunun nedeni alüminyumun ZnO' nun yasak bant aralığında iletkenlik bandına yakın bir yerde enerji seviyeleri oluşturması ve bu enerji seviyelerinden alüminyuma ait elektronların iletkenlik bandına kolayca uyarılmalarıdır. İletkenlik bandındaki taşıyıcı konsantrasyonu artışı da elektriksel iletkenliğin artmasına neden olmaktadır.

2.6. Sb_2S_3 Bileşiğinin Bazı Fiziksel Özellikleri

Antimon sülfit (Sb_2S_3) yasak bant aralığı ~ 2 eV civarında olan bir ikili bileşik yarıiletkendir. Doğada kendiliğinden bulunmaktadır. Ayrıca çeşitli kimyasal ve fiziksel yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Görünür bölgede 10^5 cm^{-1} mertebesinde yüksek bir α optiksel soğurma katsayısına sahiptir (Yin, 2019). Bu da çeşitli optoelektronik uygulamalarda kullanılmasına imkân sağlamaktadır. Sb_2S_3 ortorombik yapıda kristalleşmektedir. Şekil 2.17.' de Sb_2S_3' ün kristal yapısı görülmektedir.

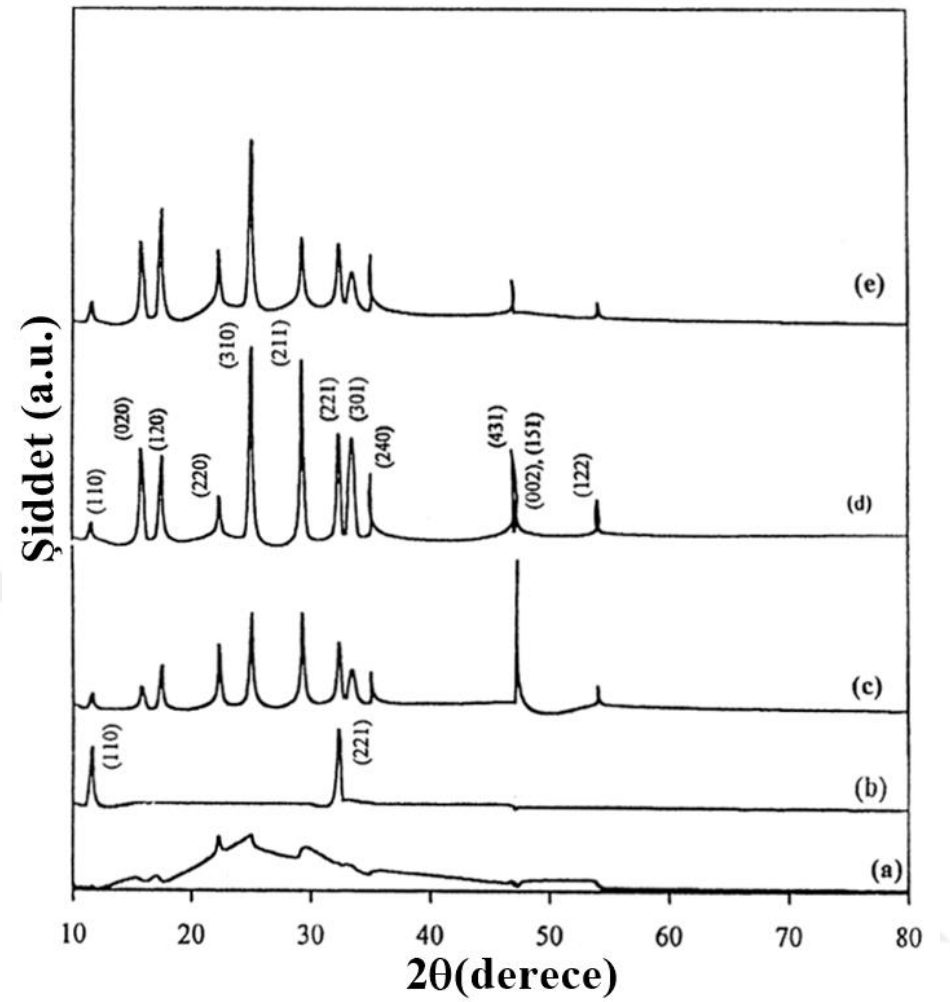


Şekil 2.17. Sb_2S_3' ün kristal yapısı (Nasr, 2011)

Ortorombik yapıdaki Sb_2S_3' ün örgü parametreleri a = 11.3107 Å, b = 3.8363 Å ve c = 11.2228 Å' dir (Kondrotas, 2018). Ortorombik bir kristal yapının *a*, *b* ve *c* örgü parametreleri ile *h*, *k* ve *l* Miller indisleri arasındaki ilişki aşağıdaki bağıntı ifade edilmektedir (Marquina, 2017).

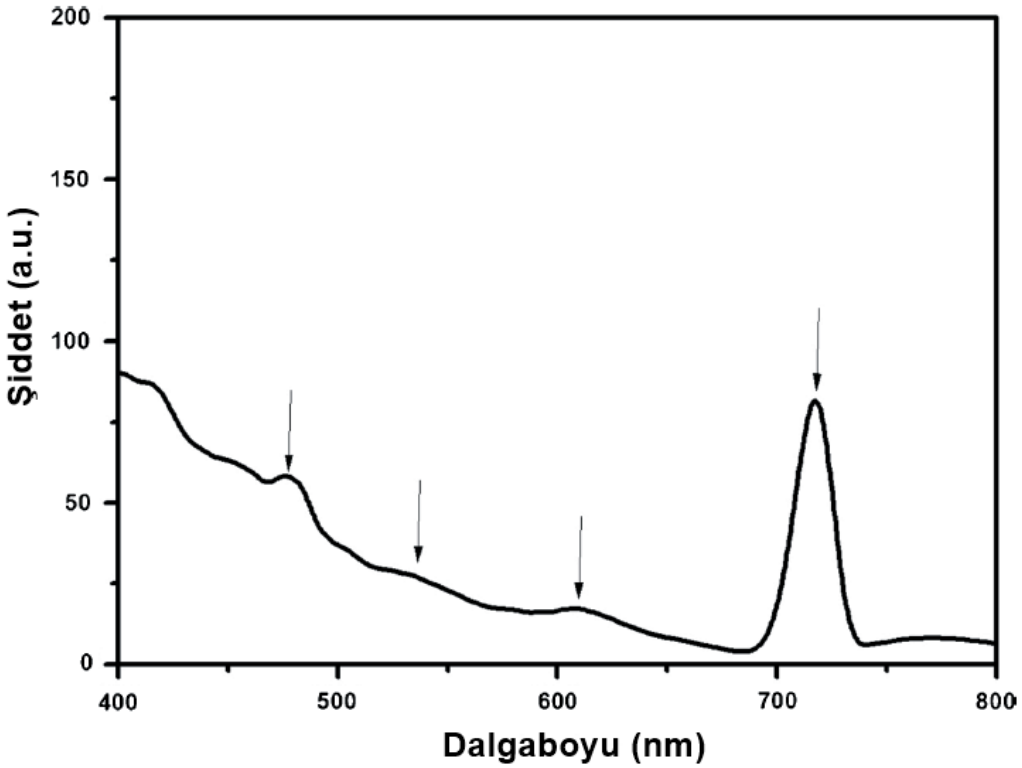
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{2.38}$$

burada d_{hkl} verilen (*hkl*) düzlemleri arasındaki mesafedir. 2.38 nolu denklem kullanılarak ortorombik bir kristalin örgü parametreleri belirlenebilir. Şekil 2.18.' de farklı tartarik asit konsantrasyonlarında sprey püskürtme yöntemiyle hazırlanmış Sb_2S_3 ince filmlerin XRD grafikleri verilmiştir.



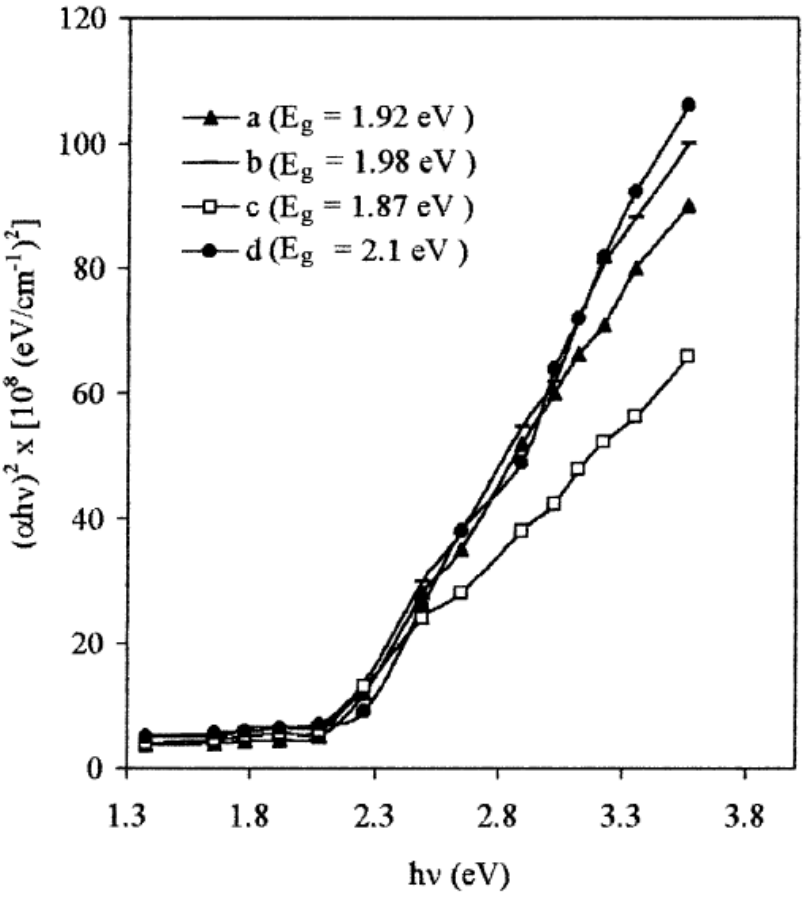
Şekil 2.18. Sprey yönteminde (a) 2ml, (b) 4 ml, (c) 6 ml, (d) 8 ml ve (e) 10 ml tartarik asitle hazırlanmış Sb_2S_3 ince filmlerin XRD grafikleri (Gadakh, 2003)

Şekilde görüldüğü gibi ortorombik kristal yapılı Sb_2S_3 bileşiğinin $2\theta = 10^o$ ile 35^o aralığında bir çok farklı Miller indisli XRD piki bulunmaktadır. Şekil 2.19.' da kimyasal banyo yöntemiyle hazırlanan Sb_2S_3 filmlerin fotolümnesans spektrumu verilmiştir.



Şekil 2.19. Kimyasal banyo yöntemiyle hazırlanan Sb_2S_3 filmlerin fotolüminesans spektrumu (Kulkarni, 2015).

Şekil 2.19.' daki grafikte işaretlenen yerlerde çıkan ilk iki emisyon pikleri (sol taraftaki) Sb_2S_3 filmlerinin yapısal kusurlarından kaynaklanmaktadır. 610 nm' deki emisyon piki ise yaklaşık olarak 2 eV' ye karşılık gelen bantdan banda geçiş sonucu ortaya çıkan fotolüminesans emisyonudur. Bu değer Sb_2S_3 yasak bant aralığına karşılık gelmektedir. 717 nm' de ortaya çıkan emisyon piki ise literatürde bir çok çalışmada görülen ve Stokes kayması olarak adlandırılan Sb_2S_3 yarıiletkeni ile ilgili piktir (Kulkarni, 2015; Janosevic, 2015). Şekil 2.20.' de ise sprey püskürtme yöntemiyle farklı tartarik asit miktarlarında hazırlanmış Sb_2S_3 ince filmlerin Tauc metodu ile hesaplanmış yasak bant enerji aralıkları verilmiştir.



Şekil 2.20. Sprey çözeltisinde (a) 2ml, (b) 4 ml, (c) 6 ml, (d) 8 ml ve (e) 10 ml tartarik asitle hazırlanmış Sb_2S_3 ince filmleri için hesaplanan yasak bant aralığı (Gadakh, 2003)

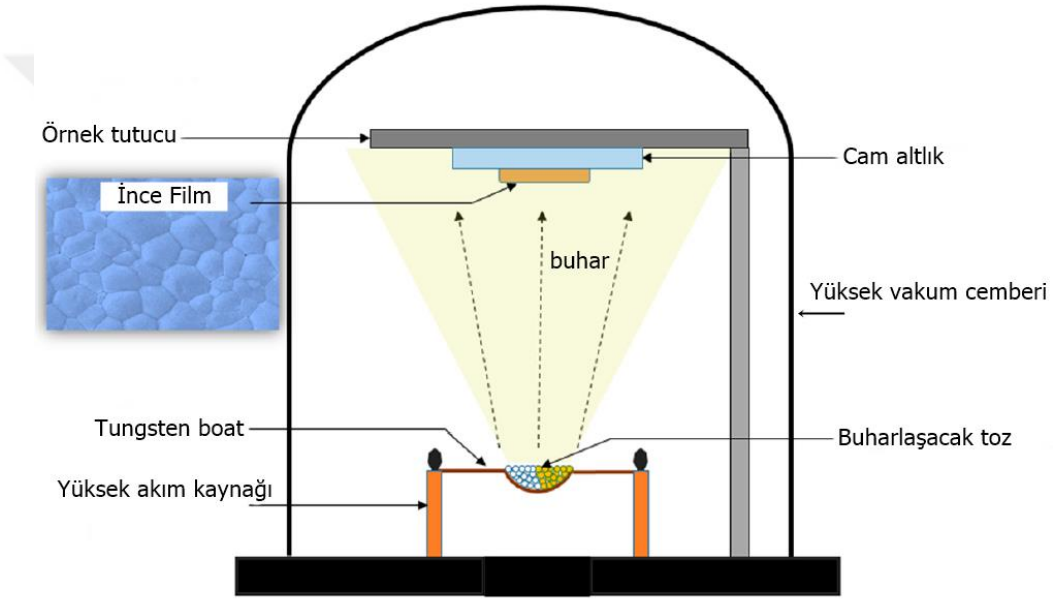
Şekil 2.20.' deki grafiklerin eğimleri Sb_2S_3 ince filmlerin yasak bant aralıklarına karşılık gelmektedir. Gadakh ve ark. yapmış olduğu çalışmada Sb_2S_3 ince filmlerin yasak bant aralıkları 1.92 eV ile 2.1 eV arasında değişmektedir. Elektriksel özdirenci karanlık ortamda 10^8 Ωcm mertebesindedir (Marquina, 2017).

2.7. İnce Film Hazırlama Yöntemleri

İnce filmlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemler fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılır.

2.7.1. Fiziksel yöntemler

Fiziksel yöntemlerde, kaplanmak istenenin malzemenin kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik olmadan buhar fazında veya saçtırma yoluyla kaplama işlemi gerçekleşmektedir. En çok kullanılan yöntemler arasında termal buharlaştırma, elektron demeti ile buharlaştırma, lazer demeti ile buharlaştırma ve magnetron saçtırma bulunmaktadır. Aşağıdaki Şekil 2.21.' de bu yöntemlerden biri olan termal buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.21. Termal buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi (Qaid, 2020)

Termal buharlaştırma yönteminde diğer fiziksel yöntemlerde olduğu gibi yüksek vakumlara dayanıklı bir vakum çemberi bulunur. Vakum ortamı oluşturmak için mekanik ve turbo pompalar birlikte kullanılır. Vakum basıncı ~ 10^{-2} ile 10^{-3} Pa arasında değişebilir. Gerekli vakum ortamı sağlandıktan sonra buharlaştırılmak istenen malzemenin bağlı olduğu molibden veya tungsten boat yüksek akım kaynağı ile ısıtılır ve buharlaştırma işlemi gerçekleşir. Fiziksel yöntemlerin en büyük dezavantajı yüksek vakum ortamına ihtiyaç duymalarıdır. Bu yöntemlerle yüksek kalitede ve homojenlikte film üretmek mümkündür. Fakat, geniş ve kompleks yüzeylerin kaplanmasında bazı zorluklar yaşanabilmektedir. Bu yöntemlerin bazılarında kaplama

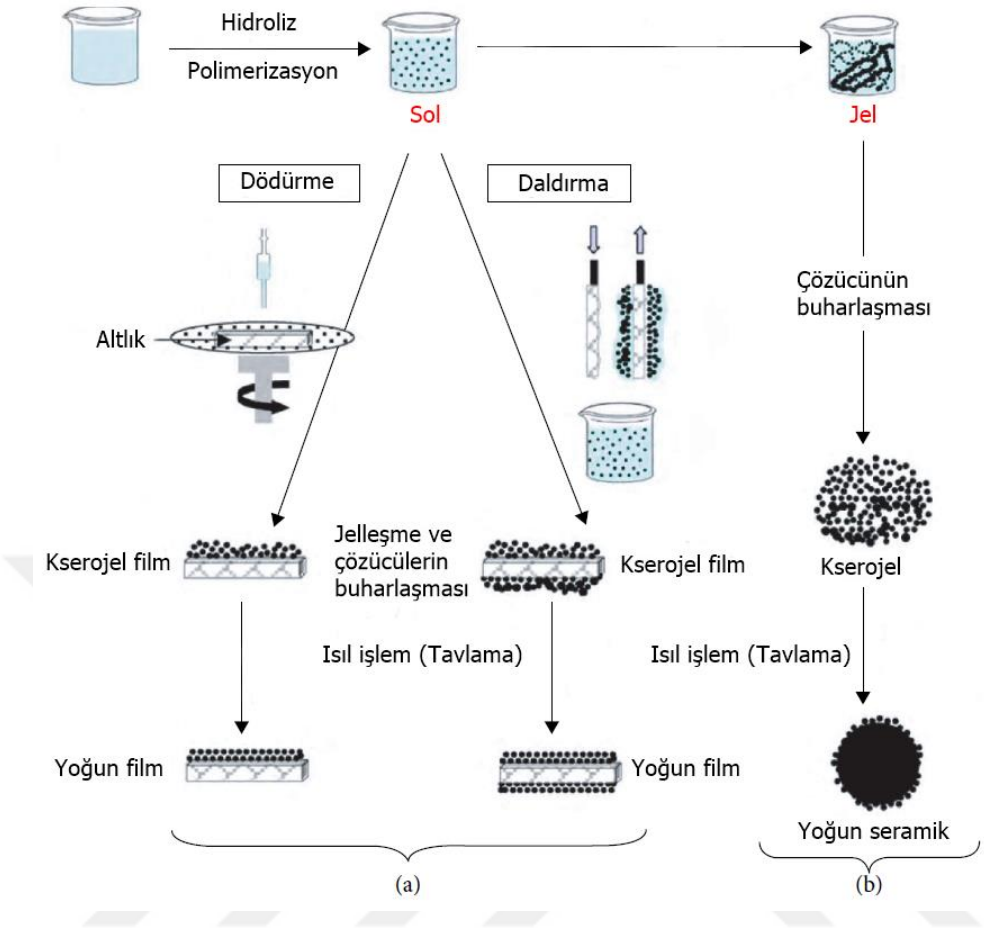
süreside bazen çok uzun olabilmektedir. Fakat her yöntemin kendine göre avantajlarının ve dezavantajlarının olduğu unutulmamalıdır.

2.7.2. Kimyasal yöntemler

Kimyasal yöntemlerde bazı başlangıç kimyasalları ve çözücüler kullanılır. Farklı kimyasalların bir araya gelerek uygun çözücü ortamlarda kimyasallar reaksiyonları sonucu istenilen bileşikler elde edilir. Bu yöntemler arasında en çok kullanılanlar ise sol-jel, kimyasal banyo, sprey ve sılar yöntemleridir. Bu yöntemlerin en önemli avantajı vakum ortamına ihtiyaç duymamalarıdır. Ayrıca elde edilmek istenen bileşik için başlangıç kimyasallarının molar oranları rahatlıkla kontrol edilebilirler. Başlangıç kimyasallarının kontrol edilebilmesi de çeşitli fiziksel özelliklere sahip film üretme imkânı sağlar.

2.7.2.1. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, birçok araştırmacı tarafından kullanılan kimyasal yöntemlerden biridir. Bu yöntemde başlangıç kimyasalları su veya alkol bazlı uygun bir çözücü ile çözülürler. Çözülme işleminden sonra çözelti içerisinde asılı duran koloidal yapılar oluşur ve bu yapıya "sol" denir. Daha sonra koloidal yapılar bir araya gelerek gözenekli ağlar oluştururlar. Bu yapı ya da "jel" denir. Jelleşme adımından sonra çözücüleri ve diğer organikleri uzaklaştırmak için ısıl işlem uygulanır. Daha sonra da elde edilen malzemenin kristalleşmesini sağlamak için malzemenin kristalleşme sıcaklığına bağlı olarak tavlama işlemi uygulanır. Şekil 2.22.' de Sol-jel yönteminin şematik yapısı verilmiştir. Şekil 2.22.' de görüldüğü gibi çözelti hazırlama ve jelleşme işleminden sonra döndürerek kaplama, daldırarak kaplama veya doğrudan kurutma işlemlerinden biri uygulanarak, çeşitli altlıklar üzerine ince filmler veya seramik malzemeler elde edilebilir. Sol-jel yönteminde kullanılan bileşenler aşağıdaki gibi sıralanabilir.



Şekil 2.22. Sol-jel yönteminin şematik gösterimi (Bokov, 2021)

a) Başlangıç kimyasalları

Başlangıç kimyasalı olarak M_mX_n formülüne sahip çözülebilen metal tuzları veya $M(OR)_n$ formülüne sahip metal alkoksitleri kullanılabilir. Metal tuzlarına örnek olarak, baryum nitrat ($Ba(NO_3)_2$), sodyum klorür (NaCl) ve çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2$) örnek olarak verilebilir. Metal alkoksitler ise organo-metalik bileşiklerdir. Yani metal atomları birer organik ligand ile bağlıdırlar. Metal alkoksitlere örnek olarak titanyum izopropoksit ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$) veya alüminyum etoksit ($Al(OC_2H_5)_3$) verilebilir.

b) Çözücüler

Metal tuzları ve metal alkoksitleri çözmek için su (H_2O) veya metanol (CH_3OH), etanol (C_2H_5OH,) propanol (C_3H_3OH), butanol (C_4H_9OH) veya 2-metoksietanol ($C_3H_8O_2$) gibi organik çözücüleri kullanılır.

c) Katalizörler

Sol-jel yönteminde reaksiyon hızını değiştirmek için asit ve baz olmak üzere iki çeşit katalizör kullanılır. Katalizörler sol-jel yönteminde elde edilecek olan malzemenin mikro yapısını önemli ölçüde etkileyebilirler. Baz katalizörlere amonyum hidroksit, sodyum hidroksit, etanolamin, dietanolamin, trietanolamin; asit katalizörlere ise sitrik asit, hidroklorik asit ve glasiyel asetik asit örnek olarak verilebilir. Bu katalizörler bazen "şelasyon ajanı" olarak da adlandırılır. Nihai ürünün homojenliğini ve mikro yapısını elde etmek için sol jel dönüşümü sırasında kontrol gereklidir. Bu da alkoksitlerin hidroliz hızının kontrol edilmesi demektir. Bu kontrolü sağlamak için de çeşitli şelasyon ajanları kullanılır (Toygun, 2013). Genel olarak sol-jel yönteminde hidroliz ve kondenzasyon olmak üzere iki kimyasal reaksiyon gerçekleşir. Hidroliz reaksiyonu metal-alkoksit'e su eklenmesi ile sağlanır. Aşağıda bir metal alkoksitin su ile gerçekleştirdiği hidroliz reaksiyonu verilmiştir.

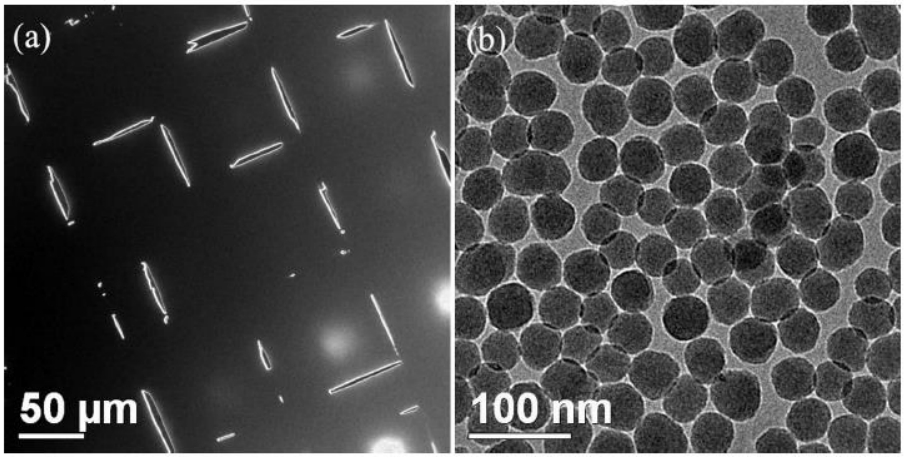
$$M(OR)_x + yH_2O \rightarrow M(OR)_{x-y}OH_y + yROH \quad (2.39)$$

Burada *M*, merkez metal atomu, *OR*, alkoksi grubunu, *OH* ise hidroksi grubunu temsil etmektedir. Hidroliz işleminde su molekülü H^+ ve OH^- iyonlarına ayrılmakta ve bu iyonlarda metal alkoksi ile reaksiyona girmektedir. Hidroliz işleminden sonra hidroksi gruplarına bağlanmış metal alkoksitleri bir araya gelerek kondenzasyon işlemi gerçekleşir. Aşağıda bir kondenzasyon reaksiyonu sonucu su ve alkol oluşumu gösterilmiştir (Kurajica, 2019).

$$M(OR)_{x-1}OH + M(OR)_{x-1}OH \rightarrow M(OR)_{x-1} - O - M(OR)_{x-1} + H_2O \quad (2.40)$$

$$M(OR)_{x-1}OH + M(OR)_x \rightarrow M(OR)_{x-1} - O - M(OR)_{x-1} + ROH \quad (2.41)$$

Sol-jel yönetimde, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarını etkileyen, metal alkoksitin aktivitesi, su/alkoksit oranı, çözelti pH' ı, sıcaklık, çözücünün türü ve çeşitli katkılandırmalar gibi parametreler vardır. Örneğin, Zhao ve ark., sol-jel yöntemiyle hazırladıkları silika (SiO_2) mikro küreciklere asit ve baz katalizörlerinin etkisini incelemişlerdir. Asit olarak hidroklorik asit (HCl) ve baz olarak da amonyak (NH_3) kullandıkları sol-jel yönteminde elde ettikleri çözeltinin tünelleme elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri Şekil 2.23.' de verilmiştir.



Şekil 2.23. (a) Katalizör olarak asit (HCl) (b) katalizör olarak baz (NH_3) kullanılması ile elde edilen silika sol (Zhao, 2015).

Şekil 2.23 (b)' de sol içerisindeki koloitler açıkça görülmektedir. Ayrıca bu görüntülerden sol-jel yönteminde kullanılan katalizörün türünün parçacıkların oluşumunda önemli bir rol üstlendiği de anlaşılmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu tez çalışmasında ZnO ve Sb_2S_3 ince filmleri cam altlıklar üzerine sol-jel çözelti yöntemiyle kaplanmıştır. Tezin bu kısmında ince filmlerin hazırlanışından fiziksel özelliklerinin ölçümüne kadar yapılan tüm işlemler açıklanmıştır. Genel olarak bu bölüm, çözeltilerin hazırlanması, ince filmlerin kaplanması, fotodedektörlerin oluşturulması ve karakterizasyon olmak üzere dört kısımdan oluşmaktadır.

3.1. Çözeltilerin Hazırlanması

3.1.1. Katkılı ve katkısız ZnO çözeltilerin ve ince filmlerin hazırlanması

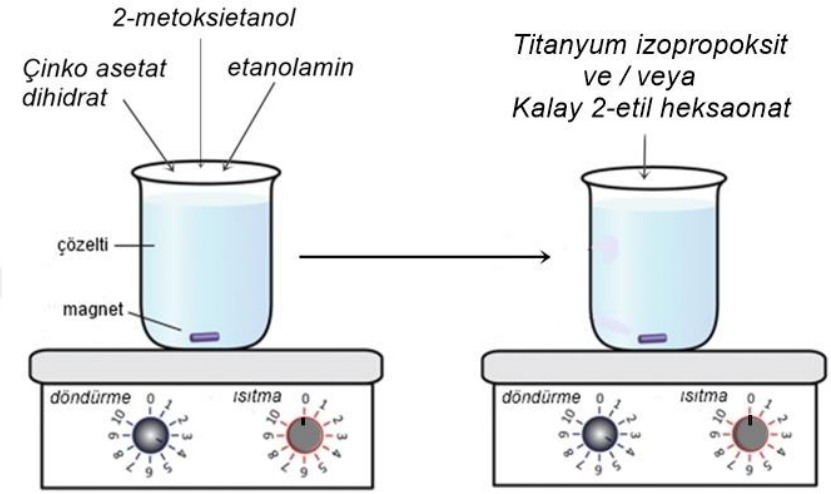
Katkılı ve katkısız ZnO çözeltilerinin hazırlanmasında Çizelge 3.1.' deki kimyasallar kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Katkılı ve katkısız ZnO çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar

Kimyasal adı	Kimyasal formülü	Kullanım amacı
Çinko asetat dihidrat	$Zn(CH_3\ COO)_2{\cdot}2H_2O$	Çinko kaynağı
2-metoksietanol	$C_3H_8O_2$	Çözücü
Etanolamin	C_2H_7NO	Şelasyon ajanı
Kalay-2-etil heksanoat	$C_{16}H_{30}O_4Sn$	Kalay katkı maddesi
Titanyum izopropoksit	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	Titanyum katkı maddesi

1.646 gr çinko asetat dihidrat kimyasali 38 ml 2-metoksietanolde manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 15 dk karıştırıldıktan sonra, yaklaşık olarak 0.25 ml etanolamin bazı iğne ucu ile damla damla çözeltiye eklenmiştir. Etanolamin katıldıktan sonra şeffaf homojen bir çözelti elde edilmiştir. Bu çözeltiye farklı Sn/Zn ve Ti/Zn molar oranlarda kalay-2-etil heksanoat ve titanyum izoporpoksit kimyasalları eklenerek, Ti katkılı ZnO ve Sn-Ti katkılı ZnO çözeltileri elde edilmiştir. %1, %2, %3, %4 ve %5 Ti/Zn molar oranlarında Ti katkılı ZnO çözeltiler hazırlanmıştır. Ayrıca kalay ve titanyum birlikte farklı molar oranlarda katılarak kalay ve titanyum katkılı ZnO çözeltilerde hazırlanmıştır. Bu amaç için % 1 Sn,% 1 Ti, (% 0.5 Sn -% 0.5 Ti),

(% 0.5 Sn -% 1 Ti), (% 1 Sn -% 0.5 Ti) ve (% 1 Sn -% 1 Ti) molar oranlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Tüm çözeltiler oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırılmış ve ince film kaplama işlemi için hazır hale getirilmiştir. Şekil 3.1.' de çözelti hazırlama aşamalarının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.1. Katkılı ve katkısız ZnO çözeltilerin hazırlanış şeması

Şekil 3.2' de hazırlanan ZnO çözeltilerinden bir tanesinin resmi ve önünde de cam üzerine ZnO film kaplı örnek verilmiştir.



Şekil 3.2. ZnO çözeltisi ve ZnO film kaplı cam

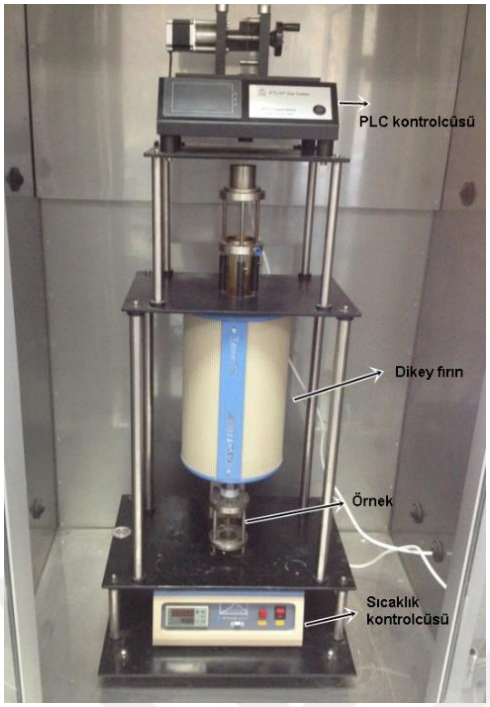
Cam altlıklar, kaplama işleminden önce ultrasonik banyoda 15 dk süre ile önce aseton sonra 2-propanol de temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra yüzeyde

karbon kalıntılarını uzaklaştırmak için 50 W güç altında oluşturulan oksijen plazma ortamında 5 dk bekletilerek kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Şekil 3.3.' de temizleme işleminde kullanılan cihazların resmi verilmiştir.



Şekil. 3.3 Cam altlıkların temizleme işleminde kullanılan cihazlar

Hazırlanan çözeltilerle PLC kontrollü bir daldırarak kaplama sistemi kullanılarak ince filmler üretilmiştir. Daldırarak kaplama sistemi sırasıyla dikey bir fırın, sıcaklık kontrolcüsü ve servo motor için programlanabilir bir PLC kontrol ünitesinden oluşmaktadır. Çözeltiye daldırılmış altlıklar (substrate) 20 cm/dk hızla çekilerek 350 ^{o}C' deki dikey bir ısıtılmış fırın içerisinde organiklerin filmden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Şekil 3.4.' de ince film hazırlama laboratuvarımızda bulunan daldırarak kaplama sistemi görülmektedir.



Şekil 3.4. Sol-jel daldırarak kaplama sistemi

Kaplama işlemi 15 kez tekrarlanarak ZnO ince filmler elde edilmiştir. Yukarıdaki kaplama işleminden sonra henüz amorf yapıda olan katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin daha iyi kristalleşmeleri için kül fırında 510 ^{o}C sıcaklıkta 45 dk tavlama işlemi uygulanmıştır. Bu tez çalışmasında hazırlanan katkılı ve katkısız tüm ZnO filmlerin kalınlıkları elipsometre ile yapılan ölçümlere göre ~ 300 nm civarındadır.

3.1.2. Sb_2S_3 çözeltilerinin ve ince filmlerin hazırlanması

Antimon sülfit (Sb_2S_3) çözeltisi için Çizelge 3.2.' deki kimyasallar kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. Sb_2S_3 çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar

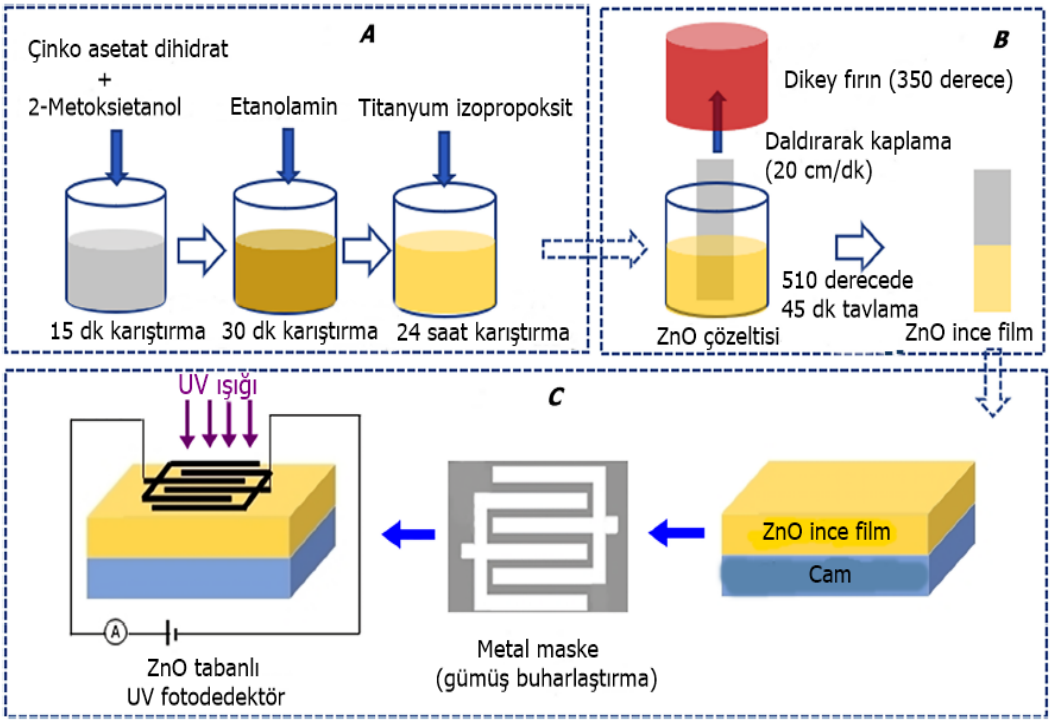
Kimyasal adı	Kimyasal formülü	Kullanım amacı
Antimon (III) klorür	$SbCl_3$	Antimon kaynağı
2-metoksietanol	$C_3H_8O_2$	Çözücü
Etanolamin	C_2H_7NO	Şelasyon ajanı
Tiyoüre	CH_4N_2S	Sülfür kaynağı

1.5 gr antimon (III) klorür kimyasalı 30 ml 2-metoksietanol çözücüsünde oda sıcaklığında 15 dk süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra 0.750 gr tiyoüre kimyasalı bu çözeltiye eklenmiştir. 15 dk karıştırma işleminden sonra 0.2 ml etanolamin eklenmiş ve 10 dk karışma işleminden sonra homojen şeffaf açık sarı renkli çözelti elde edilmiştir. Bu çözelti oda sıcaklığında 24 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karışmaya bırakılmış ve ince filmlerin kaplanması için hazır hale getirilmiştir. Çözeltideki Sb/S molar oranı 2/3 olarak seçilmiştir. Sb_2S_3 ince filmleri hazırlamak için yukarıda temizleme işlemi açıklanan cam altlıklar kullanılmıştır. Bu filmlerin oluşturulması için de ZnO' daki daldırarak kaplama sistemi kullanılmıştır. Kaplama sistemindeki dikey fırının sıcaklığı 250, 300, 350, 400 ve 450 derece olmak üzere beş farklı sıcaklıkta kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Kaplama sırasında tüm örneklerin çözeltiden geri çekme hızı 20 cm/ dk' dır. Ayrıca tüm örnekler 10 kez kaplanmıştır. Sb_2S_3 filmleri hazırlandıktan sonra herhangi bir tavlama işlemi uygulanmamıştır.

3.1.3. ZnO ve Sb_2S_3 fotodedektörlerin hazırlanması

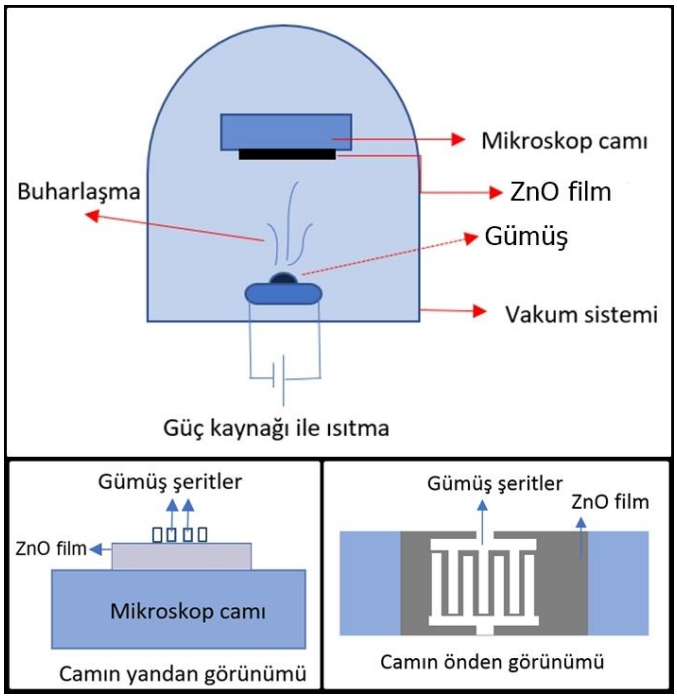
3.1.3.1. ZnO fotodedektörlerin hazırlanması

Yukarıda cam üzerine hazırlanan katkılı ve katkısız tüm ZnO örnekler 1 cm x 1 cm ebadında kesildikten sonra uygun bir metal maskeye yerleştirilmiştir. Metal maskede termal buharlaştırma cihazına yerleştirilmiş ve örneklerin üzerine gümüş kaplanmıştır. Bu şekilde metal-yarıiletken-metal (MSM) tipi fotodedektörler elde edilmiştir. Şekil 3.5. ve 3.6.' da ZnO fotodedektörlerin hazırlanış şeması verilmiştir.



Şekil 3.5. ZnO fotodedektörlerin hazırlanış şeması

Şekil 3.5.' de çözelti hazırlama, film kaplama, maskeleme ve fotodedektörün devresi



Şekil 3.6. ZnO fotodedektörlerin hazırlanışındaki maskeleme işlemi

Şekil 3.7.' de ise gümüş şeritlerin kaplandığı termal buharlaştırma sisteminin resmi verilmiştir.

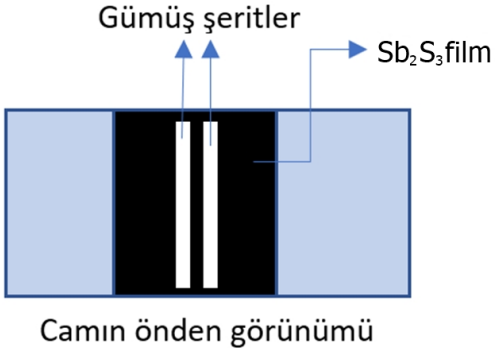


Şekil 3.7. Mantis QPrep-500 Termal buharlaştırma sistemi

Şekil 3.7.' de örneklerin yüzeylerine gümüş şeritler oluşturulması sırasında vakum çemberinin basıncı ~ 5 x 10^{-4} Pa' dır. Ayrıca kaplanan gümüş şeritlerin kalınlığı ~ 150 nm' dir. Maskeleme işleminden sonra fotodedektörlerin ışığa maruz kalan aktif alanları ise ~ 0.23 cm^2 olarak belirlenmiştir.

3.1.3.2. Sb_2S_3 fotodedektörlerin hazırlanması

Cam üzerine farklı sıcaklıklarda kaplanan Sb_2S_3 filmler üzerine gümüş pasta sürülerek metal-yarıiletken-metal tipi fotodedektörler hazırlanmıştır. Şekil 3.8.' de hazırlanan Sb_2S_3 fotodedektörlerin şematik şekli verilmiştir.

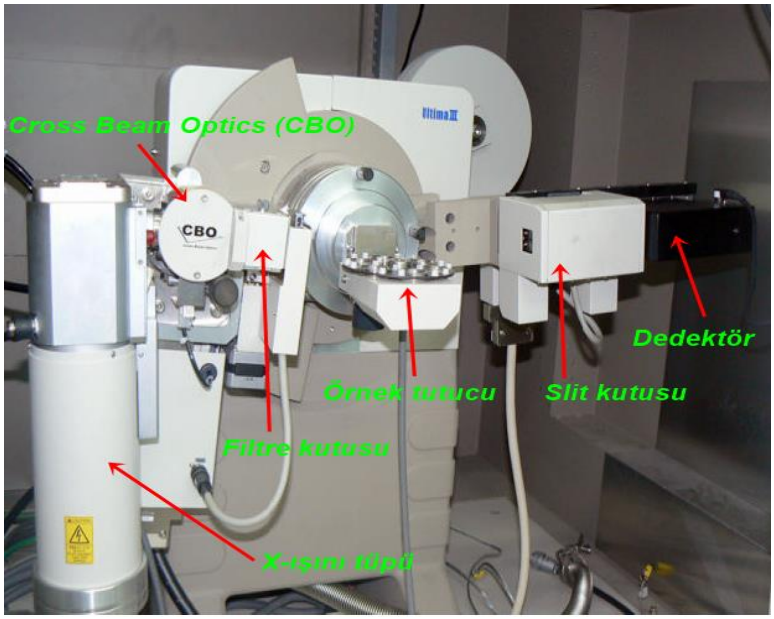


Şekil 3.8. Sb_2S_3 fotodedektörlerin şematik gösterimi

Gümüş pasta ile yapılan şeritler sonrasında şeritler arası kalan alan fotodedektörün aktif alanı olarak belirlenmiştir. Sb_2S_3 fotodedektörlerin aktif alanı ~ 0.05 cm^2 olarak ölçülmüştür.

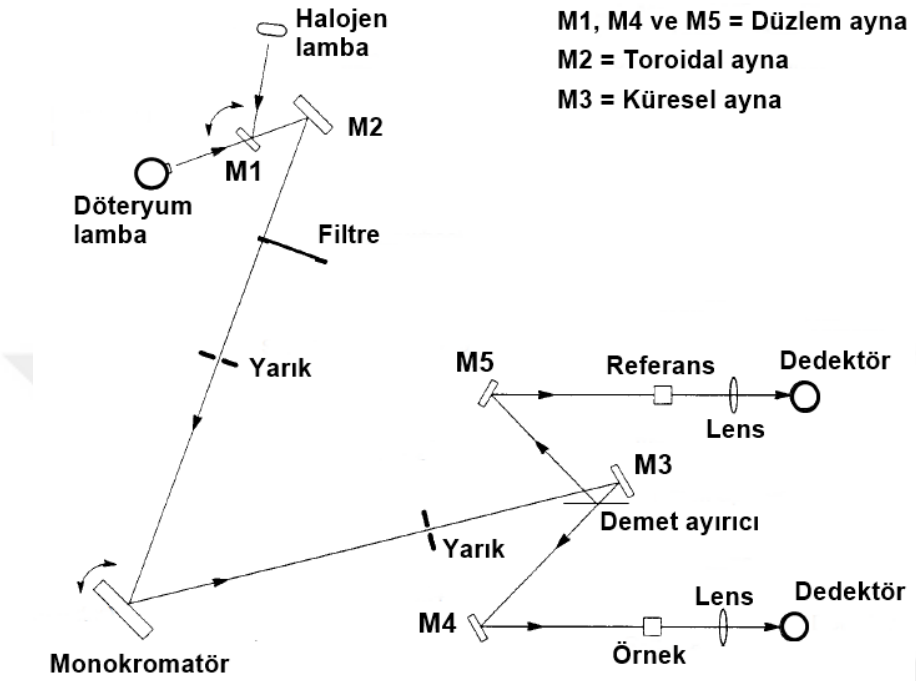
3.1.4. Hazırlanan ince filmlerin ve fotodedektörlerin karakterizasyonu

Hazırlanan ZnO filmlerin x-ışını kırınım (XRD) desenleri 2θ = 25° ile 55° aralığında, Sb_2S_3 filmlerin ise 10° ile 70° aralığında, 0.02° adımlarla Şekil 3.9.' daki Rigaku Ultima III X-ışını kırınım cihazı kullanılarak alınmıştır.



Şekil 3.9. Rigaku Ultima III X-ışını kırınım cihazı

UV-Vis ölçümleri Perkin Elmer UV 45 spektrometresi kullanılarak 200 ile 1100 nm dalgaboyları arasında kaydedilmiştir. Şekil 3.10.' da iki ışık demetli bir spektrometrenin optik yolları ve kullanılan aparatlar verilmiştir.



Şekil 3.10. Perkin Elmer UV Vis Lambda 45 spektrometresinin optik yolu

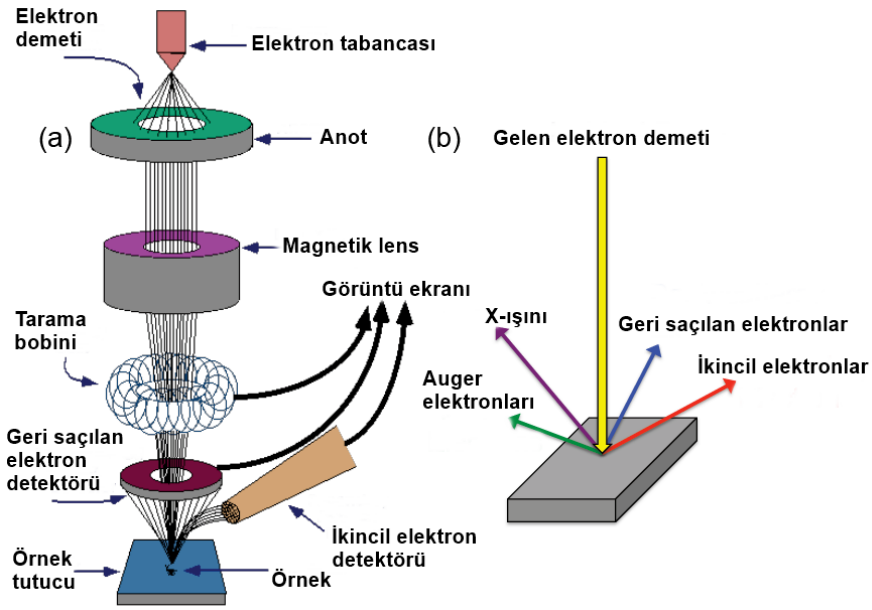
Şekil 3.10.' da görünür bölgede analiz yapmak için halojen lambasından gelen ışınlar M1 aynasından M2 aynasına yansıtılırlar. M2 aynasından yansıyan ışınlar filtre ve yarıklardan geçtikten sonra monokromatöre ulaşır ve gelen ışınlar dalgaboylarına göre birbirlerinden ayrılırlar. Monokrometörün ekseni etrafında hareketi sonucu ikinci yarıktan tek dalga boylu ışık geçecek şekilde ayarlanır ve tek dalgaboylu ışın M3 aynasına ulaşır. M3 aynasından yansıyan ışınlar, gelen ışınların % 50' sini geçiren ve % 50' sini yansıtan demet ayırıcıya ulaşırlar. Bu şekilde iki ışık demeti elde edilmiş olur. Daha sonra demetin yarısı M5 ve diğer yarısı da M4 aynasından yansıdıktan sonra referans ve örneğe ulaşır. Işın demeti buradan geçtikten sonra da ince kenarlı mercekler kullanılarak bir fotodiyot detektöre ulaşır. UV bölgesinde analiz yapmak için de döteryum lambası kullanılır ve yukarıdaki bütün işlemler bu ışık kaynağı için de aynıdır.

Şekil 3.11' deki Zeiss Evo 50 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey yapıları ve cihaza bağlı olan Bruker AXS model enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) aparatı ile de örneklerin element oranları belirlenmiştir.



Şekil 3.11. Zeiss Evo 50 taramalı elektron mikroskobu ve Bruker AXS EDX spektroskopisi

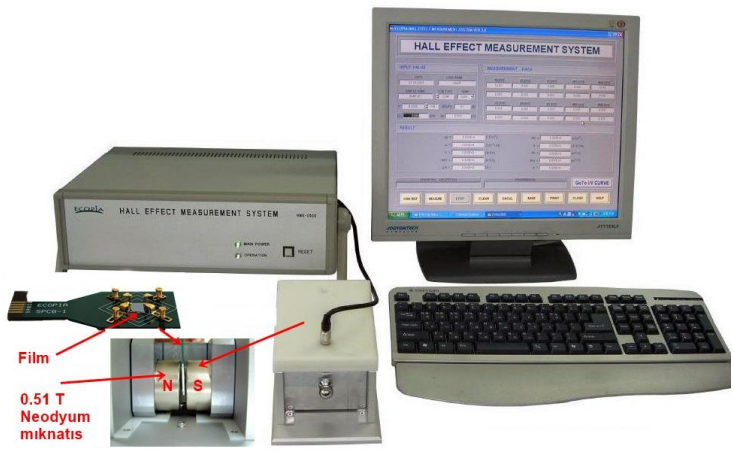
Şekil 3.12.' de ise tipik bir taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibini gösteren şema verilmiştir.



Şekil 3.12. Taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibi (Walock, 2012)

Taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibi optik mikroskoplardan farklıdır. Çünkü burada optik mikroskoplarındaki fotonlar yerine elektronlar kullanılır. Bir taramalı elektron mikroskobunun yapısında sırasıyla bir elektron tabancası, anot, manyetik lens, tarama bobini, örnek tutucu, geri saçılan elektronları algılayan bir detektör, ikincil elektronları algılayan bir detektör ve karakteristik X-ışınlarını algılayan bir detektör bulunmaktadır. Elektron tabancasından salınan elektronlar bir elektrik alan altında anoda doğru yönlendirilirler. Daha sonra birkaç nm çapında bir elektron demeti elde etmek için manyetik bir lensten geçerler. Örneğin yüzeyini tarayabilmek için elektronların x ve y ekseninde saptırılmasını sağlayan bir tarama bobini kullanılır. Elektronlar örneğin yüzeyine çarptıklarında bir kısmı elastik olarak geri saçılırlar. Bunlara birincil elektronlar denir. Diğer bir kısmı da örneğin yüzeyindeki atomlarla etkileşerek atomların elektron salmalarına neden olurlar. Bu elektronlara da ikincil elektronlar denir ve örneğin yüzey morfolojisi hakkında bu elektronlar bilgi verir (Zhu, 2014). Örnekten yayılan karakteristik X-ışınları ise örneğin kimyasal bileşiği hakkında bilgi elde etmekte kullanılır.

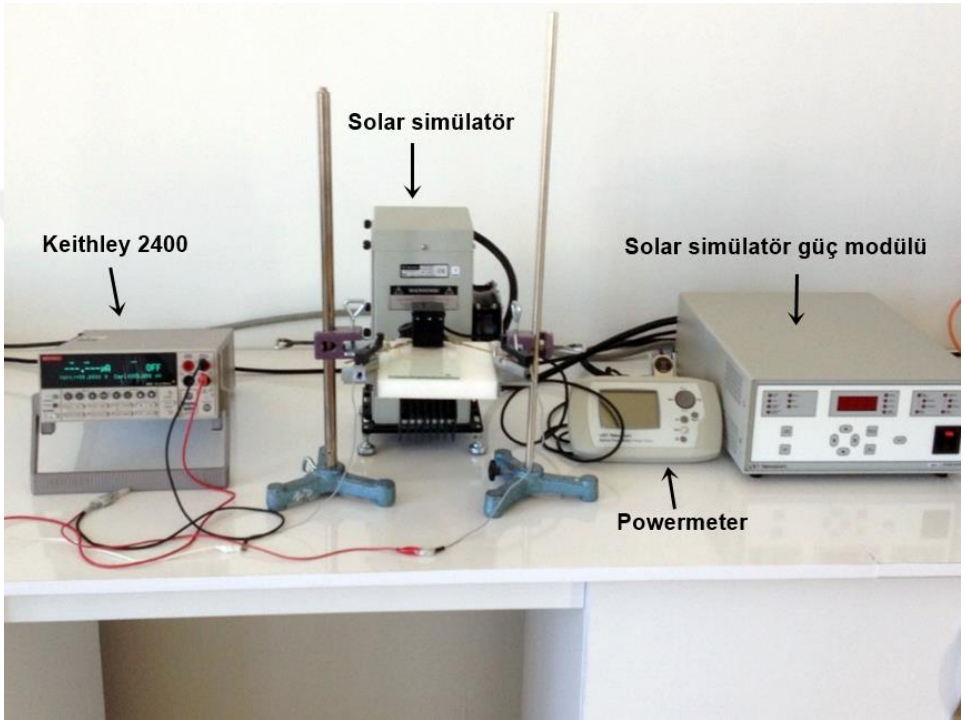
Hall ölçümleri için Şekil 3.13.' deki Ecopia HMS 3000 sistemi kullanılmıştır. Hall etkisi sisteminin çalışma prensibi önceki çalışmalar kısmında açıklanmıştır.



Şekil 3.13. Ecopia HMS 3000 Hall etkisi ölçüm sistemi

ZnO fotodedektörlerin UV sensör özeliklerini belirlemek için Keithley 2400 sourcemeter ve 365 nm dalgaboylu LED kullanılmıştır. Örneklerin ışığa hassasiyetleri

2 mW/cm^2, 5 mW/cm^2 ve 10 mW/cm^2 şiddetlerindeki UV ışığı altında ölçülmüştür. UV hassasiyet ölçümleri için kullanılan örneklerin ZnO fotodedektörler için aktif alanları 0.23 cm^2 dir. Sb_2S_3 fotodedektörleri için ise ışık kaynağı olarak bir Newport solar simülatör cihazı kullanılmıştır. Bu detektörlerin ölçümleri ise 70 mW/cm^2 ışık şiddeti altında alınmıştır. Şekil 3.14.' de I-V karakteristiği ve fotodedektörlerin akım-zaman ölçümleri için kullanılan sistemin resmi verilmiştir.



Şekil 3.14. Akım-voltaj ve akım-zaman grafiklerinin elde edildiği ölçüm sistemi

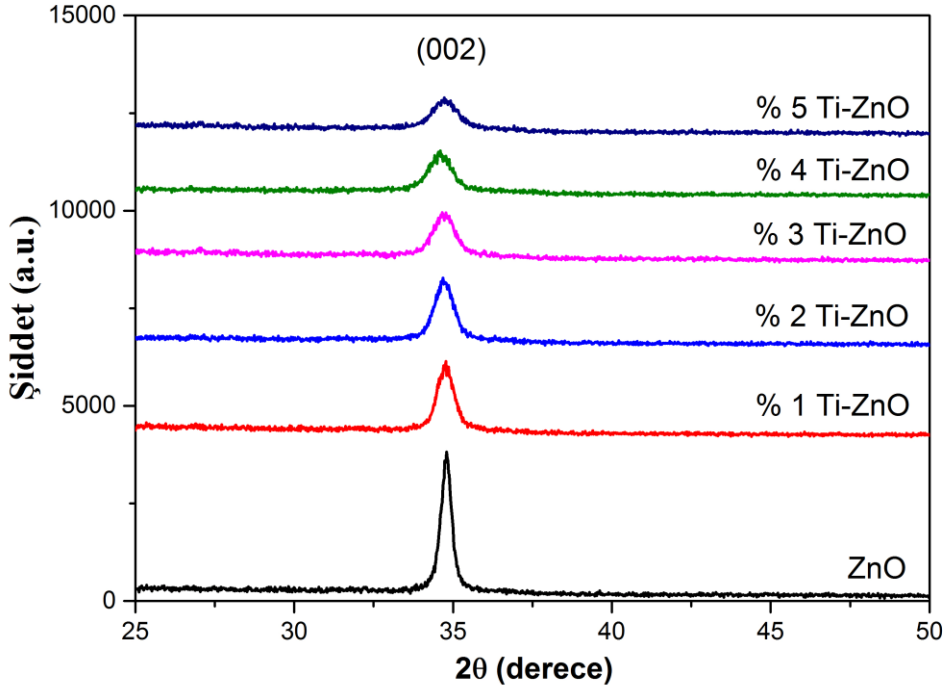
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Cam altlıklar üzerine hazırlanan örneklerin XRD, SEM, UV-Vis, Hall etkisi, Fotolüminesans, Raman ve I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ve sonuçlarla ilgili tartışmalar aşağıda verilmiştir. Bu bölümdeki sonuçlar ve tartışmalar üç kısma ayrılmıştır. Birinci kısımda, katkısız ZnO ve farklı molar oranlardaki titanyum katkılı ZnO filmlerin fiziksel özellikleri, ikinci kısımda kalay ve titanyumun birlikte katılması ile elde edilen ZnO filmlerin fiziksel özellikleri ve üçüncü kısımda ise Sb_2S_3 filmlerin fiziksel özellikleri incelenmiştir.

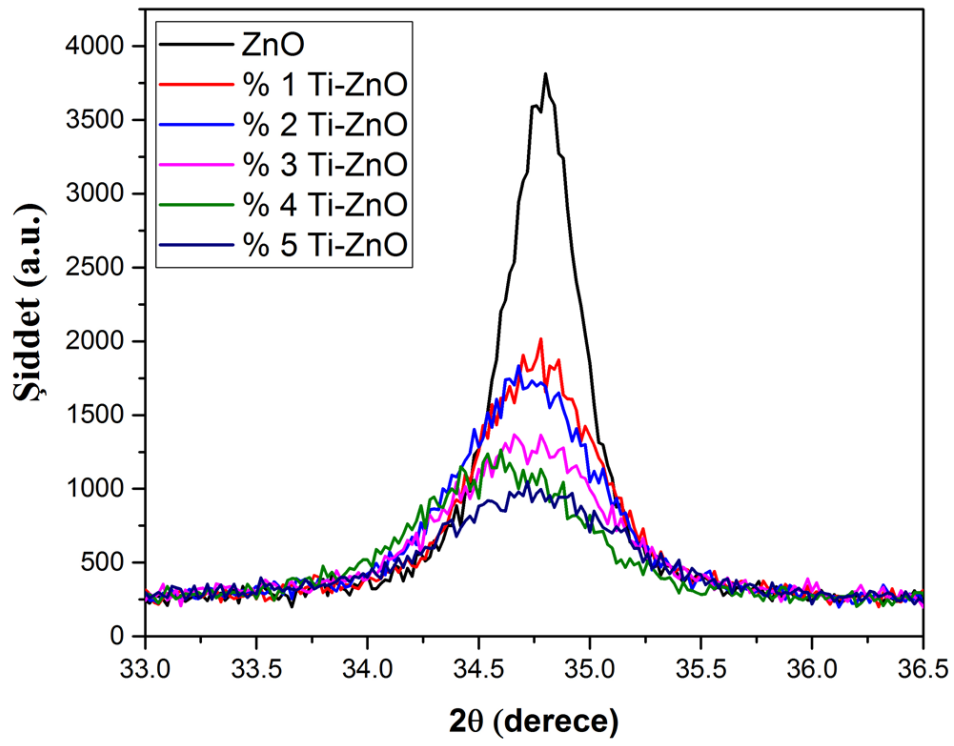
4.1. Katkısız ve Titanyum Katkılı ZnO İnce Filmlerin Fiziksel Özellikleri ve Foto Detektör Sonuçları

4.1.1. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO ince filmlerin yapısal özellikleri

Hazırlanan titanyum katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin XRD ölçümleri $2\theta = 25^o$ ile 50^o aralığında alınmıştır. Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.' de %1 Ti, % 2 Ti, % 3 Ti, % 4 Ti ve % 5 Ti molar oranlarda katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin XRD sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.1. Titanyum katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin XRD sonuçları



Şekil 4.2. Titanyum katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin dar aralıktaki XRD sonuçları

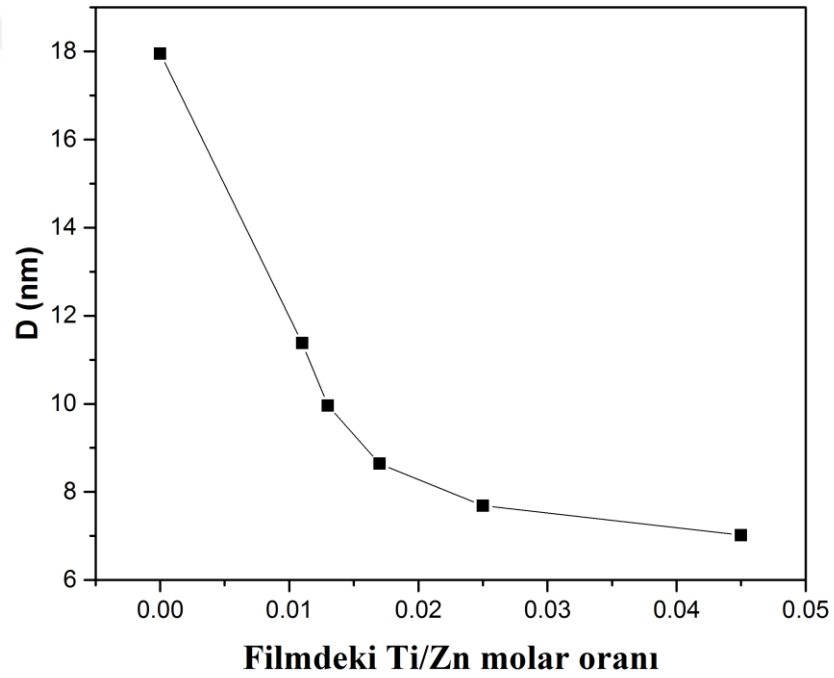
Şekil 4.1.' deki XRD sonuçlarına göre yaklaşık olarak $2\theta = 34.7^{o}$ de ortaya çıkan XRD piki hekzagonal yapılı ZnO' nun (002) Miller indisli pikidir. Bu sonuç, hazırlanan ZnO ince filmlerin istenilen yapıda kristalleştiğini göstermektedir (Sharma, 2015; Özdoğan, 2019). Bununla birlikte, çözeltiye titanyum katılması ile (002) Miller indisli pikin şiddeti azalmaktadır (Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.). Çözeltideki titanyum miktarı arttıkça pik şiddetinde azalma devam etmektedir. Bu sonuç, titanyumun ZnO' nun kristal yapısını önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. Titanyum, 0.61 Å iyonik yarıçaplı bir elementtir. Bu çap, 0.74 Å iyonik yarıçaplı çinko elementinden küçüktür. Çinko yerine titanyum atomlarının yerleşmesi sonucu örgüde bozulmalar meydana gelmiş ve yansıyan X-ışının şiddetinde azalma oluşmuştur. Benzer sonuçlar literatürde hem titanyum katkılı ZnO, hem de farklı element katkılı ZnO filmler için de gözlenmiştir (Ye, 2013; Naderi, 2017; Manoharan, 2016). Örneğin, Eu katkılı TiO_2 filmlerde Eu^{+3} iyonları TiO_2 kristalinin yapısına girdiğinde, örgüde gerilmeler meydana gelmiş ve bunun sonucunda yansıyan x-ışınlarının şiddeti azalmıştır (Pal, 2012). Filmlerin kristalit boyutlarını belirlemek için aşağıdaki Sherrer bağıntısı kullanılmıştır (Smaali, 2020).

$$D = \frac{0.9\,\lambda}{\beta \cos(\theta)} \tag{4.1}$$

Burada D kristalit büyüklüğü, 0.9 şekil faktörü, λ X-ışının dalga boyu (1.54 Å), β radyan cinsinden FWHM, θ ise Bragg açısıdır. Çizelge 4.1.' de XRD dataları kullanılarak hesaplanan kristalit büyüklükleri verilmiştir. Çizelge 4.1 ve Şekil 4.3' de görüldüğü gibi kristalit büyüklükleri katkısız ZnO için 18 nm iken % 5 Ti katkılı örnekler için 7 nm' ye kadar düşmektedir. Bu sonuç literatürle uyum içerisindedir. Kristalit boyutunun küçülmesi yukarıda bahsedildiği gibi yapıya giren katkı atomunun iyonik çapındaki farklılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir (Yuste, 2019).

Çizelge 4.1. Hazırlanan ZnO ince filmlerin kristalit büyüklükleri

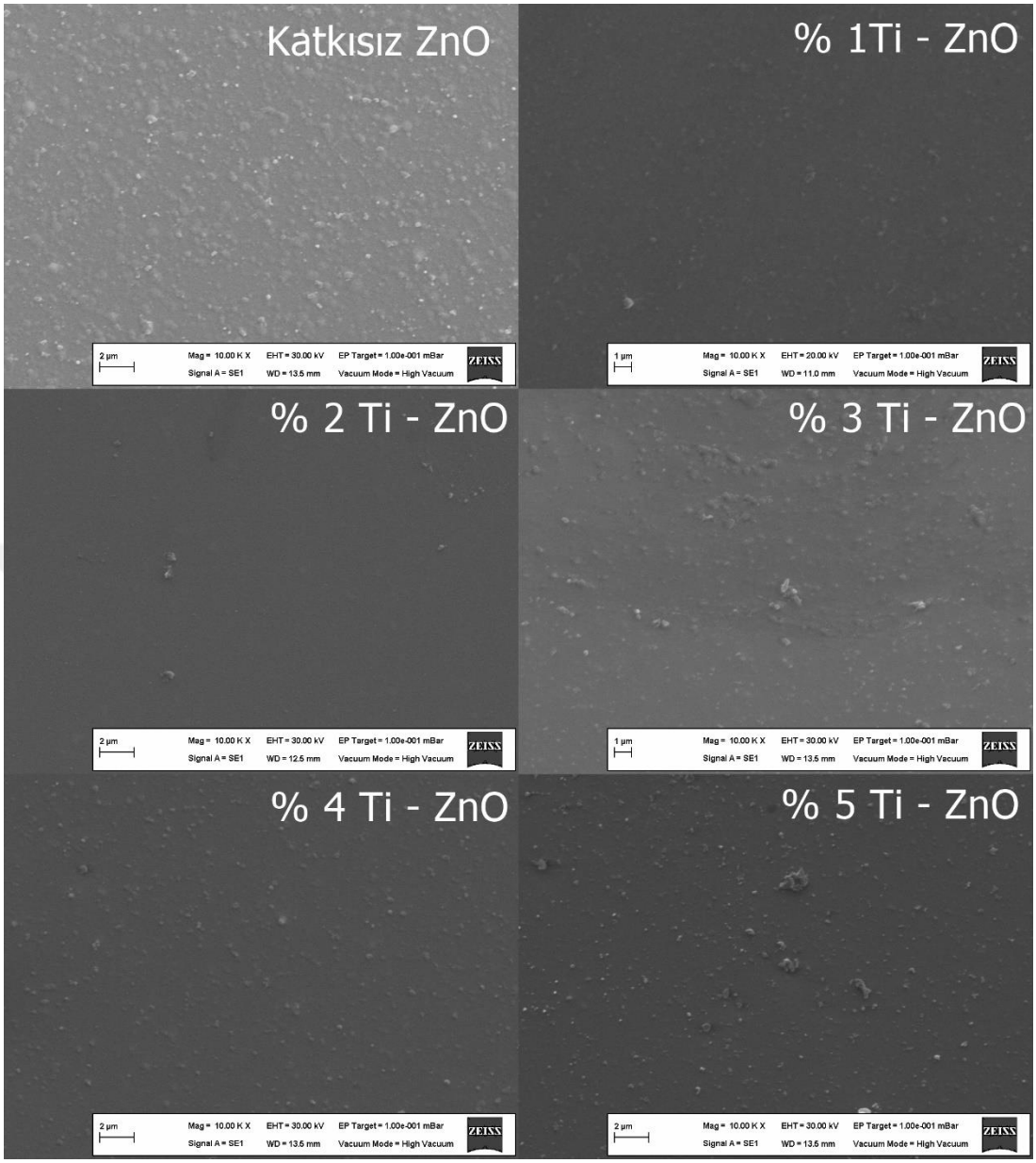
Örnek	FWHM	D (nm)	2θ (Derece)	Filmdeki Ti/Zn molar oranı	Çözeltideki Ti/Zn molar oranı
ZnO	0.45834	18	34.78	0	0
%1 Ti-ZnO	0.72312	11	34.76	0.011	0.01
%2Ti-ZnO	0.82608	10	34.71	0.013	0.02
%3Ti-ZnO	0.95171	9	34.71	0.017	0.03
%4Ti-ZnO	1.06948	8	34.59	0.025	0.04
%5Ti-ZnO	1.17181	7	34.73	0.045	0.05



Şekil 4.3. Hazırlanan ince filmlerin kristalit büyüklüklerinin filmdeki Ti/Zn molar oranıyla değişimi

4.1.2. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDX sonuçları

Şekil 4.4.' de farklı Ti/Zn molar oranlarda titanyum katkılı ve katkısız ZnO filmlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları verilmiştir. SEM görüntülerine göre tüm örnekler yoğun ve çatlaksız bir yapıya sahiptirler.



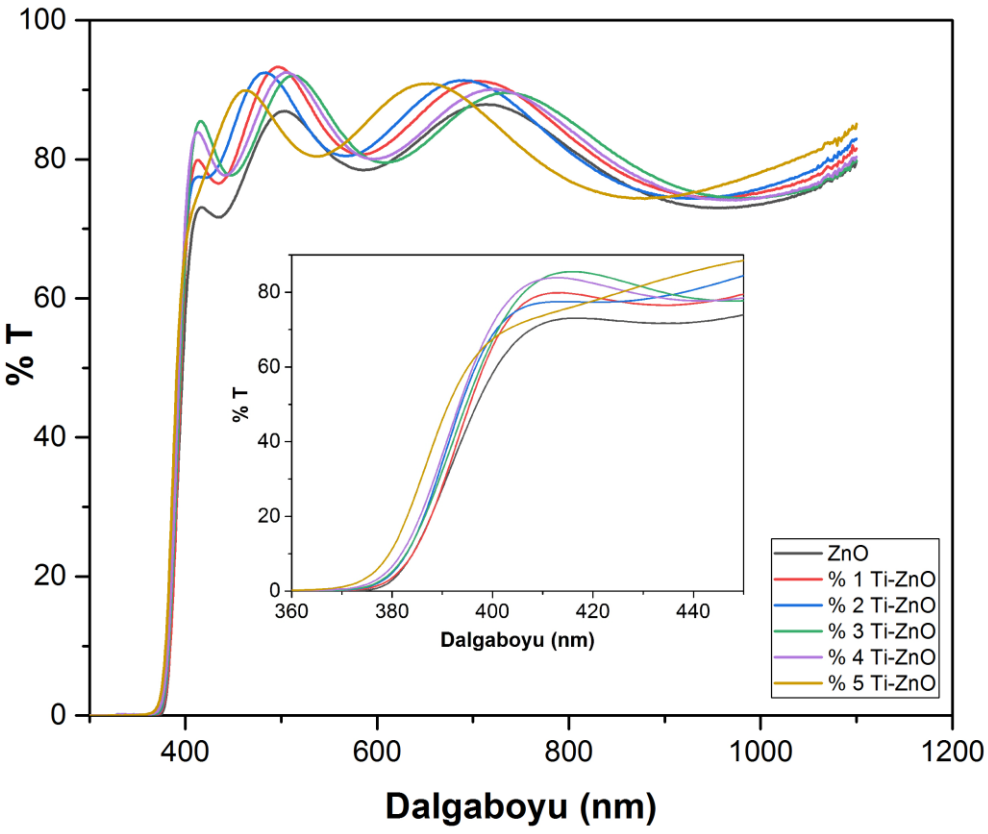
Şekil 4.4. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO filmlerin SEM görüntüleri

Ayrıca, SEM görüntülerine göre tanecik boyutları titanyum katkılandırılması ile azalmakta ve daha yoğun bir yapı elde edilmektedir. Benzer sonuçlar literatürde Al katkılı ZnO filmler için de gözlenmiştir (Chongsri, 2014). Titanyum katkılı örneklerin EDX sonuçları Çizelge 4.1.' de verilmiştir. Çizelge 4.1.' göre çözeltideki Ti oranı arttıkça filmdeki Ti oranı da artmaktadır. EDX sonuçlarına göre ince filmlerdeki Ti/Zn oranları sırasıyla 0.011, 0.013, 0.017, 0.025 ve 0.045 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre çözelti hazırlama sırasında çözeltiye katılan titanyum kimyasalının film

yapısında da varlığını devam ettirmektedir. Filmlerdeki Ti/Zn oranları çözeltiye katılan titanyum molar oranlarıyla uyuşmaktadır.

4.1.3. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO ince filmlerin optik özellikleri

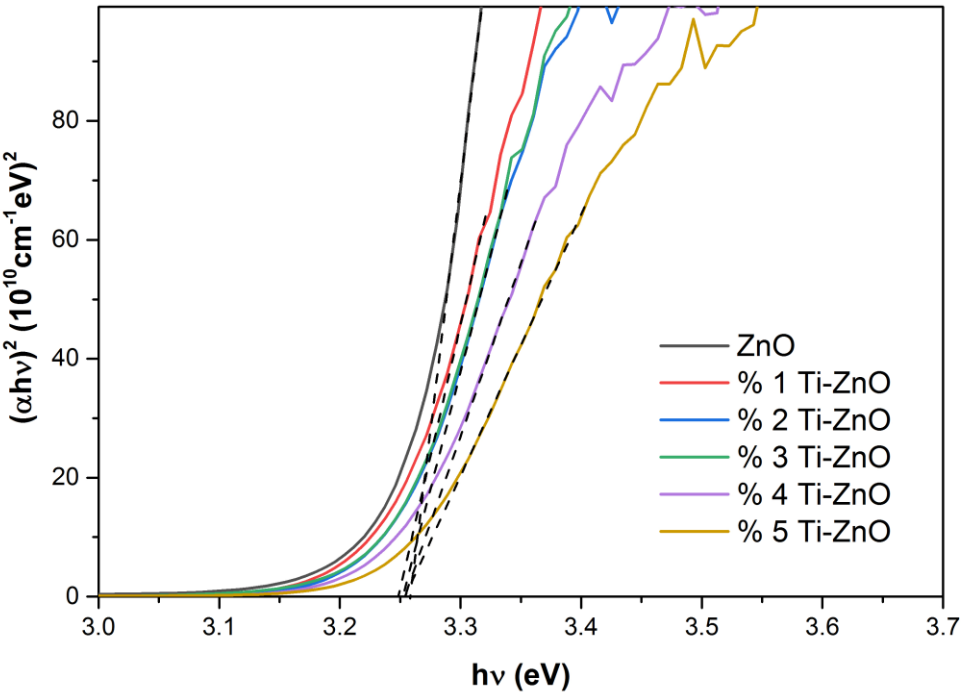
Tüm örneklerin optik ölçümleri UV-Vis spektrometresi ile 200 nm ile 1100 nm dalga boyu aralığında alınmıştır. Şekil 4.5.' de örneklerin optik geçirgenlik spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.5. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO filmlerin optik geçirgenlik grafikleri

Katkısız ZnO' nun görünür bölgedeki optik geçirgenliği ortalama olarak % 80 civarındadır. ZnO' ya titanyum katılması ile optik geçirgenlikte önemli oranda artış gözlenmiştir. Genel olarak görünür bölgede % 10 civarında optik geçirgenlikte bir artış gözlenmiştir. Örneklerin yasak bant aralıkları Tauc bağıntısı ile hesaplanmıştır. Şekil

4.6.' da titanyum katkılı ve katkısız örneklerin Tauc bağıntısı sonucu elde edilen grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.6. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO filmlerin Tauc eğrileri

Titanyum katkılı ve katkısız tüm örnekler için yasak bant aralığı ~ 3.27 eV civarındadır. Genellikle ZnO ince filmlerin yasak bant aralığı hazırlanma tekniğine, tavlama ortamına, film kalınlığına ve çözeltinin molaritesine bağlı olarak 3.21 eV ile 3.36 eV arasında değişmektedir (Rana, 2019; Elilarassi, 2009). Örneğin, ZnO filmlerin kalınlığı 98 nm' den 366 nm' ye çıkarıldığında yasak bant aralığı 3.33 eV' den 3.24 eV' ye düşmüştür (Kumar, 2013). Bu çalışmada ise titanyumun katılması ile yasak bant aralığında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Oysa literatürde titanyum katkılı ZnO filmlerin yasak bant aralığında önemli oranda artma gözlenmiştir. Ye ve ark., atomik katman büyütme yöntemiyle hazırlamış oldukları titanyum katkılı ZnO filmlerde titanyumun katılması ile ZnO ince filmlerin yasak bant aralıklarının 3.26 eV' den 3.99 eV' ta kadar çıktığını gözlemlemişlerdir (maviye kayma) (Ye, 2013). Bu kaymanın nedeni olarak da genel olarak Burstein-Moss etkisi gösterilmektedir.

Bilindiği gibi Burstein-Moss etkisi taşıyıcı yoğunluğundaki artıştan dolayıdır (Ye, 2013).

4.1.4. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO ince filmlerin elektriksel özellikleri

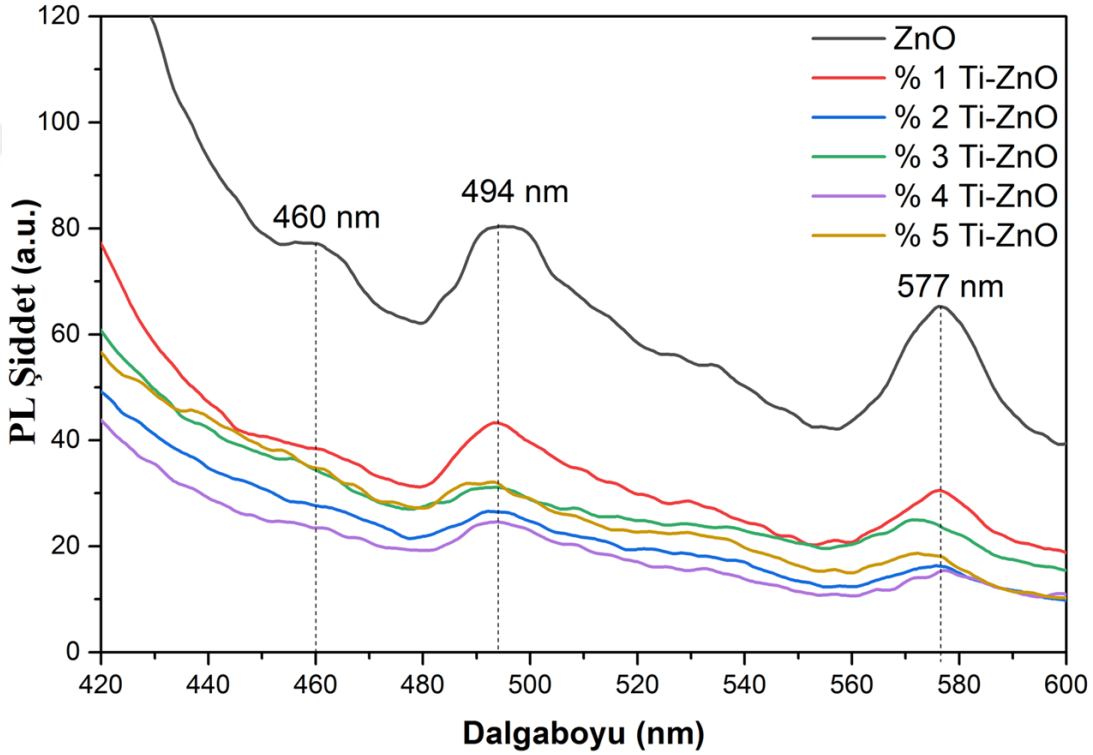
Yukarıda titanyum katkılı filmlerin yasak bant aralığında literatürün aksine önemli değişimin olmaması ve literatürdeki yasak bant aralıklarının değişiminin orijini olarak Burstein-Moss etkisinin gösterilmiş olması bizi Hall etkisi ölçümlerine götürmüştür. Titanyum katkılı örneklerin daha detaylı araştırmaları için Hall etkisi ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.2.' de Hall etkisi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.2. Titanyum katkılı ve katkısız ZnO filmlerin Hall etkisi sonuçları

Örnek	Özdirenç (Ωcm)	Mobilite (cm^2/Vs)	Taşıyıcı konsantrasyonu (cm^{-3})
ZnO	$3.78x10^2$	$2.07x10^{-1}$	$7.96x10^{16}$
%1 Ti-ZnO	$5.07\ x10^2$	1.77	$6.95x10^{15}$
%2 Ti-ZnO	$7.82x10^2$	$1.71x10^{-1}$	$4.62x10^{16}$
%3 Ti-ZnO	$8.92x10^2$	3.27	$2.13x10^{15}$
%4 Ti-ZnO	$2.49x10^3$	8.32	$3.00x10^{14}$
%5 Ti-ZnO	$3.39\ x10^3$	6.46	$2.84\ x10^{14}$

Çizelge 4.2.' deki sonuçlara göre örneklerin taşıyıcı konsantrasyonu katkısız ZnO filmler için 7.96×10^{16} cm^{-3} iken % 5 Ti katkılı filmler için 2.84×10^{14} cm^{-3}' e kadar azalmaktadır. Ayrıca elektriksel özdirenç de katkısız ZnO için 3.78×10^2 Ωcm iken % 5 Ti katkılı ZnO filmler için 3.39×10^3 Ωcm' e kadar artmaktadır. Bu sonuç literatürdeki titanyum katkılı ZnO ince filmlerden tamamen farklıdır. Önceki çalışmalara göre Ti^{+4} atomları Zn^{+2} atomları ile yer değiştirdiğinde ekstra iki elektronun iletkenlik bandına geçerek taşıyıcı yoğunluğunu arttırması ve buna bağlı olarak da Burstein-Moss etkisinden dolayı yasak bant aralığı genişlemesi beklenmektedir (Shewale, 2015; Ye, 2013; Naderi, 2017). Bu çalışmada ise literatürün aksine taşıyıcı konsantrasyonunda azalma olmuştur. Taşıyıcı konsantrasyonun azalmasından dolayı da elektriksel özdirenç artmıştır. Bunun nedenlerinden biri

kullanılan yöntemin ve filmlerin ısıl işlem ortamları olabilir. Bir yarıiletkendeki taşıyıcı konstantrasyonunu ısıl işlemin ortamı dışında katkılandırma atomları da etkileyeceği gibi, kendi yapısındaki kusurlarda etkileyebilir. Bilindiği gibi ZnO doğal olarak yapısında kusurlar bulunan bir bileşiktir. ZnO' nun kusurları ile ilgili bilgi edinmemin yollarından biri fotolüminesans spektrumunu incelemektir. Bu amaç için titanyum katkılı ve katkısız ZnO filmlerin fotolüminesans ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.7.' de titanyum katkılı ve katkısız örneklerin fotoluminesans sonuçları verilmiştir.



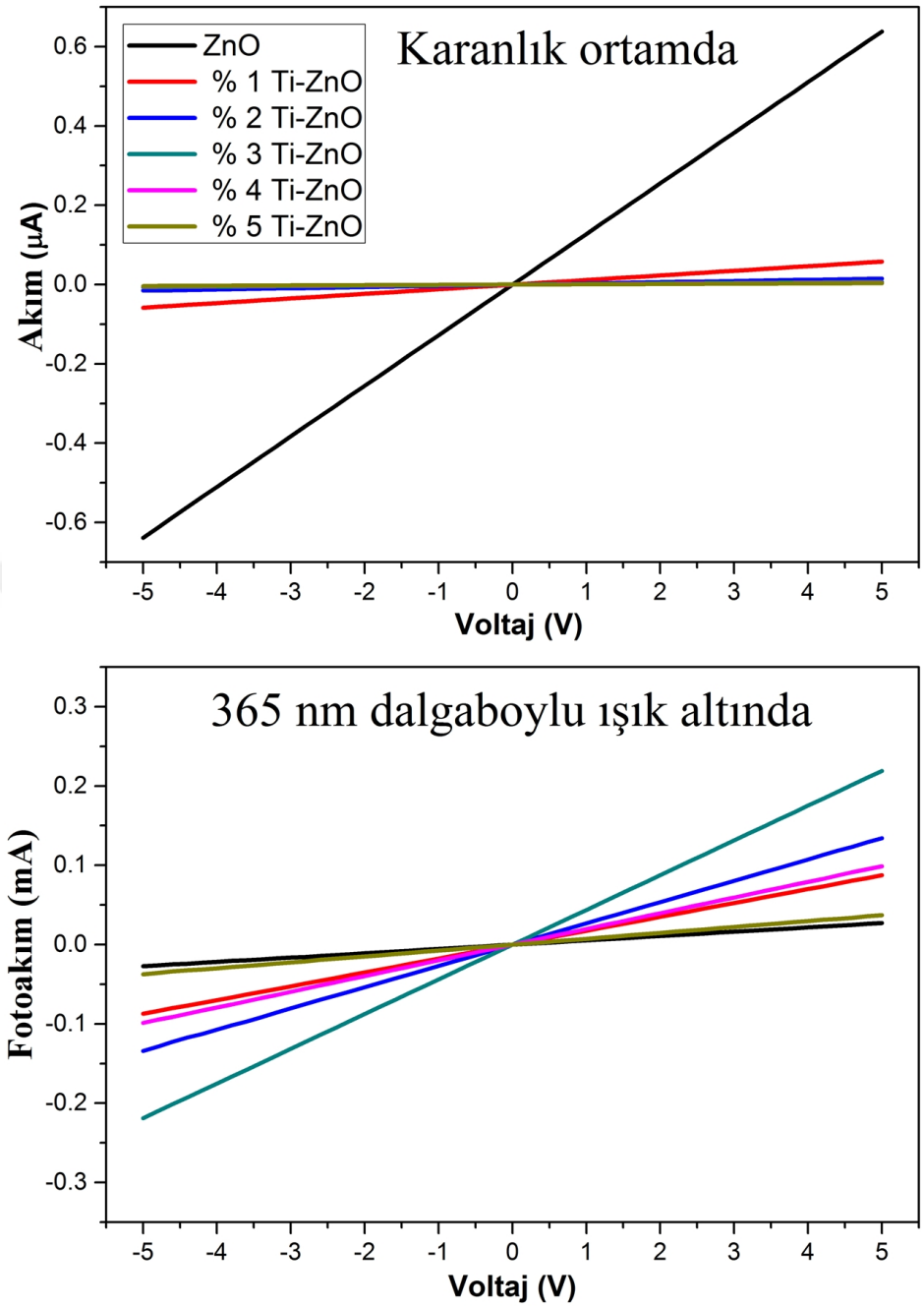
Şekil 4.7. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO filmlerin fotolüninesans sonuçları

Şekil 4.7.' de ortaya çıkan 460 nm, 494 nm ve 577 nm' de ki pikler ZnO' nun yeşil ve kırmızı renkli emisyonunlarını temsil etmektedir (Shan, 2004; Lozada, 2015). Bu emisyonların nedeni olarak yapıdaki oksijen veya çinko eksikliğinden kaynaklan kusurlar olduğu düşünülmektedir. Ayrıca diğer bir neden de çinko veya oksijen atomlarının kristal içerisinde bulunması gereken örgü noktaları dışında başka yerde bulunmaları da kusurlara neden olmakta ve bu kusurlarda görünür bölgede fotolüminesans emisyonlar yapabilmektedir. Şekil 4.7.' deki grafiklere göre, yapıdaki titanyum miktarının artması ile kusurlardaki azalmadan dolayı pik şiddetlerinde

önemli oranda azalma oluştuğu açıkça görülmektedir. Bu yüzden bu çalışmada, titanyumun ZnO kristali içerisindeki kusurları etkisiz hale getirerek bir pasivasyon görevi üstlendiği düşünülmektedir. Yaptığımız araştırmalara göre titanyumun ZnO filmlerde böyle bir pasivasyon etkisinin olduğu literatürde bilinmemektedir. Bu sonuçlar Hall etkisi sonuçlarıyla uyuşmaktadır. Titanyumun katılması ile taşıyıcı konsantrasyonundaki azalma ve özdirençteki artışın nedeni aslında, ZnO' nun yapısındaki kusurların azalması olabilir. Titanyumun kristal yapıdaki kusurları pasivize etmekte ve buna bağlı olarak hem fotolüminesans emisyonlarında azalmaya hem de taşıyıcı konsantrasyonunda azalmaya neden olmaktadır. Benzer bir sonuç literatürde SF_6 gazı ile plazma ortamında bekletilen ZnO filmlerde de gözlenmiştir. Plazma ortamında SF_6 ile etkileşen ZnO filmlerin fotolüminesans emisyon piklerinde önemli oranda azalma olmuştur. Bunun nedeni de flor atomlarının ZnO' nun yapısındaki çinko veya oksijen eksikliğinden kaynaklanan kusurları pasivize etmesi olarak rapor edilmiştir (Xu, 2019). Öte yandan çok yakın bir zamanda yapılan bir çalışmada gümüş nano parçacıkların da ZnO' nun yapısında önemli bir pasivasyon etkisi yarattığı gözlenmiştir (Wang, 2020). Bu çalışmadaki titanyumun da ZnO' nun yapısındaki kusurlardan kaynaklanan fotolüminesans ışımalarının azalmasında önemli bir rolü olduğu açıktır.

4.1.5. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO ince filmlerin fotodedektör özellikleri

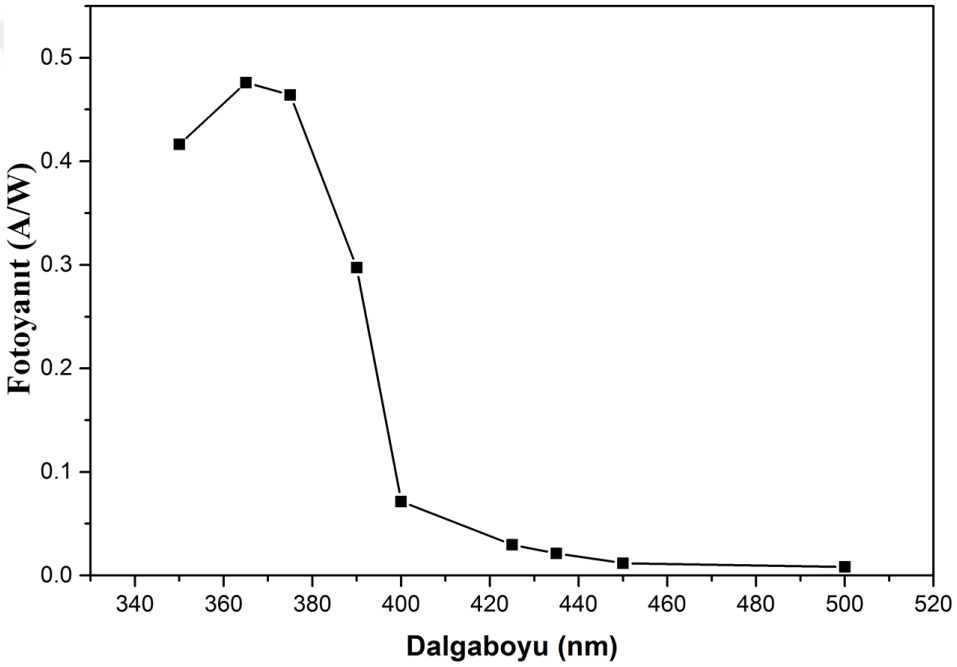
Şekil 4.8.' de farklı Ti/Zn molar oranlarda titanyum katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin karanlık ve UV ışığı (dalga boyu 365 nm) altında – 5 V ile + 5 V aralığında alınan I-V grafikleri verilmiştir. Lineer I-V grafikleri, ZnO' nun gümüş metali ile elektriksel kontak yapıldığında her iki yöne akımın iletildiğini ve dolayısıyla omik özellikte olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. Karanlık ve 365 nm dalgaboylu UV ışık altında örneklerin I-V grafikleri

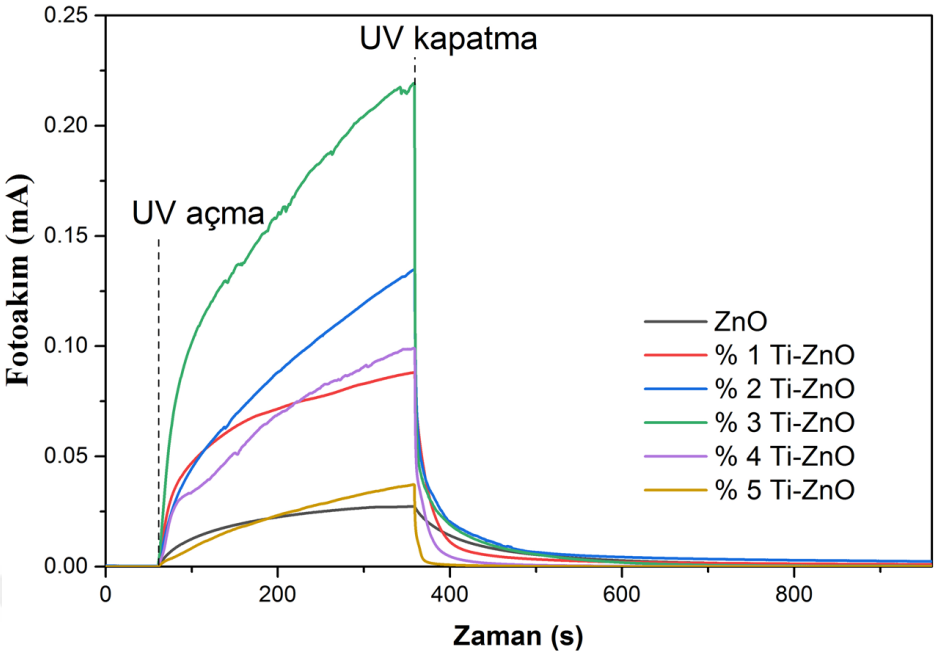
Karanlık ortamda alınan I-V ölçümlerine göre katkısız ZnO filmlerin akımları daha yüksektir. Bununla birlikte titanyum katkılı örneklerde karanlık ortamda akım oldukça düşüktür. Bunun nedeni Hall ölçümlerine göre titanyum katılması ile elektrik özdirencinde artış olmasıdır. Elektriksel özdirencin artması elektriksel direncinde artmasına neden olmakta ve bu da sabit gerilim altında akımın azalması anlamına

gelmektedir. Karanlık ortamda akımın düşük olması, foto detektörler için oldukça önemli bir durumdur. Çünkü karanlık ortamda düşük akımlı veya yüksek dirençli fotodedektörlerin sinyal-gürültü oranları daha yüksek olmaktadır (Fu, 2006). Hazırlanan fotodedektörlerin 365 nm dalgaboylu UV ışığı altında alınan I-V ölçümlerine bakıldığında ise titanyum katkılı örneklerin akımları katkısız ZnO' ya göre daha yüksek olmaktadır. % 3 Ti katkılı ZnO filmlerde aydınlık altındaki akım maksimum değere ulaşmaktadır. Bu sonuçlara göre titanyum elementi, ZnO filmlerde fotoakımı arttırmada önemli bir rol oynadığı açıktır. Şekil 4.9.' da, hazırlanan fotodedektörlerin farklı dalgaboylu ışık altında alınmış fotoyanıt grafiği verilmiştir.



Şekil 4.9. Farklı dalgaboylarında ZnO fotodedektörlerin fotoyanıt değerleri

Şekil 4.9.' da görüldüğü gibi ZnO fotodedektörleri en yüksek fotoyanıt değerlerini 360 nm ile 380 nm dalga boyu bölgesinde almaktadır. 450 nm yukarısında ise ışığa karşı hassasiyet yok denecek kadar azdır. Bu sonuç, UV-Vis spektrometresi ile alının optik geçirgenlik grafikleri ile de uyumludur. Çünkü ZnO, geniş bant aralıklı bir yarıiletken olduğu için görünür bölgede fotonları soğuramamaktadır. Şekil 4.10.' da örneklerin akım değerlerinin hem karanlık ortamda hem de UV ışığı altında zamanla nasıl değiştiğini göstermektedir.



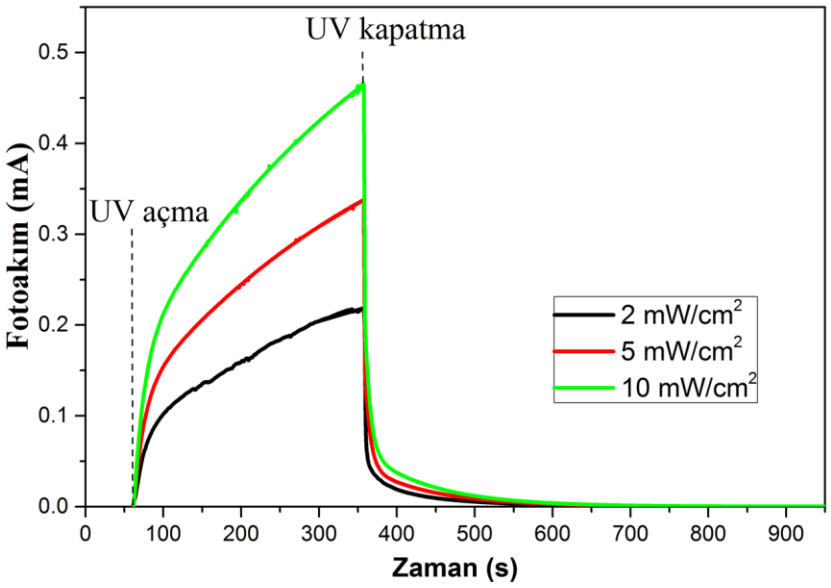
Şekil 4.10. Hazırlanan fotodedektörlerin karanlık ve aydınlık ortamda akım-zaman grafikleri

Şekil 4.10.' a bakıldığında UV ışığı açılmadan önce tüm örnekler için düşük bir akım varken UV ışığı açıldığında eksponansiyel bir şekilde akım artmaktadır. Daha sonra UV ışı kapatıldığında ise yine eksponansiyel bir şekilde akım düşmektedir. Farklı Ti/Zn molar oranlarda katkılı ve katkısız tüm örneklerin hesaplanan, karanlık akımları, aydınlık akımları, foto hassasiyetleri, foto yanıt değerleri ve spesifik tespit değerleri Çizelge 4.3.' de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Titanyum katkılı ve katkısız ZnO filmlerin fotodedektör sonuçları

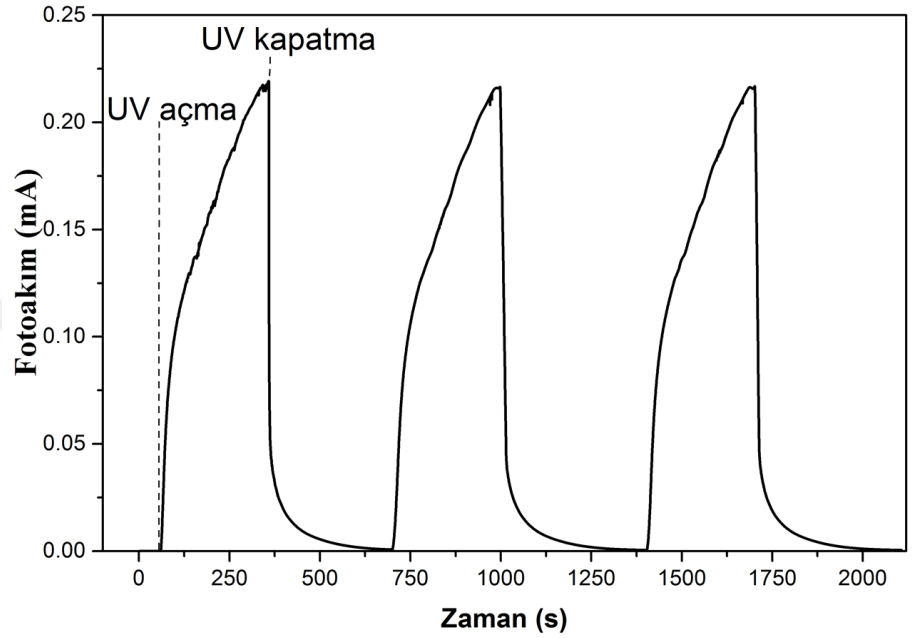
Örnek	Yükselme zamanı (s)	Azalma zamanı (s)	Fotoyanıt (A/W)	Duyarlılık	Karanlık akım (nA)	Fotoakım (µA)	Spesifik tespit (Jones) x 10^{10}
ZnO	15.35	31.58	0.059	43	638	27.2	6.26
% 1 Ti-ZnO	14.99	15.20	0.190	1508	58.1	87.6	66.8
% 2 Ti-ZnO	16.62	11.19	0.291	8874	15.1	134	201
% 3 Ti-ZnO	13.79	6.75	0.476	33333	6.57	219	497
% 4 Ti-ZnO	6.98	11.53	0.215	22522	4.40	99.1	274
% 5 Ti-ZnO	100	7.1	0.081	10191	3.65	37.2	113

Çizelge 4.3.' e göre katkısız ZnO fotodedektörün karanlık akımı 638 nA iken, 2 mW/cm^2 UV ışığı altında foto akımı 27.2 µA' e kadar çıkmaktadır. Fotoakım / karanlık akım değeri foto hassasiyet olarak tanımlandığı için katkısız ZnO fotodedektörler için bu değer 43' dür. Yani katkısız ZnO fotodedektörlerin UV ışığı altında akımları yaklaşık olarak 43 kat artmıştır. Çizelge 4.3' e göre ZnO filmlere titanyum katkılandırıldığında karanlık ortamda elektriksel akım önemli oranda azalmaktadır. Bunun nedeni Hall ölçümlerine göre titanyum katkılandırılması ile özdirencin artması ve taşıyıcı konsantrasyonunun azalmasıdır. UV ışığı altında ise titanyum katkılı örneklerin akımları önemli oranda artmaktadır. % 3 Ti katkılı ZnO filmlerde karanlık akım 6.57 nA iken fotoakım 219 µA değerine kadar ulaşmaktadır. Bu örneklerin foto hassasiyetleri ise yaklaşık olarak 33333 değerindedir. Yani ZnO filmler, % 3 Ti ile katkılandırıldığında katkısız örneklere göre foto hassasiyet yaklaşık olarak 775 kat artmıştır. Bu sonuç literatürdeki titanyum katkılı ZnO fotodedektörleri arasındaki en yüksek değerdir (Shewale, 2015). Diğer taraftan örneklerin *R* fotoyanıt parametreleri de denklem 2.30' a göre hesaplanmıştır. Çizelge 4.3.' e göre katkısız ZnO fotodedektörler için fotoyanıt 0.059 A/W değerinde iken % 3 Ti katkılı ZnO fotodedektörler için bu değer 0.476 A/W' a ulaşmaktadır. Şekil 4.11.' de % 3 Ti katkılı ZnO fotodedektörlerin farklı UV ışığı şiddeti altında alınan akım-zaman grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.11. % 3 Ti katkılı ZnO fotodedektörlerin farklı UV ışığı şiddeti altında alınan akım-zaman grafikleri

Şekil 4.11.' de görüldüğü gibi ışık şiddeti arttıkça foto akım da artmaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur. Şekil 4.12.' de ise % 3 Ti katkılı ZnO foto detektörlerin % 2 mW/cm^2 UV ışık şiddeti altında 3 defa arka arkaya ışığın açılıp kapatılması ile elde edilen akım-zaman grafiği verilmiştir.



Şekil 4.12. % 3 Ti katkılı ZnO foto detektörlerin 2 mW/cm^2 UV ışık şiddeti altında 3 defa tekrarlanması

Şekil 4.12.' de görüldüğü gibi UV ışığının açılıp kapatılma işleminin 3 defa tekrarlanmasına rağmen hemen hemen aynı grafik elde edilmiştir. Bu sonuç foto detektörler için oldukça önemlidir. Işık kapatıldığında tekrar aynı duruma dönmesi ve bu durumun sürekli tekrarlanabilir olması fotodedektör cihazlar için istenilen bir durumdur. Fotodedektörlerin diğer önemli parametrelerinden biri de spesifik tespittir (D_s). Bir detektörün spesifik tespit parametresi karanlık akım ve foto yanıt parametrelerine bağlıdır. Çizelge 4.3.' de titanyum katkılı ve katkısız ZnO foto detektörlerin spesifik tespit değerleri verilmiştir. Çizelge 4.3.' e göre katkısız ZnO için spesifik tespit değeri 6.26 x 10^{10} Jones iken % 3 Ti katkılı ZnO için bu değer 4.97 x 10^{12} Jones' e çıkmaktadır. Yani titanyumun katılması ile spesifik tespit değeri yaklaşık olarak 100 kat artmıştır. Bu da cihazın ışığı daha iyi tespit edeceği anlamına gelmektedir. Foto detektörlerin diğer en önemli iki parametresi ise yükselme zamanı

(rise time) ve azalma zamanı (decay time) parametreleridir. Bu değerler ne kadar küçükse detektör o kadar hızlı tepki veriyor anlamına gelmektedir. Ayrıca azalma zamanının da mümkün olduğu kadar kısa süreli olması gerekir ki detektör ilk durumuna hemen dönebilsin ve tekrar çalışabilir durumda olsun. Hazırlanan foto detektörlerin akım-zaman grafikleri eksponansiyel biçimde artıp azaldığı için bu grafiklere uygun bir denklem bulmak gerekir. Deneysel olarak elde edilen tüm grafikler fit edilerek aşağıdaki denkleme uydukları belirlenmiştir.

$$y = A_1 e^{\left(-\frac{x}{t_1}\right)} + A_2 e^{\left(-\frac{x}{t_2}\right)} + y_o \quad (4.3)$$

Burada A_1, A_2 ve y_o birer sabit, τ_1 ve τ_2 ise sırasıyla yükselme ve azalma zamanlarını temsil etmektedir. Tüm örneklerin yükselme ve azalma zamanları Çizelge 4.3.' de verilmiştir. Çizelge 4.3.' e göre katkısız ZnO için azalma zamanı 31.58 s iken bu değer % 3 Ti katkılı ZnO için 6.75 s' ye düşmektedir. Bu oldukça önemli bir sonuçtur. Çünkü fotodedektörün ilk duruma dönme süresi 3 kat azalmıştır. Kristal içerisindeki kusurların ve kusurlardan kaynaklanan tuzakların azalma zamanını arttırdığı bilinmektedir (Kumar, 2018). Titanyum katılması ile azalma zamanın kısalması ise kristal yapı içerisindeki tuzakların azaldığının bir göstergesidir. Bu sonuç yukarıdaki fotolüminesans, Hall etkisi ve fotohassasiyet ölçümleriyle uyuşmakta ve o sonuçları desteklemektedir. Bununla birlikte çözeltideki titanyum miktarı arttırıldıkça fotohassasiyet, fotoyanıt ve spesifik tespit değerleri azalmaktadır. Ayrıca yüksek titanyum katkılandırılmalarında yükselme zamanı da artmaktadır. Örneğin % 5 Ti katkılı örneklerde yükselme zamanı 100 s' ye kadar çıkmaktadır. Oysa bu değer katkısız ZnO için 15.35 s olarak belirlenmiştir. Genellikle yabancı atomların katkılandırılması ile elde edilen fotodedektörlerde yüksek katkılandırma oranlarında fotodedektör özelliklerinde gerileme olmaktadır. Örneğin, gümüş katkılı ZnO foto detektörlerle ilgili yapılan bir çalışmada kritik katkılama oranı % 4 olarak belirlenmiştir (Shen, 2020). Bu katkılama oranının üzerine çıkıldığında ZnO foto detektörlerin özelliklerinde zayıflama görülmüştür. Bu zayıflamanın nedenini ise yazarlar, kritik oranın üstünde gümüşün katılması ile iletkenlik bandındaki taşıyıcı konsantrasyonun artmasına ve bunun da filmlerin kırılma indisini azaltmasına bağlamışlardır (Shen, 2020). Bizim çalışmamızda ise bu durumu böyle açıklayamayız.

Çünkü bu tez çalışmasında ZnO filmlere titanyum katılması ile taşıyıcı konsantrasyonu literatürün aksine azalmaktadır. Fakat, XRD sonuçlarına göre titanyum katılması ile kristal yapı önemli oranda bozulmaktadır (Şekil 4.1.). SEM görüntüleri de taneciklerin küçüldüğünü ve dolayısıyla çok sayıda tanecik sınırın (grain boundry) ortaya çıktığını göstermektedir. Tanecik boyutlarındaki azalma, bir yüzeyde çok sayıda tanecik sınırı oluşmasına neden olacaktır. Bu da elektronların bir tanecikten diğer taneciğe geçişi sırasında daha çok saçılmalarına neden olabilir. Sonuç olarak yüksek oranlarda titanyum katılması ile fotodedektör özelliklerinin azalması kristal yapıdaki bozulmalara bağlanabilir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki bazı benzer çalışmalarla kıyaslanmıştır. Çizelge 4.4.' de bu tez çalışmasında varılan sonuçlar ile literatürdeki diğer benzer fotodedektörlerin kıyaslanması verilmiştir. Burada titanyumun etkisini görmek için özellikle farklı elementler de seçilmiştir. Ayrıca katkılı ve katkısız foto detektörlerin fotohassasiyet oranlarını görmek için de $S_{katkılı}/S_{katkısız}$ oranı Çizelge 4.4.' e eklenmiştir.

Çizelge 4.4. ZnO fotodedektörlerin diğer çalışmalarla karşılaştırılması

Hazırlama tekniği	Katkı elementi	Duyarlılık ($S_{katkılı}$)	Duyarlılık oranı ($S_{katkılı}/S_{katkısız}$)	Yükselme zamanı (s)	Azalma zamanı (s)	Referans
Sol-jel	Al	22.7	2.2	35	39	(Mamat, 2014)
Sprey piroliz	Ti	18472	23	----	135	(Shewale, 2015)
Sol-jel	**Ti**	**33333**	**775**	**13.8**	**6.7**	**Bu çalışma**
Sol-jel	Li	318	10	------	--------	(Zhu, 2019)
Sprey piroliz	N	132.5	6.1	-------	-------	(Shinde, 2012)
Hidrotermal	Fe	2.3	1.3	7	29	(Chey, 2014)
Magnetron	Co	144	9.5	-------	-----	(Al-Salman, 2013)
Çözelti	Ni	8	0.9	------	-----	(Rajalakshimi, 2013)
Çözelti	Mn	4.2	0.5	------	------	(Rajalakshimi, 2013)

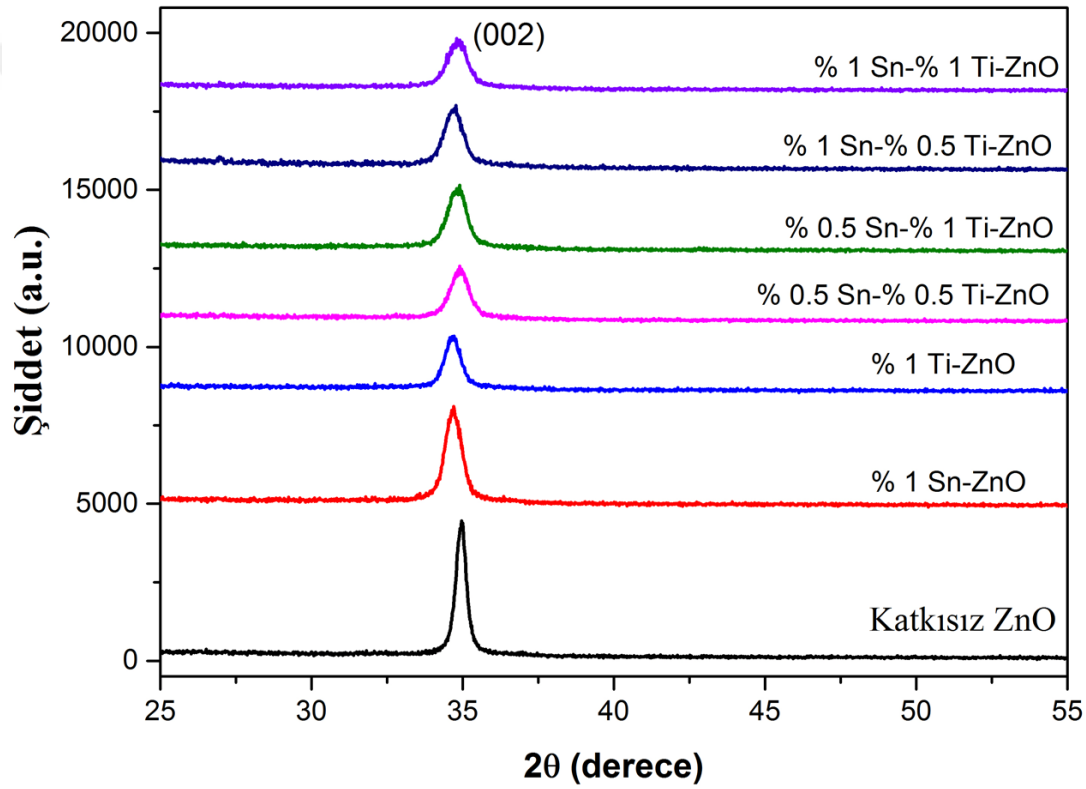
Çizelge 4.4.' e göre % 3 Ti katkılandırmanın ZnO foto detektörlerde fotohassasiyetteki artışın 775 kat olduğu görülmektedir. Ayrıca, Çizelge 4.4.' de titanyum elementinin diğer katkı elementlerine göre fotohassasiyeti (duyarlılığı) önemli oranda arttırdığı açıktır.

4.2. Titanyum ve Kalay Katkılı ZnO İnce Filmlerin Fiziksel Özellikleri ve Fotodedektör sonuçları

Bu çalışmada titanyum ile birlikte kalay elementinin de katılması ile ZnO filmlerin yapısal, optik, morfolojik ve fotodedektör özellikleri incelenmiştir.

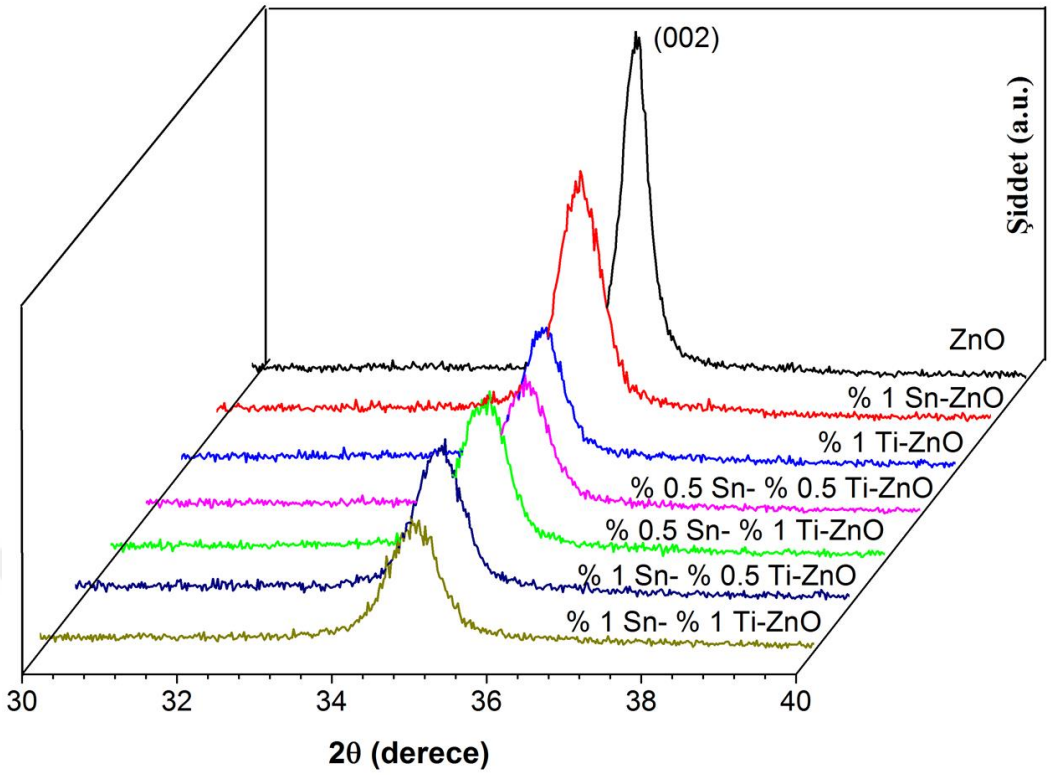
4.2.1. Titanyum ve kalay katkılı ZnO ince filmlerin yapısal özellikleri

Şekil 4.13. ve Şekil 4.14.' de sırasıyla % 1 Sn,% 1 Ti, (% 0.5 Sn -% 0.5 Ti), (% 0.5 Sn -% 1 Ti), (% 1 Sn -% 0.5 Ti) ve (% 1 Sn -% 1 Ti) molar oranlarda katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin XRD sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.13. Kalay ve titanyum katklılı ve katkısız ZnO filmlerin XRD sonuçları

Şekil 4.13.' deki XRD sonuçlarına göre ZnO filmlere kalay ve titanyum hem birlikte hem de ayrı ayrı katıldığında pik şiddetlerinde azalma olmaktadır. Çözeltideki Sn ve Ti molar oranları maksimuma çıkarıldığında pik şiddeti en düşük seviyesine inmektedir. Bu sonuç yukarıdaki titanyum katkılı filmlerle uyumludur.



Şekil 4.14. Kalay ve titanyum katkılı ve katkısız ZnO filmlerin pik şiddetlerinin kıyaslanması

Daha önce de bahsedildiği gibi farklı iyonik yarıçaplı elementlerin kristal içerisine girmeleri ile yapıda gerilmelere ve buna bağlı olarak periyodik yapıda bozulmalara neden olmaktadır. Örgünün periyodikliğindeki azalma birbirine paralel olan kristal düzlemlerde de bozulmalara neden olmakta ve bu da yansıyan X-ışınlarının girişimi ile elde edilen x-ışınlarının genliğinde (pik şiddetinde) azalmaya neden olmaktadır. Bununla birlikte, Sn ve Ti katkılı ZnO filmlerin XRD grafiğine bakıldığında % 1 Sn katkılı ZnO' nun XRD pikinin % 1 Ti katkılı ZnO' ya göre daha şiddetli olduğu görülmektedir (Şekil 4.14.). Bunun nedeni de 0.71 Å iyonik yarı çaplı Sn elementinin 0.61 Å iyonik çaplı Ti' ye göre 0.74 Å iyonik yarıçaplı çinko elementine daha yakın olmasıdır. Bu da Sn katkılı ZnO filmlerde daha az deformasyona neden olmakta ve XRD pik şiddeti Ti katkılı ZnO filmlere göre nispeten daha yüksek olmaktadır. Yukarıdaki Sherrer formülü ile Sn ve Ti katkılı ZnO filmlerin kristalit boyutları da hesaplanmıştır. Çizelge 4.5.' de kalay ve titanyum katkılı ve katkısız ZnO filmlerin hesaplanan kristalit boyutları verilmiştir.

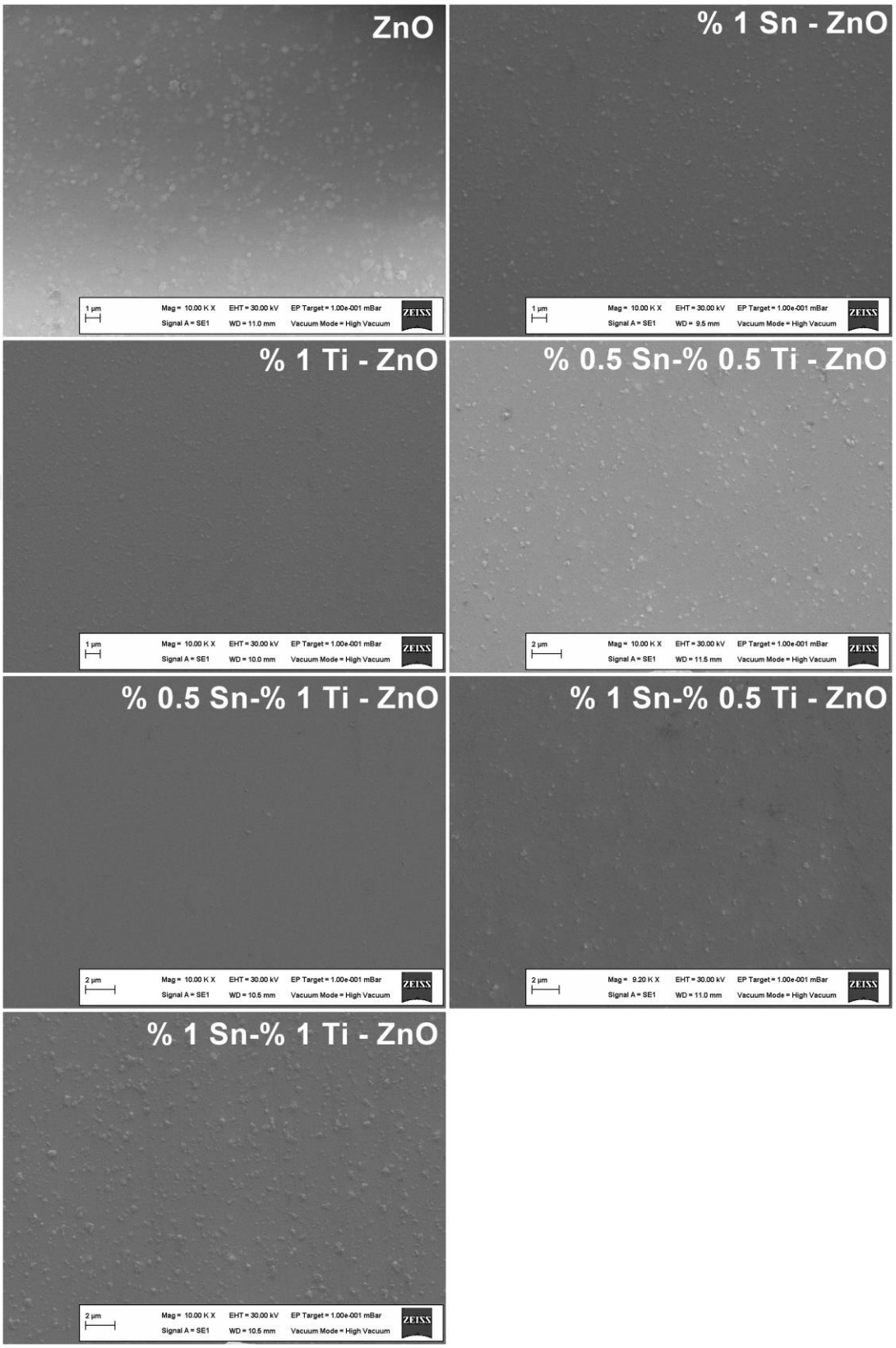
Çizelge 4.5. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO filmlerin kristal yapılarıyla ilgili bazı parametreler

Örnek	2θ° (002)	FWHM	Kristalit büyüklüğü (nm)	c (Å)	Gerilme (10^{-4})	Dislokasyon yoğunluğu (10^{-4} çizgi/nm^2)
ZnO	34.94	0.45987	17.91	5.145	19.14	31.18
1 % Sn-ZnO	34.69	0.72607	11.33	5.166	30.24	77.9
1 % Ti-ZnO	34.66	0.71094	11.57	5.171	29.61	74.7
0.5 % Sn, 0.5 % Ti-ZnO	34.89	0.83317	9.88	5.137	34.68	102.44
0.5 % Sn, 1 % Ti-ZnO	34.81	0.82907	9.93	5.149	34.52	101.41
1 % Sn, 0.5 % Ti-ZnO	34.69	0.82	10.03	5.166	34.15	99.4
1 % Sn, 1 % Ti-ZnO	34.82	0.87814	9.37	5.147	36.56	113.9

Çizelge 4.5.' de görüldüğü gibi ZnO filmlere hem kalay hem de titanyum katıldığında kristalit boyutlar azalmaktadır. Katkısız ZnO numunesi için hesaplanan *c* parametresi 5.145 Å' dir. Diğer örnekler için bu parametre biraz değişmektedir. Bunun nedeni, Şekil 4.12.' de görüldüğü gibi (002) Miller indisli XRD pikinin Bragg açısındaki kaymadır. Bragg açısındaki kaymanın nedeni ise, yukarıda bahsedildiği gibi örgüdeki farklı atom çaplarının yarattığı düzensizlik olabilir. Bragg yansımalarının şiddeti, farklı çaplardaki atomların kristal içine girmesiyle kristalde meydana gelen deformasyon sonucu azalabilir. Bu sonuç önceki çalışmalarla uyumludur (Alam, 2016). Hesaplanan dislokasyon yoğunluğu (δ) ve mikro-gerilme (ε) değerleri Çizelge 4.5.' de verilmiştir. Çizelge 4.5.' deki sonuçlara göre ZnO filmlere katkılandırma yapıldığında dislokasyon yoğunluğu (δ) ve mikro-gerilme (ε) değerleri artmaktadır. Bunun nedeni kristalit boyutundaki azalma ve XRD piklerin FWHM değerlerindeki artmadır.

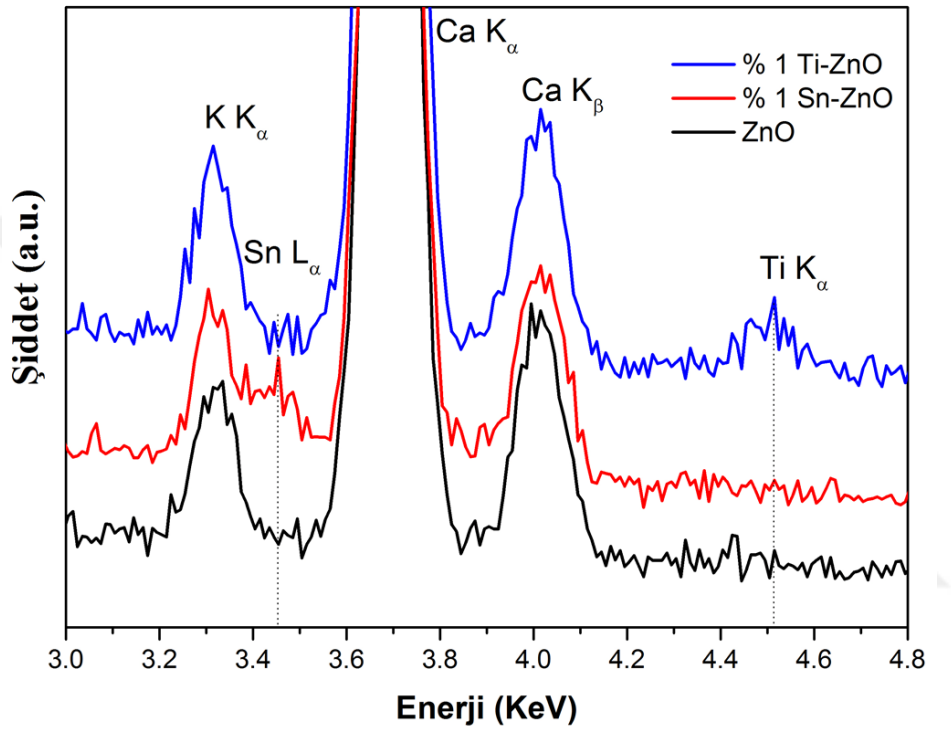
4.2.2. Titanyum ve kalay katkılı ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDX sonuçları

Şekil 4.15.' de Sn ve Ti katkılı örneklerin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.15. Farklı molar oranlardaki Sn ve Ti katkılı örneklerin SEM görüntüleri

Sn ve Ti ortak katkılı filmlerin yüzey yapıları Ti katkılı ZnO filmlerle benzerlik içerisindedir. Genel olarak, katkılandırılma ile filmlerin tanecik boyutlarında azalma olduğu söylenebilir. Bu sonuçlar XRD sonuçları ile uyuşmaktadır. Şekil 4.16.' da katkısız ZnO, % 1 Sn katkılı ZnO ve % 1 Ti katkılı ZnO filmlerden alınan EDX grafiği verilmiştir.

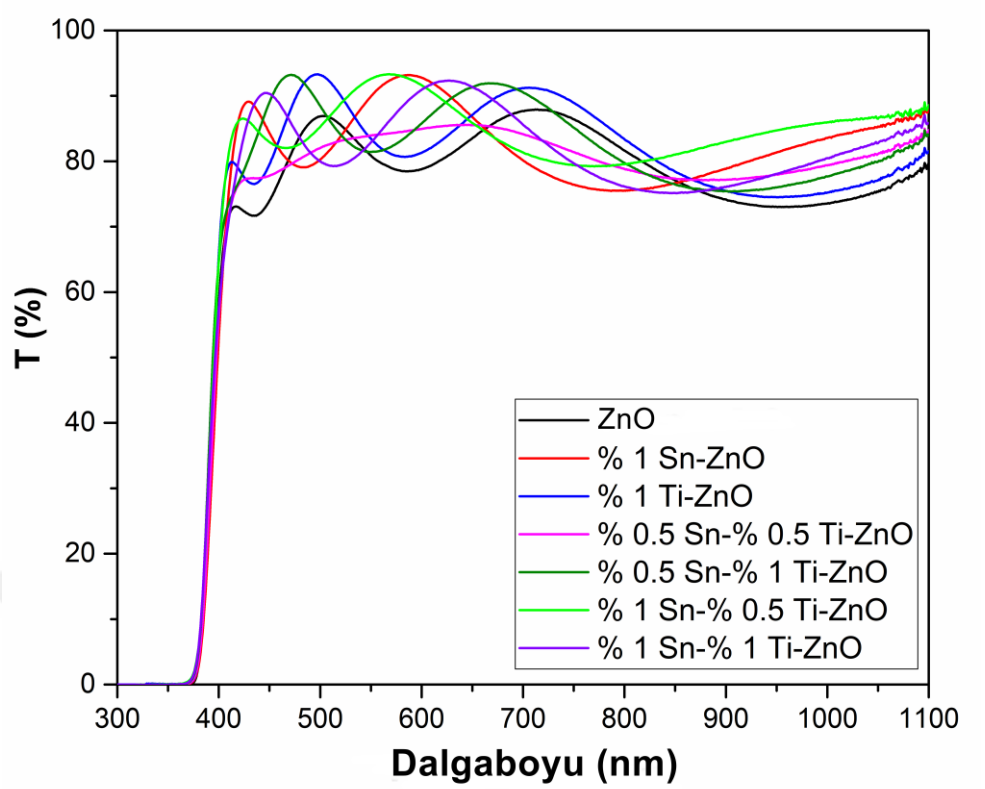


Şekil 4.16. Katkısız ZnO, % 1 Sn katkılı ZnO ve % 1 Ti katkılı ZnO filmlerden alınan EDX grafiği

3.313, 3.443, 4.012 ve 4.510 eV' da ortaya çıkan pikler sırasıyla K K_α, Sn L_α, Ca K_α, Ca K_β ve Ti K_α serilerine aittir (Newbury, 2009). Diğer taraftan 3.443 ve 4.510 eV' da çıkan pikler ise kalay ve titanyum elementlerinden kaynaklanmaktadır. Bu sonuç da kalay ve titanyumun filmlerin yapısında olduğunu göstermektedir. Garfikteki K K_α, Ca K_α ve Ca K_β pikleri ise cam altlığa aittir (Kirz, 1986; Newbury, 2009).

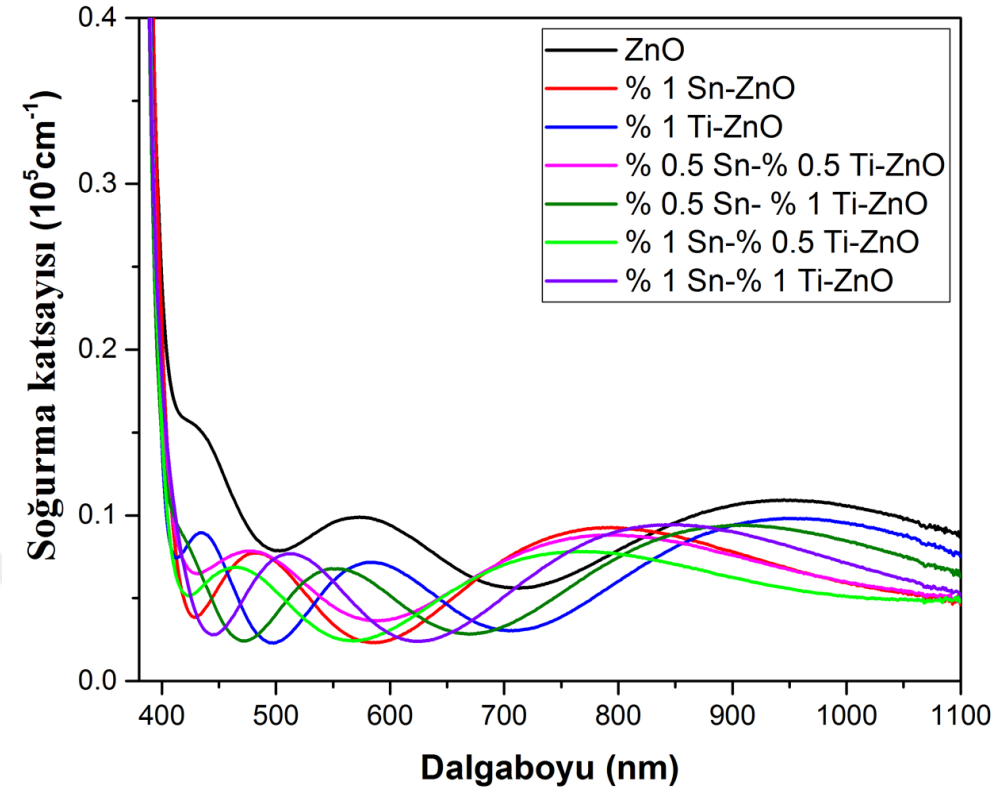
4.2.3. Titanyum ve kalay katkılı ZnO ince filmlerin optik özellikleri

Şekil 4.17.' de kalay ve titanyumun katkılı ZnO ince filmlerin UV-Vis spektrumları verilmiştir.



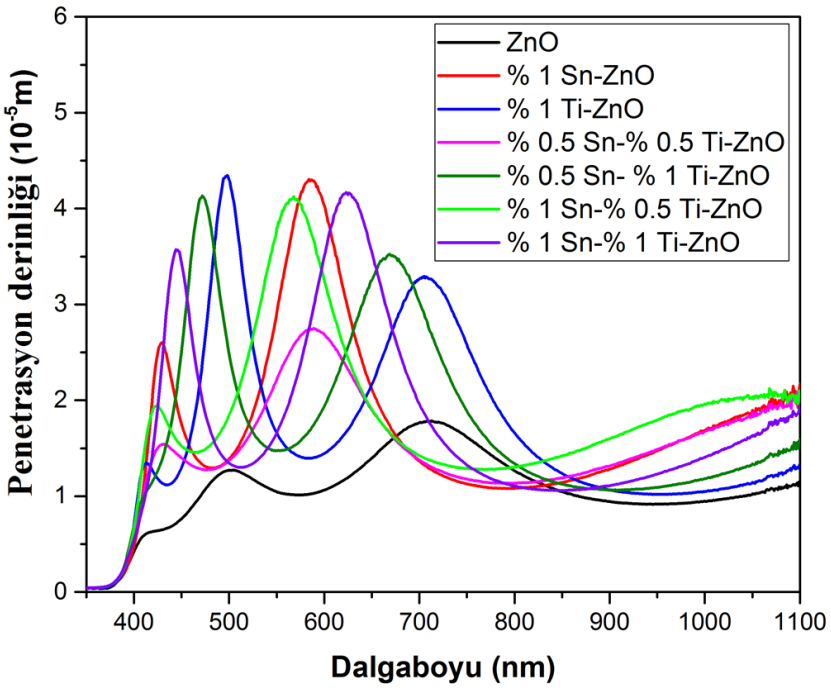
Şekil 4.17. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO filmlerin UV-Vis spektrumları

Şekil 4.17.' deki grafiğe göre kalay ve titanyum katkılı örneklerin optik geçirgenlikleri yukarıdaki titanyum katkılı örneklerin sonuçlarına benzemektedir. Bu örnekler için de genel olarak görünür bölgede optik geçirgenlikte artış gözlenmiştir. Görünür bölgede katkılı ve katkısız ZnO filmlerin geçirgenlik grafiklerinde girişim saçakları görülmektedir. Bu tür girişim saçaklarının görülme nedeni ince filmlerin homojen bir film kalınlığına sahip olmalarıdır (Ahmed, 2009). Yani filmlerin son derece homojen bir şekilde kaplandığı ve hemen hemen her yerde aynı kalınlığa sahip olduğu anlamına gelmektedir. Bu saçakların görülmesi filmlerin optiksel parametrelerinin belirlenmesine de olanak sağlamaktadır. Şekil 4.18.' de α soğurma katsayısının λ dalga boyuna göre değişim grafikleri verilmiştir.



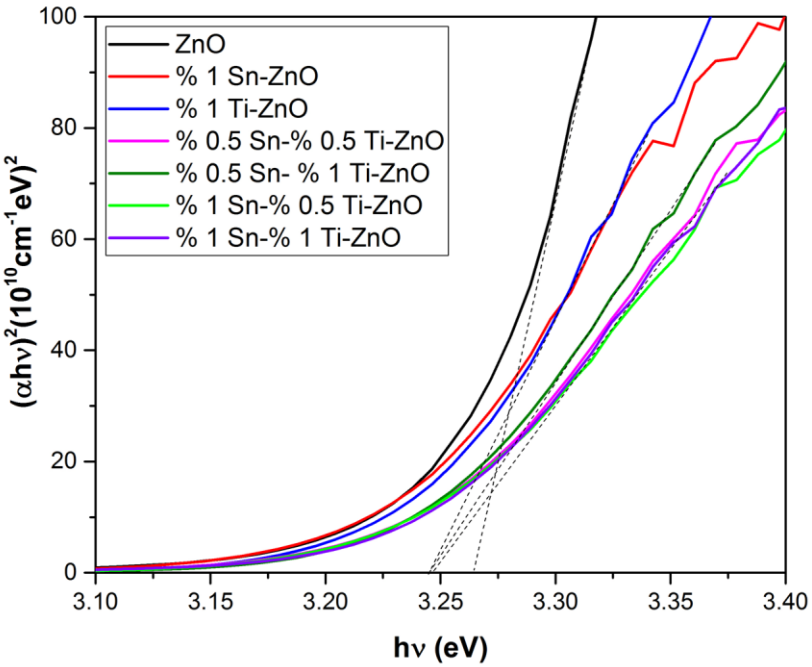
Şekil 4.18. Sn ve Ti katkılı örneklerin dalga boyu-soğurma katsayısı grafikleri

Şekil 4.18.' de görüldüğü gibi katkısız ZnO filmler için soğurma katsayısı 420 nm ile 650 nm aralığında diğerlerinden daha büyüktür. Genel olarak ZnO filmlere kalay ve titanyum ayrı ayrı veya birlikte katıldığında görünür bölgede (400-700 nm aralığı) soğurma katsayısı azalmaktadır. Bu sonuç geçirgenlik grafikleri ile uyumludur. Penetrasyon derinliği veya yüzeyden içeri girme derinliği (skin depth) elektromanyetik dalga yoğunluğunun film yüzeyindeki değerinin 1/e' sine (~ % 36.8) düştüğü derinliğe denmektedir (Mahjabin, 2021). Şekil 4.19.' da hazırlanan ZnO filmler için λ dalga boyuna göre γ penetrasyon derinliğinin grafiği verilmiştir. Kalay ve titanyum katkılandırıldığında penetrasyon derinliğinde önemli oranda artış olmaktadır. Genel olarak katkılı örneklerin penetrasyon derinliği değerleri katkısız örneklere göre daha yüksektir. Bunun nedeni, katkılı numunelerde optik geçirgenliğin daha yüksek olmasıdır. Başka bir deyişle, ışık katkılı numunelerde daha fazla nüfuz etmektedir.



Şekil 4.19. Sn ve Ti katkılı örneklerin dalga boyu-penetrasyon derinliği grafikleri

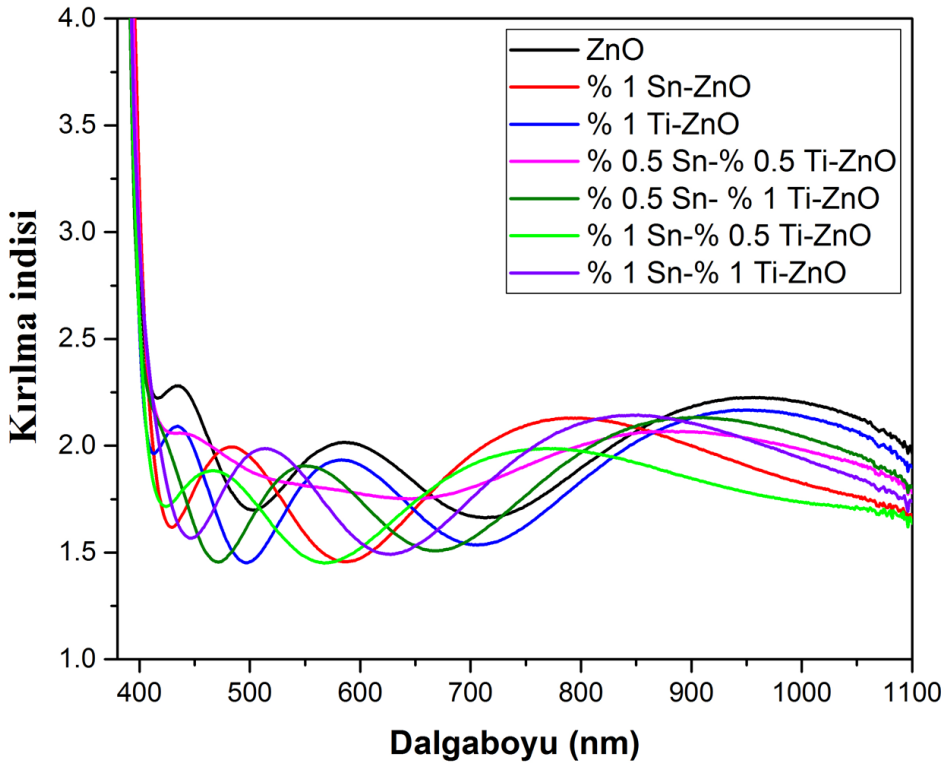
Şekil 4.20.' de Tauc metodu kullanılarak hesaplanan yasak bant aralığı grafikleri verilmiştir.



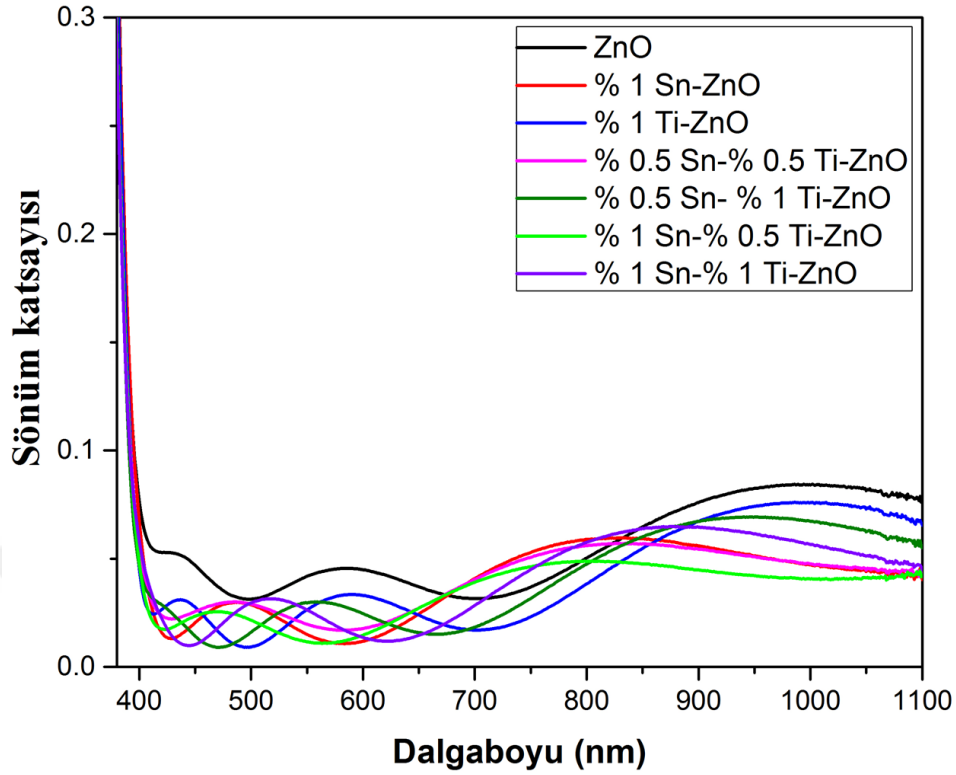
Şekil 4.20. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO filmlerin Tauc eğrileri

Şekil 4.20.' de katkılı ve katkısız numuneler için $(\alpha h\nu)^2$' nin foton enerjisine karşı çizilen grafiği çizilmiştir. Katkısız ZnO' nun belirlenen bant aralığı yaklaşık 3.27 eV iken; tüm katkılı örneklerin bant aralığı yaklaşık 3.25 eV olarak hesaplanmıştır. Bu iki değer birbirine çok yakın olduğu için katkılandırma ile bant aralığında önemli bir değişiklik olduğu düşünülmemektedir. Bunun nedeni, bu çalışmada yaklaşık %1 ila %2 aralığındaki düşük katkı konsantrasyonu olabilir. Örneğin Alsaad ve diğerleri bor katkılı ZnO filmler üzerinde yaptıkları çalışmada bor oranının artmasıyla yasak bant aralığında önemli bir değişiklik gözlemlemişlerdir. Katkısız ZnO için bant aralığı ~ 3.44 eV iken, % 10 bor ilavesiyle bant aralığı ~ 3.26 eV' ye düşmüştür (Alsaad, 2020).

Şekil 4.21. ve Şekil 4.22.' de *n* kırılma indisinin ve *K* sönüm katsayısın λ dalga boyu ile değişim grafikleri verilmiştir.

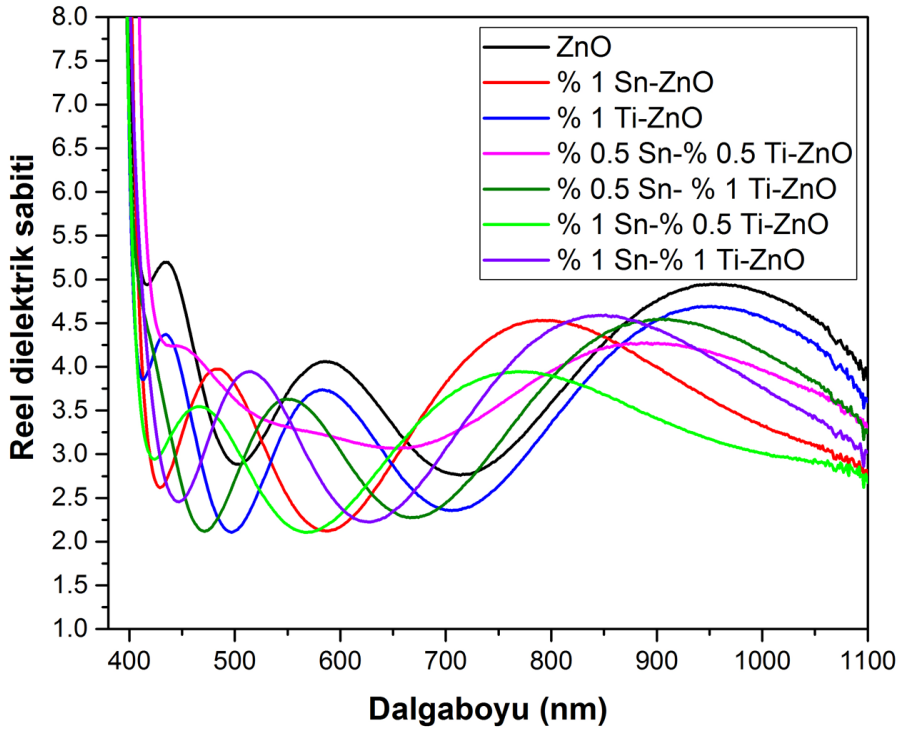


Şekil 4.21. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO filmlerin kırılma indislerinin dalga boyu ile değişimi

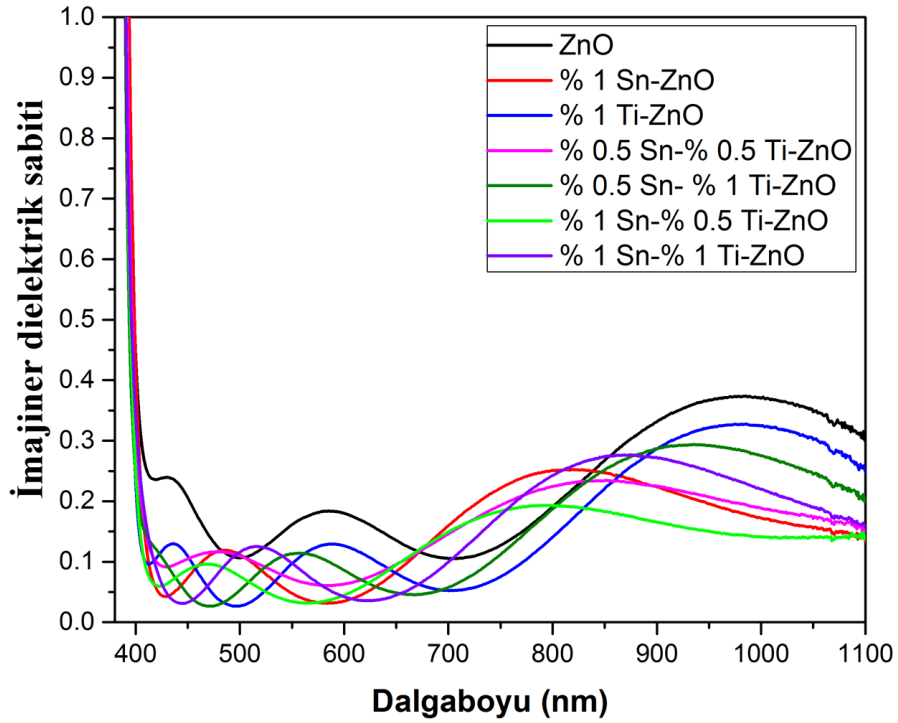


Şekil 4.22. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO filmlerin sönüm katsayılarının dalga boyu ile değişimi

Şekillerden de anlaşılacağı gibi, numunelerin kırılma indisleri ve sönüm katsayıları, gelen ışığın dalga boyuna büyük ölçüde bağlıdır. İlginç bir şekilde, diğerlerinden farklı olarak % 0.5 Sn-%0.5 Ti-ZnO katkılı ince filmin *n* kırılma indisi λ dalga boyu ile daha az değişmektedir (Şekil 4.21.' deki pembe grafik). Ayrıca katkısız ve %1 Ti katkılı numunelerin grafikleri neredeyse birbiriyle paraleldir. Başka bir deyişle, dalga boyundaki değişimler birbiriyle uyum içindedir. Numunelere kalay ilavesi ile kırılma indisinin dalga boyu ile değişimi tamamen değişmektedir. Örneğin, 600 nm dalga boyu civarında %1 Sn katkılı numuneler için kırılma indisi yaklaşık 1.4 iken, katkısız numuneler için bu değer 2' ye çıkmaktadır. Buradan, belirli bir dalga boyunda farklı kırılma indislerine sahip filmlerin, ZnO katkılama kullanılarak kolayca hazırlanabileceği ve optik uygulamalarda kullanılabileceği sonucuna varılabilir. Dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısımlarının dalga boyuna göre değişimi de Şekil 4.23. ve Şekil 4.24.' de verilmiştir.

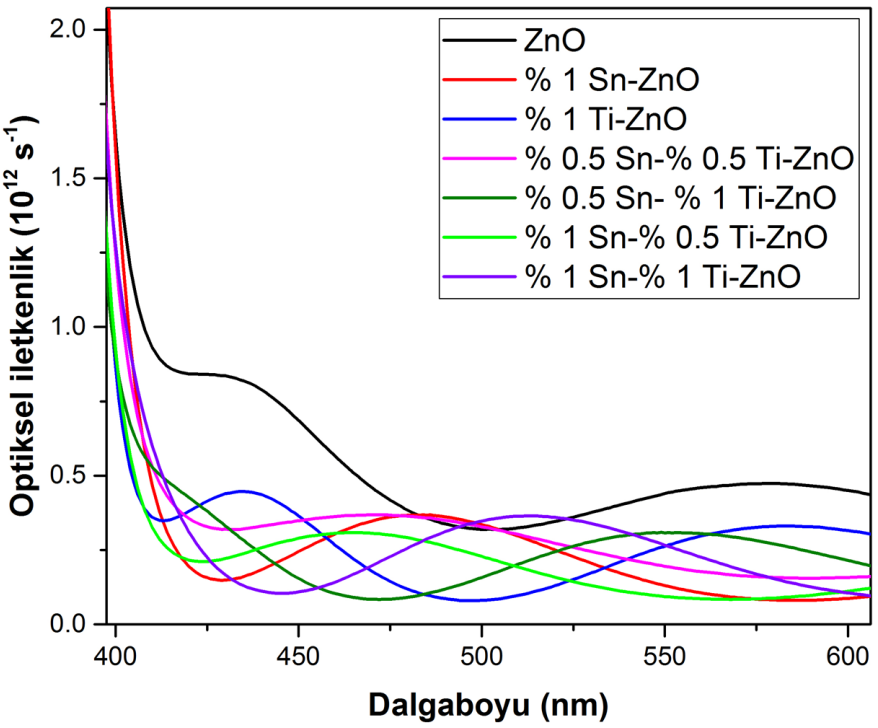


Şekil 4.23. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO filmlerin reel dielektrik sabitinin dalga boyu ile değişimi



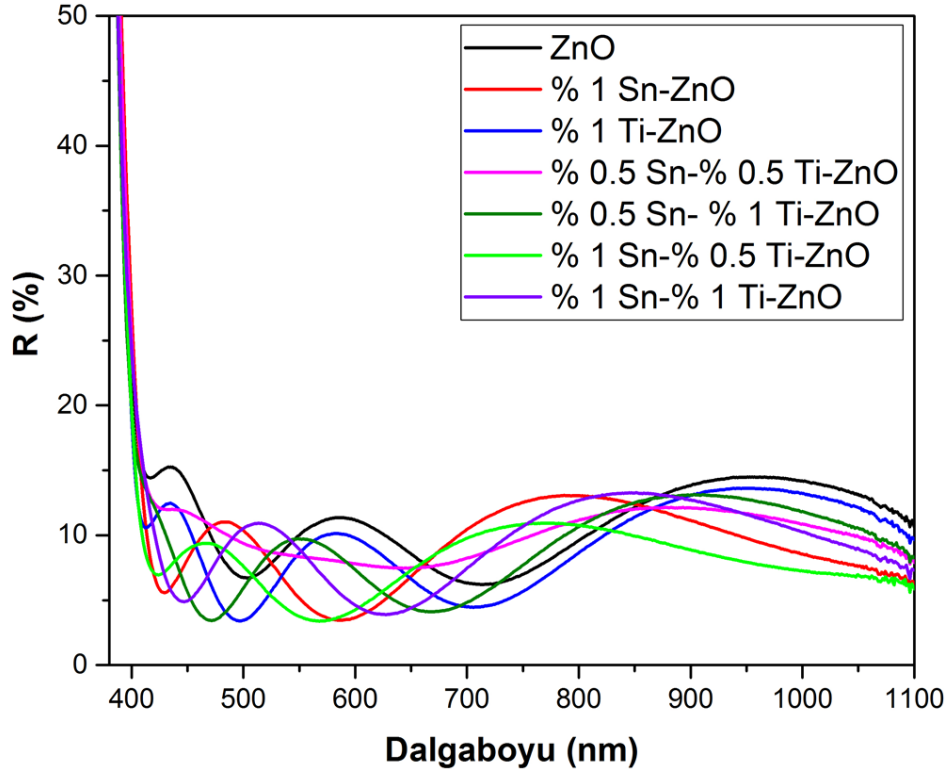
Şekil 4.24. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO filmlerin imajiner dielektrik sabitinin dalga boyu ile değişimi

Şekil 4.23. ve 4.24.' de görülebileceği gibi, reel dielektrik ve imajiner sabitler de dalga boyuna güçlü bir şekilde bağlıdır. Katkısız ZnO filmlerin reel dielektrik sabiti dalga boyuna bağlı olarak 2.5 ile 5 arasında değerler almaktadır ve 880 nm dalga boyunun üzerinde diğer numunelerden daha yüksektir. Ayrıca diğer numunelerle karşılaştırıldığında 450 nm ve 580 nm dalga boyu civarlarında en yüksek değerlere ulaşmaktadır. Benzer sonuçlar, imajiner dielektrik sabitleri için de gözlenmiştir. Optik iletkenliğin dalga boyu ile değişiminin grafiği, Şekil 4.25.' de verilmiştir.



Şekil 4.25. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO filmlerin optiksel iletkenliğin dalga boyu ile değişimi

Katkısız ZnO filmlerin optik iletkenliğinin düşük dalga boylarında daha yüksek olduğu açıktır. Bunun nedeni, bu malzemelerin α soğurma katsayısının diğer örneklere göre daha büyük olmasıdır (Şekil 4.18.). Düşük dalga boylarına ve dolayısıyla yüksek enerjiye sahip fotonlar daha fazla soğurulduğunda, elektronlara daha fazla enerji aktarılır ve malzemenin optiksel iletkenliği artar. %1 Ti katkılı filmlerde dalga boyu ile optik iletkenliğin değişimi, katkısız numunelerle tutarlıdır. Şekil 4.26.' da farklı katkılama oranlarına göre ZnO filmlerin λ dalga boyu ile R yansıma değerlerinin değişim grafiği verilmiştir.



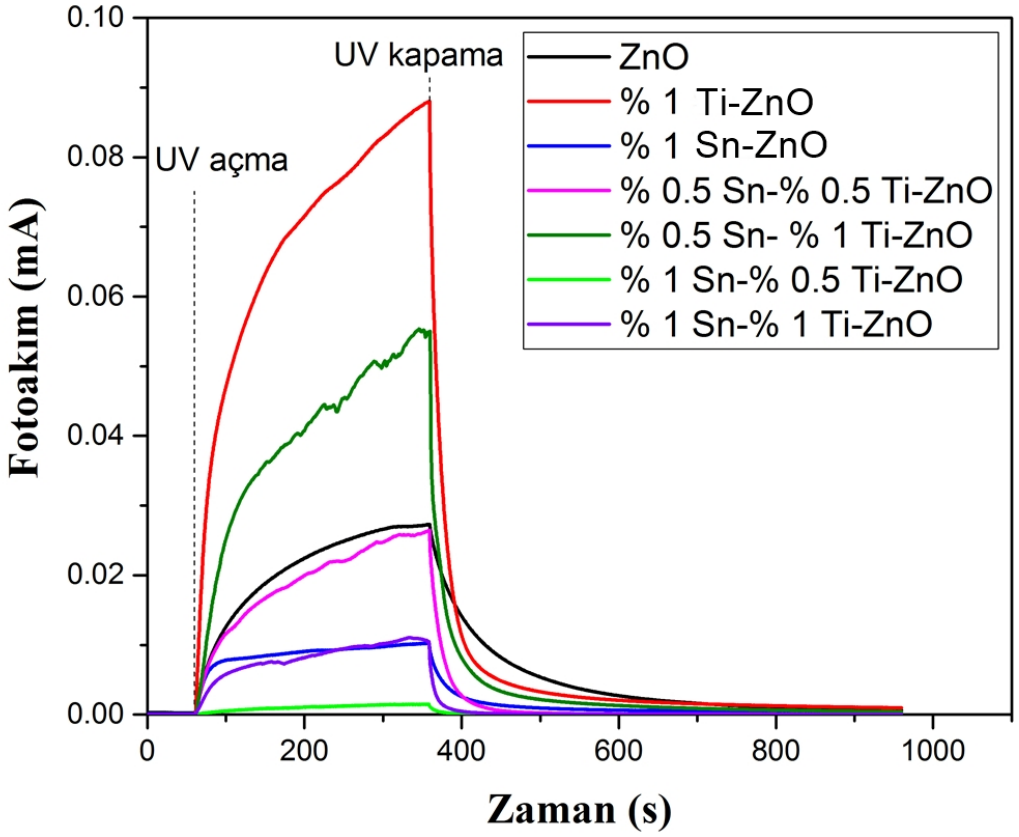
Şekil 4.26. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO filmlerin yansıma değerlerinin dalga boyu ile değişimi

Şekil 4.26.' ya göre katkısız ZnO filmlerin 550 nm ile 650 nm dalga boyu aralığında yansıma değerleri daha yüksektir. Yansıma değerlerinin yüksek olması Şekil 4.17.' deki geçirgenlik grafikleri ile de uyumludur. Şekil 4.17.' de görüldüğü gibi katkısız ZnO filmlerin 550 nm ile 650 nm dalga boyu aralığında geçirgenlikleri diğer katkılı örneklerden daha azdır.

4.2.4. Titanyum ve kalay katkılı ZnO ince filmlerin foto detektör özellikleri

Hazırlanan numunelerin optik, morfolojik ve yapısal özellikleri incelendikten sonra UV ışığını algılama özellikleri incelenmiştir. MSM tipi foto detektörler için gümüş kontak şeritleri, yöntem bölümünde belirtildiği gibi uygun maskeler kullanılarak gümüşün buharlaştırılmasıyla oluşturulmuştur. Numunelerin I-V ölçümleri oda sıcaklığında yapılmıştır. Foto detektörlerin akım-zaman grafikleri, oda sıcaklığında karanlık ve aydınlık koşullarda + 5 V sabit voltajda ölçülmüştür. Şekil

4.27, 2 mW/cm^2 UV ışık aydınlatması ve karanlık altında foto detektörlerin akımlarının zaman içinde nasıl değiştiğini göstermektedir.



Şekil 4.27. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO fotodedektörlerin akım- zaman değişim grafikleri

Şekil 4.27.' de görüldüğü gibi, ZnO' ya % 1 Ti eklendiğinde fotoakım önemli ölçüde artmaktadır. Ancak, %1 Sn katkılı ZnO foto detektörlerde, fotoakım katkısız ZnO örneğine göre azalmaktadır. Katkısız ZnO foto detektörün maksimum fotoakımı 27 µA iken, %1 Sn katkılı numunelerde bu değer 10 µA' ya düşmektedir. Ti ve Sn ortak katkılı filmlere bakıldığında ise, en düşük fotoakım %1 Sn ve %0.5 Ti katkılılar için elde edilmiştir. Bu filmler için fotoakım 2 µA' ya düşmektedir. Ancak numunelerdeki titanyum miktarı arttıkça fotoakım tekrar artmaktadır. Şekil 4.27.' de görüldüğü gibi, bu çalışmadaki en büyük ikinci fotoakım %0.5 Sn ve %1 Ti içeren örnekler için gözlenmiştir (grafikte koyu yeşil çizgili). Numunelerin karanlık akımlarında da farklılıklar gözlenmiştir. Genel olarak, titanyum ile kalay birlikte eklendiğinde karanlık akım azalmaktadır. Minimum karanlık akım % 0.5 Sn ve %0.5

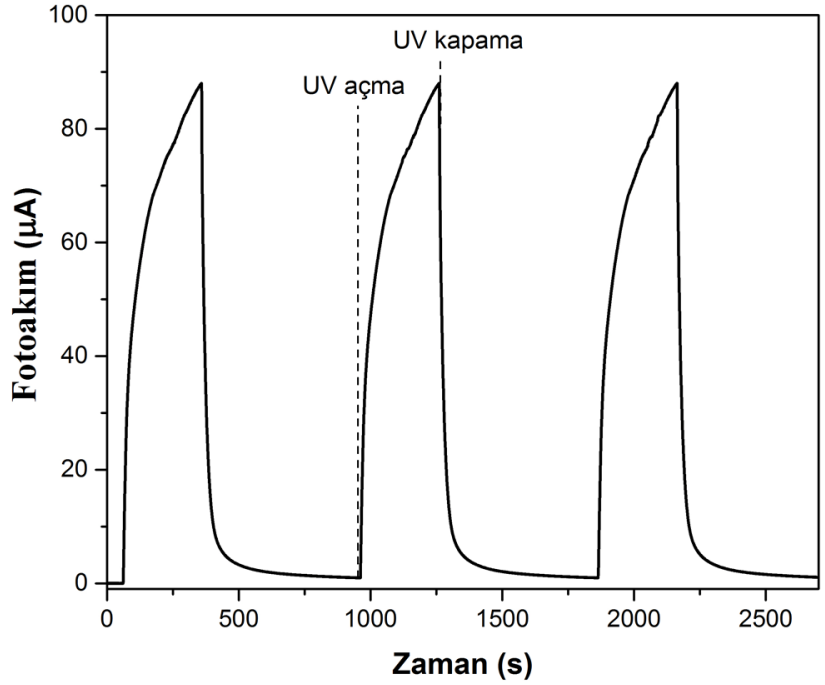
Ti katkılı numunelerde 34 nA olarak gözlenmiştir. Karanlık akımdaki değişim, ince filmlerin özdirençlerindeki değişimden kaynaklanmaktadır. Numunelerin özdirenç ve diğer fotodedektör parametreleri Çizelge 4.6.' da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO fotodedektörlerin parametreleri

Örnek	Yükselme zamanı (s)	Azalma zamanı (s)	Foto yanıt (A/W)	Foto duyarlık	Karanlık akım (nA)	Foto akım (μA)	Özdirenç (Ωcm) x10^2	Spesifik tespit (Jones) x 10^{10}
ZnO	15.2	31.2	0.059	42	643	27	3.1	6.3
% 1 Sn-ZnO	10.1	19.4	0.022	37	279	10	4.1	3.6
% 1 Ti-ZnO	14.9	15.4	0.190	1505	58	88	5.1	66.9
% 0.5 Sn-% 0.5 Ti-ZnO	16.9	13.3	0.057	781	34	26	43.4	26.5
% 0.5 Sn-% 1 Ti-ZnO	26.1	13.8	0.120	1557	36	55	16.1	54.1
% 1 Sn-% 0.5 Ti-ZnO	27.4	5.5	0.003	42	36	2	20.6	1.5
% 1 Sn-% 1 Ti-ZnO	17.2	5.4	0.024	305	36	11	21.2	10.6

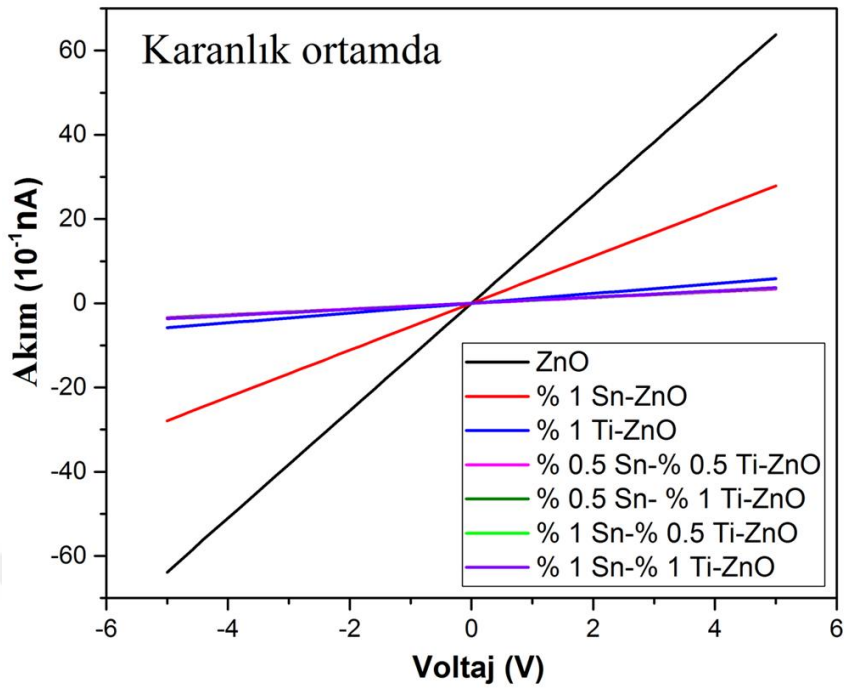
%1 Ti katkılı numunenin hesaplanan foto duyarlılığı 1505 civarındadır. Çizelge 4.6.' da görüldüğü gibi bu oran 1557 olarak maksimum değerine % 0.5 Sn ve % 1 Ti katkılı numunelerde ulaşmaktadır. Dolayısıyla bu şekilde sadece titanyum katkılı numunelerle karşılaştırıldığında foto duyarlılıkta %10' luk bir artış elde edilmiştir. Şekil 4.27.' deki grafikleri fit ederek, foto detektörler için önemli parametreler olan yükselme ve azalma sürelerini belirlemek mümkündür. Yükselme ve azalma süresi değerlerinin hesaplanmasında denklem 4.3 kullanılmıştır. Yükselme süresi katkısız ZnO numuneleri için 15.2 s iken, %1 Sn katkılı numuneler için 10.2 s' ye düşmektedir. Ayrıca, %1 Sn ve %1 Ti katkılı numuneler için azalma süresi 31.2 s'den 5.4 s' ye düşmüştür. Hazırlanan foto detektörlerin *R* foto yanıt değerleri de denklem 2.30' dan hesaplanmıştır. Gelen ışığın gücü tüm numuneler için aynı olduğundan, en yüksek fotoakımı olan numuneler de en yüksek foto yanıt değerine sahiptir. Bu nedenle Çizelge 4.6.' da görüldüğü gibi bu değer %1 titanyum katkılı numuneler için maksimumdur. Ancak, %1 Sn ve %0.5 Ti katkılı numuneler için en küçük fotoakım elde edildiğinden, bu numuneler için foto yanıt da en küçük olanıdır. Genel olarak, kalay ve titanyum birlikte katkılı numunelerde titanyum miktarının artması ile foto duyarlılık artmaktadır. Örneklerin spesifik tespit değerleri de hesaplanmış ve Çizelge 4.6.' da verilmiştir. %1 Ti içeren ZnO numunesi en yüksek spesifik tespit değerini göstermektedir. Bu değer %1 Sn ve % 0.5 Ti katkılı numuneler için 1.5 x 10^{10} Jones'

a düşmektedir. Üretilen fotodedektörlerin karanlık ve ışık altında tekrarlanabilirliğini gösterebilmek için %1 Ti katkılı örneklerin fotoakım değerleri Şekil 4.28.' de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi aynı ölçümler tekrarlandığında fotodedektörün tepkisi değişmemektedir. Bu tekrarlanabilirlik foto detektörler için önemlidir.

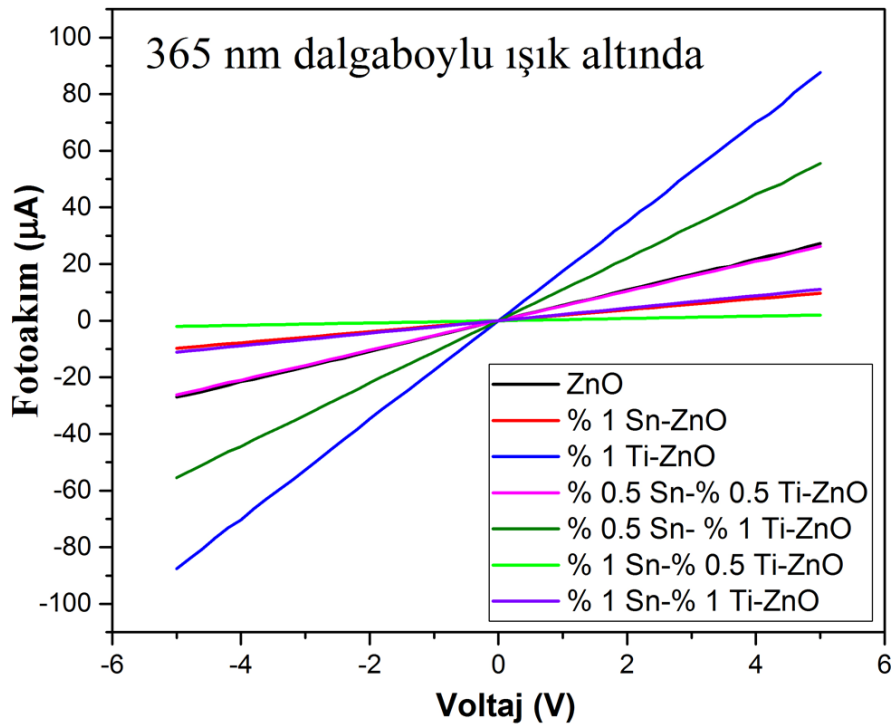


Şekil 4.28. % 1 Ti katkılı ZnO fotodedektörlerin karanlık ve UV ışığı altında akım-zaman değişim grafikleri

Şekil 4.29. ve 4.30.' da ise hazırlanan örneklerin karanlık ve aydınlık ortamlarda -5 V ile + 5 V arasında I-V eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.29. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO fotodedektörlerin karanlık altında I-V grafikleri



Şekil 4.30. Sn ve Ti katkılı ve katkısız ZnO fotodedektörlerin aydınlık altında I-V grafikleri

Şekil 4.29. ve Şekil 4.30.' daki I-V grafiklerine göre tüm örnekler omik özellik göstermektedir. Yani -5 V ile + 5 V gerilim aralığında akım lineer bir şekilde değişmekte ve bu durum da Ohm yasasına uymaktadır. Şekil 2.29.' daki karanlık ortamda alınan ölçümlere göre katkısız ZnO filmlerin akımları daha yüksektir. 365 nm dalga boylu UV ışığı altında alınan ölçümlerde ise % 1 Ti katkılı örneklerin foto akım değeri en yüksektir. İkinci en yüksek foto akım değerine sahip olan örnek ise % 0.5 Sn ve % 1 Ti katkılı örnekler olmaktadır. Çizelge 4.7.' de bu çalışmada elde edilen sonuçların literatürdeki diğer benzer katkılı ZnO fotodedektör çalışmaları ile karşılaştırmasını göstermektedir.

Çizelge 4.7. Ortak element katkılı ZnO fotodedektörlerin diğer çalışmalarla karşılaştırılması

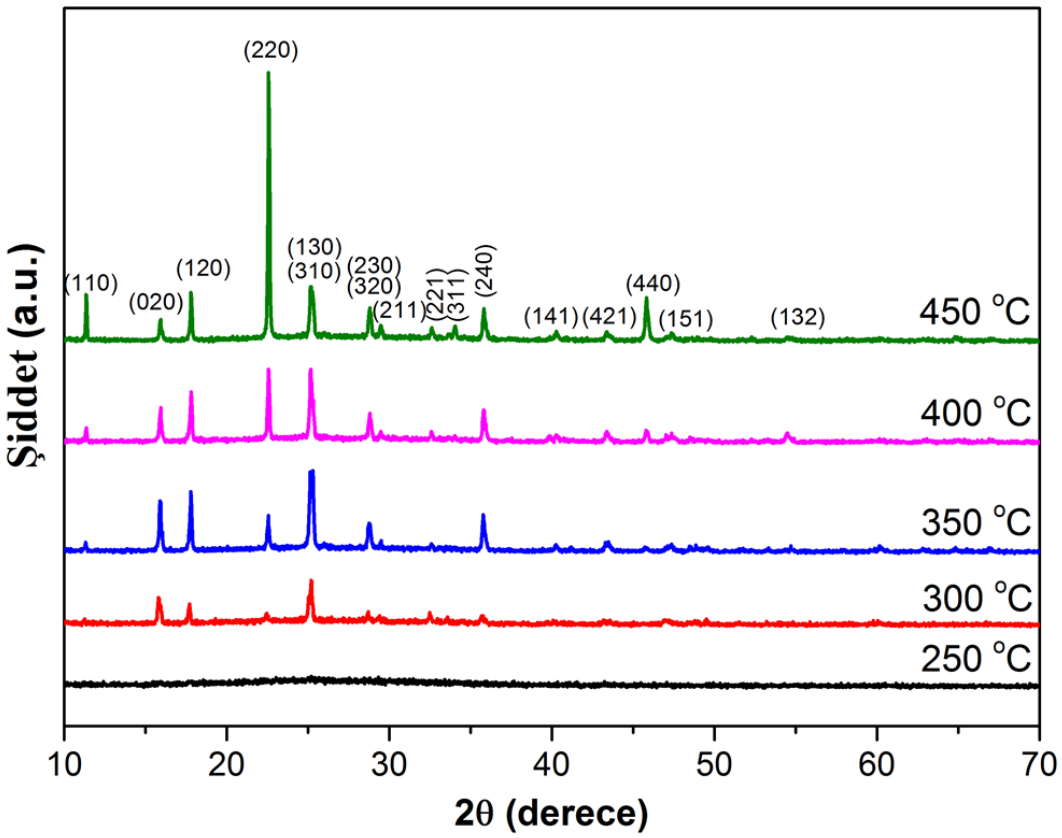
Üretim yöntemi	Katkı elementi	Katkı Konsantrasyonu	Katkılı örneğin foto duyarlılığı	Yükselme zamanı (s)	Azalma zamanı (s)	Referans
Polyol	Au, Cu	% 3 Au, % 5 Cu	1000	1.82	1.02	(Elkamel, 2021)
Sol-jel	Al, N	% 2 Al, % 1 N	129	10.32	12.05	(Saravanakumar, 2013)
Hidrotermal	Ga, Ag	----------	-------	13	18	(Kumar, 2020)
Hidroliz	Ni, Cu	% 5 Ni, % 5 Cu	1.04			(Priya, 2021)
Saçtırma	Al, N	--------	1.18	-----	-----	(Rana, 2020)
Sol-jel	Cd, La	% 0.1 Cd, % 4 La	75	2.5	3	(Gozeh, 2018)
Sol-jel	Cd, Mg	----------	23	5	15	(Vettumperumal, 2014)
Sol-jel	**Ti , Sn**	**%0.5 Sn, % 1 Ti**	**1557**	**26.1**	**13.8**	**Bu çalışma**
Sol-jel	**Ti , Sn**	**%1 Sn, % 1 Ti**	**305**	**17.2**	**5.4**	**Bu çalışma**

Çizelge 4.7.' de görüldüğü gibi, % 1 Ti, % 0.5 Sn katkılı ZnO ince filmler daha yüksek ışığa duyarlılık sergilemektedirler. Öte yandan, bu çalışmada azalma süresinin %1 Sn ve %1 Ti katkılama ile önemli oranda azaltılabileceği gösterilmiştir. Azalma süresi bu örnekler için 5.4 s' ye kadar düşmektedir. Çizelge 4.7.' deki diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında, ZnO filmlere % 0.5 Sn ve % 1 Ti molar oranlarda katkılandırma yapıldığında fotohassasiyetin 1557 değeri ile maksimuma ulaştığı görülmektedir. Zaman sabitlerine bakıldığında ise yükselme zamanının diğer çalışmalardan yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Azalma zamanı ise bazı çalışmalardan yüksek bazılarından ise daha azdır. Burada önemli olan çözeltideki Sn ve Ti oranlarını kontrol ederek zaman sabitlerinin ayarlanabilmesidir. Bu da optoelektronik çalışmalarda ihtiyaca göre geniş bir uygulama alanı sunacağı açıktır.

4.3. Sb_2S_3 Filmlerin Fiziksel Özellikleri ve Fotodedektör Sonuçları

4.3.1. Sb_2S_3 filmlerin yapısal özellikleri

Sb_2S_3 numunelerin XRD ölçümleri 10^o ile 70^o arasında alınmıştır. Tüm örneklerin XRD grafikleri Şekil 4.31.' da verilmiştir.



Şekil 4.31. Farklı sıcaklıklarda hazırlanmış Sb_2S_3 ince filmlerin XRD sonuçları

Şekil 4.31.' de görüldüğü gibi 250 ^oC' de kaplanan filmlerde herhangi bir XRD piki gözlemlenmemiştir. Bu da bu sıcaklıkta hazırlanan örneklerin hala amorf yapıda yani kristalleşmediğini olduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle, kristalleşme tam olarak başlamamıştır. Öte yandan, kaplama sıcaklığı 300 ^oC olduğunda XRD pikleri farklı noktalarda ortaya çıkmaktadır. Bu XRD tepe noktalarının yerleri sıcaklık arttıkça değişmemekte, ancak şiddetleri değişmektedir. Tüm bu görünen pikler, JCPDS 42-1393 numarası ile ortorombik kristal yapıdaki Sb_2S_3' e aittir (Zhao, 2021;

Zheng, 2019). Şekilde görülen XRD pikleri sadece Sb_2S_3 yarıiletkenine aittir. Başka yabancı faz gözlenmemiştir. Daha öncede bahsedildiği gibi kristal düzlemleri arasındaki mesafe denklem 2.33' deki Bragg yasasıyla belirlenebilir. Ortorombik kristal yapının *a*, *b* ve *c* örgü parametrelerini belirlemek için XRD grafiğinde çıkan pikler kullanılabilir. Şekil 4.31.' deki XRD grafiğindeki (020) Miller indisli kristal düzleminin *h*, *k* ve *l* değerlerini ve 2θ değerlerini kullanarak *b* örgü parametresini hesaplamak kolaydır. İkinci adımda ise, *a* örgü parametresini hesaplamak için (120) veya (220) gibi *l* Miller indisi sıfır olan bir XRD piki kullanmak yeterli olacaktır. *a* ve *b* parametrelerinin hesaplanmasından sonra da, *c* parametresi *l* Miller indisi sıfır olmayan bir XRD piki kullanılarak hesaplanabilir. Burada (221) Miller indisli pik *c* örgü parametresini hesaplamak için kullanılmıştır. Yukarıdaki hesaplamalarda her bir (*hkl*) Miller indisli kristal düzlemi için d_{hkl} düzlemler arası bir uzaklığın hesaplanacağına dikkat edilmelidir. Hesaplanan tüm *a*, *b* ve *c* örgü parametreleri Çizelge 4.8.' de listelenmiştir.

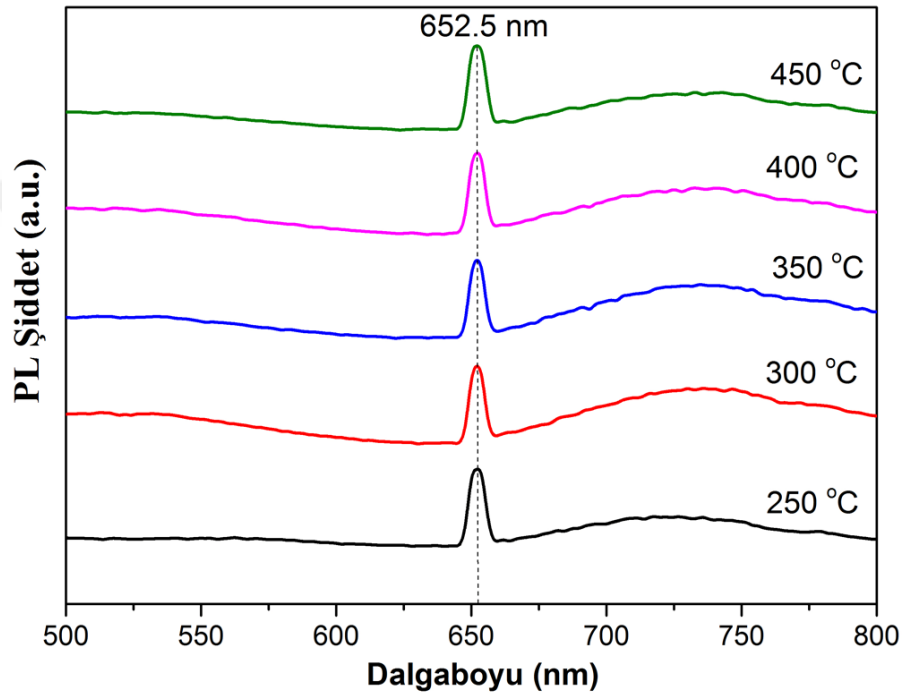
Çizelge 4.8. Sb_2S_3 ince filmlerin a, b ve c örgü parametreleri ve düzlemler arası uzaklıkları

Örnek	$2\theta_{020}$ (derece)	$2\theta_{120}$ (derece)	$2\theta_{211}$ (derece)	d_{020} (nm)	d_{120} (nm)	d_{211} (nm)	a (nm)	b (nm)	c (nm)
250	----	-----	------	-----	-----	-----	------	-----	-----
300	15.932	17.717	28.780	0.577	0.500	0.310	1.154	1.110	0.340
350	15.938	17.795	29.502	0.556	0.498	0.303	1.112	1.120	0.376
400	15.936	17.819	29.482	0.556	0.497	0.302	1.112	1.111	0.380
450	15.940	17.807	29.482	0.556	0.497	0.303	1.112	1.111	0.382

Çizelge 4.8.' de görüldüğü gibi 300 ^oC' de hazırlanan Sb_2S_3 ince filmler için *a*, *b* ve *c* parametreleri sırasıyla 1.154 nm, 1.110 nm ve 0.340 nm' dir. 350 ^oC ve üstünde hazırlanan filmlerin *a* örgü parametreleri 1.112 nm' dir. Bu sonuçlar önceki çalışmalarla uyumludur (Kondrotas, 2018; Guo, 2017). 250 ^oC' de hazırlanan filmler henüz amorf yapıda olduğundan örgü parametreleri hesaplanamamıştır.

4.3.2. Sb_2S_3 filmlerin optik özellikleri

Hazırlanan Sb_2S_3 ince filmlerin optik özelliklerinin araştırılması için fotolüminesans çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.32.' de farklı kaplama sıcaklıklarında hazırlanan numunelerin 500 nm ve 800 nm dalga boyları arasındaki fotolüminesans spektrumu sonuçları verilmiştir.

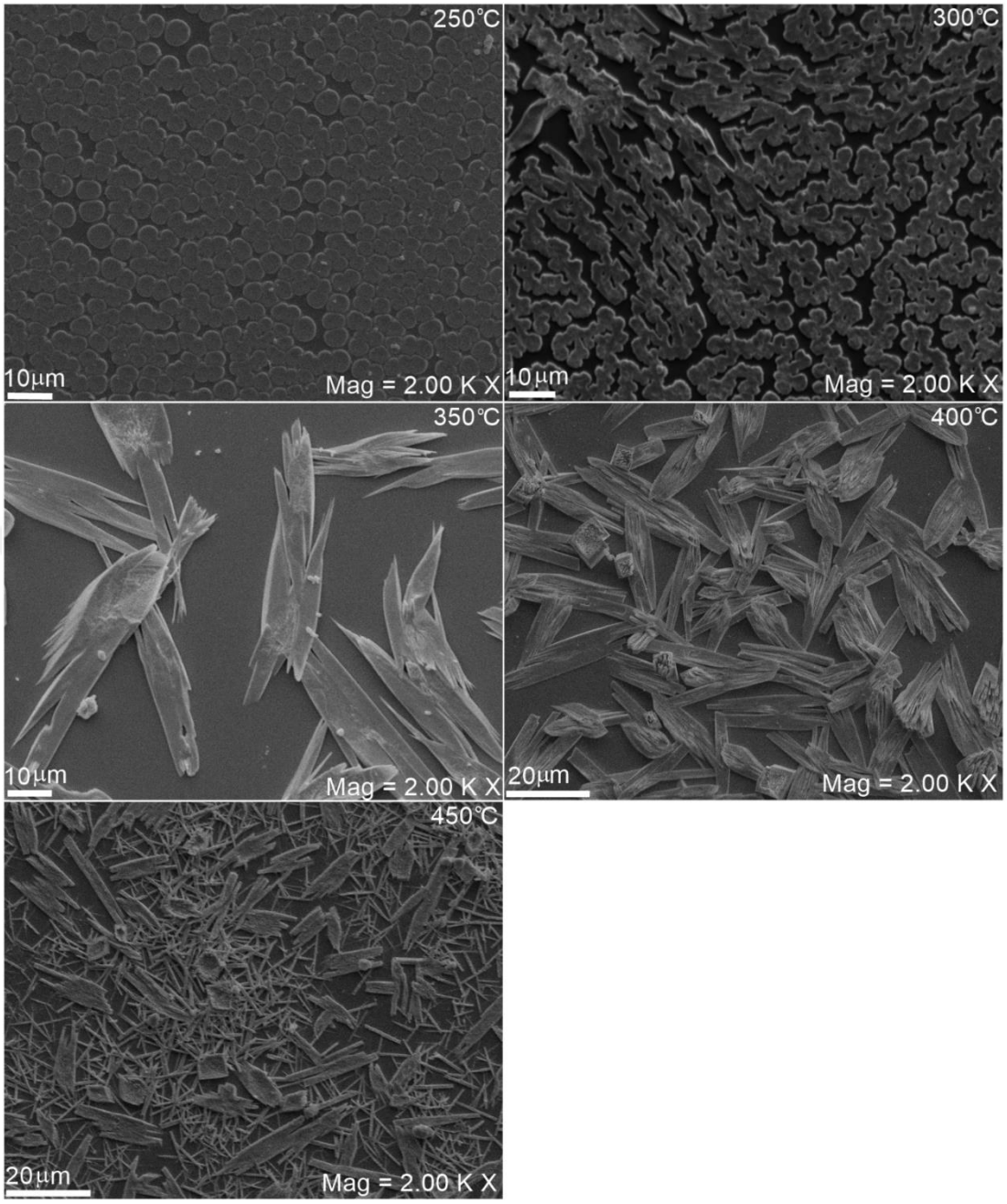


Şekil 4.32. Sb_2S_3 filmlerin fotolüminesans spektrumu

Şekil 4.32.' de görüldüğü gibi 652.5 nm dalga boyunda keskin bir emisyon piki gözlenmiştir. Örneklerin bu noktadaki emisyonları, Sb_2S_3 yarıiletkenin 1.98 eV' luk optik bant aralığına karşılık gelmektedir. Bu sonuç literatürdeki diğer çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Mane, 2003; Krishnan, 2008).

4.3.3. Sb_2S_3 filmlerin morfolojik yapıları

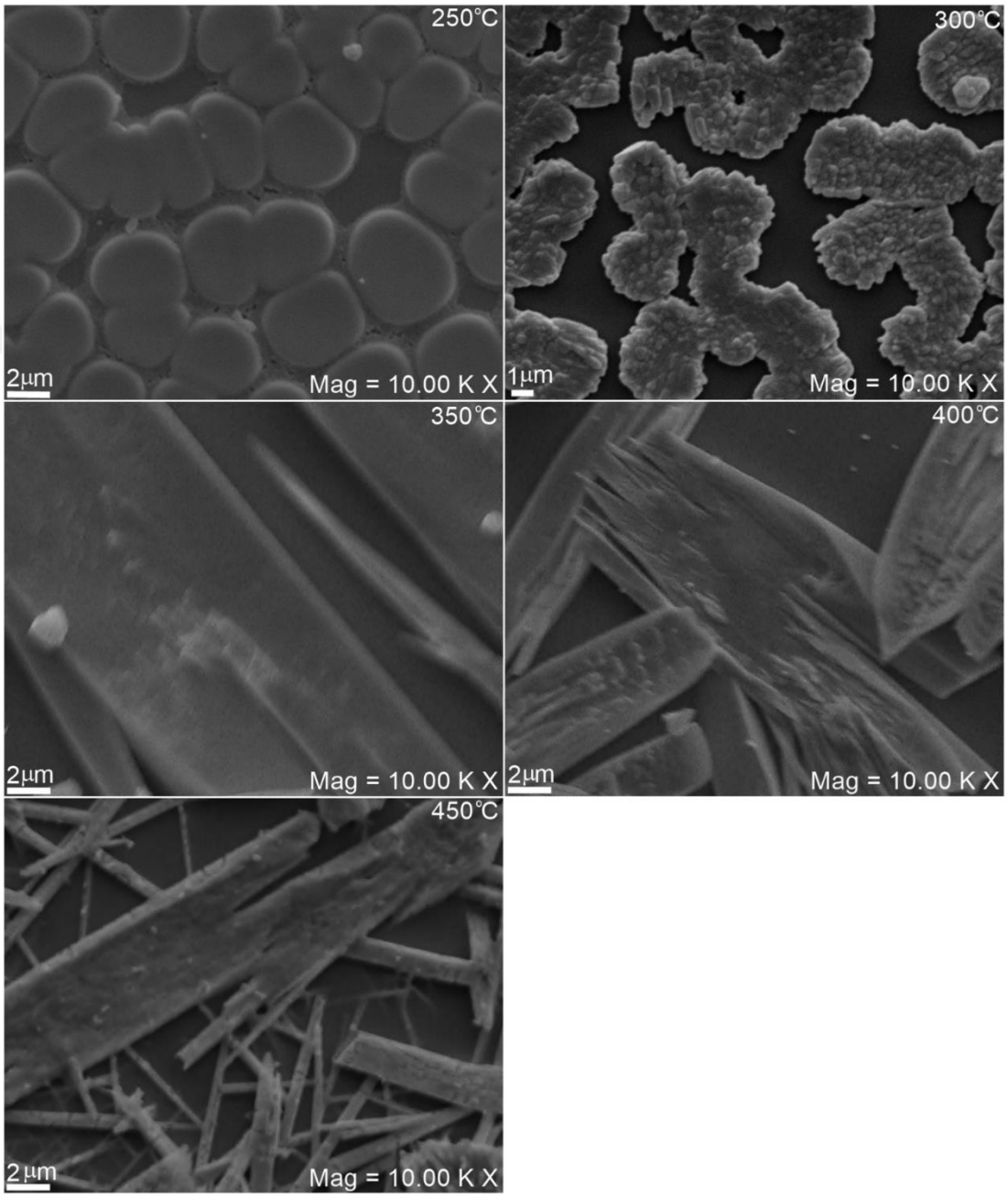
Farklı sıcaklıklarda kaplanan örneklerin 2k ve 10k büyütmelerde alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.33. ve Şekil 4.34.' de verilmiştir.



Şekil 4.33. Farklı sıcaklıklarda kaplanan Sb_2S_3 filmlerin 2 k büyütmeli SEM görüntüleri

Şekil 4.33.' de görüldüğü gibi 250 derecede hazırlanan filmler dairesel kaplamalar şeklindedir. Ancak kaplama sıcaklığı 300 dereceye çıkarıldığında bu dairesel kaplamalar birleşerek daha büyük bir yapı oluşturmaktadırlar. 350 derecede ise büyük boyutlu kristal yapılar oluştuğu görülmektedir. 400 derecede bu kristal yapılar birbirine yaklaşmakta ve yoğun bir yapıya dönüşmektedir. Son olarak 450 dereceye ulaştığında ise kristal yapıların sıcaklık nedeniyle küçük parçalara ayrılarak

dağıldığı görülmektedir. Örnek yüzeylerini daha detaylı incelemek için 10 k büyütmeli SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.34.' de 10 k büyütmeli filmlerin yüzey görüntüleri görülmektedir.

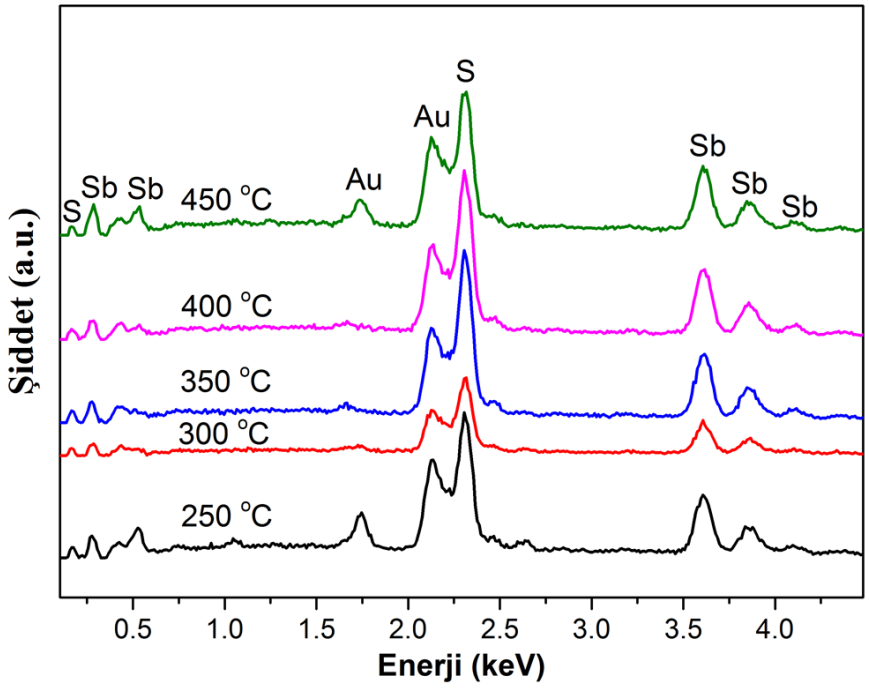


Şekil 4.34. Farklı sıcaklıklarda kaplanan Sb_2S_3 filmlerin 10 k büyütmeli SEM görüntüleri

250 ºC' de kaplanan filmlerin dairesel yapıları incelendiğinde henüz kristalleşme olmadığı görülmektedir. Ancak kaplama sıcaklığı 300 dereceye ulaştığında bu dairesel

yapıların içinde kristal parçacıkların oluştuğu açıkça görülmektedir. Kaplama sıcaklığı 350 ºC' de olduğunda bu küçük kristaller birleşerek daha büyük bir yapıya dönüşmektedir. 400 ºC ve üzerinde ise bu büyük yapıların yüksek sıcaklıktan dolayı parçalanmaya başladığı anlaşılmaktadır.

SEM ölçümleri sırasında örneklerin EDX spektrumu da alınmıştır. Şekil 4.35.' de farklı sıcaklıklarda kaplanan örneklerin EDX spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.35. Farklı sıcaklıklarda kaplanan Sb_2S_3 filmlerin EDX spektrumları

EDX ölçümlerine göre sadece Sb ve S elementlerine ait pikler gözlemlenmiştir. Şekil 4.35.' deki Au pikleri ise, SEM ölçümleri için örneklerin hazırlanması sırasında Au kaplamadan kaynaklanmaktadır. Tüm sıcaklıklarda hazırlanan numunelerin EDX sonuçları Çizelge 4.9.' da verilmiştir.

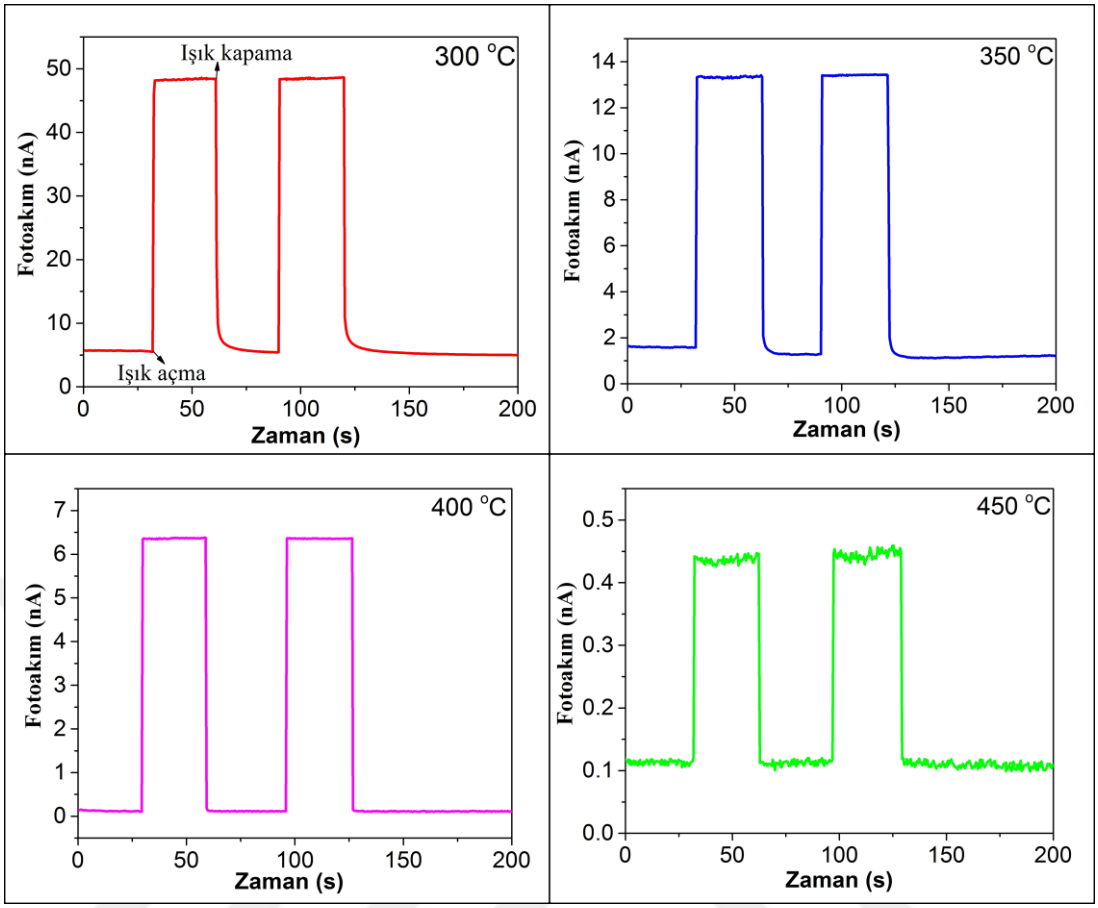
Çizelge 4.9. Farklı sıcaklıklarda kaplanan Sb_2S_3 filmlerin EDX sonuçları

Örnek	S (%)	Sb (%)	S/Sb
250	60.34	39.66	1.52
300	60.68	39.32	1.54
350	60.87	39.21	1.55
400	60.63	39.67	1.54
450	57.53	42.46	1.35

Çizelge 4.9.' a göre 250 derece ile 400 derece arasında kaplanmış filmlerin S/Sb oranları 1.54 civarındadır. İdeal bir Sb_2S_3 ikili bileşik için bu oran tam olarak 1.5' tir. Bu sonuca göre 400 dereceye kadar kaplanan filmlerin S/Sb oranı ideal bir Sb_2S_3 bileşiğine çok yakındır. Ancak kaplama sıcaklığı 450' ye yükseltildiğinde S/Sb oranı 1,35' e düşmektedir. Bu sonuca göre sıcaklık arttıkça kükürt içeriği azalmaktadır. Kükürt bileşikleri genellikle yüksek sıcaklıklarda uçucudur. Bu nedenle tavlama kükürt ortamında yapılmalıdır. Daha önce bahsedildiği gibi, kükürt içeriği olarak genellikle H_2S gibi son derece zehirli gazlar kullanılmaktadır. Çevresel etkileri göz önüne alındığında toksik kimyasallardan kaçınılması gerektiği açıktır. Dolayısıyla düşük sıcaklıklarda kristalleşen ve ekstra kükürt ortamı gerektirmeyen bileşikler bu çevre sorununu çözebilir. Öte yandan XRD sonuçlarına göre 250 ^oC' de hazırlanan numunelerin hala amorf yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Ancak EDX sonuçları 250 ^oC' deki hazırlanan örneklerin bile Sb_2S_3 bileşiğinin stokiyometrik oranına çok yakın olduğunu göstermektedir. EDX ölçümü, XRD ölçümü ile karıştırılmamalıdır, çünkü XRD metodu tamamen kristal yapı ile ilgiliyken, EDX ise sadece atomlar ve miktarları ile ilgilidir. Başka bir deyişle, yapının EDX ölçümünde kristal fazda olması gerekmez.

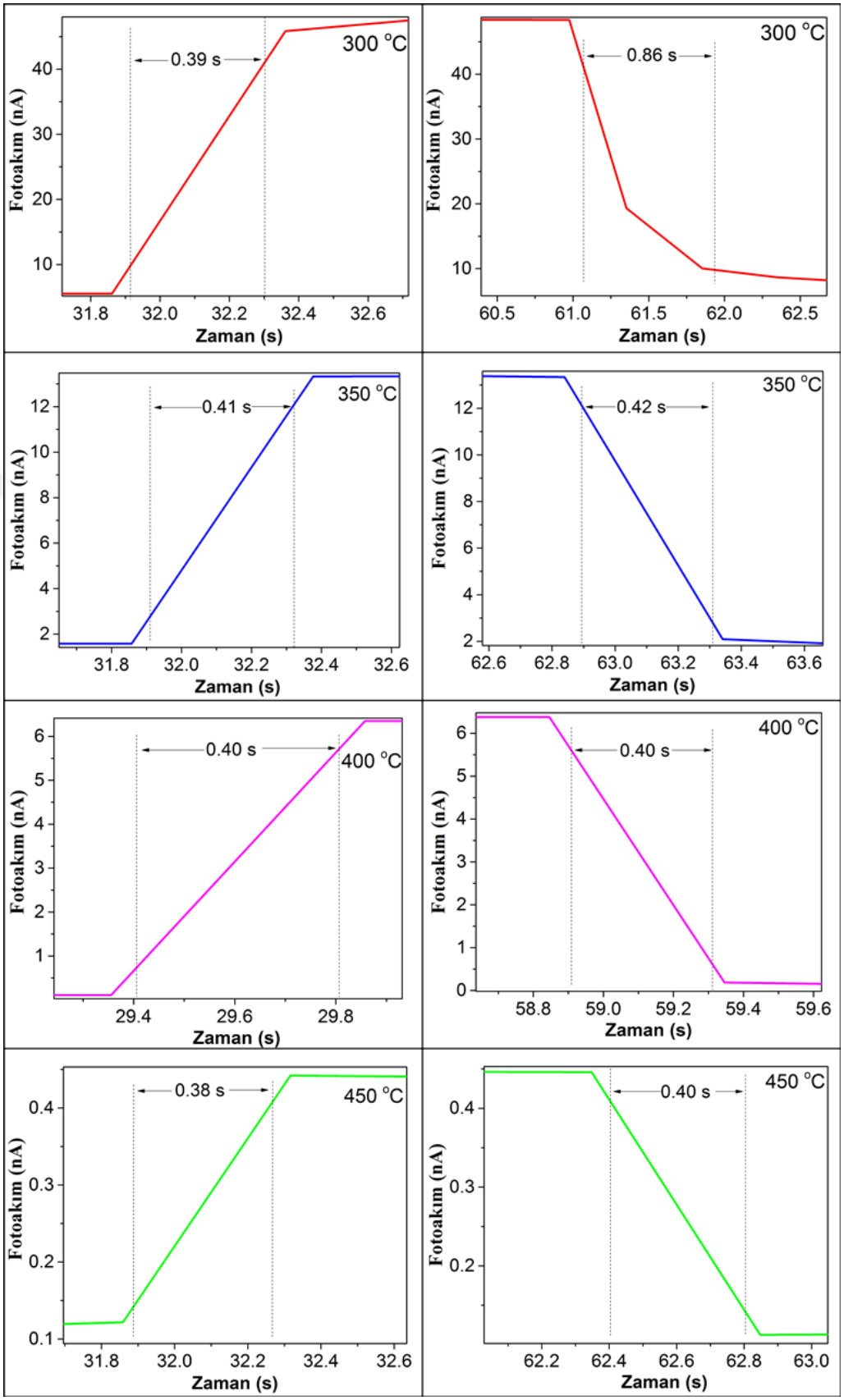
4.3.4. Sb_2S_3 filmlerin fotodedektör özellikleri

Numunelerin fotodedektör özelliklerini incelemek için metal-yarı iletken-metal tipi cihazlar hazırlanmıştır. Hazırlanan cihazın şematik gösterimi şekilde verilmiştir. Tüm numunelerin ölçümleri oda sıcaklığında ve 70 mW/cm^2 görünür (beyaz) ışık altında yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen Sb_2S_3 filmleri ile hazırlanan fotodedektörlerin akım-zaman grafikleri Şekil 4.36.' da verilmiştir.



Şekil 4.36. Farklı sıcaklıklarda kaplanmış Sb_2S_3 filmlerin fotoakım-zaman grafikleri

Şekildeki tüm grafiklerde görüldüğü gibi ışık açıldığında akım hızla artmaktadır. Bunun nedeni, fotonların Sb_2S_3 yarı iletkeninin değerlik bandındaki elektronları uyararak iletim bandına geçmelerine izin vermesidir. İletim bandındaki taşıyıcı konsantrasyonu arttıkça, akım sabit bir voltaj altında artar. Işık kapatıldığında ise, akım hızla eski durumuna döner. Özellikle 400 ºC' de hazırlanan filmlerde maksimum değere gitme ve minimum değere geçiş işlemi kusursuz bir şekilde gerçekleştirilmektedir. Ayrıca iki tekrarlama işlemine rağmen hemen hemen aynı grafiğin elde edilmiş olması bu cihazların tekrarlanabilirlik kabiliyetini ortaya koymaktadır. Genel olarak, foto detektörlerin yükselme ve azalma süreleri, hem yükselme hem de azalma süreçlerinde maksimum değerin % 90 ile % 10' u arasındaki süreler olarak belirlenir (Ye, 2021). Bu hesaplamalar Şekil 4.37.' de görsel olarak verilmiştir.



Şekil 4.37. Farklı sıcaklıklarda kaplanmış Sb_2S_3 filmlerin yükselme ve azalma süreleri

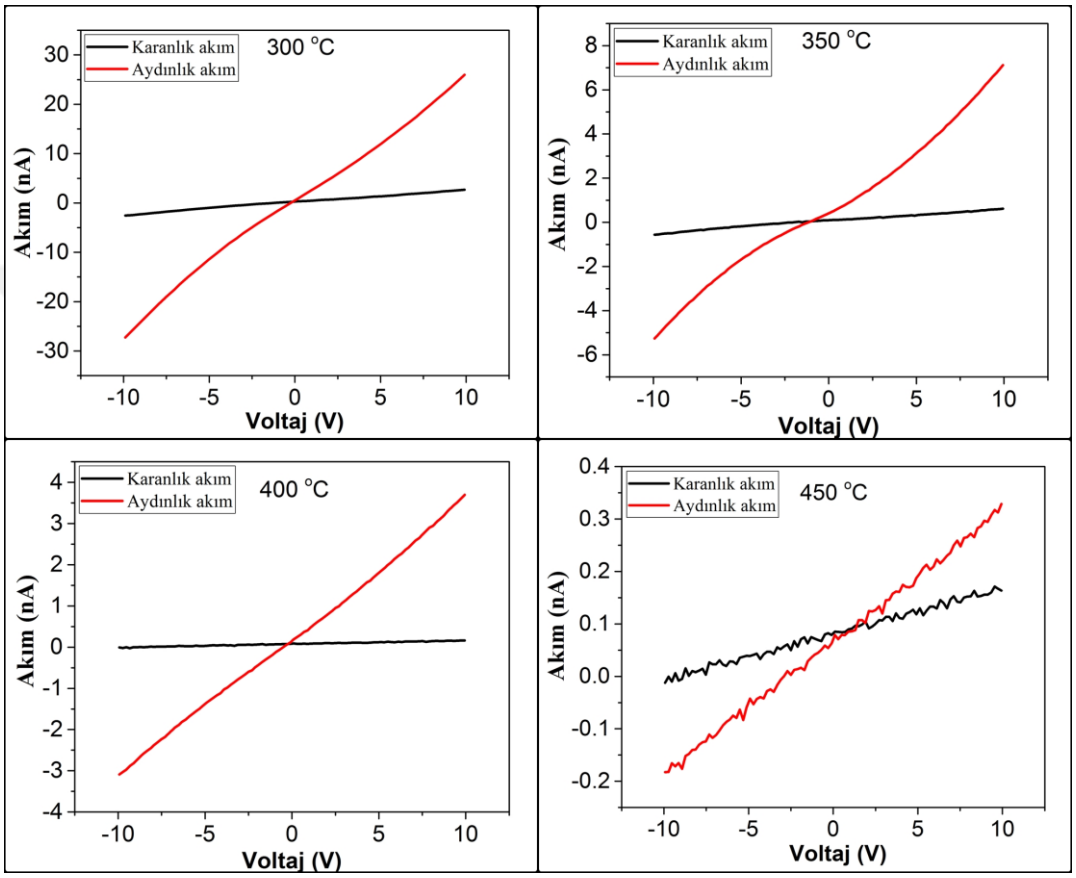
Tüm numuneler için çıkış süresi yaklaşık 0.40 s olarak belirlenmiştir. Öte yandan azalma süresi 300 derecede hazırlanan filmler dışında 0.40 s civarındadır. 300 derecede hazırlanan filmlerde bu değerin biraz daha yüksek çıkması bu örneklerde kristal yapının henüz tam olarak oluşmamış olmasından kaynaklanıyor olabilir. Bu, SEM görüntülerinden de görülebilir. Küçük kristal yapılar, akım iletimini ve elektron yakalamayı önemli ölçüde etkileyebilir. Fotoakım (I_f), aydınlık akımı (I_a) ve karanlık akım (I_k) arasındaki farka eşittir. Fotoduyarlılık (S), aydınlık akımının karanlık akıma bölünmesiyle bulunur. Ek olarak, fotoyanı (R) ve spesifik dedektiflik (D_s) denklem 2.30 ve 2.31' den belirlenirler. Sb_2S_3 foto detektörler ile ilgili numunelerin hesaplanan parametreleri ve literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılması Çizelge 4.10.' da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Sb_2S_3 fotodedektörlerin diğer çalışmalarla karşılaştırılması

Malzeme	Yüks. zamanı (s)	Azalma zamanı (s)	Foto hassasiyet	Fotoyanıt (μA/W)	Spesifik tespit (Jones)	Karanlık akım (nA)	Aydınlık akım (nA)	Referans
250- Sb_2S_3	---	---	---	---	----	----	----	Bu çalışma
300- Sb_2S_3	0.39	0.86	7.71	12.18	$6.47x10^7$	5.53	48.15	Bu çalışma
350- Sb_2S_3	0.41	0.42	7.44	3.36	$3.34x10^7$	1.58	13.33	Bu çalışma
400- Sb_2S_3	0.40	0.40	56.81	1.79	$6.75x10^7$	0.11	6.36	Bu çalışma
450- Sb_2S_3	0.38	0.40	2.66	0.09	$0.32x10^7$	0.12	0.44	Bu çalışma
Sb_2S_3	0.52	1.11	15	-----	------	7.4	113.5	Chao, 2014
Sb_2Se_3	0.18	0.20	17.9			0.78	14.76	Chen, 2015
$CuSbS_2$	0.46	2.5	2.86	2.99	-----	4.11	15.89	Vinayakumar 2018

Çizelge 4.10.' daki sonuçlara göre 300, 350, 400 ve 450 ºC' de hazırlanan Sb_2S_3 fotodedektörlerin fotohassasiyetleri (fotoduyarlılık) sırasıyla, 7.71, 7.44, 56.81 ve 2.66 olmaktadır. 400 ºC' de hazırlanan filmlerin fotohassasiyeti maksimum değere ulaşmaktadır. Bu sonuç literatürdeki benzer çalışmalardan daha yüksektir (Chao, 2014; Chen, 2015). Sıcaklık daha da yükseltildiğinde fotohassasiyet azalmaktadır. Bunun nedeni EDX sonuçlarına göre 450 ºC' de hazırlanan filmlerin yapısında sülfür eksikliğin ortaya çıkması olabilir (Çizelge 4.9.). Sülfür eksikliği stokiyometriyi bozduğu için elektriksel özellikleri de etkileyebilir. Diğer bir neden de SEM görüntülerine göre yüksek sıcaklıkta kristal yapıların parçalanması olabilir (Şekil 4.33.). Öte yandan, fotoyanıt değerlerine bakıldığında 300 ºC' de hazırlanan

fotodedektörlerde 12.18 µA/W olarak en yüksek değere ulaşılmaktadır. Bunun nedeni bu örneklerin aydınlık akımlarının diğerlerine göre yüksek olmasıdır. Numunelerin akım-voltaj ölçümleri de karanlık ve aydınlık ortamlarda yapılmıştır. Şekil 4.38.' de 300, 350, 400 ve 450 derece sıcaklıklarda hazırlanan numunelerin -10 V ile + 10 V gerilim aralığında alınan I-V grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.38. Farklı sıcaklıklarda kaplanmış Sb_2S_3 fotodedektörlerin I-V grafikleri

Yapılan ölçümlere göre gümüş metal ile Sb_2S_3 yarıiletkeni arasında omik kontak özelliği gözlenmektedir. Omik özellik, 400 ºC' de filmlerde daha net görünmektedir. Ayrıca örneklerin akımlarının ışık altında arttığı gözlemlenmiştir. Filmlerde 450 ºC' de iletkenlik lineer olmasına rağmen oldukça pürüzlü bir yapıya sahiptir. Bunun nedeni, SEM görüntülerinde görüldüğü gibi malzemenin yüksek sıcaklıkta parçalanması olabilir. Ayrıca sıcaklık arttıkça filmlerin elektriksel direnci de artmaktadır. Çizelge 4.10.' a bakıldığında sıcaklık arttıkça aydınlık akımının ve karanlık akımın azaldığı görülmektedir. Karanlık ve aydınlık akımlarındaki azalma, örneklerin elektriksel dirençlerinin artmasıyla açıklanabilir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında ultraviyole bölgesinde foto hassasiyet gösteren titanyum ve kalay katkılı ZnO ince filmler başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. ZnO filmlerin yapısal, optik, elektrik, yüzey morfolojisi gibi özellikleri incelenmiştir. Ayrıca görünür bölgede fotohassasiyet gösteren Sb_2S_3 filmler de hazırlanmıştır. Tüm örnekler vakum ortamı gerektirmeyen kimyasal çözelti yöntemiyle hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

5.1.1. Katkısız ve titanyum katkılı ZnO filmlerin sonuçları

❖ Katkısız ve titanyum katkılı ZnO ince filmler başarılı bir şekilde üretilmiştir.

❖ XRD ve SEM sonuçlarına göre titanyum katkılandırılması ile ZnO filmlerin kristalit boyutları küçülmektedir. Kristalit büyüklükleri katkısız ZnO için 18 nm iken % 5 Ti katkılı örnekler için 7 nm' ye kadar düşmektedir. Kristalit boyutlarındaki azalmanın sebebi ise kristal yapı içerisine giren farklı iyonik yarı çaplı titanyum ve kalay atomlarıdır. Çinko dan farklı iyonik çapa sahip elementler örgüde düzensizliğe neden olmakta ve bu durum yansıyan X-ışınlarının girişimi sonucu elde edilen XRD piklerinin genliğini azaltmaktadır.

❖ UV spektrometresi sonuçlarına göre titanyum katılması ile ZnO ince filmlerin optik geçirgenliği artmaktadır. Tauc metodu ile yapılan hesaplamalara göre örneklerin yasak bant aralığı ~ 3.27 eV olarak belirlenmiştir. Bu yasak bant aralığı literatürdeki ZnO ince filmlerle uyumludur. Yasak bant aralığında titanyum katılması ile önemli bir değişim olmamıştır. Oysa literatürde, titanyum ve farklı element katkılandırılmalar sonucu ZnO ince filmlerin yasak bant aralıklarında genişleme gözlenmiştir. Bu genişlemenin nedeni olarak ta taşıyıcı konsantrasonunun artması ile yasak bant aralığındaki genişlemenin olduğunu ifade eden Burstein-Moss etkisi gösterilmiştir.

❖ Taşıyıcı konsantrasyonu katkısız ZnO filmler için 7.96 x 10^{16} cm^{-3} iken % 5 Ti katkılı filmler için 2.84 x 10^{14} cm^{-3}' e kadar azalmaktadır. Ayrıca elektriksel özdirenç de katkısız ZnO için 3.78 x 10^{2} Ωcm iken % 5 Ti katkılı ZnO filmler için 3.39 x 10^{3} Ωcm' e kadar artmaktadır. Genel olarak filmdeki titanyum miktarı arttıkça elektriksel özdirenç artmaktadır. Bununla birlikte filmdeki titanyum miktarı arttıkça taşıyıcı konsantrasyonu da azalmaktadır. Bu sonuçlar literatürle uyumlu değildir.

❖ Fotolüninesans sonuçlarına göre ZnO filmlerde 490 nm ve 575 nm dalga boylarında emisyon pikleri gözlenmiştir. Bu sonuç literatürle uyumludur. Bu dalga boylarında ortaya çıkan emisyon piklerinin ZnO' nun yapısındaki çinko ve oksijen eksikliğinden kaynaklanan kusurlardan oluştuğu bilinmektedir. ZnO' ya titanyum katıldığında bu emisyon piklerinde önemli oranda azalma gözlenmiştir. Bu sonuca göre titanyum, ZnO' nun yapısında kusurları azaltarak bir pasivasyon etkisi yaratmaktadır.

❖ ZnO foto detektörün karanlık akımı 638 nA iken, 365nm dalga boylu ve 2 mW/cm^2 şiddetli UV ışığı altında foto akımı 27.2 μA' e çıkmaktadır. Foto akım / karanlık akım değeri foto hassasiyet olarak tanımlandığı için katkısız ZnO fotodedektörler için bu değer 43' dür. Yani katkısız ZnO fotodedektörlerin UV ışığı altında akımları yaklaşık olarak 43 kat artmıştır. ZnO filmlere titanyum katkılandırıldığında karanlık ortamda elektriksel akım önemli oranda azalmaktadır. Bunun nedeni Hall ölçümlerine göre titanyum katkılandırılması ile özdirencin artması ve taşıyıcı konsantrasyonunun azalmasıdır. UV ışığı altında titanyum katkılı örneklerin akımları önemli oranda artmaktadır. % 3 Ti katkılı ZnO filmlerde karanlık akım 6.57 nA iken foto akım 134 μA değerine ulaşmaktadır. Bu örneklerin foto hassasiyetleri ise yaklaşık olarak 3333 değerindedir. Yani ZnO filmler, % 3 Ti ile katkılandırıldığında katkısız örneklere göre foto hassasiyet yaklaşık olarak 775 kat artmıştır.

❖ Katkısız ZnO foto detektörler için foto yanıt 0.059 A/W değerinde iken % 3 Ti katkılı ZnO foto detektörler için bu değer 0.476 A/W' a ulaşmaktadır.

❖ Katkısız ZnO için spesifik tespit değeri 6.26 x 10^{10} Jones iken % 3 Ti katkılı ZnO için bu değer 4.97 x 10^{12} Jones' e çıkmaktadır. Yani titanyumun katılması ile spesifik tespit değeri yaklaşık olarak 100 kat artmıştır.

❖ İlk duruma dönme süresi (decay time) %3 titanyum katkılı filmlerde 5 kat azalarak 31.5 saniyeden 6.7 saniyeye düşmüştür.

❖ Bununla birlikte çözeltideki titanyum miktarı arttırıldıkça foto hassasiyet, foto yanıt ve spesifik tespit değerleri tekrar azalmaya başlamıştır. Ayrıca yüksek titanyum katkılandırılmalarında yükselme zamanı da artmaktadır. Örneğin %5 Ti katkılı örneklerde yükselme zamanı 100 s' ye kadar çıkmaktadır. Oysa bu değer katkısız ZnO için 15.35 s' dir. Çözeltideki titanyumun artırılması ile foto detektör parametrelerinin azalmasının sebebi, fazla titanyumun kristal yapıyı daha da bozması olarak düşünülmektedir. XRD sonuçları çözeltideki titanyumun artırılması ile XRD piklerinin önemli oranda azaldığını ve buna bağlı olarak örgünün düzenin bozulduğunu göstermektedir.

5.1.2. Kalay ve titanyum katkılı ZnO filmlerin sonuçları

❖ Kalay ve titanyum katkılı ZnO ince filmlerde başarılı bir şekilde üretilmiştir. XRD ve SEM sonuçlarına göre kalay ve titanyum katkılandırılması ile ZnO filmlerin kirstalit boyutları da küçülmektedir. Bu sonuç titanyum katlı örneklerle uyumludur.

❖ UV spektrometresi sonuçlarına göre kalay ve titanyum katılması ile ZnO ince filmlerin optik geçirgenliği artmaktadır. Yasak bant aralığı katkısız ZnO filmler için ~ 3.27 eV olarak belirlenmiştir. Diğer katkılı ZnO filmler için bu değer ~ 3.25 eV' dir. Yasak bant aralığında titanyum ve kalay katılması ile yüksek bir değişim olmamıştır.

❖ Kalay ve titanyum katkılı ZnO filmlerin *c* örgü parametresi, dislokasyon yoğunluğu (δ) ve mikro-gerilme (ε) değerleri de hesaplanmıştır. Hesaplamalara göre katkılı ve katkısız *c* parametresinde sıfırdan sonra ikinci rakamda değişmeler gözlenmiştir. Örneğin katkısız ZnO için c = 5.145 Å iken, % 1 Sn katkılı ZnO için

c = 5.166 Å ve % 1 Ti katkılı ZnO için c = 5.171 Å olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi % 1 Ti katkılı örneklerin c örgü parametresi katkısız ZnO ile kıyaslandığında daha fazla değişim göstermektedir. Bunun nedeni titanyum elementinin iyonik yarı çapının çinkoya göre daha küçük olmasıdır. Dislokasyon yoğunluğu (δ) ve mikro-gerilme (ε) değerleri de katkısız ZnO' ya göre artış göstermiştir. Bu da kristal yapının bozulduğunun bir göstergesidir.

❖ SEM görüntüleri, kalay ve titanyum katkılı filmlerde tanecik boyutlarının azaldığını göstermektedir. Bu sonuç titanyum katkılı örneklerle uyumludur. EDX sonuçları ise yapıda kalay ve titanyumun varlığını doğrulamaktadır.

❖ Numunelere kalay ilavesi ile kırılma indisinin dalga boyu ile değişimi tamamen değişmektedir. Örneğin, 600 nm dalga boyu civarında %1 Sn katkılı numuneler için kırılma indisi yaklaşık 1.4 iken, katkısız numuneler için bu değer 2' ye çıkmaktadır. Buradan, belirli bir dalga boyunda farklı kırılma indislerine sahip filmlerin, ZnO katkılama kullanılarak kolayca hazırlanabileceği ve optik uygulamalarda kullanılabileceği sonucuna varılabilir. Bu durum filmlerin dielektrik sabiti, optik iletkenlik, yansıma, soğurma ve geçirgenlik spektrumları içinde geçerlidir. Kısacası titanyum ve kalay elementleri birlikte veya ayrı ayrı katılarak ZnO ince filmleri optik özellikleri kolayca değiştirilebilir ve optoelektronik uygulamalarda istenilen özellikte ayarlanabilir ve uygulanabilir.

❖ Katkısız ZnO foto detektörün maksimum fotoakımı 27 µA iken, %1 Sn katkılı numunelerde bu değer 10 µA'ya düşmektedir. Ortak katkılı filmlere bakıldığında ise, en düşük fotoakım %1 Sn ve %0.5 Ti ortak katkılı ZnO filmler için elde edilmiştir. Bu filmler için fotoakım 2 µA' ya düşmektedir. Ancak numunelerdeki titanyum miktarı arttıkça fotoakım tekrar artmaktadır. % 1 Ti katkılı ZnO filmlerin foto hassasiyeti 1505 iken % 0.5 Sn ve % 1 Ti ortak katkılı numunelerde 1557' ye çıkmaktadır. Dolayısıyla bu şekilde sadece titanyum katkılı numunelerle karşılaştırıldığında kalay ve titanyum birlikte belli molar oranda katıldığında foto duyarlılıkta %10' luk bir artış elde edilmiştir. Ayrıca, %1 Sn ve %1 Ti katkılı numuneler için azalma süresi 31.2 s'den 5.4 s' ye düşmektedir. Bu da zaman sabitinin azalmasında önemli bir sonuçtur.

5.1.3. Sb_2S_3 filmlerin sonuçları

❖ Bu tez çalışmasında Sb_2S_3 filmler de ZnO filmler gibi çözelti yöntemiyle hazırlanmıştır. Sb_2S_3 filmlere sadece kaplama sırasında ısıl işlem uygulanmıştır. Dolayısıyla herhangi bir tavlama işlemi uygulanmamıştır. Sırasıyla 250 ^oC, 300 ^oC, 350 ^oC, 400 ^oC ve 450 ^oC kaplama (kurutma) sıcaklıklarında örnekler hazırlanmıştır. Her bir kaplama süresi yaklaşık 4 dk sürmektedir. Her örnek 10 kez kaplanmıştır. XRD sonuçlarına göre 250 ^oC' de hazırlanan Sb_2S_3 filmleri henüz amorf yapıdadır. Yani kristalleşmemiştir. Sıcaklık 300 ^oC' ye çıkarıldığında XRD pikleri ortaya çıkmaktadır. Sıcaklık arttıkça pik şiddetleri artmaktadır. XRD sonuçlarına göre Sb_2S_3 filmler ortorombik yapıda kristalleşmektedirler. Bu sonuç literatürle uyumludur. Ayrıca herhangi bir yabancı kristal faz gözlenmemiştir.

❖ SEM sonuçlarına göre 250 ^oC' de hazırlanan filmler birbirinden bağımsız dairesel şekildedirler. Sıcaklık arttıkça bu dairesel kaplamalar birleşerek daha büyük adacıklara dönüşmektedir. Bu adacıklarda yaklaşık olarak 15 µm genişliğinde ve 40 µm uzunluğunda kristalik yapılara dönüşmektedir. Sıcaklık 400 ^oC ve üstü olduğunda bu kristalik yapılar parçalanmaya başlamıştır. EDX sonuçlarına göre göre 250 ^oC ile 400 ^oC arasında kaplanmış filmlerin S/Sb oranları 1.54 civarındadır. İdeal bir Sb_2S_3 ikili bileşik için bu oran tam olarak 1.5' tir. Bu sonuca göre 400 ^oC kadar kaplanan filmlerin S/Sb oranı ideal bir Sb_2S_3 bileşiğine çok yakındır. Ancak kaplama sıcaklığı 450 ^oC' ye yükseltildiğinde S/Sb oranı 1,35' e düşmektedir. Bu sonuca göre sıcaklık arttıkça Sb_2S_3 bileşiğindeki kükürt içeriği azalmaktadır. Bu sonuç literatürle uyumludur. Kükürt bileşikleri genellikle yüksek sıcaklıklarda uçucudur. Bu nedenle tavlama kükürt ortamında yapılmalıdır. Daha önce bahsedildiği gibi, kükürt içeriği olarak genellikle H_2S gibi son derece zehirli gazlar kullanılmaktadır. Çevresel etkileri ve insan sağlığı göz önüne alındığında toksik kimyasallardan kaçınılması gerektiği açıktır. Dolayısıyla düşük sıcaklıklarda kristalleşen ve ekstra kükürt ortamı gerektirmeyen bileşikler bu çevre sorununu çözebilir. Bu bağlamda, Sb_2S_3 bileşiğinin düşük sıcaklıklarda hazırlanabilir olması, optoelektronik uygulamalar için önemli avantajlara sahip bir bileşik olmasını sağlayacağı açıktır.

❖ Sb_2S_3 filmleri kullanılarak metal-yarıiletken-metal tipi foto detektörler hazırlanmıştır. Burada metal kontak olarak gümüş pasta kullanılmıştır. Tüm numunelerin ölçümleri oda sıcaklığında ve 70 mW/cm^2 görünür ışık altında yapılmıştır. Karanlık ve aydınlık ortamda -10 V ve + 10 V gerilim altında alınan I-V ölçümlerine göre örnekler omik özellik göstermektedirler. Aydınlık altında örneklerin akımı artmaktadır. 300 ^oC, 350 ^oC, 400 ^oC ve 450 ^oC sıcaklıklarda hazırlanan foto detektörlerin foto hassasiyetleri sırasıyla 7.71, 7.44, 56.81 ve 2.66 olarak hesaplanmıştır. En yüksek foto hassasiyet 400 ^oC' de hazırlanan filmlerde 56.81 olarak gözlenmiştir. Hazırlanan tüm Sb_2S_3 numuneler için çıkış süresi (rise time) yaklaşık 0.40 s olarak belirlenmiştir. Öte yandan azalma süresi (decay time) 300 derecede hazırlanan filmler dışında 0.40 s civarındadır. 300 derecede hazırlanan filmlerde bu değerin biraz daha yüksek çıkması bu örneklerde kristal yapının henüz tam olarak oluşmamış olmasından kaynaklanıyor olabilir.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında katkılı ve katkısız ZnO filmler ve Sb_2S_3 filmler başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Titanyum katkılandırılması ile ZnO filmlerin foto hassasiyetleri katkısız örneklere göre yaklaşık olarak 775 kat artmıştır. Bu son derece önemli bir sonuçtur. Bu sonuca göre yarıiletken malzemelerin katkılandırılma ile birçok fiziksel özelliğinin değiştirilebileceği doğrulanmıştır. Öte yandan titanyum ve kalay elementinin birlikte katılması ile de foto hassasiyette %10' luk bir artış daha gözlenmiştir. Dolayısıyla tek element yerine birden çok elementin birlikte farklı oranlarda katkılandırıldığı metal oksit yarıileteknlerin araştırılması önerilebilir. Bu şekilde optoelektronik uygulamalar için istenilen parametrelerde cihazlar hazırlanabilir. Bu tez çalışmasında ayrıca Sb_2S_3 filmlerin herhangi bir tavlama veya sinterleme gibi ısıl işlemi yapılmadan sadece kaplama sırasındaki düşük sıcaklıklarda üretilebilirliği gösterilmiştir. Bu sonuçta özellikle güneş hücreleri ve geniş bir bölgeyi kapsayan görünür bölge fotodedektörleri için oldukça önemlidir. Sb_2S_3 filmlerin geliştirilmesi tez de bahsedilen sülfürüzasyon probleminin çözümü olabilir. Dolayısıyla bu malzeme ile ilgili çalışmaların sürdürülmesi önerilir.

KAYNAKLAR

ACOSTA, D., LÓPEZ-SUÁREZ, A., MAGAÑA, C., and HERNÁNDEZ, F., 2018. Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films produced by chemical spray using ethanol in different amounts of the sprayed solution. Thin Solid Films, 653, 309-316.

AGARWAL, L., and TRIPATHI, S., 2020. High responsivity ZnO based p–n homojunction UV-photodetector with series Schottky barrier. Semicond. Sci. Technol. 35, 065001.

AHMED, N. M., SAULI, Z., HASHIM, U., and AL-DOURI, Y., 2009. Investigation of the absorption coefficient refractive index energy band gap and film thickness for Al 0.11 Ga 0.89 N Al 0.03 Ga 0.97 N and GaN by optical transmission method, Int. J. Nanoelectron. Mater., 2 (2): 189-195.

ALAM, M. S., MANZOOR, U., MUJAHID, M., and BHATTI, A. S., 2016. Highly Responsive UV Light Sensors Using Mg-Doped ZnO Nanoparticles, Journal of Sensors, 2016 : 8296936.

ALSAAD, A. M., AL-BATAINEH, Q. M., AHMAD, A. A., ALBATAINEH, Z., and TELFAH, A., Optical band gap and refractive index dispersion parameters of boron-doped ZnO thin films: A novel derived mathematical model from the experimental transmission spectra, Optik, 211 (2020) 164641.

ASIB, N. A. M., HUSAIRI, F. S., ESWAR, K. A., AFAAH, A. N., MAMAT, M. H., RUSOP, M., and KHUSAIMI, Z., 2020. Developing high-sensitivity UV sensors based on ZnO nanorods grown on TiO_2 seed layer films using solution immersion method. Sensors and Actuators A: Physical, 302, 111827.

CASIMIRO, M. H., FERREIRA, L. M., LEAL, J. P., PEREIRA, C. C. L., and MONTEIRO, B., 2019. Ionizing Radiation for Preparation and Functionalization of Membranes and Their Biomedical and Environmental Applications. Membranes, 9, 163.

CHAO, J., XING, S., ZHANG, J., QIN, C., DUAN, D., WU, X., and SHEN, Q., 2014. Synthesis of Sb_2S_3 nanowall arrays for high performance visible light photodetectors, Materials Research Bulletin, 57 : 300-305. characteristics of Ag-doped ZnO micro-nano fiber, Sensors and Actuators A, 307 : 111989.

CHEN, G., WANG, W., WANG, C., DING, T., and YANG, Q., 2015. Controlled Synthesis of Ultrathin Sb_2Se_3 Nanowires and Application for Flexible Photodetectors, Adv. Sci., 2 : 1500109.

CHEN, S., YANG, J. H., GONG, X. G., WALSH, A., and WEI, S. H., 2010. Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu_2ZnSnS_4, Physical Review B, 81: 245204.

CHOI, H., KWON, S. H., KANG, H., KIM, J. H., and CHOI, W., 2020. Zinc-oxide-deposited Carbon Nanowalls for Acetone Sensing. Thin Solid Films, 700, 137887.

CHONGSRI, K., and PECHARAPA, W., 2014. UV Photodetector based on Al-doped ZnO Nanocrystalline Sol-gel Derived Thin Films, Energy Procedia, 56 : 554–559.

DUAN, Y., ZHANG, S., CONG, M., and JIANG, D., 2020. Performance modulation of a MgZnO/ZnO heterojunction flexible UV photodetector by the piezophototronic effect. J. Mater. Chem. C, 8, 12917-12926.

ELILARASSI, R., and CHANDRASEKARAN, G., 2009. Preparation and optical characterization of ZnO thin film for optoelectronic applications, in : International Conference on Emerging Trends in Electronic and Photonic Devices & Systems, 2009 : 497–499.

ELKAMEL, I. B., HAMDAOUIAB, N., MEZNI, A., AJJELA, R., and BEJI, L., 2018. High responsivity and 1/f noise of an ultraviolet photodetector based on Ni doped ZnO nanoparticles. RSC Adv., 8, 32333-32343.

FERREIRA, A., SILVA, J. P., RODRIGUES, R., MARTIN, N., LANCEROS-MÉNDEZ, S., and VAZ, F., 2019. High performance piezoresistive response of nanostructured ZnO/Ag thin films for pressure sensing applications. Thin Solid Films, 691, 137587.

FU, X. S., YAO, J. T., LU, Y., and ZHENG, Y. G., 2006. Study on high signal-to-noise (SNR) silicon p-n junction photodetector, Optica Applicata, XXXVI : 2-3.

GADAKH, S. R., and BHOSALE, C. H., 2003. Effect of concentration of complexing agent (tartaric acid) on the properties of spray deposited Sb_2S_3 thin films. Materials Chemistry and Physics, 78: (2) 367-371.

GALDÁMEZ-MARTINEZ, A., SANTANA, G., GÜELL, F., MARTÍNEZ-ALANIS, P. R., and DUTT, A., 2020. Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review. Nanomaterials (Basel), 10 : 857.

GHANBARI, F., ESKANDARI, M., NAZARI, P., GHARIBZADEH, S., and KOHNEHPOUSHI, S., and NEJAND, B. A., 2016. Potential continuous removal of toluene by ZnO nanorods grown on permeable alumina tube filters, RSC Adv. 6 : 52360-52371.

GOKTAŞ, A., ASLAN, F., and MUTLU, I. H., 2014. Effect of preparation technique on the selected characteristics of $Zn_{1-x}Co_xO$ nanocrystalline thin films deposited by sol–gel and magnetron sputtering, Journal of Alloys and Compounds, 615 : 765-778.

GOKTAS, A., ASLAN, F., TUMBUL, A., and GUNDUZ, S. H., 2017. Tuning of structural, optical and dielectric constants by various transition metal doping in ZnO:TM (TM=Mn, Co, Fe) nanostructured thin films: A comparative study, Ceramics International, 43 : 704-713.

GOKTAS, A., ASLAN, F., YEŞILATA, B., and BOZ, I., 2018. Physical properties of solution processable n-type Fe and Al co-doped ZnO nanostructured thin films: Role of Al doping levels and annealing, Materials Science in Semiconductor Processing, 75 : 221-233.

GOZEH, B. A., KARABULUT, A., YILDIZ, A., and YAKUPHANOGLU, F., 2018. Solar light responsive ZnO nanoparticles adjusted using Cd and La Co-dopant photodetector, Journal of Alloys and Compounds, 732, 16-24.

GÜNTNER, A. T., PINEAU, N. J., CHIE, D., KRUMEICH, F., and PRATSINIS, S. E., 2016. Selective sensing of isoprene by Ti-doped ZnO for breath diagnostics. J. Mater. Chem. B, 4, 5358-5366.

GUO, H., HOU, W., LIANG, B., and ZHANG, H., 2017. Fabrication and Photocatalytic Performance of Sb_2S_3 Film/ITO Combination, Catalysis Letters volüme, 147 : 2592 - 2599.

INAMDAR, S. I., and RAJPURE, K.Y., 2014. High-performance metal–semiconductor–metal UV photodetector based on spray deposited ZnO thin films. Journal of Alloys and Compounds, 595, 55-59.

INBARAJ, P. F. H., and PRINCE, J. J., 2018. Optical and structural properties of Mg doped ZnO thin films by chemical bath deposition method. J Mater Sci: Mater Electron, 29 : 935–943.

JANOŠEVIĆ, V., MITRIĆ, and M., SAVIĆ, 2016. Structural, Optical, and Electrical Properties of Applied Amorphized and Polycrystalline Sb_2S_3 Thin Films. Metall. Mater. Trans. A, 47 : 1460–1468.

KASAP, S. O., 2001. Optoelectronics and Photonics: Principles and Practices, Prentice-Hall, New Jersey, 340s.

KHANZODE, P. M., HALGE, D. I., NARWADE, V. N., DADGE, J. W., and BOGLE, K. A., 2021. Highly photoresponsive visible light photodetector using nano PbS thin film on paper, Optik, 226 : 165933,

KIRZ, J., ATTWOOD, D.T., and HENKE, B.L., 1986. Center for X-ray Optics, X-ray Data Booklet, Lawrence Berkeley National Laboratory

KONDROTAS, R., CHEN, C., and TANG, J., 2018. Sb_2S_3 Solar Cells, Joule, 2 : 857–878.

KRISHNAN, B., ARATO, A., CARDENAS, E., DAS ROY, T. K., and CASTILLO, G. A., 2008. On the structure, morphology, and optical properties of chemical bath deposited Sb_2S_3 thin films, Applied Surface Science, 254 : 3200-3206.

KULKARNI, A., N., AROTE, S. A., PATHAN, H. M., and PATIL, R. S., 2015. Room temperature synthesis of crystalline Sb_2S_3 for SnO_2 photoanode-based solar cell application, Bull. Mater. Sci., 38 : 493–498.

KUMAR, A. G., LI, X., DU, Y., GENG, Y., and HONG, X., 2020. UV-photodetector based on heterostructured ZnO/(Ga,Ag)-co-doped ZnO nanorods by cost-effective two-step process, Applied Surface Science, 509, 144770.

KUMAR, C. R., UMAR, A., KUMAR, G., NALWA, H. S., and KUMAR, A., and AKHTAR, M. S., 2017. Zinc oxide nanostructure-based dye-sensitized solar, Journal of Materials Science, 52 : 4743 - 4795.

KUMAR, P., SINGH, R., and PANDEY, P. C., 2018. Enhanced ultraviolet photo-response in Dy doped ZnO thin film, J. Appl. Phys., 123: 054502.

KUMAR, V., SINGH, N., MEHRA, R. M., KAPOOR, A., PUROHIT, L. P., and SWART, H. C., 2013. Role of film thickness on the properties of ZnO thin films grown by sol-gel method, Thin Solid Films, 539 : 161–165.

KURAJICA, S., 2019. A Brief Review on the Use of Chelation Agents in Sol-gel Synthesis with Emphasis on β-Diketones and β-Ketoesters Chem. Biochem. Eng. Q., 33 : 295–301.

LEUNG, Y. H., HE, Z. B., LUO, L. B., TSANG, A. C. H., WONG, N. B., ZHANG, W. J., and LEE, S. T., 2010. ZnO nanowires array *p*-*n*p-n homojunction and its application as a visible-blind ultraviolet photodetector. Appl. Phys. Lett. 96, 053102.

LOZADA, E.V., GONZ´ALEZ, G. M. C., and TORCHYNSKA, T., 2015. Photoluminescence Emission and Structure Diversity in ZnO:Ag Nanorods, J. Phys. Conf. Series, 582: 012031.

MAHALINGAM, T., DHANASEKARAN, V., and SUNDARAM, K., 2012. Characterization of electroplated ZnTe coatings. Ionics, 18 : 299–306.

MAHJABIN, S., HAQUE, M. D. M., KHAN, S., SELVANATHAN, V., JAMAL, M. S., BASHAR, M. S., ALKHAMMASH, H. I., HOSSAIN, M. I., SHAHIDUZZAMAN, M. D., AMIN, N., SOPIAN, K., and AKHTARUZZAMAN, M. D., 2021. Effects of oxygen concentration variation

on the structural and optical properties of reactive sputtered WO_x thin film, Solar Energy, 222: 202-211.

MALEK, M. F., ZAKARIA, N., SAHDAN, M. Z., MAMAT, M. H., KHUSAIMI, Z., and RUSOP, M., 2010. Electrical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel technique, 2010 International Conference on Electronic Devices, Systems and Applications, 384-387.

MAMAT, M. H., MALEK, M.F., HAFIZAH, N. N., KHUSAIMI, Z., MUSA, M. Z., and RUSOP, M., 2014. Fabrication of an ultraviolet photoconductive sensor using novel nanostructured, nanohole-enhanced, aligned aluminium-doped zinc oxide nanorod arrays at low immersion times. Sensors and Actuators B: Chemical, 195, 609-622.

MANE, R. S., and LOKHANDE, C.D., 2003. Thickness-dependent properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films, Materials Chemistry and Physics, 82: 347-354.

MANOHARAN, C., PAVITHRA, G., BOUOUDINA, M., DHANAPANDIAN, S., and DHAMODHARAN, P., 2016. Characterization and study of antibacterial activity of spray pyrolysed ZnO:Al thin films. Appl. Nanosci., 6 : 815–825.

MARQUINA, R.G. S., SANCHEZ, T. G., MATHEWS, N. R., and MATHEW, X., 2017. Vacuum coated Sb_2S_3 thin films: Thermal treatment and the evolution of its physical properties. Materials Research Bulletin, 90, 285-294.

NADERI, M., SHOUSHTARI, M. Z., AHMADI, M., and KAZEMINEZHAD, I., 2017. Effect of Ti-doping on optical and structural properties of ZnO films grown by spin coating method Inorganic and Nano-metal Chemistry, 47 : 1668–1674.

NAIR, S., WIRTH, S., FRIEDEMANN, S., STEGLICH, F., SI, Q., AND SCHOFIELD, A. J., 2012. Hall efect in heavy-fermion metals. Advances in Physics, 61, 2-83.

NASR, T. B., MAGHRAOUI-MEHERZI, H., ABDALLAH, H. B., and BENNACEUR, R., 2011. Electronic structure and optical properties of Sb_2S_3 crystal, Physica B: Condensed Matter, 406 : 287-292.

NEWBURY, D. E., 2009. Mistakes encountered during automatic peak identification of minor and trace constituents in electron-excited energy dispersive X-ray microanalysis. Scanning, 3 : 91-101.

of the absorption coefficient, refractive index, energy band gap, and film thickness for Al0.11Ga0.89N, Al0.03Ga0.97N, and GaN by optical transmission method Int. J. Nanoelectronics and Materials, 2 : 189-195.

ÖZDOĞAN, M., YİĞEN, S., ÇELEBİ, C., and UTLU, G., 2019.The comparison of transient photocurrent spectroscopy measurements of Pulsed Electron Deposited ZnO thin film for air and vacuum ambient Conditions. Thin Solid Films, 680 : 48–54.

PAL, M., PAL, U., GRACI, J. M., JIMÉNEZ, A. Y., and RODRÍGUEZ, F., 2012. Effects of crystallization and dopant concentration on the emission behavior of TiO_2:Eu nanophosphors. Nanoscale Research Letters, 7 : 1-12.

PRATIYUSH, A. S., KRISHNAMOORTHY, S., MURALIDHARAN, R., RAJAN, S., and NATH, D. N., 2019. Advances in Ga_2O_3 solar-blind UV photodetectors, Gallium Oxide: Technology. Devices and Applications, 465-479.

PRIYA, R., SAHAY, P., SAXENA, N., RAJPUT, P., CHAWLA, V., SHARMA, R., SINHA, O. P., and KRISHNA, R., 2021. Systematic study of Ni, Cu co-doped

ZnO nanoparticles for UV photodetector application. J Mater Sci: Mater Electron 32, 2011–2025.

QAID, S. M. H., GHAITHAN, H. M., AL-ASBAHI, B. A., and ALDWAYYAN, A. S., 2020. Single-Source Thermal Evaporation Growth and the Tuning Surface Passivation Layer Thickness Effect in Enhanced Amplified Spontaneous Emission Properties of CsPb(Br0.5Cl0.5)3 Perovskite Films. Polymers, 12 : 2953.

RAJA, M., MUTHUKUMARASAMY, N., and VELAUTHAPILLAI, D., 2014. Quantum dot sensitized aluminium doped and copper doped ZnO nanostructure based solar cells. J Mater Sci: Mater. Electron, 25 : 5035 - 5040.

RANA, V. S., RAJPUT, J. K., PATHAK, T. K., and PUROHIT, L. P., 2019. Cu sputtered Cu/ZnO Schottky diodes on fluorine doped tin oxide substrate for optoelectronic applications, Thin Solid Films, 679 : 79–85.

RANA, V. S., RAJPUT, J. K., PATHAK, T. K., and PUROHIT, L. P., 2020. Influence of N_2 flow rate on UV photodetection properties of sputtered p-ZnO/n–Si heterojuctions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 586, 124103.

SAFA, S., MOKHTARI, S., KHAYATIAN, A., and AZIMIRAD, R., 2018. Improving ultraviolet photodetection of ZnO nanorods by Cr doped ZnO encapsulation process. Optics Communications, 413, 131-135.

SARAVANAKUMAR, B., MOHAN, THIYAGARAJAN, K., and KIM, S. J., 2013. Investigation of UV photoresponse property of Al, N co-doped ZnO film, Journal of Alloys and Compounds, 580, 538-543.

SHAN, F. K., SHIN, B. C., JANG, S.W., and YU, Y. S., 2004. Substrate effects of ZnO thin films prepared by PLD technique, J. Eur. Ceram. Soc. 24: 1015–1018.

SHARMA, S., PERIASAMY, C., and CHAKRABARTI, P., 2015. Thickness Dependent Study of RF Sputtered ZnO Thin Films for Optoelectronic Device Applications. Electron. Mater. Lett., 11: 1093-1101.

SHEN, T., WANG, J., XIA, Z., DAI, X., LI, B., and FENG, Y., 2020. Ultraviolet sensing characteristics of Ag-doped ZnO micro-nano fiber, Sensors and Actuators A: Physical, 307 : 111989.

SHEWALE, P. S., LEE, N. K., LEE, S. H., KANG, K. Y., and YU, Y. S., 2015. Ti doped ZnO thin film based UV photodetector: Fabrication and Characterization, J. Alloy Comp. 624: 251–257.

SHEWALE, P. S., and YU, Y. S., 2016. H_2S gas sensing properties of undoped and Ti doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis, Journal of Alloys and Compounds, 684, 428-437.

SHI, L., NIHTIANOV, S., 2012. Comparative Study of Silicon-Based Ultraviolet Photodetectors. IEEE Sensors Journal, 12 (7): 2453-2459.

SMAALI, A., ABDELLI-MESSACI, S., LAFANE, S., MAVLONOV, A., LENZNER, J., RICHTERE, S., KECHOUANE, M., NEMRAOUI, O., and ELLMER, K., 2020. Pulsed laser deposited transparent and conductive V-doped ZnO thin films, Thin Solid Films, 700 : 137892.

SUJA, M., BASHAR, S. B., MORSHED, M. M., and LIU, J., 2015. ACS Applied Materials & Interfaces, 7 : 8894-8899.

SUN, T, HAO, H, HAO, W. T., YI, S. M., LI, X. P., and LI, J. R., 2014. Preparation and antibacterial properties of titanium-doped ZnO from different zinc salts. Nanoscale Res Lett. 9 (1): 98.

SZE, S. M., 2001. Semiconductor Devices: Physics and Technology. Wiley, New Jursey, 576s.

TAUC, J., 1974. Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum Press, New York.

TOYGUN, Ş., KÖNEÇOĞLU, G., and KALPAKLI, Y., 2013. General Principles of Sol - Gel, Sigma, 31 : 456 - 476.

VETTUMPERUMAL, R., KALYANARAMAN, S., and THANGAVEL, R., 2014. Photoconductive UV detectors based heterostructures of Cd and Mg doped ZnO sol gel thin films, Materials Chemistry and Physics, 145 (2): 237-242.

VIEZBICKE, B. D., PATEL, S., DAVIS, B. E., and BIRNIE III, D. P., 2015. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system Phys. Status Solidi B, 252 : 1700 -1710.

VINAYAKUMAR, V., SHAJI, S., AVELLANEDA, D., and AGUILAR-MARTINEZ, J. A., and KRISHNAN, B., 2018. Copper antimony sulfide thin films for visible to near infrared photodetector applications RSC Adv., 8 : 31055-31065.

WALOCK, M., 2012. Nanocomposite coatings based on quaternary metalnitrogen. Other. Ecole nationale superieure d'arts et metiers - ENSAM, French.

WANG, H. C., HONG, Y., CHEN, Z., LAO, C., LU, Y., YANG, Z., ZHU, Y., and LIU, X., 2020. ZnO UV Photodetectors Modified by Ag Nanoparticles Using All-Inkjet-Printing, Nanoscale Research Letters, 15:176.

WANG, S. L., ZHU, H. W., TANG, W. H., and LI, P. G., 2012. Propeller-Shaped ZnO Nanostructures Obtained by Chemical Vapor Deposition: Photoluminescence and Photocatalytic Properties, Journal of Nanomaterials, 2012 : 594290.

XU, Y., BO, B., GAO, X., and QIAO, Z., 2019. Passivation Effect on ZnO Films by SF_6 Plasma Treatment, Crystals, 9 : 236.

YE, K., WANG, B., NIE, A., ZHAI, K., WEN, F., MU, C., ZHAO, Z., XIANG, J., TIAN, Y., and LIU, Z., 2021. Broadband photodetector of high quality Sb_2S_3 nanowire grown by chemical vapor deposition, Journal of Materials Science & Technology, 75 : 14-20.

YE, Z. Y., LU, H. L., GENG, Y., GU, Y. Z., XIE, Z. Y., ZHANG, Y., SUN, Q. Q., DING, S. J., and ZHANG, D.W., 2013. Structural, electrical, and optical properties of Ti-doped ZnO films fabricated by atomic layer Deposition. Nanoscale Research Letters, 8 :108.

YIN, Y., WU, C., TANG, R., JIANG, C., JIANG, G., LIU, W., CHEN, T., and ZHU, C., 2019. Composition engineering of Sb_2S_3 film enabling high performance solar cells, Science Bulletin, 64 : 136-141.

YUSTE, M., ESCOBAR-GALINDO, R., BENIT, N., PALACIO, C., MARTÍNEZ, O., ALBELLA, J. M., and SÁNCHEZ, O., 2019. Effect of the Incorporation of Titanium on the Optical Properties of ZnO Thin Films: From Doping to Mixed Oxide Formation Coatings, 9 : 180.

ZHANG, T.F., WU, G. AN., WANG, J. Z., YU, Y. Q., ZHANG, D. Y., WANG, D.D., JIANG, J. B., WANG, J. M., and LUO, L. B., 2017. A sensitive ultraviolet light photodiode based on graphene-on-zinc oxide Schottky junction. Nanophotonics, 6 (5): 1073-1081.

ZHAO, B., ZHANG, Y., TANG, T., WANG, F., LI, T., and LU, Q., 2015. Preparation of high-purity monodisperse silica microspheres by the sol–gel method coupled with polymerization-induced colloid aggregation, Particuology, 22 : 177-184.

ZHAO, J., CHENG, Y., CHEN, Y., ZHANG, W., LIU, E., FAN, J., MIAO, H., and HUI, X.,2021. Defects regulation of Sb_2S_3 by construction of Sb_2S_3/In_2S_3 direct Z-scheme heterojunction with enhanced photoelectrochemical performance, Applied Surface Science, 568 : 150917.

ZHENG, K., GU, L., SUN, D., MO, X. L., and CHEN, G., 2010. The properties of ethanol gas sensor based on Ti doped ZnO nanotetrapods. Materials Science and Engineering: B, 166 (1): 104-107.

ZHENG, Q., WANG, C., MA, G., JIN, M., CHENG, S., LAI, Y., and YU, J., 2019. Annealing temperature impact on Sb_2S_3 solar cells prepared by spin-coating method. Materials Letters, 243 : 104 -107.

ZHOU, W., PENG, Y., YIN, Y., ZHOU, Y., ZHANG, Y., and TANG, D., 2014. Broad spectral response photodetector based on individual tin-doped CdS nanowire, AIP Advances 4 : 123005.

ZHU, F. Y., WANG, Q. Q., ZHANG, X. S., HU, W., ZHAO, X., and ZHANG, H. X., 2014. 3D nanostructure reconstruction based on the SEM imaging principle, and applications. Nanotechnology. 25: 185705.

ZHU, Y., LIU, K., AI, Q., HOU, Q., CHEN, X., ZHANG, Z., XIE, X., LIA, B., and SHEN, D., 2020. A high performance self-powered ultraviolet photodetector based on a p-GaN/n-ZnMgO heterojunction. J. Mater. Chem. C, 2020,8, 2719-2724.

ZOU, Y., ZHANG, Y., HU, Y., and GU, H., 2018. Ultraviolet Detectors Based on Wide Bandgap Semiconductor Nanowire: A Review. Sensors, 18, 2072.