

S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Derg., c.5, s.4, ss. 460-471, 2017 Selcuk Univ. J. Eng. Sci. Tech., v.5, n.4, pp. 460-471, 2017 ISSN: 2147-9364 (Electronic) DOI: 10.15317/Scitech.2017.105

KÜPRİK OKSİT/SİLİSYUM HETEROEKLEMLİ NANODİYOTLARIN FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİ

¹Funda AKSOY AKGÜL

¹Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, NİĞDE ¹fundaaksoy01@gmail.com

(Geliş/Received: 16.03.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 02.05.2017)

ÖZ: Aygıt uygulamaları için nanoyapılı materyallerin sentezlenmesinde, ucuz olması sebebiyle solüsyon-bazlı yaklaşımlar kullanılır. Bu çalışmada, Küprik oksit/Silisyum p-n heteroeklemli nanodiyotların fotovoltaik performansı incelenmiştir. Yüksek yoğunluklu ve dikey olarak düzgün sıralanmış Silisyum nanotel kümeleri, n-tipi (100)-yönelimli kristal Silisyum dilimi üzerine akımsız dağlama tekniği ile sentezlendi. Daha sonra, üç-boyutlu heteroyapılar üretmek için p-tipi Küprik oksit ince filmleri Silisyum nanoteller üzerine kimyasal depolama yöntemi ile kaplandı. Akım-gerilim (*I-V*) ölçümleri, üretilen heteroeklemli diyotların fotovoltaik özelliklerini incelemek için kullanıldı. AM 1.5 G aydınlatma koşulları altında en yüksek güç dönüştürme verimliliği %0,58 olarak bulundu. Ayrıca, 400-1100 nm arasında geniş bir dalgaboyu spektrumunda oldukça yüksek dış kuantum verimi saptandı.

Anahtar Kelimeler: Küprik oksit ince filmi, p-n heteroeklemli fotovoltaik diyot, Silisyum nanoteller

Photovoltaic Characteristics of Cupric Oxide/Silicon Heterojunction Nanodiodes

ABSTRACT: Solution-based approaches are used to prepare nanostructured materials for device applications to reduce material production and device fabrication costs. In this study, photovoltaic performance of Cupric oxide/Silicon p-n heterojunction nanodiodes were investigated. Highly dense and vertically well-aligned Silicon nanowire arrays were successfully synthesized on a n-type (100)-oriented Si wafer through electroless etching technique. p-type Cupric oxide thin films were then coated onto Silicon nanowires via chemical bath deposition method to form three-dimensional heterostructures. Current-voltage (*I-V*) measurements were utilized to examine photovoltaic properties of the fabricated heterojunction diodes. The maximum power conversion efficiency were found to be 0.58% under simulated solar irradiation of AM 1.5 G. Furthermore, relatively high external quantum efficiency over a broadband spectrum of wavelengths between 400-1100 nm was detected.

Key Words: Cupric oxide thin film, p-n heterojunction photovoltaic diode, Si nanowires,

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bir-boyutlu nanomateryaller, kendilerine has ve tamamıyla yeni elektrik, optik ve kimyasal özelliklerinden dolayı son yıllarda malzeme biliminde yoğun araştırmaların odak noktası olmuştur. Bir-boyutlu nanoyapılar arasında yer alan nanoteller, sahip oldukları geniş yüzey alanı, etkili yük toplama kapasitesi ve gelişmiş soğurma özellikleri ile yeni nesil mikroelektronik, fotonik, elektromekanik ve fotovoltaik aygıt uygulamaları için gelecek vaat eden yapıtaşları olarak düşünülmektedir.

Yarıiletken Silisyum, günümüz fotovoltaik ve mikroelektronik teknolojisinde kullanılan temel materyaldır. Silisyumun tüm fiziksel özelliklerinin kapsamlı şekilde bilinmesi ve bu malzeme ile ilgili teknolojik gelişmeler sebebiyle, nanoteknolojik araştırmalarda özellikle Silisyum nanoteller en çok ilgiyi çeken bir-boyutlu malzemeler olmuştur. Silisyum nanotellerin kimyasal ve biyolojik sensörlerde, yüksek performanslı lityum iyon bataryalarında, fotodedektörlerde, ışık yayan diyotlarda ve fotovoltaik güneş hücrelerinde kullanımına yönelik geniş araştırmalar kesintisiz şekilde devam etmektedir. Şimdiye kadar Silisyum alttabanlar üzerine nanotel büyütmek için birçok üretim tekniği geliştirilmiştir. Bu teknikler arasında buhar-sıvı katı (Hochbaum ve diğ., 2005), kimyasal buhar depolama (Colli ve diğ., 2007), plazmalı buhar depolama (Sharma ve Sunkara, 2004), moleküler demet epitaksi (Bauer ve diğ., 2007), termal buharlaştırma (Ma ve diğ., 2002) ve lazer ablasyon (Morales, 1998) en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Reaktif-iyon dağlama ile birlikte kullanılan çeşitli litografik metotlar (Fu ve diğ., 2009) ve yeni bir yöntem olan akımsız dağlama (Srivastava ve diğ., 2014), diğer alternatif Silisyum nanotel sentezleme metotlarıdır. Akımsız dağlama oldukça kolay ve güçlü bir solüsyon-bazlı işlem olup, kristal Silisyum fotovoltaik güneş hücrelerinin üretim teknolojisine kolaylıkla uyarlanabilir. Diğer nanotel sentezleme yöntemleri ile karşılaştırıldığında, akımsız dağlama yönteminin üstün yönleri ve sahip olduğu temel avantajlardan bazıları şu şekilde sıralanabilir: Basit ve oldukça ucuz deneysel teçhizat gereksinimi, 0-60 °C arasında değişen sıcaklık aralığında nanotel sentezleme kolaylığı, geniş alanlı yüzeylere uyarlanabilme, kısa sürede üretim yaparak zamandan tasarruf edebilme, alttaban olarak kullanılan kristal Silisyum dilimi ile aynı katkılama tipinde, aynı katkılama oranında ve aynı kalitede kristal yapıya sahip nanotel üretebilme ve nanotel uzunluğunu kontrol edebilme.

Silisyum nanoteller, farklı yeni nesil aygıt uygulamalarının gerçeğe dönüştürülmesinde diğer birboyutlu materyallere göre en çekici seçenektir. Özellikle, Silisyum nanotellerin fotovoltaik teknolojilerinde kullanımı yakın gelecekte ticarileştirilebilecek en umut verici uygulama olarak düşünülmektedir. Akımsız dağlama yöntemi ile sentezlenen Silisyum nanoteller, fotovoltaik aygıt uygulamalarında hem aktif hem de pasif tabaka olarak işlev yapabilir ve aktif bir bileşen olarak homoeklem ve heteroeklem avgıtların her ikisinde de kullanılabilir. Silisyum nanotel-temelli üç-boyutlu radyal heteroeklem aygıtların düzlemsel aygıtlara göre önemli avantajlara sahip oldukları ve çok daha iyi çalışma performansı sergiledikleri birçok bilimsel çalışmada gösterilmiştir (Akgul ve diğ., 2014). Bu heteroyapıların en önemli özelliği, nanotellerin bir ucundan diğer ucuna boylu boyunca üç-boyutlu eklemlerin oluşmasıdır. Düzlemsel olmayan bu geometride, Silisyum nanotellerin duvarları üzerinde radyal olarak büyüyen arayüzey kontak alanı, aygıtın aktif alanını önemli ölçüde artırma imkânını sunar. Bunun ötesinde, alttabana göre düşey olarak düzgün şekilde sıralanmış Silisyum nanoteller, dikkate değer ölçüde yansıma-engelleyici özelliğe sahiptir. Bu özellik, gelen ışığın özellikle kısa dalgaboylarında nanotel kümeleri içinde tuzaklanıp saçılması neticesinde her yönde foton soğurulmasından kaynaklanmaktadır (Srivastava ve diğ., 2010). Nanoteller ile oluşturulan bu aygıt konfigürasyonu, aynı zamanda yüklerin etkin şekilde toplanması için en uygun dizayndır. Dikey nanoteller, ışığın soğurulmasının ve ışık etkisiyle oluşan yüklerin toplanmasının birbirine dik yönlerde gerçekleşmesine olanak sağlayarak bu iki olayı birbirinden ayırır. Tüm bu avantajlar, Silisyum nanoteltemelli yüksek çalışma performansına sahip optoelektronik ve fotovoltaik aygıtların gerçeğe dönüştürülmesinde fayda sağlayacaktır.

Son dönemlerde, Silisyum nanotellerin potansiyel uygulamalarını araştırmak için çeşitli heteroeklem konseptleri geliştirilmiş ve farklı tamamlayıcı organik ve inorganik yarıiletkenler kullanılmıştır. Çeşitli birçok geçiş metal oksitleri arasında Küprik oksit, sahip olduğu uygun optik özellikleri ve son yıllarda özellikle güneş hücresi teknolojisindeki potansiyel uygulamaları sebebiyle gelecek vaat eden tamamlayıcı inorganik yarıiletken adaylardan biridir. Doğal bir yarıiletken olan Küprik oksit, kristal yapısında yer alan Bakır atomu boşluklarından dolayı p-tipi özellik sergilemektedir. Monoklinik kristal yapısına ve 1,2-1,9 eV arasında değişen oldukça dar yasak bant aralığına sahiptir (Johan ve diğ., 2011). Bu bant aralığı, elektromanyetik spektrumun yakın-kızılötesi bölgesi için fotodetektör ve optik anahtar uygulamalarında Küprik oksiti mükemmel bir potansiyel seçenek haline getirmektedir. Küprik oksit, aynı zamanda fotovoltaik güneş hücresi teknolojilerindeki potansiyel uygulamaları sebebiyle de oldukça ilgi çekmektedir. Bu bileşik, solar spektrumun büyük bir kısmını oluşturan görünür ve yakın-kızılötesi bölgede yüksek soğurma katsayısına, düşük termal yayıcılığa sahiptir (Maruyama, 1998); aynı zamanda oksijen fazlalığının olduğu ortamda oldukça kararlı bir yapı sergilemektedir. Küprik oksitin

sentezlenmesi için ucuz ve kolayca bulunabilen prekürsörler gereklidir. Doğada bol miktarda bulunması ve Kadmiyum, Arsenik ve Kurşun gibi toksik elementlere göre çok daha az zararlı olması, bu bileşiği diğer alternatif organik veya inorganik yarıiletkenlere nazaran daha çekici hale getirmektedir. Küprik oksit ince filmleri, birçok yöntem kullanılarak üretilebilmektedir. Bu yöntemler arasında reaktif buharlaştırma (Balamurugan ve Mehta, 2001), kimyasal depolama (Johan ve diğ., 2011; Serin ve diğ., 2005), termal oksidasyon (Jayatissa ve diğ., 2009; Figueiredo ve diğ., 2008; Papadimitropoulos ve diğ., 2006), kimyasal buhar depolama (Maruyama, 1998) ve sol-jel (Mridha ve Basak, 2006) sayılabilir. Küprik oksit ince filmlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde üretim metodu ve üretim şartları önemli rol oynamaktadır. Bu metotlardan kimyasal depolama uygun maliyeti, basitliği, kontrol edilebilme ve endüstriyel boyutta uygulanabilirlik özellikleri sebebiyle en yaygın şekilde kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemin kullanılması ile atmosferik şartlarda geniş yüzeylere ince film kaplamak mümkün olmaktadır.

Optoelektronik ve fotovoltaik aygıtların üretiminde kullanılan geleneksel yöntemlerde, kaliteli eklem arayüzeyleri oluşturmak için yüksek maliyetli ve karmaşık vakum sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak basit ve ucuz metotlar ile bu tür aygıtların üretilebilmesi, bilimsel ve ekonomik açıdan oldukça önemlidir. Bu anlamda Küprik oksit, solüsyon-bazlı ve vakum sistemi gerektirmeyen üretim teknikleri ile uygun maliyette geniş alanlı aygıtların üretimi için imkân sağlamaktadır. Literatürde, organik veya inorganik yarıiletken materyallerin Silisyum nanoteller ile kombine edilmesinden oluşan yüksek verimlilikte güneş hücrelerinin üretildiği birçok çalışma mevcuttur (Jia ve diğ., 2012; Tian ve diğ., 2007; Garnett ve Yang , 2008; Sivakov ve diğ., 2009; Akgul ve diğ., 2016). Sahip olduğu üstün özellikleri ile Küprik oksit, özellikle optoelektronik aygıtlar için çok uygun bir inorganik yarıiletken malzemedir. Ancak şu ana kadar yapılan araştırmalar neticesinde, Silisyum nanotellerin kimyasal depolama yöntemi vasıtasıyla Küprik oksit ince filmi ile entegrasyonu yapılarak üretilen p-n heteroeklemli fotovoltaik hücreler ile ilgili herhangi bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu çalışmada, Silisyum nanoteller akımsız dağlama metodu kullanılarak n-tipi kristal Silisyum dilimler üzerine büyütülmüştür. Daha sonra, p-tipi Küprik oksit ince filmleri kimyasal depolama yöntemi ile düşey olarak sıralanmış n-tipi Silisyum nanotel kümeleri üzerine kaplanarak nanoyapılı p-n heteroeklemli yapılar üretilmiş ve elde edilen yapıların akım-gerilim (I-V) karakteristikleri ve fotovoltaik özellikleri incelenmiştir. Küprik oksit/Silisyum heteroeklemli nanodiyot yapılarının elektriksel ve fotovoltaik özelliklerin daha iyi anlaşılması, gelecekte bu yapıları içeren ideal elektriksel karakteristiklere ve yüksek çalışma performansına sahip uzun ömürlü Silisyum nanotel-temelli diyotların, transistörlerin ve fotovoltaik hücrelerin üretimini mümkün kılabilecektir.

MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)

Bu çalışma kapsamında üretimi yapılan Küprik oksit ince filmlerinin ve Silisyum nanotellerin tüm sentezlenme aşamaları, önceki bir çalışmada detaylı şekilde verilmiştir (Kaya, 2016). İlk olarak, p-tipi Küprik oksit ince filmlerinin kimyasal depolama yöntemi ile üretimi için gerekli çözelti hazırlanmıştır. Bakır kaynağı olarak %99,9 saflıkta bakır asetat (Cu(CH₃COO)₂.H₂O) kullanılmıştır. 2,5 g bakır asetat 100 ml etil alkol içerisinde 50 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra çözeltiye katalizör olarak 20 damla laktik asit (CH₃CHOH-COOH) ilave edilmiştir. Çözelti karışırken viskozitesini artırmak için içerisine 3 ml trietilamin (C₆H₁₅N) eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı üzerinde toplam 2 saat karıştırılan çözelti, oda sıcaklığında 1-2 gün beklemeye alınmıştır. Elde edilen çözeltinin PH değeri yaklaşık olarak 5,5'tir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, n-tipi Silisyum nanoteller akımsız dağlama yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Nanotellerin üretiminde, (100) yönelime sahip direnci 1-10 Ω.cm aralığında olan Fosfor katkılanmış n-tipi Silisyum dilimler kullanılmıştır. Bir elmas uçlu kesici yardımı ile parçalara bölünen n-tipi Silisyum dilimler, öncelikle ayrıntılı yüzey temizliğine tabi tutulmuştur (Kaya, 2016). Silisyum nanotellerin üretiminde kullanılan çözelti, molarite oranı 4,6M:0,02M olacak şekilde hidroflorik asit (HF, %38-40) ve gümüş nitrat (AgNO₃, %99,5) karıştırılması ile elde edilmiştir. Önceden temizlenmiş Silisyum

kristal parçaları bu çözelti içerisinde oda sıcaklığında bekletilmiştir. Nanotel uzunlukları istenilen boyuta ulaştığında, Silisyum dilimler çözeltiden dışarı alınarak saf su ile durulanmıştır. Silisyum nanotellerin yüzeylerindeki Ag kalıntılarını gidermek için kristal dilimler seyreltilmiş nitrik asit çözeltisi içerisinde bekletilmiştir.

Silisyum alttaban üzerinde dikey yönde büyümüş nanotel kümelerinin yüzeylerindeki doğal oksit tabakası saf su ile seyreltilmiş HF çözeltisi ile kaldırılmıştır. Alttabanlar azot tabancası yardımıyla kurutulduktan sonra, önceden hazırlanmış Küprik oksit çözeltisi içerisine dik şekilde daldırılıp 20 s boyunca bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda çözeltiden dışarı çıkarılan Silisyum alttabanlar, ince filmin nanotellerin yüzeyine daha iyi yapışması amacıyla bir fırın içerisinde atmosferik ortamda 150 °C'de 5 dakika ısıtılmıştır. Kaplama ve ön ısıtma işlemi 10 defa tekrar edilmiştir. Üretilen heteroeklemli yapılar, yapının p-kısmını oluşturan Küprik oksit ince filminin fiziksel özelliklerini iyileştirmek için 600 °C'de 20 dakika boyunca tavlama işlemine tabi tutulmuştur. İnce film kaplama ve tavlama işlemi, filmlerin fiziksel özelliklerini incelemek için önceden temizlenmiş soda-kireç-silikat cam alttabanlar üzerine de yapılmıştır.

Nanoyapılı p-n heteroeklemli diyotların üretiminin en son basamağı, arka ve ön metal kontaklama işlemidir. n-tipi kristal Silisyum dilimlerin arka yüzüne Gümüş ve p-n ekleminin olduğu ön yüze ise Altın kontaklar termal buharlaştırma metodu ile atılmıştır. Ön kontaklar için 1 mm çapında noktasal desene sahip bir maske kullanılmıştır. Kontakların daha iyi yapışması ve omik kontak özelliği göstermeleri için diyot yapıları fırında 200 °C'de 15 dakika süresince ısıtılmıştır. Böylece Küprik oksit/Silisyum yapısından oluşan üç-boyutlu heteroeklemli nanodiyotların üretimi tamamlanmıştır.

Küprik oksit ince filmlerin yapısal özellikleri, ortalama dalgaboyu 1,54059 Å olan CuK α radyasyonu ile desteklenmiş Rigaku Miniflex model X-ışını Kırınımı (XRD) sistemi ile incelenmiştir. İnce filmlerin ve heteroeklemli yapıların morfolojik özellikleri, Nova NanoSEM 430 model Alan Yayınımlı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Veeco MultiMode V model Atomik Alan Mikroskobu (AFM) kullanılarak belirlenmiştir. İnce filmlerin optik özellikleri, Newport, Oriel 70679NS model 1 inç genişliğinde açıklılara sahip 8 inç yarıçapında toplama küresi ile Newport, Oriel 70356 model bir monokromatörden ve 100 W gücünde bir halojen lambadan oluşan optik sistem kullanılarak analiz edilmiştir. Optik geçirgenlik (T) ve yansıma (R) ölçümleri, 300-1100 nm dalgaboyu aralığında yapılmıştır. Küprik oksit ince filmlerinin elektriksel özellikleri (iletkenlik tipi, taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite), Hall-etkisi ölçümlerinden elde edilmiştir. Olçümler için geleneksel dört-nokta dc Van der Pauw geometrisi kullanılmıştır ve ölçümler çapraz kontaklardan alınmıştır. Bu amaçla, kare cam alttabanlar üzerine büyütülen ince filmlerin köşelerine termal buharlaştırma sisteminde Altın kontaklar atılmıştır. Hall-etkisi ölçümünde programlanabilir Keithley 220 model akım kaynağı, Keithley 619 model multimetre ve yaklaşık 0,9 T değerinde manyetik alana sahip Walker Magnion Model FFD-4D elektromagnet kullanılmıştır. Küprik oksit/Silisyum heteroeklemli nanodiyot yapıların elektriksel ölçümleri, karanlıkta ve ışık altında "Newport Solar Simulator" akım-gerilim (I-V) ölçüm sisteminde yapılmıştır. Ölçüm sırasındaki test şartları AM 1.5 G aydınlatma ve 100 mW/cm² ışık şiddetidir. *I-V* ölçümleri için üretilen nanoyapılı diyotların ön ve arka kontaklarına sabit bir akım uygulanmış ve voltaj düşmesi Labview PC programı ile kontrol edilen Keithley 2400 model bir akım-gerilim kaynağı ile 1×10-1 - 1×10^{.9} A akım aralığında ölçülmüştür. Üretilen nanodiyotlu yapıların dış kuantum verimi, 100 W'lık bir halojen lamba ve kalibre edilmiş bir fotodiyot ile desteklenmiş Oriel 7400 model bir monokromatör yardımıyla ölçülmüştür. Tüm ölçümler oda sıcaklığında ve çevresel koşullar altında yapılmıştır.

BULGULAR ve SONUÇLARIN İRDELENMESİ (RESULTS and DISCUSSIONS)

Kimyasal depolama yöntemi ile cam alttaban üzerine büyütülen Küprik oksit ince filmlerinin kristal yapısını ve film içinde var olan fazları belirlemek için XRD ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler, kimyasal daldırma ve bu işlemi takip eden ön ısıtma işleminin 10 defa tekrar edilmesi sonucunda elde edilen yaklaşık 450 nm kalınlığa sahip ince filmlerden alınmıştır. Şekil 1, tavlanmamış ve atmosferik şartlarda 600 °C'de 20 dakika süresince tavlanmış ince filmlerin XRD desenini göstermektedir. Her iki ince film

örneğinin de polikristal yapıya sahip olduğu açıkça görülmektedir. Tavlanmamış örneğin XRD deseninde 2θ=35,5° ve 38,6° civarında birbirinden kolayca ayırt edilebilir iki kırınım piki göze çarpmaktadır. Hemen hemen eşit şiddete sahip bu kırınım pikleri, Küprik oksit fazının (-111/002) ve (111/200) Bragg yansımalarına aittir (JCPDS kart no. 45-0937). 600 °C tavlama sıcaklığında bu piklerin şiddeti artmış ve pikler darlaşarak daha keskin hale gelmiştir. Bu sonuç, tavlanan örneğin film kristalinitesinin iyileştiğinin bir göstergesidir. Ayrıca, 600 °C'de Küprik oksit fazına ait yeni kırınım pikleri ortaya çıkmıştır (Akgul ve diğ., 2014). Ölçüm sınırları içerisinde, üretilen filmlerde herhangi bir ikincil fazın veya kirliliğin oluşmadığı da XRD ölçümleri ile ortaya konmuştur.



Şekil 1. Tavlanmamış ve 600 °C'de tavlanmış Küprik oksit ince filmlerinin X-ışını kırınım desenleriFigure 1. X-ray diffraction patterns of as-deposited and annealed Cupric oxide thin films at 600 °C

İnce film örneklerin ortalama kristalit boyutu, XRD ölçümlerinden elde edilen sonuçların analiz edilmesiyle belirlenmiştir. Bunun için $D=(0,9\lambda)/(\beta\cos\theta)$ ile tanımlanan Scherrer formülünden yararlanılmıştır. Burada *D* kristalit boyutuna, *λ* ölçümde kullanılan X-ışınının dalgaboyuna, *β* en şiddetli pikin yarı-şiddet genişliğine ve *θ* ise kırınım açısına karşılık gelir. Örneklerin XRD deseninde 35,5° açı değerinde gözlenen (-111/002) kırınım piki, kristalit boyutu hesabında kullanılmıştır. Tavlanmamış ve 600 °C'de tavlanmış Küprik oksit ince filmlerin ortalama kristalit boyutu sırasıyla 7,9 ve 26,8 nm olarak belirlenmiştir. Tavlanan örneğin kristalit boyutunda kayda değer bir artış söz konusudur. Bu da tavlama işlemi ile ince film yapısına verilen termal enerjinin daha büyük boyutta Küprik oksit kristallerinin oluşumunu sağladığının bir göstergesidir. Böylece, ince film 600 °C tavlama sıcaklığında oldukça yüksek derecede kristalin duruma geçmiştir.

Küprik oksit ince film örneklerinin optik özellikleri, yansıma (R) ve geçirgenlik (T) ölçümleri yapılarak incelenmiştir. İnce filmlerin, spektrumun görünür bölgesinde (400-700 nm) oldukça soğurucu özellikte olduğu ancak yakın-kızılötesi bölgede (700-1100 nm) ise geçirgen oldukları gözlenmiştir (Şekil 2(a)). Optik geçirgenlik, 850-900 nm dalgaboyundan daha küçük dalgaboyu değerlerinde keskin bir biçimde azalmıştır. Deneysel olarak ölçülen optik yansıma ve geçirme spektrumları, ince film örneklerin soğurma katsayısını (α) ve yasak bant aralığı (E_g) değerlerini belirlemek için kullanılmıştır. Dalgaboyuna bağlı soğurma katsayılarını belirlemek için;

$$\alpha = \frac{1}{d} ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$
(1)

denklemi kullanılmıştır. Burada *d* film kalınlığı, *R* optik geçirgenlik yüzdesi ve *T* ise yansıma yüzdesidir. İnce filmlerin yasak bant aralığı değerleri aşağıda verilen Tauc denklemi (Tauc, 1972) yardımıyla belirlenmiştir:

$$\alpha(h\nu) = A \left(h\nu - E_g \right)^n \tag{2}$$

Denklem 2'de hv foton energisini, A foton energisinden bağımsız bir karakteristik sabiti ve n ise doğrudan ve dolaylı bant yapısına sahip yarıiletkenlerdeki izinli ve yasak elektronik geçişler için sırasıyla 1/2, 3/2, 2 veya 3 olan bir değerdir (Yacobi, 2002). Küprik oksit doğrudan (direk) bant aralıklı bir yariiletken olduğundan, bu çalışmada üretilen Küprik oksit ince film örneklerin Eg değerleri izinli doğrudan geçişler varsayılarak (n=1/2) ve Şekil 2(b)'de görülen Tauc grafiğinin yüksek enerji bölgesindeki lineer kısmı kullanılarak hesaplanmıştır (Akgul ve diğ., 2014). Tavlanmamış ve 600 °C'de tavlanmış Küprik oksit ince filmlerin optik bant aralığı enerjisi sırasıyla 1,81 ve 1,47 eV bulunmuştur. Elde edilen bant aralığı değerlerinin literatürde Küprik oksit ince filmler için verilen değerler ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (Ramya ve diğ., 2015). Tavlanan örneğin bant aralığında bir azalma vardır. Yarıiletkenlerin yasak bant aralığını etkileyen etkenler arasında kristalinite, doku büyüklüğü ve iç-stres sayılabilir. Bu çalışmada, XRD sonuçlarının da işaret ettiği gibi 600 °C'de tavlanan ince filmin kristal yapısında bir iyileşme ve kristalit boyutunda bir artış gözlenmiştir. Bu sonuç, kristallenmenin ve doku büyüklüğünün ince filmin yasak bant aralığını değiştiren faktörler arasında olduğunu açıkça göstermektedir. Ince filmlerin yapısındaki iç-stresin, film kalınlığı arttıkça azalma eğilimi gösterdiği bilinmektedir (Park ve diğ., 2011). Ancak, bu çalışmada elde edilen Küprik oksit ince filmlerin kalınlığında tavlama sonrasında kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu sebeple tavlama işlemi sonunda iyileşen kristal yapı ve artan doku büyüklüğü, bant aralığı değerinde gözlenen azalma ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 2. Tavlanmamış ve 600 °C'de tavlanmış Küprik oksit ince filmlerin optik geçirgenlik (T),
yansıma (R) spektrumları (a) ve Tauc grafiği (b)Figure 2.Optical transmission (T), reflection (R) spectra (a) and Tauc plot (b) of as-deposited and annealed Cupric oxide thin films at 600
°C

Şekil 3(a) ve (c) tavlanmamış ve 600 °C'de tavlanmış Küprik oksit ince filmlerin SEM resimlerini göstermektedir. Her iki örneğin cam alttabanlara iyi şekilde yapıştıkları ve yüzeylerinde herhangi bir çatlak, delik veya boşluk oluşumunun bulunmadığı şekilden görülmektedir. Tavlanmamış örneğin yüzeyinde şekil ve boyut olarak hayli düzenli dağılmış sıkı-paketli doku oluşumu vardır; bundan dolayı bu örnek için doku boyutu hesabı yapılamamıştır. Diğer taraftan, tavlama işlemi sonunda ince filmin yüzey morfolojisinin iyileştiği ve örneğin yüzeyinde nanoboyutlu küresel dokuların oldukça homojen bir dağılım sergilediği açıktır. Bunun ötesinde nano-küresel dokuların birbiri ile birleşerek

daha büyük dokular oluşturdukları da Şekil 3(c)'de görülmektedir. 600 °C'de tavlamaya tabi tutulmuş örneğin ortalama doku boyutu 45 nm olarak belirlenmiştir. XRD ve SEM ölçüm sonuçlarından elde edilen birbirinden farklı kristalit ve doku boyutu değerleri, kristalitlerin bir araya gelip topaklanarak daha büyük boyutlu dokular oluşturduklarının bir göstergesidir.

Küprik oksit ince film örneklerin yüzey pürüzlülüğü AFM tekniği ile incelenmiştir. Şekil 3(b) ve (d), tavlanmamış ve 600 °C'de tavlanmış Küprik oksit ince filmlerin AFM görüntülerine aittir. İnce filmlerin yüzeylerinin homojen dağılımlı düzgün dokular ile tamamen kaplandığı açıktır. Örneklerin yüzey pürüzlülükleri tavlanmamış örnek için 2,2 nm ve 600 °C'de tavlanmış örnek için 6,9 nm olarak ölçülmüştür. Bu sonuç, tavlamanın etkisiyle ince film yüzeylinin daha pürüzlü hale geldiğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, yine de ince film örneklerin oldukça düzgün yüzeylere sahip oldukları söylenebilir. Ayrıca, XRD analizi sonucunda gözlenen kristalit boyutundaki artışın ince filmlerin yüzey pürüzlülüğünü de artırdığı açıktır.





Figure 3. SEM (a and c) and AFM (b and d) images of as-deposited and annealed Cupric oxide thin films at 600 °C

Tavlanmamış ve 600 °C'de tavlanmış Küprik oksit ince film örneklerin taşıyıcı tipi, taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite gibi elektriksel özellikleri, geleneksel dört-nokta dc Van der Pauw geometrisinin kullanıldığı Hall-etkisi ölçümlerinden elde edilmiştir. Üretilen ince filmler p-tipi yarıiletken özellik göstermişlerdir. Tavlanmamış örneğin mobilitesi 1,73 cm²/V.s ve taşıyıcı yoğunluğu 6,5×10¹⁸ m⁻³ olarak ölçülmüştür. Öte yandan 600 °C'de tavlanan ince filmin mobilitesi 29,8 cm²/V.s ve taşıyıcı yoğunluğu 69,4×10²¹ m⁻³'tür. Bu sonuç, tavlamanın etkisi ile ince filmin kristal yapısının iyileştiğini göstermektedir.

Şekil 4(a), akımsız dağlama yöntemi kullanılarak sentezlenen Silisyum nanotellerin Küprik oksit film tabakası ile kaplanmasından sonraki XRD desenidir. Karşılaştırma amacı ile ince film kaplanmamış nanotellerin kırınım deseni de Şekil 4(a)'ya eklenmiştir. Kırınım deseninde yer alan (-111/002) ve (111/200) pikleri, cam alttaban üzerine büyütülen Küprik oksit ince filmlerden elde edilen kırınım piklerine benzerdir. Küprik oksit dışında herhangi bir fazın oluşumuna ait bir kırınım deseni gözlenmemiştir. Böylece Silisyum nanotel-temelli p-n heteroeklem yapısından oluşan nanodiyotların XRD ölçümleri, nanotellerin saf Küprik oksit fazına ait bir film tabakası ile kaplandığını işaret etmektedir. Kırınım desenlerinde göze çarpan $2\theta=33^\circ$, 62° ve 69° açı değerlerindeki pikler, kristal Silisyum'a ait kırınım pikleridir.

Kimyasal depolama yöntemi ile ince film kaplanmış Silisyum nanotellerin kesit-alan SEM resimleri Şekil 4(b)'de görülmektedir. Küprik oksit parçacıkları Silisyum nanotel kümelerinin arasına yayılarak nanotel yüzeylerine yapışmış ve böylece bütünleşmiş bir p-n yapısı oluşturmuşlardır. Nanotellerin arasındaki boşluklar, bu küçük yarıiletken parçacıklar ile kısmen doldurulmuştur. Silisyum nanotellerin uç kısımlarına doğru film kaplaması artmış ve en üst yüzeyde sürekli bir film tabakası oluşmuştur. Nanotel kümelerinin alt kısımlarındaki koyu renkli boş bölgeler, örneklerin ölçüm için bir elmas keski yardımıyla kırılmasından kaynaklanmıştır.



Şekil 4. Küprik oksit ince filmi ile kaplanmış Silisyum nanotellerin XRD deseni (a) ve kesit-alan SEM görüntüsü (b)

Figure 4. XRD pattern (a) and cross-sectional SEM image (b) of Silicon nanowires coated with Cupric oxide thin film

Üretilen Silisyum nanotel-temelli heteroeklemli nanodiyotların elektriksel özellikleri, akım-gerilim (*I-V*) ölçümleri vasıtasıyla incelenmiştir. Deneyler, oda sıcaklığında -1 Volt'tan +1 Volt'a değişen gerilim aralığında karanlıkta ve 100 mW/cm² şiddetindeki AM 1.5 G aydınlatması altında yapılmıştır. Şekil 5(a), heteroeklemli aygıtların tipik *I-V* karakteristiklerini göstermektedir. Lineer olmayan iyi-tanımlı doğrultma davranışı, Küprik oksit/Silisyum yapısındaki üç-boyutlu p-n eklemlerinin başarılı bir şekilde oluştuğunun bir göstergesidir. *I*_F ileri yöndeki akım ve *I*_R ise ters yöndeki akım olmak üzere, karanlık ortamda ±1 V gerilim değerleri için doğrultma oranı (*I*_F/*I*_R) yaklaşık 10⁴ bulunmuştur. Bu sonuç, Küprik oksit ince filmi ile Silisyum nanoteller arasında tüketim (deplesyon) bölgesinin etkin biçimde oluşumunu açıkça yansıtmaktadır. Diyot yapısındaki nanotellerin üç-boyutlu doğası, gözlenen doğrultma oranına katkıda bulunan etkenler arasında sayılabilir.

Diyot özelliklerini belirleyen önemli parametreler arasında eklem kalitesini gösteren idealite faktörü (*n*) bulunmaktadır. İleri yönde oldukça düşük gerilim değerleri için *I-V* özellikleri, standart diyot eşitliği ile tanımlanabilir (Schroder, 2006):

$$I = I_0 \left[exp\left(\frac{qV}{nk_BT}\right) - 1 \right] \tag{3}$$

Burada *V* uygulanan gerilimi, *q* elementer yükü, *k*^B Boltzman sabitini ve *T* ise Kelvin cinsinden mutlak sıcaklığı ifade eder. Bu çalışmada üretilen nanoboyutlu diyotların idealite faktörü, yarı-logaritmik *I-V* eğrilerinin pozitif gerilimlerdeki lineer bölgeleri için hesaplanan eğim değerinin aşağıdaki denklemde kullanılmasıyla belirlenmiştir:

$$n = \frac{q}{k_B T} \left(\frac{dV}{d(lnI)}\right) \tag{4}$$

Silisyum nanotel-temelli heteroeklemli nanodiyotların karanlık ortamdaki idealite faktörü 1,45 bulunmuştur. İdeal Shockley diyotu için *n* değerinin 1 olduğu bilinmektedir. Bu sebeple, bu çalışmada üretilen heteroeklemli diyotlar için hesaplanan idealite faktörünün 1 değerine yakın olması optoelektronik uygulamalar için umut vericidir.

Şekil 5(a)'da görüldüğü gibi, aydınlatma şartları altında heteroeklemli aygıt içinde tüketim bölgesinde oluşan elektron-boşluk çiftleri akıma katkıda bulunmuş ve *I-V* eğrisi negatif akım ekseninde aşağı doğru kaymıştır. Bu sonuç, üretilen p-n heteroeklemli Küprik oksit/Silisyum yapısının fotovoltaik davranış sergilediğini açıkça göstermektedir. Üretilen nanodiyotlu yapılar arasında en iyi fotovoltaik özelliklere sahip aygıt için standart solar simülatör test şartları (oda sıcaklığı, 100 mW/cm² ışık şiddeti ve AM 1.5 G aydınlatması) altında 350 mV açık-devre gerilimi, 4,9 mA/cm² kısa-devre akım yoğunluğu, %34 dolum faktörü değerleri ölçülmüştür. Bu fotovoltaik parametrelere sahip diyot yaklaşık %0,58 değerinde verimlilik değeri göstermiştir.



Figure 5. Typical I-V characteristics (a) and external quantum efficiency of (b) Cupric oxide/Silicon heterojunction nanodiodes under dark and AM 1.5 G illumination

Seri direnç ve şönt direnci gibi parazitik dirençler, fotovoltaik aygıtların dolum faktörünü ve verimliliğini önemli oranda azaltan ve çalışma performansını düşüren faktörlerdir. Bu çalışmada üretimi yapılan nanoyapılı fotovoltaik diyotlar için seri direnç ~35 Ω .cm² ve şönt direnci ise ~750 Ω .cm² olarak belirlenmiştir. Elde edilen değerler göz önüne alındığında, nanodiyotlu yapıların fotovoltaik verimliliği üzerinde yüksek miktardaki seri direnci ve düşük miktardaki şönt direncinin ortak etkisinin olduğu açıktır. Seri direnç, kısa devre-akım yoğunluğunun azalmasına ve şönt direnci ise açık-devre geriliminin düşmesine neden olmuştur. Buna bağlı olarak incelenen diyot yapılarının dolum faktörü ve güç dönüşüm verimliliği, yapılardaki parazitik dirençler tarafından sınırlandırılmıştır.

Üretilen fotovoltaik nanodiyotların dış kuantum verimi (EQE) ölçümleri, kalibre edilmiş bir ışık kaynağı yardımıyla 1 V ters gerilim altında 400-1100 nm dalgaboyu aralığında yapılmıştır. Heteroeklemli yapı, Şekil 5(b)'de görüldüğü gibi spektrumun tüm dalgaboyu bölgesinde ışıkla etkileşmiştir. Bu sonuç yapıdaki elektron-boşluk oluşumunun, yük taşıyıcılarının eklemde ayrışmasının ve yüklerin metalik kontaklara taşınmasının etkin biçimde gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, nanotel kümelerinin yansıma-engelleyici özelliği gelen ışığın daha fazla soğurulmasını sağlayarak EQE değerinde artışa yol açmıştır.

Bu çalışmada gözlenen fotovoltaik performans ve güç dönüştürme verimliliği, diğer Silisyum

nanotel-temelli fotovoltaik diyotlar için elde edilen değerler kadar yüksek olmayabilir. Fakat nanotellerin üretim işlemleri ile boyut ve geometri özellikleri optimize edilerek, nanoteller üzerine kaplanan Küprik oksit film tabakasının elektrik, optik özellikleri ve kristal kalitesi daha da iyileştirilerek ve aygıt yapısında oluşabilecek ön ve arka kontak problemleri ortadan kaldırılarak bu çalışmada gözlenen verimlilik daha da yüksek değerlere geliştirilebilir.

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, Silisyum nanoteller kolay ve ucuz akımsız dağlama yöntemi ile büyütüldü ve üçboyutlu heteroeklemli nanodiyotlar üretmek için Küprik oksit ince film tabakası sentezlenen Silisyum nanotellerin üzerine kimyasal depolama metodu ile başarılı bir şekilde kaplandı. Elde edilen yapılar oda sıcaklığında, karanlık ve aydınlık ortamda p-n diyot karakteristikleri gösterdi. İdealite faktörü ve doğrultma oranı gibi diyot özelliğini belirleyen parametreler 1,45 ve 10⁴ olarak belirlendi. Üretilen nanoyapılarda gözlenen kayda değer diyot karakteristikleri, heteroeklemlerin üç-boyutlu doğası ve ışık yansıma, tuzaklama ve soğurma özelliklerini iyileştiren gelişmiş yüzey alanı ile ilişkilendirildi. Nanotel temelli Küprik oksit/Silisyum p-n heteroeklemli diyotların fotovoltaik performansı yine bu çalışmada incelendi. Aydınlatma altında, üretilen fotovoltaik diyotlar için 350 mV açık-devre gerilimi, 4,9 mA/cm² kısa-devre akım yoğunluğu ve %34 dolum faktörü değerleri elde edildi. Belirlenen bu fotovoltaik parametreler ile yaklaşık %0,58 değerinde güneş enerjisi dönüştürme verimi ölçüldü.

KATKI BELİRTME (ACKOWLEDGEMENT)

Bu çalışma FEB 2014/26-BAGEP nolu proje kapsamında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Akgul, G., Aksoy Akgul, F., Mulazimoglu, E., Unalan, H. E., Turan, R., 2014, "Fabrication and Characterization of Copper Oxide-Silicon Nanowire Heterojunction Photodiodes", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 47, pp. 065106-1–065106-7.
- Akgul F. A., Akgul G., Yildirim N., Unalan H. E., Turan R., 2014, "Influence of Thermal Annealing on Microstructural, Morphological, Optical Properties and Surface Electronic Structure of Copper Oxide Thin Films", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 147, pp. 987-995.
- Akgul, G., Aksoy Akgul, F., Unalan, H.E., Turan, R., 2016, "Photovoltaic Performance of Gallium-doped ZnO Thin Film/Si Nanowires Heterojunction Diodes", *Philosophical Magazine*, Vol. 96, No. 11, pp. 1093-1109.
- Balamurugan, B., Mehta, B.R., 2001, "Optical and Structural Properties of Nanocrystalline Copper Oxide Thin Films Prepared by Activated Reactive Evaporation", *Thin Solid Films*, Vol. 396, pp. 90-96.
- Bauer, J., Fleischer, F., Breitenstein, O., Schubert, L., Werner, P., Gösele, U., Zacharias, M., 2007, "Electrical Properties of Nominally Undoped Silicon Nanowires Grown by Molecular Beam Epitaxy", Applied Physics Letters, Vol. 90, pp. 012105-1–012105-3.
- Colli, A., Fasoli, A., Beecher, P., Servati, P., Pisana, S., Fu, Y., Flewitt, A.J., Milne, W.I., Robertson, J., Ducati, C., De Franceschi, S., Hofmann, S., Ferrari, A.C., 2007, "Thermal and Chemical Vapor Deposition of Si Nanowires: Shape Control, Dispersion, and Electrical Properties", *Journal of Applied Physics*, Vol. 102, pp. 034302-1–034302-13.
- Figueiredo, V., Elangovan, E., Gonçalves, G., Barquinha, P., Pereira, L., Franco, N., Alves, E., Martins, R., Fortunato, E., 2008, "Effect of Post-annealing on the Properties of Copper Oxide Thin Films Obtained from the Oxidation of Evaporated Metallic Copper", *Applied Surface Science*, Vol. 254, pp. 3949-3954.
- Fu, Y.Q., Colli, A., Fasoli, A., Luo, J.K., Flewitt, A. J., Ferrari, A.C., Milne, W. I., 2009, "Deep Reactive Ion Etching As a Tool for Nanostructure Fabrication", *Journal of Vacuum Science & Technology B:*

Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, Vol. 27, pp. 1520-1526.

- Garnett, E.C., Yang, P., 2008, "Silicon Nanowire Radial p-n Junction Solar Cells", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, pp. 9224-9225.
- Hochbaum, A. I., Fan, R., He, R., Yang, P., 2005, "Controlled Growth of Si Nanowire Arrays for Device Integration", *Nano Letters*, Vol. 5, pp. 457-460.
- Jayatissa, A. H., Guo, K., Jayasuriya, A.C., 2009, "Fabrication of Cuprous and Cupric Oxide Thin Films by Heat Treatment", *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp. 9474-9479.
- Jia, G., Steglich, M., Sill, I., Falk, F., 2012, "Core-shell Heterojunction Solar Cells on Silicon Nanowire Arrays", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 96, pp. 226-230.
- Johan, M.R., Mohd-Suan, M.S., Hawari, N.L., Ching, H.A., 2011, "Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition", Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 6, pp. 6094-6099.
- Kaya, M, 2016, p-tipi Bakır Oksit İnce Film/n-tipi Silisyum Nanotel Heteroeklemli Diyotların Üretimi ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Ma, X. L., Zhu, Y. L., Zhang, Z., 2002, "Growth Orientation of One-dimensional Silicon Nanowires Prepared by Thermal Evaporation", *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 82, pp. 461-468.
- Maruyama, T., 1998, "Copper Pxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition From Copper Dipivaloylmethanate", *Solar Energy Materials And Solar Cells*, Vol. 56, pp. 85-92.
- Morales, A. M., 1998, "A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires", *Science*, Vol. 279, pp. 208-211.
- Mridha, S., Basak, D., 2006, "Investigation of a p-CuO/n-ZnO Thin Film Heterojunction for H₂ Gassensor Applications", *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 21, pp. 928-932.
- Papadimitropoulos, G., Vourdas, N., Vamvakas, V.E., Davazoglou, D., 2006, "Optical and Structural Properties of Copper Oxide Thin Films Grown by Oxidation of Metal Layers", *Thin Solid Films*, Vol. 515, pp. 2428-2432.
- Park, J.Y., Kwon, T. H., Koh, S. W., Kang, Y. C., 2011, "Annealing Temperature Dependence on the Physicochemical Properties of Copper Oxide Thin Films", *Bulletin of Korean Chemical Society*, Vol. 32, pp. 1331-0335.
- Ramya, V., Neyvasagam, K., Chandramohan, R., Valanarasu, S., Benial, A.M.F., 2015, "Studies on Chemical Bath Deposited CuO Thin Films for Solar Cells Application", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 26, pp. 8489-8496.
- Schroder, D. K., 2006, Semiconductor Material and Device Characterization, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, NY.
- Serin, N. Serin, T., Horzum, Ş., Çelik, Y., 2005, "Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition", *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 20, pp. 398-401.
- Sharma, S., Sunkara, M.K., 2004, "Direct Synthesis of Single-crystalline Silicon Nanowires Using Molten Gallium and Silane Plasma", *Nanotechnology*, Vol. 15, pp. 130-134.
- Sivakov, V., Andra, G., Gawlik, A., Berger, A., Plentz, J., Falk, F., Christiansen, S. H., 2009, "Silicon Nanowire-based Solar Cells on Glass: Synthesis, Optical Properties, and Cell Parameters", *Nano Letters*, Vol. 9, pp. 1549-1554.
- Srivastava, S.K., Kumar, D., Singh, P.K., Kar, M., Kumar, V., Husain M., 2010, "Fabrication of Silicon Nanowire Arrays Based Solar Cell with Improved Performance", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 94, pp. 1506-1511.
- Srivastava, S. K., Kumar, D., Schmitt, S. W., Sood, K. N., Christiansen, S. H., Singh, P. K., 2014, "Large Area Fabrication of Vertical Silicon Nanowire Arrays by Silver-assisted Single-step Chemical Etching and Their Formation Kinetics", *Nanotechnology*, Vol. 25, pp. 175601-1–175601-17.
- Tauc, T. J., 1972, Optical Properties of Solids, North-Holland, Amsterdam.

- Tian, B., Zheng, X., Kempa, T. J., Fang, Y., Yu, N., Yu, G., Huang, J., Lieber, C. M., 2007, "Coaxial Silicon Nanowires as Solar Cells and Nanoelectronic Power Sources", *Nature*, Vol. 449, pp. 885-889.
- Yacobi, B.G., 2002, *Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, London.