



Investigation of structural and optical properties of pure ZnO and co-doped ZnO:Al:Mnx (x=1%, 2%, 3%, 5% at.) semiconductor thin films and electrical properties of produced diodes

Nihat Demirbilek¹, Mehmet Kaya^{2*}, Fahrettin Yakuphanoglu¹

¹Department of Physics, Faculty of Science, Firat University, 23100 Elazig, Türkiye

²Machinery and Metal Technologies Department, Çorlu Vocational School, Tekirdağ Namık Kemal University, 59860 Çorlu, Tekirdağ, Türkiye

Highlights:

- Undoped and doped ZnO:Al_x:Mn_y thin films were produced by sol gel technique.
- The forbidden energy gaps with increasing Mn contribution.
- The light sensitivity of the diodes was better if the Mn contribution was 1%.

Keywords:

- Semiconductors
- ZnO
- Photodiode
- Optical Properties
- Sol-gel

Article Info:

Research Article

Received: 29.09.2021

Accepted: 26.01.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1001776

Acknowledgement:

This study was supported by Firat University, for PhD thesis (Project No. FF16.24).

Correspondence:

Author: Mehmet Kaya
e-mail: mehmetkaya75@hotmail.com
phone: +90 533 198 7927

Graphical/Tabular Abstract

In this study, it is understood that the optical band gap energies of thin film samples decrease depending on the amount of Mn doped into ZnO. Similarly, it is stated that the forbidden energy gaps of the samples decrease with increasing Mn doping in undoped ZnO and Zn_{0.97-x}Al_{0.03}Mn_xO (x=0, 1, 2 and 3%) doped thin film samples [31] (Figure A).

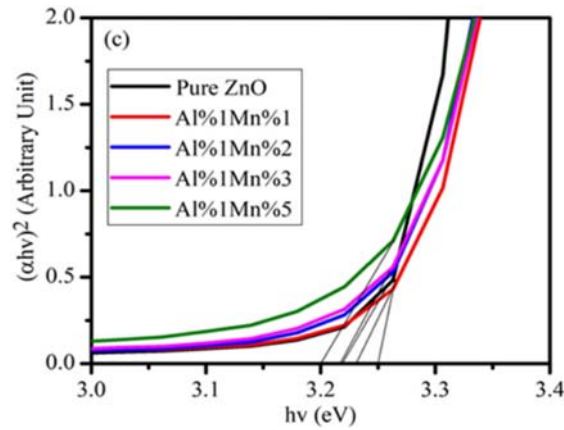


Figure A. Energy band gap of undoped and co-doped ZnO thin films

Purpose: To investigate the structural and optical properties of pure ZnO and co-doped ZnO:Al:Mnx (x=1%, 2%, 3%, 5% at.) semiconductor thin films and electrical properties of produced diodes.

Theory and Methods: Undoped ZnO and co-doped ZnO:Al:Mn semiconductor thin films and p-type Si diodes were fabricated using sol-gel spin coating technique. The structural and optical properties of the produced thin films were investigated using SEM, XRD and UV-Spectrophotometer. The experimental zero-feed current barrier height ($\Phi_b(I-V)$), rectification ratio, ideality factor and I_{on}/I_{off} parameters of the diodes were calculated using the thermionic emission model. Also, the capacitance barrier height ($\Phi_b(C-V)$), built-in voltage (V_{bi}), diffusion potential (V_d), donor concentration (N_d) and depletion layer width (W_d) values of p-Si/ZnO:Al:Mn diode were calculated using the C^{-2} -V graph drawn under 1MHz frequency.

Results: The crystal structure of the thin films had a hexagonal wurtzite structure and the optical band gap energies of the samples decreased with increasing Mn contribution. It was determined that the photosensitivity of the diodes was better if Mn contribution was 1%, and Al contribution was 1%.

Conclusion: With the increase of Mn doping in semiconductor thin films, the forbidden energy gap also decreases. Thus, the sensitivity of thin films to light also increases. All obtained results show that the produced diodes are light sensitive and can be used as photodiodes in electronic circuits and optoelectronic devices.



Saf ZnO ve katkılı ZnO:Al:Mn_x (x=1%, 2%, 3%, 5% at.) yarı iletken ince filmlerin yapısal ve optiksel özellikleri ile üretilen diyotların elektriksel özelliklerinin araştırılması

Nihat Demirbilek¹, Mehmet Kaya^{2*}, Fahrettin Yakuphanoglu¹

¹Firat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 23100, Elazığ, Türkiye

²Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu Meslek Yüksek Okulu, Makine ve Metal Teknolojisi Bölümü, 59860, Çorlu, Tekirdağ, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Katkısız ve katkılı ZnO:Al:Mn_x ince filmler sol jel yöntemiyle üretildi
- Yasak enerji aralıkları artan Mn katkısı ile azaldı
- Mn katkısının %1 olması durumunda diyotların ışığa duyarlılığının daha iyi olduğu belirlendi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 29.09.2021
Kabul: 26.01.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1001776

Anahtar Kelimeler:

Yarıiletken,
ZnO,
fotodiyot,
optiksel özellikler

ÖZ

Bu çalışmada, katkısız ZnO ve Al, Mn katkılı ZnO yarı iletken ince filmler ve p-tipi Si diyotlar sol-jel spin kaplama tekniği kullanılarak üretildi. Üretilen ince filmlerin yapısal ve optiksel özellikleri sırasıyla SEM, XRD ve UV-Spektrofotometre kullanılarak incelendi. İnce filmlerin kristal yapısının altıgen wurtzite yapıya sahip olduğu ve artan Mn katkısı ile numunelerin optik bant aralığı enerjilerinin azaldığı belirlendi. Termiyonik emisyon modeli kullanılarak diyotların deneysel sıfır-besleme akım bariyer yüksekliği ($\Phi_b(I-V)$), doğrultma oranı, idealite faktörü ve I_{on}/I_{off} parametreleri hesaplandı. Üretilen Al/p-Si/ZnO:Al:Mn/Al diyotunun yüksek doğrultma oranının ve I_{on}/I_{off} değerlerinin sırasıyla $1,56 \times 10^5$ ve $1,54 \times 10^4$ olduğu ve ışığa duyarlı davranışlar sergilediği belirlendi. Ayrıca, Al/p-Si/ZnO:Al:Mn/Al diyotunun kapasitans bariyer yüksekliği ($\Phi_b(C-V)$), kurulma voltajı (V_{bi}), difüzyon potansiyeli (V_d), donör konsantrasyonu (N_d) ve tükenme tabakası genişliği (W_d) değerleri 1MHz frekans altında çizilen C^2-V grafiği kullanılarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar üretilen diyotların optoelektronik uygulamalarda fotodiyot veya fotosensör olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.

Investigation of structural and optical properties of pure ZnO and co-doped ZnO:Al:Mnx (x=1%, 2%, 3%, 5% at.) semiconductor thin films and electrical properties of produced diodes

H I G H L I G H T S

- Undoped and doped ZnO:Al:Mn_x thin films were produced by sol gel technique
- The forbidden energy gaps with increasing Mn contribution
- The light sensitivity of the diodes was better if the Mn contribution was 1%

Article Info

Research Article
Received: 29.09.2021
Accepted: 26.01.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1001776

Keywords:

Semiconductor, ZnO,
photodiode,
optical properties,
sol-gel

ABSTRACT

In this work, undoped and co-doped ZnO:Al:Mn semiconductor thin films and p-type Si diodes were produced via sol-gel technique method. The morphological and optical properties of the produced thin films were investigated using SEM, XRD and UV-Spectrophotometer, respectively. It was observed that the crystal structure of the semiconductor samples had a hexagonal wurtzite structure and the forbidden energy gaps of the samples decreased with increasing Mn contribution. The experimental zero-feed current barrier height ($\Phi_b(I-V)$), rectification ratio, ideality factor and I_{on}/I_{off} parameters of the diodes were determined via the thermionic emission model. It was determined that the produced Al/p-Si/ZnO:Al:Mn/Al diode had high rectification ratio and I_{on}/I_{off} values of 1.56×10^5 and 1.54×10^4 , respectively, and exhibited light-sensitive behaviour. Also, the capacitance barrier height ($\Phi_b(C-V)$), built-in voltage (V_{bi}), diffusion potential (V_d), donor concentration (N_d) and depletion layer width (W_d) values of Al/p-Si/ZnO:Al:Mn/Al diode were calculated via the C^2-V graph drawn under 1MHz frequency. The results show that the fabricated diodes can be used as photodiodes or photosensors in optoelectronic applications.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : ndemirbilek63@hotmail.com, *mehmetkaya75@hotmail.com, fyhanoglu@firat.edu.tr / Tel: +90 533 198 7927

1. Giriş (Introduction)

Çinko oksit (ZnO), periyodik tablonun II-VI grubunda yer alan Zn ve O elementlerinin bir araya gelmesiyle oluşan yarı iletken bir malzemedir [1]. Ayrıca ZnO, n-tipi bir yarı iletken ve altıgen wurtzite yapıya sahiptir [2, 3]. ZnO, 3,37 eV geniş bant aralığı ve yüksek bağlanma enerjisine (60 meV) sahip olması nedeniyle önemli bir yarı iletken [4, 5]. Geniş optik bant aralığı sayesinde ZnO görünür bölgede (400-700 nm) şeffaftır [3, 6]. ZnO ince filmler, düşük maliyetleri ve yüksek kimyasal dirençleri nedeniyle optoelektronik uygulamaları açısından umut verici malzemelerdir [7]. Optoelektronik teknolojisinde yaygın olarak kullanılan indiyum-kalay oksit malzemesine alternatif olabilecek ZnO, Zn_2SnO_4 , CdO, SnO_2 , $SrTiO_3$, $CuAlO_2$ gibi şeffaf iletken oksitlerin üretilmesi için son zamanlarda birçok araştırma yapılmaktadır [8, 9]. Bu nedenle ZnO ince filmler; optoelektronik cihazlar, ışık yayan diyotlar, güneş pilleri, gaz sensörleri ve optik fiberler için uygun optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle teknolojik uygulamalarda ilgi çekici hale gelmektedir [10, 11]. Bu uygulamalarda kullanılacak malzemelerin düşük özdirenç ve yüksek şeffaflık olmak üzere iki temel özelliği olmalıdır. ZnO ince filmlerin zayıf özdirençlerinin yanında iletkenlik ve büyük şeffaflık gibi özelliklerini geliştirmek için çinko okside başka elementlerin eklenmesi çok önemlidir [12, 13]. Birçok çalışmada çinko okside Ga, In, Al, Co ve Sn gibi elementler katılanması ile yarıiletken numuneler üretilmektedir [14-16]. Ayrıca Mn, Cd, Cu ve Mg gibi malzemeler katılandırılarak hazırlanmış ZnO ince filmler üzerine yapılmış çalışmalar da bulunmaktadır. [17, 18]. Katılandırılmış düşük özdirenç ve yüksek şeffaflık özelliklerine sahip malzemeler elektronik ve optoelektronik aygıtların üretiminde önemli rol oynamaktadır [19, 20]. Aynı element olarak Al ve Mn katkılı ince filmler üzerine çok sayıda literatür çalışması bulunmasına rağmen, çift element olarak katkılı ince filmler üzerine sınırlı sayıda literatür [1] bulunmakta, ancak diyot olarak çalışılmasına henüz rastlanılmamaktadır. Bu çalışmada, şeffaf ince filmler ve ışığa duyarlı p-tipi Si diyotlar elde etmek için çinko oksite literatürden farklı olarak Al ve farklı oranlarda Mn elementleri eklendi.

ZnO ince filmler; magnetron püskürtme (RF), darbeli lazer biriktirme (PLD) [21], kimyasal buhar biriktirme (CVD), sprey pirolis (SPD) [22], hidrotermal yöntem [23] ve sol-jel [24] gibi çeşitli yöntemlerle hazırlanabilir. Bu yöntemler arasında sol-jel spin kaplama yöntemi düşük maliyetli ve kolay bir üretim tekniği olarak öne çıkmaktadır [25, 26]. Bu nedenle, bu çalışmada sol-jel spin kaplama tekniği ile Al ve Mn katkılı ince filmlerin ve p-tipi Si diyotların üretimi gerçekleştirildi.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

Mevcut çalışmada, katkısız ZnO ve $Al:Mn_x$ ($x=1\%$, 2% , 3% , 5% at.) katkılı ZnO ince filmler ile birlikte katkılı $Al/p-Si/ZnO:Al:Mn_x/Al$ ($x=1\%$, 2% , 3% , 5% at.) diyotları sol-jel spin kaplama tekniği ile üretildi. Çinko oksit hammaddesi olarak çinko asetat dehidrat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) kullanıldı. Katkı elementi olarak alüminyum nitrat nonahidrat ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) ve mangan asetat ($Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$), çözücü olarak 2-metoksietanol (DME)[$C_3H_8O_2$] ve dengeleyici olarak monoetanolin (MEA)[C_2H_7NO] kullanıldı. Çözeltilerin konsantrasyonları 0,5M olarak hazırlandı ve $65^\circ C$ 'de 1 saat kadar bekletildi. Çözeltiler küçük cam şişelerde mknatıslı karıştırıcı ile karıştırıldı ve oda sıcaklığında 24 saat kadar dinlendirildi. Tüm ince filmler ve p-tipi Si diyotlar, sol-jel spin kaplama tekniği kullanılarak hazırlandı. Yarı iletken ince filmleri üretmek için cam altlıklar ve hazırlanmış çözeltiler kullanıldı. İlk olarak $2 \times 1 \text{ cm}^2$ boyutundaki cam yüzeyler sırasıyla aseton, metil alkol, deiyonize su ile ultrasonik banyoda 10 dakika temizlendi ve nitrojen gazı ile kurutuldu. Daha sonra hazırlanan solüsyonlar

temizlenen cam altlıklar üzerine damlatılarak cam altlıklar bir spin döndürme cihazında 1500 rpm'de 15 saniye döndürülerek kaplandı. Kaplamadan sonra, kaplanmış cam altlıklar, çözücüyü buharlaştırmak ve organik artıkları çıkarmak için önceden ısıtılmış $250^\circ C$ 'lik bir ısıtıcı üzerinde 10 dakika kurutuldu. Kaplama ve kurutma işlemi 5 defa tekrarlandı. Son olarak, hazırlanan ince filmler hava ortamındaki tüp fırında $450^\circ C$ 'de 1 saat tavlandı. Katkılı $Al/p-Si/ZnO/Al$ fotodiyotları üretmek için p-tipi Si altlıklar ve hazırlanan çözeltiler kullanıldı. İlk olarak, $1 \times 1 \text{ cm}^2$ boyutundaki p-tipi Si altlıklar kimyasal olarak temizlendi ve nitrojen gazı ile kurutuldu. Sonra, 4×10^{-5} torr vakum altında p-tipi Si altlıkların arka yüzeyine iletkenliğin sağlanması için alüminyum ile omik teması yapıldı. Omik teması yapılan p-Si altlıklar $470^\circ C$ 'de 3 dakika süreyle etüve tavlandı. Daha sonra hazırlanan çözeltiler, spin kaplayıcı kullanılarak 3000 rpm ve 30 saniye süreyle p-Si altlıkların yüzeyine kaplandı, kaplanan numuneler $250^\circ C$ 'de 10 dakika bekletildi. Bu işlem 3 defa tekrarlandı. Daha sonra, kaplanmış tüm p-Si altlıklar hava ortamındaki tüp fırında $450^\circ C$ 'de 1 saat tavlandı, sonra $0,3^\circ C$ /dakika soğutma hızı ile fırında oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Son olarak üstü kaplanmış p-tipi Si altlıkların üzerine üst yüzeye bir maske yerleştirildi ve diyotların üst omik teması Al kullanılarak yapıldı. Böylece $Al/p-Si/ZnO/Al$ foto diyotlar elde edildi [27].

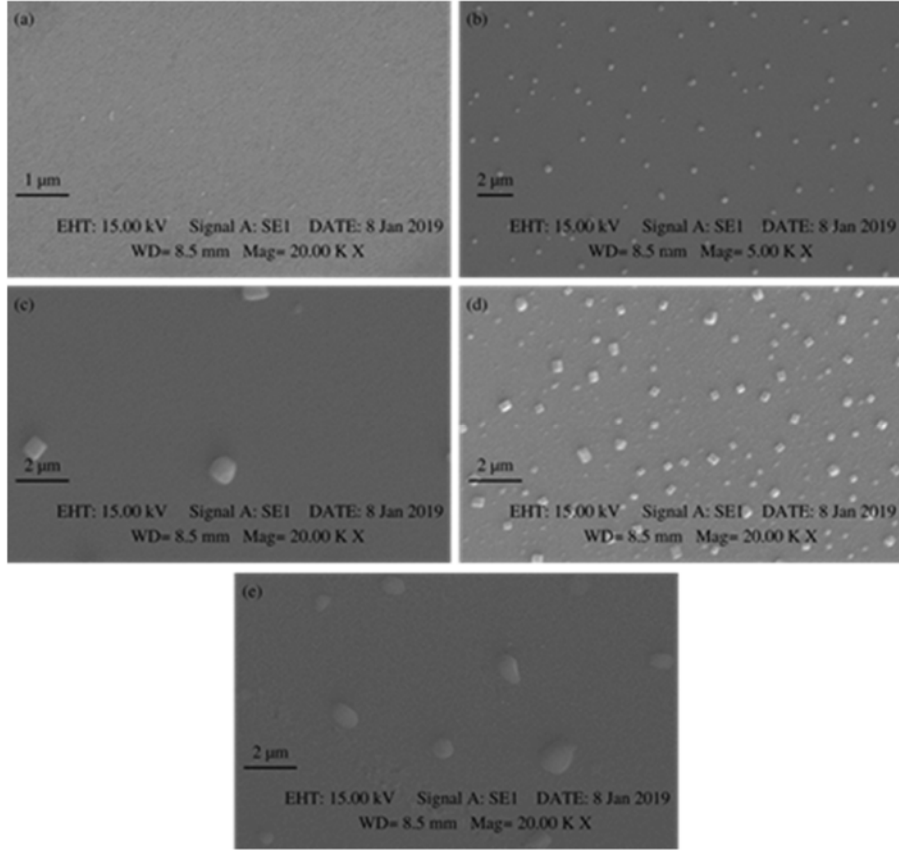
Hazırlanan ince filmlerin yapısal özellikleri Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve X-ışını Difraktometresi (XRD) ile incelendi. Filmlerin soğurma $A(\lambda)$ ve geçirgenlik $T(\lambda)$ ölçümleri Shimadzu UV-VIS-NIR 3600 model spektrofotometre kullanılarak 200-1000 nm dalga boyu aralığında yapıldı. Akım-gerilim (I-V), kapasitans-gerilim (C-V), iletkenlik-gerilim ($(G/\omega)-V$) ve fotogeçici akım (I-t, C-t) ölçümleri için KEITHLEY 4200 yarı iletken karakterizasyon sistemi kullanıldı. Fotodiyotların elektriksel özelliklerini incelemek için termoionik emisyon modeli kullanıldı. Tüm ölçümler oda sıcaklığında yapıldı.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. İnce filmlerin mikroyapılarının incelenmesi (Investigating microstructure of thin films)

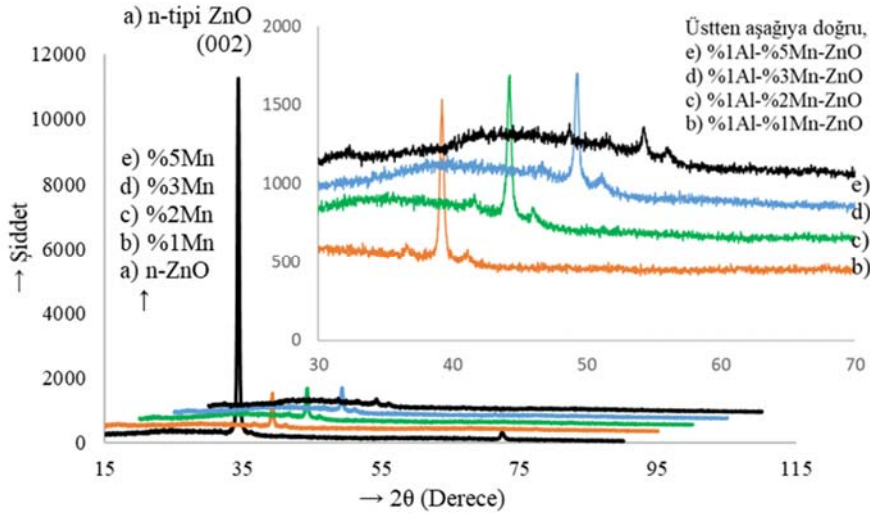
İnce filmlerin SEM görüntüleri Şekil 1'de gösterilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, özellikle katkılı ince filmlerin yüzeyinde, rastgele yerleşmiş farklı boyutlarda parçacıklar görülmektedir. Yüzeyle görülen bu parçacıklar, film oluşumu sırasında atomların birikmesi sonucu oluşan kümelerin bir göstergesidir [11]. Tüm katkılı ince filmlerde taneciklerden oluşan taneli bir yapının oluştuğu görülmektedir.

İnce filmlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 2'de gösterilmektedir. Kırınım desenlerinden saf ZnO ve Al, Mn katkılı ZnO numunelerinin polikristal bir yapıya sahip olduğu gözlenmektedir. Numunelerin kristal yapısının altıgen wurtzite yapıda olduğu ve tercih edilen (002) düzlemi boyunca büyüdüğü anlaşılmaktadır. ZnO numunesinin 2θ ($34,22^\circ$) tarama açısında görülen karakteristik piklerinin (002) düzlemine ait olduğu belirlendi. Ayrıca, katkılı numuneler ($ZnO:Al1\%$ at., $Mn1\%$ at. ; $ZnO:Al1\%$ at., $Mn2\%$ at. ; $ZnO:Al1\%$ at., $Mn3\%$ at. ; $Al1\%$ at., $Mn5\%$ at.) için de (002) düzlemine ait kırınım pikleri gözlemlendi. Şekil 2'de katkı oranlarına göre kırınım desenleri oluşturulurken desenlerin daha iyi anlaşılması için sayısal verilerden sağa ve yukarı kaydırma uygulanmıştır. İnce filmlerden X-ışınları ile elde edilen (002) düzlemine ait piklerin oluştuğu kırınım açıları (2θ) ve pik yükseklikleri (şiddetleri) Tablo 1'de verilmiştir. Tabloya göre, katkı oranının artması ile kırınım açılarındaki dikkate değer bir değişim gözlenmemekle birlikte, artan Mn oranına göre (002) düzlemine ait açının sağa doğru kaydığı söylenebilir. Katkılı ince filmlere ait X-ışını piklerinin yükseklik farkının nedeninin ağ



Şekil 1. Üretilen ince filmlerin SEM görüntüleri. (a) ZnO, (b) Al1%Mn1%ZnO, (c) Al1%Mn2%ZnO, (d) Al1%Mn3%ZnO ve (e) Al1%Mn5%ZnO.

(SEM images of produced thin films. (a) ZnO, (b) Al1%Mn1%ZnO, (c) Al1%Mn2%ZnO, (d) Al1%Mn3%ZnO and (e) Al1%Mn5%ZnO).



Şekil 2. Üretilen ince filmlerin XRD desenleri. (a) ZnO, (b) ZnO:Al1% at.:Mn1% at., (c) ZnO:Al1% at.:Mn2% at., (d) ZnO:Al1% at.:Mn3% at., ve (e) ZnO:Al1% at.:Mn5% at.

(XRD patterns of produced thin films. (a) ZnO, (b) ZnO: Al1% at.: Mn1% at., (c) ZnO: Al1% at.: Mn2% at., (d) ZnO: Al1% at.: Mn3% at. and (e) ZnO: Al1% at.: Mn5% at.)

atomlarının ve katkı atomlarının yer değiştirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 2'de görüldüğü gibi ZnO ince filmlerde manganer konsantrasyonu arttıkça (002) düzlemine ait piklerin yükseklikleri de azalmaktadır. Pik yoğunluklarındaki azalmanın sebebinin, numune içerisinde yer değiştirmiş oksijen ve manganer

atomlarının çapları arasındaki boyut farkının neden olduğu ve böylece kristalleşme kalitesinde azalmaya bağlı olduğu belirtilmektedir [28]. Benzer şekilde, M. Nirmala vd. [13] tarafından sol-jel daldırma kaplama yöntemini kullanarak saf ZnO ve Mn katkılı ince filmler üretilmiş ve tüm numunelerin altıgen wurtzite yapıya sahip olduğu ve

c-ekseni boyunca ((002) düzleminde) büyüdüğü gözlemlenmiştir. X. Yan vd. [26] tarafından sol-jel spin kaplama tekniğini kullanarak saf ZnO, Ni katkılı ZnO ve Mn katkılı ZnO ince filmler üretilmiş ve tüm numunelerin iyi kristalli altgen wurtzite yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. M. Salema vd. [29] tarafından sol-jel türevli otomatik yanma tekniği kullanılarak saf ZnO ve Mn katkılı ince filmler üretilmiş ve Mn katkısının ZnO'ün altgen wurtzite tipi kristal yapısını değiştirmedikçe bildirilmektedir. M. A. Lefdil [1] vd. tarafından yapılan çalışmada sprey piroliz tekniği ile çift element olarak katkılanarak üretilen ZnO:Al:Mn (Al 3%at., Mn 5%at.) ince filmlerinin wurtzite tipi kristal yapıya sahip olduğu ve (002) düzlem üzerinde kristal yapının geliştiği bildirilmektedir. Mevcut çalışmadan elde edilen ince filmlerin XRD sonuçlarına göre numunelerin altgen wurtzite tipi kristal yapıda olduğu ve (002) düzlem üzerinde büyüdüğü görülmekte ve yukarıda bahsi geçen son çalışmalarla uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 1. Saf ve katkılı ZnO ince filmlerin (002) düzlemlerine ait kırınım açıları.
(The diffraction angles of (002) planes of pure and co-doped ZnO thin films)

İnce Filmler	2θ (Derece)	Pik Yüksekliği
Saf ZnO	34,22	11257
%1Al, %1Mn katkılı ZnO	34,22	1236
%1Al, %2Mn katkılı ZnO	34,28	1190
%1Al, %3Mn katkılı ZnO	34,26	1001
%1Al, %5Mn katkılı ZnO	34,28	461

3.2. İnce filmlerin optiksel özellikleri (Optical properties of thin films)

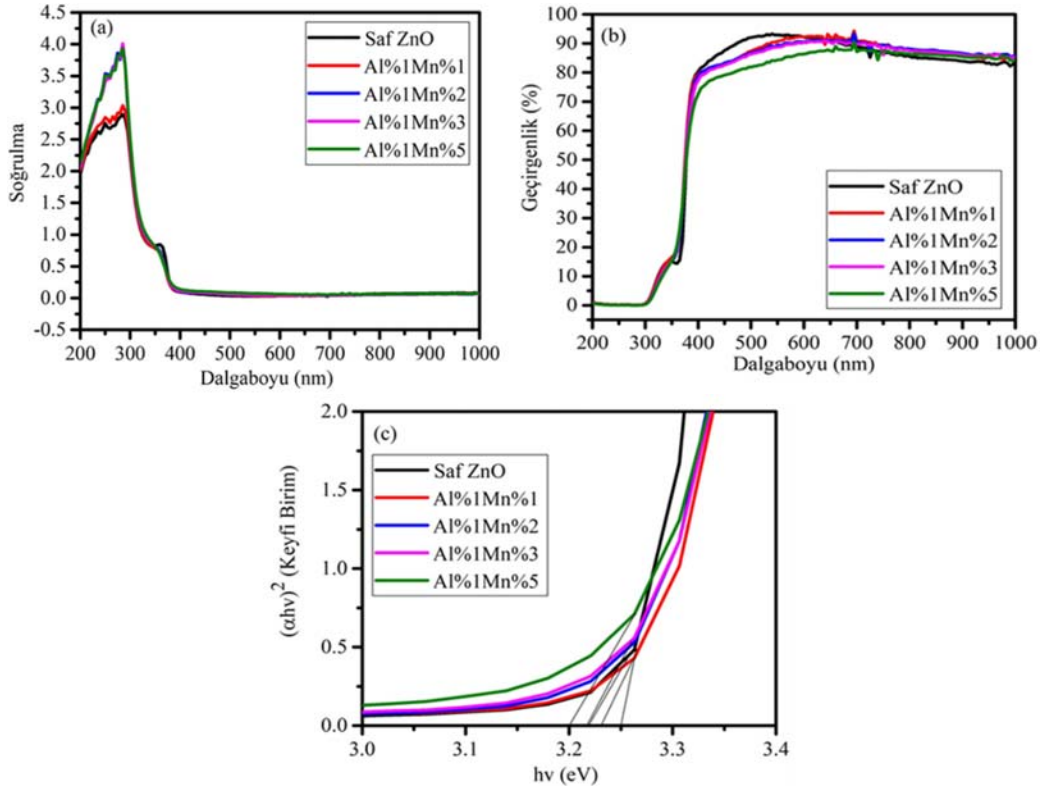
ZnO bazlı UV dedektörleri geliştirmek için yarı iletken ince filmlerin özellikle hem UV hem de görünür bölgede soğurma ve geçirgenlik

spektrumlarını analiz etmek önemlidir. Üretilen ince filmlerin optik özellikleri, Şekil 3'te sunulan soğurma ve geçirgenlik spektrumlarının analizinden belirlendi. Şekil 3a, Şekil 3b'de açıkça görüldüğü gibi, ince filmlerin soğurması, artan Mn katkısı ile artar. Buna karşın, artan Mn katkı oranı ile ince filmlerin geçirgenliği ve yasak enerji aralığı azalmaktadır. Geçirgenliğin azalmasının nedeni film kalınlığından kaynaklandığı düşünülmektedir [30]. Saf ZnO ve Al, Mn katkılı ZnO ince filmlerin 400-500 nm dalga boyu bölgesinde oldukça şeffaf olduğu ve geçirgenlik değerlerinin %75 ile %95 arasında değiştiği Tablo 2'de verilmiştir. Sprey piroliz tekniği ile çift element olarak katkılanarak üretilen ZnO:Al:Mn (Al 3%at., Mn 5%at.) ince filmlerinin geçirgenlik değerlerinin yaklaşık %75 olduğu ve sadece Mn katkılanması durumunda ise geçirgenlik değerlerinin %75 ile %95 arasında değiştiği ve artan Mn oranı ile geçirgenlik değerlerinin azaldığı, yasak enerji aralıklarının da 3,26 ile 3,29 eV arasında değiştiği belirtilmektedir [1].

Tablo 2. Katkılamının geçirgenlik ve yasak enerji aralığı üzerindeki etkisi.
(Effect of doping on transmittance and forbidden energy gap)

İnce Filmler	Geçirgenlik (%)	Yasak Enerji Aralığı (eV)
Saf ZnO	95	3,25
%1Al, %1Mn katkılı ZnO	85	3,23
%1Al, %2Mn katkılı ZnO	83	3,22
%1Al, %3Mn katkılı ZnO	80	3,22
%1Al, %5Mn katkılı ZnO	75	3,20

İnce filmlerin optik yasak enerji aralığı, optik geçirgenlik spektrumlarından elde edilen optik absorpsiyon katsayısının foton enerjisi ile değişimini gösteren Tauc denklemi kullanılarak hesaplandı (Eş. 1).



Şekil 3. (a) Saf ve katkılı ince filmlerin soğurma eğrileri, (b) Saf ve katkılı ince filmlerin geçirgenlik eğrileri, (c) Saf ve katkılı ince filmlerin yasak enerji aralıkları. ((a) Absorption graphs of pure and doped thin films, (b) Transmittance curves of pure and doped thin films, (c) Forbidden energy gaps of pure and doped thin films)

$$(ahv)^{1/n} = B(hv - E_g) \quad (1)$$

Burada α soğurma (absorpsiyon) katsayısı, $h\nu$ foton enerjisi, E_g yasak enerji aralığı enerjisi, doğrudan geçişler için $n = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$, dolaylı geçişler için $n = 1, 2, 3, \dots$ ve B denklem sabitidir. Üretilen ince filmlerin optik bant (yasak enerji) aralığı enerjilerini belirlemek için, $ah\nu$ 'un $h\nu$ 'a karşı grafiği Şekil 3c'de gösterilmiştir. Şekil 3c'de $h\nu$ ekseninin kesişme noktasında ($ah\nu=0$) açıkça görüldüğü gibi, ince filmlerin optik bant aralığı enerjileri (Tablo 2) sırasıyla; saf ZnO, Mn1% at., Mn2% at., Mn3% at., ve Mn5% at. için 3,25 eV, 3,23 eV, 3,22 eV, 3,22 eV ve 3,20 eV olarak belirlendi. Artan Mn katkısına bağlı olarak numunelerin optik bant aralığı enerjilerinin azaldığı anlaşılmaktadır. Benzer şekilde, C. Belkhaoui vd. [31] tarafından katkısız ZnO ve $Zn_{0,97-x}Al_{0,03}Mn_xO$ ($x=0, 1, 2$ ve %3) katkılı ince filmler üretildi, üretilen saf ZnO ve farklı x değeri için 0, 1, 2, %3 Mn katkılı numunelerin yasak enerji aralıkları; sırasıyla 3,376 eV, 3,126 eV, 3,064 eV, 2,928 eV ve 3,001 eV enerji değerleri olarak belirtildi. M. Nirmala vd. [13] tarafından sol-jel spin kaplama tekniği kullanılarak saf ZnO ve Mn katkılı ince film numunelerin optik bant aralığı enerji değerleri sırasıyla %0, %10, %12 ve %14 Mn katkı maddesi için 3,27 eV, 3,26 eV, 3,24 eV ve 3,20 eV olarak belirlendi. C. Aydın vd. [23] tarafından aynı kaplama yöntemi kullanılarak saf ZnO ve Ni/Mn katkılı ince filmler üretildi, üretilen saf ZnO, (%2,5

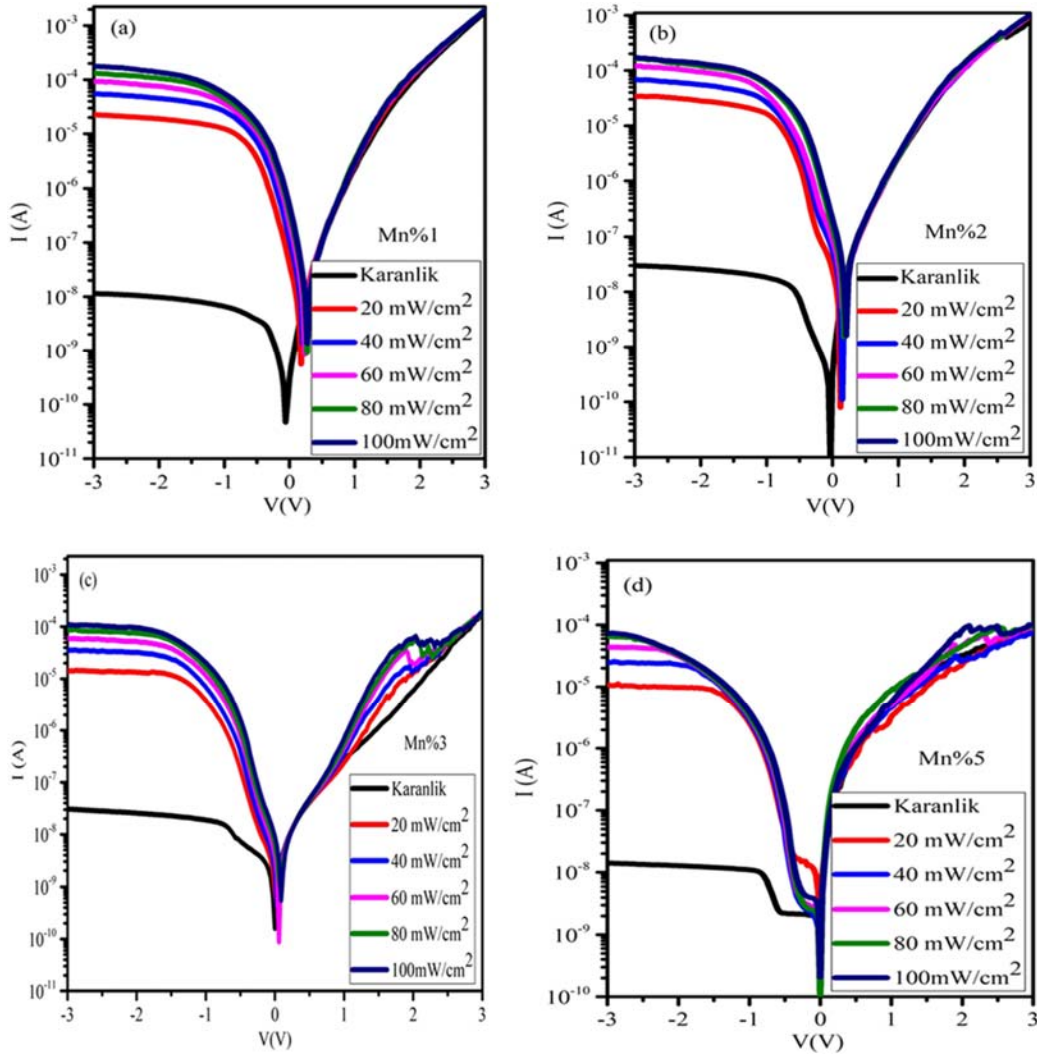
Ni+%2,5 Mn), (%5 Ni+%5 Mn), (%7,5 Ni+%7,5 Mn) ve (%10 Ni+%10 Mn) numuneler için sırasıyla 3,25 eV, 3,21 eV, 3,15 eV, 3,08 eV ve 3,11 eV optik bant aralığı enerji değerlerinin oluştuğu belirtilmektedir. Yukarıda bahsedilen literatür çalışmalarından görülmektedir ki, katkılı ZnO ince filmlerin optik bant aralığı enerji değerleri katkılama ile kademeli olarak azalmaktadır. Bu çalışmadan elde edilen tüm sonuçlar yapılan literatür çalışmalarla uyumludur.

3.3. Fotodiyotların elektriksel özellikleri (Electrical characteristics of photodiodes)

Bu çalışmada, katkılı Al/p-Si/ZnO:Al:Mn_x/Al ($x=1\%, 2\%, 3\%, 5\%$ at.) diyotlarının akım-voltaj karakteristiği karanlık ve farklı ışık yoğunluğu ortamında incelendi. Üretilen diyotların I-V eğrileri Şekil 4'te gösterilmektedir. Şekil 4'te gösterildiği gibi diyotların akımı, ışık şiddetinin artmasından dolayı kademeli olarak değişmektedir. Üretilen diyotların iyi bir doğrultucu oldukları ve ışığa duyarlı davranış sergiledikleri anlaşılmaktadır. Herhangi bir voltaj değerinde diyotların doğrultma oranı şu şekilde ifade edilir (Eş. 2):

$$RR = I_F / I_R \quad (2)$$

Burada, I_F ; ileri besleme akımı ve I_R ; ters besleme akımı.



Şekil 4. Saf ve katkılı diyotların farklı ışık şiddetleri altındaki I-V karakteristikleri.
(I-V characteristics of pure and doped diodes under different light intensities)

Al ve Mn katkılı Al/p-Si/ZnO:Al:Mn/Al fotodiyotların ∓ 3 V'daki doğrultucu değerleri sırasıyla Mn%1 at., Mn%2 at., Mn%3 at. ve Mn%5 at. için $1,564 \times 10^5$, $2,634 \times 10^4$, $5,578 \times 10^3$ ve $6,380 \times 10^3$ olarak hesaplanmıştır. Düşük voltajlarda diyotlar Schottky diyot davranışı gösterir [32], bu nedenle fotodiyotların (I-V) optik davranışları termiyonik emisyon teorisi ile analiz edildi (Eş. 3).

$$I = I_0 \exp(q(V-IR_s)/nkT) [1 - \exp(-q(V-IR_s)/kT)] \quad (3)$$

Burada V uygulanan voltaj, I_0 ters besleme doyma akımı, q elektron yükü, n idealite faktörü, R_s seri direnç, k Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır (Eş. 4).

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{nkT}\right) \quad (4)$$

Denklem 4'te, A; diyot omik (temas) alanıdır, A^* ; Richardson sabiti olup değeri p-tipi silikon için $32 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ 'ye eşit, Φ_b ; deneysel sıfır-besleme bariyer yüksekliğidir. Bir Schottky diyotu için deneysel sıfır besleme bariyer yüksekliği ve idealite faktörü aşağıda verilmiştir (Eş. 5 ve Eş. 6),

$$\Phi_{b(I-V)} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{AA^*T^2}{I_0}\right) \quad (5)$$

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d \ln(I)} \quad (6)$$

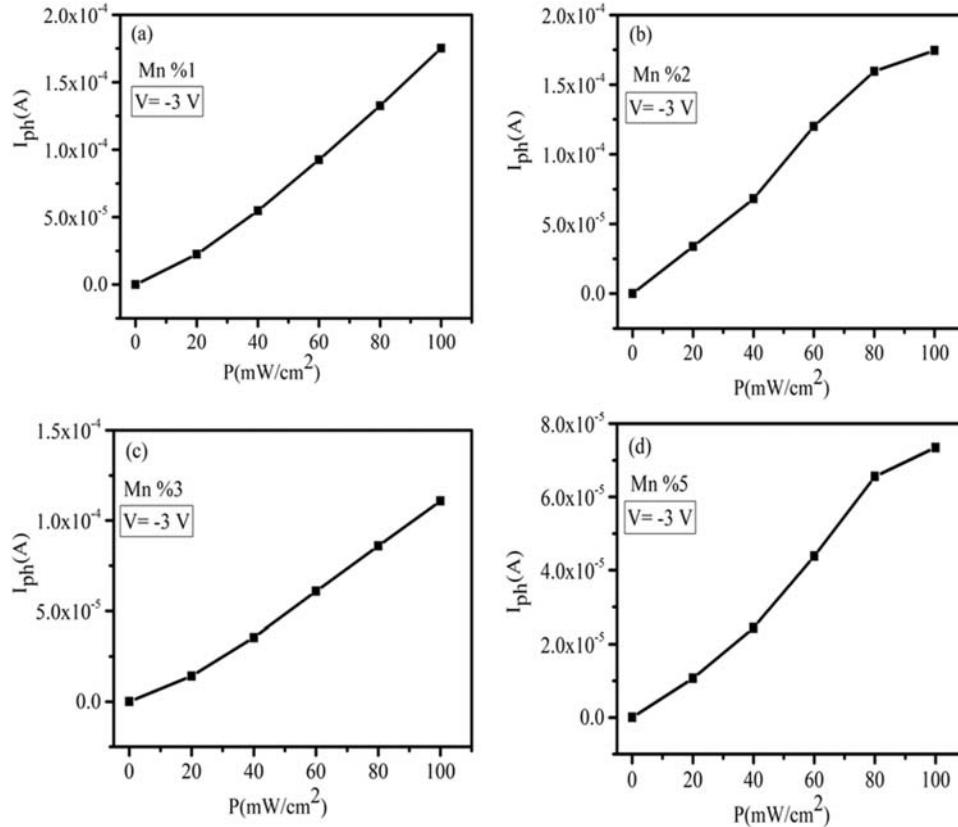
Tüm diyotların idealite faktörleri ve ters besleme doyma akımları, sırasıyla akım-voltaj (I-V) grafiklerinin eğiminden ve V eksenindeki kesişme noktasından (V=0) hesaplandı. Tüm diyotların deneysel sıfır besleme bariyer yüksekliği Denklem 5 kullanılarak hesaplandı. $\Phi_b(I-V)$, deneysel sıfır besleme bariyer yüksekliği ve n idealite faktörü, sırasıyla Mn1% diyotu için 0,65 eV ve 7,2 olarak bulundu. Bu sonuç bize hazırlanan diyotun idealite faktörünün birden büyük olması ($n > 1$)

nedeniyle ideal olmayan bir davranış gösterdiğini göstermektedir. Bunun nedeni arayüz yoğunluğu, seri direnç, metal ve yarı iletken ince filmler arasındaki oksit tabakası ve film tabakası ile silikon arasında Schottky bariyer yüksekliğinin homojen olmamasından kaynaklanmaktadır. Pratikte ideal $n=1$ durumunu elde etmek zordur. Sebeplerden biri, deneysel sıfır besleme bariyer yüksekliğinin uygulanan voltajla değişmesidir. İdeale en yakın Schottky yapılarında, metal ile yarı iletken arasında yaklaşık 5-20 Å kalınlığında ince bir oksit tabakasının oluşması, n değerinin birden büyük ($n > 1$) elde edilmesine neden olur. Benzer şekilde, B.A. Gozehl vd. [33] tarafından sol-jel spin kaplama tekniği kullanılarak CdO, 1%/La2% katkılı ZnO/p-tipi Si diyotu üretildi ve üretilen diyotun karanlık ve farklı ışık şiddetleri altında idealite faktörü ve bariyer yükseklik değerleri sırasıyla 3,6 ve 0,49 eV elde edildi. A. Karabulut vd. [34] tarafından Al/TiO2/p-Si diyotu üretildi, diyotun idealite faktörü ve bariyer yükseklik değerleri sırasıyla 10,27 ve 0,56 eV olarak karanlık ve farklı ışık şiddeti altında kaydedildi. H. Aydın vd. [35] tarafından LiSnZnO/p-Si diyotları hazırlandı, diyotların idealite faktörü ve bariyer yüksekliği değerleri karanlık ve çeşitli ışık şiddeti altında Li%3 için sırasıyla 4,60 ve 0,65 eV olarak belirlendi. Mevcut çalışmada, bulunan sonuçlar yukarıda bahsi geçen literatür çalışmalarına uyumludur. Şekil 4'te açıkça görüldüğü gibi, artan ışık yoğunluğu ile fotodiyotların ters besleme akımları artar. Bu durum, bize üretilen diyotların ışığa duyarlı davranış sergilediğini ve farklı optoelektronik cihazlarda fotodiyot veya fotosensör olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Diyotların fotoakım mekanizması Denklem 7 ile incelendi (Eş. 7),

$$I_{ph} = BP^m \quad (7)$$

Burada I_{ph} fotoakım, P ışık yoğunluğu ve B bir sabittir. I_{ph} ve P diyotlarının grafikleri Şekil 5'te gösterilmektedir. Diyotların fotoakım mekanizmasının doğrusal bir davranış sergilediği Şekil 5'te açıkça



Şekil 5. Kakılı fotodiyotların $I_{ph} - P$ eğrileri. ($I_{ph} - P$ curves of doped photodiodes)

görülmektedir. Bu çalışmada üretilen diyotlar ışığa duyarlı davranış sergilemektedir. Diyotların ışığa duyarlılık değerleri aşağıda belirtilen 8 numaralı denklem kullanılarak hesaplandı (Eş. 8).

$$R = I_{ph} / P_{phA} \quad (8)$$

Burada I_{ph} fotoakım, P ışık yoğunluğu ve A diyot omik temas alanıdır. Diyotların ışığa duyarlılık değerleri Mn1% at., Mn2% at., Mn3% at. ve Mn5% at. için sırasıyla $2,34 \times 10^{-4}$ A/W, $2,73 \times 10^{-4}$ A/W, $1,53 \times 10^{-4}$ A/W ve $1,17 \times 10^{-4}$ A/W olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, üretilen diyotların ışığa duyarlı davranışlar sergilediğini göstermektedir.

Diyotların foto duyarlılık davranışını görmek için diyotların geçici fotoakım ölçümleri yapıldı ve Şekil 6'da gösterildi. Diyotların foto-geçiş akım ölçümleri farklı ışık şiddetleri (20, 40, 60, 80 ve 100 mW/cm²) altında yapıldı. Şekillerde görüldüğü gibi ışığın yanması ile akım aniden yükselir ve ışık şiddetine bağlı olarak sabit bir değere ulaşır. Işık kapatıldığında akım ilk değerine ulaşır. 100 mW/cm² ışık şiddeti altında Mn1%, Mn2, Mn3%, Mn5% katkılı diyotların I_{on}/I_{off} değerleri sırasıyla $1,539 \times 10^5$, $5,875 \times 10^3$, $3,632 \times 10^3$ ve $5,242 \times 10^3$ olarak hesaplandı. Bu sonuçlar, üretilen diyotların güçlü foto-duyarlı davranışlar sergilediğini göstermektedir. Diyot ışık yoğunluğuna maruz kaldığında, ışık tarafından oluşturulan yük taşıyıcıların miktarı artar ve daha sonra serbest elektronların varlığı nedeniyle akım oluşur. Serbest elektron miktarı azaldıkça diyot akımı azalır. Bu durum, arayüz durumlarının doldurma işlemini tamamladığını gösterir [36]. Elde edilen sonuçlar, üretilen diyotların fotoiletken davranış sergilediğini ve optoelektronik cihazlarda fotodiyot olarak kullanılabileceğini doğrular. Üretilen Mn1% katkılı diyotun ışık duyarlılığı dikkate alındığında, doğrultma oranı ($1,564 \times 10^5$) ve I_{on}/I_{off} ($1,539 \times 10^5$) değerlerine göre Mn1% katkılı diyotun üretilen diğer diyotlardan daha iyi olduğu sonucuna varabiliriz.

3.4. Fotodiyotların kapasitans-voltaj özellikleri (Capacitance-voltage characteristics of photodiodes)

Al/p-Si/ZnO:Al1%:Mn1%/Al fotodiyotun kapasitans-voltaj ve iletkenlik-voltaj grafikleri Şekil 7'de gösterilmektedir. Şekil 7a'da görüldüğü gibi negatif voltaj bölgesinde diyotun kapasitansı azalan frekansla artar, ancak pozitif voltaj bölgesinde kapasitans değişen frekansla değişmez. Şekil 7b'de negatif voltaj bölgesinde diyotun iletkenliği artan frekansla artarken pozitif gerilim bölgesinde frekansla değişmez. Frekans artışı ile gözlenen kapasitansdaki azalma ve iletkenlikteki artış, arayüz durumlarının varlığını gösterir [37, 38].

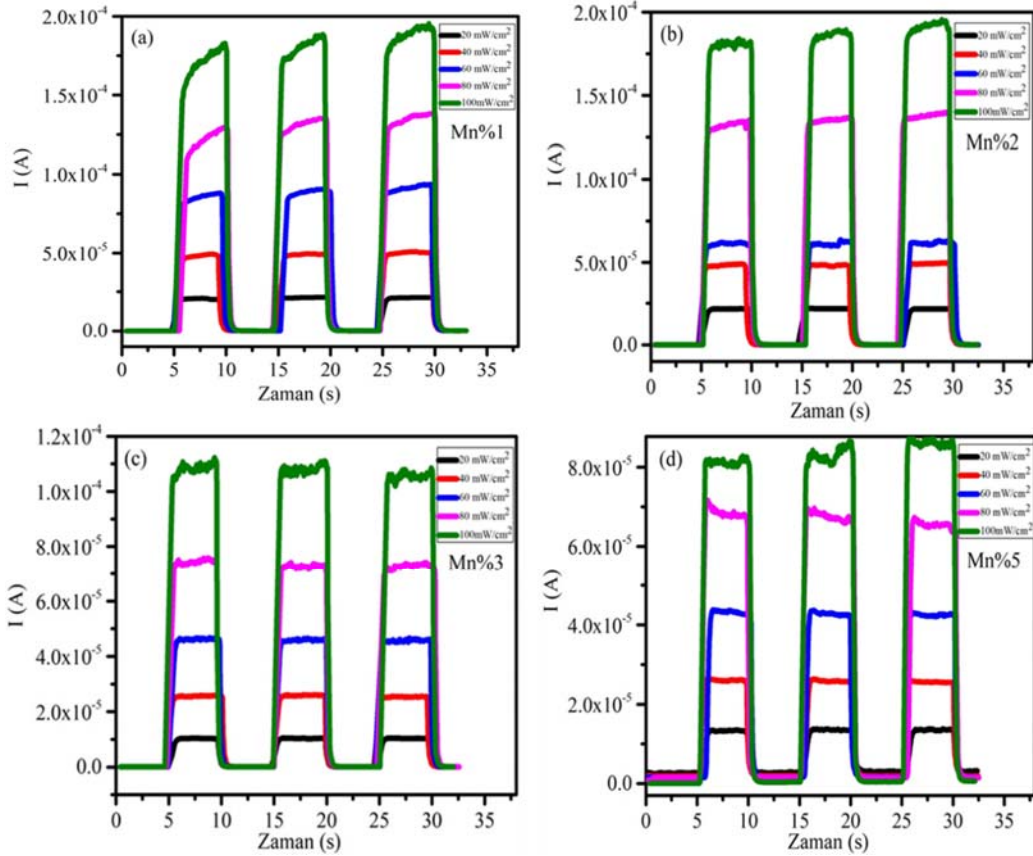
Diyotun C-V ve G-V grafikleri, arayüz durum yoğunluğu, metal ve yarı iletken ince filmler arasındaki oksit tabakası ve seri direnç nedeniyle doğrusal bir davranış gösterememektedir. Bu durumu ortadan kaldırmak için C-V ve G-V grafiklerinin eğrileri aşağıdaki düzeltilmiş kapasitans ve düzeltilmiş iletkenlik denklemleri ile düzenlenmiştir (Eş. 9 ve Eş. 10).

$$C_{adj} = \frac{(G_m^2 + (\omega C_m)^2) C_m}{a^2 + (\omega C_m)^2} \quad (9)$$

$$G_{adj} = \frac{(G_m^2 + (\omega C_m)^2) a}{a^2 + (\omega C_m)^2} \quad (10)$$

Burada C_{adj} ayarlı kapasitans, G_{adj} ayarlı iletkenlik, C_m ölçülen kapasite, G_m ölçülen iletkenlik, ω açısal frekans, a ise C_m , G_m ve R_s 'ye bağlı olarak ayarlanabilir parametredir. Bu parametre aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir (Eş. 11).

$$a = G_m - (G_m^2 + (\omega C_m)^2) R_s \quad (11)$$



Şekil 6. Katkılı fotodiyotların geçici fotoakım-zaman grafikleri. (Current transient measurements of doped photodiodes)

Farklı frekanslarda düzeltilmiş kapasitans ve düzeltilmiş iletkenlik grafikleri Şekil 8'de verilmektedir. Şekil 8a'da görüldüğü gibi düzeltilmiş kapasitansın (C_{adj}) frekansa bağlı olarak azaldığı görülmektedir. C_{adj} -V grafiklerinde birçok pik bulunmaktadır. Grafiklerdeki tepe değeri, silikon ve film tabakası arasında arayüzey durumlarının, uzay yükü kapasitans durumlarının ve seri direncin varlığını gösterir. Eğrilerin tepe değeri artan frekansla azalır. Bunun sebebinin seri direnç ve arayüzey durum yoğunluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 8b'de gösterildiği gibi, düzeltilmiş iletkenliğin (G_{adj}) bazı bölgelerde değişen frekanslarda arttığı, bazı bölgelerde azaldığı görülmektedir. Diyotun G_{adj} -V grafiğindeki tepe noktasının varlığı, seri direnç ve arayüzey durum yoğunluğunun varlığını gösterir.

Arayüzey durum yoğunluğunun C-V ve (G/ω) -V karakteristikleri üzerindeki etkisini azaltmak için 1 MHz frekansında fotodiyotun C^{-2} -V grafiği çizildi. C-V ve (G/ω) -V karakteristik hesaplamaları C^{-2} -V grafiği kullanılarak yapıldı. Yüksek frekanslarda kapasitans değeri sadece uzay yükü kapasitansı olarak tanımlanırken, düşük frekanslarda kapasitans değeri uzay yükü kapasitansı ile arayüzey kapasitansının toplamı olarak tanımlanır. Yüksek frekanslarda ($f \geq 1\text{MHz}$), yüksek frekans periyodu ($T = 1/2\pi f$) arayüzdeki serbest yüklerin ömründen daha küçük olduğu için arayüzey durum yoğunluğu alternatif akım sinyalini takip edemez. Düşük frekanslarda, periyot, arayüzdeki serbest yüklerin ömründen daha büyük olur. Bu nedenle arayüzey durum yoğunluğu alternatif akım sinyalini daha kolay takip edebilir ve böylece arayüzey durum yüklerinden dolayı uzay yükü kapasitansının yanında bir arayüzey kapasitansı bulunur. Bu arayüzey kapasitansı hem C hem de G/ω

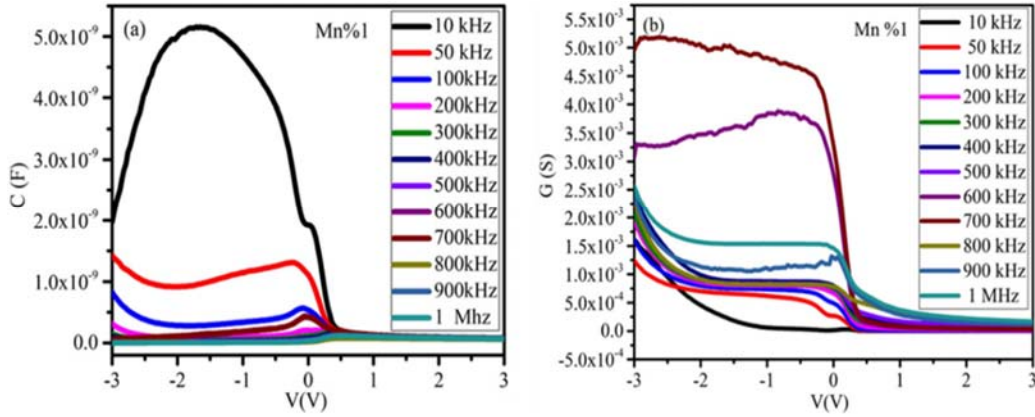
değerlerini etkiler [39]. Yüksek frekanslarda hesaplanan parametreler ideal duruma daha yakındır. Bu çalışmada düşük frekanstan kaynaklanan katkıyı ihmal etmek için yüksek frekansta (1 MHz) elde edilen C^{-2} -V grafiği kullanılarak C-V ve (G/ω) -V karakteristik ölçümleri yapıldı.

Fotodiyotun C-V ve G/ω -V karakteristiklerini hesaplamak için Al/p-Si/ZnO:Al_xMn_y/Al ($x = \%1$, $y = \%1$) diyotunun 1 MHz frekans altında oluşturulan C^{-2} -V grafiği Şekil 9'da gösterilmektedir. V eksenini C^{-2} -V çizgilerinin eğimi ve kesişimi ($C^{-2} = 0$) kullanılarak, N_d donör konsantrasyonu ve V_{bi} fotodiyotun kurulma voltajı (sıfır besleme kesme voltajı) sırasıyla hesaplanabilir. p-Si'nin taşıyıcı konsantrasyonu, ZnO'nin taşıyıcı konsantrasyonundan çok daha fazla olduğundan, ölçülen kapasitansın ZnO'nin tükenme tabakası kapasitansı olduğu düşünülür [40]. Bu nedenle, denklem 12'yi kullanarak V_{bi} kurulma voltajını ve ZnO'nin N_d taşıyıcı konsantrasyonunu hesaplayabiliriz (Eş. 12).

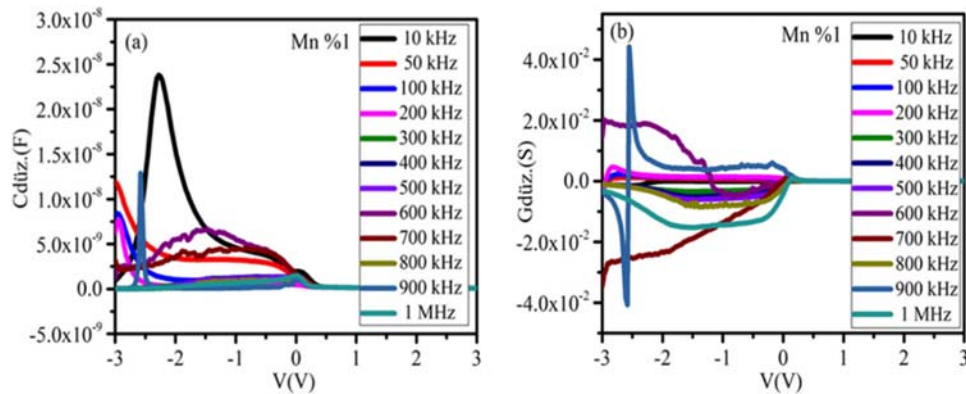
$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{bi} + V)}{A^2 q \epsilon_s N_d} \quad (12)$$

Burada V; ters besleme voltajıdır, N_d ; ZnO'nin donör konsantrasyonu ve V_{bi} ; kurulma voltajı, A; fotodiyotun omik temas alanı ve ϵ_s ; yarı iletken malzemenin dielektrik sabitidir (ZnO için $\epsilon_s=8.5$). ZnO'nin kurulma voltaj (V_{bi}) ve donör konsantrasyon (N_d) değerleri sırasıyla 0,87 V ve $3,059 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ olarak hesaplandı. Kurulma voltaj (V_{bi}) ve difüzyon potansiyeli (V_d) arasındaki ilişki denklem 13'te verilmektedir (Eş. 13).

$$V_{bi} = V_d - \frac{kT}{q} \quad (13)$$



Şekil 7. Katkılı (%1Al ve %1Mn) fotodiyotun kapasitans-voltaj-frekans ve iletkenlik-voltaj-frekans grafikleri. (Capacitance-voltage-frequency and conductance-voltage-frequency graphs of doped (%1Al and %1Mn) photodiodes)



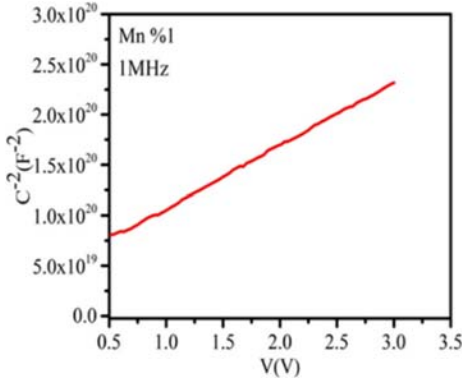
Şekil 8. Katkılı (%1Al ve %1Mn) fotodiyotun düzeltilmiş kapasitans ve düzeltilmiş iletkenlik grafikleri. (Graphs of corrected capacitance and corrected conductivity of doped (%1Al and %1Mn) photodiode)

Burada kT/q terimi; eV cinsinden termal enerjidir. Çalışılan fotodiyotun bariyer yüksekliği ($\Phi_b(C-V)$) ve tükenme tabakası genişliği (W_d) aşağıda verilen denklem 14 ve denklem 15 kullanılarak hesaplanabilir (Eş. 14 ve Eş. 15),

$$\Phi_{b(C-V)} = V_{bi} + \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_c}{N_d}\right) \quad (14)$$

burada, V_{bi} kesme gerilimidir ve N_c ZnO için iletim bandındaki durumların yoğunluğudur ($N_c = 3,35 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [40].

$$W_d = \sqrt{\left(\frac{2\epsilon_0\epsilon_s}{qN_d}\right)(V_{bi} - V)} \quad (15)$$



Şekil 9. Katkılı fotodiyotun (%1Al ve %1Mn katkılı) C^{-2} -V grafiği. (C^{-2} -V plot of doped photodiode (%1Al and %1Mn))

Al/p-Si/ZnO:Al_xMn_y/Al ($x=1\%$, $y=1\%$) fotodiyotun $\Phi_b(C-V)$ bariyer yüksekliği, V_d difüzyon potansiyeli ve W_d tükenme tabakası genişliği değerleri sırasıyla 1,11 eV, 0,90 V ve $6,23 \times 10^{-5}$ cm olarak hesaplandı. Mevcut çalışmada çalışılan diyotun elde edilen $\Phi_b(C-V)$ değeri diyotun $\Phi_b(I-V)$ değerine yakındır. Bu durum üretilen diyotun doğrultucu ve ışığa duyarlı davranışlar sergilediğini göstermektedir. Dolayısıyla üretilen diyotun bir fotodiyot olduğu ve birçok elektronik devrede ve optoelektronik cihazda fotodiyot olarak kullanılabileceği öngörülmektedir. Bu çalışmada üretilen diyotlarda elde edilen elektriksel karakteristik değerler, sol-jel spin kaplama tekniği ile üretilen Al/p-Si/n-ZnO/Al [40] ve atomik katman biriktirme tekniği ile üretilen Al/TiO₂/p-Si/Al [34] diyotların elektriksel karakteristikleri ile uyumludur.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Üretilen ince filmlerin optik özellikleri ve üretilen diyotların elektriksel karakterizasyonları incelendi. Hazırlanan tüm ince filmlerin altıgen wurtzite yapıya sahip olduğu ve c-ekseni boyunca büyüdüğü belirlendi. Üretilen ince film numunelerinde yasak enerji aralığı artan Mn katkısı ile kademeli olarak azalmaktadır. Üretilen diyotların deneysel sıfır besleme bariyer yüksekliği ($\Phi_b(I-V)$), idealite faktörü (n), doğrultma oranı, I_{on}/I_{off} , kapasitans bariyer yüksekliği ($\Phi_b(C-V)$), dahili voltajı (V_{bi}), difüzyon potansiyeli (V_d), donör konsantrasyonu (N_d) ve tükenme tabakası genişliği (W_d) gibi bazı elektriksel parametreleri I-V, C-V ve G-V ölçümleri kullanılarak hesaplandı. Diyotlarda Mn katkısının %1 olması durumunda ışığa duyarlılığının daha iyi olduğu belirlendi. Elde edilen tüm sonuçlar, üretilen diyotların ışığa duyarlı olduklarını ve elektronik devrelerde ve optoelektronik cihazlarda fotodiyot olarak kullanılabileceklerini göstermektedir.

Tezekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Fırat Üniversitesi tarafından doktora tezi için desteklenmiştir (Proje No. FF16.24).

Kaynaklar (References)

1. Abd-Lefdil M., Belayachi A., Pramodini S., Poornesh P., Wojciechowski A., Fedorchuk A. O., Structural, photoinduced optical effects and third-order nonlinear optical studies on Mn doped and Mn-Al codoped ZnO thin films under continuous wave laser irradiation, *Laser Phys*, 24 (7), 35-42, 2014.
2. Suwanboon S., Ratana T., Ratana Th., Effects of Al and Mn dopant on structural and optical properties of ZnO thin film prepared by sol-gel route, *Walailak J Sci & Tech.*, 4 (1), 111-121, 2007.
3. Chebbah K., Baghdad R., Abdelkader B., Reggad A., Structural and optical properties of N and Mn co-doped ZnO thin films grown by ultrasonic spray pyrolysis method, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 14 (1), 47-57, 2019.
4. Shinde VR., Gujar TP., Lokhande CD., Mane RS., Han SH., Mn doped and undoped ZnO films: A comparative structural, optical and electrical properties study, *Mater. Chem. Phys.*, 95 (3), 326-330, 2006.
5. Li X., Zhu X., Jin K., Yang D., Study on structural and optical properties of Mn-doped ZnO thin films by sol-gel method, *Optical Materials*, 100 (2), 1096-1103, 2020.
6. López-Suárez A., Acosta D., Magaña C., Hernández F., Optical, structural and electrical properties of ZnO thin films doped with Mn, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31 (5), 7389-7397, 2020.
7. Srikant V., Clarke D.R., On the optical band gap of zinc oxide, *J. Appl. Phys.*, 83 (10), 47-54, 1998.
8. Cao H.T., Pei Z.L., Gong J., Sun C., Huang R.F., Wen L.S., Preparation and characterization of Al and Mn doped ZnO (ZnO:(Al, Mn)) transparent conducting oxide films, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (4), 1480-1487, 2004.
9. Cao H.T., Pei Z.L., Gong J., Sun C., Huang R.F., Wen L.S., Transparent conductive Al and Mn doped ZnO thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 184 (2), 84-92, 2004.
10. Mote V.D., Purushotham Y., Dole B.N., Structural, morphological, physical and dielectric properties of Mn doped ZnO nanocrystals synthesized by sol-gel method, *Materials and Design*, 96 (2), 99-105, 2016.
11. Hu D., Liu X., Deng S., Liu Y., Feng Z., Han B., Wang Y., Wang Y., Structural and optical properties of Mn-doped ZnO nanocrystalline thin films with the different dopant concentrations, *Physica E*, 61 (7), 14-22, 2014.
12. Kim IY., Shin SW., Gang MG., Lee SH., Gurav KV., Patil PS., Comparative study of quaternary Mg and Group III element co-doped ZnO thin films with transparent conductive characteristics, *Thin Solid Films*, 57 (3), 321-326, 2014.
13. Nirmala M., Anukaliani A., Structural and optical properties of an undoped and Mn doped ZnO nanocrystalline thin film, *Photonics Letters of Poland*, 2 (4), 189-191, 2010.
14. Sönmez N.A., Dönmez M., Cömert B., Asar T., Kınacı B., Özçelik S., The effects of annealing temperature on RF-coated GZO thin films on n-Si and PET substrates, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 34 (4), 1757-1763, 2019.
15. Benramache S., Arif A., Belahssen O., Guettaf A., Study on the correlation between crystallite size and optical gap energy of doped ZnO thin film, *J. Nanostr. Chem.*, 3 (1), 80-86, 2013.
16. Rusu G.G., Gorley P., Baban C., Rambu A.P., Rusu M., Preparation and characterization of Mn-doped ZnO thin films, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 12 (4), 895-899, 2010.
17. Baghdad R., Kharroubi B., Abdiche A., Vousmaha M., Bezzerrouk M.A., Zeinert A., El Marssi M., Zellama K., Mn doped ZnO nanostructured thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis method, *Superlattices and Microstructure*, 52 (4), 711-721, 2012.
18. Aoun Y., Benhaoua B., Benramache S., A study the aluminum doped zinc oxide thin films, *J. Nano Electron. Phys.*, 7 (3), 3006-3013, 2015.
19. Yakut Ş., Frequency, temperature-dependent behavior of dielectric properties and determination of glass transition temperature of polyethylene thin film, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 36 (2), 1105-1118, 2021.
20. El Hallani G., Nasih S., Fazouan N., Liba A., Khuili M., Sajjeddine M., Comparative study for highly Al and Mg doped ZnO thin films elaborated by sol gel method for photovoltaic application, *J Appl Phys.*, 121 (13), 5103-5110, 2017.
21. Sandana VE., Rogers DJ., Teherani FH., McClintock R., Bayram C., Razezghi M., Comparison of ZnO nanostructures grown using pulsed

- laser deposition, metal organic chemical vapor deposition, and physical vapor transport, *J. Vac. Sci. Technol.*, B. 27 (3), 1678-1683, 2009.
22. Mani GK., Rayappan JBB., Facile synthesis of ZnO nanostructures by spray pyrolysis technique and its application as highly selective H₂S sensor, *Mater Lett.*, 158 (2), 373-376, 2015.
 23. Aydın C., Surface Morphology, Optical constants and dispersion energy parameters of nano-structured Mn/Ni doped ZnO semiconductor thin films, *Science and Eng. J. of Firat Univ.*, 30 (1), 319-328, 2018.
 24. Ungula J., Dejene BF., Effect of solvent medium on the structural, morphological and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by the sol-gel method, *Phys B: Condens Matter*, 48 (5), 26-30, 2016.
 25. Ebrahimizeh Abrishami M., Kompany A., Zhu Z., Effect of Mn doping on optical properties of nanostructured ZnO thin film, *Advanced Materials Research*, 462 (2), 201-205, 2012.
 26. Yan X., Hu D., Li H., Li L., Chong X., Wang Y., Nanostructure and optical properties of M doped ZnO (M=Ni, Mn) thin films prepared by sol-gel process, *Physica B*, 406 (20), 3956-3962, 2011.
 27. Demirbilek N., Zinc oxide interface semiconductor-semiconductor UV photodetectors, Ph.D, Science Institute, Firat University, Elazig, Turkey, 2019.
 28. Xiao Z. H., Luo Y. P., Xu S. J., Zhong W., Ou H., Wu H. W., Investigation on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method, *Advanced Materials Research*, 971 (3), 89-92, 2014.
 29. Saleema M., Siddiqia S. A., Atiq S., Anwar M. S., Riaz S., Room temperature magnetic behavior of sol-gel synthesized Mn doped ZnO, *Chinese Journal of Chemical Physics*, 23 (4), 469-472, 2010.
 30. Gümüř C., Ulutař C., Ufuktepe Y., Optical and structural properties of manganese sulfide thin films, *Optical Materials*, 29 (9), 1183-1187, 2007.
 31. Belkhaoui C., Mzabi N., Smaoui H., Daniel P., Enhancing the structural, optical and electrical properties of ZnO nanopowders through (Al+Mn) doping, *Results in Physics*, 12 (4), 1686-1696, 2019.
 32. Yakuphanođlu F., Electrical characterization and device characterization of ZnO microring shaped films by sol-gel method, *J. Alloys Compd.*, 507 (1), 184-189, 2010.
 33. Gozeh B. A., Karabulut A., Yildiz A., Yakuphanoglu F., Solar light responsive ZnO nanoparticles adjusted using Cd and La Co-dopant photodetector, *J. Alloys Compd.*, 732 (3), 16-24, 2018.
 34. Karabulut A., Orak İ., Türüt A., The photovoltaic impact of atomic layer deposited TiO₂ interfacial layer on Si-based photodiodes, *Solid State Electronics*, 144 (4), 39-48, 2018.
 35. Aydın H., Tataroglu A., Al-Ghamdi A. A., Yakuphanoglu F., El-Tantawy E., Farooq W.A., A novel type heterojunction photodiodes formed junctions of Au/LiZnSnO and LiZnSnO/p-Si in series, *J. Alloys Compd.*, 625 (6), 18-25, 2015.
 36. Demirbilek N., Yakuphanođlu F., Kaya M., The optical and structural properties of undoped ZnO and co-doped ZnO:Alx:Cdy x = 1 at %, y = 1, 2, 3, 5 at % thin films, and their electrical characteristics as photodiode, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 57 (3), 488-499, 2021.
 37. Aksoy S., Fabrication of n-ZnO:Mn/p-Si heterojunction diodes and its I-V, C-V characteristics, *Eskiřehir Technical University Journal of Science and technology A-Applied Sciences and Engineering*, 20 (3), 296 - 306, 2019.
 38. Aksu Canbay C., Tataroglu A., Dere A., Al-Ghamdi A., Yakuphanoglu F., A new shape memory alloy film/p-Si solar light four quadrant detector for solar tracking applications, *J. Alloys Compd.*, 688 (7), 762-768, 2016.
 39. Demirbilek N., Yakuphanođlu F., Kaya M., Structural and optical properties of pure ZnO and Al/Cu co-doped ZnO semiconductor thin films and electrical characterization of photodiodes, *Materials Testing*, 63 (3), 279-285, 2021.
 40. Yakuphanoglu F., Aslam Farooq W., Photoresponse and electrical characterization of photodiode-based nanofibers ZnO and Si, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 14 (17), 207-211, 2011.

