

**Kalkojenit Temelli Nanokompozit İnce Filmlerin Üretilmesi  
ve Optoelektronik Cihaz Uygulaması**

**Hüseyin Kaan KAPLAN**



T.C.  
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KALKOJENİT TEMELLİ NANOKOMPOZİT İNCE FİLMLEİN  
ÜRETİLMESİ VE OPTOELEKTRONİK CİHAZ UYGULAMASI**

Hüseyin Kaan KAPLAN  
0000-0002-4144-5837

Prof. Dr. Sertan Kemal AKAY  
(Danışman)

DOKTORA TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2022  
Her Hakkı Saklıdır

## TEZ ONAYI

Hüseyin Kaan KAPLAN tarafından hazırlanan “KALKOJENİT TEMELLİ NANOKOMPOZİT İNCE FİLMLEİN ÜRETİLMESİ VE OPTOELEKTRONİK CİHAZ UYGULAMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Prof. Dr. Sertan Kemal AKAY

- Başkan** : Prof. Dr. Sertan Kemal AKAY İmza  
0000-0002-7597-1528  
Bursa Uludağ Üniversitesi,  
Fen Edebiyat Fakültesi,  
Fizik Anabilim Dalı
- Üye** : Prof. Dr. Muhitdin AHMETOĞLU İmza  
0000-0002-9555-6903  
Bursa Uludağ Üniversitesi,  
Fen Edebiyat Fakültesi,  
Fizik Anabilim Dalı
- Üye** : Prof. Dr. Suat PAT İmza  
0000-0001-9301-8880  
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi,  
Fen Fakültesi,  
Fizik Anabilim Dalı
- Üye** : Doç. Dr. Umut AYDEMİR İmza  
0000-0001-5396-4610  
Bursa Uludağ Üniversitesi,  
Mühendislik Fakültesi,  
Elektronik Anabilim Dalı
- Üye** : Doç. Dr. Şadan KORKMAZ İmza  
0000-0003-0116-3795  
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi,  
Fen Fakültesi,  
Fizik Anabilim Dalı

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN**  
**Enstitü Müdürü**  
.../.../.....

**B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;**

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

**18/10/2022**

**Hüseyin Kaan KAPLAN**

## TEZ YAYINLANMA FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur.

Sertan Kemal AKAY  
18/10/2022

Hüseyin Kaan KAPLAN  
18/10/2022

İmza

Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum  
anladım yazmalı ve imzalanmalıdır.

İmza

Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum  
anladım yazmalı ve imzalanmalıdır.

## ÖZET

Doktora Tezi

### KALKOJENİT TEMELLİ NANOKOMPOZİT İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ VE OPTOELEKTRONİK CİHAZ UYGULAMASI

**Hüseyin Kaan KAPLAN**

Bursa Uludağ Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

**Danışman:** Prof. Dr. Sertan Kemal AKAY

Günümüzde, ITO, FTO gibi n-tipi şeffaf iletken materyaller ticari seviye birçok optoelektronik cihaz uygulamasında kullanılabilecek gelişimi yakalamışken, performansı yeterince yüksek p-tipi şeffaf iletken ince-film materyaller henüz geliştirilememiştir. Bu nedenle, bu tez çalışmasında termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak, nanokompozit yapıları  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  p-tipi şeffaf iletken ince-filmelerin üretilmesi üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Bakır sülfür ve çinko sülfür mikro-tozlarının belirli oranda karıştırılmasıyla hazırlanan pellet kaynaklardan termal buharlaştırma yöntemiyle Si ve cam alttaşlar üzerine farklı x değerleri için  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmeler büyütülmüştür. Üretilen bu numunelerin X-ışını kırınımı analiziyle iki bileşiğe de ait nano-kristallerinden oluştuğu ve kristal tane boyutlarının  $(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$  numunesinde 30 ile 86 nm aralığında değiştiği belirlenmiştir. FESEM analiziyle alınan yüzey ve kesit görüntülerinden hem yüzeyin oldukça düzgün ve homojen olduğu hem de kalınlığın üretim esnasında ölçülen değerler (50 nm) ile tutarlı olduğu belirlendi. Ayrıca, FESEM incelemesi sırasında yapılan EDS analiziyle de elementel kompozisyonları belirlendi. Moleküler yapıyı ve bileşen elementlerin iyonik durumlarının incelenmesi için XPS analizi yapıldı, elde edilen bulgularla XRD analizinden elde edilen bulgular doğrulandı. UV-Vis spektrofotometre ölçümleri uygulanarak filmlerin 550 nm dalgaboyundaki optik geçirgenliklerinin %65 ile %83 arasında değiştiği, yani oldukça şeffaf oldukları belirlendi ve enerji bant aralığı (Eg) değerleri Tauc metodu kullanılarak hesaplandı. Hall Etkisi ölçümleriyle elektriksel parametreler belirlendi.  $(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$  numunesinde  $5,24 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  hol konsantrasyonu,  $1,69 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 'lik mobilite değerleri ve  $1420 \text{ S/cm}$  gibi çok yüksek bir p-tipi iletkenlik değeri ölçüldü. Böylesine yüksek hol konsantrasyonuna sahip olmasının nedeni moleküler analiziyle açıklandı. Tüm bunlara ek olarak nanokompozit yapıları  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmelerden Si tabanlı üç tane fotodiyot da üretildi. Spektral fotoakım ölçümleriyle yapılan analizlerle çoğu ticari seviye fotodiyotu aşan foto-duyarlılık ve dedekte edebilme kabiliyetine sırasıyla,  $1,44 \text{ A/W}$  ve  $4,37 \times 10^{12}$  Jones değerleriyle sahip olduğu belirlendi. Bununla beraber, yüzde yüzü aşan az rastlanır EQE (kuantum verimi) değeri  $\%2,44 \times 10^2$  (p-CZS<sub>49</sub>/n-Si için) elde edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Şeffaf, p-tipi iletken, nanokompozit, CuS, ZnS, fotodiyot  
**2022, xiv + 78 sayfa.**

## ABSTRACT

PhD Thesis

### PRODUCTION OF CHALCOGENIDE BASED NANOCOMPOSITE THIN FILMS AND OPTOELECTRONIC DEVICE APPLICATION

**Hüseyin Kaan KAPLAN**

Bursa Uludağ University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics

**Supervisor:** Prof. Dr. Sertan Kemal AKAY

Today, while n-type transparent conductive materials such as ITO and FTO have achieved the development that can be used in many commercial-level optoelectronic device applications, p-type transparent conductive thin-film materials with high performance have not been developed yet. Therefore, in this thesis, studies were carried out on the production of nanocomposite  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  p-type transparent conductive thin films by using the thermal evaporation method.  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  thin-films for different x values were grown on Si and glass substrates by thermal evaporation method from pellet sources prepared by mixing copper sulfide and zinc sulfide micro-powders at a certain rate. By X-ray diffraction analysis of these produced samples, it was determined that they consisted of nano-crystals of both compounds, and the crystal grain sizes in  $(\text{CuS})_{0.49}:(\text{ZnS})_{0.51}$  changed between 30 and 86 nm. From the surface and cross-section images taken by FESEM analysis, it was determined that the surface was quite smooth and homogeneous, and the thickness was consistent with the values measured during production (~50 nm). Additionally, elemental compositions were determined by the EDS analysis performed during the FESEM analysis. XPS analysis was performed to examine the molecular structure and ionic states of the component elements, and the findings obtained from the XRD analysis were confirmed. By applying UV-Vis spectrophotometer measurements, it was determined that the optical transmittance of the films at 550 nm wavelength ranged between 65% and 83%, that is, they were quite transparent, and the energy band gap ( $E_g$ ) values were calculated using the Tauc method. Electrical parameters were determined by means of Hall Effect measurements. In the  $(\text{CuS})_{0.49}:(\text{ZnS})_{0.51}$  sample, a hole concentration of  $5.24 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , mobility value of  $1.69 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  and a very high p-type conductivity value of 1420 S/cm was measured. The reason for having such a high hole concentration was explained by its molecular analysis. In addition to all these, three Si-based photodiodes were produced from nanocomposite  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  thin films. With the analyzes made from spectral photocurrent measurements, it was determined that it has responsivity and detectivity capabilities, which exceed most commercial-level photodiodes, with 1.44 A/W and  $4.37 \times 10^{12}$  Jones values, respectively. However, a rare EQE (quantum efficiency) value exceeding one hundred percent was obtained as  $2.44 \times 10^2\%$  (for p-CZS<sub>49</sub>/n-Si).

**Key words:** Transparent, p-type conductive, nanocomposite, CuS, ZnS, photodiode  
**2022, xiv + 78 pages.**

## TEŞEKKÜR

Doktora eğitimimde, TÜBİTAK BİDEB 2211 Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı kapsamında bana sağlanan burs olanağından dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

YÖK 100/2000 Öncelikli Alan Doktora Burs Projesi kapsamında sağladıkları doktora bursu için YÖK'e teşekkürlerimi sunarım.

Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri "BAP" Birimine doktora tez çalışmamı FDK-2021-196 numaralı tez destek projesi ile destekledikleri için teşekkürlerimi sunarım.

Bu yolda, en başından geldiğim bugüne kadar bana yol gösteren, her türlü desteğini eksik etmeyen, bilgisini her zaman paylaşan ve çalışmalarda beni hep teşvik ve motive eden, ayrıca karakteri ile bana her zaman örnek olan çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Sertan Kemal AKAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Değerli bilgi birikimiyle beni aydınlatan, laboratuvarının kapılarını bana her zaman açan yardımlarını esirgemeyen ve çalışmalarım konusunda değerli fikirleriyle daha iyiye yönlendiren çok değerli hocam Prof. Dr. Muhitdin AHMETOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Değerli hocam Prof. Dr. Suat PAT'a hem yüksek lisans hem de doktora çalışmalarım sırasında sunduğu laboratuvar imkanları, değerli bilgi ve fikirleriyle bana sağladığı katkılar için çok teşekkür ederim.

Yine her türlü deneysel çalışma için laboratuvar imkanlarını sunan, fikirleriyle ve tavsiyeleriyle çalışmalarına değer katan sayın hocam Doç. Dr. Umut AYDEMİR'e de çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımız sırasında iyi bir yol arkadaşı olan arkadaşım Serhat SARSICI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında sorduğum her zaman yardımına koşan değerli arkadaşım Ali OLKUN'a katkılarından, yardımlarından ve iyi arkadaşlığından dolayı çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca hep arkamda olan, hiçbir zaman manevi ve maddi desteklerini esirgemeyen, tüm hayatım boyunca bana inanan, inanmaktan asla vazgeçmeyen ve baş koyduğum yolda beni asla yalnız bırakmayan canım annem Raziye, canım babam Musa ve biricik ablam Aslıhan'a da tüm kalbimle teşekkür ederim.

Ve hayatıma girdiği günden beri bana attım her adımda inanan, destekleyen, umutsuzluğa düştüğümde umut veren cesaretlendiren, her günüme mutluluk getiren ve yanımda olan hayatımın ışığı canım eşim Betül'e her türlü desteği için tüm kalbimle teşekkür ederim

Hüseyin Kaan KAPLAN  
18/10/2022



## İÇİNDEKİLER TABLOSU

	Sayfa
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER TABLOSU.....	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER.....	7
2.1. Kompozitler ve Nanokompozitler.....	7
2.1.1. Yapısal uygulamalar.....	8
2.1.2. Elektronik uygulamalar.....	8
2.2. Yarıiletken Materyaller.....	11
2.3. Element Yarıiletkenler.....	12
2.4. Silisyumun Kristal Yapısı.....	12
2.5. Bileşik Yarıiletkenler.....	15
2.6. Elektron ve Hollerin Bağ Modeli.....	16
2.6.1. Enerji Bantları ve Bant Aralığı.....	20
2.6.2. Enerji Bant Diyagramı.....	21
2.7. P-N Eklemi.....	25
2.8. Heteroeklemler.....	29
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	33
3.1. Materyal.....	33
3.1.1. Çinko Sülfür (ZnS).....	34
3.1.2. Bakır Sülfür (Cu <sub>x</sub> S).....	34
3.2. Yöntem.....	35
3.2.1. Alttaşların hazırlanması.....	35
3.2.2. (CuS) <sub>x</sub> :(ZnS) <sub>1-x</sub> ince-film numunelerin üretilmesi.....	35
3.2.3. Au/Cu/p-(CuS) <sub>x</sub> :(ZnS) <sub>1-x</sub> /n-Si/Ag heteroeklem diyotların üretilmesi.....	36
3.2.4. İnce-film özelliklerinin karakterizasyonu.....	37
3.2.5. Heteroeklem diyotların cihaz karakterizasyonu.....	38
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	39
4.1. Yüzey Morfolojisi ve Elementel Analiz.....	39
4.2. Yapısal Özellikler.....	42
4.2.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizi.....	42
4.2.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi.....	44
4.3. Optik Özellikler.....	52
4.4. Elektriksel Özellikler.....	55
4.5. (CuS) <sub>x</sub> :(ZnS) <sub>1-x</sub> /n-Si Heteroeklem Diyotun Elektrik ve Fotoelektrik Özellikleri.....	60
4.5.1. Diyot karakteristikleri.....	60
4.5.2. Fotoelektrik özellikleri.....	62
5. SONUÇ.....	70
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	76

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
J	Akım yoğunluğu
$E_a$	Akseptör enerji seviyesi
$E_A$	Akseptör iyonlaşma enerjisi
Å	Angström
$\Phi_b$	Bariyer yüksekliği
k	Boltzmann sabiti
$\epsilon_0$	Boşluğun elektrik geçirgenliği
$\lambda$	Dalga boyu
°	Derece
°C	Derece santigrat
$E_d$	Donör enerji seviyesi
$E_D$	Donör iyonlaşma enerjisi
E	Elektrik alan
$J_n$	Elektron akım yoğunluğu
$\mu_e$	Elektron mobilitesi
$v_n$	Elektron sürüklenme hızı
q	Elektron yükü
eV	Elektron volt
$E_g$	Enerji bant aralığı
$A^*$	Etkin Richardson sabiti
d	Film kalınlığı
$J_p$	Hol akım yoğunluğu
p	Hol konsantrasyonu
$\mu_h$	Hol mobilitesi
$v_p$	Hol sürüklenme hızı
$\sigma$ (sigma)	İletkenlik
$E_c$	İletkenlik bandı alt sınırı enerji seviyesi
K	Kelvin
$\theta$	Kırınım açısı
D	Kristal tane boyutu
m	Metre
meV	Mili-elektron volt
$\mu$	Mobilite
T	Mutlak sıcaklık
nm	Nanometre
A	Optik soğurma
$\alpha$	Optik soğurma katsayısı
$\beta$	Pik yarı-maksimumundaki tam genişlik
$n_i$	Saf taşıyıcı yoğunluğu
s	Saniye
cm	Santimetre
cm <sup>2</sup>	Santimetre kare
n	Serbest elektron konsantrasyonu
$m_0$	Serbest elektron kütlesi

$I_0$	Ters doyma akımı
$E_v$	Valans bandı alt sınırı enerji seviyesi
$\epsilon_s$	Yarıiletken elektrik geçirgenliği
$V_{bi}$	Yapı potansiyeli
%	Yüzde

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
FESEM	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
AZO	Alüminyum çinko oksit
RPM	Dakikadaki devir sayısı
PLD	Darbeli lazer biriktirme
EDS	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
FTO	Flor kalay oksit
EQE	Harici kuantum verimi
LED	Işık yayan diyot
ITO	İndiyum kalay oksit
QCM	Kuartz kristal mikro-terazi
MRI	Manyetik rezonans görüntüleme
MEMS	Mikro elektromekanik sistemler
NEMS	Nano elektromekanik sistemler
OLED	Organik ışık yayan diyot
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı analizi
FWHM	Yarı-maksimumdaki tam genişlik
HEMT	Yüksek elektron mobilite transistör

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Bazı önemli yalıtkanlar, yarıiletkenler ve iletkenler için tipik iletkenlik – özdirenç değerleri aralığı. (Sze ve Lee 2010).....	11
Şekil 2.2.	Silikon kristalinin birim hücresi. Görüldüğü gibi her Si atomunun en yakın dört komşusu vardır.....	13
Şekil 2.3.	(a) Kristal düzlemleri tanımlamak için bir sistem ve her küp Şekil 2.1’deki Si kristali birim hücresini temsil etmektedir. (b) Si alttaşlar genellikle (100) düzlemi boyunca kesilir (Hu 2010). .....	14
Şekil 2.4.	Silisyumun kristal yapısının iki-boyutlu temsili bir gösterimi. ....	16
Şekil 2.5.	(a) Kovalent bağ elektronlarından birinin termal enerji sayesinde yeterli enerjiyi alarak elektron – hol çifti oluşturması olayının çizimi. (b) Hol ile elektrik akımı taşınımının gösterimi.....	17
Şekil 2.6.	Bağ modeliyle bir yarıiletkeni katkılamanın gösterimi. (a) Bir donör atomu olarak P ile n-tipi katkılanmış Si kristali. (b) Bir akseptör atomu olarak B ile p-tipi katkılanmış Si kristali. ....	18
Şekil 2.7.	(a) Si atomunun ayırık enerji seviyeleri. (b) Si kristalinde enerji seviyelerinin yerini alan enerji bantlarının gösterimi (Hu 2010). .....	20
Şekil 2.8.	Bir yarıiletkenin enerji bant diyagramı. ....	22
Şekil 2.9.	Bir yarıiletken üzerine düşen enerjisi $h\nu > E_g$ olan fotonun soğurularak elektron – hol çifti oluşturması.....	23
Şekil 2.10.	Yarıiletken elektronik bant diyagramında donör ve akseptör seviyelerinin gösterimi. ....	23
Şekil 2.11.	(a) Si yarıiletkeni, (b) SiO <sub>2</sub> yalıtkanı ve (c) bir iletkenin elektronik bant diyagramlarının gösterimi. ....	25
Şekil 2.12.	Donör iyon ekimi ile bir p-tipi yarıiletkenden p-n-eklem üretilmesi..	26
Şekil 2.13.	(a) p-tipi ve n-tipi yarıiletkenlerin bir araya getirilmeden önceki iki boyutlu yapısal gösterimi ve enerji bant diyagramı. (b) İki yarıiletkenin bir araya getirilip p-n eklem oluşturduklarındaki yapısal gösterimi ve p-n eklem enerji bant diyagramı. ....	27
Şekil 2.14.	(a) İleri yönde beslenmiş, (b) ters yönde beslenmiş p-n eklemlerin enerji bant diyagramları.....	29
Şekil 2.15.	(a) İzole haldeki iki farklı yarıiletkenin enerji bant diyagramı. (b) İki farklı yarıiletken arasında oluşan heteroekleme ait elektronik bant diyagramı.....	31
Şekil 3.1.	Üretilen Au/Cu/p-(CuS) <sub>x</sub> :(ZnS) <sub>1-x</sub> /n-Si/Ag heteroeklem cihazların şematik gösterimi.....	37
Şekil 4.1.	(CuS) <sub>x</sub> :(ZnS) <sub>1-x</sub> ince-filmlerin Cu/(Cu+Zn) a) 0,17, (b), 0,30, (c) 0,37, (d) 0,43, (e) 0,49 ve (f) 0,54 değerleri için FESEM yüzey görüntüleri. ....	40
Şekil 4.2.	Nanokompozit (CuS) <sub>x</sub> :(ZnS) <sub>1-x</sub> yapılı ince-filmlerin FESEM ile belirlenen kesit görüntüleri; a) (CuS) <sub>0,17</sub> :(ZnS) <sub>0,83</sub> , (b) (CuS) <sub>0,30</sub> :(ZnS) <sub>0,70</sub> , (c) (CuS) <sub>0,37</sub> :(ZnS) <sub>0,63</sub> , (d) (CuS) <sub>0,43</sub> :(ZnS) <sub>0,67</sub> , (e) (CuS) <sub>0,49</sub> :(ZnS) <sub>0,51</sub> , (f) (CuS) <sub>0,54</sub> :(ZnS) <sub>0,46</sub> .....	41
Şekil 4.3.	(CuS) <sub>x</sub> :(ZnS) <sub>1-x</sub> ince-filmlerin x=0, 0,17, 0,30, 0,37, 0,43, 0,49, 0,54, 1 değerleri için X-ışını kırınım desenleri. ....	42
Şekil 4.4.	(CuS) <sub>x</sub> :(ZnS) <sub>1-x</sub> /n-Si numuneler ve referans n-Si alttaş numunelerin genel X-ışını fotoelektron spektrum grafikleri.....	45

Şekil 4.5. $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$ nanokompozit ince-filmlerin $x=0, 0,17, 0,30, 0,37, 0,43, 0,49, 0,54$ değerleri için Zn 2p bölgesindeki X-ışını fotoelektron spektrumu. ....	46
Şekil 4.6. ZnS ve $(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$ ince-filmlerin Zn $2p_{3/2}$ ve Zn $2p_{1/2}$ piklerinin fit edilerek elde edilen pik merkez değerleriyle karşılaştırılması. ....	47
Şekil 4.7. $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$ nanokompozit ince-filmlerin $x=0, 0,17, 0,30, 0,37, 0,43, 0,49, 0,54$ değerleri için Cu 2p bölgesindeki X-ışını fotoelektron spektrumu. ....	49
Şekil 4.8. $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$ nanokompozit ince-filmlerin $x=0, 0,17, 0,30, 0,37, 0,43, 0,49, 0,54$ değerleri için S 2p bölgesindeki X-ışını fotoelektron spektrumu. ....	50
Şekil 4.9. ZnS ve $(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$ ince-filmlerin S $2p_{3/2}$ ve S $2p_{1/2}$ piklerinin fit edilerek elde edilen pik merkez değerleriyle karşılaştırılması. ....	51
Şekil 4.10. $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$ ince-filmlerin optik geçirgenlik spektrumları. ....	52
Şekil 4.11. $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$ ince-filmlerin optik soğurma spektrumları. ....	53
Şekil 4.12. CuS fazı miktarının bir fonksiyonu olarak foton enerjisi $-(\alpha h\nu)^2$ eğrileri grafiği.....	54
Şekil 4.13. Nanokompozit $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$ ince-filmlerin Cu/(Cu+Zn)'ye bağlı a) taşıyıcı konsantrasyonu değişimi, b) mobilite değişimi grafikleri.....	57
Şekil 4.14. Nanokompozit $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$ ince-filmlerin Cu/(Cu+Zn)'ye bağlı a) taşıyıcı konsantrasyonu değişimi, b) mobilite değişimi grafikleri. ....	58
Şekil 4.15. p-CZS <sub>17</sub> /n-Si, CZS <sub>37</sub> /n-Si ve CZS <sub>49</sub> /n-Si heteroeklem cihazların yarı-logaritmik akım-voltaj grafikleri. ....	60
Şekil 4.16. Au/Cu/p-CZS <sub>x</sub> /n-Si/Ag diyotların 1 güneş (AM 1,5) ışınma altındaki yarı-logaritmik akım voltaj grafikleri; (a) p-CZS <sub>17</sub> /n-Si, (b) p-CZS <sub>37</sub> /n-Si, (c) p-CZS <sub>49</sub> /n-Si. ....	63
Şekil 4.17. Au/Cu/p-CZS <sub>x</sub> /n-Si/Ag fotodiyotların (a) spektral fotoakım, (b) ışık kaynağının spektrum grafikleri. ....	65
Şekil 4.18. Au/Cu/p-CZS <sub>x</sub> /n-Si/Ag fotodiyotların spektral foto-duyarlılık, $R_\lambda$ grafikleri. ....	66
Şekil 4.19. Au/Cu/p-CZS <sub>x</sub> /n-Si/Ag fotodiyotların spektral dedekte edebilirlik, $D^*$ grafikleri.....	67
Şekil 4.20. Au/Cu/p-CZS <sub>x</sub> /n-Si/Ag fotodiyotların yüzde harici kuantum verimi, EQE grafikleri. ....	68
Şekil 4.21. Au/Cu/p-CZS <sub>x</sub> /n-Si/Ag fotodiyotların zamana bağlı süreksiz fotoakım grafikleri; (a) p-CZS <sub>17</sub> /n-Si, (b) p-CZS <sub>37</sub> /n-Si, (c) p-CZS <sub>49</sub> /n-Si. ....	69

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Bazı yarıiletkenlerin enerji bant aralığı değerleri. ....	22
Çizelge 2.2. Si yarıiletkeni içerisine eklenen bazı katkı atomlarının iyonizasyon enerjileri. ....	24
Çizelge 4.1. EDS analizine göre numunelerin elementel kompozisyonları.....	39
Çizelge 4.2. (CuS) <sub>0,49</sub> :(ZnS) <sub>0,51</sub> nanokompozit yapıları filmin, faz, miller indisleri ve kristal tane boyutları. ....	44
Çizelge 4.3. (CuS) <sub>x</sub> :(ZnS) <sub>1-x</sub> nanokompozit ince-filmlerin x=0, 0,17, 0,30, 0,37, 0,43, 0,49, 0,54 değerleri için Zn 2p bölgesindeki 2p <sub>3/2</sub> ve 2p <sub>1/2</sub> piklerine ait merkez değeri. ....	47
Çizelge 4.4. (CuS) <sub>x</sub> :(ZnS) <sub>1-x</sub> nanokompozit ince-filmlerin x=0,17, 0,30, 0,37, 0,43, 0,49, 0,54 değerleri için Cu 2p bölgesindeki 2p <sub>3/2</sub> ve 2p <sub>1/2</sub> piklerine ait merkez değeri. ....	49
Çizelge 4.5. Nanokompozit yapıları (CuS) <sub>x</sub> :(ZnS) <sub>1-x</sub> ince-filmlerin oda sıcaklığındaki elektriksel parametreleri. ....	56
Çizelge 4.6. Bu çalışmada üretilen şeffaf ve p-tipi iletken nanokompozit yapıları (CuS) <sub>x</sub> :(ZnS) <sub>1-x</sub> ince-filmlerin literatür karşılaştırması. ....	59
Çizelge 4.7. Diyotların akım – voltaj ölçümünden elde edilen temel elektrik parametreleri. ....	62

## 1. GİRİŞ

İlk çağlardan bu yana insanoğlu, her zaman işlerini kolaylaştıracak birtakım araçlar geliştirmiştir ve bu araçları geliştirecek materyal arayışı içinde olmuştur. Bu materyal arayışı ve kullanımı, insanlık tarihinin ve uygarlığının şekillenmesinde o kadar önemli rol oynamıştır ki tarih öncesi dönemden günümüze kadar birçok çağ ismi bu materyal isimleriyle adlandırılmıştır. Yazılı tarih öncesi insanların, taşları kullanarak başta kesici ve delici aletler geliştirdiği Taş Devri bunların ilkidir ve bunu Bakır Çağı ve antik tarih döneminde Bronz Çağı ve Demir Çağı, modern tarih döneminde de Çelik Çağı (Endüstri ve Makine Çağı), Uzay ve Elektronik Çağı izlemiştir.

Yakın tarihimizden başlayıp günümüzde de süregelen Uzay ve Elektronik Çağları gelişmiş malzeme bilimleri sayesinde mümkün olmuştur. Uzay araçlarının üretilmesi, son derece zorlu şartlara dayanıklı (aşırı sıcak ve soğuk, yüksek radyasyon, aşırı yüksek basınç farkları, gibi) ve bir o kadar da hafif yapı malzemelerinin geliştirilebilmiş olması sayesinde başarılmıştır. Öte yandan, Uzay Çağı paralelinde gelişen Elektronik Çağı da yarıiletken malzemelerin keşfi ve geliştirilmesi ile mümkün olmuştur. Elektronik cihazlar hayatın her alanında günlük yaşamın vazgeçilmez birer parçası haline gelmiştir.

Çağlar boyunca, her ne kadar farklı dönemlerde farklı materyal türleri öne çıkmış olsa da günümüzde bu materyallerin her biri ayrı ayrı büyük önem taşımaktadır. Bu durum, çağımızda en basitinden en karmaşığına kadar değişen uygulamalarda birçok farklı materyalin birlikte kullanılmasıyla uygulama alanlarının çok fazla iç içe girmesinden ileri gelmektedir. Kompozit malzemeler, artık sadece büyük boyutlu yapılar ve araçlarda değil elektronik sistemlerde ve hatta mikro/nano elektronik – elektromekanik (MEMS ve NEMS gibi) sistemlerde de kullanılır hale gelmiştir. Elektronik cihazların yapıtaşları olan yarıiletken devre elemanları sadece Silikon (Si) ve Germanyum (Ge) kristalleri değil bunların yanında başka bileşik yarıiletkenler (GaAs, GaN, ZnO, ZnS, InSb...), polimer yarıiletken ve iletkenler, inorganik şeffaf iletkenler (ITO, FTO, AZO), polimer/inorganik nanokompozit yarıiletkenler, inorganik/inorganik nanokompozit yarıiletken malzemeler de git gide daha çok araştırılıp geliştirilmekte ve birçok elektronik – optoelektronik uygulamada yerlerini almaktadırlar.

Günümüzde fotovoltaik hücreler, fotodiyot, fototransistör, gibi sensörler, LED, OLED ışık kaynakları ve ekranların yapılarında kullanılan şeffaf iletkenler olan ITO ve FTO gibi n-tipi iletkenliğe sahip materyaller kullanılmaktadır. Buna karşın, yeni optoelektronik cihaz tasarım olanaklarının önünü açacak, bununla beraber tamamen şeffaf ekranların da üretiminde kullanılacak ITO ve FTO gibi materyallere p-tipi yüksek iletkenlikle alternatif olabilecek şeffaf iletken bir materyalin eksikliği bulunmaktadır. Bu bağlamda, gerekli p-tipi, şeffaf ve yüksek iletkenliğe sahip malzeme ihtiyacına çözüm bulma konusu git gide ilgi odağı haline gelmekte ve son yıllarda bu konuda yapılan araştırmaların giderek arttığı yapılan literatür araştırmalarından görülmektedir.

Literatürde bu konuda yapılan başlıca çalışmalar şu şekilde sıralanabilir. Sato ve diğ. (1993) tarafından, radyo frekans sıçratma (R.F. Sputtering) yöntemiyle 200 °C altta sıcaklığında ve saf O<sub>2</sub> plazması kullanarak p-tipi NiO ince filmler üretilmiştir. Üretilen NiO filmler için, hol konsantrasyonunu  $1,3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , özdirenç değerini  $1,4 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  ve ortalama optik geçirgenliğin %40 kadar olduğunu bildirmişlerdir. Tanaka ve diğ. (1996), şeffaf ve iletken bir p-tipi ince-film üretmek için, R.F. – DC birleşik magnetron sıçratma yöntemi kullanarak CuI (Bakır İyodit) ince-filmler üretilmiştir. Bu yöntemde, magnetron plazma deşarjı 13.56 MHz radyo frekans kaynağı ile oluşturulurken aynı zamanda bir düşük frekans geçirim filtresi üzerinden kaynak hedef üzerine düşen iyon enerjisini kontrol etmek için DC voltaj uygulanmıştır. En düşük özdirenç ve en iyi optik geçirgenliğe -50V hedef voltajında ürettikleri I/Cu oranı 0.9 olan numunede,  $5,4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  ve %70 (500 nm üzeri dalga boyunda) değerleriyle ulaştıklarını bildirmişlerdir. Kawazoe. ve diğ. (1997) tarafından üretilen CuAlO<sub>2</sub> ince-filmler ilk p-tipi iletken şeffaf oksit olarak literatüre girmiştir. Üretilen CuAlO<sub>2</sub> ince-filmin iletkenliği  $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ve görünür bölgedeki (400 – 700 nm) optik geçirgenliğinin %60'dan küçük olduğu optik geçirgenlik grafiği ile verilmiştir. Kudo ve diğ. (1998) darbeleri lazer biriktirme (PLD) yöntemi ile K katkılı SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ince-filmleri SiO<sub>2</sub> (kuvars) alttaşlar üzerine biriktirmişlerdir. Araştırmacılar, geniş yasak bant aralığına sahip p-tipi iletken oksit SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:K ince-filmler için yasak bant aralığı değerini 3,3 eV, iletkenlik  $4,8 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$  (özdirenç değeri  $2,08 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ ), hol konsantrasyonunu  $6,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ve hol mobilitesini  $0,46 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  olarak bildirmişlerdir. Yanagi ve diğ. (2000) şeffaf, p-tipi iletken CuAlO<sub>2</sub> ince-filmleri darbeleri lazer biriktirme (PLD) yöntemi kullanarak



üretmişlerdir. İnce-filmin doğrudan ve dolaylı izinli geçişler için optik yasak bant genişliği değerlerini 1,8 eV ve 3,5 eV olarak belirlediklerini, 300 K sıcaklıktaki iletkenlik değerinin  $\sim 3,0 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (özdirenç değeri  $\sim 3,33 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ), olarak ölçüldüğünü, hol konsantrasyonunun  $2,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ve hol mobilitesinin  $0,13 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  olarak hesaplandığını bildirmişlerdir. Ueda ve diğ. (2001) darbeli lazer biriktirme yöntemi kullanarak, safir (001) alttaşlar üzerine şeffaf, p-tipi iletken  $\text{CuGaO}_2$  ince-filmleri epitaksiyel olarak büyütmüşlerdir. Filmlerin görünür bölgedeki optik geçirgenliğinin  $\sim 80\%$ , iletkenlik değerinin  $6,3 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (özdirenç değeri  $\sim 15,87 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ), yük taşıyıcı yoğunluğunun  $1,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ve hol mobilitesinin  $0,23 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  olduğunu bildirmişlerdir. Hiramatsu ve diğ. (2002)  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{SrS}$  ve S tozlarının stokiometrik karışımını sıkıştırıp 6 saat boyunca  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de vakumlanmış kuvars fırın içerisinde sinterleyerek ürettikleri  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O})\text{CuS}$  kaynak hedefleri kullanarak radyo-frekans sıçratma yöntemi ile kuvars alttaşlar üzerine  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O})\text{CuS}$  filmleri üretmişler. Üretilen filmler için, görünür bölgedeki en yüksek optik geçirgenlik değerinin  $60\%$ 'dan büyük ve en yüksek iletkenlik değerinin  $20 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ( $5 \times 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  özdirenç) olduğunu bildirmişlerdir. Joshi ve diğ. (2006) Li katkılı NiO şeffaf iletken oksit filmleri MgO (100) alttaşlar üzerine kombinatoriyal darbeli lazer biriktirme yöntemiyle değişen Li oranlarında üretmişlerdir. En yüksek iletkenlik değeri olarak  $1,41 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ( $7,09 \times 10^{-1} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  özdirenç) ve görünür bölgede yaklaşık  $80\%$ 'lik optik geçirgenlik değeri elde ettiklerini bildirmişlerdir. Liu ve diğ. (2007) farklı oranlarda Zn katkılı  $\text{CuAlS}_2$  külçe numuneleri kıvılcım plazma sinterleme yöntemi ile üretmiş ve  $\text{CuAl}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{S}_2$  ince-film de cam alttaş üzerine kanal kıvılcım ablasyon yöntemi ile kaplamışlardır. Bu numune için oda sıcaklığında  $65,3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  iletkenlik (yaklaşık  $1,53 \times 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  özdirenç) ve  $\sim 80\%$  optik geçirgenlik değeri elde ettiklerini bildirmişlerdir. Götzendörfer ve diğ. (2009) şeffaf p-tipi iletken  $\text{CuCrO}_2$  ve  $\text{CuAl}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_2$  ince-filmleri sol-jel temelli bir yöntem kullanarak üretmişlerdir.  $\text{CuCrO}_2$  için  $16 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  özdirenç,  $21\%$  optik geçirgenlik ve  $\text{CuAl}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_2$  için ise  $11 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  özdirenç,  $49\%$  optik geçirgenlik değerleri elde ettiklerini bildirmişlerdir. Nian ve diğ. (2009) sol-jel daldırma ile kaplama yöntemiyle N katkılı ZnO ince filmler üretmişlerdir. Üretilen filmlerin spektral fotometri ölçümü ile görünür bölgede  $85\%$  üzerinde bir optik geçirgenlik değerine sahip olduğunu, Hall Etkisi ölçümü ile  $29,2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  hol mobilitesine ve  $3,19 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  taşıyıcı yoğunluğuyla birlikte  $0,067 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 'lik düşük bir özdirenç değerine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Fortunato ve diğ.

(2010), şeffaf, p-tipi SnO<sub>x</sub> ince film transistörleri üretmek için radyo frekans magnetron sıçratma yöntemiyle SnO<sub>x</sub> (x<2) ince filmler üretmişlerdir. Üretilen filmler için optik yasak bant aralığının 2.8 eV, 400 – 2000 nm dalga boyu aralığında ortalama optik geçirgenlik değerinin %85 kadar, hol konsantrasyonu değerlerinin  $\sim 10^{16} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  aralığında, hol mobilitelerinin  $4,8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  civarında ve özdirenç değerlerinin  $10^1 - 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  aralığında olduğunu bildirmişlerdir. Parreira ve diğ. (2011), şeffaf p-tipi Cu<sub>x</sub>S ince-filmler üretmek için Cu<sub>2</sub>S ve S tozlarını kütlece eşit miktarlarda karıştırarak S zengini bir karışım hazırlayıp, bu karışımı vakum termal buharlaştırma yöntemi ile cam alttaşlar üzerine kaplamışlardır. Üretilen filmlerin yaklaşık  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  kadar düşük özdirence sahip oldukça iletken ve kristalin CuS yapıda olduğu fakat net bir p-tipi iletkenlik göstermediğini gözlemişlerdir. Filmleri atmosfer ortamında 270 C'de 4 ila 6 dakika tavladıklarında p-tipi karakteristiğe sahip ve özdirenç değerlerinin yaklaşık  $10^{-2} - 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  aralığında değiştiğini, en iyi numunelerinde de görünür optik geçirgenlik değerinin en fazla %65 olduğunu bildirmişlerdir. Diamond ve diğ. (2012) p-tipi, şeffaf iletken olarak Cu alaşımlı ZnS ince-filmleri darbeli lazer biriktirme yöntemiyle %6'dan %27'ye kadar değişen farklı Cu konsantrasyonlarında olacak şekilde üretmişlerdir. Ürettikleri filmlerden en iyilerinde elektrik iletkenliğinin  $54 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (yaklaşık  $1,85 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  özdirenç) ve 550 nm dalgaboyundaki optik geçirgenliğinin de %65 olduğunu bildirmişlerdir. Yang ve diğ. (2016), şeffaf ve p-tipi iletken olarak CuI ve I katkılı CuI ince filmler üretmişlerdir. Katkısız CuI için  $\sim 156 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  I-katkılı CuI  $\sim 283 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  iletkenlik değerleri bildirmişlerdir. Bu numuneler için 400-800 nm dalgaboyu aralığında ortalama %72 optik geçirgenlik bildirmiş olmalarına karşın optik geçirgenlik spektrumunda görüldüğü üzere görünür bölgenin büyük bir kısmında (yaklaşık 400 ile 600 nm aralığı) optik geçirgenliğinin yaklaşık %60 kadar olduğu açıkça görülmektedir. Xu ve diğ. (2016), kimyasal banyo biriktirme yöntemi ile p-tipi, şeffaf ve son derece iletken (CuS)<sub>x</sub>:(ZnS)<sub>1-x</sub> nanokompozit yapıları ince-filmler üretmişlerdir. En yüksek iletkenliğe sahip numuneleri için  $1000 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  iletkenlik, en şeffaf numuneleri için de görünür bölgede %70 üzerinde optik geçirgenlik elde edilebildiğini ve optimum ince-film numuneleri olan (CuS)<sub>0,65</sub>:(ZnS)<sub>0,35</sub> için ise bu değerleri yaklaşık  $450 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ve %70 olarak bildirmişlerdir. Maurya ve diğ. (2017), şeffaf, p-tipi iletken ince-filmler elde etmek için radyo-frekans magnetron sıçratma yöntemi kullanarak Cu alaşımlı ZnS ince-filmleri farklı oranlarda Cu içerecek şekilde üretmişlerdir. En optimum özelliklere sahip filmlerde

(%40 Cu)  $752 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  iletkenlik ve 550 nm dalga boyu değerinde %75 kadar bir optik geçirgenlik bildirmişlerdir. Bu optik geçirgenlik değeri filmin gerçek optik geçirgenlik spektrumu ile optik yansımaya spektrumunu toplayarak elde ettikleri ve yansımaya düzeltmeli-geçirgenlik adını verdikleri bir değerdir. 550 nm dalga boyu için gerçek ölçülen optik geçirgenlik değeri ise %65 olarak bildirilmektedir. Mahuli ve diğ. (2018), şeffaf ve iletken p-tipi Cu(I) eklenmiş ZnS ince filmler üretmek için atomik katman biriktirme yöntemini kullanmışlardır. Bu yöntemi kullanarak farklı oranlarda  $\text{Cu}^+$  ihtiva eden ZnS ince filmleri üretmek için, ZnS süper-katmanların arasına CuS katmanlarını farklı numuneler için farklı tekrar sayılarında tekrar eder şekilde üretmişlerdir (yani, ZnS:CuS için 100:1, 80:1, 60:1 gibi). Araştırmacılar, en düşük özdirenç değeri olarak  $1,3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  elde etmiş ve bu numune için yansımaya düzeltmesi hesaplayarak %90 optik geçirgenlik rapor etmişlerdir ancak, aynı numunenin gerçek optik geçirgenlik değeri %50'nin altında kalmaktadır. Gerçekçi olmak gerekirse hiçbir yansımaya önleyici kaplama bu iki çalışmada sunulmuş olan yansımaya düzeltmelerde hesaplandığı gibi tüm spektrum boyunca yansımaya kaybını tamamen ortadan kaldırmamaktadır. Feng ve diğ. (2018), darbeli lazer biriktirme yöntemiyle ürettikleri  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  ince-filmleri şeffaf, p-tipi iletkenler olarak bildirmişlerdir. Araştırmacılar, optimum özelliklere sahip numuneleri olarak  $\text{Cu}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{S}$  kompozisyonuna sahip numunenin,  $261,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  iletkenlik ve görünür bölgede ortalama %58 optik geçirgenlik değerleriyle mükemmel performans sergilediğini vurgulamışlardır.

Bu çalışmada, p-tipi, yüksek elektrik iletkenlik değerine sahip, şeffaf bir materyal geliştirmek için nanokompozit yapıları  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince filmlerin termal buharlaştırma yöntemi ile üretilmesi hedeflenmiştir. CuS ve ZnS'nin bu amaçla seçilmesinin nedeni, CuS ve diğer  $\text{Cu}_x\text{S}$  fazlarının doğal olarak p-tipi iletkenlik sergilemesi ve ZnS'nin optik olarak yüksek geçirgenliğe sahip olmasının yanında Cu ile katkılanan ZnS bileşiğinin de p-tipi elektriksel iletkenlik karakteristiği taşımasıdır. Bu özellikler, iki materyali şeffaf, p-tipi iletken bir materyal geliştirme konusunda neredeyse eşsiz iki aday yapmaktadır. Yapılan literatür araştırmalarında bu yapının daha önce termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak üretilmiş olmadığı görülmüş ve nanokompozit yapıları bu ince filmleri üretmek için termal buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemin kullanılmasının nedeni olarak, uygulanabilirliğinin kolay, maliyetinin düşük, erişilebilirlik ve

ölçeklenebilirliğinin mümkün olması, kimyasal öncüller ve atıklar bırakmaması, üretilen ince filmlerde kontaminasyonun düşük, kalınlık, morfoloji ve yapının oldukça homojen olması, üretilen filmlerin elementel kompozisyonlarının görece rahat kontrol edilebilirliği gibi çok sayıda faktör sayılabilir. Bu tez çalışmasında,  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  nanokompozitleri üretmek için  $x$ 'in değişen değerleri için numuneler üretilmiş ve üretilen numunelerin EDS elementel analizleri ile değerleri belirlenmiştir. CuS ve ZnS'nin değişen molar konsantrasyonlarına göre elektriksel ve optik ölçümlerle şeffaf, p-tipi iletkenlik karakteristikleri belirlenmiştir. Ayrıca, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopisi ile yapılan morfolojik görüntülemeler yanı sıra X-ışını kırınımı ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi gibi analiz yöntemleriyle de filmlerin kristal ve moleküler yapıları incelenmiştir. Bu çalışmalar ile de filmlerin elektriksel ve optik davranışları detaylı bir şekilde irdelenerek açıklanmıştır. Bu tez çalışmasında üretilen elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik bakımında optimum özelliklere sahip nanokompozit ince-film olan  $(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$  literatürde bugüne kadar bildirilmiş şeffaf p-tipi iletken yapılar arasında  $1420 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  değeri ile en yüksek iletkenlik değerine sahip olmakla birlikte 550 nm dalgaboyu değerinde %65'i aşan optik geçirgenlik değeri ile de bildirilmiş çalışmalar karşısında oldukça rekabetçi bir yere sahip olduğu ortaya konulmuştur. Ayrıca, Si alttaşlar üzerine büyütülen nanokompozit ince-filmlerden üzerlerine 2 mm çapında Au (20 nm)/Cu (60 nm) dairesel kontaklar termal buharlaştırma ile kaplanarak Au/Cu/ $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}/\text{n-Si}/\text{Ag}$  yapıları heteroeklem cihazlar da üretildi. Bu cihazların akım-voltaj (I-V) ölçümleriyle diyot karakteristiğinde olduğu, yapılan spektral foto-akım ölçümleriyle de geniş-bant foto-duyarlılığa sahip oldukları belirlendi. Fotodiyotların çok yüksek kuantum verimi, yüksek foto-duyarlılık, yüksek dedekte edebilme ve stabil foto-akım karakteristiğine sahip olduğu, yapılan spektral foto-akım ve zamana bağlı süresiz foto-akım ölçümleriyle ortaya konulmuştur.

## 2. KURAMSAL BİLGİLER

### 2.1. Kompozitler ve Nanokompozitler

Kompozitler, çeşitli yöntemler kullanılarak farklı materyallerin yapay olarak bir araya getirilmesiyle oluşturulmuş çok fazlı yapıya sahip malzemelerdir. Kompozit malzemelerde, bileşen malzemeler bireysel olarak kimyasal ve fiziksel özelliklerini korurken, oluşan kompozit yapı bileşen malzemelerden çok daha üstün özelliklere sahiptir. Kompozitler çok farklı amaçlarla kullanılan birçok farklı türe sahiptir ve bunları üretmek için birçok farklı yöntem mevcuttur. Başlıca kompozit türleri olarak da şu şekilde listelenebilir:

- Polimer-matris kompozitler
- Çimento-matris kompozitler
- Karbon-matris kompozitler
- Metal-matris kompozitler
- Seramik-matris kompozitler

Kompozitlerin kullanım alanları da şu şekilde sıralanabilir:

- Yapısal uygulamalar
- Elektronik uygulamalar
- Termal uygulamalar
- Elektrokimyasal uygulamalar
- Çevresel uygulamalar
- Biyomedikal uygulamalar

Burada, bu listeden “yapısal uygulamalar” başlığına kısaca değinilerek giriş yapılacak ve tez çalışması için önemli kısım olan “elektronik uygulamalar” başlığında daha detaylı durulacaktır.

### **2.1.1. Yapısal uygulamalar**

Yapısal uygulamalar, yapıdaki yükü taşıyan veya taşımayan malzemelerde mekanik performans (mukavemet, sertlik, titreşim sönümlenme) gerektiren uygulamaları ifade eder. Bir binada örneğin çelik takviyeli beton kolonlar binanın yükünü taşıırken, betonarme mimari paneller binanın dışını kaplar ve yük taşımazlar her iki malzeme de yapısal mimari malzemelerdir. Bu örnekte, paneller için mekanik dayanım ve sertlik tabii ki gereklidir, fakat bu gereksinimler betonarme kolonlar için daha katıdır. Çoğu uygulama için gerekli olan bir diğer özellik ise korozyon direncidir ve özellikle köprü ve taşıtların dayanıklılığı için elzemdir. Gerekliliği olan bir diğer özellik ise, kullanım-işletme, bakım-onarım sırasında yapının maruz kalabileceği yüksek sıcaklıklara ve/veya geniş sıcaklık aralığındaki termal döngülere dayanıklılıktır. Örneğin, otomobil motor parçaları çok soğuk atmosferik koşullardan (bazı coğrafi bölgelerde -40 °C'lerden) yüksek çalışma sıcaklıklarına 100+ °C geniş bir termal döngüye maruz kalır. Görece, yeni bir trend yapısal materyallerin, yapısal özelliklerine ek başka özellikler taşımasıdır. Buna örnek olarak, materyalin hasarı algılamasıdır (Chung, 2002). Yapısal sağlık takibi olarak da adlandırılan bu algılama türü, tehlikelerin önlenmesi için önemlidir. Yaşlanan uçaklar ve köprüler için özellikle önem taşır. Bu tür materyallerde algılama işlevi, yapıya hasar ve gerilme gibi durumlarda ışık çıkışını etkileyen optik fiberler yerleştirilmesiyle gerçekleştirilebilir. Yapısal hasar algılamanın bir diğer yolu ise yapısal malzemenin hasar nedeniyle elektriksel direnci gibi fiziksel özelliklerindeki değişimleri tespit etmek olabilir.

### **2.1.2. Elektronik uygulamalar**

Materyallerin, elektriksel, optik ve manyetik özellikleri büyük ölçüde elektronların davranışlarına bağlı olduğundan, elektronik uygulamalar elektriksel, optik ve manyetik uygulamaları içermektedir. Elektriksel uygulamaları bilgisayarlar, çeşitli elektronik cihazların yapısında bulunan, aktif (diyot, transistör) ve pasif (direnc, kondansatör, indüktör) devre elemanları içeren devreler, optoelektronik aygıtlar (fotodiyot, foto-transistör, ışığa bağlı dirençler gibi ışık sensörleri ve ışık yayan diyotlar), termoelektrik cihazlar (elektrik enerjisi ve termal enerji arasında dönüşüm için peltier ısıtıcı-soğutucular, termokupullar), entegre devreler, (çip) piezoelektrik cihazlar, mikro/nano-

elektromekanik sistemler, (MEMS/NEMS), veri depolama araçları, lehim bağlantıları, kalın-film iletkenleri ve ince-film iletkenleri gibi elektriksel bağlantılar, dielektrik ve yarıiletken malzemeler (külçe halindeki, kalın-film ve ince-film formları), ince-filmler ve kalın-filmler için alttaşlar, elektromanyetik girişim koruması, kablolar, konektörler, güç kaynakları, pil-bataryalar, motorlar, elektrik kontakları, vb. ile ilgilidir. Optik uygulamalar, lazerler, ışık kaynakları, optik fiberler, çeşitli dalga boylarında elektromanyetik radyasyonun soğurucuları, yansıtıcıları ve vericileri, fotoğrafçılık, fotokopi, optik veri depolama, holografi, renk kontrolü vb. ile ilgilidir. Manyetik uygulamalar, transformatörler, manyetik kayıt, manyetik bilgisayar bellekleri, manyetik alan sensörleri, manyetik koruyucu, manyetik olarak kaldırılan trenler (Mag-Lev), robotik, mikro makineler, manyetik parçacık denetimi, manyetik enerji depolama, manyetik rezonans görüntüleme (MRI, hastanelerde teşhis-tanı için), kütle spektrometrisi (kimyasal analiz için), vb. ile ilgilidir (Chung, 2002).

Görüldüğü üzere oldukça geniş bir yelpazede elektronik uygulamalar vardır ve bu da elektronikte bütün malzeme sınıflarının kullanıldığı anlamına gelir. Elektronik ve optoelektronik cihazların kalbinde yarıiletken malzemeler yer almaktadır. Elektrik kontaklar, ara bağlantılar, kablolar, elektrik enerjisi aktarımı ve elektromanyetik girişim kalkanlarında metaller kullanılır. Polimerler, çoğunlukla yalıtkan ve kablo kılıflarında kullanılsa da son yıllarda organik iletken/yarıiletken polimerler doğrudan elektronik aygıtların yapımında (örneğin, OLED ekranlar gibi) geleneksel yarıiletkenler ile birlikte de kullanılmaktadır. Seramikler, genellikle kondansatörler, termoelektrik cihazlar, piezoelektrik cihazlar, dielektrik yapılar ve optik fiberlerde kullanılmaktadır (Chung 2002). Fakat, bazı bileşik yarıiletkenler ZnO, ZnS gibi ve dielektrik malzemeler Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi seramik olarak da sınıflanmaktadır ve elektronik-optoelektronik aygıtların yapısında da kullanılmaktadır.

Mikroelektronik, entegre devreleri içeren elektroniği ifade eder. Yüksek kaliteli tek-kristal yarıiletkenlerin mevcudiyeti sayesinde, mikroelektronik endüstrisinin karşılaştığı en kritik problemler yarı iletkenlerle ilgili değil, çip taşıyıcılar, elektrik ara bağlantıları, dielektrikler, soğutucular, elektronik paketleme vb. ile ilgilidir (Chung, 2002).

Elektronik malzemeler külçe halde (tek-kristal, polikristal ve amorf), kalın-film (genellikle, 10 µm'den kalın olacak şekilde ilgili materyalin macun kıvamındaki halinin yüzeye seri-grafi ile kaplanmasıyla elde edilir) ve ince-film (Çoğunlukla 100 – 200 nm kalınlıklara kadardır. Fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri, sprey piroliz, moleküler demet epitaksisi, döndürerek kaplama, kimyasal banyo biriktirme gibi yöntemler ile üretilirler.) formlarında bulunur. Yarıiletkenler tipik olarak külçe tek kristal formda mevcuttur, fakat fotovoltaik hücrelerde maliyetleri düşürmek için polikristal veya amor yapılar da kullanılmaktadır. Ayrıca, birçok bileşik yarıiletken ince-film formunda üretilir ve ince-film elektronik optoelektronik uygulamaları da vardır. Mikro/nano elektronikte çip içerisindeki metal elektrik bağlantı yolları, transistörlerde kapı (gate) oksit tabakaları ince-film formundadır. Ek olarak, özellikle optoelektronik uygulamalar için nanokompozit yapıları yarıiletkenler (Iqbal ve diğ., 2019; Uyar ve diğ., 2021), şeffaf n-tipi (Domingues ve diğ., 2011) ve şeffaf p-tipi iletkenler (Xu ve diğ., 2016) son yıllarda daha çok araştırmacı tarafından da araştırılmakta ve bildirilmektedir.

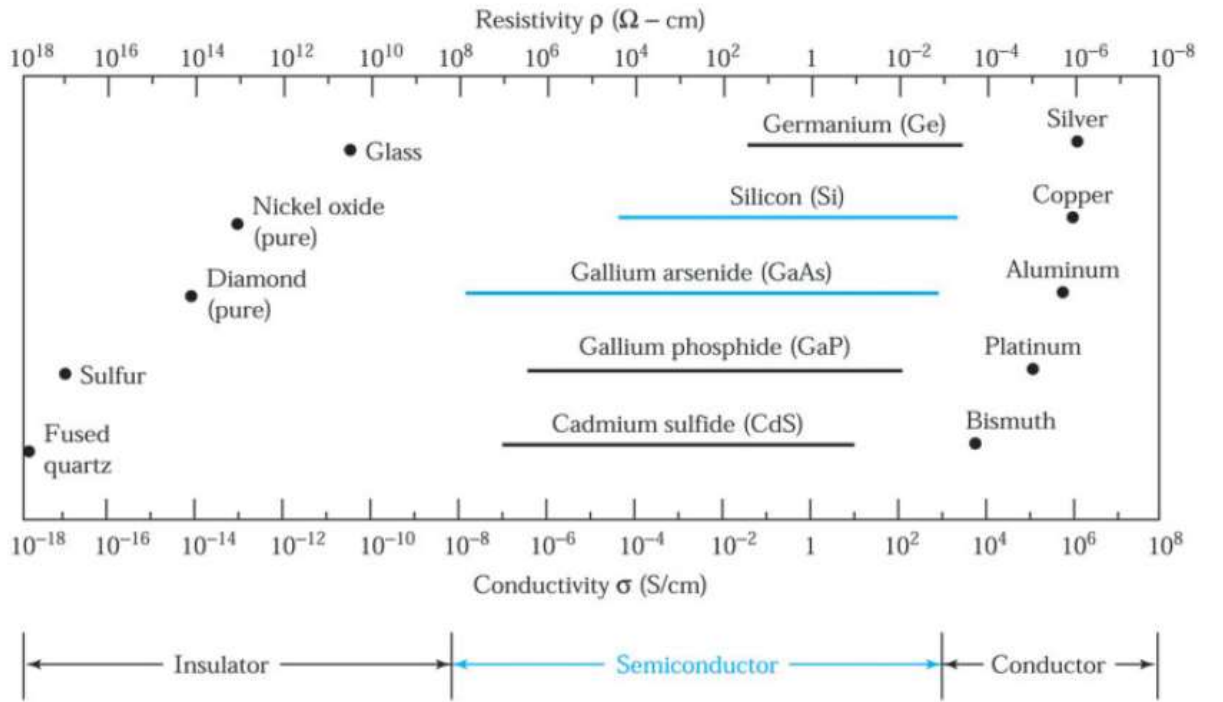
Elektronik devrelerde aygıt ve devre elemanlarının bağlantılarında en çok kullanılan materyal lehimdir. Lehim, Pb, Sn-Pb, Sn-Sb-Pb, Pb-Sn-Ag, In-Ag, In-Pb vb. gibi alaşımlardan oluşabilir. Ancak, lehimlenen iki devre bileşeni arasındaki termal genişleme katsayısı farkı, cihazın çalışması esnasında oluşan termal değişimlerden dolayı lehim alaşımında zamanla termal yorgunluğa neden olabilir. Dolayısıyla lehim noktasında arıza yaşanmasına neden olabilir. Bu alaşım lehimlerin yerine geçerek termal yorulmaya bağlı arızaları ortadan kaldırmak için macun formunda elektriksel iletken dolgular içeren polimer-matris kompozitler geliştirilmektedir. Ayrıca, yukarıda da örneklendiği gibi lehim alaşımlarının kurşun içerdiği için zehirleyici etkisi de vardır, bu nedenle kurşun içermeyen lehimler de geliştirilmektedir. (Chung, 2002)

Günlük hayatta farkında olsak da olmasak da etrafımızdaki yapılar, bindiğimiz araçlar, kullandığımız bilgisayar, cep telefonu, televizyon, gibi sayısız araç gereç ve elektronik alet yapısında görünür olsun ya da olmasın çok sayıda kompozit materyal barındırmaktadır. Bu nedenle kompozitler günümüz insan uygarlığının vazgeçilmez bir parçasıdır.



## 2.2. Yarıiletken Materyaller

Katı-hal materyaller, iletkenlik durumuna göre yalıtkanlar, yarıiletkenler ve iletkenler olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Şekil 2.1’de bu üç gruba ait bazı önemli materyallerin iletkenlik (conductivity) ve öz direnç (resistivity) değer aralıklarını göstermektedir. Cam, elmas, kükürt gibi yalıtkan materyallerin iletkenliklerinin çok düşük ( $\sigma \leq 10^{-10}$  S/cm), platin, bakır, gümüş gibi iletkenlerin iletkenliklerinin çok yüksek ( $\sigma \geq 10^5$  S/cm) olduğu görülmektedir. Öte yandan, yarıiletkenlerin iletkenliği ise Şekil 2.1’den görüldüğü gibi  $10^{-8}$  ila  $10^3$  S/cm mertebesi arasında değişiklik göstermektedir. Bir yarıiletken materyalin iletkenliği sıcaklığa, ışımaya, manyetik alana ve yapısındaki oldukça az miktarlarda safsızlık atomunun varlığına (tipik olarak 1 kg yarıiletken içinde  $1\mu\text{g}$  ila  $1\text{g}$  safsızlık atomu) oldukça duyarlıdır. Yarıiletken materyaller iletkenliğindeki bu yüksek hassasiyet onları elektronik uygulamalar için en önemli malzeme türü yapmaktadır (Sze ve Lee, 2012).



Şekil 2.1. Bazı önemli yalıtkanlar, yarıiletkenler ve iletkenler için tipik iletkenlik – öz direnç değerleri aralığı. (Sze ve Lee, 2012)

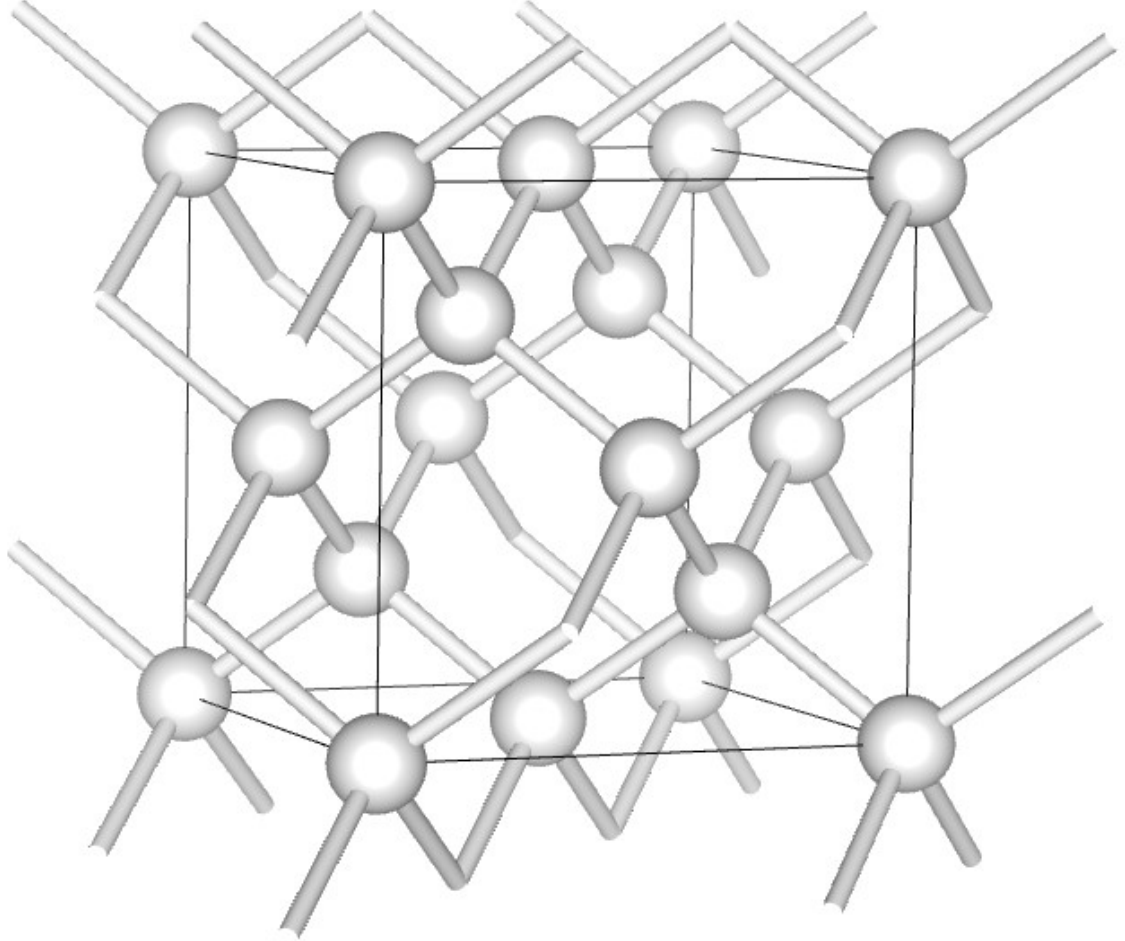
### 2.3. Element Yarıiletkenler

Yarıiletken materyaller üzerine çalışmalar 19. yüzyılın ortalarında başlamış ve günümüze kadar çok sayıda yarıiletken malzeme araştırılmış ve geliştirilmiştir. Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) gibi yapısı tek bir elementten oluşan yarıiletken materyaller periyodik tablonun sadece IV grubunda bulunurlar. 1950'lerin başlarında Ge en çok kullanılan yarıiletken materyal olmasına rağmen 1960'ların başlarına gelindiğinde Si, Ge'nin pratik bir ikamesi olarak hızla Ge'nin yerine geçti. Ge yerine Si kullanılmasının ana nedeni Si cihazların oda sıcaklığında daha iyi performans göstermesi ve yüksek kaliteli SiO<sub>2</sub>'nin termal olarak büyütülebilmesidir. Ayrıca, cihaz-kalitesindeki Si diğer yarıiletken materyallere göre çok daha ucuza mâl olmakla birlikte yer kabuğunun %25 kadarı silika ve silikat formunda silisyumdan meydana gelmekte ve oksijenden sonra ikinci en yaygın element olma özelliğini taşımaktadır. Şimdiye kadar periyodik tabloda bulunan elementler arasında en çok araştırılan element olmakla birlikte Si teknolojisi tüm yarıiletken teknolojileri arasında açık ara en gelişmiş olanıdır (Sze ve Lee, 2012).

### 2.4. Silisyumun Kristal Yapısı

Kristal yapılu bir katı, atomların tekrarlayan düzende periyodik diziliminden oluşur. Bu düzgün tekrarlayan yapı, X-ışını kırınımı (XRD) analizi ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi vasıtasıyla belirlenebilir. Şekil 2.1'de verilen kübik yapı bir Si kristalinin birim hücresidir ve bu şekildeki her bir küre de bir Si atomunu temsil eder. Bir Si kristali Şekil 2.1'de verilmiş olan bu birim hücrenin üç ekseninde defalarca tekrar etmesiyle oluşur ki bir Si kristali birim hücresinin uzunluğu (örgü sabiti) 5,43 Å kadar yani 1cm'nin yaklaşık 14,42 milyonda biri kadardır. Şekil 2.1'den edinilebilecek belki de en önemli bilgi, her bir Si atomunun en yakın komşuları olan diğer dört Si atomuna sahip olduğu gerçeğidir. Bu dört komşu atomuna sahip merkez atomun komşularıyla oluşturduğu bu küme ilkel hücre olarak adlandırılır. Si bir periyodik tablonun IV'üncü grubunda bulunan bir elementtir ve dolayısıyla değerlik (valans) yörüngesinde dört tane elektronu vardır. Bu dört adet değerlik elektronunu dört en yakın komşu atomla paylaşarak her bir atomun sekiz elektronla ilişkilendiği bir kovalent bağ oluşturur. Bu Şekil 2.1 ile gösterilen kristal yapısı, her atom C atomu olduğu durumda elmasın da birim hücresi olduğu için *elmas*

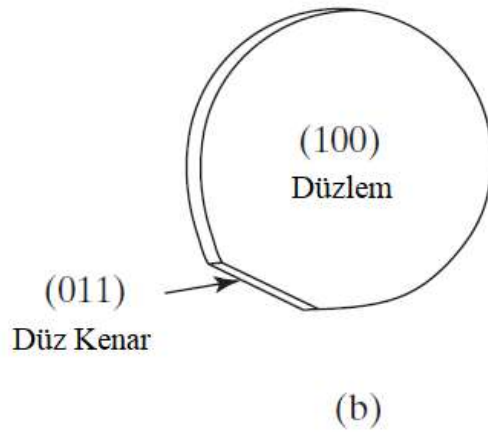
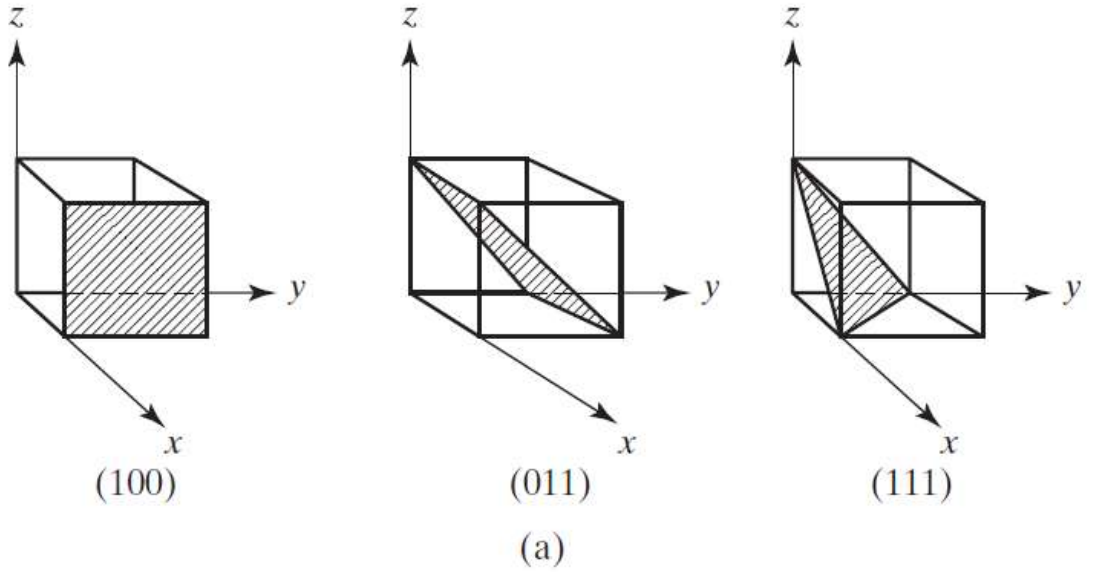
yapı olarak bilinir. Ayrıca, ilk transistörün yapıldığı Germanyumun da yapısı elmas yapıdır (Hu, 2010).



**Şekil 2.2.** Silikon kristalinin birim hücresi. Görüldüğü gibi her Si atomunun en yakın dört komşusu vardır.

Şekil 2.3 ile Si kristalinin yönelimini gösteren kullanışlı bir sistem sunulmaktadır. Şekil 2.3 (a)'da görülen küpler Şekil 2.2'de verilen Si kristali birim hücresini temsil eder ve taralı alanlar ile verilen yüzeyler de birer kristal düzlemini tanımlar. Örneğin Şekil 2.3 (a)'da en soldaki çizimde gösterilen (100) kristal düzlemi, Şekil 2.2'deki en öndeki karenin oluşturduğu düzlemdir. Bu düzlem x eksenini 1 değerinde sürekli keserken y ve z eksenlerini sonsuzda keser, yani x ve y eksenine paraleldir. Bu düzlem  $1 \infty$  düzlemi olarak da adlandırılabilir. Bununla birlikte, bunu  $(1/1 \ 1/\infty \ 1/\infty)$  veya (100) düzlemi olarak tanımlamak da standart bir uygulamadır. Genel olarak, (abc) düzlemi x, y ve z eksenlerini

$1/a$ ,  $1/b$  ve  $1/c$  örgü sabitlerinde keser. Örneğin, Şekil 2.3(a)'da ortadaki çizimdeki (011) düzlemi,  $x$  eksenini sonsuzda  $y$  ve  $z$  eksenlerini de 1 örgü sabitinde keser. Bu  $(abc)$  gösteriminde parantez içindeki sayılar Miller indisleri olarak adlandırılır. Bununla alakalı  $[abc]$  sembolü ise kristal içindeki  $(abc)$  düzleminin normali olan yönelimi gösterir. Bir örnek vermek gerekirse, kristal içinde hareket eden bir elektron veya hol için  $[100]$  yöneliminde hareket ettiğinden bahsediliyorsa, bu onun (100) düzlemine  $x$  eksenı boyunca dik bir şekilde hareket ettiğı anlamına gelir (Hu, 2010).



**Şekil 2.3. (a)** Kristal düzlemleri tanımlamak için bir sistem ve her küp Şekil 2.1'deki Si kristali birim hücreğini temsil etmektedir. **(b)** Si alttaşlar genellikle (100) düzlemi boyunca kesilir (Hu, 2010).

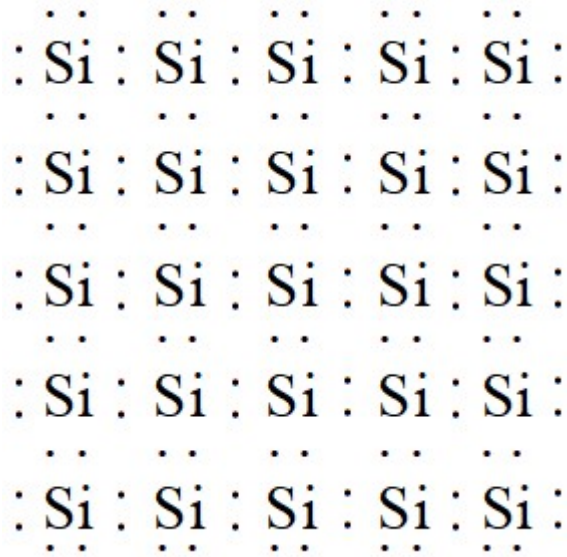
Şekil 2.3 (b) bir Si levhaların istikrar sağlanması ve iyi cihaz performansının elde edilmesi için genellikle (100) yönelimi boyunca kesildiğini göstermektedir. Cihaz üretimi sırasında Si levhanın tutarlı bir şekilde arzu edildiği gibi yönlendirilebilmesi için Si levhaların (011) düzleminde kenarından düz bir şekilde kesilir. Bunun nedeni, silisyumun kimyasal aşınma hızı, oksidasyon hızı ve oksit/yarıiletken arayüzünün elektronik kalitesinin yönelime göre değişiklik göstermesidir. Ayrıca, yönelime göre elektron ve hol mobilitelerinin de değişiklik göstermesi üretilen cihaz performansını da etkileyeceğinden yönelimin arzulandığı gibi belirlenebilmesi çok önemlidir. (Hu, 2010; Yacobi, 2003)

## 2.5. Bileşik Yarıiletkenler

Her ne kadar yarıiletken sektörü Si egemenliğinde olsa da son yıllarda bazı bileşik yarıiletkenler çeşitli cihaz türlerinde uygulamalar bulmuştur. İkili bileşik yarıiletkenler, periyodik tablodaki iki elementin birleşimidir. Örneğin, galyum arsenit (GaAs) grup III'ten Ga ve grup V'ten As elementlerinin kombinasyonu veya çinko sülfür (ZnS) grup II'den Zn ve grup VI'dan S elementlerinin kombinasyonudur. Bunlar, grup III-V bileşiği ve grup II-VI bileşiği yarıiletkenler olarak da sınıflandırılmaktadırlar. İkili bileşiklere ek olarak, üçlü ve dörtlü bileşik yarıiletkenler de yapılmaktadır. Grup III'ten Al ve Ga'ya grup V'den As'ye sahip  $Al_xGa_{1-x}As$  genel formülüne sahip bileşikler üçlü bileşik yarıiletkenlere örnektir. Dörtlü  $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$  genel formülüne sahip bileşik yarıiletkenler genellikle birçok ikili bileşik yarıiletkenin farklı oranlarda bir araya getirilmesiyle geliştirilmektedir. Örneğin, GaP, InP, InAs ve GaAs bileşik yarıiletkenlerinden  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  genel formülünde farklı oranlarda bir araya getirilerek oluşturulur. Element yarıiletkenlere kıyasla, bileşik yarıiletkenleri tek kristal olarak büyütme çok daha karmaşık yöntemler gerektirir ve çok daha zahmetlidir. Bileşik yarıiletkenler, Si'den farklı elektriksel ve optik özelliklere sahiptir. Özellikle, GaAs ve GaN gibi bileşik yarıiletkenler yüksek elektron mobilite transistör (HEMT), yüksek hızlı fotodiyotlar gibi yüksek hızlı elektronik ve ışık yayan diyotlar, lazer diyotlar gibi fotonik aygıtların üretiminde kullanılır. Bileşik yarıiletken teknolojilerinde silisyum teknolojisinde olduğumuz kadar bilgi sahibi olmasak da silisyum teknolojisindeki gelişmeler bileşik yarıiletken teknolojilerindeki ilerlemeye de katkı sağlamıştır (Sze ve Lee, 2012).

## 2.6. Elektron ve Hollerin Bağ Modeli

Şekil 2.2’de gösterildiği gibi kristal içerisindeki her Si atomu ve dört en yakın komşu Si atomu birbirine kovalent bağ ile bağlandıkları 5 atomlu bir küme oluşturmaktadır. Bir Si kristalini iki-boyutlu temsili bir yapıda çizerek Şekil 2.4 ile gösterebiliriz ve yine her Si atomu kendini çevreleyen 4 diğer Si atomuna sahip olur. Bu basit iki boyutlu düzlemde görüldüğü üzere her Si atomu ile komşusu arasında iki paylaşılan bağ elektronunu temsi eden ikişer nokta bulunmaktadır. Bu şekilde görüldüğü gibi bütün değerlik elektronları bağlıdır ve hiçbir iletkenlik elektronu yoktur. Bu durum, sadece mutlak sıfır noktasında yani 0 K sıcaklık için kesin olarak doğrudur. Mutlak sıfırın üzerindeki bütün sıcaklıklar için kristal içerisindeki kovalent bağ elektronlarının küçük bir kesrinin kopup iletkenlik elektronları haline gelmesine sebebiyet verir. Bu olay, Şekil 2.5(a)’da basit bir şekilde çizimle gösterilmiştir. Bu iletkenlik elektronları kristal yapı içerisinde hareket edebildikleri için bir elektrik alan uygulanması durumunda tıpkı metallerdeki gibi elektrik akımı da taşıyabilirler.



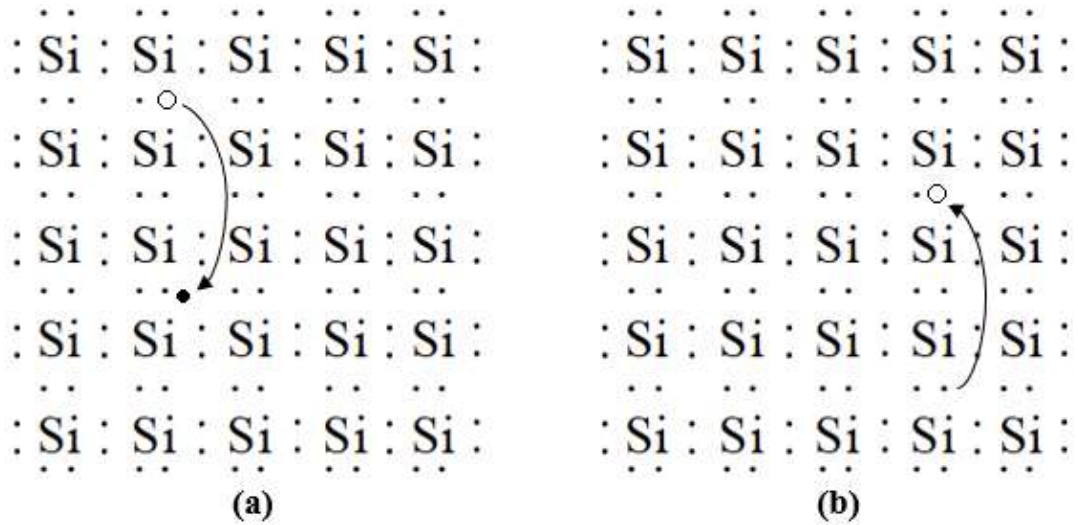
**Şekil 2.4.** Silisyumun kristal yapısının iki-boyutlu temsili bir gösterimi.

Kovalent bağdan ayrılıp iletkenlik elektronu haline gelen elektronun yanında yarıiletken kristali içinde enteresan bir başka durum daha gerçekleşmektedir. Bu da bağdan ayrılan elektronun arkasında yani bağda bir boşluk (hol) bırakmasıdır, bu boşluk Şekil 2.5(a) ve (b)’de boş birer daire ile temsil edilmiştir. Bu şekilde oluşan her bir iletkenlik elektronuna

karşılık bir de hol oluşur ve bunlara elektron – hol çifti adı verilir. Bir yarıiletkendeki iletkenlik elektronları  $n$  ile ve iletkenlik holleri de  $p$  harfi ile sembolize edilmek üzere, değerleri  $n_i$  ile sembolize edilen saf taşıyıcı yoğunluğuna eşittir, Denklem 2.1:

$$n = p = n_i \quad (2.1)$$

Bu boşluk, Şekil 2.5(b)'de gösterildiği gibi kolayca başka bir elektron kabul edebilir. Bu durum, bağ elektronlarının hareket ederek elektrik akımı iletebilmesi için yeni bir yol açmış olur. Başka bir tanımla da bağ elektronlarının değil boşluğun (hol) yer değiştirmesi olarak da tanımlanabilir. İletkenlik elektronlarına ek olarak akım iletim mekanizmasının bu yeni aracı negatif yüklü elektronların hareketine zıt yönde hareket ettiğinden dolayı pozitif bir yük taşıyıcı olarak ele alınabilir. Bu nedenle, yarıiletkenlerde holler ile sağlanan akım taşınımı iletkenlik elektronları tarafından sağlanan akım taşınımı kadar önemlidir.



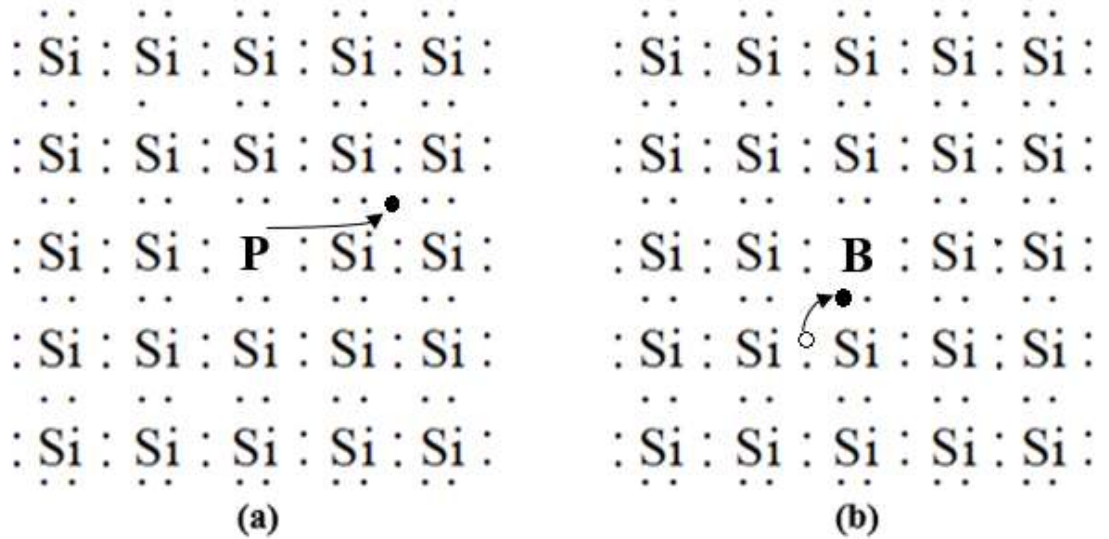
**Şekil 2.5. (a)** Kovalent bağ elektronlarından birinin termal enerji sayesinde yeterli enerjiyi alarak elektron – hol çifti oluşturması olayının çizimi. **(b)** Hol ile elektrik akımı taşınımının gösterimi.

Bu serbest elektronlar ve holler bir  $E$  elektrik alanı varlığında, serbest yük taşıyıcılar  $v$  sürüklenme hızı ve net bir  $J$  akım yoğunluğu kazanırlar. Elektron ve hollerin zıt yönde hareket ettiğine dikkat etmek gerekir. Ohm yasasına “ $J = \sigma E$ ” göre, sürüklenme hızı uygulanan elektrik alan ile orantılıdır (elektronlar için  $v_n = -\mu_e E$ ) ve orantı sabiti  $\mu_e$

elektronların mobilitesi olarak adlandırılır. Bu durumda yük taşıyıcı elektronlar negatif yüklü olduğundan sürüklenme hızı  $E$  alanın yönüne ters yöndedir. Elektronlar ve holler için akım yoğunlukları sırayla  $J_n = -nqV_n$  ve  $J_p = nqV_p$  olacaktır. Böylece, sürüklenme hızları birbirine ters yönde olan elektron ve hollerin akım yoğunlukları aynı yönde olmuş olur ve bunun sonucu olarak saf bir yarıiletkenin iletkenliği iki yük taşıyıcı tipinden ayrı ayrı kaynaklanan iletkenliğin toplamı kadar olur ve matematiksel olarak Denklem (2.2) gösterildiği gibi ifade edilir.

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_h \quad (2.2)$$

Bu ifadede,  $n$  serbest elektron,  $p$  serbest hol sayısını,  $e$  elektron yükünü,  $\mu_e$  elektron mobilitesi ve  $\mu_h$  hol mobilitesidir (Yacobi, 2003)



**Şekil 2.6.** Bağ modeliyle bir yarıiletkeni katkılamamanın gösterimi. (a) Bir donör atomu olarak P ile n-tipi katkılanmış Si kristali. (b) Bir akseptör atomu olarak B ile p-tipi katkılanmış Si kristali.

Bir Si kristali için bir kovalent bağ elektronunu bağdan koparıp iletkenlik elektronu haline getirebilmek için gerekli enerji miktarı yaklaşık 1,12 eV kadardır. Oda sıcaklığında (300 K) termal enerjinin,  $kT$ , sadece 26 meV kadar olduğunu gerçeği, oda sıcaklığında bulunan bir Si kristali içindeki kovalent bağ elektronların çok çok küçük bir kesrinin 1,12 eV kadarlık bir enerjiyi alıp iletkenlik durumuna geçebilmesine olanak tanımaktadır. Bu nedenle, oda sıcaklığında bulunan saf bir Si kristali yalıtkan denebilecek kadar düşük bir



iletkenliğe sahiptir. Ancak, oda sıcaklığında daha yüksek miktarda iletkenlik elektronuna sahip bir Si kristali elde etmek de pek tabii mümkündür. Bunun için, Si kristali içerisine başka elementlere ait safsızlık veya katkı atomu olarak adlandırılacak yabancı elementler eklenebilir ve bu işlem katkı atomu olarak adlandırılır. Örneğin, Si kristali içerisinde bir atom çıkarılıp yerine periyodik tabloda grup V'den P gibi bir element eklenirse Şekil 2.6(a)'da görüldüğü gibi fazladan bağ yapmayan bir değerlik elektronu açıkta kalır. Bu açıkta kalan elektron da kolayca bu katkı atomundan ayrılarak iletkenlik elektronu olur ve geride hareketsiz bir P<sup>+</sup> iyonu bırakır. Bu tür yarıiletken kristaline serbest iletkenlik elektronu bırakan katkı atomlarına donör atomu adı verilir. Burada saf yarıiletkendekinden farklı olan durum donör atomunda gelen serbest iletkenlik elektronunun yanında bir serbest hol oluşmamış olmasına dikkat etmek gerekir. Böyle bir durumda, yarıiletken içinde çok sayıda serbest elektron ve buna kıyasla çok düşük miktarda hol bulunur (ki bunlar da termal enerjiden kaynaklı oluşmuş elektron-hol çiftlerinden kaynaklıdır) ve bu tür bir yarıiletken de n-tipi yarıiletken olarak adlandırılır. Benzer şekilde bir Si kristalinde bir miktar Si atomunun periyodik tabloda grup III'den örneğin B elementi ile değiştirildiğini ele aldığımızda B elementinin üç adet değerlik elektronu olması bu katkı atomunun etrafındaki dört Si atomundan biriyle bağ yapamayacağı anlamına gelir yani bir elektron boşluğu (hol) oluşturur. Saf Si kristalindeki gibi bu hol de başka bir elektron kabul edebilir ve dolayısıyla bu hol de hareketlidir, yani elektrik akımı taşıyabilir. Bu tür diğer atomlardan elektron alan katkı atomları da akseptör katkı atomları olarak adlandırılır. Akseptör atomu da fazladan bir elektron aldığı için negatif yüklü hareketsiz bir iyon olarak kalır. Bu tür yarıiletkenlerde, önceki duruma zıt şekilde çok fazla sayıda hol ve az sayıda iletkenlik elektronu vardır ve baskın yük taşıyıcılar hol olduğu için bu tür bir yarıiletken p-tipi olarak tanımlanır.

Si kristali içerisine katkılanmış bir donör katkı atomunun, iyonlaşarak iletkenlik durumuna geçmesi için gereken enerji, izole bir H atomunun iyonlaşması için gereken enerjiyi veren Bohr modelinin (Denklem (2.3)) donör atomuna uyarlanmasıyla elde edilebilir (Hu, 2010; Sze ve Lee, 2012)

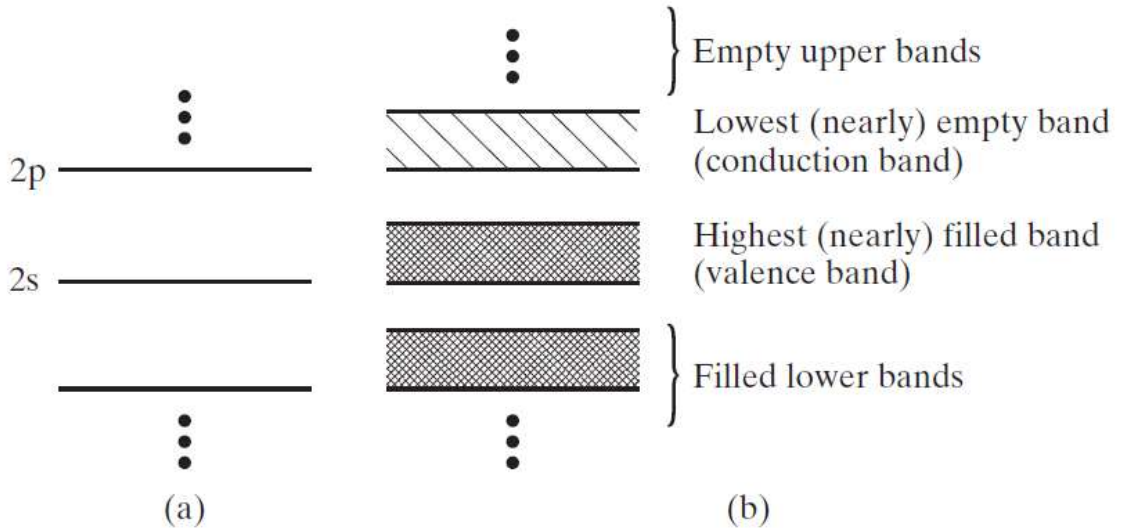
$$E_i = \frac{m_0 q^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 13,6 \text{ eV} \quad (2.3)$$

Bu denklemde  $m_0$  serbest elektron kütlesi,  $\epsilon_0$  boşluğun elektrik geçirgenliği (dielektrik sabiti),  $h$  de Planck sabiti ve  $n$  baş kuantum sayısıdır. Bu denklemi Si kristaline uyarlırsak,  $\epsilon_0$  yerine Si kristalinin dielektrik sabiti olan  $\epsilon_s 12\epsilon_0$  ve  $m_0$  yerine Si içindeki elektron etkin kütlesi  $m_e$  değeri kullanılmalıdır. Bu durumda, donör katkı atomunun 5. değerlik elektronunun iyonlaşma enerjisi yaklaşık 50 meV kadar olacaktır ve böyle düşük bir iyonlaşma enerjisinden dolayı oda sıcaklığının termal enerjisinden dolayı neredeyse bütün katkı atomları iyonlaşmış olacaktır. Katkı atomu iyonlaşma enerjisi de dolayısıyla Denklem (2.4) ile verilebilir.

$$E_{D,A} = \frac{m_e h^2 q^4}{8\epsilon_s^2 h^2} \quad (2.4)$$

### 2.6.1. Enerji Bantları ve Bant Aralığı

Yukarıda anlatılan bağ modeli yarıiletkenlerin temel davranışlarını açıklamada basit ve kullanışlı bir model olmasına karşın yarıiletkenlerin daha derinlemesine anlaşılması ve bazı özelliklerinin açıklanması için yeterli değildir. Bu bağlamda en kullanışlı model enerji bantları kavramını içeren modeldir.



**Şekil 2.7. (a)** Si atomunun ayırık enerji seviyeleri. **(b)** Si kristalinde enerji seviyelerinin yerini alan enerji bantlarının gösterimi (Hu, 2010).

Geçmiş fizik bilgilerimizden izole tek bir atomun elektronlarının Şekil 2.7 (a)'da görüldüğü gibi ayırık ve belirli değerlere sahip enerji seviyelerinde bulunduğunu hatırlayalım. Eğer ki, iki özdeş atomu birbirine çok yaklaştırsak elektronlarının enerji seviyeleri, herhangi bir elektron sisteminde her bir kuantum durumunun birden fazla elektron tarafından işgal edilemeyeceğini anlatan Pauli dışarlama ilkesinden dolayı ikiye ayrılır. Dahası, bir kristal sistemini ele aldığımızda çok küçük bir alanda birbirine çok yakın ve çok fazla sayıda atom bir araya getirilmiş olacaktır ( $\text{cm}^{-3}$ 'te  $10^{22}$  -  $10^{23}$  mertebesinde). Böyle bir durumda, ayrılmış enerji seviyeleri arasındaki mesafe o kadar kısalsacaktır ki, ayırık enerji seviyelerinin yerini Şekil 2.7 (b)'de görüldüğü gibi belirli genişliklere sahip enerji bantları alacaktır. Bu bantlar, çok büyük sayıda enerji durumunun bir yarı-sürekliliği olarak da düşünülebilir.

Doğal olarak, elektronlar ilk olarak düşük enerji bantlarını doldurma eğiliminde olduklarından dolayı, enerji ne kadar düşükse bir bant o kadar daha eksiksiz doludur. Bir yarıiletkende, enerji bantlarının çoğu temelde tamamen doldurulur, yüksek enerji bantları ise temelde tamamen boştur. Tamamen dolu ve tamamen boş bantlar arasında, yalnızca neredeyse dolu ve neredeyse boş olan iki bant bulunur. Bu bantlar yarıiletkenlerin özelliklerini anlamada çok önemlidir. En üst neredeyse dolu olan bant valans bandı ve en alt neredeyse boş bant da iletkenlik bandı olarak adlandırılır ve bu iki bant arasındaki boşluk da yasak enerji bant aralığı adını alır. Tam dolu ve tam boş bantlarda hareketli elektron bulunmadığından dolayı bunların iletkenliği hiçbir katkısı yoktur. Ancak, iletkenlik ve valans bandındaki elektronların iletkenliğe katkısı vardır.

### 2.6.2. Enerji Bant Diyagramı

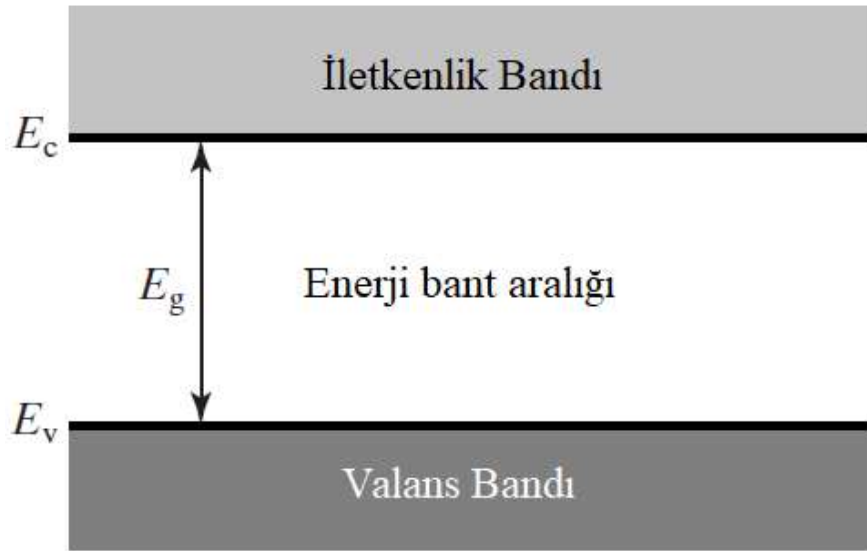
Bir yarıiletkenin enerji bant diyagramı Şekil 2.8'de verildiği gibi gösterilir ki bu Şekil 2.7(b)'de verilen bant yapısının küçük bir kısmıdır. Şekilde 2.8 valans bandının üst kenarı  $E_v$  ile iletkenlik bandının alt kenarı  $E_c$  ile tanımlanmaktadır ve  $E_c$  ile  $E_v$  arasındaki enerji farkı bant-aralığı enerjisi olarak tanımlanır ve  $E_g$  ile sembolize edilir. Yani,  $E_g = E_c - E_v$  şeklinde ifade edilebilir.  $E_g$ 'nin değeri Si için yaklaşık 1,12 eV kadardır. Değerlik bandındaki elektronlar önceki bölümde açıklanan bağ modelindeki kovalent bağ elektronları ve iletkenlik bandındaki elektronlar da hareketli iletkenlik elektronlarıdır. Çizelge 2.1 ile bazı yarıiletkenlerin enerji bant aralığı,  $E_g$  değerleri verilmiştir. Çizelge

2.1’de görüldüğü gibi farklı yarıiletkenlerin enerji bant aralığı değerleri oldukça geniş bir aralıkta değişkenlik göstermektedir. Bant enerji bant aralığının, optoelektronik aygıtların temel karakteristikleri ve performansları üzerine oldukça büyük etkisi vardır. Bileşik yarıiletkenler bölümünde bahsedildiği gibi, farklı yarıiletkenleri farklı oranlarda karıştırarak enerji bant aralığı değerini hassas bir şekilde ayarlamak mümkündür ve optoelektronik uygulamalarda kullanılan yarıiletkenlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Hu, 2010; Yacobi, 2003; Sze ve Lee 2012).

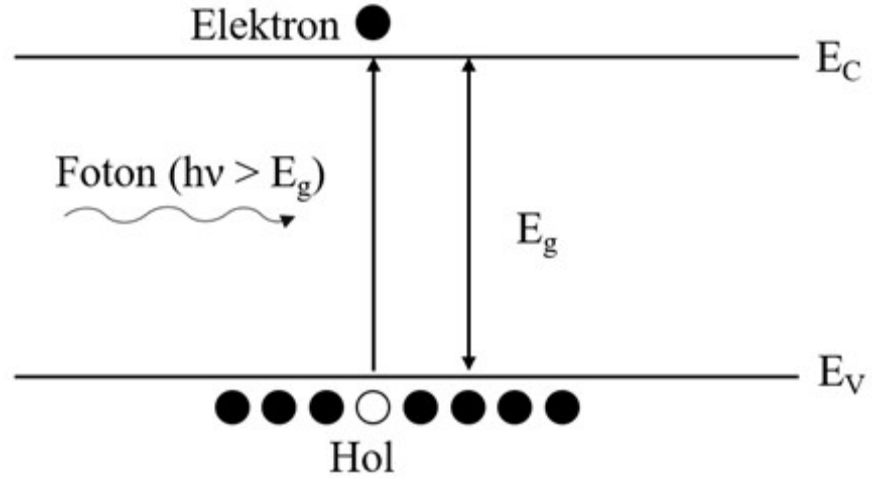
**Çizelge 2.1.** Bazı yarıiletkenlerin enerji bant aralığı değerleri.

Yarıiletken	InSb	Ge	Si	InP	GaAs	GaP	ZnSe	GaN	ZnS	Elmas
$E_g$ (eV)	0,18	0,67	1,12	1,34	1,43	2,25	2,7	3,4	3,7	6,0

Bir yarıiletken materyalin enerji bant aralığı, yarıiletken tarafından soğurulan ışık miktarını foton enerjisinin ( $h\nu$ ) bir fonksiyonu olarak ölçerek belirlenebilir. Bu işlem bir spektrofotometre cihazı kullanılarak yapılır. Yarıiletken üzerine düşen fotonun enerjisi,  $h\nu$ , yarıiletkenin enerji bant aralığı  $E_g$  değerinden büyükse yarıiletken üzerine düşen bu ışık büyük ölçüde soğurulur ve her soğurulan fotonun sahip olduğu enerji Şekil 2.9’da gösterildiği gibi valans bandındaki bir elektrona aktarılarak bu elektronun iletkenlik bandına geçerek bir hareketli elektron – hol çifti oluşturulmasında kullanılır (Hu, 2010).



**Şekil 2.8.** Bir yarıiletkenin enerji bant diyagramı.



**Şekil 2.9.** Bir yarıiletken üzerine düşen enerjisi  $h\nu > E_g$  olan fotonun soğurularak elektron – hol çifti oluşması.



**Şekil 2.10.** Yarıiletken elektronik bant diyagramında donör ve akseptör seviyelerinin gösterimi.

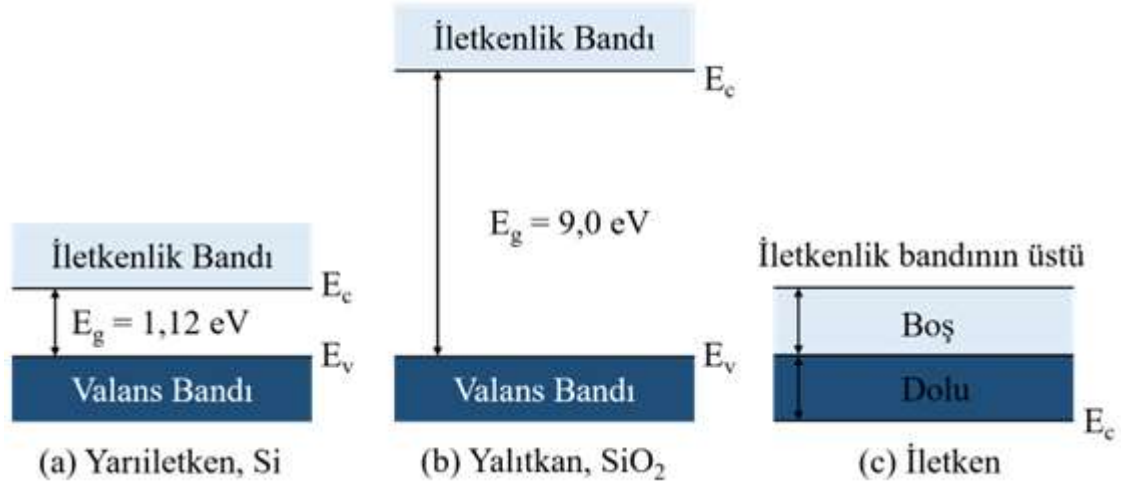
Donör ve akseptör kavramları,  $E_c$  ve  $E_v$  kadar önemli olmasa da enerji bandında kendilerine ait enerji seviyeleri mevcuttur ve bu enerji seviyeleri Şekil 2.10'da gösterildiği gibi iletkenlik bandının altında,  $E_d$  ve valans bandının üzerinde,  $E_a$  konumlanmaktadır. Donör atomundaki fazla olan beşinci elektronu serbest bırakması için donör iyonizasyon enerjisi (yaklaşık 50 meV) olarak tanımladığımız enerjinin verilmesi gerektiğinden önceki bölümde bahsedilmişti. Bu nedenle, elektron iletkenlik

bandına geçmeden önce verici elektron,  $E_c$ 'in yaklaşık 50 meV altında bulunan donör katkı seviyesi adı verilen bir durumu işgal etmelidir. Yani, donör iyonlaşma enerjisi,  $E_D = E_c - E_d$  olarak ifade edilmektedir. Benzer şekilde akseptör iyonlaşma enerjisi de  $E_A = E_a - E_v$  olarak ifade edilir. Çizelge 2.2'de Si yarıiletkeni için bazı donör ve akseptör atomlarının iyonlaşma enerjileri listelenmiştir. Bu Çizelgedeki elementlerden P, B, As ve Sb elementleri Si katkılamada en çok kullanılan maddelerdir. Böyle küçük iyonlaşma enerjisine sahip donör ve akseptörler seviyeleri sıg seviyeler olarak adlandırılır. Bir de Cu ve Au gibi elementlerle yapılan katkılamalarda oluşan derin donör ve akseptör seviyeleri vardır ve bunlar yarıiletken karakteristiğini çok farklı şekilde etkilemektedirler.

**Çizelge 2.2.** Si yarıiletkeni içerisine eklenen bazı katkı atomlarının iyonizasyon enerjileri.

	Donörler			Akseptörler		
<b>Katkı atomu</b>	Sb	P	As	B	Al	In
<b>İyonizasyon Enerjisi</b>	39	44	54	45	57	160

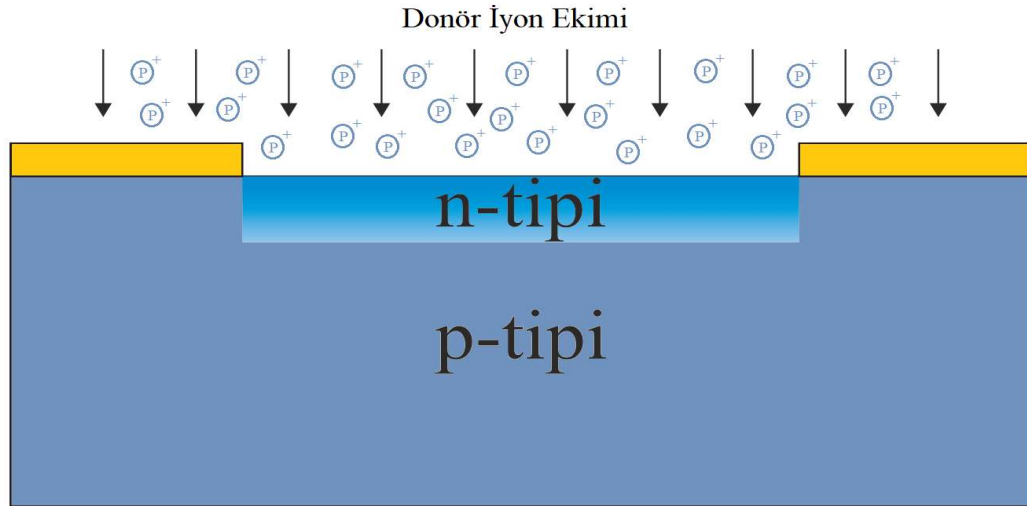
Enerji bant diyagramı modeli, katı maddeleri, iletkenlik durumlarına göre sınıflandırma konusunda da oldukça kullanışlı bir model olma özelliği de taşımaktadır. Bant yapılarını inceleyerek yarıiletkenler, yalıtkanlar ve iletkenler arasındaki farkları elektronik bant yapılarına bakarak daha iyi anlayabiliriz. Aşağıda Şekil 2.11(a)'da görüldüğü gibi bir yarıiletken neredeyse dolu bir valans bandı ve neredeyse boş bir iletkenlik bandına sahiptir. Bir yalıtkanın bant diyagramı bir yarıiletkenin bant diyagramına çok benzerdir. Ancak, çok çok daha geniş bir enerji bant aralığı değerine sahiptir ve Şekil 2.11(b)'de gösterilen örnekteki yalıtkan  $\text{SiO}_2$  bileşiğinin 9 eV kadar büyük bir bant genişliği değeri vardır ki böyle büyük bir  $E_g$  değeri tamamen dolu valans bandı ve tamamen boş iletkenlik bandını birbirinden ayırmaktadır. Daha önce de bahsedildiği gibi, tam dolu ve tam boş bantlar elektrik iletkenliğe hiçbir katkı sağlamamaktadır. Bir iletken ise, oldukça farklı bir bant diyagramıyla karşımıza çıkmaktadır. Şekil 2.12(c)'de görüldüğü gibi bir iletken yarı-dolu tek bir banda sahiptir ki bu bant iletkenlik elektronlarının bulunduğu iletkenlik bandıdır. İletkenlik elektronlarının bolluğu tipik bir iletkenin öz direncinin yalıtkan ve yarıiletkenlere göre oldukça küçük olmasını sağlar (Hu, 2010; Sze ve Lee, 2012).



**Şekil 2.11.** (a) Si yarıiletkeni, (b) SiO<sub>2</sub> yalıtkanı ve (c) bir iletkenin elektronik bant diyagramlarının gösterimi.

## 2.7. P-N Eklemi

Bir p-n eklem bir araya getirilmiş farklı iletkenlik tipinde katkılanmış iki yarıiletken bölgesi arasında oluşur. Tek bir yarıiletken içinde oluşturulan (p-Si/n-Si gibi,) böyle eklemeler homo-eklemler olarak adlandırılır. Tasvir edebilmek amacı ile bu farklı katkılı iki bölgenin bir araya getirilmesi ve bunların iletkenlik ve valans bandı enerjilerinin çizilmesi ile Şekil 2.9'daki gibi resmedilebilir. Bir p-n eklem oluşturmak için çeşitli yöntemler vardır. Bu yöntemlere, difüzyon ile katkılama, iyon ekimi ile katkılama ve katmanlardan birinin diğeri üzerine epitaksiyel olarak büyütülmesi örnek verilebilir. İyon ekimi ve difüzyon yöntemlerinde, örneğin önceden p-tipi olarak katkılanmış bir yarıiletken alınır ve bir yüzeyinden içeri belirli bir derinliğe kadar girecek şekilde donör katkı elementinin enerjetik iyonları ile bombardıman etmek suretiyle veya yüzeye kaplanmış donör atomlarının ısıl işlem uygulanarak yarıiletken kristalin yüzeyinden içeri difüzyona uğratılması suretiyle p-tipi yarıiletken kristalinde n-tipi olarak katkılanmış bir bölge oluşturularak p-n eklem üretilmiş olur. Bunun temsili bir gösterimi Şekil 2.10 ile gösterilmiştir. Bir de p-tipi yarıiletken üzerine aynı yarıiletken materyalin MOCVD gibi yöntemlerle n-tipi katkılı hali sıfırdan büyütülerek oluşturulabilir. Basitleştirmek için, p-n eklemelerin iki tarafında da donör ve akseptör konsantrasyonlarının düzgün dağıldığı varsayılır ve böyle eklemeler basamak eklem (step) veya keskin eklem (abrupt) olarak adlandırılır (Yacobi, 2003; Hu, 2010).

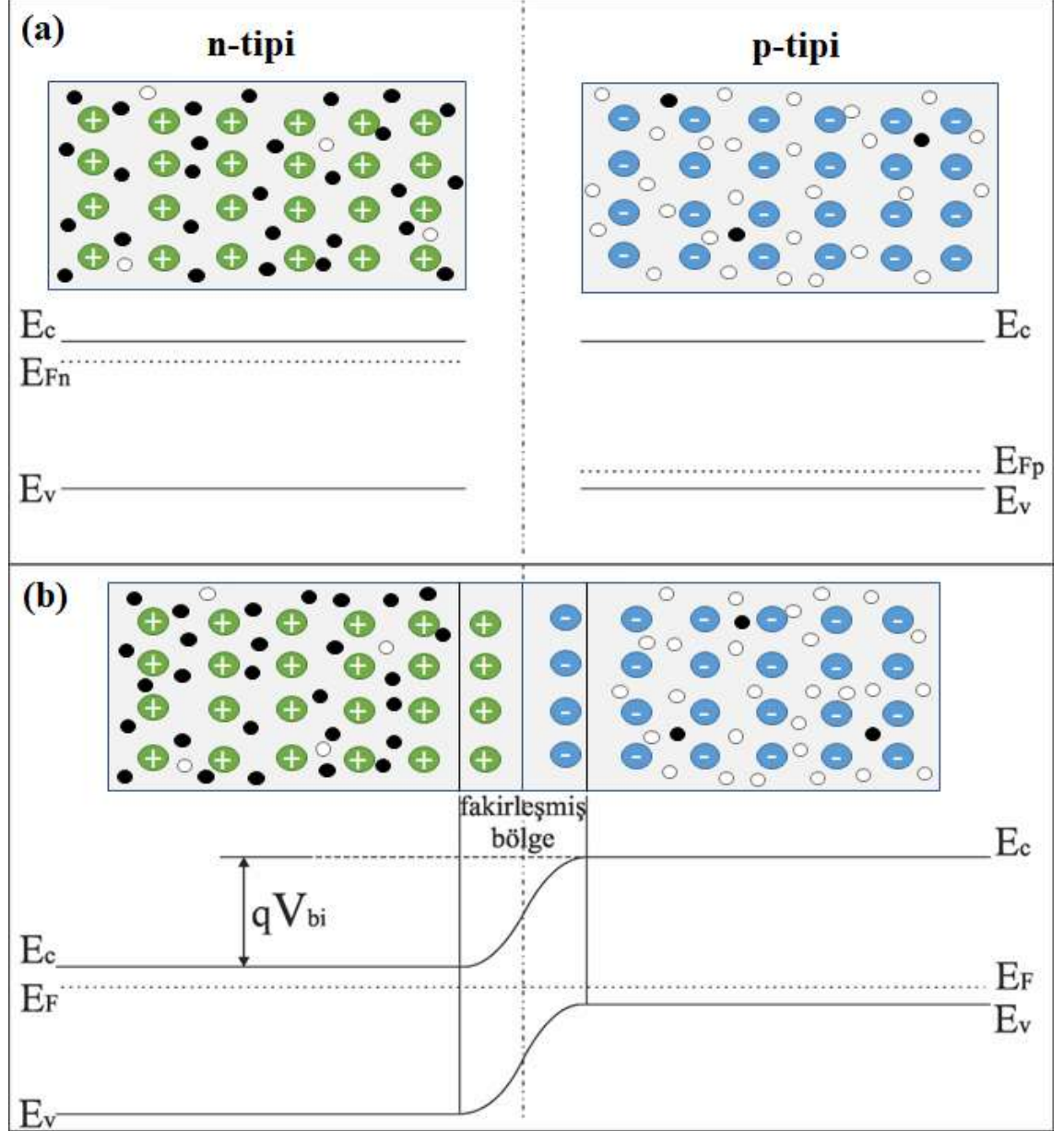


**Şekil 2.12.** Donör iyon ekimi ile bir p-tipi yarıiletkenden p-n-eklem üretilmesi.

Bir p-n eklem için hangi yöntemler ile nasıl oluşturulabileceğine kısaca değindikten sonra bir p-n eklem için fiziksel özelliklerini inceleyebiliriz. Bir p-n eklem için fiziksel özelliklerini anlamak da onun bant yapısını inceleyip kavramaktan geçer. Şekil 2.13 (a)'da bir p-tipi ve bir n-tipi yarıiletken için iki boyutlu çizilmiş temsili yapısal gösterimleri ve bunlara ait bant diyagramları verilmiştir. Bu şekildeki izole p-tipi ve n-tipi yarıiletkenler içerisinde düzenli dizilmiş negatif yüklü akseptör katkı atomu iyonları ve pozitif yüklü donör atomu iyonları iki yarıiletken için ayrı ayrı gösterilmiştir. Bununla birlikte, daha küçük boyutlu siyah ve beyaz rastgele dağılmış noktalar da sırasıyla iletkenlik bandındaki iletkenlik elektronlarını ve valans bandındaki holleri temsil etmektedir. Her iki yarıiletken için sabit katkı atomu iyonları ile serbest hol ve elektronların toplam net yükü daima sıfırdır. Çünkü iyonlaşmış pozitif yüklü donör atomlarının her birine karşılık bir serbest elektron ve ayrıca termal enerjiden kaynaklı asıl yarıiletken atomlarının iyonlaşmasıyla oluşmuş çok az sayıdaki diğer elektron-hol çiftleri de birbirlerini nötrlemektedir. Yani, izole bir yarıiletken için net yük normal şartlarda sıfır olur. Şekil 2.13 (b)'de gösterildiği gibi iki yarıiletken bir araya getirildiği zaman, iki yarıiletkenin Fermi seviyeleri eşitleninceye kadar eklemeye yakın bölgedeki hol ve elektronlar p-n ekleminden karşı tarafa difüzyona uğrayarak geçer ve birbiriyle birleşip rekombinasyona uğrarlar (elektronlar n'den p-tipi bölge içine difüzyona uğrar, holler ise p'den n-tipi bölge içine difüzyona uğrar). Böylece, eklem çevresinde hareketli yüklerden arınmış bir bölge oluşur. Bu hareketli yükler, yani hol ve elektronlardan arınmış bölgeye fakirleşmiş bölge veya



tükenim bölgesi adı verilir. Yani, fakirleşmiş bölge içinde denge durumunda  $n = p = 0$  olur.



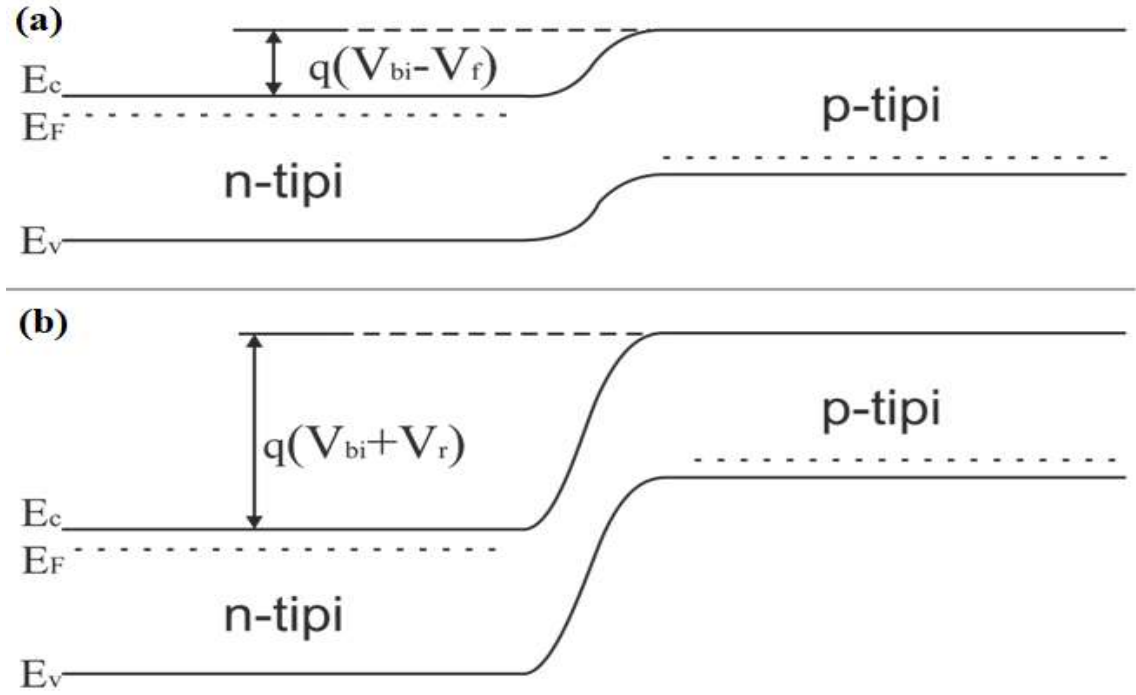
**Şekil 2.13.** (a) p-tipi ve n-tipi yarıiletkenlerin bir araya getirilmeden önceki iki boyutlu yapısal gösterimi ve enerji bant diyagramı. (b) İki yarıiletkenin bir araya getirilip p-n eklem oluşturduklarındaki yapısal gösterimi ve p-n eklem enerji bant diyagramı.

Bu bölgede Şekil 2.13 (b)'de görüldüğü gibi bir tarafta sadece iyonlaşmış sabit donör atomları ve diğer tarafta ise sadece iyonlaşmış kabulör atomları bulunur. Bu nedenle eklem p-tipi tarafında bir negatif net yük ve n-tipi tarafında da pozitif bir net yük oluşur.

Bu zıt yüklü bölgenin oluşması bir eklem potansiyeli yaratır ve bu eklem potansiyeli serbest yük taşıyıcı hol ve elektronların serbest bir şekilde p-n eklemde diğer tarafa geçmesini engeller. Bu eklem veya yapı potansiyeli n-tipi ve p-tipi bölgelerdeki Fermi seviyelerinin farklı olmasından kaynaklanır. Termodinamik denge, yani ekleme dışarıdan hiçbir voltajın uygulanmadığı durumda bir p-n eklemde Fermi seviyesi eklemde sabit olmalıdır ki bu da eklem boyunca enerji bant uçlarında bükülmeye yol açar ki bu bükülme Şekil 2.13 (b)'de gösterilmiştir. Bahsettiğimiz yapı potansiyeli,  $V_{bi}$ , termodinamik denge durumunda p-n eklemde kurucu yarıiletkenlerinin izole durumlarındaki Fermi seviyelerinin farkına eşittir ve Denklem (2.5) ile verilir.

$$qV_{bi} = E_{Fn} - E_{Fp} \quad (2.5)$$

Fakirleşmiş bölgeden karşıya geçebilmek için hol ve elektronlar bu uzaysal yüklerin oluşturduğu yapı potansiyeli engelini aşmak zorundadır yani sahip oldukları enerji, yapı potansiyelinden büyük olmalıdır. Bu yapı potansiyeli engeli hem Şekil 2.13(b)'de çizilen iletkenlik ve valans bant kenarlarının bükülmesiyle gösterilmiş hem de Denklem (2.5) ile ifade edilmiştir. Şekil 2.13(b)'deki tasvir, n-tipi tarafından p-tipi tarafına fakirleşmiş bölgeden geçebilmek için elektronların bir nevi yokuş yukarı hareket etmek zorunda olduğunu anlatmaktadır. Holler için de tam tersi geçerlidir. Hol ve elektronların anlatılan yapı potansiyeli engelini aşıp eklemde karşıya geçebilmeleri ekleme dışarıdan bir potansiyel fark uygulamak suretiyle sağlanabilir. Ancak, dışarıdan uygulanan potansiyel farkın yönü çok önemlidir. Zira, p-tipi tarafından negatif n-tipi tarafından pozitif voltaj uygulanması (ters besleme) p-n üzerinden hol ve elektronların geçmesini sağlamak yerine bu potansiyel engelini daha da büyütecek (Bakınız Şekil 2.14 (b)) ve p-n eklem üzerinden akım geçmeyecektir. Ancak ve ancak, p-tipi yarıiletken tarafına pozitif, n-tipi yarıiletken tarafına negatif voltaj olacak şekilde (doğru besleme) yeterli potansiyel farkın ekleme uygulanması  $V_{bi}$  potansiyel engelini küçülüp hol ve elektronların eklemde karşıya geçmesini sağlayacaktır (bakınız Şekil 2.14 (a)) (Yacobi, 2003).



**Şekil 2.14.** (a) İleri yönde beslenmiş, (b) ters yönde beslenmiş p-n eklemelerin enerji bant diyagramları.

## 2.8. Heteroeklemler

Heteroeklem, iki farklı yarıiletkenin bir araya getirilmesiyle aralarında oluşan eklem türüne verilen addır. Heteroeklemler, hem aynı iletkenlik tipine sahip yarıiletkenler arasında hem de farklı iletkenlik tipine sahip yarıiletkenler arasında oluşabilir. Aynı iletkenlik tipi (n-n veya p-p) arasında oluşan heteroeklemler izotip heteroeklem, farklı iletkenlik tipi (p-n) arasında oluşan heteroeklemler anizotip heteroeklem adını alır. Heteroeklemi oluşturan yarıiletkenlerin farklı enerji bant aralığına  $E_g$ , farklı dielektrik sabitine  $\epsilon_s$ , farklı elektron ilgisi  $q\chi_s$  ve iş fonksiyonuna  $q\Phi_s$  sahip olduğu varsayılır. İş fonksiyonu, bir materyalden elektron sökmek (kopartmak) için gerekli enerji miktarıdır ve Fermi seviyesi ile vakum seviyesi arasındaki farka eşittir. Elektron ilgisi ise iletkenlik bandının alt kenarında ( $E_c$ ) vakum seviyesine elektron kopartmak için gerekli enerji miktarını tanımlamaktadır. Şekil 2.15 (a)'da iki farklı yarıiletkenin heteroeklem oluşturmadan önce izole hallerindeki bağımsız enerji bant diyagramları, Şekil 2.15 (b)'de ise bu iki yarıiletkenin oluşturduğu heteroeklem yapının enerji bant diyagramı verilmektedir. Şekil 2.15 (a) ve (b)'de yarıiletkenlerin iletkenlik bandı alt kenarları arasındaki fark  $\Delta E_c$ , valans bant üst kenarları arasındaki fark  $\Delta E_v$  gösterilmiştir. Şekil

2.15 (a)'ya göre  $\Delta E_c$  ve  $\Delta E_v$ 'nin matematiksel ifadeleri sırasıyla Denklem (2.6) ve (2.7)'de verildiği gibi olacaktır.

$$\Delta E_c = q\Delta\chi = q(\chi_2 - \chi_1) \quad (2.6)$$

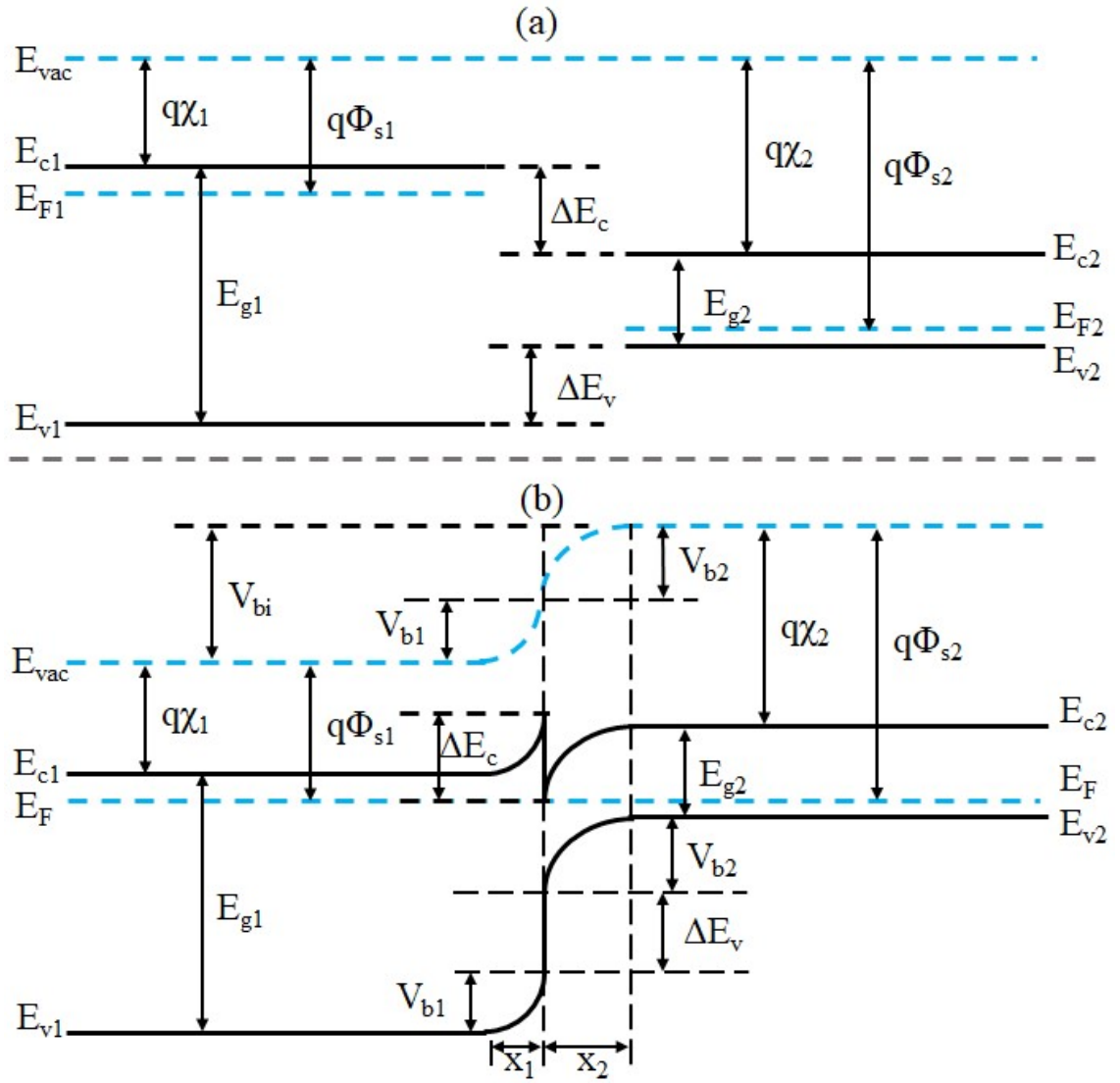
$$\Delta E_v = (q\chi_1 + E_{g1}) - (q\chi_2 + E_{g2}) = \Delta E_g - \Delta E_c \quad (2.7)$$

Şekil 2.15 (b) ile verilen enerji bant diyagramı, aralarındaki örgü uyumsuzluğunun çok küçük olup eklemde ihmal edilebilecek kadar az sayıda tuzak ve jenerasyon-rekombinasyon merkezinin olduğu iki farklı yarıiletken arasında oluşan heteroekleme ait bant diyagramını göstermektedir. Görüldüğü üzere, heteroeklem oluşurken p-n eklemdekine benzer şekilde n-tarafından elektronlar p- tarafına ve p-tarafından holler n-tarafına geçerek (ekleme yakın bölgedeki) rekombinasyona uğrar ve eklem ara-yüzü civarında Fermi seviyesinin eşitlenmesini sağlar. Fermi seviyesi eşitlenmesinde iletkenlik bandı ve valans bandı kenarlarında süreksizlikler oluşur yani bant bükülmesi meydana gelir. Aynı şekilde vakum seviyesinde iletkenlik ve valans bandı kenarlarına paralel olacak şekilde bant bükülmesi oluşur. İletkenlik bandı kenarındaki süreksizlik  $\Delta E_c$  ve valans bandı kenarındaki süreksizlik  $\Delta E_v$ , yarıiletkenlerin katkılanma oranlarından etkilenmez çünkü elektron ilgisi  $\chi$  ve enerji bant aralığı değerleri  $E_g$  katkı miktarından bağımsızdır (dejenere katkı seviyeleri hariç). Heteroeklemin toplam yapı potansiyeli Şekil 2.15(b)'de görülebileceği gibi Denklem (2.8) ile ifade edilir (Sze ve Lee, 2012).

$$V_{bi} = V_{b1} + V_{b2} \quad (2.9)$$

Burada  $V_{b1}$  ve  $V_{b2}$  heteroeklemi oluşturan iki ayrı yarıiletkenin eklem bölgesindeki serbest yükten fakirleşmiş bölgelerdeki uzaysal yüklerden kaynaklı oluşan elektrostatik potansiyelleridir. Ayrıca, termal denge durumunda  $E_{F1} = E_{F2}$  heteroeklemin yapı potansiyelinin Denklem (2.10) ile verilen ifadeye de eşit olduğu Şekil 2.15 (a)'da görülmektedir.

$$V_{bi} = \Phi_{s2} - \Phi_{s1} \quad (2.10)$$



**Şekil 2.15.** (a) İzole haldeki iki farklı yarıiletkenin enerji bant diyagramı. (b) İki farklı yarıiletken arasında oluşan heteroekleme ait elektronik bant diyagramı.

Potansiyelin ve serbest taşıyıcı akı yoğunluğunun heteroeklem arayüzeyinde sürekli olduğu koşullar altında, geleneksel tükenme yaklaşımını kullanarak tükenme genişliklerini ve kapasitansı Poisson denkleminde türetebiliriz. Bir sınır koşulu heteroeklem arayüzeyinde elektrik yer değiştirme sürekliliğidir ki bu  $\epsilon_1 \mathcal{E}_1 = \epsilon_2 \mathcal{E}_2$  olarak ifade edilir. Burada,  $\mathcal{E}_1$  ve  $\mathcal{E}_2$  1. ve 2. yarıiletkenlerin eklem arayüzdeki elektrik alanlarıdır. Buna göre  $V_{b1}$  ve  $V_{b2}$  Denklem (2.11) ve (2.12) ile verilir (Sze ve Lee, 2012, Sze ve Ng, 2007).

$$V_{b1} = \frac{\varepsilon_2 N_2 (V_{bi} - V)}{\varepsilon_1 N_1 + \varepsilon_2 N_2} \quad (2.11)$$

$$V_{b2} = \frac{\varepsilon_1 N_1 (V_{bi} - V)}{\varepsilon_1 N_1 + \varepsilon_2 N_2} \quad (2.12)$$

Denklem (2.11) ve (2.12)'da  $N_1$  ve  $N_2$  yarıiletkenlerin ayrı ayrı katkı konsantrasyonlarıdır. Heteroeklemin 1 ve 2 tarafındaki fakirleşmiş bölge genişlikleri de Denklem (2.13) ve (2.14) ile ifade edilir.

$$x_1 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1 \varepsilon_2 N_2 (V_{bi} - V)}{q N_1 (\varepsilon_1 N_1 + \varepsilon_2 N_2)}} \quad (2.13)$$

$$x_2 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1 \varepsilon_2 N_1 (V_{bi} - V)}{q N_2 (\varepsilon_1 N_1 + \varepsilon_2 N_2)}} \quad (2.14)$$

Dolayısıyla, fakirleşmiş bölgenin sığası yani eklem kapasitansı da Denklem (2.15) ile verildiği gibi ifade edilir.

$$C_{dep} = \sqrt{\frac{q N_1 N_2 \varepsilon_1 \varepsilon_2}{2(\varepsilon_1 N_1 + \varepsilon_2 N_2)(V_{bi} - V)}} \quad (2.15)$$

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Kalkojenitler, periyodik tablonun 6A grubunda bulunan Kalkojen veya Oksijen Ailesi olarak da adlandırılan Oksijen (O), Kükürt (S), Selenyum (Se), Tellür (Te) ve Polonyum (Po) elementlerinin diğer elementlerle yaptıkları bileşiklerin genel adıdır. Fakat, Oksijen bileşikleri genellikle Oksitler olarak adlandırıldığından dolayı Kalkojenitler genel olarak Sülfür, Selenyum, Tellür ve Polonyumun diğer elementler ile yaptığı bileşiklerin genel adıdır (Greenwood ve Earnshaw, 1997, s. 766). Kalkojenitler, S, Se, Te ve Po elementlerinin bileşik yaptığı elementin türüne göre üç ana grupta adlandırılırlar; alkali ve toprak alkali metal kalkojenitler, geçiş metal kalkojenitler ve ana-grup kalkojenitler. Geçiş-metal kalkojenitler çok farklı stokiyometri ve kristalografik yapılarda oluşabilir (Vaughan ve Craig, 1978). Bu nedenle, basit stokiyometrik oranların (2:1, 1:1, 1:2 gibi) yanı sıra çok fazla sayıda karmaşık stokiyometrik oranlarda ortaya çıkmaktadır. Bu duruma istinaden, geçiş-metal kalkojenitleri; *metal-zengini kalkojenitler*, *mono-kalkojenitler* ve *di-kalkojenitler* olmak üzere üç alt guruba ayırmakta fayda vardır.

#### *Metal-zengini kalkojenitler*

Geçiş metalinin oksidasyon durumunun II'den küçük olduğu durumlarda oluşan kalkojenitlerdir. Çoğunlukla  $Cu_2S$  ve  $Ta_2S_4$ 'de olduğu gibi 2:1 stokiyometriye sahip olmakla birlikte nadiren  $Nb_{21}S_8$ ,  $Ta_6S$  gibi metal atomu sayısının kalkojen atomu sayısının çok üstünde olduğu yapılar oluşturan stokiyometrik oranlarda oluşan kalkojenitler de vardır. Metal atomu sayısının kalkojen atomu sayısını çok aştığı bu gibi örneklerde yapılar yoğun metal-metal bağı oluşumu sergiler (Hughbanks, 1995), (Franzen, 1978).

#### *Mono-kalkojenitler*

M metal atomunu ve E bir kalkojen atomunu temsil etmek üzere ME genel formülü ile temsil edilen geçiş-metal kalkojenitlerdir. Çoğunlukla, çinko sülfür bileşiğinin de kararlı kristalleri olan ve isimlerini de bundan alan çinko blend (kübik) ve wurtzite (hekzagonal)

yapıda kristallenir. Bunlara ek olarak, metalin oktahedral ve kalkojenin de trigonal prizmatik koordinasyonda olduğu nikel arsenit örgüsünde de kristallenebilirler (Greenwood ve Earnshaw, 1997, s. 766). Geçiş-metal mono-kalkojenitlere örnek verilebilecek başlıca bileşikler CdS, CdSe, CdTe, CuS, CuSe, CuTe, ZnSe, ZnS, ZnSe, ZnTe olarak sıralanabilir.

### ***Di-kalkojenitler***

M geçiş metalini ve E kalkojen elementi temsil etmek üzere, ME<sub>2</sub> genel formülüne sahip kalkojenitlerdir (Wells, 1984, s. 613). En önemli di-kalkojenitler di-sülfitlerdir. Çoğunluğu yarıiletken özelliğe sahip olmakla birlikte bazı süperiletkenleri de bulunur. Bu bileşiklerin Elektronik yapıları, M<sup>4+</sup> ve E<sup>2-</sup> türevlerindedir. MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub> ve TiSe<sub>2</sub> di-kalkojenitlere verilebilecek en önemli örneklerdir.

#### **3.1.1. Çinko Sülfür (ZnS)**

Geçiş-metal kalkojenitlerden olan ZnS kübik ve hekzagonal olmak üzere iki kararlı örgü yapısında kristallenebilmektedir. Katkısız halinde yalıtkan denebilecek kadar düşük iletkenliğe sahip olmakla birlikte uygun elementlerle, n-tipi ve p-tipi olarak katkılanabilmektedir. Geniş bir yasak enerji bant aralığına sahip (E<sub>g</sub> = 3,5 ila 3,8 eV) olmasından dolayı elektromanyetik spektrumun görünür dalgaboyu aralığında oldukça yüksek bir şeffaflığa sahiptir. Çevre için kirletici veya toksik değildir.

#### **3.1.2. Bakır Sülfür (Cu<sub>x</sub>S)**

Bakır Sülfür CuS<sub>2</sub>'den Cu<sub>2</sub>S'e kadar çok sayıda, farklı stokiometriye sahip kararlı ve yarı-kararlı fazda kristallenebilmekte olan bir geçiş-metal kalkojenit bileşiktir. Bunlar; CuS<sub>2</sub> villamaninite, CuS covellite, Cu<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (Cu<sub>1,12</sub>S) yarrowite, Cu<sub>39</sub>S<sub>28</sub> (Cu<sub>1,39</sub>S) spionkopite, Cu<sub>8</sub>S<sub>5</sub> (Cu<sub>1,6</sub>S) geerite, Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub> (Cu<sub>1,75</sub>S) anilite, Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub> (Cu<sub>1,8</sub>S) digenite, Cu<sub>58</sub>S<sub>32</sub> (Cu<sub>1,8</sub>S) roxbyite, Cu<sub>31</sub>S<sub>16</sub> (Cu<sub>1,96</sub>S) djurleite ve Cu<sub>2</sub>S chalcocite'tir. Bunlar arasından öne çıkan bakır sülfür mineralleri CuS ve Cu<sub>2</sub>S'tir. Bakır sülfür mineralleri doğal olarak p-tipi iletkenlik göstermektedir. Literatürde bildirilmiş yasak enerji bant aralıkları E<sub>g</sub> = 1,2 ile E<sub>g</sub> = 2,6 eV arasında değişmektedir.



## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Alttaşların hazırlanması

Nanokompozit yapıları  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmler, cam, p-tipi ve n-tipi Si alttaşlar üzerine büyütülmeden önce bir dizi kesim, temizlik ve aşındırma işleminden geçirildi. İlk olarak, Si ve cam alttaşlar belirli ölçülerde kesilmek için karpit/elmas uçlu bir çizecek ile işaretlenerek bu işaretlendiği yerlerden kırılarak bölündü. Bölündükten sonra, üzerinde herhangi bir Si tozu veya parçacığı kalmaması için yüzeyine yüksek saflıkta (5N)  $\text{N}_2$  gazı püskürtüldü ve de-iyonize su ile piset yardımıyla iyice durulandı. Akabinde ılık ( $\sim 45^\circ\text{C}$ ) aseton ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) ile ultrasonik banyo içerisinde 5 dakika temizlendi ve ardından de-iyonize su ile iyice durulandı. Daha sonra, ılık ( $\sim 45^\circ\text{C}$ ) izopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ) ile ultrasonik banyoda 5 dakika boyunca temizlendi ve ardından de-iyonize su ve piset ile durulandıktan sonra da 5 dakika boyunca yine de-iyonize suda ultrasonik banyoda temizlendi. Bu yıkama durulama işlemleri ardından kuru  $\text{N}_2$  gazı püskürtülerek kurutuldu. Si alttaşlar, üzerlerindeki doğal oksit tabakasını ( $\text{SiO}_2$ ) ortadan kaldırmak için kütlece %48'lik HF'den hazırlanan hacimce %10'luk seyreltik HF çözeltisine daldırıldı ve 1 dk kadar bekletilerek üzerindeki doğal oksit tabakası kimyasal olarak aşındırıldı. Aşındırma işleminin başarılı olduğu yüzeyin hidrofobik olmasının gözlenmesiyle doğrulandı. Aşındırmanın ardından, Si alttaşlar sırayla iki farklı beherde bulunan de-iyonize saf sulara ardışık olarak daldırılarak durulandı ve kuru  $\text{N}_2$  gazı püskürtülerek iyice kurulandı. Kurulanan Si alttaşlara, ohmik arka kontakları yapılmak üzere termal buharlaştırma yöntemi ile arka (parlatılmamış) yüzeylerine 100 nm kalınlıkta olacak şekilde n-Si için Ag ve p-Si için Al metalleri kaplandı. Si alttaşlara yapılan arka kontakların ohmik karakteristiğini iyileştirmek için Al/p-Si alttaşlar  $450^\circ\text{C}$ 'de ve Ag/n-Si alttaşlar da  $380^\circ\text{C}$ 'de yüksek saflıkta  $\text{N}_2$  gazı akışında kuvars tüp fırın içerisinde ayrı ayrı 10 dakika boyunca tavlandı. Bu işlemler ile cam ve Si alttaşlar  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmlerin üzerine büyütülmesi için hazır hale geldi.

### 3.2.2. $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$ ince-film numunelerin üretilmesi

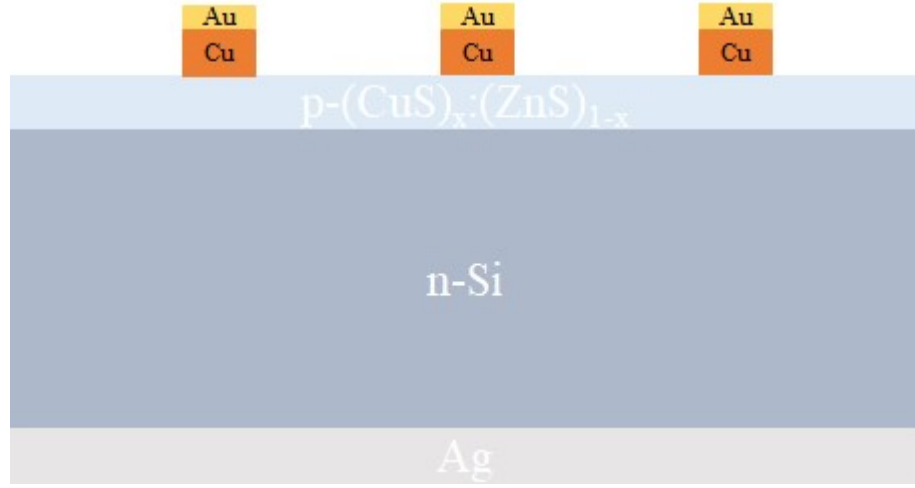
Termal buharlaştırma yöntemiyle  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmleri üretmek için ilk olarak, farklı moleküler oranlarda olacak şekilde CuS ve ZnS mikro-tozları hesaplanıp 0,0001 g

hassasiyetle tartılarak karıştırıldı. Daha sonra, farklı CuS/ZnS oranlarındaki mikro-toz karışımları iç çapı 1,0 cm olan bir pellet kalıbı içerisine konuldu. CuS + ZnS mikro-toz karışımlarını pellet haline getirmek için, toz karışımları bir hidrolik pres kullanılarak pellet kalıbıyla 15 ton basınç altında 1 dakika süreyle sıkıştırıldı. Sonrasında, üretilen CuS:ZnS pelletler kalıptan çıkarıldı. Farklı CuS/ZnS oranlarına sahip bu pelletler kırılarak daha küçük pellet parçalarına ayrıldı. Farklı CuS/ZnS oranına sahip pelletler kullanılarak  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmlerin termal birlikte buharlaştırma ile büyütülmesi için Mo bot termal buharlaştırma kaynağı (pota) kullanıldı. CuS ve ZnS'nin aynı sıcaklıktaki buhar basınçları ve kaplanma hızlarının farklı olmasından kaynaklı film stokiyometrisindeki sapmayı en aza indirmek için, her ince-film büyütme işleminde buharlaştırma kaynağına tamamı buharlaştırılmak üzere belirli bir miktarda pellet hassas terazi ile ölçülerek eklendi. Uygun boyutta kesilip temizlenen Si ve cam alттаşlar, alттаş tutucuya özenle yerleştirildikten sonra termal buharlaştırma cihazının vakum odası içine yerleştirildi ve kaynak ile alттаş arasında bulunan numune perdesi kapatıldı. Vakum odası kapatıldı ve içindeki hava önce bir mekanik pompa ile  $\sim 1,0 \times 10^{-3}$  Torr seviyesine ardından da difüzyon pompası ile  $1,0 \times 10^{-5}$  Torr altındaki bir basınca kadar boşaltıldı. İçerisinde pelletlerin bulunduğu Mo bot kaynak üzerinden geçen akım elle kontrol edilen bir varyak ile uygulanan voltaj vasıtasıyla yavaş ve temkinli bir şekilde artırıldı, 72 A civarındaki akım değerlerinde  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmler büyütüldü. İnce-filmlerin kalınlıkları büyütme esnasında kuvars kristal mikro-terazi adı verilen bir sensör ile gözlemlendi ve bütün filmlerin kalınlığı  $50 \pm 2$  nm olarak ölçüldü. İnce-film büyütmeleri esnasında alттаş tutucu 9 RPM hızla dönmekteydi.

### **3.2.3. Au/Cu/p-(CuS)<sub>x</sub>:(ZnS)<sub>1-x</sub>/n-Si/Ag heteroeklem diyotların üretilmesi**

Üretilmiş olan  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}/n\text{-Si/Ag}$  numunelerden heteroeklem diyot üretmek için, üst yüzeyine yani  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  üzerine, ohmik kontak yapmak için üzerinde 2 mm çapında delikleri bulunan paslanmaz çelikten üretilmiş maskeler kullanıldı. Önce, numuneler  $5 \times 5$  mm<sup>2</sup> ölçüde kesildi ve maske üzerine 2 mm çapındaki maske deliklerini ortalayacak şekilde ve filmleri çizmeden dikkatle yerleştirildi. Sonra, numuneler bu maske ile alттаş tutucuya yerleştirildi. Termal buharlaştırma sistemine Cu (%99,99) ve Au (%99,99) için Mo ve W bot kaynaklar takıldı. Vakum odası kapatıldı ve içindeki hava bir mekanik pompa ve bir difüzyon pompası ile  $1,0 \times 10^{-5}$  Torr altındaki bir basınca kadar

boşaltıldı. Daha sonra, varyak ile kontrol edilen akım artırılarak ~90 A akım değerinde 3 Å/s hızla 60 nm kalınlıkta Cu kaplandı ve akım sıfırlanarak sonlandırıldı. Sistem arayüzünden diğer buharlaştırma kaynağı seçildi ve bu defa içinde Au olan W bot kaynak üzerine 112 A kadar bir akım uygulanarak yaklaşık 1 Å/s hızla 20 nm Au kaplandı. Kaplama işlemi esnasında alttaş 9 RPM hız ile dönmekteydi.



**Şekil 3.1.** Üretilen Au/Cu/p-(CuS)<sub>x</sub>:(ZnS)<sub>1-x</sub>/n-Si/Ag heteroeklem cihazların şematik gösterimi.

### 3.2.4. İnce-film özelliklerinin karakterizasyonu

İnce-film büyütme işleminden sonra cam alttaşlar üzerine üretilen numunelerin, şeffaf iletkenlik performanslarının belirlenmesi için öncelikle elektriksel ve optik özelliklerinin karakterizasyonu yapılması hedeflendi. Bu bağlamda, numunelerin elektriksel karakterizasyonu için *Hall Etkisi Ölçümleri*, Van der Pauw ölçüm metodu kullanan Ecopia HMS 3000 sistemi ve 0,556 Tesla mıknatıs kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Bu ölçüm öncesinde, (CuS)<sub>x</sub>:(ZnS)<sub>1-x</sub>/cam numuneler 1,0×1,0 cm<sup>2</sup> boyutunda kesilerek termal buharlaştırma yöntemiyle köşeleri çeyrek daire olacak şekilde Ag/Cu metal kontaklar kaplandı. Daha sonra, (CuS)<sub>x</sub>:(ZnS)<sub>1-x</sub>/cam numunelerin optik özelliklerinin karakterizasyonu için Shimadzu UV2600 spektrofotometre cihazı kullanılarak oda sıcaklığında 300 – 1400 nm dalgaboyu aralığında optik geçirgenlik ve soğurma spektrumları ölçüldü. Filmlerin elektriksel ve optik özellikleri belirlendikten sonra, yüzey morfolojisini görüntülemek ve elementel analizi için ZEISS Gemini 300 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey görüntüleri çekildi ve enerji dağılımlı x-

ışını spektroskopisi (EDS) analizi yapıldı.  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  numunelerin kristalografik yapısının analizi için Malvern Panalytical X'Pert Pro Multi Purpose Diffractometer cihazı kullanılarak X-ışını kırınım analizi oda sıcaklığında yapıldı. Numunelerin, moleküler yapısının daha detaylı incelenebilmesi ve diğer fiziksel özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analiz yöntemi de uygulandı. XPS analizi Thermo Scientific K-Alpha X-ray Photoelectron Spectrometer cihazı ile oda sıcaklığında yapıldı.

### **3.2.5. Heteroeklem diyotların cihaz karakterizasyonu**

Üretilen  $\text{Au/Cu/p-(CuS)}_x:(\text{ZnS})_{1-x}/\text{n-Si/Ag}$  numunelerin cihaz özelliklerinin karakterizasyonu için KEITHLEY 6517A Electrometer/High Resistance Meter cihazı kullanılarak oda sıcaklığında akım-voltaj (I-V) ölçümleri gerçekleştirildi. Akım-voltaj ölçümlerinden temel diyot karakteristikleri belirlendikten sonra ışığa tepkisinin ölçülmesi için farklı ışınma şiddetleri altında ( $20 \text{ mW/cm}^2$ ,  $40 \text{ mW/cm}^2$ ,  $60 \text{ mW/cm}^2$ ,  $80 \text{ mW/cm}^2$ ,  $100 \text{ mW/cm}^2$ ) Fytronix FY7000 Solar Simulator kullanılarak zamana bağlı süreksiz foto-akım ölçümü (I-T) yapıldı. Ayrıca, spektral foto-tepki karakteristiğini belirlemek için de Oriel APEX 2-QTH ışık kaynağı ile kombine Oriel Cornerstone™ 260 1/4m UV-VIS Monochromator ve THORLABS PDA200C Benchtop Photodiode Amplifier cihazları kullanılmıştır.

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

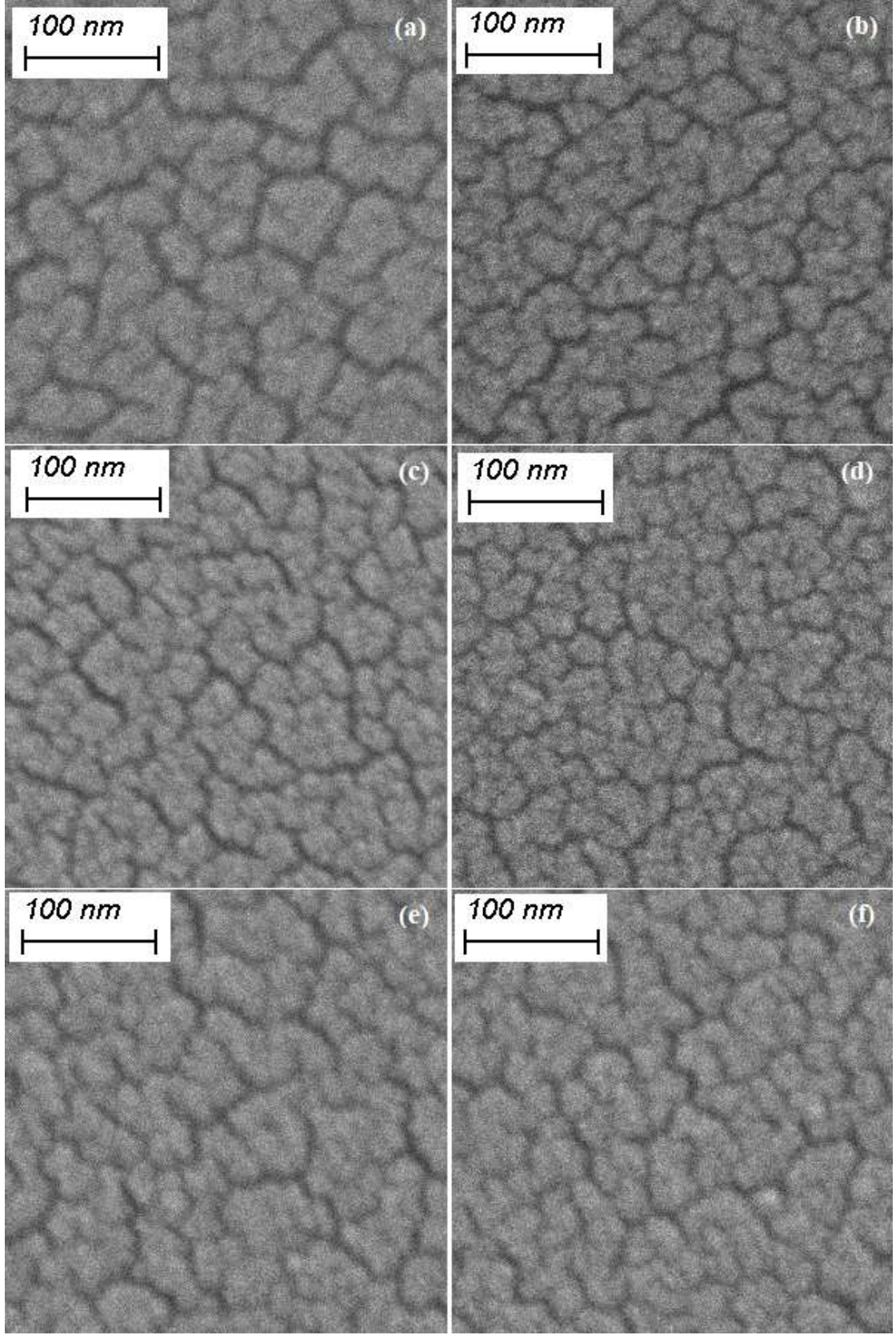
### 4.1. Yüzey Morfolojisi ve Elementel Analiz

Si alttaş üzerine büyütülmüş nanokompozit  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  yapılı ince-filmlerin 100KX büyütme oranında görüntülenmiş FESEM yüzey görüntüleri Şekil 4.1’de ve kesit görüntüleri de Şekil 4.2 ile verilmiştir. Şekil 4.1’den tanelerin yüzeye homojen dağıldığı ve film yüzeylerinin oldukça düzgün olduğu görülmektedir.  $(\text{CuS})_{0,17}:(\text{ZnS})_{0,83}$  numunesinde tanecik boyutunun diğer numuneler ile karşılaştırıldığında daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bu durumdan, artan CuS fazı oranının ZnS tane boyutların küçülmesine yol açtığı yorumu yapılabilir. Şekil 4.2’de verilen  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}/\text{Si}$  numunelerin kesit görüntülerinden ince film kalınlıklarının yaklaşık olarak 70 nm civarında olduğu görülmektedir. Filmlerin büyütülmesi esnasında kuartz kristal mikrotarazi (QCM) sensör ile ölçülen kalınlıklar yaklaşık olarak 50 nm olarak belirlenmiştir. Aradaki bu kalınlık farkı, FESEM görüntüleme işleminden önce film yüzeylerinin soğuk plazma yöntemiyle 15 nm kadar Au:Pd kaplanmasından kaynaklıdır. Yani, kesit görüntüleriyle ölçülen film kalınlığı ile film büyütme esnasında ölçülen kalınlıkların büyük oranda birbiriyle yakın olduğu sonucuna varılmaktadır.

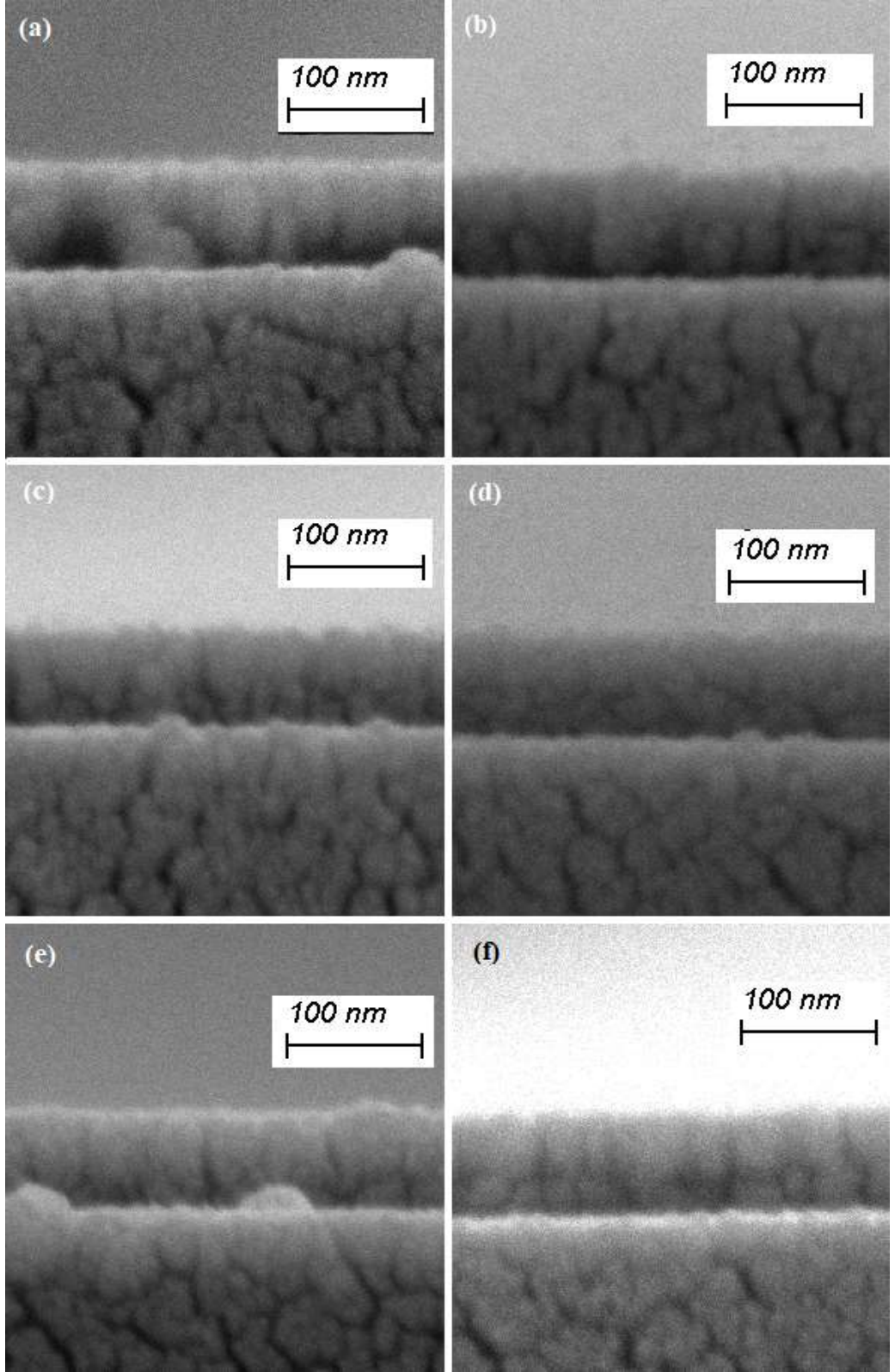
Yüzey görüntüleri alınan  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  yapılı ince-filmlerin, yine FESEM’e bağlı EDS (enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi) ünitesi kullanılarak elementel analizi yapıldı. Elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmektedir.

**Çizelge 4.1.** EDS analizine göre numunelerin elementel kompozisyonları.

Numune	S (%)	Cu (%)	Zn (%)	Cu/(Cu+Zn)	Film Kompozisyonu
CZS-1	52,29	7,88	39,83	0,17	$(\text{CuS})_{0,17}:(\text{ZnS})_{0,83}$
CZS-2	50,14	15,03	34,83	0,30	$(\text{CuS})_{0,30}:(\text{ZnS})_{0,70}$
CZS-3	47,51	19,17	33,32	0,37	$(\text{CuS})_{0,37}:(\text{ZnS})_{0,63}$
CZS-4	52,89	20,43	26,68	0,43	$(\text{CuS})_{0,43}:(\text{ZnS})_{0,57}$
CZS-5	46,15	26,21	27,64	0,49	$(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$
CZS-6	46,46	28,75	24,79	0,54	$(\text{CuS})_{0,54}:(\text{ZnS})_{0,46}$



**Şekil 4.1.**  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmlerin  $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn})$  a) 0,17, (b), 0,30, (c) 0,37, (d) 0,43, (e) 0,49 ve (f) 0,54 değerleri için FESEM yüzey görüntüleri.

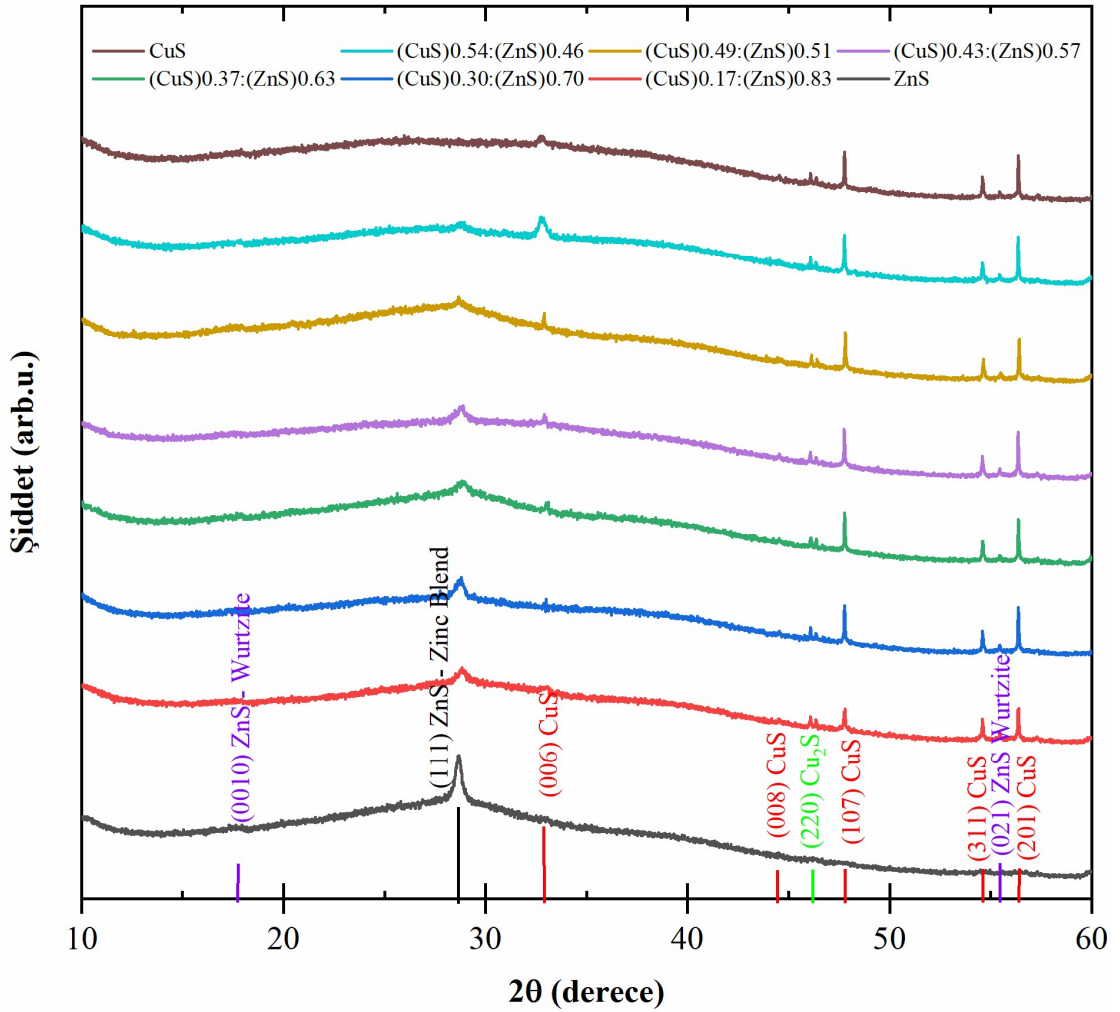


**Şekil 4.2.** Nanokompozit  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  yapıları ince-filmliğin FESEM ile belirlenen kesit görüntüleri; a)  $(\text{CuS})_{0,17}:(\text{ZnS})_{0,83}$ , b)  $(\text{CuS})_{0,30}:(\text{ZnS})_{0,70}$ , c)  $(\text{CuS})_{0,37}:(\text{ZnS})_{0,63}$ , d)  $(\text{CuS})_{0,43}:(\text{ZnS})_{0,67}$ , e)  $(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$ , f)  $(\text{CuS})_{0,54}:(\text{ZnS})_{0,46}$ .

## 4.2. Yapısal Özellikler

### 4.2.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizi

Üretilen  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmlerin kristal yapılarını tespit etmek, CuS ve ZnS yapılarının var olduğunu gözleyerek nanokompozit yapıda olup olmadığını değerlendirmek için X-ışını kırınım analizi (XRD) yapılmıştır. Numunelerin XRD analiz verileri tek bir grafikte Şekil 4.3 ile verilmiştir. Şekil 4.3'te verilen kırınım deseni incelenerek grafikteki piklerin karşılık değeri belirlenmiştir. ZnS'nin  $28,65^\circ$ 'deki pik değerinin PDF #03-065-1691'e göre (111) yönelimli Zinc blend (kübik) fazına,  $17,70^\circ$  ve  $55,47^\circ$ 'lere karşılık gelen pik değerlerinin PDF #01-089-2422'ye göre (0010) ve (021) yönelimli Wurtzite (hekzagonal) fazlarına ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.3.  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmlerin  $x=0, 0,17, 0,30, 0,37, 0,43, 0,49, 0,54, 1$  değerleri için X-ışını kırınım desenleri.



Kırınım deseninde gözlenen, 32,87°, 44,55°, 47,78°, 54,60° ve 56,38° değerlerine karşılık gelen diğer piklerin PDF #01-079-2321'e göre sırasıyla (006), (008), (107), (311) ve (201) yönelimli CuS, covellite (hekzagonal) fazına ait olduğu ve 46,08°deki pik değerinin de PDF #00-053-0522'ye göre (220) yönelimli Cu<sub>2</sub>S, chalcocite (kübik) fazına ait olduğu belirlenmiştir. Bu bulgular ışığında, (CuS)<sub>x</sub>:(ZnS)<sub>1-x</sub> yapılı ince-filmlerin hem CuS hem de ZnS bileşiklerine ait fazları aynı anda yapısında bulundurduğu yani, nanokompozit yapılı olduğu sonucuna varılmıştır. Kristal tane boyutlarını hesaplamak için Denklem (4.1) ile verilen Debye-Scherrer eşitliği kullanılmıştır (Cullity, 1978).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (4.1)$$

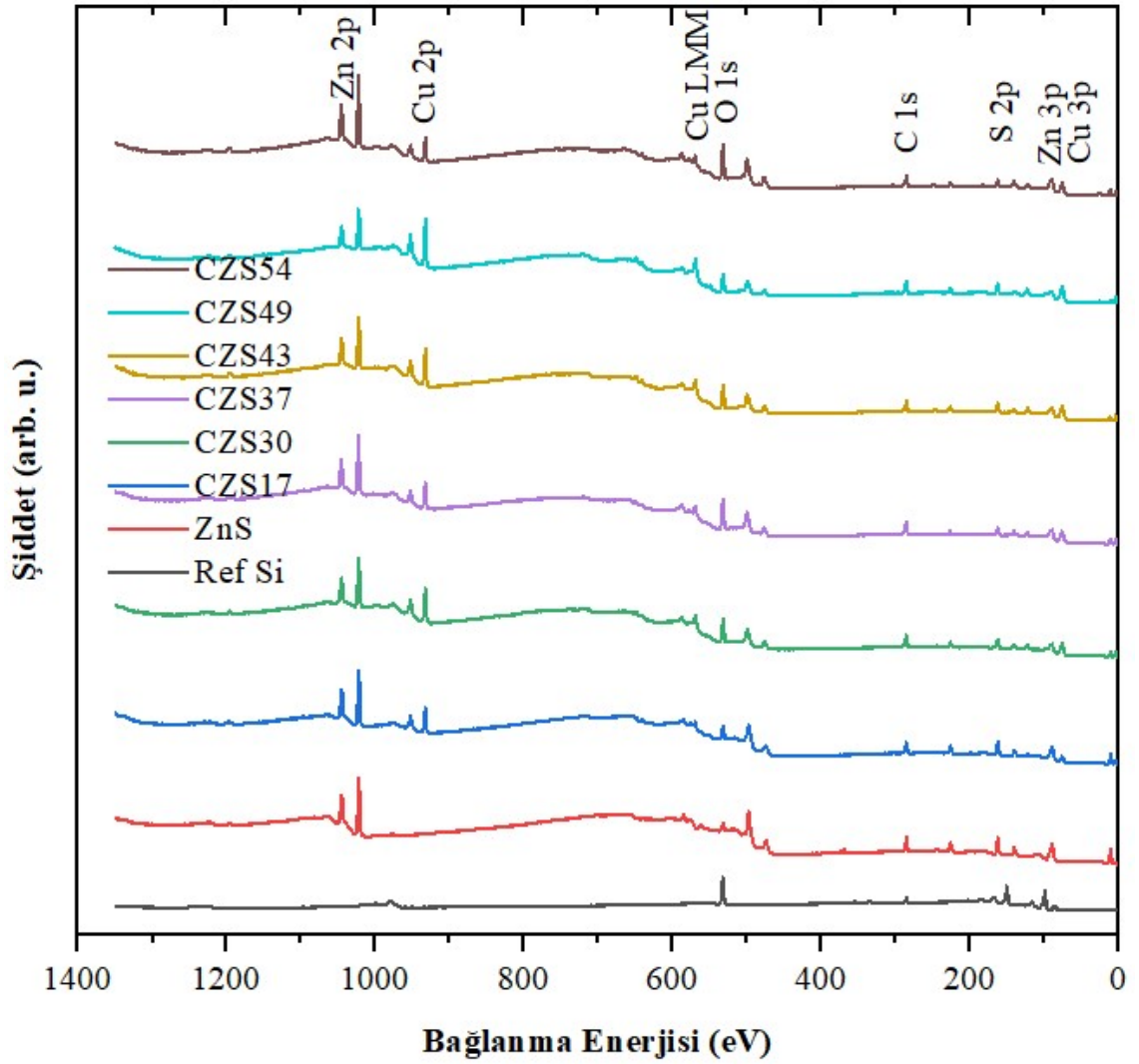
Bu denklemde K Scherrer sabiti (K = 0,94),  $\lambda$  X-ışını dalga boyu,  $\beta$  pik yarı-maksimumdaki tam genişlik (FWHM) ve  $\theta$  kırınım açısıdır. Denklem (4.1) kullanılarak (CuS)<sub>0,49</sub>:(ZnS)<sub>0,51</sub> numunesine ait kristal tane boyutları hesaplanmış ve tane boyutlarının 29 nm ile 86 nm arasında değiştiği bulunmuştur. Bu numuneye ait kristal tane boyutları Çizelge 4.2'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Ayrıca, Şekil 4.3'den görüldüğü gibi artan CuS fazı oranıyla 28,65° değerine karşılık gelen ZnS fazına ait pikin küçüldüğü, aynı zamanda 32,87° değerine karşılık gelen CuS fazına ait pikin de daha belirgin hale geldiği görülmektedir. Yani, artan CuS konsantrasyonu ile önce ZnS fazına ait kristal tane boyutunun küçüldüğü ve CuS tane boyutunun büyümekte olduğu gözlenmektedir. Bu bulgular, yukarıda Şekil 4.1 ile verilen FESEM yüzey görüntülerinde tane boyutlarının artan CuS oranıyla önce küçülüp sonra artmasını da açıklamaktadır. Öte yandan, 44,55° ile 56,38° arasında kalan daha keskin CuS ve Cu<sub>2</sub>S'e ait piklerin değişen CuS/ZnS oranlarıyla neredeyse değişmeden kaldığı da gözlenmiştir ancak, bu durumun sebebi bilinmemektedir.

**Çizelge 4.2.**  $(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$  nanokompozit yapılı filmin, faz, miller indisleri ve kristal tane boyutları.

PDF No	h	k	l	Kristal	$2\theta$ (derece)	$\beta$ (derece)	D (nm)
01-089-2422	0	0	10	ZnS (Wurtzite)	17,7	-	-
03-065-1691	1	1	1	ZnS (Zinc Blend)	28,65	0,29	29,5
01-079-2321	0	0	6	CuS (covellite)	32,87	0,10	86,5
01-079-2321	0	0	8	CuS (covellite)	44,55	0,25	35,9
00-053-0522	2	2	0	$\text{Cu}_2\text{S}$ (chalcocite)	46,08	0,16	56,4
01-079-2321	1	0	7	CuS (covellite)	47,78	0,12	75,6
01-079-2321	3	1	1	CuS (covellite)	54,60	0,13	71,8
01-089-2422	0	2	1	ZnS (Wurtzite)	55,47	0,16	58,6
01-079-2321	2	0	1	CuS (ovellite)	56,38	0,13	72,4

#### 4.2.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi

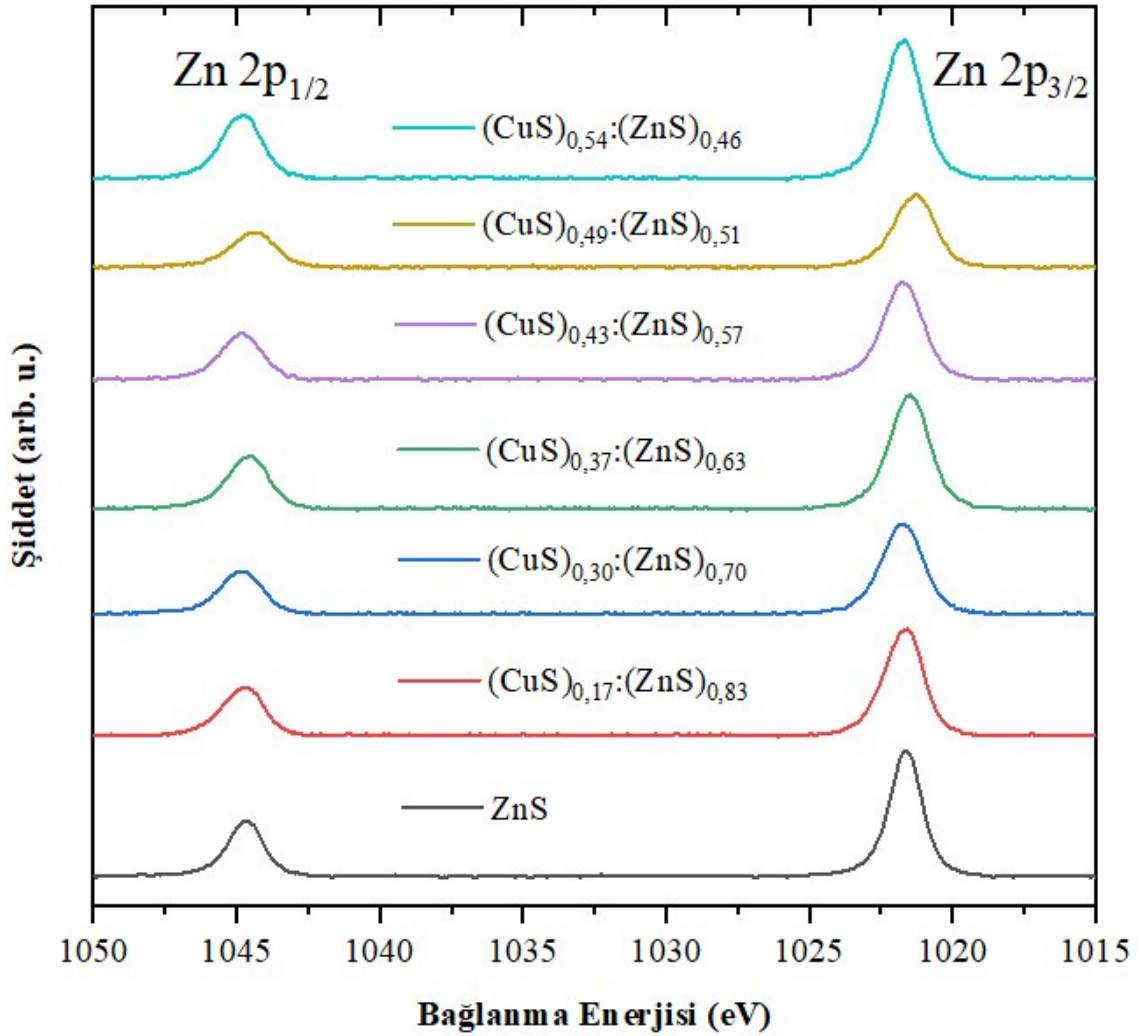
Nanokompozit yapılı  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince filmlerin moleküler yapısını incelemek için XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi) analizi gerçekleştirildi. XPS, materyalin yapısında bulunan elementlerin birbiriyle etkileşimleri ve bağları hakkında bilgi edinmek için çok kullanışlı bir analiz yöntemidir. Bu yöntem, elementlerin bağlanma durumları ve hangi değerlik durumunda buldukları hakkında bilgi edinilmesine olanak tanımaktadır. Bu sayede materyale ait fiziksel özelliklerin temelde neye dayandığı anlaşılıp açıklanabilir.



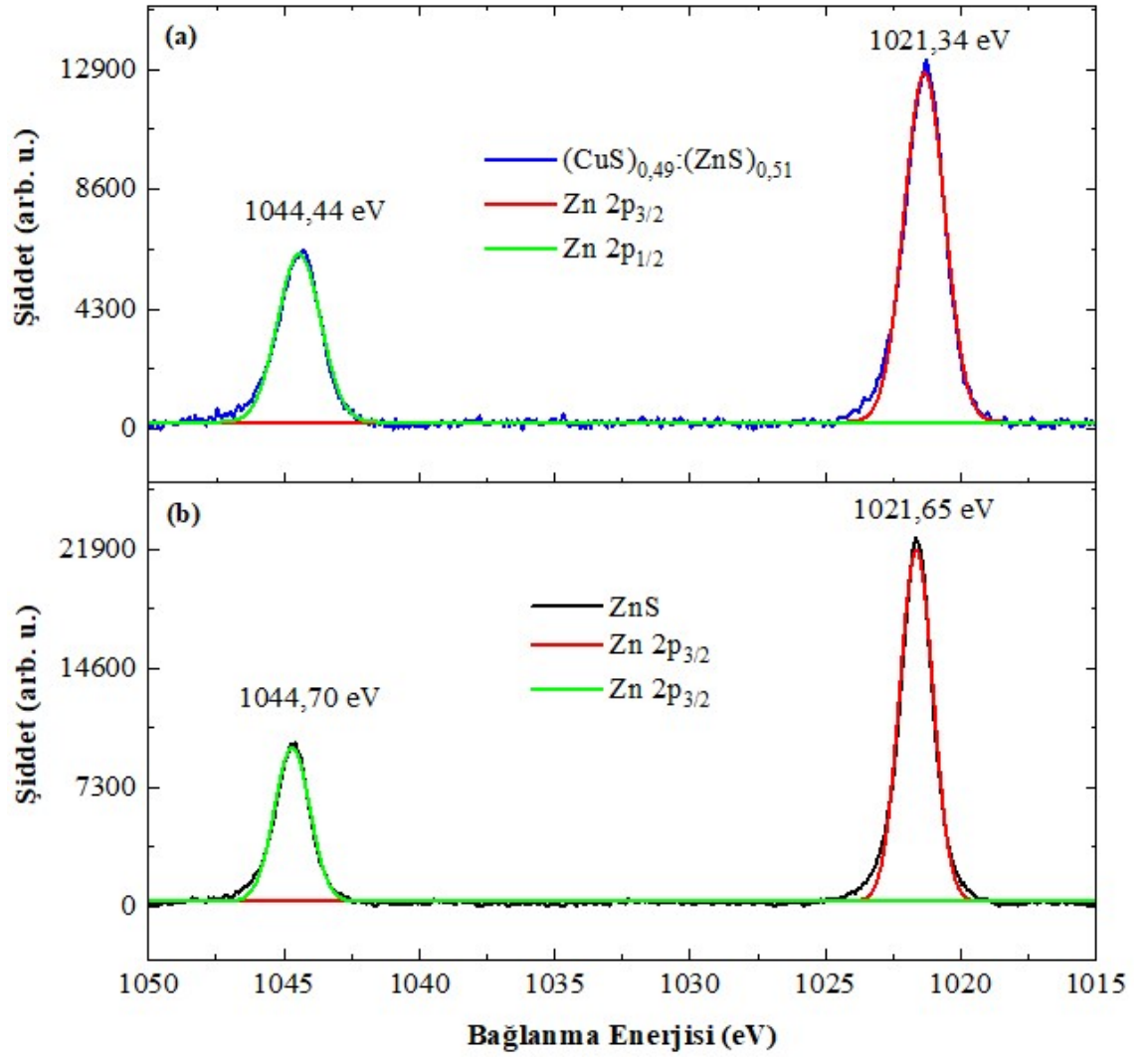
**Şekil 4.4.**  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}/\text{n-Si}$  numuneler ve referans n-Si alttaş numunelerin genel X-ışını fotoelektron spektrum grafikleri.

Şekil 4.4’de üzerine film kaplanmamış referans n-Si alttaş ile birlikte ZnS ve bütün  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  numunelere ait genel XPS spektrum grafikleri verilmiştir. Bu genel taramada ortaya çıkan oksijen elementine ait O 1s ve karbon elementine ait C 1s piklerinin büyük ölçüde temizlenmiş ve kaplanmamış referans n-Si alttaş kaynaklı olduğu söylenebilir. Şekil 4.5 ile verilen Zn 2p bölgesine ait XPS grafiğinde, numunelerin,  $\sim 1021,60$  ve  $\sim 1044,70$  eV değerlerinde iki tane sırasıyla, Zn  $2p_{3/2}$  ve Zn  $2p_{1/2}$ ’ye karşılık gelen piklere sahip olduğu görülmektedir (Mahuli ve diğ., 2018, Ganesha Krishna ve Mahesha, 2020). İki pik arasındaki, spin-yörünge eşleşmesinden kaynaklı oluşan  $\sim 23$  eV’luk ayrılma ZnS için bildirilen Zn 2p literatür verileriyle uyumludur (Lopez ve diğ., 2005, Mahuli ve diğ., 2018). Çizelge 4.3’de Zn  $2p_{3/2}$  ve Zn  $2p_{1/2}$  piklerinin Origin

programıyla fit edilerek hesaplanan merkez değerleri listelenmiştir. Hem Şekil 4.5 hem de Çizelge 4.3'de Zn 2p pik değerlerinde en belirgin kaymanın  $(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$  numunesinde meydana geldiği gözlenmektedir. Ayrıca, ZnS ve  $(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$  ince-filmelerin fit edilmiş pik grafikleri, bu kaymanın daha net görülmesi için Şekil 4.6 ile de verilmiştir. Bunun nedeni, hekzagonal ZnS içinde diğer numunelere göre daha fazla  $\text{Cu}^+$  iyonunun  $\text{Zn}^{2+}$  iyonu yerine geçmesiyle bağ enerjisinin etkilenmesi olabilir. Çünkü ZnS içindeki  $\text{Cu}^+ - \text{Zn}^{2+}$  etkileşimi  $\text{Zn}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$  etkileşimine göre daha zayıftır (Diamond ve diğ., 2012). Bu durum da  $(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$  numunesinde aşırı  $\text{Cu}^+$  katkılanmış ZnS olduğuna işaret etmektedir.



**Şekil 4.5.**  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  nanokompozit ince-filmelerin  $x=0, 0,17, 0,30, 0,37, 0,43, 0,49, 0,54$  değerleri için Zn 2p bölgesindeki X-ışını fotoelektron spektrumu.

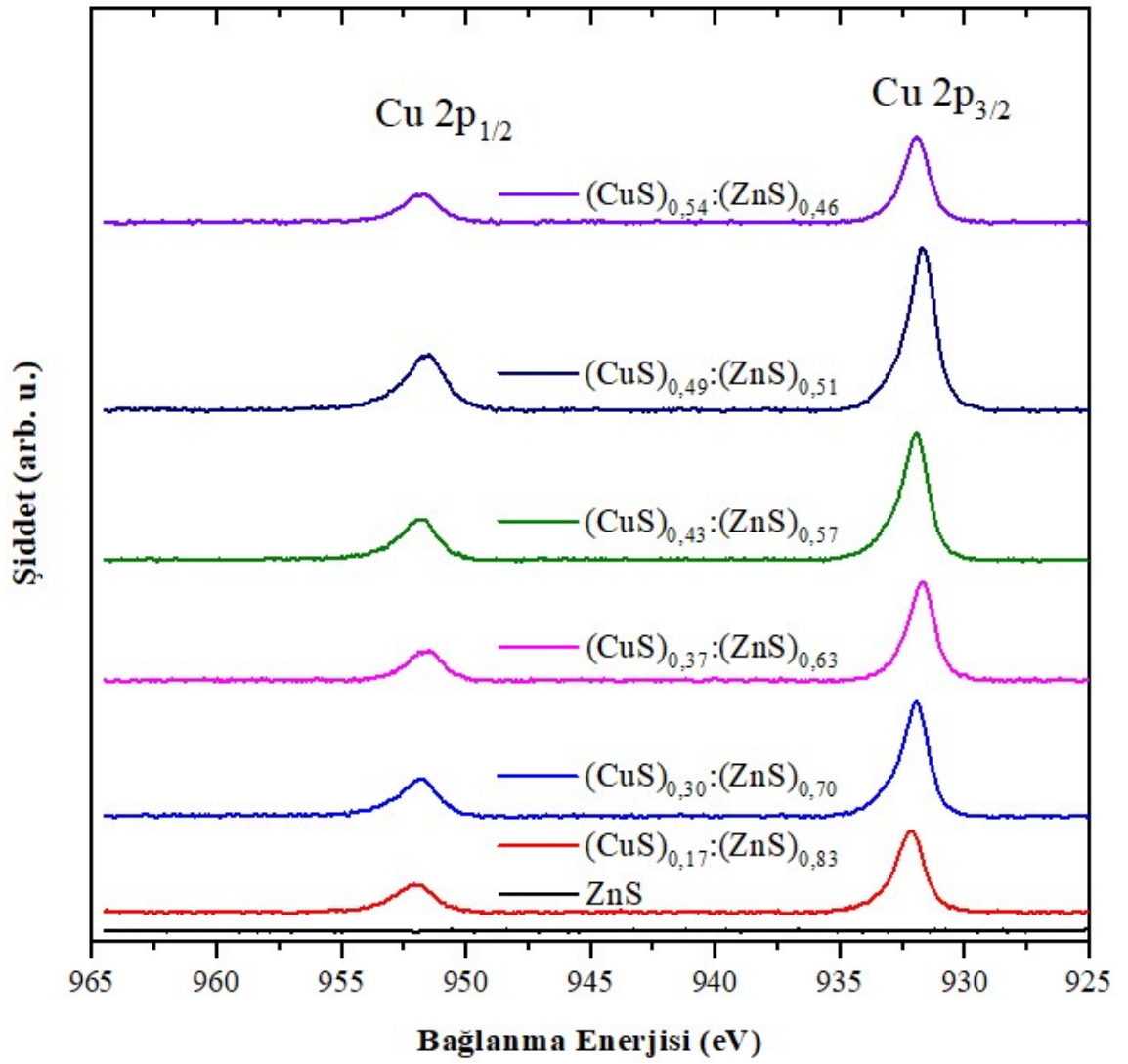


**Şekil 4.6.** ZnS ve  $(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$  ince-filmlerin Zn  $2p_{3/2}$  ve Zn  $2p_{1/2}$  piklerinin fit edilerek elde edilen pik merkez değerleriyle karşılaştırılması.

**Çizelge 4.3.**  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  nanokompozit ince-filmlerin  $x=0, 0,17, 0,30, 0,37, 0,43, 0,49, 0,54$  değerleri için Zn 2p bölgesindeki  $2p_{3/2}$  ve  $2p_{1/2}$  piklerine ait merkez değeri.

Numune Adı	Zn 2p 3/2	Zn 2p 1/2
ZnS	1021,64	1044,70
$(\text{CuS})_{0,17}:(\text{ZnS})_{0,83}$	1021,71	1021,80
$(\text{CuS})_{0,30}:(\text{ZnS})_{0,70}$	1021,76	1044,87
$(\text{CuS})_{0,37}:(\text{ZnS})_{0,63}$	1021,51	1044,62
$(\text{CuS})_{0,43}:(\text{ZnS})_{0,57}$	1021,74	1044,85
<b><math>(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}</math></b>	<b>1021,34</b>	<b>1044,44</b>
$(\text{CuS})_{0,54}:(\text{ZnS})_{0,46}$	1021,75	1044,85

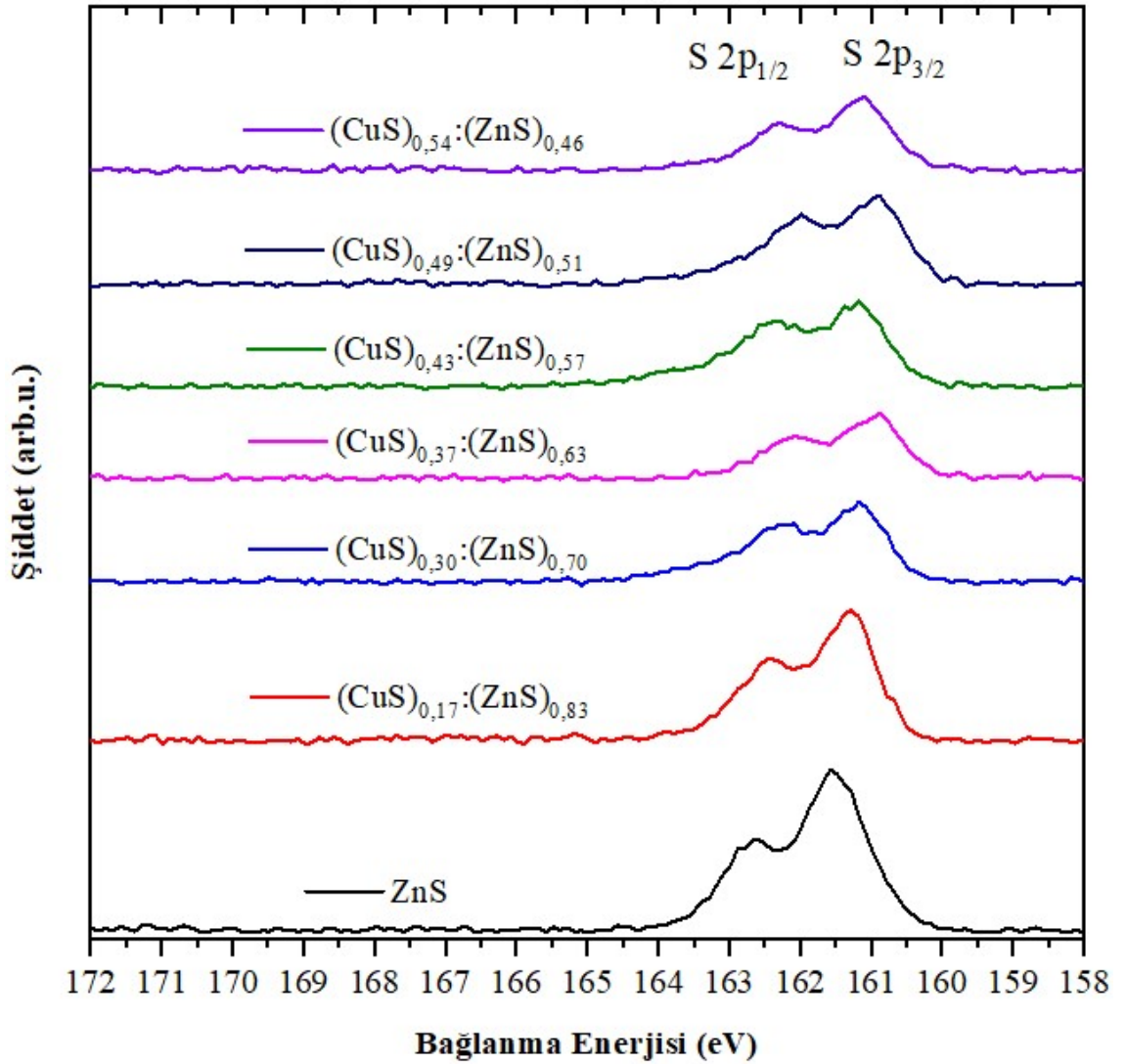
Cu 2p bölgesine ait XPS grafikleri Şekil 4.7 ile verilmiştir. Şekil 4.7'den numunelerin, yaklaşık 932,03 ve 951,95 eV değerleri civarında iki tane sırasıyla, Cu 2p<sub>3/2</sub> ve Cu 2p<sub>1/2</sub>'ye karşılık gelen piklere sahip olduğu görülmektedir. İki pik arasındaki, spin-yörünge eşleşmesinden kaynaklı oluşan ~20 eV'luk ayrılma Cu 2p literatür ile uyumludur. Bu pikler dışında bir “uydu-pik” gözlenmemiş olması, piklerin dar ve keskin oluşu CuS fazında da Cu<sub>2</sub>S fazında da Cu atomlarının tek değerlikli (monovalent), yani Cu<sup>+</sup> olduğunu kanıtlamaktadır (Folmer ve Jellinek, 1980; Mahuli ve diğ., 2018). Çünkü, iki-değerlikli (Cu<sup>2+</sup>) metalik-olmayan bileşiklerde Cu 2p<sub>3/2</sub>'nin bağlanma enerjisi 1-3 eV daha büyüktür ve sinyal genişliği yaklaşık olarak 2,5 eV kadar daha geniştir (Hollander ve diğ., 1974; Kim, 1974; Larson, 1974; Nakai ve diğ., 1978). Dahası, bu tür Cu<sup>2+</sup> bileşiklerinde Cu 2p bölgesinde belirgin bir “uydu-pik” gösterir (Folmer ve Jellinek, 1980). Ayrıca, Şekil 4.7 ve Çizelge 4.4'de görülen Cu 2p<sub>3/2</sub> pikinin CuS zengini numunelerde daha düşük değerlere kayması Fermi seviyesindeki küçük değişimlerden kaynaklandığı söylenebilir (Folmer ve Jellinek, 1980).



**Şekil 4.7.**  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  nanokompozit ince-filmlerin  $x=0, 0,17, 0,30, 0,37, 0,43, 0,49, 0,54$  değerleri için Cu 2p bölgesindeki X-ışını fotoelektron spektrumu.

**Çizelge 4.4.**  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  nanokompozit ince-filmlerin  $x=0,17, 0,30, 0,37, 0,43, 0,49, 0,54$  değerleri için Cu 2p bölgesindeki  $2p_{3/2}$  ve  $2p_{1/2}$  piklerine ait merkez değeri.

Numune Adı	Cu 2p 3/2	Cu 2p 1/2
$(\text{CuS})_{0,17}:(\text{ZnS})_{0,83}$	932,22 eV	952,10 eV
$(\text{CuS})_{0,30}:(\text{ZnS})_{0,70}$	932,03 eV	951,95 eV
$(\text{CuS})_{0,37}:(\text{ZnS})_{0,63}$	931,77 eV	951,67 eV
$(\text{CuS})_{0,43}:(\text{ZnS})_{0,57}$	931,96 eV	951,84 eV
$(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$	931,76 eV	951,67 eV
$(\text{CuS})_{0,54}:(\text{ZnS})_{0,46}$	931,96 eV	951,84 eV

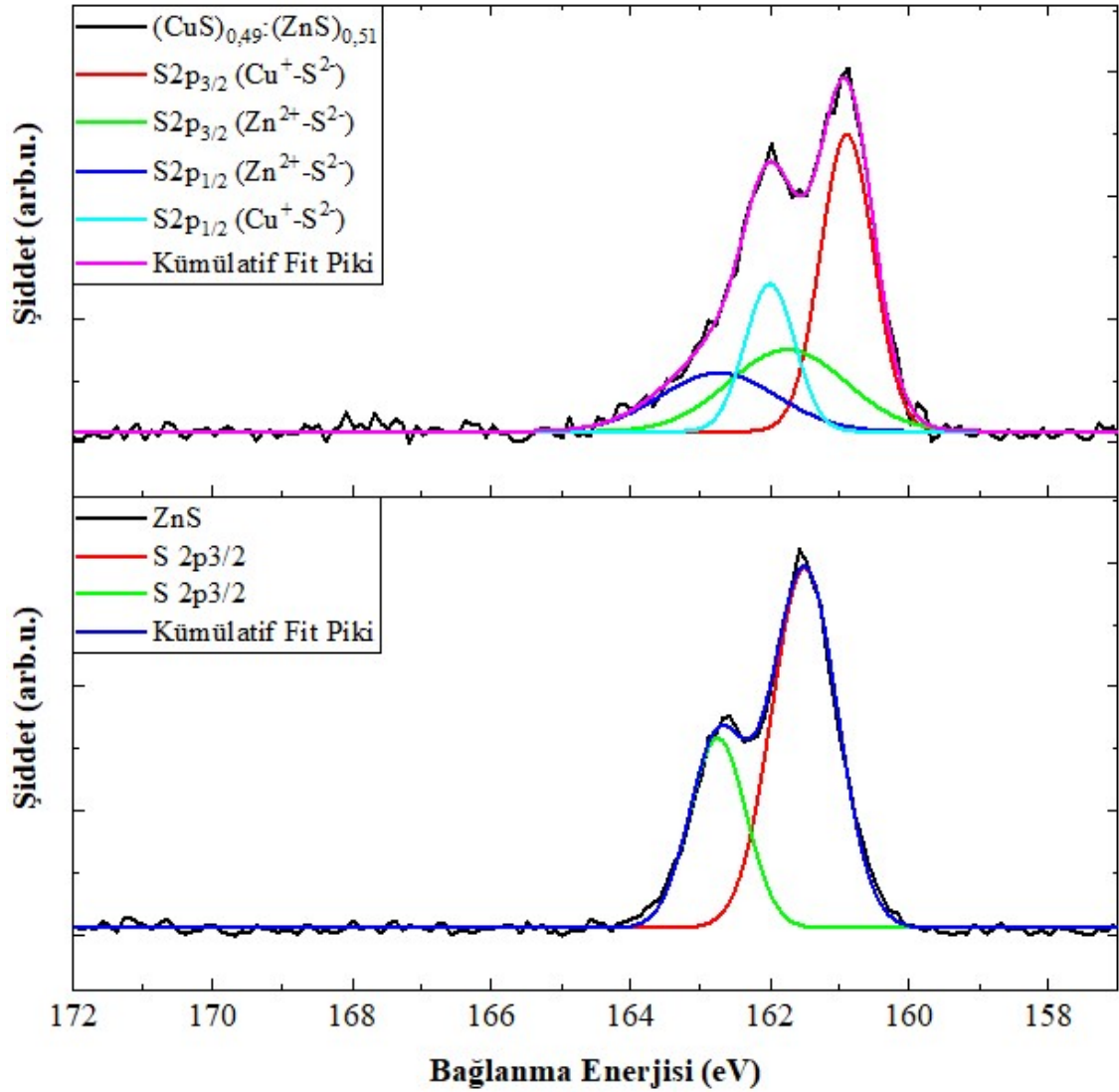


**Şekil 4.8.**  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  nanokompozit ince-filmelerin  $x=0, 0,17, 0,30, 0,37, 0,43, 0,49, 0,54$  değerleri için S 2p bölgesindeki X-ışını fotoelektron spektrumu.

S 2p bölgesinde XPS analizi grafikleri Şekil 4.8 ile verilmiştir. ZnS ince-film için 161,50 eV ve 162,75 eV değerlerinde S  $2p_{3/2}$  ve  $2p_{1/2}$ 'ye karşılık gelen pikler görülmektedir. İki pik merkezi arasında spin-yörünge eşleşmesinden kaynaklanan fark 1,25 eV kadardır ve literatür ile uyumludur. Bununla beraber, artan CuS konsantrasyonu ile birlikte S  $2p_{3/2}$  ve  $2p_{1/2}$ 'nin  $(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$  numunesinde daha küçük enerji değerine kaydığı görülmektedir. Şekil 4.9'da ZnS ince-film ile  $(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$  nanokompozit ince-filmelerin S 2p bölgesindeki kayma ve genişlemenin daha detaylı analizi gösterilmiştir. S 2p'nin tepe konumu,  $M^{n+}-S^{2-}$ 'nin iyoniklik derecesine bağlıdır ve genellikle 160-163 eV'lik bağlanma enerjisi karşılık gelmektedir (Kundu ve diğ., 2008; Kuhn ve Rodriguez, 1994). İyoniklik derecesi  $\text{Cu}^+-S^{2-}$  de  $\text{Zn}^{2+}-S^{2-}$  dekinden daha küçük olduğundan dolayı



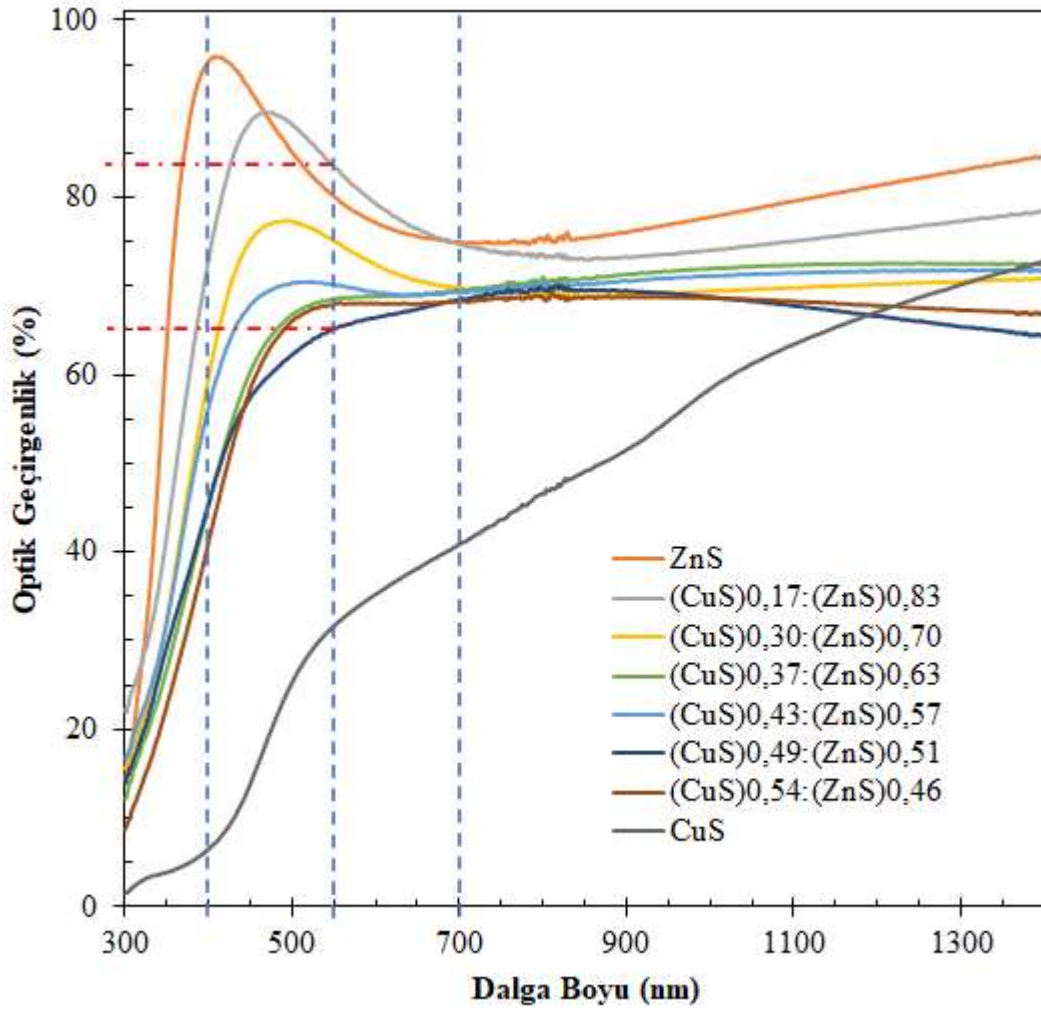
(CuS)<sub>x</sub>:(ZnS)<sub>1-x</sub> numunelerinde artan CuS ve Cu<sub>2</sub>S fazlarıyla birlikte daha düşük değerlere kaydığı da görülmektedir. Öte yandan 160,1 eV değerinin bağlanmamış S<sub>x</sub><sup>2-</sup> iyonu türlerine ait olduğu da bildirilmiştir (Han ve diğ., 2014), bu da Cu<sub>2</sub>S fazı içinde Cu<sup>+</sup> boşlukları olabileceğine işaret etmektedir. Buna istinaden, Cu<sub>2</sub>S içerisindeki Cu boşluklarının da akseptör seviyesi olarak davrandığı dolayısıyla taşıyıcı konsantrasyonunu artırıcı etkisinin olabileceği de söylenebilir (Tao ve diğ., 2017; Wu ve diğ., 2017). Ayrıca, S 2p analizinde yüksek enerji tarafında herhangi bir uydu pik (~165 – 168 eV) görülmemiş olması da herhangi bir kükürt oksit (SO<sub>x</sub>) olmadığına işaret etmektedir.



**Şekil 4.9.** ZnS ve (CuS)<sub>0.49</sub>:(ZnS)<sub>0.51</sub> ince-filmlerin S 2p<sub>3/2</sub> ve S 2p<sub>1/2</sub> piklerinin fit edilerek elde edilen pik merkez değerleriyle karşılaştırılması.

### 4.3. Optik Özellikler

(CuS)<sub>x</sub>:(ZnS)<sub>1-x</sub> nanokompozit yapıları ince-filmlerin optik özelliklerini belirlemek için UV-Vis-nIR (300 ila 1400 nm) ölçümünden elde edilen spektral geçirgenlik ve soğurma ölçümü verileri çizilerek Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de sırasıyla verilmiştir. Şeffaf iletken materyaller, kıyaslanırken veya performansları değerlendirilirken genel olarak optik bölgenin orta noktası olan 550 nm dalga boyu değerindeki optik geçirgenlik değeri dikkate alınmaktadır. Optik geçirgenlik grafiğinde açıkça görüldüğü üzere, artan CuS fazı oranıyla 550 nm dalga boyundaki optik geçirgenlik değerinin azaldığı görülmekle birlikte, bu dalga boyundaki optik geçirgenlik değerlerinin %65 ile %84 kadar yüksek bir aralıkta değiştiği gösterilmiştir.

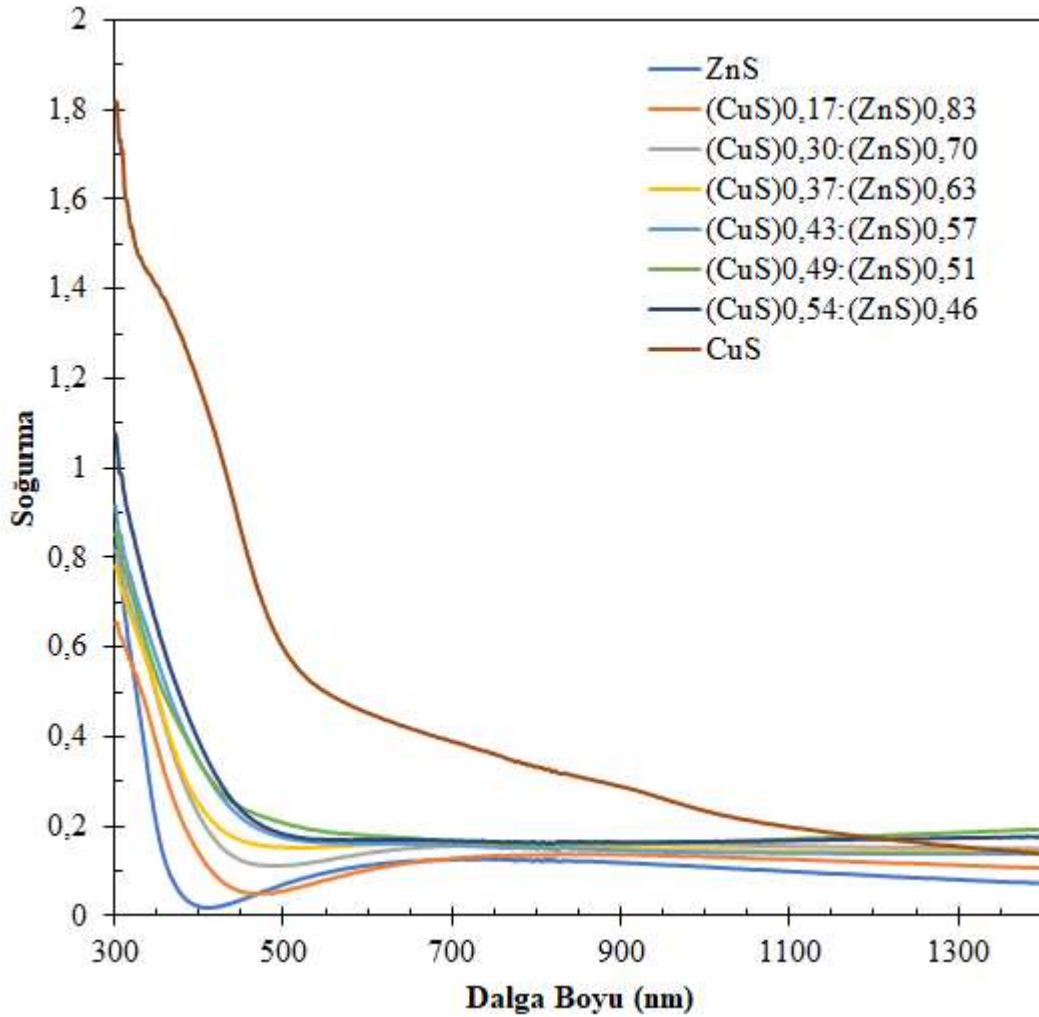


Şekil 4.10. (CuS)<sub>x</sub>:(ZnS)<sub>1-x</sub> ince-filmlerin optik geçirgenlik spektrumları.

Nanokompozit yapıları  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmlerin  $E_g$ , yasak bant enerji aralığı değerlerini hesaplamak için Şekil 4.11 ile verilen optik soğurma spektrumu verileri ve Denklem 4.2 ile verilen Tauc eşitliğinden yararlanılmıştır.

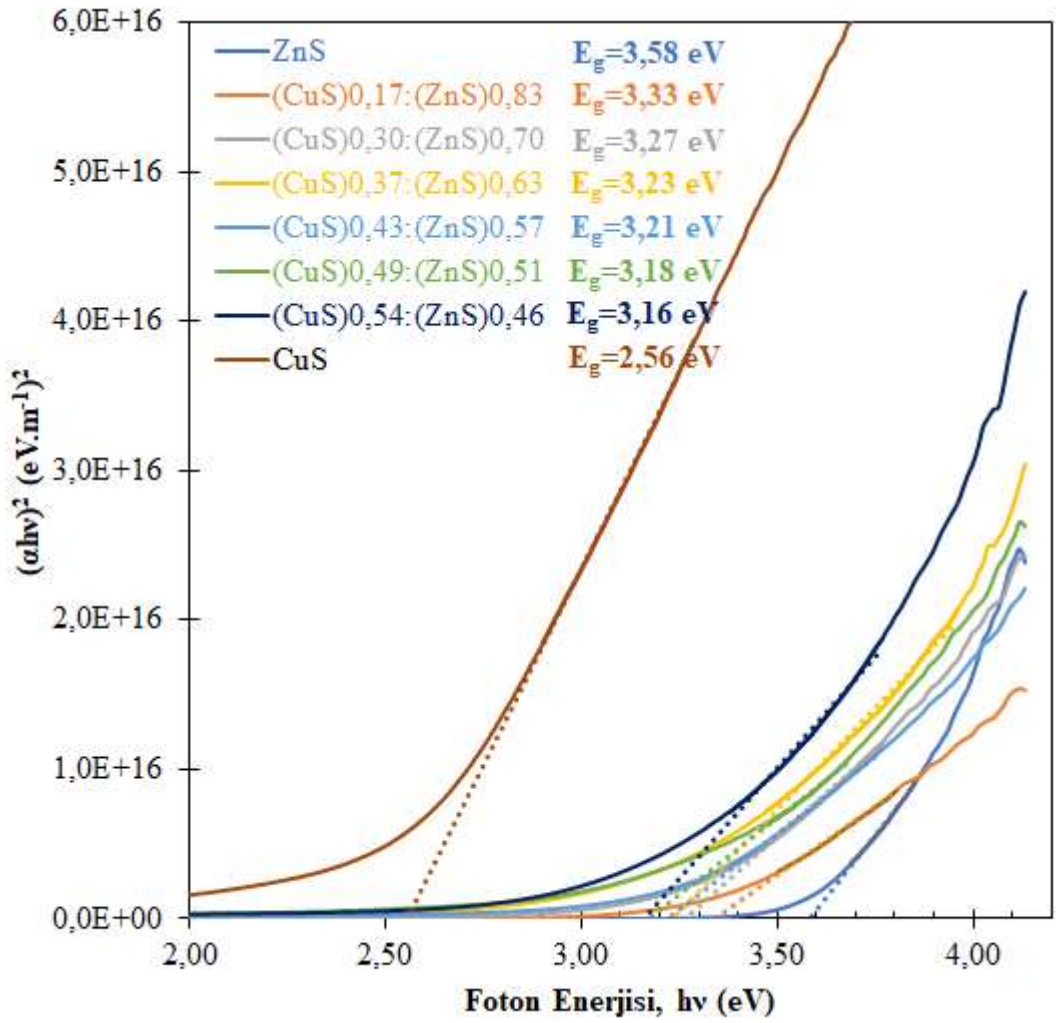
$$\alpha h\nu = G(h\nu - E_g)^m \quad (4.2)$$

Burada,  $\alpha$  soğurma katsayısı ( $A$  soğurma,  $d$  film kalınlığı olmak üzere,  $\alpha=2.303 \cdot A/d$ ),  $G$  bir katsayı,  $h$  Planck sabiti,  $\nu$  foton frekansı,  $E_g$  yasak bant enerji aralığı,  $m$  de bir indistir ve değeri ZnS gibi doğrudan izinli geçişe sahip enerji bant aralıklı yarıiletkenler için  $m=1/2$ 'dir (Tauc, 1972).



Şekil 4.11.  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmlerin optik soğurma spektrumları.

Denklem 4.2 ve Şekil 4.11 kullanılarak Tauc eğrileri hesaplanmış ve Şekil 4.12 ile verilmiştir. Yine Şekil 4.12’de Tauc eğrilerinin lineer kısımlarından x-ekseninin ( $h\nu$ -ekseni) kestirilmesiyle yasak bant enerji aralığı,  $E_g$  değerleri elde edilmiştir. ZnS ince-film için elde edilen 3,58 eV’luk yasak bant enerji aralığı değeri elde edilmiş, nanokompozit yapıları  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmelerde ise  $E_g$ , artan x değeri ile 3,33 eV değerinden 3,16 eV değerine doğru beklendiği gibi bir azalış göstermiştir. Ayrıca, saf CuS ince-film için de  $E_g$  değeri 2,56 eV olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.12.** CuS fazı miktarının bir fonksiyonu olarak foton enerjisi,  $(h\nu) - (\alpha h\nu)^2$  eğrileri grafiği.

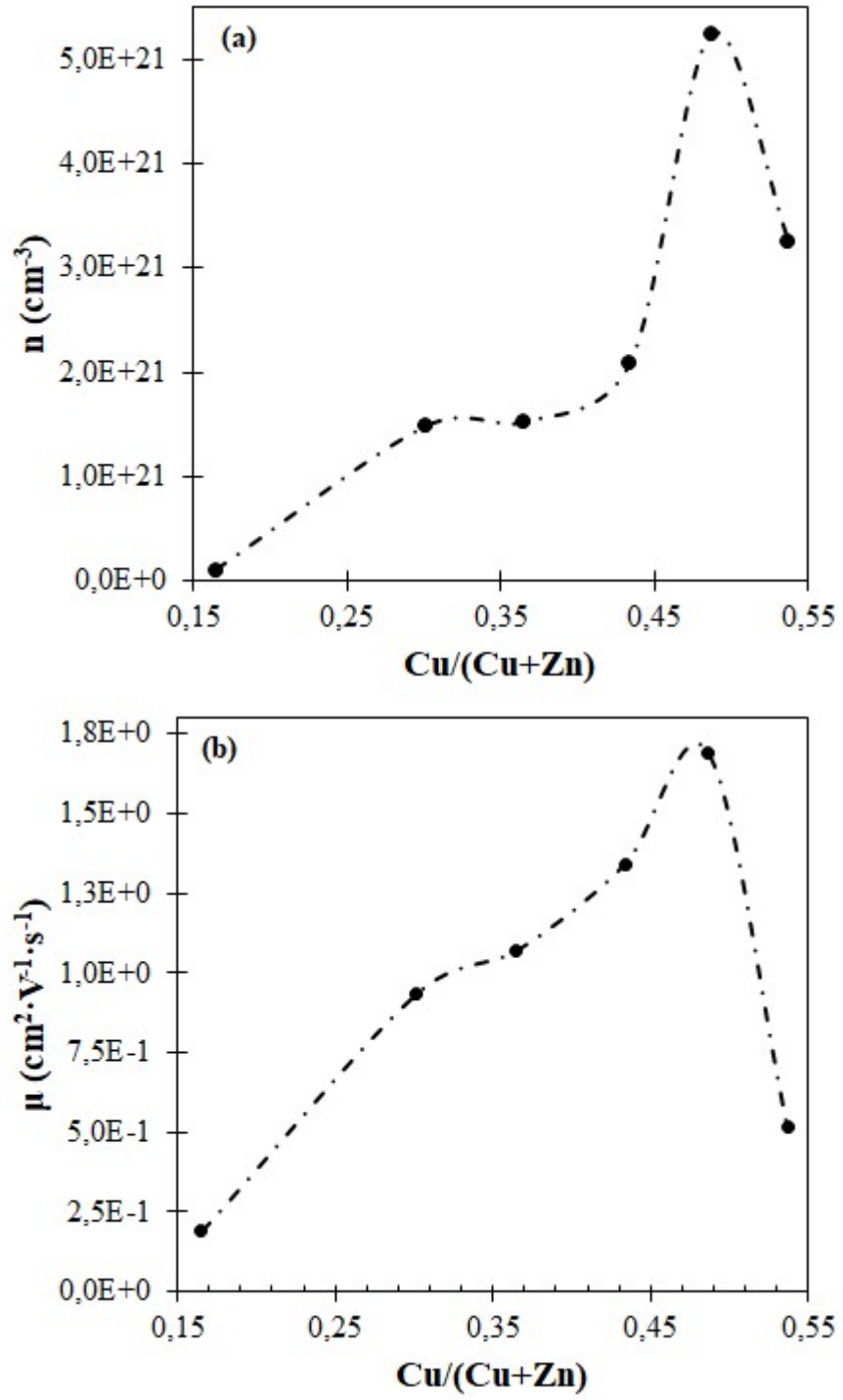
#### 4.4. Elektriksel Özellikler

Üretilen nanokompozit yapıları  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmlerin oda sıcaklığında yürütülen Hall Etkisi ölçümleriyle filmlerin hepsinin p-tipi iletkenlik gösterdiği belirlendi. Bununla birlikte, n, yük taşıyıcı (hol) konsantrasyonları,  $\rho$ , özdirenç değerleri,  $\mu$ , mobiliteleri,  $\sigma$ , iletkenlik değerleri de ölçüldü. Ölçüm sonuçları Çizelge 4.5 ile verildi. Ayrıca,  $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn})$  oranına bağlı olarak yük taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilitenin değişimleri sırasıyla, Şekil 4.13(a), ve (b) ile verilmiştir. Hem Çizelge 4.5 hem de Şekil 4.13'den görüldüğü üzere artan  $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn})$  oranıyla yani artan CuS fazıyla nanokompozit  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  filmlerin hem taşıyıcı konsantrasyonu hem de mobilite değerleri  $x=0,49$  değerine kadar artış göstermiş ve bu değerde maksimuma ulaştıktan sonra  $x=0,54$  değerinde düşüşe geçmiştir. Dahası, Çizelge 4.5'te görüleceği üzere saf CuS ince-filmin de taşıyıcı konsantrasyonu, değeri bir hayli düşmüştür. Bu durum, yukarıda XPS analizi kısmında elde edilen bazı bulgularla açıklanabilir. Zn 2p bölgesindeki analizinde  $(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$  numunesinin ZnS fazının diğer numunelere göre daha fazla Cu+ katkılanmış olması ve S 2p analizinde bu numunenin CuS fazında akseptör seviyesi olarak davranan  $\text{Cu}^+$  boşluklarındaki artışa işaret ettiği yönündeki bulgular  $(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$  numunesinin çok yüksek taşıyıcı konsantrasyonu miktarını açıklamaktadır. Ayrıca, baskın hale geçen CuS fazıyla bu faz içindeki  $\text{Cu}^+$  boşlukları gibi yapısal kusurların azalması  $(\text{CuS})_{0,54}:(\text{ZnS})_{0,46}$  ve saf CuS ince-film numunelerin p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarındaki azalmayı da açıklamaktadır. Mobilitenin de  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  numunelerde  $x=0,49$ 'a kadar artması CuS fazının oranının artmasıyla tane boyutlarının büyümesinden kaynaklıdır fakat  $x=0,54$  değerinde neden aniden düştüğüne dair bir açıklama yapısal veya moleküler analizlerden elde edilen bulgular ile açıklanamamaktadır.

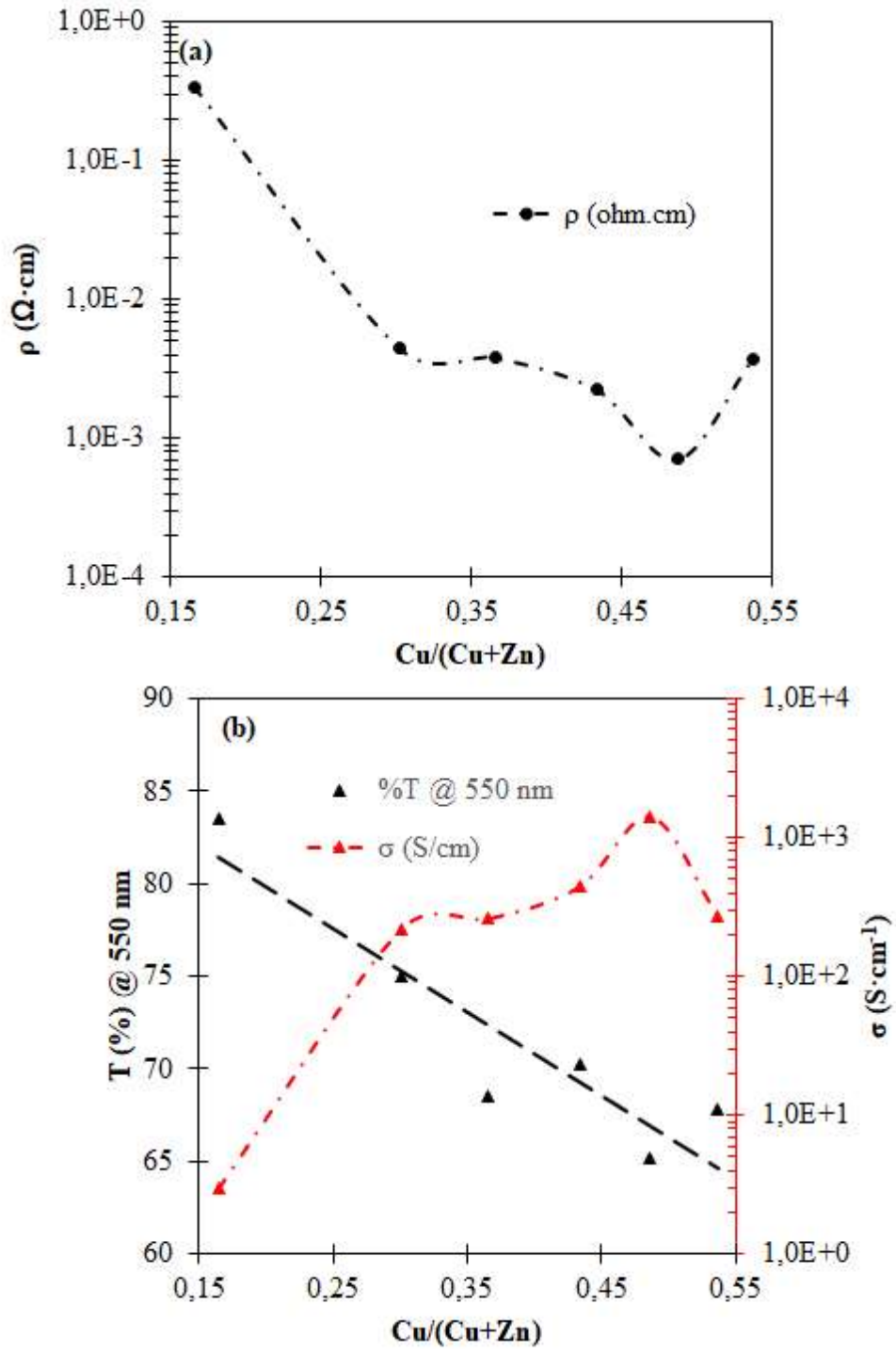
**Çizelge 4.5.** Nanokompozit yapılı  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmlerin oda sıcaklığındaki elektriksel parametreleri.

Film Kompozisyonu	Cu/(Cu+Zn)	n ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	$\rho$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$\sigma$ ( $\text{S}/\text{cm}$ )
$(\text{CuS})_{0,17}:(\text{ZnS})_{0,83}$	0,17	$9,97\times 10^{19}$	$1,90\times 10^{-1}$	$3,39\times 10^{-1}$	$2,95\times 10^0$
$(\text{CuS})_{0,30}:(\text{ZnS})_{0,70}$	0,30	$1,48\times 10^{21}$	$9,34\times 10^{-1}$	$4,52\times 10^{-3}$	$2,21\times 10^2$
$(\text{CuS})_{0,37}:(\text{ZnS})_{0,63}$	0,37	$1,52\times 10^{21}$	$1,07\times 10^0$	$3,83\times 10^{-3}$	$2,61\times 10^2$
$(\text{CuS})_{0,43}:(\text{ZnS})_{0,57}$	0,43	$2,08\times 10^{21}$	$1,34\times 10^0$	$2,24\times 10^{-3}$	$4,46\times 10^2$
$(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$	0,49	$5,24\times 10^{21}$	$1,69\times 10^0$	$7,06\times 10^{-4}$	<b><math>1,42\times 10^3</math></b>
$(\text{CuS})_{0,54}:(\text{ZnS})_{0,46}$	0,54	$3,24\times 10^{21}$	$5,19\times 10^{-1}$	$3,71\times 10^{-3}$	$2,70\times 10^2$
CuS	1,00	$1,48\times 10^{20}$	$3,29\times 10^0$	$1,48\times 10^{-2}$	$6,74\times 10^1$

Yük taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilitesinin bir sonucu olarak Çizelge 4.5 ve Şekil 4.14(a) ve (b) ile verilen,  $\rho$ , özdirenç ve  $\sigma$ , iletkenlik değerleri bir şeffaf iletken ince-film materyal için oldukça iyi değerler olmakla birlikte  $(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$  nanokompozit ince-film numunenin ulaştığı iletkenlik değeri (**1420 S/cm**) literatürde bulabildiğimiz önemli çalışmalar arasında en yüksek iletkenlik değeridir. Bununla birlikte bu tez çalışmasında termal buharlaştırma yöntemiyle üretilen  $(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$  nanokompozit yapılı ince-film üretilen diğer ince filmlere kıyasla 550 nm dalga boyunda en düşük optik geçirgenliğe sahip olsa da literatürde bulunan önemli çalışmalarla karşılaştırıldığında oldukça rekabetçi bir yere sahiptir. Bu tez çalışmasında üretilmiş olan nanokompozit yapılı  $(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}$  şeffaf, p-tipi iletken ince-filmin literatürdeki önemli çalışmalar ile kıyaslaması Çizelge 4.6'da verilmiştir.



**Şekil 4.13.** Nanokompozit  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmelerin  $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn})$ 'ye bağlı **a)** taşıyıcı konsantrasyonu değişimi, **b)** mobilite değişimi grafikleri.



**Şekil 4.14.** Nanokompozit  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmlerin  $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn})$ 'ye bağlı **a)** taşıyıcı konsantrasyonu değişimi, **b)** mobilite değişimi grafikleri.



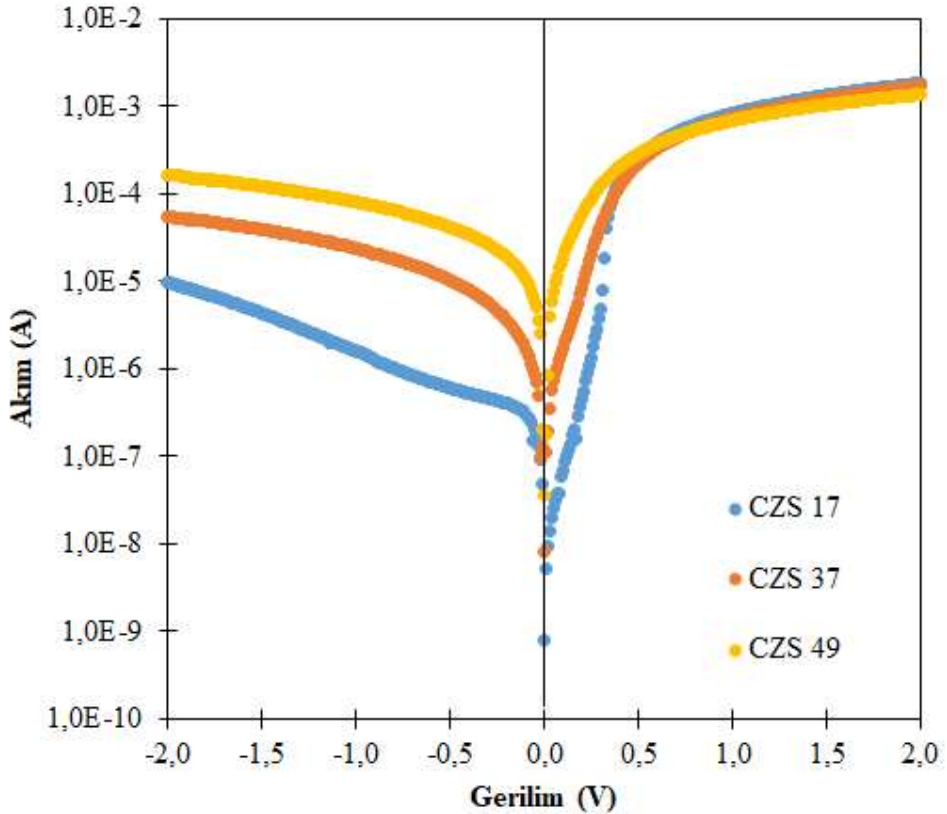
**Çizelge 4.6.** Bu çalışmada üretilen şeffaf ve p-tipi iletken nanokompozit yapıları  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmelerin literatür karşılaştırması.

Referans	Materyal	Özdirenç ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	İletkenlik (S/cm)	Optik Geçirgenlik
<b>Bu Çalışma</b>	$(\text{CuS})_{0,17}:(\text{ZnS})_{0,83}$	$3,39 \times 10^{-1}$	2,95	%83,5
	$(\text{CuS})_{0,30}:(\text{ZnS})_{0,70}$	$4,52 \times 10^{-3}$	221	%75,0
	$(\text{CuS})_{0,37}:(\text{ZnS})_{0,63}$	$3,83 \times 10^{-3}$	261	%68,5
	$(\text{CuS})_{0,43}:(\text{ZnS})_{0,57}$	$2,24 \times 10^{-3}$	446	%70,2
	<b><math>(\text{CuS})_{0,49}:(\text{ZnS})_{0,51}</math></b>	<b><math>7,06 \times 10^{-4}</math></b>	<b>1420</b>	<b>%65,2</b>
	$(\text{CuS})_{0,54}:(\text{ZnS})_{0,46}$	$3,71 \times 10^{-3}$	270	%67,8
Tanaka ve diğ., (1996)	CuI	$5,4 \times 10^{-2}$	-	%70 (500-1000 nm)
Kawazoe ve diğ., (1997)	$\text{CuAlO}_2$	-	1	<%60 (400-700 nm)
Kudo ve diğ., (1998)	$\text{K}:\text{SrCu}_2\text{O}_2$	$2,08 \times 10^1$	$4,8 \times 10^{-2}$	>%60 (550 nm)
Yanagi ve diğ., (2000)	$\text{CuAlO}_2$	~3,33	$\sim 3,0 \times 10^{-1}$	>%70 (550 nm)
Ueda ve diğ., (2001)	$\text{CuGaO}_2$	~15,87	$6,3 \times 10^{-2}$	~%80
Hiramatsu ve diğ., (2002)	$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O})\text{CuS}$	$5 \times 10^{-2}$	20	>%60 (400-700 nm)
Joshi ve diğ., (2006)	Li:NiO	$7,09 \times 10^{-1}$	1,41	~%80 (400-700 nm)
Liu ve diğ., (2007)	$\text{CuAl}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{S}_2$	$1,53 \times 10^{-2}$	65,3	~%80 (400-700 nm)
Götzendörfer ve diğ., (2009)	$\text{CuCrO}_2$	16	-	%21 (400-700 nm)
	$\text{CuAl}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_2$	11	-	%49 (400-700 nm)
Nian ve diğ., (2009)	N:ZnO	0,067	-	%85 (400-700 nm)
Fortunato ve diğ., (2010)	$\text{SnO}_x$ ( $x < 2$ )	$10^1 - 10^2$	-	~%85 (400-2000 nm)
Parreira ve ark. (2011)	CuS	$\sim 10^{-2} - 10^{-3}$	-	$\leq$ %65 (400-700 nm)
Diamond ve diğ., (2012)	Cu alaşımlı ZnS	$\sim 1,85 \times 10^{-2}$	54	%65 (550 nm)
Yang ve diğ., (2016)	CuI	-	156	~%72 (400-800 nm)
	I-katkılı CuI	-	283	~%60 (400-600 nm)
Xu ve diğ., (2016)	$(\text{CuS})_{0,65}:(\text{ZnS})_{0,35}$	-	450	%70 (550 nm)
Maurya ve diğ., (2017)	Cu alaşımlı ZnS	-	752	%75 (550 nm) ref. corr. %65 (550 nm)
Mahuli ve diğ., (2018)	Cu katkılı ZnS	$1,3 \times 10^{-3}$	-	%90 (550 nm) ref. corr. >%50 (550 nm)
Feng ve diğ., (2018)	$\text{Cu}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{S}$	-	261,1	%58 (400-700 nm)
Krishna ve diğ., (2020)	Cu:ZnS (%15 Cu)	-	1,37	%64 (550 nm)
Kaplan ve diğ. (2021)	$\text{Cu}_2\text{S}$	$9,04 \times 10^{-4}$	-	%72 (550 nm)

## 4.5. (CuS)<sub>x</sub>:(ZnS)<sub>1-x</sub>/n-Si Heteroeklem Diyotun Elektrik ve Fotoelektrik Özellikleri

### 4.5.1. Diyot karakteristikleri

N-tipi Si alttaşlar üzerine büyütülmüş nanokompozit yapıları (CuS)<sub>x</sub>:(ZnS)<sub>1-x</sub> ince-filmelerden  $x = 0,17, 0,37, 0,49$  değerine karşılık gelen numunelerden üretilen Au/Cu/p-(CuS)<sub>x</sub>:(ZnS)<sub>1-x</sub>/n-Si/Ag heteroeklem cihazların temel diyot özellikleri, fotodiyot özellikleri bu bölümde incelenecektir. Bu bölümde numune isimleri yazılırken kolaylık olması açısından (CuS)<sub>x</sub>:(ZnS)<sub>1-x</sub> yerine kısaltma olarak CZS<sub>17</sub>, CZS<sub>37</sub> ve CZS<sub>49</sub> kısaltma isimleri kullanılacaktır. Au/Cu/p-CZS<sub>x</sub>/n-Si/Ag heteroeklem cihazların temel diyot karakteristiklerinin belirlenmesi için oda sıcaklığında akım-voltaj (I-V) ölçümleri yapılmıştır. Yapılan akım-voltaj ölçümü verilerinden üç numunenin yarı-logaritmik I-V grafikleri çizilerek Şekil 4.15'te bir arada verilmiştir. Şekil 4.15'ten görüldüğü üzere heteroeklem diyotların iyi birer doğrultucu karakteristiğe sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 4.15. p-CZS<sub>17</sub>/n-Si, CZS<sub>37</sub>/n-Si ve CZS<sub>49</sub>/n-Si heteroeklem cihazların yarı-logaritmik akım-voltaj grafikleri.

Bu çalışmada üretilen heteroeklem diyotların p-(CuS)<sub>x</sub>:(ZnS)<sub>1-x</sub> tarafı dejenere seviyede katkılı olduğundan Schottky diyot gibi davranış gösterir. Bu nedenle, I-V karakteristiği termiyonik emisyon teorisine uyar ve diyot üzerinden geçen akım diyota uygulanan besleme voltajının bir fonksiyonu olarak Denklem (4.3)'deki gibi ifade edilir (Sze 1981).

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (4.3)$$

$I_0$ , ters doyma akımını temsil eder ve Denklem (4.4) ile ifade edilir.

$$I_0 = AA^*T^2 \left[ \exp\left(\frac{q\phi_b}{kT}\right) \right] \quad (4.4)$$

Ters doyma akımı denkleminde  $\Phi_b$ 'yi çekersek, bariyer yüksekliği için şu ifadeyi elde ederiz:

$$\phi_b = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{AA^*T^2}{I_0}\right) \quad (4.5)$$

Denklem (4.3), (4.4) ve (4.5)'de,  $k$  Boltzmann sabiti,  $T$  sıcaklık,  $n$  idealite faktörü,  $q$  elektron yükü,  $A$  etkin diyot alanı ve  $A^*$  etkin Richardson sabitidir. Richardson sabitinin n-tipi Si için teorik değeri  $112 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ 'dir. Ters doyma akımı  $I_0$ 'ın değeri Şekil 4.15 ile verilen yarı-logaritmik I-V grafiklerinden, düşük besleme bölgesinde grafiklerin lineer olduğu kısımların akım eksenini kestirilmesiyle elde edilmiştir. Elde edilen değerler ve etkin Richardson sabitinin yukarıda verilen teorik değeri kullanılarak Au/Cu/p-CZS<sub>x</sub>/n-Si/Ag heteroeklem diyotların bariyer yüksekliği,  $\Phi_b$  değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.7'de listelenmiştir. Bariyer yüksekliği değerlerinin artan Cu/(Cu+Zn) oranıyla azaldığı da görülmektedir. Bunun nedeni, (CuS)<sub>x</sub>:(ZnS)<sub>1-x</sub> ince-filmin artan  $x$  değeri ile azalan öz direncinin de etkisiyle ters doyma akımının azalması olarak açıklanabilir.

Diyotlar için bariyer yüksekliği,  $\Phi_b$  kadar önemli bir diğer temel parametre de  $n$ , idealite faktörüdür. İdealite faktörünü hesaplamak için ise Denklem (4.3)'ten Denklem (4.6) ifadesi türetilmiştir (Rhoderic ve Williams, 1988).

$$n = \frac{q}{kT} \left( \frac{dV}{d(\ln(I))} \right) \quad (4.6)$$

İdealite faktörü değerleri Denklem (4.6) ve Şekil 4.15 ile verilen yarı-logaritmik akım-voltaj grafiğini düşük besleme voltajı bölgesinden (lineer kısım) hesaplanmıştır ve değerleri Çizelge 4.7’de listelenmiştir. Çizelge 4.7’de ayrıca  $\pm 2$  V derindeki doğrultma oranı  $I_F/I_R$  değerleri de listelenmektedir. İdealite faktörünün 1 ile 2 arasında değişen değerleri baskın akım taşınım mekanizmasının termiyonik emisyon olduğuna işaret etmektedir.

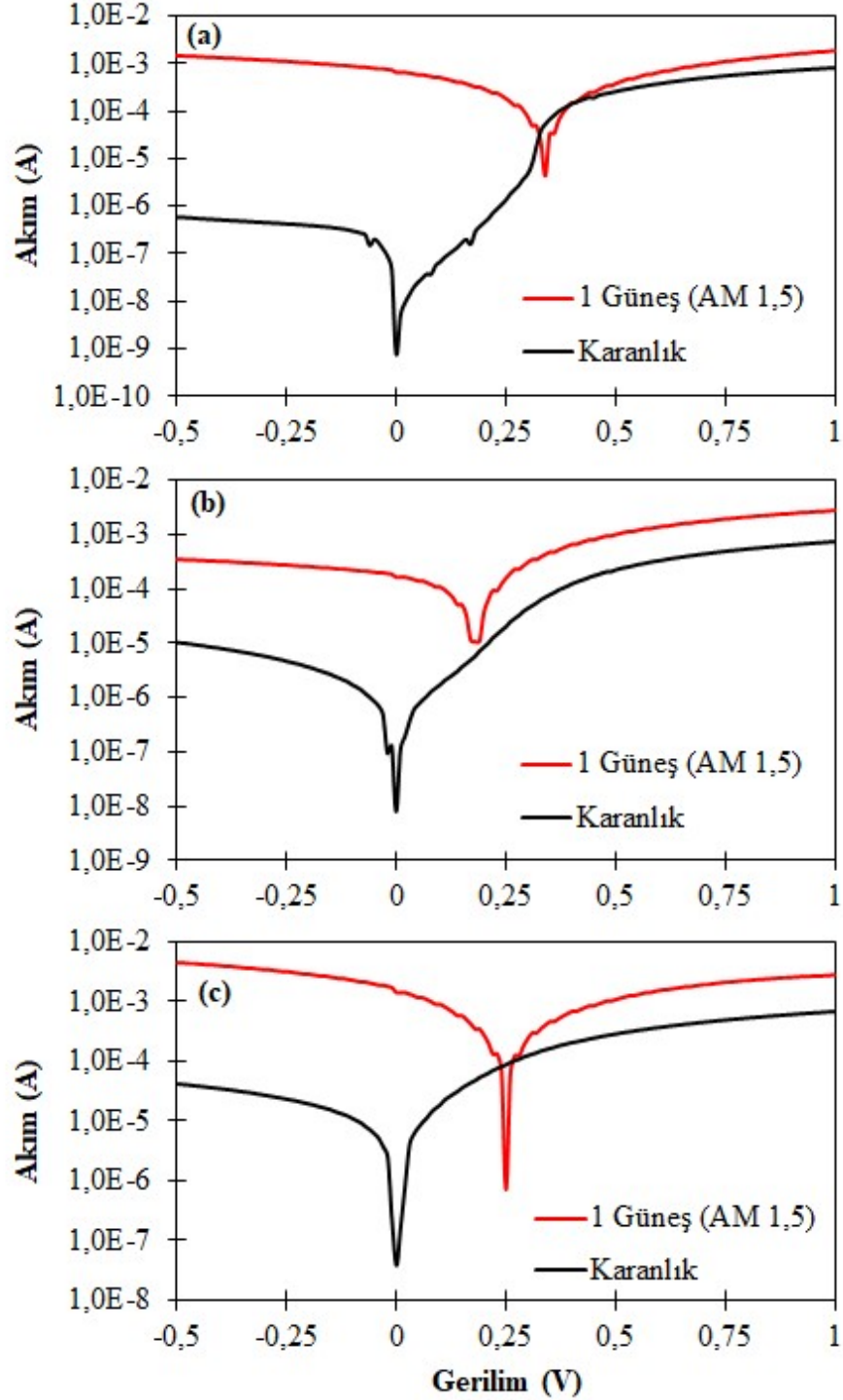
**Çizelge 4.7.** Diyotların akım – voltaj ölçümünden elde edilen temel elektrik parametreleri.

Numune Adı	$I_0$	$I_d$	$\Phi_b$	n	$I_F/I_R (\pm 2V)$
CZS17/n-Si	$8,21 \times 10^{-9}$	$-8,01 \times 10^{-10}$	0,77	1,88	189
CZS37/n-Si	$1,98 \times 10^{-7}$	$-8,07 \times 10^{-9}$	0,69	1,75	31
CZS49/n-Si	$4,15 \times 10^{-7}$	$-3,67 \times 10^{-8}$	0,67	1,41	9

#### 4.5.2. Fotoelektrik özellikleri

Üretilen Au/Cu/p-CZS<sub>x</sub>/n-Si/Ag diyotların ışığa duyarlılığı olup olmadığını belirlemek için 1 Güneş (AM 1,5) 100 mW/cm<sup>2</sup> ışığa altındaki akım-voltaj ölçümleri gerçekleştirildi. Karanlıkta yapılan akım-voltaj ölçümleri ile karşılaştırma açısından Au/Cu/p-CZS<sub>17</sub>/n-Si/Ag, Au/Cu/p-CZS<sub>37</sub>/n-Si/Ag ve Au/Cu/p-CZS<sub>49</sub>/n-Si/Ag diyotlarına ait 1 Güneş (AM 1,5) ışığa altındaki yarı-logaritmik akım-voltaj grafikleri Şekil 4.16 (a), (b) ve (c) ile verilmiştir. Diyotların, oldukça yüksek ışık duyarlılıkları olduğu Şekil 4.16’da verilen grafiklerinden açıkça görülmektedir. Bu grafiklerden, CZS<sub>17</sub>/n-Si, CZS<sub>37</sub>/n-Si, CZS<sub>49</sub>/n-Si diyotlarının sırasıyla, 0,34 V, 0,20 V, 0,25 V’luk açık devre voltajı,  $V_{OC}$  ve sırasıyla  $6,7 \times 10^{-4}$  A,  $1,65 \times 10^{-4}$  A,  $1,45 \times 10^{-3}$  A kısa-devre akımı,  $I_{sc}$  değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Daha önce Xu, ve ark. (2016) tarafından yapılan çözeltili temelli hazırlanmış p-(CuS)<sub>x</sub>:(ZnS)<sub>1-x</sub>/n-Si yapılı solar hücrelerin de 0,5 V civarında açık devre voltajı gösterdiği bildirilmiştir. Ancak, bu çalışmada üretilen bu diyotların gerçek bir fotovoltajik hücre tasarımına sahip olmadıklarından dolayı kayda değer bir verim göstermemektedirler. Bununla beraber, yüksek ışık duyarlılığı ve bir açık devre voltajı değerine sahip olmaları kendinden-beslemeli (self-powered) fotodiyot

olarak kullanılabilmeleri için bu diyotları uygun kılmaktadır. Diyotların ışığa duyarlılığı olduğu için artık fotodiyot olarak da adlandırılabilirler.

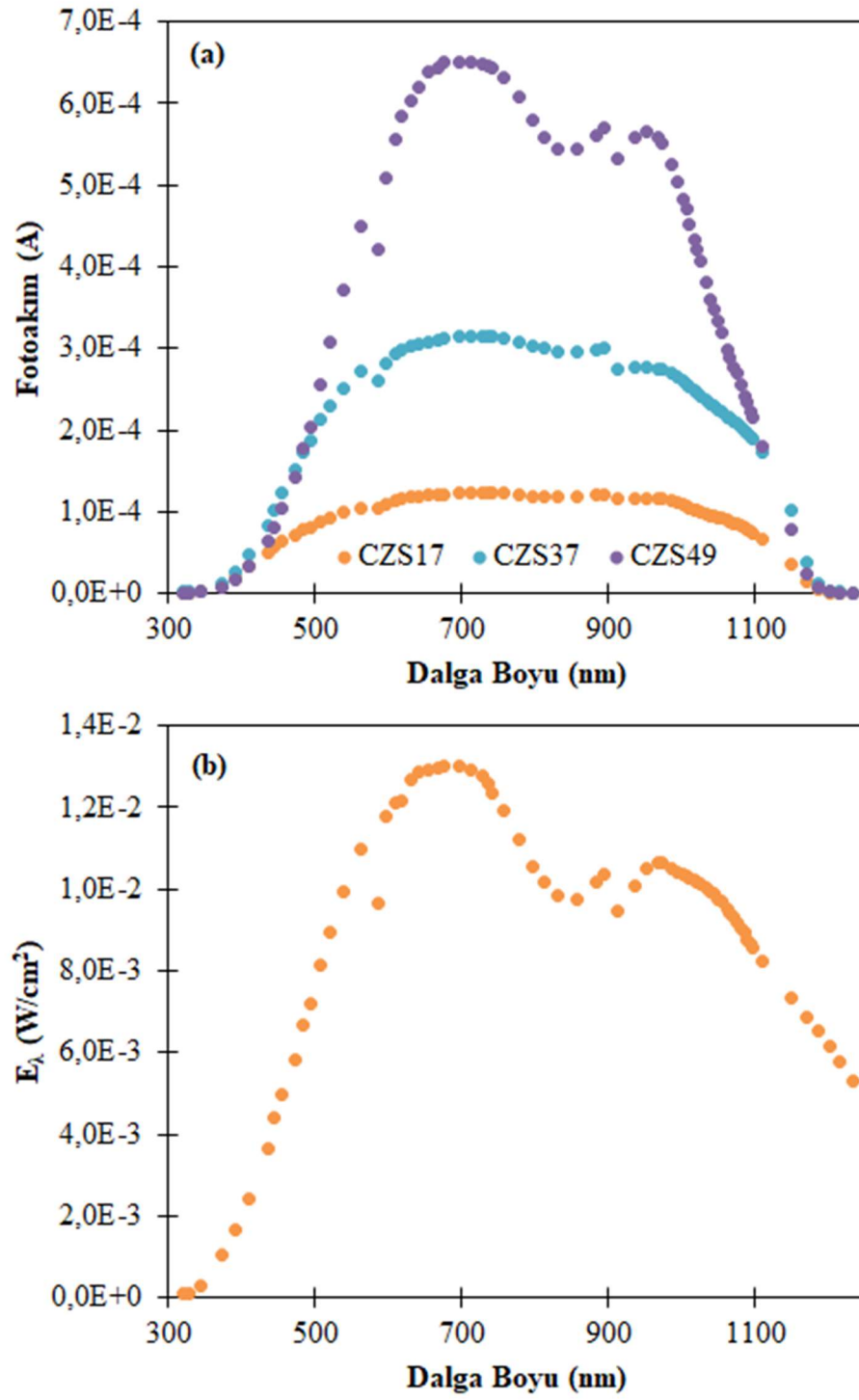


**Şekil 4.16.** Au/Cu/p-CZS<sub>x</sub>/n-Si/Ag diyotların 1 güneş (AM 1,5) ışımaya altındaki yarı-logaritmik akım voltaj grafikleri; (a) p-CZS<sub>17</sub>/n-Si, (b) p-CZS<sub>37</sub>/n-Si, (c) p-CZS<sub>49</sub>/n-Si.

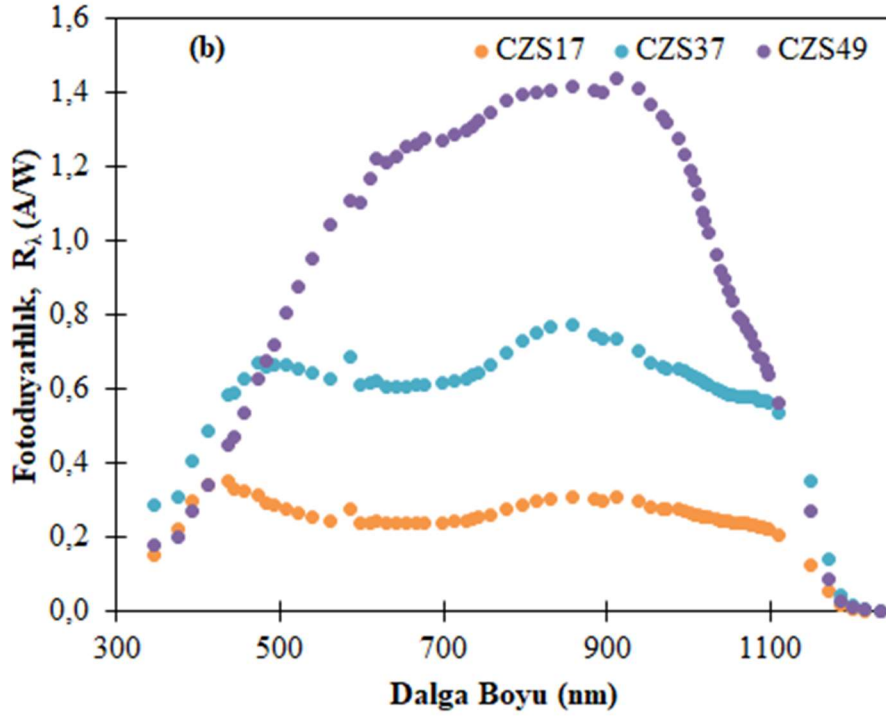
Bir fotodiyotun karakterini belirleyen en önemli özelliklerden birisi de dalga boyuna bağlı foto-duyarlılık davranışıdır. Üretilen Au/Cu/p-CZS<sub>17</sub>/n-Si/Ag, Au/Cu/p-CZS<sub>37</sub>/n-Si/Ag ve Au/Cu/p-CZS<sub>49</sub>/n-Si/Ag fotodiyotların foto-duyarlılık karakteristiklerini belirlemek için bir monokromatöre bağlı ışık kaynağı ve fotodiyotların bağlı olduğu bir fotodiyot yükselteci kullanılarak 0 V besleme geriliminde dalga boyuna bağlı fotoakım ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu fotoakım ölçümü verileri Şekil 4.17(a)'da ve ışık kaynağının ışıma gücü de Şekil 4.17(b)'de verilmiştir. Görüldüğü üzere artan Cu/(Cu+Zn) oranıyla fotoakım değerlerinin de arttığı Şekil 4.17(a)'da açıkça görülmektedir. Foto-duyarlılık (responsivity),  $R_\lambda$  aşağıda verilen Denklem (4.7) (Cai ve diğ., 2018) ile matematiksel olarak ifade edilmektedir.

$$R_\lambda = \frac{I_{ph}}{P_\lambda} = \frac{I_\lambda - I_d}{E_\lambda \cdot S} \quad (4.7)$$

Burada,  $I_{ph}$  fotoakım (A),  $P_\lambda$  etkin ışıma gücü (W),  $I_\lambda$  ışıma akımı (A),  $I_d$  karanlık akım  $E_\lambda$  ışık şiddeti ( $W/cm^2$ ) ve  $S$  etkin ışıma alanı ( $cm^2$ )'dir. Denklem (4.7) kullanılarak ışık kaynağının spektral ışıma gücü verileri ve fotoakım ölçüm verileri temel alınarak hesaplanmıştır ve fotodiyotların foto-duyarlılık spektrumu Şekil 4.18 ile verilmiştir. Şekil 4.17(a) ve Şekil 4.18'de verilen fotoakım ve foto-duyarlılık grafiklerinden görüldüğü üzere fotodiyotlar geniş bir dalga boyu aralığında oldukça yüksek fotoakım ve foto-duyarlılığa sahiptir. Özellikle artan Cu/(Cu+Zn) oranıyla belirgin bir şekilde artış görülmektedir. Gözlemlenen 1,44 A/W gibi yüksek bir foto-duyarlılık değeri ticari seviye fotodiyotların bile büyük çoğunluğunun sahip olduğu değerlerden (0,6 ila 1,0 A/W) yüksektir. Ayrıca, tüm numunelerde 450 ila 600 nm dalga boyu civarında foto-duyarlılığın daha da arttığı görülmektedir. Bunun sebebi, artan Cu/(Cu+Zn) oranıyla nanokompozit yapıları  $(CuS)_x:(ZnS)_{1-x}$  ince-filmlerin yasak enerji bant aralığının azalmasıyla açıklanabilir. Öyle ki, n-Si'de gerçekleşen yakın kızılötesi ve görünür ışığın soğurulmasıyla oluşan elektron-hol çiftlerinin oluşturduğu fotoakıma ek olarak, 450 ile 600 nm dalga boyu aralığında  $(CuS)_x:(ZnS)_{1-x}$  ince-filmlerdeki CuS ( $E_g = 2,55$  eV) fazından kaynaklı foton soğurulması ile oluşan elektron-hol çiftlerinden kaynaklanan fotoakımın katkısıyla bu bölgedeki foto-duyarlılığın arttığı söylenebilir.



**Şekil 4.17.** Au/Cu/p-CZS<sub>x</sub>/n-Si/Ag fotodiyotların (a) spektral fotoakım, (b) ışık kaynağının spektrum grafikleri.



**Şekil 4.18.** Au/Cu/p-CZS<sub>x</sub>/n-Si/Ag fotodiyotların spektral foto-duyarlılık, R<sub>λ</sub> grafikleri.

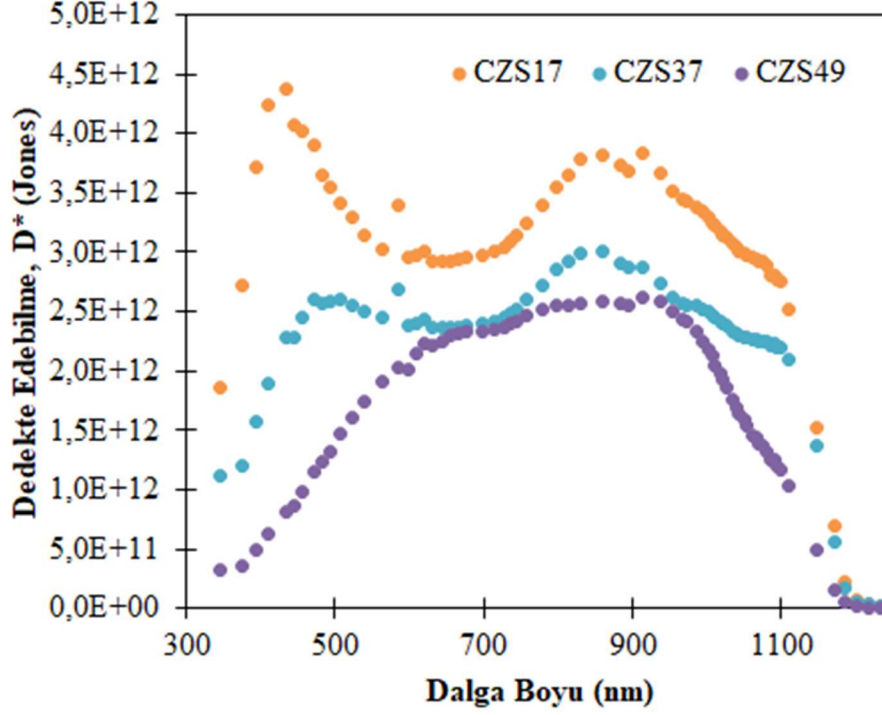
Bir diğer önemli fotodiyot karakteristiği de dedekte edebilirlik (detectivity), D<sup>\*</sup>'dir. Yüksek foto-duyarlılık yanında bir fotodiyotun performansı gürültü etkisinin azaltarak da geliştirilebilir. Dalga boyuna bağlı dedekte edebilirlik Denklem (4.8) ile verilen eşitlik ile ifade edilir (Zheng ve diğ., 2017).

$$D^* = \frac{R_\lambda}{\sqrt{\frac{2qI_d}{S}}} \quad (4.8)$$

Bu denklemde, R<sub>λ</sub>, spektral foto-duyarlılık, q elektron yükü, I<sub>d</sub> karanlık akım ve S etkin ışınma alanıdır. I<sub>d</sub> değerleri yukarıda Çizelge 4.7'de verilmiştir. Bu çalışmada üretilen fotodiyotlar için Denklem (4.8)'den hesaplanan dalga boyuna bağlı dedekte edebilirlik, D<sup>\*</sup> spektrum grafikleri Şekil 4.19'da verilmiştir. Şekil 4.19'da görüldüğü gibi dedekte edebilirlik artan Cu/(Cu+Zn) oranıyla azalma göstermiştir. Bu azalmanın sebebi artan Cu/(Cu+Zn) oranıyla sıfır besleme I<sub>d</sub> karanlık akım değerlerinin de artmış olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, görünür ve yakın kızılötesi bölgeyi de kapsayacak şekilde en düşük değeri yaklaşık 1,5×10<sup>12</sup> Jones kadar büyüktür. Bununla birlikte, Au/Cu/p-



CZS<sub>17</sub>/n-Si/Ag yapılı heteroeklem fotodiyotun pik dalga boyu 436 nm’de  $4,37 \times 10^{12}$  Jones’luk az rastlanır bir dedekte edebilirliğe sahip olduğu da görülmektedir.



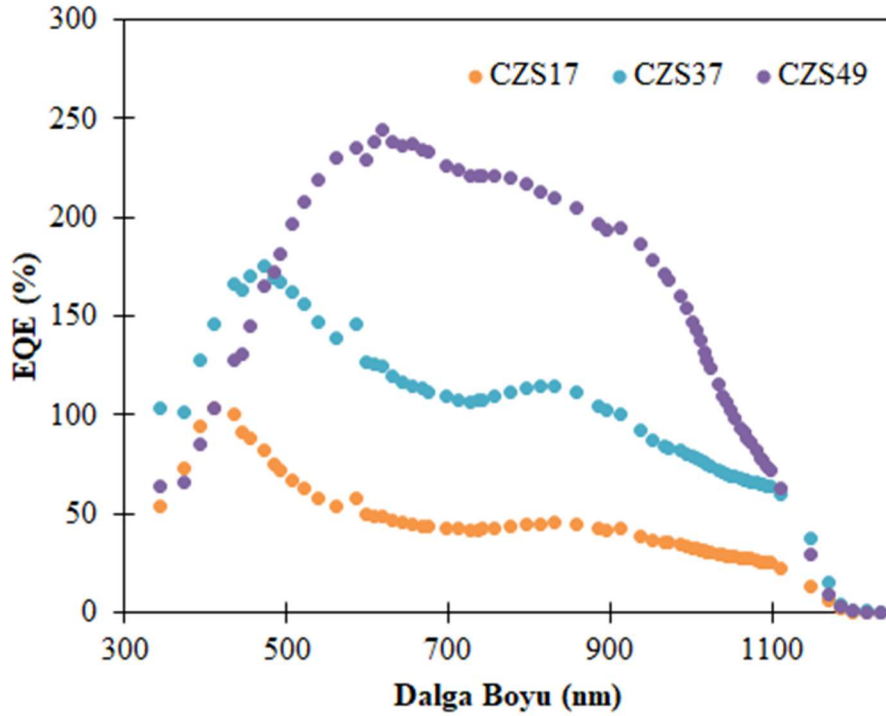
**Şekil 4.19.** Au/Cu/p-CZS<sub>x</sub>/n-Si/Ag fotodiyotların spektral dedekte edebilirlik, D\* grafikleri.

Spektral foto-duyarlılık,  $R_{\lambda}$  ve dedekte edebilirlik,  $D^*$  yanında kendinden-beslemeli fotodiyotların performansını tanımlayan bir diğer önemli parametre de 0 V’deki harici kuantum verimi, EQE’dir. EQE, fotodiyot yüzeyine düşen fotonların ne kadarının fotoakıma dönüştüğünün oranını temsil eder ve Denklem (4.9) ile verilen eşitlik ile ifade edilir (Chen ve diğ., 2016; Xu ve diğ., 2018).

$$EQE = \frac{hc}{q\lambda} R_{\lambda} \times 100\% \quad (4.9)$$

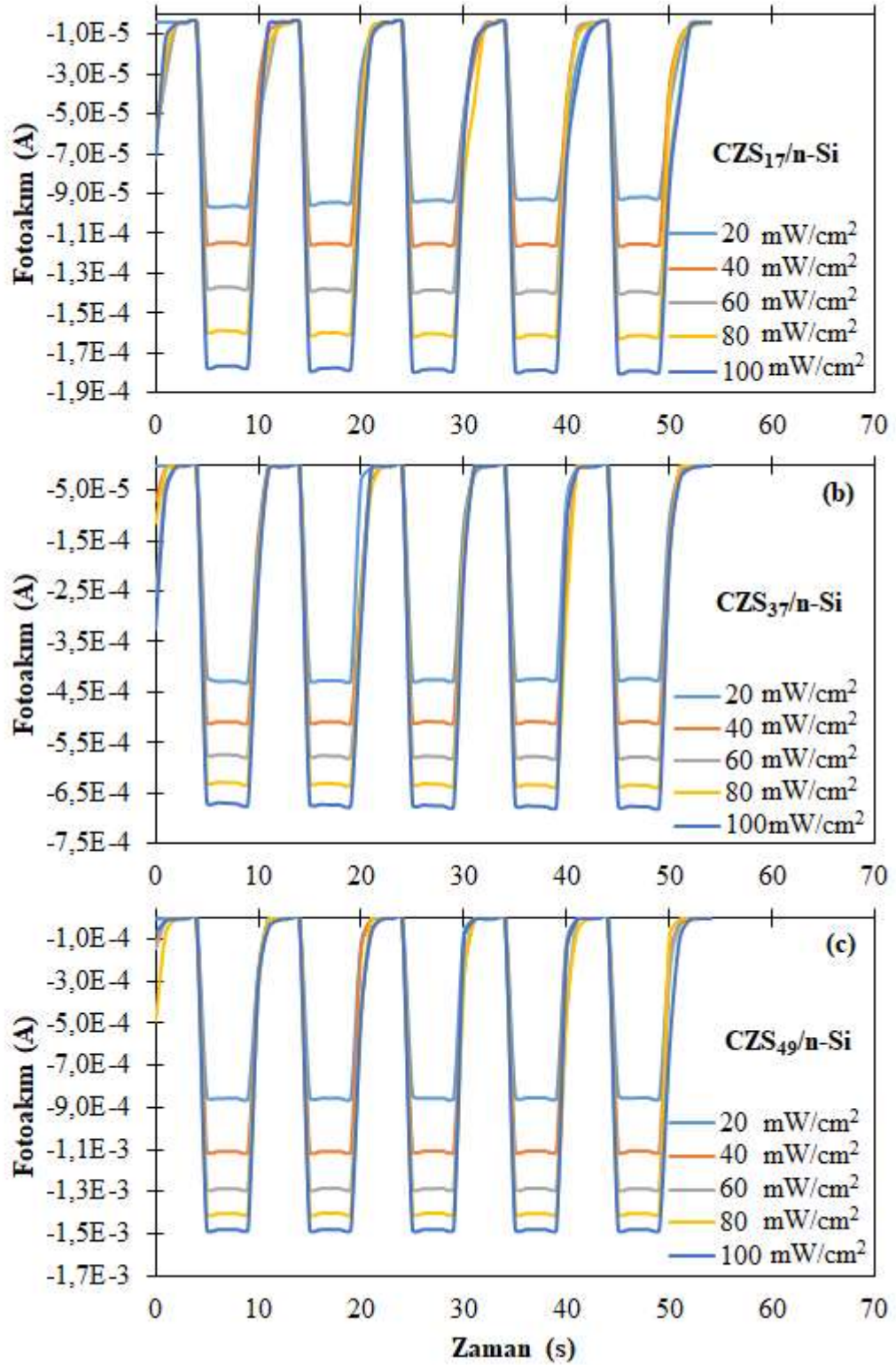
Burada, h Planck sabiti, c ışık hızı, q elektron yükü,  $\lambda$  is foton dalga boyu ve  $R_{\lambda}$  spektral foto-duyarlılıktır. Denklem (4.9) kullanılarak, hesaplanan dalga boyuna bağlı EQE spektrumu verilerinden Şekil 4.20’de verilen EQE – dalga boyu grafikleri çizilmiştir. Fotodiyotların, pik değerlerinde %103 (p-CZS<sub>17</sub>/n-Si), %176 ((p-CZS<sub>37</sub>/n-Si) ve %244

(p-CZS<sub>49</sub>/n-Si) gibi çok yüksek kuantum verimi değerleri gözlenmektedir. Böyle %100'ü aşan yüksek kuantum verimi değerleri, CZS/Si'nin ara yüzey durumları tarafından hollerin tuzaklanıp eşleşmemiş foto-jenere elektronların p-n eklemeni geçerek elektrot tarafından toplanmasına olanak tanınmasına atfedilebilir (Chen ve diğ., 2008; Xu ve diğ., 2018).



**Şekil 4.20.** Au/Cu/p-CZS<sub>x</sub>/n-Si/Ag fotodiyotların yüzde harici kuantum verimi, EQE grafikleri.

Fotodiyotlar için bir diğer önemli analiz de zamana bağlı fotoakım ölçümüdür. Şekil 4.21'de p-CZS<sub>17</sub>/n-Si, p-CZS<sub>37</sub>/n-Si, p-CZS<sub>49</sub>/n-Si yapıları fotodiyotların farklı solar ışımaya şiddetleri (20, 40, 60, 80 ve 100 mW/cm<sup>2</sup>) altındaki zamana bağlı süreksiz fotoakım ölçümleri verilmiştir. Bu ölçüm ile fotodiyotların ışımaya şiddetine duyarlı oldukları artan ışımaya şiddeti ile artan fotoakım karakterinde gözlenmiştir. Ayrıca, fotodiyotlar üzerine ışımaya düştüğünde görece hızlı bir şekilde maksimum fotoakım değerine ulaşmakla birlikte oldukça kararlı fotoakım davranışı sergilemektedir. Fakat ışımaya sonlanmasıyla birlikte fotoakımın sıfırlanması 1 – 2 saniye kadar sürmekte olduğu da Şekil 4.21'de görülmektedir. Bu durum da kuantum veriminde de bahsedilen CZS<sub>x</sub>/n-Si eklemesindeki ara yüzey durumlarına atfedilebilir.



Şekil 4.21. Au/Cu/p-CZS<sub>x</sub>/n-Si/Ag fotodiyotların zamana bağlı süreksiz fotoakım grafikleri; (a) p-CZS<sub>17</sub>/n-Si, (b) p-CZS<sub>37</sub>/n-Si, (c) p-CZS<sub>49</sub>/n-Si.

## 5. SONUÇ

Termal buharlaştırma yöntemiyle üretilen  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmlerin, yapılan FESEM görüntülemeleriyle oldukça homojen film yapısına sahip olduğu gözlenmiş EDS analiziyle elementel kompozisyonları belirlenmiştir. XRD analizleri ile kristal yapısı analiz edilerek  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  ince-filmlerin hedeflendiği gibi nanokompozit yapıda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, XPS analiziyle yapının moleküler-elementel durumları oldukça detaylı bir şekilde analiz edilip XRD ile elde edilen bulgular desteklenmiştir. Optik analiz yöntemleriyle filmlerin 550 nm dalga boyu değerinde %65 ile %83 arasında değişen optik geçirgenlik değerleriyle oldukça yüksek şeffaflığa sahip olduğu belirlenmiştir. Hall Etkisi ölçümleriyle filmlerin, elektriksel parametreleri ölçülmüş ve yüksek hol konsantrasyonu değerleriyle, 1420 S/cm gibi oldukça yüksek p-tipi iletkenlik değerine sahip olduğu gözlenmiştir ki bu iletkenlik değeri yapılan literatür taramasına göre p-tipi şeffaf iletken bir materyal için bildirilmiş en yüksek iletkenlik değeridir. Numunelerin sahip olduğu yüksek hol konsantrasyonunun kaynağı da XPS analizi bulgularıyla açıklanmış, yapılan farklı analiz sonuçları arasında korelasyon sağlanmıştır. Bu bulgular ışığında kalkojenit temelli nanokompozit yapıları bir p-tipi şeffaf iletken üretme amacına ulaşılmıştır.

Ayrıca, üretilen p-tipi şeffaf iletken numunelerin n-tipi Si alttaşlar üzerine büyütülmesi ve bu yolla üretilen heteroeklem diyotların Akım-voltaj analiziyle temel diyot karakterinden, ışımada yapılan ölçümler ile detaylı fotodiyot karakterizasyonu yapılmıştır. Yapılan analizler sonucu, ticari fotodiyotlarla yarışacak foto-duyarlılık, dedekte edebilirlik değerlerinin yanı sıra %100'ü aşan kuantum verimi değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Özetlemek gerekirse, bu tez çalışmasının hedeflerinden, kalkojenit temelli nanokompozit yapıları bir p-tipi şeffaf iletken üretme amacı ve bu üretilen nanokompozit yapıları p-tipi şeffaf iletken ince-filmlerin optoelektronik cihaz uygulaması hedefi de başarıya ulaşmıştır.

## KAYNAKLAR

- Cai, J., Xu, X., Su, L., Yang, W., Chen, H., Zhang, Y., & Fang, X. (2018). Self-Powered n-SnO<sub>2</sub>/p-CuZnS Core–Shell Microwire UV Photodetector with Optimized Performance. *Advanced Optical Materials*, 6(15), 1800213. <https://doi.org/10.1002/adom.201800213>
- Chen, H., Yu, P., Zhang, Z., Teng, F., Zheng, L., Hu, K., & Fang, X. (2016). Ultrasensitive self-powered solar-blind deep-ultraviolet photodetector based on all-solid-state polyaniline/MgZnO bilayer. *Small*, 12(42), 5809-5816. <https://doi.org/10.1002/sml.201601913>
- Chen, H. Y., Lo, M. K., Yang, G., Monbouquette, H. G., & Yang, Y. (2008). Nanoparticle-assisted high photoconductive gain in composites of polymer and fullerene. *Nature nanotechnology*, 3(9), 543-547. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.206>
- Chung, D. D. C. (2010). Composite materials: science and applications. *Engineering Materials and Processes*.
- Cullity, B. D. (1978). Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA, USA.
- Diamond, A. M., Corbellini, L., Balasubramaniam, K. R., Chen, S., Wang, S., Matthews, T. S., Wang, L.W., Ramesh, R., & Ager, J. W. (2012). Copper-alloyed ZnS as ap-type transparent conducting material. *physica status solidi (a)*, 209(11), 2101-2107. <https://doi.org/10.1002/pssa.201228181>
- Domingues, S. H., Salvatierra, R. V., Oliveira, M. M., & Zarbin, A. J. (2011). Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. *Chemical communications*, 47(9), 2592-2594. <https://doi.org/10.1039/C0CC04304D>
- Feng, M., Zhou, H., Guo, W., Zhang, D., Ye, L., Li, W., Ma, J., Wang, G., & Chen, S. (2018). Fabrication of P-type transparent conducting Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S films on glass substrates with high conductivity and optical transparency. *Journal of Alloys and Compounds*, 750, 750-756. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.402>
- Folmer, J. C. W., & Jellinek, F. (1980). The valence of copper in sulphides and selenides: an X-ray photoelectron spectroscopy study. *Journal of the Less Common Metals*, 76(1-2), 153-162. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90019-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90019-3)
- Fortunato, E., Barros, R., Barquinha, P., Figueiredo, V., Park, S. H. K., Hwang, C. S., & Martins, R. (2010). Transparent p-type SnO<sub>x</sub> thin film transistors produced by reactive rf magnetron sputtering followed by low temperature annealing. *Applied Physics Letters*, 97(5), 052105. <https://doi.org/10.1063/1.3469939>

- Franzen, H. F. (1978). Structure and bonding in metal-rich compounds: Pnictides, chalcides and halides. *Progress in Solid State Chemistry*, 12(1), 1-39. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(78\)90002-X](https://doi.org/10.1016/0079-6786(78)90002-X)
- Ganesha Krishna, V. S., & Mahesha, M. G. (2020). Characterization of transparent p-type Cu:ZnS thin films grown by spray pyrolysis technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 848, 156568. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156568>
- Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (2012). *Chemistry of the Elements*. Elsevier.
- Götzendörfer, S., Bywalez, R., & Löbmann, P. (2009). Preparation of p-type conducting transparent CuCrO<sub>2</sub> and CuAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> thin films by sol-gel processing. *Journal of sol-gel science and technology*, 52(1), 113-119. <https://doi.org/10.1007/s10971-009-1989-z>
- Han, F., Li, W. C., Li, D., & Lu, A. H. (2014). In situ electrochemical generation of mesostructured Cu<sub>2</sub>S/C composite for enhanced lithium storage: mechanism and material properties. *ChemElectroChem*, 1(4), 733-740. <https://doi.org/10.1002/celec.201300182>
- Hiramatsu, H., Ueda, K., Ohta, H., Orita, M., Hirano, M., & Hosono, H. (2002). Preparation of transparent p-type (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>O)CuS thin films by rf sputtering technique. *Thin Solid Films*, 411(1), 125-128. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00200-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00200-6)
- Hollander, J. T., Sawatzky, G., & Haas, C. (1974). Monovalent copper in the chalcogenide spinel CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. *Solid State Communications*, 15(4), 747-751. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(74\)90253-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(74)90253-1)
- Hughbanks, T. (1995). Exploring the metal-rich chemistry of the early transition elements. *Journal of alloys and compounds*, 229(1), 40-53. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01688-0](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01688-0)
- Iqbal, T., Irfan, M., Ramay, S. M., Gaithan, H. M., Mahmood, A., & Saleem, M. (2019). Investigations on ZnO/polymer nanocomposite thin film for polymer based devices. *Materials Research Express*, 6(7), 075322. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab1316>
- Joshi, U. S., Matsumoto, Y., Itaka, K., Sumiya, M., & Koinuma, H. (2006). Combinatorial synthesis of Li-doped NiO thin films and their transparent conducting properties. *Applied surface science*, 252(7), 2524-2528. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.03.239>
- Kaplan, H. K., Akay, S. K., Pat, S., & Henini, M. (2021). p-Type transparent Cu<sub>2</sub>S thin film grown by Thermionic Vacuum Arc for optoelectronic applications. *Materials Science and Engineering: B*, 263, 114872. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114872>

- Kawazoe, H., Yasukawa, M., Hyodo, H., Kurita, M., Yanagi, H., & Hosono, H. (1997). P-type electrical conduction in transparent thin films of  $\text{CuAlO}_2$ . *Nature*, 389(6654), 939-942. <https://doi.org/10.1038/40087>
- Kim, K. S. (1974). Charge transfer transition accompanying X-ray photoionization in transition-metal compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 3(3), 217-226. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(74\)80012-5](https://doi.org/10.1016/0368-2048(74)80012-5)
- Kudo, A., Yanagi, H., Hosono, H., & Kawazoe, H. (1998).  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ : A p-type conductive oxide with wide band gap. *Applied Physics Letters*, 73(2), 220-222. <https://doi.org/10.1063/1.121761>
- Kuhn, M., & Rodriguez, J. A. (1994). Interaction of sulfur with bimetallic surfaces: coadsorption of sulfur and noble metals on Ru (001). *The Journal of Physical Chemistry*, 98(46), 12059-12066. <https://doi.org/10.1021/j100097a035>
- Kundu, M., Hasegawa, T., Terabe, K., Yamamoto, K., & Aono, M. (2008). Structural studies of copper sulfide films: effect of ambient atmosphere. *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(3), 035011. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/3/035011>
- Larson, P. E. (1974). X-ray induced photoelectron and auger spectra of Cu, CuO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , and  $\text{Cu}_2\text{S}$  thin films. *Journal of Electron Spectroscopy and related phenomena*, 4(3), 213-218. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(74\)80052-6](https://doi.org/10.1016/0368-2048(74)80052-6)
- Liu, M. L., Huang, F. Q., Chen, L. D., Wang, Y. M., Wang, Y. H., Li, G. F., & Zhang, Q. (2007). p-type transparent conductor: Zn-doped  $\text{CuAlS}_2$ . *Applied physics letters*, 90(7), 072109. <https://doi.org/10.1063/1.2591415>
- Lopez, M. C., Espinos, J. P., Martin, F., Leinen, D., & Ramos-Barrado, J. R. (2005). Growth of ZnS thin films obtained by chemical spray pyrolysis: The influence of precursors. *Journal of crystal growth*, 285(1-2), 66-75. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.07.050>
- Mahuli, N., Saha, D., Maurya, S. K., Sinha, S., Patra, N., Kavaipatti, B., & Sarkar, S. K. (2018). Atomic layer deposition of transparent and conducting p-type Cu(I) incorporated ZnS thin films: unravelling the role of compositional heterogeneity on optical and carrier transport properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(28), 16356-16367. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03027>
- Mallick, A., Chattopadhyay, S., De, G., & Basak, D. (2019). High figure of merit p-type transparent conducting thin film based on solution processed CuS-ZnS nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*, 770, 813-822. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.178>
- Maurya, S. K., Liu, Y., Xu, X., Woods-Robinson, R., Das, C., Ager, J. W., & Balasubramaniam, K. R. (2017). High figure-of-merit p-type transparent conductor, Cu alloyed ZnS via radio frequency magnetron sputtering. *Journal of*

- Physics D: Applied Physics*, 50(50), 505107. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa95b3>
- Nakai, I., Sugitani, Y., Nagashima, K., & Niwa, Y. (1978). X-ray photoelectron spectroscopic study of copper minerals. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 40(5), 789-791. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(78\)80152-3](https://doi.org/10.1016/0022-1902(78)80152-3)
- Nian, H., Hahn, S. H., Koo, K. K., Shin, E. W., & Kim, E. J. (2009). Sol-gel derived N-doped ZnO thin films. *Materials Letters*, 63(26), 2246-2248. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.07.038>
- Park, S., Keszler, D. A., Valencia, M. M., Hoffman, R. L., Bender, J. P., & Wager, J. F. (2002). Transparent p-type conducting BaCu<sub>2</sub>S<sub>2</sub> films. *Applied physics letters*, 80(23), 4393-4394. <https://doi.org/10.1063/1.1485133>
- Rhoderick, E.H., Williams, R.H. 1988. *Metal-Semiconductor Contacts*. Clarendon, Oxford, 257pp.
- Sato, H., Minami, T., Takata, S., & Yamada, T. (1993). Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin solid films*, 236(1-2), 27-31. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90636-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90636-4)
- Uyar, S., Coşkun, B., Koç, M. M., & Erkovan, M. (2021). Electrical Properties of ZnO:TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Thin Films. *Kırklareli Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 7(2), 221-231. <https://doi.org/10.34186/klujes.997005>
- Sze, S. M. (1981). *Physics of Semiconductor Devices* (2nd Ed.) John Willey & Sons Inc.
- Sze, S. M., Ng, K. K. (2007). *Physics of Semiconductor Devices*. (3rd Ed.) John Wiley & Sons Inc.
- Sze, S.M. and Lee, M.K. (2012). *Semiconductor Devices Physics and Technology* (3rd Ed.). John Willey and Sons Inc.
- Tanaka, T., Kawabata, K., & Hirose, M. (1996). Transparent, conductive CuI films prepared by rf-dc coupled magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 281, 179-181. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(96\)08607-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(96)08607-5)
- Tao, J., Chen, J., Li, J., Mathurin, L., Zheng, J. C., Li, Y., Lu, D., Cao, Y., Wu, L., Cava, R. J., & Zhu, Y. (2017). Reversible structure manipulation by tuning carrier concentration in metastable Cu<sub>2</sub>S. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(37), 9832-9837. <https://doi.org/10.1073/pnas.1709163114>
- Tauc, J.C. 1972. *Optical Properties of Solid*, North-Holland, Amsterdam, 372 pp.
- Ueda, K., Hase, T., Yanagi, H., Kawazoe, H., Hosono, H., Ohta, H., Orita, M., & Hirano, M. (2001). Epitaxial growth of transparent p-type conducting CuGaO<sub>2</sub> thin films on sapphire (001) substrates by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 89(3), 1790-1793. <https://doi.org/10.1063/1.1337587>
- Wells, A. F. (2012). *Structural inorganic chemistry*. Oxford University Press.



- Wu, C. Y., Pan, Z. Q., Liu, Z., Wang, Y. Y., Liang, F. X., Yu, Y. Q. & Luo, L. B. (2017). Controllable synthesis of p-type Cu<sub>2</sub>S nanowires for self-driven NIR photodetector application. *Journal of Nanoparticle Research*, 19(2), 1-9. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3736-z>
- Xu, X., Bullock, J., Schelhas, L. T., Stutz, E. Z., Fonseca, J. J., Hettick, M., Pool, W. L., Tai, K. F., Toney, M. F., Fang, X., Javey, A., Wong, L. H., & Ager, J. W. (2016). Chemical bath deposition of p-type transparent, highly conducting (CuS)<sub>x</sub>:(ZnS)<sub>1-x</sub> nanocomposite thin films and fabrication of Si heterojunction solar cells. *Nano letters*, 16(3), 1925-1932. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b05124>
- Xu, X., Chen, J., Cai, S., Long, Z., Zhang, Y., Su, L., He, S., Tang, C., Liu, P., Peng, H., & Fang, X. (2018). A real-time wearable UV-radiation monitor based on a high-performance p-CuZnS/n-TiO<sub>2</sub> photodetector. *Advanced Materials*, 30(43), 1803165. <https://doi.org/10.1002/adma.201803165>
- Yanagi, H., Inoue, S. I., Ueda, K., Kawazoe, H., Hosono, H., & Hamada, N. (2000). Electronic structure and optoelectronic properties of transparent p-type conducting CuAlO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 88(7), 4159-4163. <https://doi.org/10.1063/1.1308103>
- Yang, C., Kneiß, M., Lorenz, M., & Grundmann, M. (2016). Room-temperature synthesized copper iodide thin film as degenerate p-type transparent conductor with a boosted figure of merit. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(46), 12929-12933. <https://doi.org/10.1073/pnas.1613643113>
- Yacobi, B. G. (2003). Semiconductor materials: An Introduction to Basic Principles, Springer Science & Business Media, New York, USA, 117-120, 146-147 pp.
- Zheng, L., Hu, K., Teng, F., & Fang, X. (2017). Novel UV-visible photodetector in photovoltaic mode with fast response and ultrahigh photosensitivity employing Se/TiO<sub>2</sub> nanotubes heterojunction. *Small*, 13(5), 1602448. <https://doi.org/10.1002/sml.201602448>

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hüseyin Kaan KAPLAN  
Doğum Yeri ve Tarihi : Finike/Antalya, 07.09.1988  
Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Finike Cumhuriyet Çok Programlı Lisesi 2005  
Lisans : Uludağ Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik 2015  
Yüksek Lisans : Uludağ Ü. Fen Bilimleri Ens. Fizik ABD 2017  
Doktora : Bursa Uludağ Ü. Fen Bil. Ens. Fizik ABD 2022

İletişim (e-posta) : kaplanhkaan@gmail.com

Alınan Burs ve Destekler :

1. YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı 07.09.2017 – 30.09.2021
2. TÜBİTAK – BİDEB, Etkinlik Destekleri ve Eğitim Bursları Müdürlüğü, 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı, (2019 – 3), 01.10.2019 – 30.09.2022

Yayımları :

Kaplan, H. K., Akay, S. K., & Ahmetoğlu, M. (2022). A novel self-powered filterless narrow-band near-infrared photodiode of Cu<sub>2</sub>S/Si p+-p isotype heterojunction device with very low visible light noise. *Applied Surface Science*, 601, 154217. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154217>

Kaplan, H. K., Olkun, A., Akay, S. K., & Pat, S. (2021). Si-based photodiode and material characterization of TiO<sub>2</sub> thin film. *Optical and Quantum Electronics*, 53(5), 1-16. <https://doi.org/10.1007/s11082-021-02884-1>

- Sarsıcı, S., Kaplan, H. K., Olkun, A., Mohammadigharehbagh, R., & Akay, S. K. (2021). The physical properties of CZTS absorber layer for solar cell application. *Uluslararası Bilim, Teknoloji ve Tasarım Dergisi*, 1(2), 16-26.
- Kaplan, H. K., Akay, S. K., Pat, S., & Henini, M. (2021). p-Type transparent Cu<sub>2</sub>S thin film grown by Thermionic Vacuum Arc for optoelectronic applications. *Materials Science and Engineering: B*, 263, 114872. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114872>
- Kirezli, B., Gucuyener, I., Kara, A., Kaplan, H. K., & Afrailov, M. A. (2019). Electrical and optical properties of photodiode structures formed by surface polymerization of P (Egdma-Vpca)-Swcnt films on n-si. *Journal of Molecular Structure*, 1198, 126879. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.126879>
- Kaplan, H. K., & Akay, S. K. (2019). ZnSe/Si heteroeklem yapının fotoelektrik özelliklerinin incelenmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 24(1), 265-276. <https://doi.org/10.17482/uumfd.380688>
- Akay, S. K., Sarsıcı, S., & Kaplan, H. K. (2018). Determination of electrical parameters of ZnO/Si heterojunction device fabricated by RF magnetron sputtering. *Optical and Quantum Electronics*, 50(10), 1-11. <https://doi.org/10.1007/s11082-018-1635-5>
- Kaplan, H. K., Akay, S. K., & Ahmetoglu, M. (2018). Photoelectrical properties of fabricated ZnS/Si heterojunction device using thermionic vacuum arc method. *Superlattices and Microstructures*, 120, 402-409. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.05.055>
- Kaplan, H. K., Sarsıcı, S., Akay, S. K., & Ahmetoglu, M. (2017). The characteristics of ZnS/Si heterojunction diode fabricated by thermionic vacuum arc. *Journal of Alloys and Compounds*, 724, 543-548. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.053>

Bildirileri :

Kaplan, H.K., Olkun, A., & Akay, S.K., Transparent, p-Type Conducting  $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$  Based Nanocomposite Thin Films for Optoelectronic Applications, Sözlü Sunum, Physical Society 37th International Physics Congress, 01-05 Eylül 2021. Bodrum/Türkiye

Sarsıcı, S., Kaplan, H.K., & Akay, S.K., Electrical and Optical Investigation of ZnS/p-Si Heterojunction Fabricated by Using Thermionic Vacuum Arc, Sözlü Sunum, Turkish Physical Society 32nd International Physics Congress, 06-09 Eylül 2016. Bodrum/Türkiye

Kaplan, H.K., Sarsıcı, S. & Akay, S.K., Photo-detector potential of ZnS/n-Si isotype heterojunction device fabricated by thermionic vacuum arc, Sözlü Sunum, Turkish Physical Society 32nd International Physics Congress, 06-09 Eylül 2016. Bodrum/Türkiye

Kaplan, H.K., Sarsıcı, S., Akay, S.K., Fotovoltaik Hücre Uygulamaları İçin Cam Üzerine RF Magnetron Sıçratma ile Oluşturulmuş ZnO İnce Filmlerin Elektrik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Poster Sunum. V. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, 12 – 13 Mayıs 2016. Eskişehir/Türkiye