

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI ALKOLLER KULLANILARAK ÜRETİLEN GÖZENEKLİ
SİLİSYUM YAPININ GÖZENEKLİ SİLİSYUM TABANLI YAKIT
PİLLERİNİN VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Sadettin Berkay ŞARLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Programı

Danışman

Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL

Mart, 2022

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI ALKOLLER KULLANILARAK ÜRETİLEN GÖZENEKLİ
SİLİSYUM YAPININ GÖZENEKLİ SİLİSYUM TABANLI YAKIT
PİLLERİNİN VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Sadettin Berkay ŞARLI tarafından hazırlanan tez çalışması 03/03/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Çiğdem NUHOĞLU, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Gökhan ALGÜN, Üye
İstanbul Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “farklı alkoller kullanılarak üretilen gözenekli silisyum yapının gözenekli silisyum tabanlı yakıt pillerinin verimine etkisinin incelenmesi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Sadettin Berkay ŞARLI

İmza



Sevdiklerim

ve

tüm bilge insanlara...

TEŞEKKÜR

Bu tezi yazmamda, lisans ve tüm yüksek lisans sürecimde sonsuz yardımıyla destek olan; bilgisi, tekniği ve tinsel desteğiyle varoluş yolculuğuma katkılarıyla yol göstererek yetiştiren ömür boyu hocam Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL'e,

Karakteriyile ve fizik bilgisiyle yol gösterici bir rehber olarak sağladığı imkanlarla hizmet etme yolunu tanımlamış olan hocam Prof. Dr. Çiğdem NUHOĞLU'na,

Hem öğrenciliğim sürecinde yüksek bilgi ve tecrübesinden yararlandığım hem de tezimin deneysel çalışmaları sürecinde laboratuvarın kapılarını sonuna kadar beklentisiz açan YTU Fizik Bölümü başkanımız sayın hocam Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL'a teşekkür ederim.

Annem Ayşe Serpil ŞARLI, Babam Hakan ŞARLI, Ailem, Kardeşlerim; Kutay APAYDIN, Eray ANCER, İlim İrfan ÇİMDİKER,

Türk Kurtuluş Savaşını vermiş ve hala sürmekte olan Türk Aydınlanma Savaşını başlatmış Başkomutan Başöğretmen Ulu Önder Gazi Mareşal Mustafa Kemal ATATÜRK ve silah arkadaşları; Enver Paşa, Talat Paşa, Cemal Paşa, Balkan Savaşlarının gazi ve şehitleri, Çanakkale ve 1. Dünya Savaşı gazi ve şehitleri,

Türk Düşün-Dünyasına zenginlik katan tüm aydınlar,

Bu zamana kadar dünyaya katkıda bulunarak yok olmuş ve bulunmak üzere var olacak tüm bilge aydınlar,

sonlu hayatların sonsuz döngüsünde var olsun! Ayak izlerini takip edeceğime and içerim.

Sadettin Berkay ŞARLI

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
TABLO LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
ABSTRACT	xxiii
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	4
2 GENEL BİLGİLER	5
2.1 Yarıiletkenler	5
2.2 Tek Kristal Silisyum' un Özellikleri.....	8
2.3 Gözenekli Silisyum.....	11
2.4 Metal/GS/Si Yapıların Özellikleri	41
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	70
3.1 GS üretimi ve Karakteristiği	70
3.2 Metal/GS/Si ve Metal/Si Eklemlerin XRD ve XRF Yöntemleri ile İncelenmesi	72
3.3 GS ve cSi Filmlerin Optik Ölçümleri	74
3.4 SEM Analizi	77
3.5 Metal/nYI Kontaklar	78
4 SONUÇ VE ÖNERİLER	89
4.1 Tek Kristal Silisyum ve Gözenekli Silisyum Filmlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ve Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans (EDXRF) İle İncelenmesi	89
4.2 Gözenekli Silisyum Yapıların Optik Özelliklerinin İncelenmesi	103
4.3 Farklı Alkollerin (HF:Alkol:dH ₂ O) Farklı Oranları (1:1:1) ve (1:3:1) Kullanılarak Üretilen GS/Si ile Hazırlanan Au/GS/Si Schottky Eklemlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi ve Yakıt Pili Uygulamaları.....	110
4.4 Sabit Hacimde Farklı MetOH (HF:MetOH:dH ₂ O-x:y:z) Oranları Kullanılarak Üretilen GS/Si ile Hazırlanan Au/GS/Si Schottky Eklemlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi ve Yakıt Pili Uygulamaları	132

4.5 (HF:MetOH:dH ₂ O-1:3:1) Anodizasyon Çözelti Oranı Kullanılarak farklı Anodizasyon sürelerinde Üretilen GS/Si ile Hazırlanan Au/GS/Si Schottky Eklemlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi ve Yakıt Pili Uygulamaları	139
4.6 Sonuçlar ve Öneriler	145
KAYNAKÇA	147
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	155



SİMGE LİSTESİ

θ	Açı
V_{oc}	Açık devre gerilimi
ω	Açısal frekans (SI Birimi: $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$)
J	Akım yoğunluğu
I	Akım (SI Birimi: Amper (A)), Çıkan Işık Şiddeti fonksiyonu
A	Alan, Amper, Soğurma (Doğrudan geçişli) Katsayı Sabiti
$\xi(x)$	Alan şiddeti
$C_nH_{2n+1}OH$	Alkol grubu kapalı formülü
n	Alkol'ün Karbon (C) sayısı
α	Alkol'ün uzaysal izomeri parametresi ($\alpha = 1,2$), Soğurma Katsayısı
Au	Altın
Al	Alüminyum
NH_4F	Amonyum Florür
$\text{\AA}$	Angstrom
Z	Atom numarası
K,L,M,N	Atomik yörünge enerji seviyeleri
$P(\text{W}/\text{cm}^2)$	Aydınlatma
NO	Azot monoksit molekülü
NO_2	Azot dioksit molekülü
N_2	Azot gazı (molekül)
$V_{besleme}$	Besleme gerilimi
β	Birim enerji parametresi ($(k_B T)^{-1}$)
k_B	Boltzmann Sabiti
B	Bor
h^+	Boşluk, Delik
C	Coulomb
λ	Dalgaboyu
E_V	Değerlik (Valance) Enerji Seviyesi
dH_2O	Deiyonize (iyonize olmamış) Su molekülü
W_D	Deplasyon (Arınma, Tüketim) Bölgesi genişliği
C_D	Deplasyon (Arınma, Tüketim) bölgesi kapasitans

ϵ_0	Dielektrik Sabiti
R	Direnç, Yansıma Katsayısı (Reflektans, boyutsuz)
$\alpha_{doğ}$	Doğrudan (Direct) band geçişli YI Soğurma Katsayısı
α_{dol}	Dolaylı (İndirect) band geçişli YI Soğurma Katsayısı
N_D	Donör Katkılanma miktarı
d_{hkl}	Düzlemler arası uzaklık
q	Elektriksel yük
e^-	Elektron
χ	e^- Afinitesi
δ	Engel Aralığı
ϕ_{En0}	Engel yüksekliği
C_2H_5OH	Etanol kapalı formülü
E_F	Fermi Enerjisi, Fermi Enerji Seviyesi
F	Flor
E_δ	Fonon Enerjisi
γ_i	Foton ($i = 1,2$)
E_γ	Foton Enerjisi
Ga	Galyum
GaAs	Galyum Arsenik
$T(\alpha x)$	Geçirgenlik Katsayısı (Transmitans, boyutsuz)
V	Gerilim, Hacim
Ge	Germanyum
ΔG	Gibbs Serbest Enerji Değişimi (SI Birimi: Joule=4.18 Kalori)
I_0	Giren Işık Şiddeti fonksiyonu
$P(\%)$	Gözeneklilik
n_{GS}	GS filmin kırıcılık indisi
Ag	Gümüş
HF	Hidroflorik Asit
H	Hidrojen
H^+	Hidrojen iyonu
CH_x	Hidrokarbon grubu
HCl	Hidroklorik Asit
OH	Hidroksil
OH^{-1}	Hidroksil iyonu

E_c	İletkenlik (Conductance) Enerji Seviyesi
ΔE	İlgili Enerji farkı
$\hbar$	İndirgenmiş Planck Sabiti
In	İndiyum
InGa	İndiyum Galyum
d	Kalınlık
K_α	Karakteristik L' 'den K' 'ya geçen x-ışını
C	Karbon
CO ₂	Karbon dioksit molekülü
CO	Karbon monoksit molekülü
K	Kelvin, Taneciğin birimsiz biçim etkeni parametresi
J_{sc}	Kısa devre akımı
x	Konum, uzam değişkeni (SI birimi: metre)
a	Kristal örgü parametresi
k,l	Kristal'in miller indisleri
$\xi_m(x = 0)$	Maksimum Alan şiddeti
Ni	Nikel
H ₂ O	Normal Su molekülü
Ω	Ohm
O	Oksijen
O ₂	Oksijen gazı (molekül)
$\psi_{oluşum}$	Oluşum potansiyeli
ρ	Özdirenç
Pd	Paladyum
PdCl ₂	Paladyum Klorür
Pt	Platin
ϕ	Potansiyel
KCl	Potasyum Klorür
p^+	Proton
A^*	Richardson Sabiti
T	Sıcaklık (SI Birimi: K(Kelvin), °C(santigrad))
H ₄ O ₄ Si	Silisik Asit (Kapalı, Açık: $O = Si - (OH)_2$)
Si	Silisyum
SiO ₂	Silisyum dioksit molekülü

Si-H	Silisyum-Hidrojen Bağı, Sililidin (Silylidyne, Hydridosilicon)
Si-O	Silisyum-Oksijen bağı, Silisyumoksit
B	Soğurma (Dolaylı geğişli) Katsayı Sabiti
D	Taneciklerin ortalama apı, Difüzyon
h	Yükseklik, Planck Sabiti, x yönünde Miller indisi
S	Yüzey Alanı
ϵ_s	YI'nin Dielektrik Sabiti
E_g	YI'lerin Yasak band aralığı
t	Zaman (SI Birimi: s)



KISALTMA LİSTESİ

atm	Atmosfer basınç birimi
cSi	Tek Kristal Silisyum
C-V	Kapasitans-Gerilim
EDXRF	Enerji saçılımlı X-Işını Floresansı (Energy Dispersive Scattering)
EM	Elektromanyetik, Elektromanyetizma
EtOH	Etanol ($n = 2$, $\alpha = 1$)
FET	Alan Etkili Transistör
FFT	Hızlı Fourier dönüşümü (Fast Fourier Transform)
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi
FWHM	Maksimum yarısı tam genişlik
GS	Gözenekli Silisyum
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
I-V	Akım-Gerilim
J-V	Akım yoğunluğu-Gerilim
Lab	Laboratuvar
LED	Işık yayan diyot (Light Emitted Diode)
maks	Maksimum
MEM	Mikro-Electromekanik
MetOH	Metanol ($n = 1$, $\alpha = 1$)
min	Minimum
nSi	n-tipi Silisyum
nYI	n-tipi Yarıiletken (İngilizce karşılık: nSC)
PEM	Proton Değişim Zarı (Proton Exchange Membrane)
Poli-Si	Çoklu Kristal Si
ppm	Milyonda bir birim
pSi	p-tipi Silisyum
pYI	p-tipi Yarıiletken (İngilizce karşılık: pSC)
RH	Bağıl Nem (Relative Humidity)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SOI	Yalıtkan üzerinde Silisyum (Silicon-on-Insulator)
WDXRF	Dalgaboyu saçılımlı X-Işını Floresans (Wavelength Dispersive Scat.)

XRF	X-Işını Floresans (X-Ray Fluorescence)
XRD	X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)
YI	Yarıiletken
1-PrOH	1-Propanol ($n = 3, \alpha = 1$)
2-PrOH	2-Propanol ($n = 3, \alpha = 2$)



ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 2.1:** Yalıtkan ve yarıiletkenin temsili band yapısı; a) yalıtkanın temsili, b) ile c) yarıiletkenin temsili. (Caferov, 2000)5
- Şekil 2.2:** "8-N" kuralına göre kristalleşen kimyasal elementlerin kristal yapısı; (a) 4A grubu elementleri, (b) 5A grubu elementleri, (c) 6A grubu elementleri, (d) 7A grubu elementleri (Epifanov, 1979).....7
- Şekil 2.3:** Si' nin kristal yapısı (elmas kübik tipi, fcc yapı) (Sze, 2007)9
- Şekil 2.4:** Sol taraf, GS oluşumu devre taslağını ve GS/Si arayüzünün büyütülmüş bir ölçeğini; Sağ üst köşe, ardışık iki gözenek arasındaki Si duvarı ve bir boşluğun ($h +$) arayüzü geçerken ki iki olası yolu (düz-noktalı ok) gösterir. sağ alt köşede, üstündeki arayüzün bant diyagramını; duvara giren $h +$ (kırık okla gösterilen), gözenek ucu (düz ok) için iki ayrı enerji engelini gösterir. (V. Lehmann, 1993)13
- Şekil 2.5:** 1, 2 ve 6 saat boyunca 300K sıcaklığında sulu çözeltisinde HF derişimi %40 olan çözeltide anodizasyona tutulmuş p-tipi Si tabaka'nın 200 mW altında 515.5 nm dalgaboyunda uyarılarak elde edilmiş fotoluminesans grafiği (Canham, 1990)14
- Şekil 2.6:** Basit 1. tip anodizasyon hücresi.16
- Şekil 2.7:** Dağlanma oranına karşı OH derişiminin değişimi grafiği (S. M. Hu, 1967).....17
- Şekil 2.8:** Yük dağılımına göre, anodizasyon işlemi altında sulu çözeltisinde HF/n-tipi Si arayüzünün fiziksel yapısı (Theunissen, 1972).18
- Şekil 2.9:** 2. tip tek tanklı hücrelerin yapısının gösterimi (Halimaoui, 1995).19
- Şekil 2.10:** 3. tip çift tanklı hücrelerin yapı gösterimi (Halimaoui, 1995).20
- Şekil 2.11:** GS'nin tiplerine göre ve aydınlatma durumuna göre I-V karakteristikleri (R. L. Smith, 1992).21
- Şekil 2.12:** Keyfi seçimli ölçekleme (Si örneğine ve deney koşullarına bağlı) altında, HF çözeltide çözünme bölgelerine göre anodik akım altında I-V eğrilerinin genel bir durumu. A bölgesi gözenek oluşumu, B bölgesi geçişi ve C bölgesi ise Elektro-parlatma bölgesi olarak deneylerce tanımlanmıştır (R. L. Smith S. D., 1992).....23
- Şekil 2.13:** %1 derişimli HF çözeltide $p +$ örneği için gerilim tarama hızı 2 mV/s 'de J-V eğrileri (X. G. Zhang, 1989).24
- Şekil 2.14:** %1 HF derişimli çözeltide üretilen $p +$ örneğinin J-V karakteristiğine farklı gerilim tarama hızlarının etkisi (X. G. Zhang, 1989).....25
- Şekil 2.15:** Farklı yüzdelerde HF derişiminin a) $p +$ ve b) $p -$ için gerilim tarama hızı 2 mV/s 'de J-V eğrilerine etkileri (X. G. Zhang, 1989).....25
- Şekil 2.16:** Farklı yüzdelerde HF derişiminin n^+ tipi Si örneklerinde J-V eğrilerine gerilim tarama hızı 2 mV/s olmak üzere etkisi (X. G. Zhang, 1989). 26

Şekil 2.17: 1) 10 mV/s, 2) 20 mV/s olmak üzere n tipi Si örneğin %1'lik HF derişiminde J-V eğrileri (X. G. Zhang, 1989).	27
Şekil 2.18: GS oluşumuyla gerçekleşen yüzeyin durumu.	28
Şekil 2.19: GS oluşumu sırasında çözünme/aşınma olayının nasıl gerçekleştiğini zincir tepkime basamaklarıyla gösteren çizim görseli.....	29
Şekil 2.20: Farklı üretim şartlarında oluşturulmuş GS'nin çekilmiş SEM görselleri (X. Zhong, 2011).	38
Şekil 2.21: Metal/GS/Si yapının katmanlarının devre üzerinde gösterimi.	42
Şekil 2.22: İleri akım altında Metal/GS/Si yapıların farklı RH değerleri I-V eğrilerinin davranışı (Dimitrov, 1995).	43
Şekil 2.23: Metal/GS eklemine enerji-band diyagramı (R. J. Martín-Palma, 1999).	45
Şekil 2.24: GS kullanılarak üretilmiş mikro-DEFC yakıt pili aygıtı görseli (S. Aravamudan, 2005).....	46
Şekil 2.25: Nem algıcından geçen akımın bağıl nemle ilişkisi (M. Yamana, 1990).	49
Şekil 2.26: a)Metal/GS/pSi ve b) Metal/GS/pSi/GS yapılarının I-V ölçümlerinde kullanılmak üzere hazırlanmış çizim görseli (Dimitrov, 1995).....	50
Şekil 2.27: Metal/GS/pSi yapıları kullanılarak elde edilen C-V eğrisinin ve geri akım altında $1/C_2$ gerilim'e göre eğrisinin grafiği (Dimitrov, 1995). 51	
Şekil 2.28: Al/GS/Si yapılarından üretilen nem algıcının zamana bağıl normalize edilmiş kapasitans değişiminin değerini gösteren grafik (R. C. Anderson R. S., Investigation of porous silicon for vapor sensing, 1989).....	52
Şekil 2.29: GS'nin iletkenliğinin neme bağıl değişimini gösteren 300K oda sıcaklığında nem artırılıp azaltılmasıyla iletkenlik taraması grafiği (J. J. Mareš, 1995).....	54
Şekil 2.30: Ag/GS/nSi yapılarının havada nem oranlarına göre ters akım uygulanmasıyla elde edilen I-V eğrilerinin grafiği (T. D. Dzhaferov, 2001).....	55
Şekil 2.31: Ag/GS/nSi yapılarının V_{OC} – RH grafiği (T. D. Dzhaferov, 2001). ...	55
Şekil 2.32: %62 gözenekliliğe sahip Metal/GS/nSi yapılarının a)iletkenlik-frekans ve b)kapasitans-frekans eğrilerinin oksitlenmiş ve oksitlenmemiş durumları için değişimi grafikleri (Yarkin, 2003).....	56
Şekil 2.33: Eşdeğer Metal/GS/nSi devresi (Yarkin, 2003).	57
Şekil 2.34: Farklı iki kalınlıktaki GS tabakanın havada ölçülen I-V eğrilerinin grafiği (A. Foucaran, 1997).	58
Şekil 2.35: Nitrojen ortamında sabit +2V altında nem oranı artırılıp azaltılarak akım taraması yapılmış iletkenliğin histeri eğrilerinin grafiği (A. Foucaran, 1997).	59

Şekil 2.36: %70 gözenekliliğe sahip GS malzemeden üretilmiş yapılar için a) eşdeğer direnç ve b) eşdeğer kapasitans değerlerinin nem yüzdesine göre değişimlerini veren eğrilerin grafikleri (J. Das, 2001).	60
Şekil 2.37: Örneğin üstten görünümü ile eşdeğer devre şemasının görseli (G. Di Francia, 2005).	60
Şekil 2.38: Nem değişimine göre dinamik tepki gösteren aygıtın akım değişimlerinin zamana göre eğrisinin grafiği (G. Di Francia, 2005).	61
Şekil 2.39: Gaz türlerine göre I-V eğrilerinin grafiği (A. Foucaran, 1997).	62
Şekil 2.40: Kullanılan gaz algıcının katmanlarının çiziminin görseli (A. Foucaran, 1997).	63
Şekil 2.41: a)Pd/GS/nSi, b)Pd/GS/pSi, c)Pd/pSi, d)Pd/oksitlenmiş GS/pSi, e)Pd/SiO ₂ /pSi yapılarının %20 O ₂ + %80 N ₂ ortamında 600 ppm H ₂ derişiminde zamana göre 2 tamamlanmış döngüde CPD değişimleri (V. Polishchuk, 1998).	64
Şekil 2.42: Au katalizörlü GS sensör katmanları çiziminin görseli (C. Baratto E. C., 2000).	65
Şekil 2.43: Kullanılan örneklerin kontak yapısı ve sensör katmanlarının çizimi görseli (F. Rahimi, 2006).	66
Şekil 2.44: Ag/GS/pSi yapısı katmanlarını gösteren üretilmiş sensör çizimi görseli (Be. Mahmoudi, 2007).	68
Şekil 2.45: Farklı tavlama sıcaklıklarında ve tavlamadan üretilen örneklerin I-V eğrilerinin davranışının grafiği (Be. Mahmoudi, 2007).	68
Şekil 2.46: a) farklı tavlama sıcaklıklarında O ₂ gazına duyarlılık gösteren sensörün dinamik tepkisi ve b) tepki ile iyileşme sürelerinin sıcaklığa bağımlılığını gösteren grafikler (Be. Mahmoudi, 2007).	69
Şekil 3.1: XRF kavramsal çalışma düzeneği.	73
Şekil 3.2: XRF aygıtının çalışma ilkesi çizimi.	74
Şekil 3.3: Metal/Kusurlu iletken eklemi kavramsal çalışma çizimi (Mott, 1938).	78
Şekil 3.4: Metal/nYI eklem band diyagramları a)ayrı durumda, b)eklemlenme (engel) durumunda, c)eklem mesafesi kısaldığında ve d)tam eklem oluştuğunda (Sze, 2007).	79
Şekil 3.5: a)termal denge, b)ileri ve c)geri akım uygulanması altında besleme gerilimi altında ki enerji-band diagram (Sze, 2007).	83
Şekil 3.6: Ohmik kontakların temsili olarak I-V eğrileri a)doğrultması küçük değerlerde ohmik kontak, b)gerilime bağlı direnç sahibi ohmik kontak (Caferov, 2000).	85
Şekil 3.7: Au/GS/nSi/In katmanlarının kontakların gösterimi.	86
Şekil 3.8: Farklı alkollerin çözeltisinde yakıt pili uygulamasının yapıldığı kabın biçimi.	88

Şekil 4.1: Tek kristal silisyum SEM görüntüsü ve EDS analizi.	90
Şekil 4.2: Farklı alkoller kullanılarak 1:1:1- HF:Alkol:dH ₂ O, 30mA/cm ² akım yoğunluğu, 20 dk anodizasyon süresinde tek kristal silisyum üzerinde büyütülen GS yapıların SEM görüntüleri.	92
Şekil 4.3: Farklı alkoller kullanılarak 1:1:1- HF:Alkol:dH ₂ O, 30mA/cm ² akım yoğunluğu, 20 dk süreyle tek kristal silisyum üzerinde büyütülen gözenekli silisyum (GS) yapıların EDXRFS kimyasal kompozisyonları analizleri.....	93
Şekil 4.4: Farklı alkoller kullanılarak 1:3:1- HF:Alkol:dH ₂ O, 30mA/cm ² akım yoğunluğu, 20 dk anodizasyon süresinde tek kristal silisyum üzerinde büyütülen GS yapıların SEM görüntüleri.	95
Şekil 4.5: Farklı hacimli anodizasyon çözeltisinde (HF:MetOH:dH ₂ O)-(1:y:1) farklı MetOH oranı ile (20 dk) anodizasyon süresinde tek kristal silisyum üzerinde büyütülen gözenekli silisyum (GS) yapıların SEM görüntüleri.....	98
Şekil 4.6: Farklı hacimli anodizasyon çözeltisinde (HF:MetOH:dH ₂ O)-(1:y:1) farklı MetOH oranı ile (20 dk) anodizasyon süresinde tek kristal silisyum üzerinde büyütülen gözenekli silisyum (GS) yapıların SEM görüntüleri.....	100
Şekil 4.7: (HF:MetOH:dH ₂ O)-(1:3:1) sabit MetOH oranı anodizasyon çözeltisinde farklı anodizasyon sürelerinde tek kristal silisyum üzerinde büyütülen gözenekli silisyum (GS) yapıların SEM görüntüleri.....	102
Şekil 4.8: Farklı dört alkol kullanılarak (HF:Alkol:dH ₂ O)-(1:3:1) oranı ve 30mA/cm ² akım yoğunluğu 20 dk süreyle n-type (111) ($\rho = 1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) tek kristal silisyum üzerinde büyütülen gözenekli silisyum (GS) filmlerin soğurma spektrumları (a) tek kristal silisyum,.....	104
Şekil 4.9: (b) HF:MetOH:dH ₂ O-(1:3:1), (c) HF:EtOH:dH ₂ O-(1:3:1),.....	105
Şekil 4.10: (d) HF:1PrOH:dH ₂ O-(1:3:1), (e) HF:2-PrOH:dH ₂ O-(1:3:1).	106
Şekil 4.11: Farklı dört alkol kullanılarak HF:Alkol:dH ₂ O-(1:3:1) oranı ve 30mA/cm ² akım yoğunluğu 20 dk süreyle n-tipi (111) ($\rho = 1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) tek kristal silisyum üzerinde büyütülen gözenekli silisyum (GS) yapıların 600-4000 cm ⁻¹ aralığında FTIR spektrumları.	107
Şekil 4.12: Farklı dört alkol kullanılarak HF:Alkol:dH ₂ O-(1:3:1) oranı ve 30mA/cm ² akım yoğunluğu 20 dk süreyle n-type (111) ($\rho = 1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) tek kristal silisyum üzerinde büyütülen gözenekli silisyum (GS) yapıların 600-1200 cm ⁻¹ aralığında FTIR spektrumları.	108
Şekil 4.13: Farklı dört alkol kullanılarak HF:Alkol:dH ₂ O-(1:3:1) oranı ve 30mA/cm ² akım yoğunluğu 20 dk süreyle n-type (111) ($\rho = 1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) tek kristal silisyum üzerinde büyütülen gözenekli silisyum (GS) yapıların 2000-2200 cm ⁻¹ aralığında FTIR spektrumları.	109
Şekil 4.14: Metanol kullanılarak farklı iki elektrolit oranı ((1:1:1) ve (3:1:1)) ile hazırlanan GS yapıların üstten yüzey SEM görüntüleri.	110

- Şekil 4.15:** Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:1:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında karanlık akım gerilim karakteristikleri, (a)MetOH, (b)EtOH (c)1-PrOH ve (d)2-PrOH.....111
- Şekil 4.16:** Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:1:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında dH₂O yakıtı içinde akım gerilim karakteristikleri, (a)MetOH, (b)EtOH, (c)1-PrOH ve (d)2-PrOH114
- Şekil 4.17:** Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:1:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin dH₂O içinde alınan açık devre gerilimi-kısa devre akım grafiği.....115
- Şekil 4.18:** Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında karanlık akım gerilim karakteristikleri, (a)MetOH, (b)EtOH, (c)1-PrOH ve (d)2-PrOH.....117
- Şekil 4.19:** Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında dH₂O yakıtı içinde akım gerilim karakteristikleri, (a)MetOH, (b)EtOH, (c)1-PrOH ve (d)2-PrOH.....120
- Şekil 4.20:** Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O -1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin dH₂O içinde alınan açık devre gerilimi-kısa devre akım grafiği.....121
- Şekil 4.21:** (HF:MetOH:dH₂O-1:1:1, ve 1:3:1) ile üretilen GS ile yapılan Au/GS/Si eklemlerin dH₂O içinde (a)açık devre gerilimi-kısa devre akım grafikleri karşılaştırması ve (b)Güç dönüşüm grafikleri karşılaştırması.122
- Şekil 4.22:** Au/GS/Si pillerin sırasıyla dH₂O ve hava ortamlarında zamana bağlı açık devre gerilimi- kısa devre akımları değişim grafikleri.124
- Şekil 4.23:** Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında dH₂O:MetOH (1:6) yakıtı içinde akım gerilim karakteristikleri, (a)MetOH, (b)EtOH (c)1-PrOH ve (d)2-PrOH.125
- Şekil 4.24:** Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin dH₂O:MetOH-(1:6) yakıtı içinde alınan açık devre gerilimi-kısa devre akım grafiği.....127
- Şekil 4.25:** Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin MetOH yakıtı içinde alınan açık devre gerilimi-kısa devre akım grafiği.....128
- Şekil 4.26:** Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin farklı yakıtlar içinde alınan açık devre gerilimi-kısa devre akım karşılaştırma grafiği.130
- Şekil 4.27:** (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile yapılan Au/GS/Si eklemlerin farklı oranlı dH₂O:MetOH içinde ölçülen güç dönüşüm veriminin yakıt MetOH konsantrasyonuna bağlı değişimi.131

- Şekil 4.28:** (HF:Metanol:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile yapılan Au/GS/Si eklemlerin farklı oranlı dH₂O:MetOH içinde ölçülen açık devre geriliminin yakıt MetOH konsantrasyonuna bağlı değişimi.132
- Şekil 4.29:** Sabit hacimde (HF:MetOH:dH₂O-1:0:4) oranlı anodizasyon çözeltisi kullanılarak üretilen GS kullanılarak yapılan Au/GS/Si/In eklemlerin karanlık ve dH₂O yakıtı içinde akım gerilim karakteristikleri133
- Şekil 4.30:** Sabit hacimde (HF:MetOH:dH₂O-1:1:3) oranlı anodizasyon çözeltisi kullanılarak üretilen GS kullanılarak yapılan Au/GS/Si/In eklemlerin karanlık ve dH₂O yakıtı içinde akım gerilim karakteristikleri134
- Şekil 4.31:** Sabit hacimde (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) oranlı anodizasyon çözeltisi kullanılarak üretilen GS kullanılarak yapılan Au/GS/Si/In eklemlerin karanlık ve dH₂O yakıtı içinde akım gerilim karakteristikleri134
- Şekil 4.32:** Sabit hacimde (HF:MetOH:dH₂O-1:4:0) oranlı anodizasyon çözeltisi kullanılarak üretilen GS kullanılarak yapılan Au/GS/Si/In eklemlerin karanlık ve dH₂O yakıtı içinde akım gerilim karakteristikleri.135
- Şekil 4.33:** Farklı alkoller kullanılarak (HF:MetOH:dH₂O -x:y:z) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin dH₂O yakıtı içinde alınan açık devre gerilimi-kısa devre akım grafiği.....137
- Şekil 4.34:** Farklı anodizasyon süreleri ile (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile oluşturulan Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında karanlık akım gerilim karakteristikleri, (a)10 dk, (b)20 dk (c)40 dk ve (d)60 dk..140
- Şekil 4.35:** Farklı anodizasyon süreleri ile (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile oluşturulan Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında karanlık ve dH₂O yakıtı içinde karşılaştırmalı akım gerilim karakteristikleri, (a)10 dk, (b)20 dk (c)40 dk ve (d)60 dk.....142
- Şekil 4.36:** Farklı anodizasyon süreleri ile (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile oluşturulan Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında dH₂O yakıtı içinde alınan açık devre gerilimi-kısa devre akım grafiği.143
- Şekil 4.37:** Farklı anodizasyon süreleri ile (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile oluşturulan Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında dH₂O yakıtı içinde alınan açık devre gerilimi-kısa devre akım grafiği.144

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: Si, Ge ve GaAs yarıiletkenleri'nin çeşitli özellikleri (Caferov, 2000)....7	7
Tablo 2.2: Tane çapına göre gözenek sınıflandırması (IUPAC) (B. Zdravkov, 2007)31	31
Tablo 3.1: $n = 3$ 'e kadar farklı alkollerin fiziksel ve yanma tepkimesi özellikleri.70	70
Tablo 4.1: Farklı hacimli çözelti içeriği hacimsel oranları.97	97
Tablo 4.2: Sabit hacimli çözelti içeriği hacimsel oranları.99	99
Tablo 4.3: Tek kristal silisyum ve gözenekli silisyum (GS) yasak band genişlikleri.106	106
Tablo 4.4: Silisyum kimyasal bağ FTIR pikleri.108	108
Tablo 4.5: Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH ₂ O-1:1:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında elektriksel parametreleri.112	112
Tablo 4.6: GS üretiminde (HF:Alkol:dH ₂ O-1:1:1) farklı alkoller kullanımının Au/GS/Si tabanlı yakıt pillerinin dH ₂ O yakıtı içinde alınan pil parametreleri.116	116
Tablo 4.7: Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH ₂ O-1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında elektriksel parametreleri.118	118
Tablo 4.8: GS üretiminde (HF:Alkol:dH ₂ O -1:3:1) farklı alkoller kullanımının Au/GS/Si tabanlı yakıt pillerinin dH ₂ O yakıtı içinde alınan pil parametreleri.121	121
Tablo 4.9: GS üretiminde (HF:Alkol:dH ₂ O-1:3:1) farklı alkoller kullanımının Au/GS/Si tabanlı yakıt pillerinin dH ₂ O:MetOH-1:6 yakıtı içinde alınan pil parametreleri.127	127
Tablo 4.10: GS üretiminde (HF:Alkol:dH ₂ O-1:3:1) farklı alkoller kullanımının Au/GS/Si tabanlı yakıt pillerinin MetOH yakıtı içinde alınan pil parametreleri.....129	129
Tablo 4.11: GS üretiminde (HF:Alkol:dH ₂ O-1:3:1) farklı alkoller kullanımının Au/GS/Si tabanlı yakıt pillerinin farklı yakıtı içinde alınan pil parametreleri.130	130
Tablo 4.12: Sabit anodizasyon çözelti hacminde (HF:MetOH:dH ₂ O-1:4:0) ile, üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında elektriksel parametreleri.135	135
Tablo 4.13: GS üretiminde (HF:MetOH:dH ₂ O-x:y:z) farklı alkoller kullanımının Au/GS/Si tabanlı yakıt pillerinin dH ₂ O yakıtı içinde alınan pil parametreleri.138	138

Tablo 4.14: GS üretiminde (HF:Alkol:dH ₂ O-x:y:z) farklı alkoller kullanımının Au/GS/Si tabanlı yakıt pillerinin dH ₂ O:MetOH-1:6 yakıtı içinde alınan pil parametreleri	138
Tablo 4.15: Farklı anodizasyon süreleri (HF:MetOH:dH ₂ O-1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında elektriksel parametreleri.	141
Tablo 4.16: Farklı anodizasyon süreleri ile (HF:MetOH:dH ₂ O-1:3:1) ile üretilen GS ile oluşturulan Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında dH ₂ O yakıt içinde alınan pil parametreleri.	144
Tablo 4.17: Farklı anodizasyon süreleri ile (HF:MetOH:dH ₂ O-1:3:1) ile üretilen GS ile oluşturulan Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında dH ₂ O:MetOH-(1:6) yakıt içinde alınan pil parametreleri.	145



FARKLI ALKOLLER KULLANILARAK ÜRETİLEN GÖZENEKLİ SİLİSYUM YAPININ GÖZENEKLİ SİLİSYUM TABANLI YAKIT PİLLERİNİN VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Sadettin Berkay ŞARLI

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL

Gözenekli Silisyum (GS); Anodizasyon hücrelerinde elektro-dağlama ile kristal Silisyum (cSi) yüzeyinde oluşturulan gözeneklerin derinliği ile beraber yüzey alanı üretildiği cSi malzemeye ve diğer eşdeğerlerine göre oldukça geniş, gözenek çevreleri nm/ μ m mertebesinde örümcek ağı gibi çerçeveleyen silisyum (Si) atomlarıyla dolu, fotoluminesans veren bir malzeme olarak bilinmektedir. Temel parametrelerden biri olarak yapının gözeneklilik ölçüsü, pil ve sensör uygulamalarında anahtar görevlerinden birini üstlenmekte ve bu tezin yazılma sebeplerinden birini de oluşturmaktadır. Gözeneklerin, yakıt oksidasyon tepkimesi vermesi için katalizöre taşıyan kolon görevi görmesi ve yüzey alanını arttırması yardımıyla yakıt pili uygulamasını olanaklı kılmaktadır.

Farklı alkollerle hazırlanmış elektrolit çözeltilerde yüzeyin kompozisyonu ve morfolojisi, oluşan başka bağlar sebebiyle değişime uğrayarak, ilgili alkole karşılık olarak farklı yüzey bağ kompozisyonu vermektedir. Metal/GS/cSi Schottky kontak

verdiği bilinmektedir. Elektriksel karakteristiğinin doğrultucu olması nedeniyle de pil ve sensör olarak çalışmasına temel oluşturmaktadır. Metal/GS/nSi eklemlerinden oluşan pil ve sensörlerin veya ayrıca aküatörlerin nem duyarlılığının olmasının bulunmasıyla birlikte, yakıt pili için hidrojen üretimi düzeneğini kullanan bu pillerin/sensörlerin hidrokarbon (dolayısıyla hidrojen) grupları ve hidroksil grubu içeriğinden dolayı farklı karbon sayısına sahip alkollerin de bu etkiyi verdiğini düşünmekteyiz.

Bu tez de gözenekli silisyum altlık yüzeyinde anodizasyon işlemi ile farklı alkoller, farklı oranlar kullanılmasıyla büyütülmüş ve en yüksek pil verimi veren üretim şartlarında anodizasyon süresinin etkisi incelenmiştir. Bu gözenekli silisyum yapılarla üretilen Au/GS/Si Schottky diyotların yakıt pili olarak farklı yakıtlarla (dH_2O , MetOH ve $\text{dH}_2\text{O}:\text{MetOH}$) verimlerinin incelenmesi ve karşılaştırılması yapılmıştır.

Çalışmada, ($\text{HF}:\text{MetOH}:\text{dH}_2\text{O}$)-(1:3:1) anodizasyon çözeltisi 60 dk anodizasyon süresi kullanılarak üretilen GS/Si yapı üzerine 150 nm Au metal kontak kaplanarak oluşturulan Au/GS/Si diyotlarda en yüksek yakıt pili açık devre gerilimi $\text{dH}_2\text{O}:\text{MetOH}$ (1:6) ve MetOH yakıtları için 1 V en yüksek kısa devre akımı 30 μA ($V_{\text{oc}}=850$ mV) olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Gözenekli silisyum, alkol, yakıt pili.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF POROUS SILICON STRUCTURE MANUFACTURED USING DIFFERENT ALCOHOLS ON THE EFFICIENCY OF POROUS SILICON BASED FUEL CELL

Sadettin Berkay ŞARLI

Department of Physics

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL

Porous Silicon (PS); it is known as a photoluminescent material, the surface area of which is quite large compared to the crystalline Silicon (cSi) material from which it is produced and other equivalent materials, the pore circles are filled with Silicon (Si) atoms, framing it like a spider web about nm/ μ m, with the depth of the pores formed on the surface of cSi by electro-etching in the anodization cell. The porosity measurement of the structure, as one of the basic parameters, undertakes one of the key tasks in battery and detector applications and is one of the reasons for writing this thesis. The pores act as a column carrying the fuel to the catalyst for oxidation reaction, and the porous layer surface area can react more than the normal cSi layer, making fuel cell application possible.

In electrolyte solutions prepared with different alcohols, the composition and morphology of the surface changes due to other bonds formed, giving different surface bond composition in response to the relevant alcohol types. It is known that PS structures give Schottky contact with cSi. Thanks to its electrical

characteristic working as a rectification, it works as a battery and a detector/sensor. We believe that with the discovery that the batteries and sensors consisting of metal/PS/nSi junctions or also the actuators have humidity sensitivity, these batteries/detectors/sensors using the hydrogen production mechanism for the fuel cell also give this effect due to the hydrocarbon (hence containing hydrogen) groups and alcohols with different carbon numbers due to the hydroxyl group content. The source of the Detector/Sensor and Battery studies stems from the fact that it can do exactly this.

In this thesis, porous silicon was enlarged by using different alcohols and different ratios with anodization process on the silicon substrate surface and the effect of anodization time was investigated in production conditions that yielded the highest battery efficiency. In this study, the efficiency of Au/GS/Si Schottky diodes produced with these porous silicon structures as fuel cells with different fuels (dH₂O, MetOH and dH₂O:MetOH) was investigated and compared.

In the study, the highest fuel cell open circuit voltage in Au/GS/Si diodes formed by coating 150 nm Au metal contact on the GS/Si structure produced using (HF:MetOH:dH₂O)-(1:3:1) anodization solution, 60 min anodization time. For dH₂O:MetOH (1:6) and MetOH fuels, 1 V peak short-circuit current was determined as 30 μ A (V_{oc} =850 mV).

Keywords: Porous silicon, alcohol, fuel cell.

1.1 Literatür Özeti

Uhlir (Uhlir, 1956) ve Turner (Turner, 1958) birbirlerinden bağımsız bir şekilde tek kristal (Czochralski, 1918) Silisyum (cSi) ve Germanyum (Ge) yarıiletkenleri (YI) üzerine çalışmalar gerçekleştirmiştir. Bu çalışmalar sonucu anodizasyon hücrelerinde HF:dH₂O tabanlı çözeltilerde akım geçirerek cSi üzerinde bazı olağandışı oluşumlar (anomaliler) fark etmişlerdir. Yüzeyde oluşan gözenekli yapıların gözlemlenmesi üzerine Gözenekli Silisyum (GS) yapının keşfi gerçekleşmiştir. Turner GS'yi isimlendirmiştir.

Farklı HF derişimleri içeren çözeltiler içerisinde anodizasyona tutulmuş cSi örneklerden üretilen GS için değişen parametrelere etkisi görülmüştür (S. M. Hu, 1967). Bu çalışmayla anodizasyon koşullarının ve çözelti içeriğinin GS'nin niteliklerini ve niceliklerini değiştirebileceği görülmüştür. Farklı yüzey aktif maddeler çözelti içerisine eklenerek de bu özellikler tekrar denetlenebileceği de belirlenmiştir.

Daha ilerisi olarak Nippon Telgraf ve Telefon Kamu Şirketi'nin Tokyoda bulunan Musashino Elektriksel İletişim Labında yapılan bir çalışmada (Unagami, 1980) yine farklı HF derişimlerine sahip çözelti içerisinde anotlama yapıldığı sırada HF derişimi sabit tutulmak kaydı ile anodik tepkime gözeneklerin derinleri boyunca ilerlerken GS tabakanın oluşması, gözeneklerde HF asitin p tipi cSi ile (2 ve 4 değerlikli çözünme tepkimesi vererek aşınması gerçekleşmekte olduğu belirlenmiştir. Bunun üzerine anlaşılmıştır ki, Silisik Asit (Kapalı: H₄O₄Si, Açık: $O = Si - (OH)_2$) GS tabaka boyunca kaplanmış durumdadır. Farklı HF oranlarına karşılık gelen eğrilere anodik akım yoğunluğu (J) ve anodik gerilim ($+V$), anodik gerilim ($+V$) ve anodik tepkime süresi ($t_{tepkime}(s)$); sabit HF derişimi (%50) altında farklı akım yoğunluklarına göre ve sabit akım yoğunluğunda ($J = 10 \text{ mA/cm}^2$) farklı HF derişimlerine göre grafikleri çizilerek HF derişimlerine göre GS oluşumunun düzeneğinin bir yaklaşım önerisi yapılmıştır.

300K oda sıcaklığında yapılan lümünesans ölçümlerinde, GS malzemenin görünür bölgede ışık yayarak fotolüminesans yaptığı gözlenmiştir. Bu durum neticesinde GS'nin yasak band genişliğinin, cSi'ye göre daha geniş olduğunu belirlemiştir (Canham, 1990).

Anodizasyon hücrelerinde elektrotlardaki aşınma/çözünme zincir tepkimelerini Turner'la (Turner, 1958) başlayarak düzeneğinin nasıl çalıştığı, ürün ve giren moleküllerin neler olduğunu belirleyen çalışmalar yapılmıştır (Theunissen, 1972) (V.Labunov, 1979). Akademik çevrelerce kabul edilen genel bir düzeneğin önerisi ise Lehmann ve Gösele tarafından yapılmıştır (V. Lehmann U. G., 1991). Bununla beraber anodizasyon hücrelerinde elektrotlarda gerçekleşen tepkime ve yüzeydeki aşınma geometrisi daha iyi anlaşılmıştır.

GS tabakanın Si atomunun H ve O atomlarıyla bağ kurarak oluşturduğu moleküllerle yüzeyin kaplı olduğu çeşitli çalışmalarla beraber belirlenmiştir (C. Tsai, 1991). Daha öncesinde yapılan optik geçirgenlik çalışmalarında, Si-H bağlarının farklı hidrojenle doymuş çeşitleri GS üzerinden yüzeyinin optik ölçümlerinin ve yapıların yerleşimi incelenmiştir (Y. Kato, 1988). Yüzeydeki Si-H ve Si-O bağları, GS malzemenin doğrudan elektriksel ve optik niteliklerini ve niceliklerini de belirleyen morfolojik bir durum olduğu, hidrojen bağlarında olduğu gibi, Si'ye bağlanan oksijenler çeşitli Silan bağ türevlerinde ($Si - O$, $Si - O_2$) bulunarak oksijenle doyar ve yalıtkan bir SiO_2 yüzey oluşturduğu belirlenmiştir.

Anderson ve arkadaşları Kapasitans-gerilim (C-V) ölçümleri alarak, GS'nin neme ve gaza duyarlılığının olduğunu (R. C. Anderson, Investigation of porous silicon for vapor sensing, 1989), (R. C. Anderson R. S., 1990) rapor etmişlerdir.

Yamana v.d. dışarıdan uygulanan gerilim altında Metal/GS yapıda, Metal yerine Au kullanılarak üretilen Au/GS eklemlerinin bağıl neme göre akım-gerilim (I-V) karakteristiklerinin değiştiğini, dolayısıyla neme duyarlılık gösterdiğinin keşfetmişlerdir. (M. Yamana, 1990).

n-tipi Si kullanarak Metal/GS/nSi yapıların I-V karakteristiklerini inceleyen bir çalışmada Metal/GS kontağın omik olduğu belirlenmiştir. Metal/GS/nSi Schottky engelini yüksekliği de 0.74 eV olarak belirlenen çalışmada yapının elektriksel

özellikleri incelenmiştir (A. J. Simons, 1995). Simons ve ekibinin çalışmasına benzer şekilde p-tipi Si malzeme kullanarak Metal/GS kontağın Metal/GS/pSi yapının da Schottky eklem verdiğini belirlenmiştir (Dimitrov, 1995). Bu çalışmada incelenen I-V karakteristiklerinde ters akım altında neme net tepki gösterdiği gözlemlenmiştir. HF:EtOH:dH₂O çözeltisinde sabit akım yoğunluğunda üretilen örnekler için; EtOH, cSi yüzeyini su-sevmeyen durumdan su-seven duruma getiren bir yüzey aktif madde olduğu da bildirilmiştir.

Nem sensöründe çeşitli çalışmalar gerçekleştirilen 1990'lı ve 2000'li yıllar boyunca üretilen hangi tip Si kullanılırsa kullanılsın Metal/GS/cSi yapıların elektriksel tepkilerinin incelenmesiyle beraber bu yapının gazlara karşı duyarlılığı da çalışılmaya başlanmıştır. Oksijene karşı tepkileri çalışılan bir çalışmada ise yapının oksijene karşı 10dk civarında difüzyon süresi ile net tepkiler verdiği gözlemlenmiştir (T. Taliercio, 1995). Bu sebeple tepki veren yapının sensör üzerindeki Teflon membran olarak kullanılan malzemenin GS tabaka ile değiştirilerek Oksijen sensör olarak değerlendirilebileceği de saptanmıştır.

GS malzemeye Pd kaplanarak elde edilen Pd/GS eklemlerinde dış gerilim altında hidrojeni algıladıkları gözlemlenmiş, hidrojen algılayan sensör düzenekleri olarak kullanmak mümkün olduğu gösterilmiştir (V. Polishchuk, 1998). Daha duyarlı hidrojen sensör tasarımında ise; Pd nanoparçacıkları GS ile eklemlendirilince alınan sonuçlarda zamanla hidrojene tutulan hazırlanmış sensörlerin zamanla dirençlerinin önemli ölçüde azalarak iletkenliklerinin arttığı gözlenmiştir (K. Luongo, 2005). Düşük hidrojen derişimlerinde 2 saniye kadar tepki süresi gözlemlenmiştir.

Bu çalışmaların ötesinde, GS biyolojik sensör olaraktan kullanılabilecek oldukları uygulamalarda yapılmıştır; ilk çalışmalardan birinde C-V ölçümleri alınarak penisilin algılanması gerçekleştirilmiştir (M. Thust, 1996).

Kristal yönelimi (100) Bor ile katkılanmış pSi malzemeyi kullandıkları bir çalışmada farklı karbon derecesine sahip alkollerin çözelti içerisinde çözücü olarak varlığında ürettikleri GS'nin oluşumuna etki ettiği gözlemlenmiştir. Alkolün çeşidine göre oluşan gözenekli tabakanın veya çözülen kısmının özellikleri farklılık göstermekte olduğu belirlenmiştir (T. Urata, 2012).

1.2 Tezin Amacı

Farklı karbon derecelerine sahip Metanol, Etanol ve 1-2 Propanol ($n = 1,2,3$) alkollerin içerildildiği farklı derişimli çözeltilerle oluşturulan anodizasyon hücrelerinde seçilen sabit akım yoğunlukları ile elektro-dağlama yapılarak ortaya çıkarılmış GS tabakalı malzemelerle, Metal/GS/nSi yapıları oluşturarak ilgili yapıların çeşitli yakıtlardaki elektriksel özelliklerinin ve verimlerinin araştırılmasını sağlamak ana amacımızdır. Bunun yanında, bu yapıların pil ve sensör uygulamalarındaki çıktıları elde etmek; bu sayede oluşturulan yapıların davranışını anlamakta bu çalışmanın amaçları arasındadır.

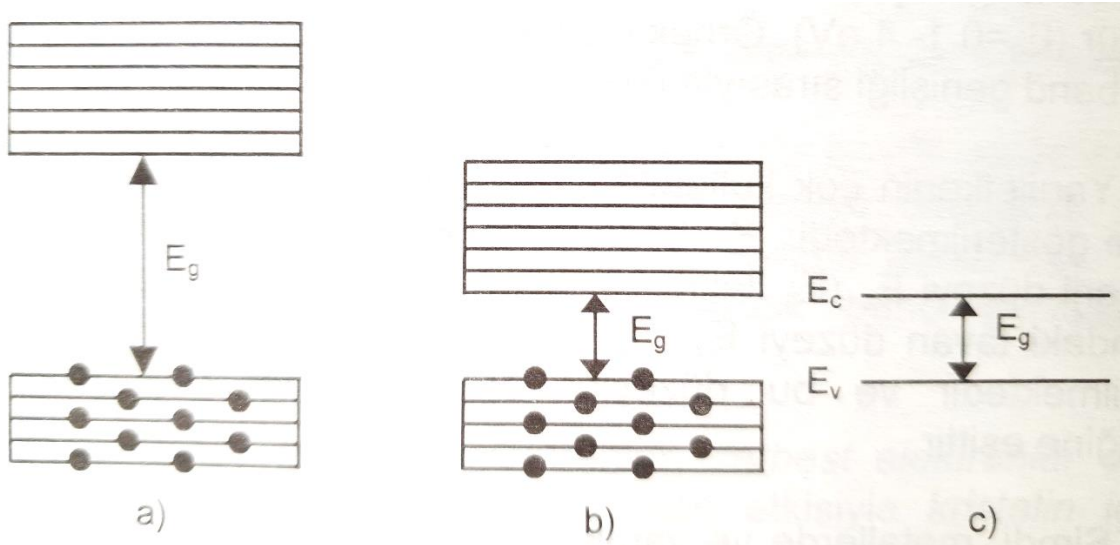
1.3 Hipotez

Farklı alkollerin pSi kullanılarak yapılan yukarıda da söz edildiği gibi bir çalışmada (T. Urata, 2012) alkollerin yüzey aktif madde olarak gözenekliliğe etki ettiği gözlemlenmiştir. Bu fikirden yola çıkarak nSi kullanımında farklı alkoller içeren çözeltilerde elektro-dağlama işlemi ile üretilen GS tabakadaki gözenek oluşumuna etkisiyle; bu örneklerin Metal/GS/nSi yapılarda pil ve sensör olarak biçimlendirilen düzeneklerin açık devre gerilimleri ve kısa devre akımlarının ölçümlenerek, bunlar üzerinden verimliliklerini belirleyerek elektriksel karakterizasyonlarının sağlanması ile daha verimli yapılar oluşturulabileceğini düşünmekteyiz.

2.1 Yarıiletkenler

Katı cisimler elektriksel özellikleri bakımından; iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olarak sınıflanırlar. Yarıiletkenler, metalik malzemelere göre dirençleri yüksek olmasına karşın, yalıtkanlardan da daha düşük direnç gösterirler. İletkenlerde sıcaklık arttığında elektriksel iletkenlik azalırken, yarıiletkenlerde ise sıcaklık arttıkça elektriksel iletkenlik artar. Bu bağlamda malzeme üzerinde ısı, mekanik veya kimyasal işlemler uygulanarak iletkenlik yeteneği değiştirilebilen malzemelere “yarıiletken” denmektedir. Dış etki veya etkileşmeler malzeme üzerinden kaldırıldığında tekrar yalıtkanlık doğasını geri kazanır. Yarıiletken cihazlarda bahsedilen yasak band genişliği ise üretim işlemini doğrudan etkileyen fiziksel bir olgu olarak; yarıiletkenin doğrudan elektriksel ve optik özelliklerini etkileyen bir durumdur (A. Chaves, 2020).

Yalıtkan ve yarıiletkenlerin arasındaki fark Şekil 2.1 ‘de temsil edilmiştir.



Şekil 2.1: Yalıtkan ve yarıiletkenin temsili band yapısı; a)yalıtkanın temsili, b) ile c)yarıiletkenin temsili. (Caferov, 2000)

Bununla birlikte, iletkenlik özellikleri saflıkları katkılanarak (doping) geliştirilebilir, değiştirilebilirdir. Katkılama işlemi yarıiletkenin direncini düşürürken, katkılı yarıiletkenin farklı düzeylerde katkı yapılmış noktaları arasında da yarıiletken eklem noktaları oluşmasına da olanak tanımaktadır. Elektronlar, elektron delikleri ve iyonlar gibi yük taşıyıcılarının bu noktalardaki davranışları diyotların, transistörlerin ve diğer çağdaş elektronik parçaların temellerini oluşturur.

Yarıiletken cihazlar; elektrik akımının bir yönde daha kolay ilerlemesi, değiştirilebilir direnç ve sıcaklık/ışık duyarlılığı gibi kullanışlı özelliklere sahiptir. Yarıiletken malzemelerin elektriksel yeteneklerini katkılama yöntemi ile, elektrik alan veya ışık altında değiştirilebildiğinden dolayı yarıiletken temelli malzemeler kullanılarak üretilen devre bileşenleri elektrik/elektronik devreler içerisinde enerji çevrim elemanı, anahtarlama, köprü, LED, Optoelektronik devre elemanı veya yükseltici olarak kullanılabilir (Wikipedia, 2022).

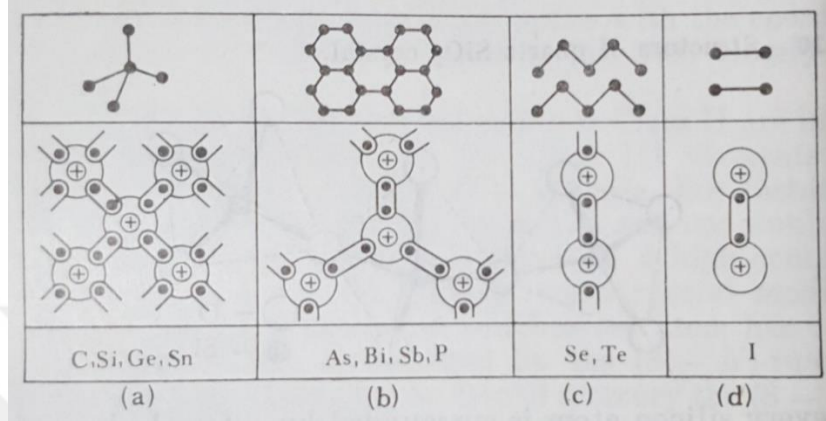
Yarıiletkenler; periyodik cetveldeki 4A grubu elementlerinden; Karbon (C), Silisyum (Si), Germanyum (Ge) olabildiği gibi bileşiklerden de oluşturulabilir. Bunun için gerekli olan bileşikler arasında oluşacak elektron alışverişinin dengliğidir. Elektron dengliğinden kasıt ise yükseltgenme ve indirgenme basamaklarının dengliği olmaktadır.

Bu denklik durumu için Bakır Oksit (CuO), Galyum Arsenit (GaAs), İndiyum Fosfür (InP) gibi bileşikler de yarıiletken özellik gösterirler.

Benzer biçimde yarıiletkenler organik bileşiklerden de elde edilebilir. Hatta daha da ötesinde DNA'nın bile geniş yasak band genişliğine sahip bir yarıiletken olduğunu söyleyen ve tartışan teorik ve teknik çalışma karşılaştırmaları vardır (Sairam S. Mallajosyula, 2010) (Gábor Vattay, 2015).

Si; yarıiletkenler içinde doğada en fazla bulunan element olması sıfatıyla öne çıkmaktadır. 4A grubu ve 3. periyot elementi olarak tek bir atomundaki valans elektronu sayısı 4'tür. Bu da Si'nin 4 bağ yapabileceğini gösterir. 4 bağ yapabilmesi uzun halkalar oluşturabilmesini veya çoklu bağ kurabilmesinin de bir nedenidir. Aynı zamanda bu yeteneği sayesinde de silisyumun yüzeyinde, bu yüzeyin anodizasyon hücresi içerisinde elektrolitte bulunan farklı bileşiklerle

bağlanmasıyla da farklı özelliklere sahip GSun oluşmasına da yardımcı olmaktadır. Bu oluşan bağlarda doğrudan elektriksel ve mekanik özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Örnek vermek gerekirse, yüzeyin direnci veya bağlarca oluşturulan küçük ceplerin kapasitansı yüzeydeki bu bağlardan kaynaklanır. Çeşitli element gruplarının kristal yapıları şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2: "8-N" kuralına göre kristalleşen kimyasal elementlerin kristal yapısı; (a) 4A grubu elementleri, (b) 5A grubu elementleri, (c) 6A grubu elementleri, (d) 7A grubu elementleri (Epifanov, 1979)

Si, Ge ve GaAs yarıiletkenlerinin çeşitli özelliklerinden birkaçı tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Si, Ge ve GaAs yarıiletkenlerinin çeşitli özellikleri (Caferov, 2000).

Özellik	Si	Ge	GaAs
Ergime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	1420	936	1238
Örgü Parametresi (nm)	0.543	0.565	0.565
Yoğunluk (g / cm^3)	2.33	5.33	5.32
Yasak band Genişliği ($300\text{K}, \text{eV}$)	1.1	0.67	1.41
e^- 'ların mobilitesi ($300\text{K}, \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$)	1350	3800	6700
Deliklerin mobilitesi ($300\text{K}, \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$)	480	1800	400

2.2 Tek Kristal Silisyum' un Özellikleri

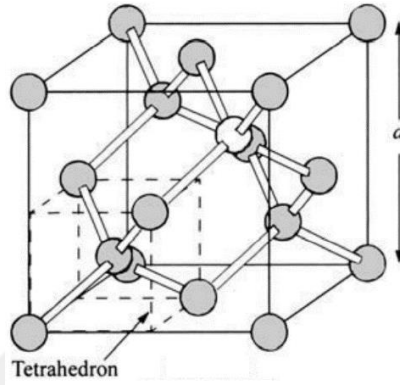
GS üretiminde çalışmamızda da kullandığımız malzeme olarak yapının temelini oluşturan, dolayısıyla hali hazırda GS'nin sırt bağlarının bulunduğu altlığı oluşturan Si, güncel zamanlarda; yarıiletken malzeme üretiminde en çok kullanılan malzeme olarak dünya çapında tanınmaktadır. Entegre devreler, güneş ve yakıt pilleri, sensörler, mikro-elektromekanik sistemler (MEMS) endüstrilerinde; hem tüm katının kristal kafesinin sürekli olduğu, yanlış yönelim olmadan silisyum tabanlı malzemeyi tek kristalli silisyum (aynı zamanda tekli kristal silisyum olarak da literatürde adlandırılır) hem de tane sınırları ile ayrılmış yerel tek kristal silisyum taneler topluluğundan oluşan çoklu kristal olarak üretimlerde kullanılır. Yaygın kullanımı nedeniyle literatürde, silisyumun geçmişte elektriksel ve mekanik açıdan özellikleri genişçe bir şekilde çeşitli bilim dalları tarafından araştırılmış olduğu bilinmektedir. (Alex Masolin, 2013)

Bilindiği üzere enerjiyi elde etmek kadar enerjinin taşınmasını sağlamakta bir maliyet ve dolayısıyla bir soruna işaret etmektedir. Dolayısıyla kablo teknolojisi de enerji üretim piyasası kadar önemli bir durumdadır. Harvard Üniversitesi Kimya bölümünden araştırmacılarında gösterdiği üzere tekli kristal silisyum kullanılarak nano-kablo üretimi mümkündür. Bu durumda gelecekte ışığın iletilmesinde ve LED'in geleceği açısından önemli görülmektedir. (Yi Cui, 2001)

Ayrıca hidrojenleme işleminin tekli kristal silisyumda plazma veya radyasyon hasarı ile ilgisi olmayan mikro-kusurlara ve elektronik derin seviyeler meydana getirmesine neden olduğu gösterilmiştir. n-tipi veya p-tipi silisyumun hidrojenasyonundan sonra, geçirmeli elektron mikroskobu (TEM), maruz kalan yüzeyin 0.1 pm dahilinde görünen ve ağırlıklı olarak (111) kristalografik düzlemler boyunca yönlendirilen, hidrojenle doyurulmuş pullu yapı veya mikro çatlaklar olarak tanımlanabilecek kusurları ortaya koyar. (N. M. Johnson, 1987) Bu işlem temelinde deneylerimizin konusu GS üretimi için de benzer bir olaydır.

cSi; ışık emici malzeme olarak fotovoltaik çalışmalarda ve endüstride, bir de güneş pillerinde kullanılan temel bir maddedir. cSi elde etmek için saflığı çok yüksek Si' den üretilmesi gerekir. Hücreleşmemesi, düzenli olması ve boşluklu yapı oluşturmaması yapısal özelliklerinden başlıcaları olmakla birlikte, tek kristal

silisyumu yaygın seçilen malzeme kılar. Si elementinin atom numarası $Z=14$ olmak üzere, elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ şeklindedir. Konfigürasyondan görüldüğü üzere son seviye $n=3$ 'te $4 e^-$ bulunan, dolayısıyla valans bandında da $4 e^-$ bulunan Si atomu; kristal yapısında kovalent bağlar kurar. Si kristal yapısı da kübik yapıdadır ve örgü boşluğu $5.43\text{\AA}$ 'tur. Si' nin kristal yapısı şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Si' nin kristal yapısı (elmas kübik tipi, fcc yapı) (Sze, 2007)

Yarıiletkende amaca yönelik istenilen özellikler elde edebilmek adına, konumuz gereği Si atomu farklı atomlarla katkılama işlemine (doping) tutulur. Periyodik cetvelin V. grup elementlerinden; birisiyle katkılama işlemi yapıldığında n-tipi Si (n-Si) elde edilir. V. grup elementleri As, Sb, P ve N'nin nötr durumda son seviyedeki yörüngelerinde beş valans elektronu vardır. Si atomunun dört valans elektronu, V. grup elementlerinin valans e^- 'larından dört tanesi ile kovalent bağ kurarak kararlı bir yapı oluşturur. Geride kalan 1 tane e^- , katkı atomuna kararlı yapı oluşturduğu için zayıf elektriksel kuvvet ile bağlıdır; katkı edilen atom Si kristaline bir e^- verir. Verilen bu e^- örgü içinde bağımsız olarak hareket edebildiği gibi, zayıf bir dış etkiyle de iyonlaşabilir. Elektron verdiği için katkı atomu donör olur. Bu donör atomları asal yarıiletkenin içinde yerleştikleri enerji seviyeleri, asal yarıiletkenin iletim bandına yakın ve yasak bandı aralığındadır. E_D : donör enerji seviyesi olmak üzere, denklem (2.1) ile temsil edilir;

$$E_D = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e}\right) E_H \quad (2.1)$$

burada ki; ϵ_r : yarıiletken'in bağıl dielektrik sabiti, m_e^* : elektron'un etkin kütlesi, m_e : elektron'un kütlesi ve $E_H = 13.6$ eV.

n-tipi yarıiletkende, iyonlaşan e^- valans seviyesinden değil de donör seviyeden iyonlaştığı için donör e^- iyonlaşmasıyla valans bandında delikler oluşmaz. n-tipi yarıiletkenlerde; çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar (n), azınlık yük taşıyıcıları deliklerdir (p). Çünkü iletkenlikte elektronların önemi; n-tipi yarıiletkende elektron konsantrasyonu katkı atomu başına $+1e^-$ her atomdan geleceği için donör katkı konsantrasyonuna bağlı olarak delik konsantrasyonundan fazla olacağından dolayı daha büyük olacaktır.

n-Si'ye benzer şekilde Si atomuna son yörüngelerinde üç valans elektronu bulunan; In, Ga, Al, B gibi periyodik cetvelde ki III. grup elementlerinden biri katkılандığı zaman p-tipi Si (p-Si) elde edilir. Bu 3 valans elektronun üçü de Si atomundaki 4 valans elektronunun üçü ile kovalent bağ kurarlar, fakat katkılama yaptığımız III. grup atomun kurulan bağlardan sonra geride bir elektronu eksiktir; dolayısıyla bir bağ eksik kalır. Eksik olan bu bağ bir elektron yokluğu durumudur; buna da delik (boşluk veya deşik) denir. Söz konusu delik kristalde ki öteki Si - Si bağlarından bir elektron kapıp doldurulabilir ve elektronun yerine delik hareket eder. Bu durumda delik aynı zamanda hareket eden elektrondan dolayı görece bir hareket gerçekleştirmiş olur; hareketliliğe (mobilite) sahiptir. Katkı atomu Si kristalinden bir elektron almış olur ki böylece Si atomunun valans bandında daima bir delik vardır; örgü içerisinde III. grup elemente bağımlılığı olmadan hareket gerçekleştirir. Bu elektron yokluğu durumunda ise Si pozitif bir durumda; yani katkı atomu $1 e^-$ aldığı için kalan silisyum p-Si olmuş olur. Bu akseptör atomları asal yarıiletkenin içinde yerleştikleri enerji seviyeleri, asal yarıiletkenin valans bandına yakın ve yasak bandı aralığındadır. Katkılamadan dolayı sağlanan geçişlerde akseptör enerji seviyesi üzerinden sağlanır. Akseptör'ün enerji seviyesi E_A denklem (2.2) ile temsil edilir;

$$E_A = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_h}\right) E_H \quad (2.2)$$

burada; m_h ; deliğin kütlesi, m_h^* ; deliğin etkin kütlesidir.

n-tipinde de olduğu gibi benzer şekilde p-tipi yarıiletkeninde, valans bandından 1 e^- kopması karşılığında valans bandında delik oluşur; ama bu deliğe karşılık olarak iletim bandına 1 e^- çıkmaz. p-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları delikler (p), azınlık yük taşıyıcıları da elektronlardır (n). Çünkü katkı atomu III. grup elementlerinden 1 delik geleceğinden dolayı katkı atomu kadar da delik olacağından; valans bandındaki delik konsantrasyonu akseptör konsantrasyonuna bağlı olarak iletim bandındaki e^- konsantrasyonundan daha fazla olacağından; iletkenliğinde deliklerin önemi çok daha fazla olur.

Si tabanlı ilk sensör düzeneği 1906'da Whittier Pickard tarafından icat edilen ilk diyot; pirinçten olma bir temas noktası üzerine kabaca bir Schottky eklemi oluşturmak için bir Si kristalinin yüzeyine dokundurulan Si nokta temaslı kristal sensördür. cSi; 1939'da Du Pont tarafından yüksek saflıkta SiO_2 ile formülize edilen silika'dan çoklu kristal Si'ye (poli-Si) ve daha da saflaştırılarak cSi elde edilmiştir. Üretimin başlangıcı olan SiO_2 ; mükemmel bir yalıtkan olarıktan bilinir. Jan Czochralski 1916'da metallerin kristalleşme hızını ölçmek için bir yöntem geliştirip; 1918'de "Zeitschrift für physikalische Chemie" dergisinde makalesi de yayınlanmıştır (Czochralski, 1918) . Bell Lab'ta 1948 yılında kullanılmaya başlanılan teknik; Czochralski'nin 1952'de ismi verilerek onuruna aynı isimli teknikle CZ tek kristal olarak üretilmiştir. 1950 yıllarına gelindiğinde, Si endüstride geniş yelpazeli entegre devre ve aletlerin pazarını baskılamıştı. 1990 yılında cSi' den HF ile aşındırma yöntemiyle elde edilen, görünür bölgede fotoluminesans özelliğine sahip GS'nin keşfiyle optik ve optoelektronik düzeneklerde de kullanılmaya başlamıştır.

Şimdi buraya kadar verilen cSi'den üretilmiş ana malzememiz GS hakkında literatüre bakış gerçekleştirelim.

2.3 Gözenekli Silisyum

2.3.1 Tarihçesi

GS (Uhlir, 1956) 1950'lerin 2. yarısında keşfedilmiştir. Si'nin yüzeyinde oluşan gözenekli yapı; kuantum tuzakları biçiminde davranarak malzemenin elektriksel

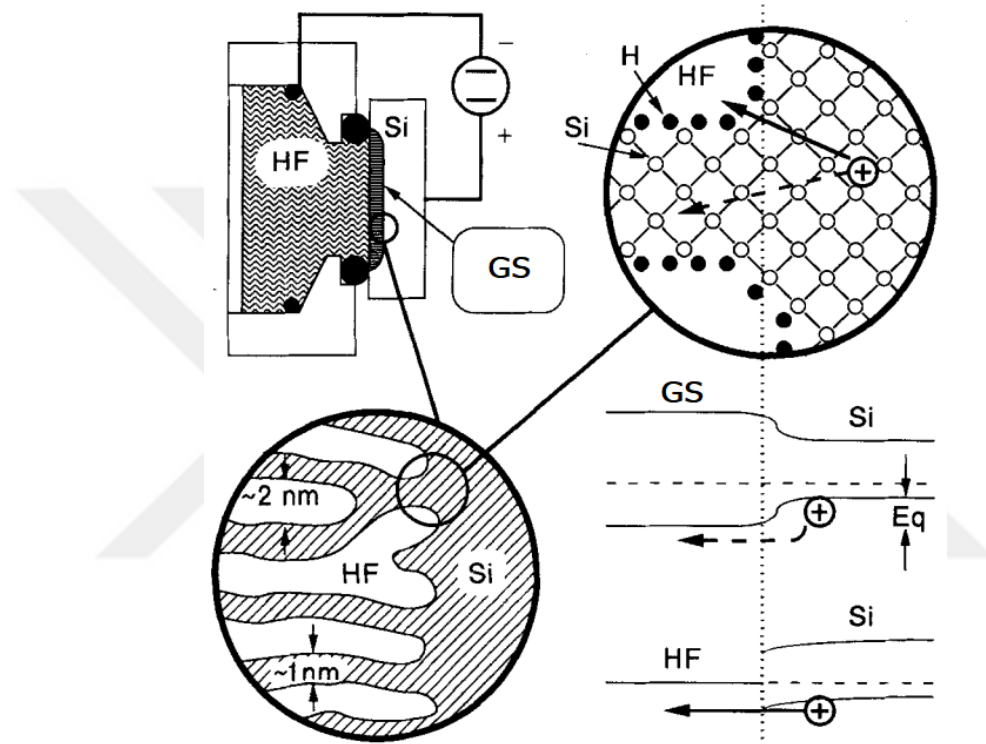
ve optik özellikleri açısından GS'yi önemli bir malzeme haline getirir. Özellikle sensör teknolojisinde kuantum tuzaklama kabiliyeti sayesinde çeşitli amaçlara yönelik aranılan eşsiz bir malzeme olmasını da sağlamaktadır.

Aynı zamanda, A. Uhlir'in 1956 yılında ortaya koyduğu çalışmasından sonra; 1958 yılında Turner'ın (Turner, 1958) çalışmasıyla elektro-parlatma yöntemi (electropolishing technique) silisyuma uygulanmıştır. HF içeren etilen glikol'ün yüksek derecede susuz bir elektrolitinde p-tipi Si'yi, Uhlir elektroliz etmiştir. Turner'ın çalışmasının Uhlir'in çalışmasından bir farkı ise; elektro-parlatma yöntemini HF asitle uygulamış olmasıdır. Bunun için HF asit kullanılan ve HF asit çözeltilerindeki ilk çalışmada Turner'ın bu çalışmadır.

Elektrikle parlatılmış silisyum, gerekli parlatma akımına ulaşılmadan önce elektrotun aşırı ısınmasına neden olan n-tipi yarıiletkenlerde bir iç voltaj engeli olduğundan, Turner makaleyi yazdığı zaman sadece p-tipi malzeme için uygulanmasının kolay olabileceğini öngörmüştür. Isı tek başına veya ışıkla birlikte delik-elektron çiftleri meydana getirerek voltaj engelini aşma yöntemleri germanyum için epey etkilidir, çünkü bilindiği üzere germanyumun valans elektronlarının mobilitesi de daha yüksektir; ancak daha yüksek yasak band enerjisi aralığı dolayısıyla silisyumda bunu gerçekleştirmek daha zordur. (Turner, 1958) Bunu gerçekleştirmek için daha çok ısı veya foton uyarması yardımı gerekmektedir. Bu çalışmasıyla birlikte Turner, bu şekilde işlenen Si'yi "GS" şeklinde adlandırarak literatüre kazandırmıştır.

GS temelinde bir film tabakası gibi davranır. Altlık bağları Si-Si sırt bağlarıyla kaplı olup, bunun üzerinde gözeneklerin olduğu film gibi tabaka olan GS yapı kalmaktadır. Bu tabakanın altlığı tek kristal silisyum olmak üzere tek kristal Si'nin yüzeyi HF asit tabanlı elektrolit çözeltisi elektrokimyasal yöntemle aşındırılmasıyla GS üretilmiş olur. Si'nin gözenek oluşması beklenen yüzeyi, zayıf asit HF etkisiyle aşınmaktan ziyade, Si'nin anot olarak kullanarak anodizasyon işleminde uygulanan elektrik gerilimi silisyumu aşındırmayı sağlar. Katot olarak kimyasal aşınmaya dayanıklı, mekaniksel özellikleri ise işlem için gerekli dayanıklı bir metal olarak Platin (Pt) kullanılır. Kurulan düzeneğe Si'nin kendisi anotta olmak üzere; anot Si ve katot Pt uçları arasında gerilim uygulandığında yük taşıyıcı iyonlar

sayesinde silisyum altlık üzerinde birkaç mikrometre kalınlığında, çözeltiyi oluşturan bileşikler özelinde bağlar meydana gelerek GS film üretimi meydana gelmiş olur. Anodizasyon sırasında tek kristal silisyum içinde yüzeyleri hidrojen ile kaplı, analogik olarak birbirine bağlı süngerimsi dokuda sütunsu yapılardan ibaret GS oluştuğu söylenebilir. Literatürdeki sayısız çalışma GS'nin üretim aşamalarına göre; yapısal ve elektriksel özelliklerinin değiştiği gözlenmiştir. GS üretim ve yüzey biçiminin çizim görseli şekil 2.4'te verilmiştir.

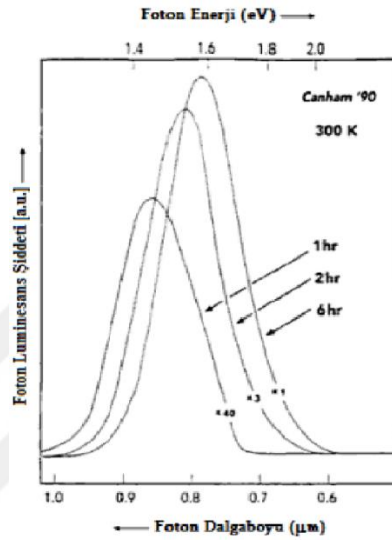


Şekil 2.4: Sol taraf, GS oluşumu devre taslağını ve GS/Si arayüzünün büyütmüş bir ölçeğini; Sağ üst köşe, ardışık iki gözenek arasındaki Si duvarı ve bir boşluğun (h^+) arayüzü geçerken ki iki olası yolu (düz-noktalı ok) gösterir. sağ alt köşede, üstündeki arayüzün bant diyagramını; duvara giren h^+ (kırık okla gösterilen), gözenek ucu (düz ok) için iki ayrı enerji engelini gösterir. (V.

Lehmann, 1993)

1970'ten sonra onu izleyen 20 yıl içinde geniş yüzey alanı, GS'nin iç yüzeyi anodik aşındırma sonrasında tamamen hidrojenle kaplanmış olması, ortamdaki oksidasyona oldukça duyarlılığı (çabuk oksitlenmesi); GS'nin kimyasal sensör üretimine uygun olduğunu ortaya koymuş, birçok bilim insanı ile birlikte akademik ilgiyi üzerine çekmiştir.

Ardından Canham tarafından 1990 yılında 300K oda sıcaklığında GS'nin güçlü görünür bölge fotoluminesans spektrumunu ölçümleyerek; bu filmlerin yasak band aralığının Si'nin yasak band aralığından geniş olduğunu keşfetmiştir. Yani, bir valans elektronunun iletme geçmek için aşması gereken engel enerjisi GS'de Si'ye göre daha fazla olduğu sözü geçen çalışmada bulunmuştur (Canham, 1990). Söz konusu farklı üretim sürelerinde üretilen GS un fotoluminesans spektrumları Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5: 1, 2 ve 6 saat boyunca 300K sıcaklığında sulu çözeltisinde HF derişimi %40 olan çözeltide anodizasyona tutulmuş p-tipi Si tabaka'nın 200 mW altında 515.5 nm dalgaboyunda uyarılarak elde edilmiş fotoluminesans grafiği (Canham, 1990)

Şekil 2.5'te görülen bu fotoluminesans spektrumunda p-Si'den anodizasyon işlemi uygulanarak 1 saat, 2 saat ve 6 saatlik zamanlarda aşındırılarak üretilen GS'nin 300K sıcaklığında fotoluminesans spektrumları görülmektedir. Canham'ın çalışmasının sonucunda gösterdiği; anodizasyon işleminin zamanının iki düzeyde (1 saatten 2 saat'e, 2 saatten 6 saat'e) artmasıyla, GS yapı oluşumunda gözeneklerin genişlediği, yalın Si iskeletin daraldığı gözlenmiştir.

Bu kısma kadar GS'nin keşfinden ve üretim süreçlerinden bahsettik. İlk yazılan makalelerin de ışığında GS'nin özellikleri ve elde edilme yöntemlerini ortaya koyduğumuza göre, GS de gözenek oluşumunu bir sonraki süreçte inceleyeceğiz.

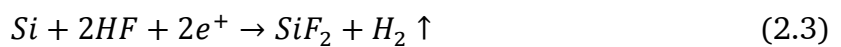
2.3.2 GS Elde Edilme Yöntemleri ve Çözünme/Aşınma Kimyası

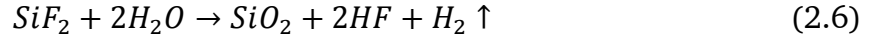
GSu üretmek için ilk olarak anodizasyon hücresi oluşturulmalıdır. Hücrede anod olarak tek kristal silisyum kullanılırken, katot olarak ta asit aşınımına dayanıklı olması nedeniyle Pt veya hücrede kullanılacak eşdeğer dayanıklılıkta başka metalik malzeme tercih edilir. Uygulanan bir dış gerilim altında anod ve katot uçları arasında elektrik alan meydana gelir ve iyon yüklerinin akışı ile akım gözlenir.

Anodizasyon hücresinde elektrolit olarak HF asit çözeltisi iyonlardan arındırılmış su ile seyreltilerek kullanılmaktadır. Elektrolitin oluşturulmasında Uhler, Turner ve Canham'dan sonra yapılan çalışmalarda çeşitli seyrelticiler de kullanılmaya başlanmıştır. Doğal halindeyken temizlenmiş tek kristal silisyum tabakasının üzeri sırt bağlarında Si-Si ve yüzeyde Si-O bağları olacağı için küme olarak da yerel olarak da apolar olduğundan hidrofob (su itici) özellikte olduğu bilinmektedir (R. C. Anderson R. S., Investigation of porous silicon for vapor sensing, 1989).

Si tabakasının gözenekliliğini arttırabilmek için doğrudan etkili olmasada fiziksel olarak yüzey gerilimini azalttığı için Etanol (EtOH) eklenir ki (K. Kordás, 2001); EtOH karbonuna bağlanmış hidroksil grubu (-OH) sebebiyle polar bir molekül olduğu için silisyum yüzeyinin ıslanabilirliğini arttırır. EtOH ile seyreltilmiş çözeltiye daldırılarak ıslanabilirliği artan Si; yüzeyinde oluşan gözeneklerin içine çözeltiyi alabilir, oluşan hidrojen baloncuklarını azaltır ve tek başına HF asidin sulu çözeltisi Si hidrofob olduğu için gözeneklerin içine dolamaz. Dolayısıyla homojen ve derin gözeneklilik oluşması için EtOH gibi polar alkol grubunun kullanılması gereklidir.

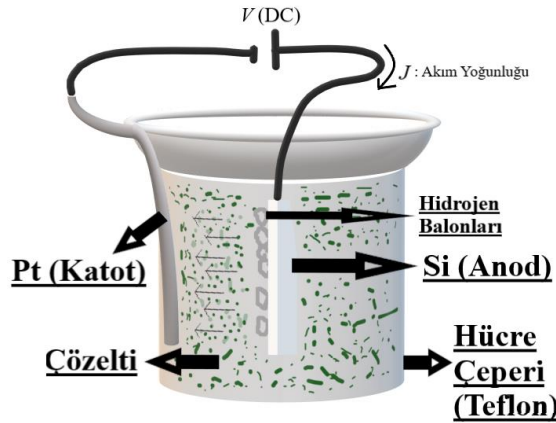
Anodizasyon süresince elektrolit içerisinde meydana gelen tepkimeler Turner'ın 1958'de ki makalesinden bu yana çeşitli çalışmalarda incelenmiştir (Turner, 1958) (Theunissen, 1972) (V.Labunov, 1979). Bu çalışmalarda incelenen HF'nin sulu çözeltisinde Si elektrotunda gerçekleşen;





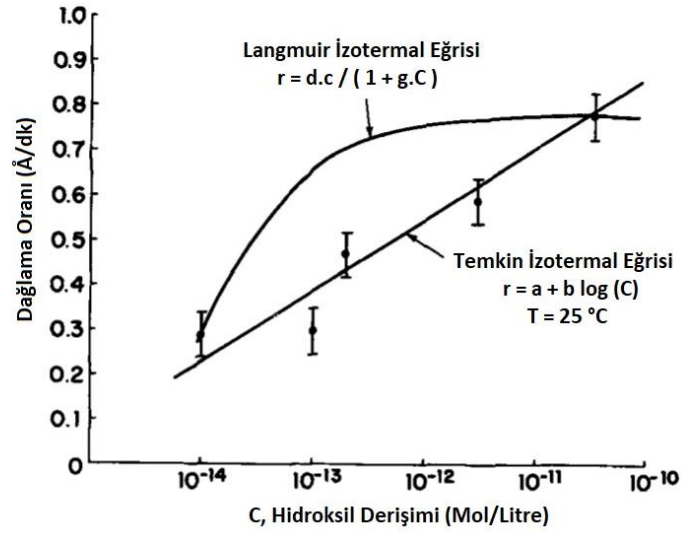
Yukarıdaki denklem (2.3)'ten (2.8)'e kadar ki tepkimeleri eşzamanlı olarak gerçekleşmektedir. Açığa çıkan hidrojen gazı bir kısmı dışarı atılırken, sulu HF çözeltisinde bu hidrojen gazı küçük balonlar halinde Si yüzey üzerinde kümeler oluşturur. EtOH ile seyreltilen sulu HF çözeltilerinde bu hidrojen gazı içeren balon kümeleri Si yüzeyine tutunamazlar. Bu gözlemi göz önünde bulundurarak, denklem (2.3), (2.4), (2.5) ve (2.6) tepkimeleri önemlidir ve hidrojen gazının çıkışı da buradadır.

Entalpi ve Gibbs serbest enerjisi bakımından daha kararlı tepkimeler ve gerçekleşme olasılığı yoğunluk bağlamında daha yüksektir. Ama denklem (2.7) ve (2.8) tepkimeleri daha kararsız olduğundan çözelti içerisindeki daha az yoğunlukta meydana gelir. Bu durumda yüzeyden uzaklaştırılan hidrojen sayesinde oluşan GS film kalınlığı ve gözenekliliği yapısal olarak daha iyileşir. Tanımladığımız anodizasyon hücresi Şekil 2.6'da görülmektedir.



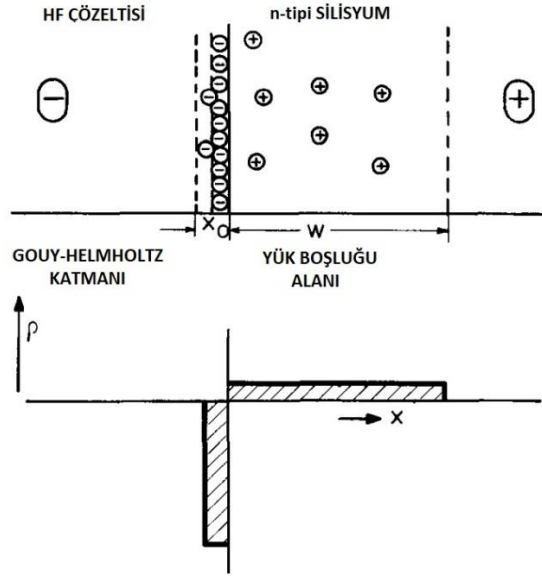
Şekil 2.6: Basit 1. tip anodizasyon hücresi.

Silisyum, yüzeyi üzerinde oluşturulacak gözeneklerin bağlı olduğu bir diğer parametre ise uygulanan gerilimdir. Yüzeyi, düşük OH^- derişimlerine karşılık gelen düşük pH'a sahip HF etkisine karşı aşınmaz. (S. M. Hu, 1967) Hu ve Kerr'in OH konsantrasyonuna bağlı dağlama oranı çalışması şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7: Dağlanma oranına karşı OH^- derişiminin değışimi grafiğı (S. M. Hu, 1967)

Burada r : dağlama oranı, C : çözelti OH^- derişimidir. Bu durumun tersine; dış gerilim altında silisyum yüzeyinde uygulanan potansiyel farka karşılık oluşan anodik akım miktarına göre farklı şiddetlerde aşınma gerçekleşir. Kritik anodik akım değerine kadar uygulanan akımın potansiyelle katlanarak değıştiğı düşük gerilimlerde GS oluşumu gözlenirken, kritik akımın hemen üzerinde ise geçiş bölgesi ve sonrasında ise elektro-parlatma bölgesi, daha sonra şekil 2.12’de de görüleceğı üzere gözlemlenmiştir. (X. G. Zhang, 1989) İleri okumada gösterileceğı üzere de GS oluşum modellerindeki yaklaşımlardan biri olan elektrik alanının yeniden düzenlenmesini sağlayan modellerde, sulu çözeltisinde HF/Si arayüzünün dağılımı da bu bahsedilen 3 bölgeyle doğrudan ilişkilidir. Bu bölgelerin oluşmasının beklendiğı akıma tepki veren sulu çözeltisindeki HF/n-tipi Si arayüzünün yapısı ve yük dağılımına göre arayüzün durumu Şekil 2.8’de görülmektedir.



Şekil 2.8: Yük dağılımına göre, anodizasyon işlemi altında sulu çözeltisinde HF/n-tipi Si arayüzünün fiziksel yapısı (Theunissen, 1972).

GS üretirken kullanılan anodizasyon hücresi çeşitli geometriler temel alınarak oluşturulabilir. Her geometri için oluşturulan anodizasyon hücresi farklı fiziksel özelliklere sahip olabilir. Şekil 2.6’da gösterildiği gibi bir anodizasyon hücresi Si dikey uçları arasındaki uzaklıktan kaynaklanan bir iç direnç sonucu farklı potansiyel farklara sahip olup, dolayısıyla dikeyde farklı gözeneklilik ve düzenliliği bir miktar fark gösterebilir ve istenilen şekilde homojen yapı oluşturulamayabilir. Dolayısıyla da yerleştirilen örnek Si tabakası boyunca uç kısım ile aşağı kısım arasında yerel noktalarda farklı akım yoğunluklarına bağlı olduğu şeklinde özetlenebilir. (Halimaoui, 1995)

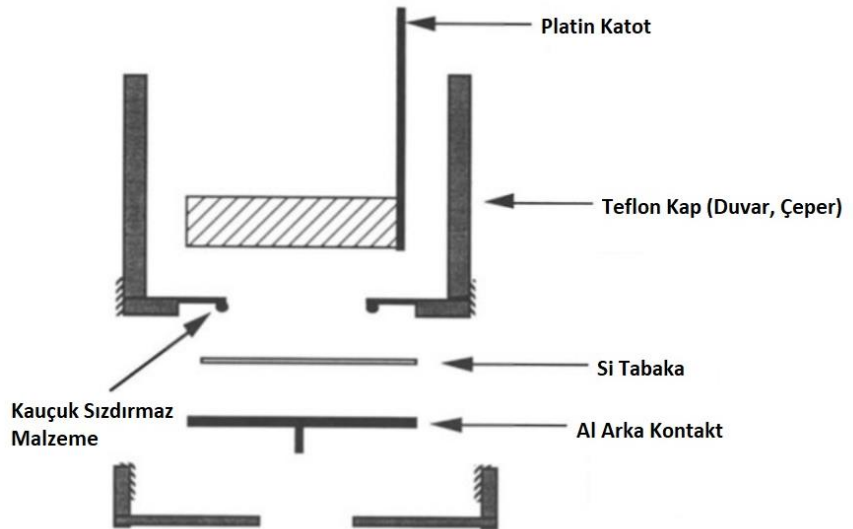
Buna göre farklı geometrilerde de anodizasyon hücreleri geliştirilmiştir. Genel olarak kullanılan 3 tip anodizasyon hücresi geometrisi vardır;

- 1. tip hücreler; şekil 2.6’da gösterildiği gibi dikey olarak konumlandırılır. Bu tip hücreler en basit hücre tipi olarak ele alınır. Elektrolitin içinde Si tabaka burada anot ve katot olarak ise Pt kullanılır. Daha önce de bahsettiğimiz nedenlerden dolayı Pt yerine çözeltinin içerisindeki aside dayanıklı herhangi malzeme de kullanılabilir. Bu hücrelerin bir özelliği basitçe “Silicon-on-Insulator” diye adlandırılan “SOI” yapılarını anodizasyonunu sağlama yeteneğinde olmasıdır. Kurulumu ve

kullanımı geleneksel, kolay olmasına rağmen oluşturulan GS örnek kalitesi diğerlerine göre çoğunlukla daha düşük olabilmektedir. Hidrojen balonlarının birikimi oldukça fazladır ve HF'nin yüzey ile temasını yerelde diğer hücrelere göre daha çok azaltır.

- 2. tip hücreler; geometrik olarak kontakları arkaya alarak oluşturulan arka kontaklı hücreler olmasıdır. Burada Si tabakanın arkasına bir metal aracılığı ile kontak atılır ve böylece elektrolit çözelti ile sadece GS oluşturulacak ön yüzey temas etmektedir. Bu hücreler; tek tanklı hücrelerdir.

Bu anodizasyon hücrelerinde yüksek gözeneklilik, kalınlık ve homojen yapı daha yüksek oranlı ve bu değişkenlere daha hakim olunabildiği için kontrol açısından verimlilik sağladıklarından dolayı, bu geometride hücreler üretim için daha çok tercih edilirler. Çözelti içerisine sarkıtılan Pt tel kıvrımlı hale getirilerek tüm Si tabakaya bakacak şekilde bir yüzeyimsi bir şekle getirilir. Bu sayede GS oluşurken tüm yapı görece eşdeğer bir akım yoğunluğu ile karşılaşır. 2. Tip hücre şeması şekil 2.9'da gösterilmiştir.



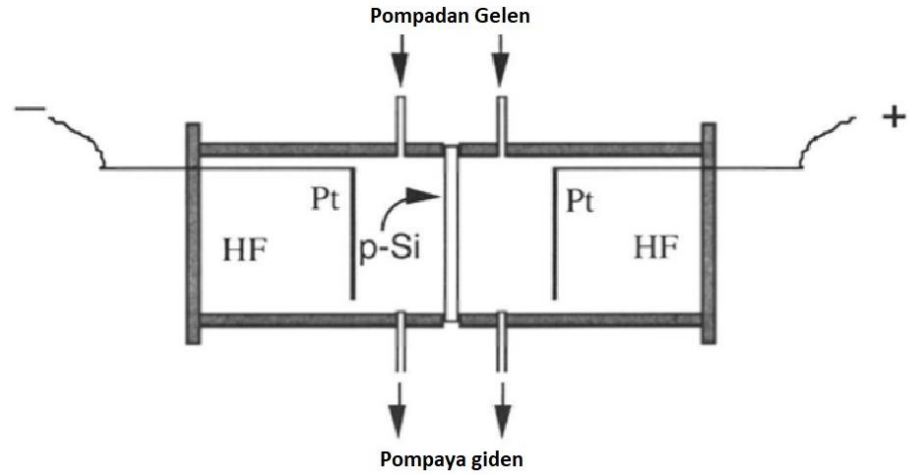
Şekil 2.9: 2. tip tek tanklı hücrelerin yapısının gösterimi (Halimaoui, 1995).

Düşük dirençli Si tabaka kullanıldığında metalik (ohmik) kontak olmadan da oluşacak GS'de düzenlilik elde edilir. Yüksek dirençli Si tabakalarda ise arka kısma 1273K sıcaklığında 30dk zamanda Al kaplama yapılır ve 723K sıcaklığında 30dk tavlama gerçekleştirilir (Halimaoui, 1995).

- 3. tip hücre tasarımında kullanılmakta olan sulu HF çözeltisi ve amaca yönelik kullanılacak diğer kimyasallar olarak elektrolit çözelti arka kontak olarak çalışır. 1. ve 2. tip anodizasyon hücrelerinden farklı olarak burada çift tanklı hücre yapısı kullanılmaktadır. Burada Si iki yüzeyi de kullanarak hücreyi iki ayrı tanka bölmek için arada konumlandırılmıştır, dolayısıyla biri anot ve diğeri katot olarak kullanılmak üzere 2 tank içine de ayrı ayrı Pt çubuklar tanklara daldırılır.

Elektrolit çözelti işlem sırasında kimyasal pompalar tarafından çevrim halinde tutulur. Buradaki çevrimin amacı daha önce bahsettiğimiz GS yüzeyinde oluşan hidrojen gazı balonlarını yok etmektir. Bunu sağlamak HF asitin ve iyonların GS yüzeyinde yerelde derişimlerinin azalmamasını sağlamaktır.

Si tabakanın arka tarafı ikincil bir katot olarak hidrojen çıkışına yol açan proton indirgenmesinin gerçekleştiği bir alan olarak davranır. Ön kısımda ise ikincil anot olarak GS oluşumu gözlenir. 3. tip anodizasyon hücresi şekil 2.10'da verilmiştir.

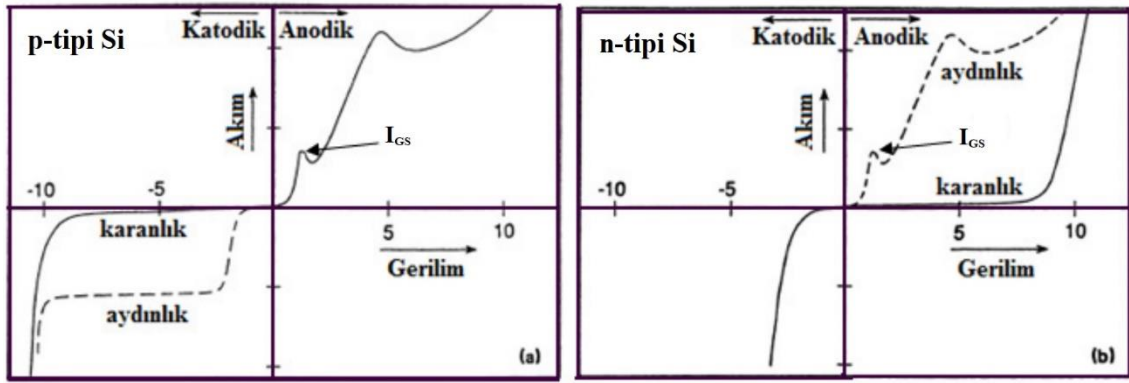


Şekil 2.10: 3. tip çift tanklı hücrelerin yapı gösterimi (Halimaoui, 1995).

GS yapı için çeşitli yöntemler bulunsa da I-V karakteristikleri alınarak yapının davranışı incelenir. İncelenen yapıların eğrilerinin farklı davranışları daha önce incelenenlere göre veya temel yasalar aracılığı ile karakterize edilerek; GS filmlerin özellikleri hakkında fikir edinilebilir, dolayısıyla istenilen özelliklerde düzenlenebilir. Bu durum, GS oluşumunda temel oluşturmaktadır. I-V karakteristiği açısından elektrolit/yarıiletken yapılardan GS genellikle Smith ve

Collins çalışmalarında önermiş oldukları Schottky diyot modeli olarak ele alınmaktadır. (R. L. Smith, 1992)

GS malzeme Si üzerinde oluşturulduğu için Si elektrokimyasal özellikleri doğrudan gözenekli yapıda film veya gözenek oluşumunu doğrudan etkilemektedir. Sulu HF asit çözeltisinde Si'ye dışarıdan gerilim uygulandığı zaman Si/Elektrolit arayüzünde doğrudan akım geçişi olmadığı için; redoks indirgenme tepkimeleriyle beraber ortaya çıkan iyonlar ve yük taşıyıcıları ile elektronik akımdan iyonik akıma evirilen bir akım meydana gelmektedir. HF sulu çözeltisinde ki Si; ilgili dopantlarıyla katkılanan n-tipi ve p-tipi için genel I-V karakteristiği sırasıyla şekil 2.11 (a ve b)'de görülmektedir.



Şekil 2.11: GS'nin tiplerine göre ve aydınlatma durumuna göre I-V karakteristikleri (R. L. Smith, 1992).

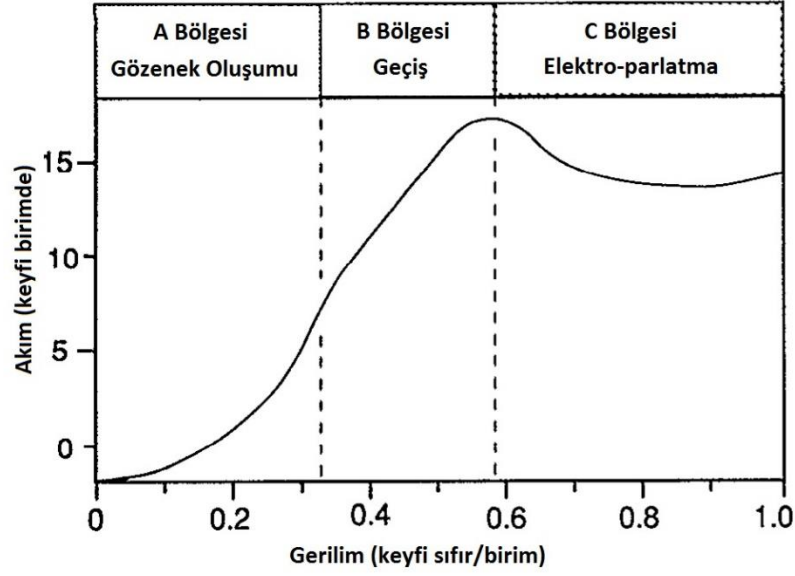
Şekil 2.11'de Schottky diyot modeliyle GS davranışı açıklansa da bu duruma aykırı davranışlar da görülmektedir. Bunlardan biri; Si/Elektrolit ara yüzünde elektronların mı boşlukların mı çoğunluk yük taşıyıcısı olduğu sırasıyla n ve p-Si arasında geçişse de redoks indirgenme tepkimeleri aynı basamakta, aynen gerçekleşmeye devam etmesidir. Bir diğer aykırı davranış ise kararlı durumda olmayan her iki Si tipi içinde yığılmış (bulk) fermi seviyeleriyle bilinen açık devre gerilimi içermesidir. Bu bilgiler ışığında GS'de gözenek oluşumu için bir alt konuyu takip edelim.

2.3.3 GS'de Gözenek Oluşumu

HF sulu çözeltisindeki tek kristal Si'ye uygulanan gerilime bağlı olarak bir akım indüklenir. Bu geçişte bir akımın silikon/elektrolit arayüzünü aşması için önce elektronik yük taşıyıcılarından oluşan akıştan, çözelti içinde geçişi sağlamak için akışın iyonik yük taşıyıcıları tarafından gerçekleşmesi gerekir. Bu geçiş konu başında bahsedilen denklem (2.3), (2.4), (2.5), (2.6), (2.7) ve (2.8)'de verilen biçimde redoks indirgenme tepkimelerinin tek kristal Si yüzeyinde oluşan tepkimeleri ile olur. Ardından GS oluşturacak bir arayüz tepkimeler zinciri başlar. Bu tepkimeler zinciriyle oluşan aşınma Si yüzeyindeki boşluklarla başlar; dolayısıyla n-tipi Si kullanılacaksa, GS oluşturmak ve I-V karakteristiğini gözlemlemek için anodizasyon hücresi içinde ki Si yüzeyini işlem süresince aydınlatmak gerekir.

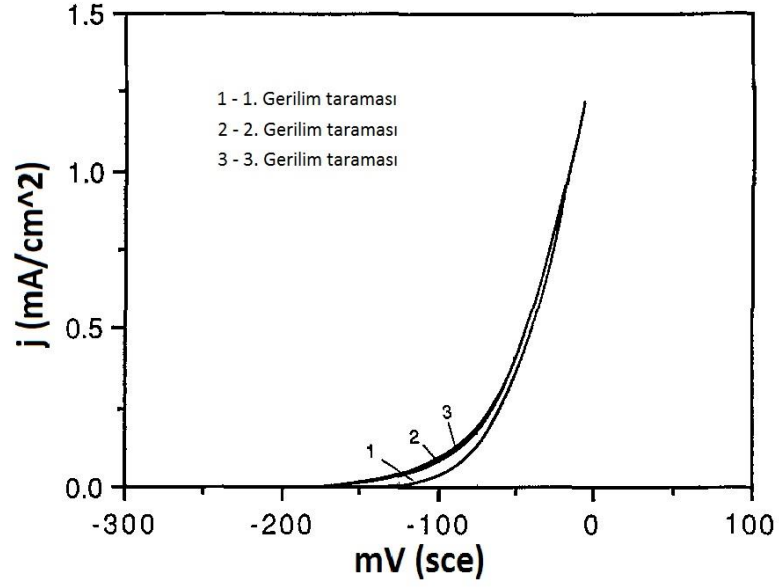
Si'nin hem n-tipi hem de p-tipi katkılanmış halinde çözeltisinde katodik olarak kutuplanmıştır ve anot olarak davranmasıyla, katodik tepkime kendiliğinden mevcuttur; dolayısıyla buradaki temel katodik tepkime Si/Elektrolit arayüzünde H_2 gazı açığa çıkmasıyla gerçekleşen suyun redoks indirgenmesi durumudur. Bu durum çoğunlukla tek başına p-tipi katkılanmış Si malzeme (veya herhangi bir yarıiletken malzeme) için aşırı yüklenmiş yüksek katodik potansiyellerde veya Schottky diyotlardaki gibi ters biaslanan çökme akımlarında meydana gelir. Si'nin anodik potansiyelin büyüklüğüne bağlı olarak çözünmesi ve gittikçe daha derin yarıklar meydana getirmesi (GS oluşumu) sadece anodik polarizasyonlar altında gerçekleşir ve çoğunlukla farklı yüzey morfolojileri ortaya çıkarır.

Aşırı yüklenmiş yüksek anodik potansiyellerde, Si yüzeyi elektro-parlatma işlemine tutulmuş olur; bu yüzey göreceli olarak pürüzsüz ve düzlemsel morfolojiyi korur. Aşırı yüklenmiş düşük anodik potansiyellere karşıt olarak yüzey morfolojisi doğrudan, Si yığınının derinliklerine girebilen geniş kanal tuzakları tarafından baskılanarak yönlendirilir. Si'nin HF çözeltisindeki I-V grafiğinin çözünme bölgelerinin karakteristiği şekil 2.12'de görülmektedir (R. L. Smith, 1992).



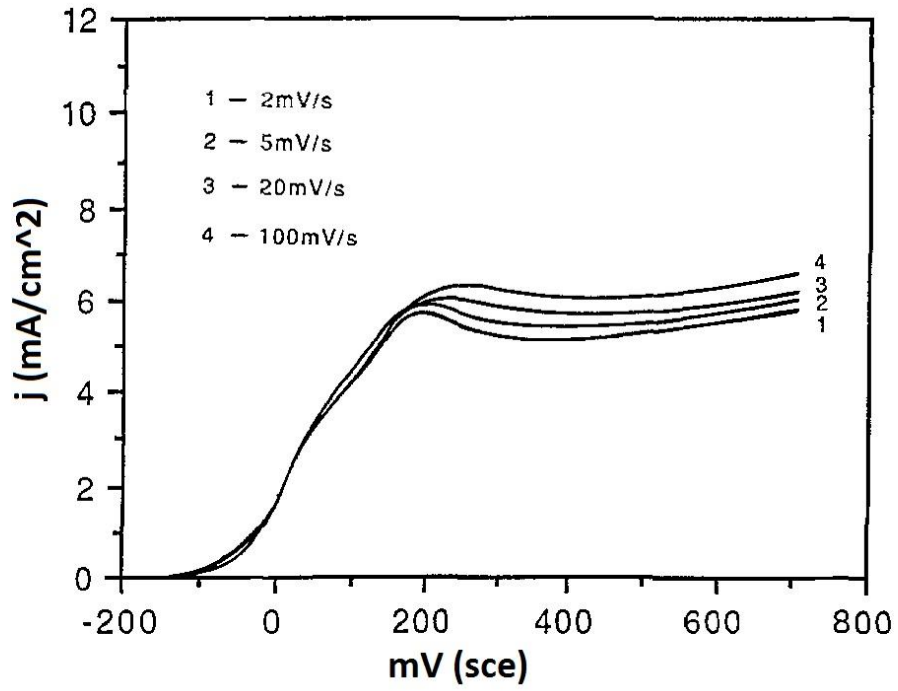
Şekil 2.12: Keyfi seçimli ölçekleme (Si örneğine ve deney koşullarına bağlı) altında, HF çözeltide çözünme bölgelerine göre anodik akım altında I-V eğrilerinin genel bir durumu. A bölgesi gözenek oluşumu, B bölgesi geçişi ve C bölgesi ise Elektro-parlatma bölgesi olarak deneylerce tanımlanmıştır (R. L. Smith S. D., 1992).

Şekil 2.12'de ki birimler ve sıfırlar keyfi olarak seçilmiş olup, Si'nin çeşidine ve deney parametrelerine bağlı olmaktadır. Bununla birlikte, üstel bölgede kutuplanma sırasında uygulanan gerilim arttıkça meydana gelen gaz çıkışı azalması görülür. I-V eğrisi tepe noktasına ulaştığında (B Bölgesi'nin sonunda) hemen hemen gaz çıkışı durma noktasına gelmekte olduğunu söylemekte de fayda vardır. Şekil 2.12'den ve bu bilgilerden yola çıkarak söylenebilir ki; HF sulu çözeltisindeki Si anodizasyon işlemine tutulurken, A bölgesinde gerçekleşen gözenek oluşumu sırasında ölçüm devam etmekte olduğu gibi oluşan GS yapının kalınlığı da artmaktadır. Artan GS kalınlığı da doğal bir sonucu olarak uygulanan her kademeli gerilim değeri için elektrot yüzeyinin farklılaşması anlamına gelir. Bu durumu ardı ardına üç defa; %1'lik HF çözeltisinde Si'nin p^+ örneğinin tarama oranı 2 mV/s için ortaya koyan I-V ölçüm grafiği şekil 2.13'te gösterilmiştir (X. G. Zhang, 1989).



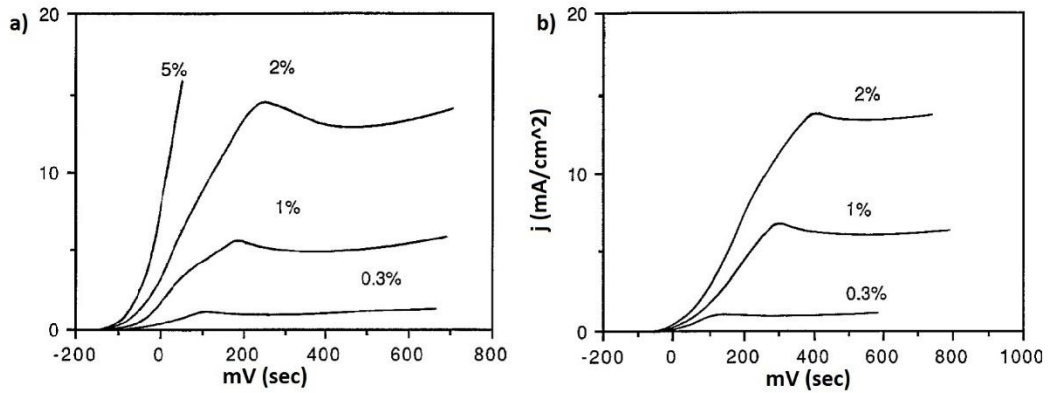
Şekil 2.13: %1 derişimli HF çözeltide p^+ örneği için gerilim tarama hızı 2 mV/s 'de J-V eğrileri (X. G. Zhang, 1989).

Şekil 2.13'te ki grafikten görüldüğü üzere 1. gerilim taramasından sonra ki ardı sıra gelen gerilim taramalarının hemen hemen çakışık biçimde olduğu görülmektedir. Bu durumu anlayabilmek için tarama oranı 2 mV/s ile 100 mV/s aralığı için kademeli olarak arttırılarak yapılan I-V ölçüm grafiği, tarama eğrilerinin benzerliği açıkça Şekil 2.14'te görülmektedir.



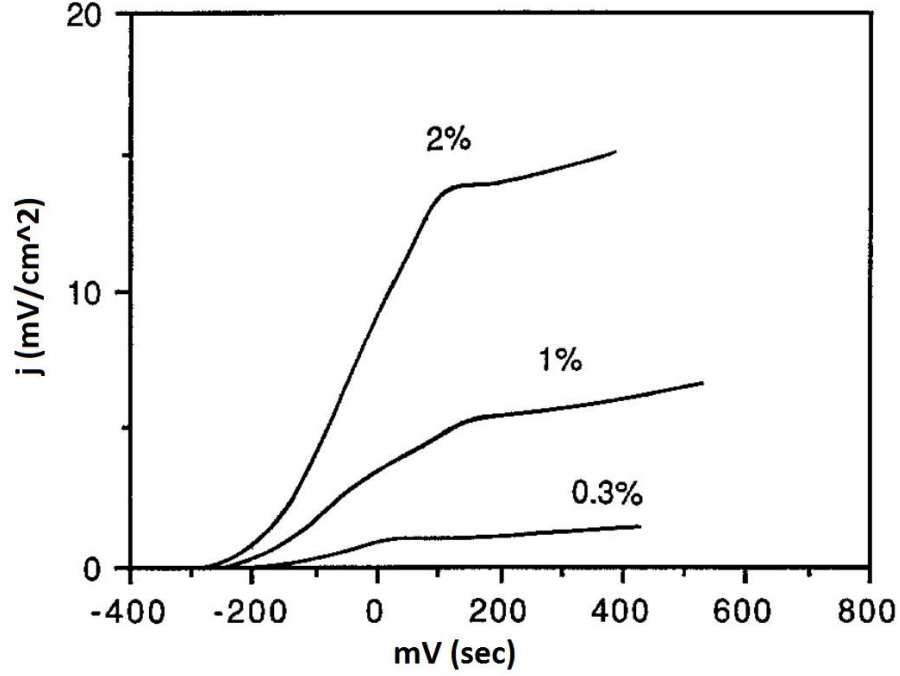
Şekil 2.14: %1 HF derişimli çözeltide üretilen p^+ örneğinin J-V karakteristiğine farklı gerilim tarama hızlarının etkisi (X. G. Zhang, 1989).

C bölgesinde açıkça görülen düşük oranda elektro-parlatma farkları dışında üstte bulunan şekil 2.14'te ki eğriler birbirleriyle neredeyse örtüşmektedir. Grafikten de anlaşılacağı üzere gözenek oluşumunda farklı tarama oranlarının GS'de gözenekliliğe diğerlerinden farklı bir etkisi neredeyse yoktur. Si'nin a) p^+ ve b) p^- tiplerindeki örneklerin 2 mV/s gerilim tarama oranı altında anodik I-V özellikleri üzerindeki farklı HF derişimindeki etkisini şekil 2.15'te a) p^+ ve b) p^- için gösterilmektedir.



Şekil 2.15: Farklı yüzdelerde HF derişiminin a) p^+ ve b) p^- için gerilim tarama hızı 2 mV/s 'de J-V eğrilerine etkileri (X. G. Zhang, 1989).

Benzer şekilde şekil 2.16'da gösterildiği gibi n^+ tipi Si için de durum şekil 2.15'te ki a) p^+ ve b) p^- için olan eğriler ile aynı davranışı gösterir. n^+ tipi Si'nin grafiği şekil 2.16'da verilmiştir.

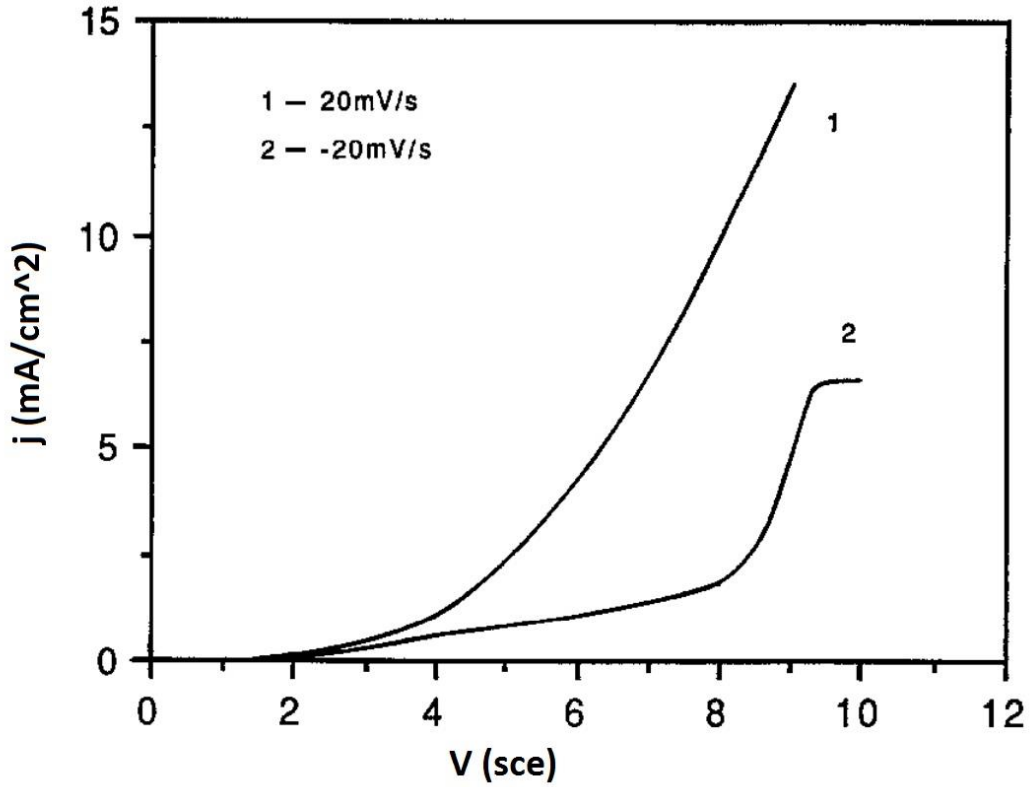


Şekil 2.16: Farklı yüzdelerde HF derişiminin n^+ tipi Si örneklerinde J-V eğrilerine gerilim tarama hızı 2 mV/s olmak üzere etkisi (X. G. Zhang, 1989).

Şekil 2.15a'da görüldüğü üzere %1 ile %10 arası HF derişimli sulu çözeltilerinde örneklerin hepsi benzer şekilde I-V eğrisi verirken; Tepe akım yoğunluğu, sulu çözeltilisinde HF derişiminin artmasıyla birlikte artar. Dolayısıyla tepe gerilimi de artar. Sulu HF çözeltilerinde %10'dan yüksek daha yoğun derişimlere sahip I-V eğrilerinde, yüksek akım yoğunluğunda H_2 gaz kabarcıklarının oluşumu; (2.3), (2.4), (2.5), (2.6), (2.7) ve (2.8) denklemlerindeki tepkimelere bakarak girenlerde bulunan HF'nin daha çok hidrojen çıkışı meydana getirmesiyle neden olduğu I-V eğrisindeki bozulmalardan ötürü net bir akım tepesi gözlemlenememiştir.

Fakat bizim çalışmamızda kullandığımız üzere n tipi Si için çözelti içerisindeki HF derişiminin I-V davranışına etkisi bu (p^+ , p^- ve n^+) 3 eğriden daha farklıdır. Si'nin n tipi için olan uygulamada gerilim tarama oranının yönü uygulanan gerilime

bağlı olarak farklı davranışlar göstermektedir. İlgili grafik şekil 2.17’de gösterilmiştir.

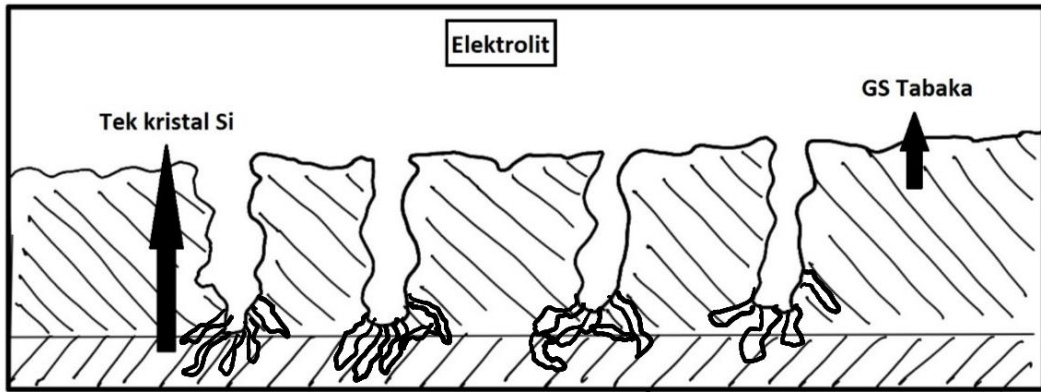


Şekil 2.17: 1) 10 mV/s, 2) 20 mV/s olmak üzere n tipi Si örneğin %1’lik HF derişiminde J-V eğrileri (X. G. Zhang, 1989).

Şekil 2.17’de n örneği için 1. eğride gerilim taraması pozitif yönde 20 mV/s olarak uygulanmış ve eğri üstel olarak uygulanan gerilime bağlı artış göstermektedir. Bu tip Si örnekte diğer örneklerle aynı akım yoğunluğuna erişmek için daha çok gerilim uygulanması gerekmektedir. Ama 2. eğriye bakacak olursak aynı şiddette negatif yönde uygulanan gerilim taramasında ise 8 V dolaylarında anlık bir yükseliş 9 V dolaylarına kadar devam etmekte ve sonrasında bir “sürekli tepe” vererek eğri 10 V dolaylarına devam etmektedir. Yani negatif kısımdan; I-V’deki A, B ve C bölgelerinin (Şekil 2.11’de) diğer örnekler gibi yüzey durumu belirgin olur. Dolayısıyla, n tipinde yüzeyin durumunun gözlemlenmesi için negatif tarama oranında (Şekil 2.16, 2. eğri) I-V’lerine bakmak gerekir. Diğerlerinde ise (Şekil 2.14 a ve b, Şekil 2.15) böyle bir + ve – yönde gerilim taramasından elde edilecek A, B ve C bölgelerinin bilgileri için bir ayırım söz konusu değildir. Ayrıca diğer tipteki örneklerden farklarından biri de aynı üretim koşullarında yüzeyde oluşan

gözenek çaplarının daha büyük olduğu aynı çalışmada da gösterilmiştir. Bunun yanısıra; söz konusu örnek n tipi tek kristal Si'den üretilmiş GS yapılar, çözelti içerisindeki HF derişimi ve akım yoğunluğuna da daha duyarlıdır.

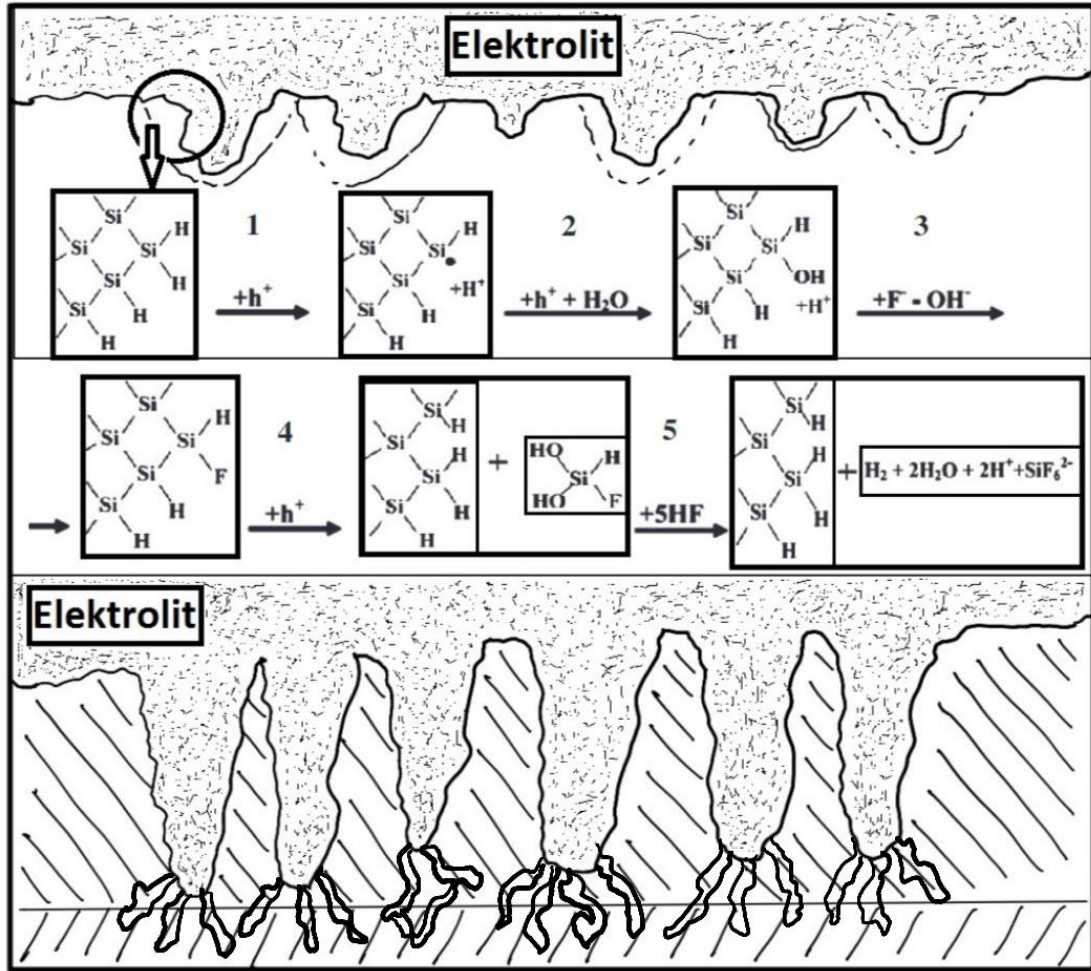
Şekil 2.13'e bakınca; GS'nin A bölgesindeki gözenek oluşumu aşamasında belirli bir gerilimde denk gelen akım yoğunluğu, 1. gerilim taramasının başlangıcı dışında gerilim taramalarının kaç kere tarandığının sayısına bağlı değildir. Dolayısıyla şekil 2.12'yi yorumlarken gösterilen A bölgesinde gerilime bağlı kalınlık artışını gözetirsek, bu durum; tepkime hızının GS tabakasının kalınlığına da bağlı olmadığını gösterir. Bu bilgiye de dayanarak, gözeneklerde tepkime girenlerinin ve tepkime çıkanlarının kütle aktarımı, GS oluşumu sırasında kalınlığına bağlı olmadığından dolayı gözenek oluşumunu sınırlamaz. Tepkimeye giren yüzey alanı olan GS tabakasının, tabaka olmayan yüzeye göre daha büyük olduğu olması nedeniyle, 1. gerilim taraması diğer gerilim taramalarından başlangıçta daha az bir akım yoğunluğu vardır. Anodizasyon süresince gözenekler oluşukça tepkime yüzey alanındaki görünen gerçek akım yoğunluğu diğerleriyle aynı duruma gelir. Şekil 2.18'de GS'nin yüzey durumunun örnek bir çizimi gösterilmiştir.



Şekil 2.18: GS oluşumuyla gerçekleşen yüzeyin durumu.

Görüldüğü üzere tek kristal Si üzerinde büyüyen GS tabakasının yüzey alanı başlangıç durumuna göre toplam net alanı arttırmaktadır. Zamanla tepkimeye giren arayüz gözenekler arasında farklı bağlar oluşturmaya başlar. Normal şartlar altında yüzeyi hidrojenle kaplı veya oksitlenmiş tek kristal Si arayüzde oluşan tepkimeler sayesinde bu farklı bağları oluşturmaktadır. Daha önce denklem (2.3), (2.4) ve (2.5) denklemlerinde bu ardışık tepkimeler zinciri ortaya konulmuştur.

Yüzeydeki tek kristal Si üzerinde gözenekliliği oluşturan yerel ardışık tepkimeler zinciri ise şekil 2.19'da gösterilmiştir.



Şekil 2.19: GS oluşumu sırasında çözünme/aşınma olayının nasıl gerçekleştiğini zincir tepkime basamaklarıyla gösteren çizim görseli.

Şekil 2.19'da görselleştirilen tepkime akışı yüzeydeki konumundan anlaşılacağı üzere 1, 2 ve 3. aşamalar boyunca; elektron deliği Si'nin yüzeyine geldiğinde negatif flor iyonlarının (F^-), Si-H bağlarını yıkarak Si-F bağı oluşumuna girmesi bu tepkime ve tepkime oluşum şartları için elektronegatifliği yüksek olan florün bağı daha kararlı olacağından yüzeye saldırma olasılığı artar ve yüzeyde Si-F bağları oluşur. Bu bağda ki flor, yüzeyde oluşan molekülü kutuplamasının etkisiyle; HF asitten diğer F^- iyonları da Si'nin yüzeyine hareket eder ve bunun sonucunda da bir yüzeyden bir de asitten ortaya çıkan hidrojen gazı (H_2) meydana gelir. Burada Si-F bağları indüklenmiş polarizasyon sağlar. Si-F oluşturduğu bu etkiyle; Si-Si sırt bağlarında e^- yoğunluğu zaman içerisinde azalır. Si-F yoğunluğu

da eşzamanlı olarak artar. Ardından da 5. aşama ile $SiF_6^{-2} + 2H^+$ tepkimesi gerçekleşir. Lehmann ve Gösele'nin Si için gözenek oluşturma adımları bu şekilde literatürde yer alır (V. Lehmann U. G., 1991).

Oluşan GS tabaka bir film gibi de davranır. Kritik akım yoğunluğu değerinin üstünde bu tabaka sırt Si-Si bağlarını kopararak ayrılmaktadır. Bu adımları takip etmek kullanışlı bir yöntem olup, “free-standing” olarak bilinen bir işlem olarak da amaca yönelik uygulanmaktadır.

Bu kritik akım yoğunluğu eşiğinin üzerinde gerçekleşen “free-standing” işlemi olacağına göre, kritik akım yoğunluğunu eşiğinin altındaki bölgede yüzeyde GS oluşumuna bakacak olursak; gerilim altında hareket eden yüzeyde bulunan hareketli yük taşıyıcılarının zamanla tüketilmesiyle Si/Elektrolit arayüzünde katkısız asal Si'ye göre daha yüksek dirençli, dolayısıyla iletkenliği görece daha düşük bir bölge oluşmaktadır. Böyle bir bölge, fazlaca katkılanmış n tipi ve p tipi Si için oldukça ince (kabaca birkaç mikrometre kadar) olmakta; ancak özel bir koşul olarak p-tipi Si de belirli bir durumuna kadar katkı seviyesi düşük katkılıysa bu tabakada oluşmamaktadır. Sonuç olarak, şekil 2.19'da üst kısımda gözeneklerin oluşmaya başladığı yerin çevresindeki kesikli çizgilerle gösterilen tüketim (deplasyon) bölgesinin kalınlığı, Si'nin katkılanma yoğunluğuna bağlıdır.

Gözeneklerin tane boyutu, çözünme/indirgenme tepkimesi süresince üzerinde büyüyeceği tüketim tabakası genişliğine ve tepkimenin nasıl yürüyeceğini belirleyen yük transferi mekanizmasına doğrudan bağlıdır. Sırt bağlarını içeren yüksek yoğunlukta katkılanmış alt tabakalarda yük transferine yük taşıyıcılarının tünellenmesi olayı baskındır. Dolayısıyla gözeneklerin tane boyutu tipik olarak yaklaşık 10 nm olan tüketim bölgesinin genişliğini izdüşüm olarak yansıtır. Karanlıkta anodizasyon işlemine tutulan düşük yoğunlukta n-tipi katkılanmış Si'de, kırılma geriliminde yük taşıyıcısı oluşumu meydana gelir. Gözenek tane boyutları, katkı yoğunluğuna bağlı olmadan yaklaşık 10 ile 100 nm arasında mezo-gözenekler biçiminde oluşmaktadır. Aydınlatma varlığında ise gözenek tane boyutu, çap olarak 0.1 ile 20 μm aralığında makro-gözenek biçiminde oluşmaktadır. Bu biçimdeki gözenek oluşumunda çaplarının boyutu yapılan katkılama yoğunluğuna ve uygulanan anodizasyon işleminin koşullarına bağlıdır.

Gözeneklerin boyutlara göre sınıflandırmak için birkaç çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazıları; Dubinin (Dubinin, 1979), Kodikara (J. Kodikara, 1999) ve IUPAC sınıflandırması başlıca kabul edilenler arasındadır. Gözenekler için IUPAC sınıflandırması tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2: Tane çapına göre gözenek sınıflandırması (IUPAC) (B. Zdravkov, 2007).

Gözenek Çeşidi	d Boyut (nm)
Makro-	$d > 50$
Mezo-	$50 > d > 2$
Mikro-	$2 > d > 0.7$
Süpermikro-	$0.7 > d > 0.4$
Ultramikro-	$0.7 > d$
Submikro-	$0.4 > d$

Buraya kadar anlatılan kısımlarda anodizasyon hücresi ve elektrolit, yüzey tepkimeleri ve çözünme kimyası, yüzey ve arayüz durumu, I-V eğrilerinin davranışları incelendi ve gözeneklerin boyutlarına göre sınıflandırılmasını genel ölçeklendirilmesine göre tanımlanması (IUPAC gösterimi) yapıldı.

GS’nin oluşumu için bu noktada yıllarca süren çalışmalarca çeşitli kavramsal yaklaşımlar geliştirilmiştir. Burada amaçlanan modellerin deneysel koşullarla ilişkilendirmeyi daha net kurup, GS oluşumu ve düzeneği daha doğru açıklamaktır. Aranan cevaplar ise yaklaşımdan yaklaşıma; Si ve HF arasındaki bağıntıyı daha iyi açıklamak, yüzeydeki çözünme durumunu netleştirmek ve deneysel koşullar ile ilişkilendirmek, Baele Modeli ve üzerinde geliştirildiği Theunissen modelinde olduğu üzere şekil 2.8’de verilmiş Si/Elektrolit (çoğunlukla sulu çözeltisinde HF ve seyreltici sıvılarla) arayüzünde ki elektrik alanın dağılımının düzenlenmesi sayesinde yapıyı anlamak, kuantum mekaniği

kullanılarak deplasyon (tüketim) bölgelerinin hesaplamasını sağlamak, GS üzerinde gözlemlenen fiziksel olguları açıklamak şeklinde oluşturulmuştur.

Söz konusu modeller aşağıda verilmektedir;

- **Baele modeli:** tek kristal Si yüzeyinde GS film tabakasının oluşması için Baele modeli (M. I. J. BEALE, 1985) odak noktası, daha önce 1.tip anodizasyon hücresinde anlatılanla paralel olarak Si anot ve Pt katot kullanılarak anodizasyon düzeneğine uygulanan akım yoğunluğudur. Uygulanan akıma denk ortaya çıkan elektrik alan ile yüzey tabakasında yerel düzensizlikler ortaya çıkmasının; p-Si'de Si/HF arayüzünde kutuplanmanın meydana gelmesi ve yük taşıyıcısı olan boşluğun oluşumuyla Si'nin yüzeyden çözünmeye ve dolayısıyla aşınmaya başlaması, oluşturulan bu GS oluşum düzeneği ile açıklamaktadır. Aşırı katkılanmış n-Si'den GS oluşumu gerçekleşebilmesi için akım geçirmeyle birlikte aydınlatılarak; fotonların yüzeyde boşluk oluşturması gereklidir. Yüzeyin düzgün olmadan rastgele noktalarda çözünmesine yol açarak yüzey üzerinde yereldeki bozulmaları sağlayan bu şartlarda gözeneklerin büyümesini/derinleşmesini başlatır ve çözünmenin indirgenmiş redoks tepkime zinciri bu bozulmaların üzerinden devam eder. Bununla birlikte, hem n-Si hem de p-Si tiplerinde GS oluşması için; yüksek gerilim uygulanması da gerekli koşul olup, elektrik alan yoğunluğu deplasyon bölgesine bağlı bir fonksiyon olarak tipi fark etmeksizin tek kristal Si ve YI'ler için de gözenek oluşumunun bir değişkeni olarak ele alınabilir. Bu modelin temel katkısı, yoğun madde fiziğinin hesapladığı ve deneylerle uyumlu olarak band diyagramları ve Schottky bariyerlerinin hesaplarıyla; katı düzeneklerde uygun olmasıdır. Bu bağlamda daha önce şekil 2.8'de verilen Theunissen modeli (Theunissen, 1972) n-tipi Si'den üretilen GS'nin oluşumunu açıklarken, Baele modeli (M. I. J. BEALE, 1985); p-tipi Si için bu modelin genelleştirilmesi ile oluşturulmuştur ve bu sebeple Baele modeli GS üretiminde, oluşumu açıklayan bir temel model olarak literatürce kabul görmektedir (R. L. Smith, 1992).

Yapılan deneylerin üzerine modelin önerdiği bir diğer bakış açısı ise; oluşan n ve p tipi Si'nin, katkı konsantrasyonu tarafından belirlenen gözenek

uçlarının çevresindeki akım geçişi değerlerine doğrudan bağlı olduğu olgusudur. Sadece GS oluşumu için değil, farklı YI/HF düzenekleri içinde uygulanabilir olmasını GaAs örneği üzerine göstermiş olup; Gözenek boyutunun ve film yoğunluğunun, anodizasyon işlemi sırasında çıkan akım yoğunluğuna ve HF sulu çözeltisindeki derişimine bağımlılığını da ortaya GS ve diğer YI/HF yapılar için ortaya koymuştur.

- **Difüzyonla sınırlandırılma modeli:** temel fayda olarak difüzyon ve elektrokimyasal aşındırma/çözündürme işlemlerinde düzgün çalışan kavramsal yaklaşım olması, bu modelin üzerine kurgulandığı fizikten dolayı temel özelliğidir. Burada GS oluşum süresince işleme tabi tutulan Si yüzeyine bir olasılık dağılımı fonksiyonuyla çözünme işlemlerinin ve yüzeyde ki gözenekliliğini rastlantısal olarak yüzeyin çeşitli yerel bölgelerinde oluşmaya başlayan tepkime adımlarının toplamı olarak kurgulanmaktadır; dolayısıyla da oluşum sırasında yüzeyde oluşan rastgele boşluklar yüzey tabakasının içlerine doğru (bulduğu kusurlu bölgelerde çoğunlukla olmak üzere) difüzyona uğramaya, Si atomlarını oksitlemeye başlamasıyla bu modelin kurgusunun da elektrokimyasal yaklaşımı başlamış olacaktır. GS yoğunluğunu kalınlığa bağlı olmayan bir parametre olarak gören difüzyonla sınırlandırılma modeli'nin önerisi yoğunluğun difüzyona uğrayan alanın uzunluğuna bağlı bir fonksiyonla hesaplanmasının daha gerçekçi ve deney uyumlu olacağı yönünde olup; a ve b deneysel sabitler, D: gözenek yoğunluğu ve L: difüzyon uzunluğu olmak üzere, $D = bL^a$ formülüyle tanımlı fonksiyonu kullanmışlardır (R. L. Smith S. -F., 1988). Baele modelinin aksine difüzyonla sınırlandırılma modeli bazı yaklaşımlar ve başlangıç kabulleri yapmadan oluşturulmuştur. Buradan beklenen sonuç olarak difüzyona uğrayarak e^- 'lar yüzeyi terk edecektir. Daha önce de belirttiğimiz üzere rastgele oluşan boşlukların, tepkime devam ettikçe GS oluşumu sürdürecektir. Düzensizce yüzey tabakasında çözünmeler gerçekleşecektir. Gözeneklilik oluşumunu doğrudan etkileyen nicelikler, uygulanan gerilim ve HF'nin sulu çözeltisindeki derişimidir (R. L. Smith, 1992).

- **Kuantum sınırlama modeli:** diğer modellerde kullanılan klasik potansiyel yaklaşımından farklı olarak bu modelde gözeneklerin boyutunun nano-mertebede olmasına dayanarak, gözeneklerin her birini kuantum nokta kuyu olarak kurgular. Bu nokta kuyular yığınsal kuyulardan farklı davranışlar gösterir. 3 boyutlu kuyular yığınsal olarak ele alınır. Alt boyutlara inildikçe bir serbestlik derecesi feda edilerek 2 boyutlu kuyu, 1 boyutlu kuyu (kuantum tel kuyu) ve 0 boyutlu (kuantum nokta kuyu) şeklinde kavramsallaştırılmıştır. Kuantum nokta kuyuları iletkenlik bandındaki e^- 'lar için engel olarak davranır ve bu şekilde kuyuda sınırlandırılır. Eğer yük taşıyıcıları bu engeli aşabilecek enerjiye sahip olduklarında engeli aşarak etkin olarak kristal içinde ilettime katılırlar. Bu durum düşük enerji ile geçen e^- 'lar için gerekli enerjiyi arttıracak için Canham'ın 1990 yılında yapmış olduğu yayında da ortaya koyulan GS'nin 300K'da fotolüminesans yapma durumunu açıklamaktadır. En düşük enerjisi ile geçen elektronların geçiş için gerekli enerjisinin yükselmesi sırasında GS boşluk üretimi üst limitine yaklaşır, sürecin sonunda durur. Yüksek kaliteli oksitlenmiş tabaka ile sınırlandırılan GS tabakasının gelişmiş lüminesans kararlılığı gösterdiğinin öngörülen biçimde olduğu da ifade edilmiştir (R. T. Collins, 1997). Collins'in bu çalışmaları Canham'ın fotolüminesans çalışmalarına ışık tutmuştur. Bu anlamda buradaki kavramsal yaklaşımın temel faydalarından birinin fotolüminesans olaylarını netleştirip, açıkladığını söyleyebiliriz.

2.3.4 GS Üretimine Etken Parametreler

GS oluşumunda çeşitli fiziksel ve kimyasal olaylarla karşılaştığında, alınan ölçümlere farklı tepkilerde bulunması ve dolayısıyla birbirlerinden farklı özelliklerde GS üretmek; GS'yi önemli kılan faydalardan biridir. Oluşum aşamasındaki bir tabakanın özelliklerine etki eden çeşitli parametreler önceki başlıklarda bir kısmıyla verilip, etki sonuçları verilmişti. Bunları sıralamak gerekirse, dizelge şu şekilde olur;

- Gözeneklilik (porosity)

- Kalınlık (thickness)
- Gözenek tane çapı (porous radius)
- Mikro yapısı (drain size)
- Yüzey yapısı (surface morphology)

Bu dizelgedeki tüm özellikler temelinde anodizasyon işleminin nasıl yapıldığına ve şartlarına doğrudan bağlıdır. Anodizasyon işlemi doğrudan bu özelliklerin nicelik ve nitelik bakımından denetimini sağlar. Bu nedenle anodizasyon işlemiyle bu özellikleri istenilen ölçüde değiştirebilir veya yeni özellikler edindirebiliriz.

Anodizasyon işlemini de değiştiren koşulların varlığı olduğuna göre, bu koşulların denetimi doğrudan yukarıdaki özelliklerin değişimini sağlamak, istenilen ölçülerde eldesini sağlamaya yarar. Bu noktada anodizasyon koşullarının etkisi, dizelge şeklinde;

- HF derişimine,
- HF'nin çözelti içinde seyreltmek için kullanılan sıvının/sıvıların cinsine ve derişimlerine (birbirlerine göre veya ayrı olarak),
- Akım yoğunluğuna,
- Anodizasyon işlemi zamanına,
- Tek kristal Si tipine ve Si'nin direncine,
- nSi'ler için aydınlatmaya,
- Sıcaklığa,
- Ortamda bulunan neme,
- Kurutma şartlarına

bağlıdır. HF çözeltisini seyreltmeye yarayan sıvıya/sıvılara örnek olarak EtOH verilebileceği gibi, bu örnekten başka sulu çözeltisinde olduğunu ya da ayrıca deiyonize suyla seyreltilebileceğini söylemekte fayda vardır. Bunların çeşitli oranlı ölçeklerde birleşerek de elektrolit olarak kullanabilineceği de apaçıktır. Akım yoğunluğu film kalınlığı ve yüzey yapısı için önemlidir. Nobuaki Noguchi ve Ikuo Suemune'nin yaptığı çalışmalar göstermiştir ki n-tipi Si'lerde GS oluşturmak için aydınlatma doğrudan etken bir parametredir (N. Noguchi, 1993).

Ayrıca katkılama yoğunluğu da doğrudan GS filmin özelliklerine doğrudan etki etmektedir. Yeter miktardaki yük taşıyıcısına sahip olmak veya bunların sayısı,

gözenek oluşumu sırasında ve elektronik akımda doğrudan yer alacağını bildiğimizden ötürü fizik bilimi açısından öngörülebilir bir durum oluşturmaktadır. Ayrıca sıcaklık, ortam nemi ve kurutma şartı gibi ortama bağlı değişkenlerde vurgulanmalıdır. Sıcaklığa bağlı olma durumu, $k_B T$ kadar ısı enerjisi alma durumunda yük taşıyıcılarının sayısında artış olacağı için ve ayrıca YI'lerin makro özelliği olarak sıcaklıkla iletim bandına geçen elektron sayısının arttığını da bildiğimiz için; yük taşıyıcıları doğrudan çözünme sıralı tepkimelerine ve yerel akım yoğunluğuna katkıda bulunarak GS üretiminde denetime sahip olunulmasını sağlamaktadır. Benzer durum n-tipi Si için aydınlatmada da kavramsal olarak bu şekilde gerçekleşir. Bu seferde $\hbar\omega$ foton enerjisi alma durumunda yük taşıyıcıları artacak ve iletim bandındaki elektronlar artacaktır. Dolayısıyla da iletkenlik artacak, bu durumda da GS oluşumunu ve niteliğini etkileyecektir.

Literatürdeki çalışmalarca, HF derişimi yüksek elektrolit ile üretilen GS yapıda; Si'nin yüzey tabakasında daha düşük çapta gözenek ile düşük gözenekliliğe sahip olduğu, anodizasyon işlemi altında bırakılma zaman aralığı arttıkça GS'nin kalınlığının da arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca anizotropinin de, gözeneklerin olduğu tabakanın derinlerinde gitgide artmakta olduğu bu gözlemler sonucunda bildirilmiştir.

Gözenekli tabakada; çözünme/aşındırma yoluyla oluştuğu bilindiğine göre, modellerimizi bunun üzerine kurduğumuz bilgisinden yola çıkarak, yüzeydeki molekül/atom kayıpları artmaktadır. Bu da bize gösterir ki; eğer ki kaybedilen kütleden yola çıkarsak ve GS'nin büyüdüğü altlığında kütesini ölçebilirsek, gözeneklilik için bir epistemolojik ve ampirik bir bağıntı kurabiliriz. Gözeneklilik için kurulan bu bağıntı; GS üretiminde gözenek oluşumunun gerçekleştiği zaman aralığında kütle ölçümleri alınarak hesaplanabilmektedir. Bunun için anodizasyon işlemine başlamadan önce kullanılacak tek kristal Si'nin kütesini ölçülür ve m_1 belirlenmiş olur. m_2 olarak anodizasyon sonrası GS/Si kütesi tartılır. Ardından daha önce de 2.3.3 no'lu bölümde bahsetmiş olduğumuz free-standing tekniğini uygulamak için akım bir anda arttırılarak veya KOH/NaOH çözeltisi hazırlayıp daldırılarak GS tabakanın Si altlıktan ayrılması sağlanarak, GS film alınır ve geriye

kalan altlığın kütlesi m_3 olarak belirlenir, Gözeneklilik aşağıda verilen denklem (2.9)'da ki;

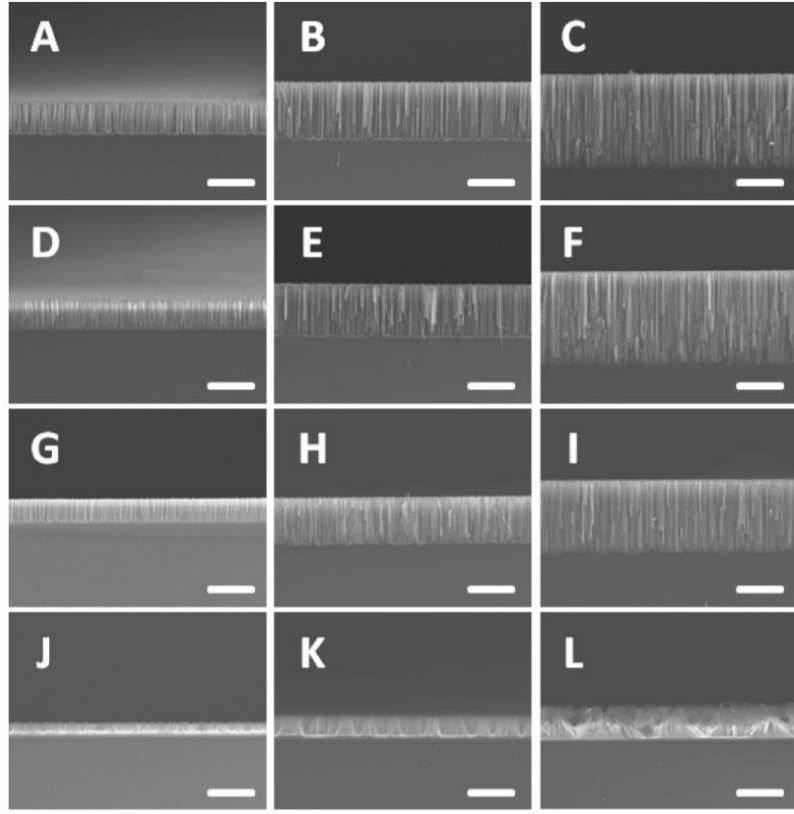
$$P(\%) = (m_1 - m_2)/(m_1 - m_3) \quad (2.9)$$

gibi hesaplanır. GS tabakanın kalınlığı için yapılan hesap ise denklem (2.10)'da;

$$d(nm) = (m_1 - m_3)/\rho \cdot S \quad (2.10)$$

biçiminde verilir. Denklem (2.7)'de verilen ρ : Si'nin yoğunluğunu, S: altlıktan koparılan GS filminin yüzey alanını temsil eder. Denklem (2.9)'dan ve denklem (2.10)'dan anlaşılacağı üzere gözeneklilik parametresi makroskobiktir. Bu klasik yaklaşım, farklı modellerce veya farklı yorumlara açık olduğu için tartışmalı bir ifade olduğu da açıktır. Bunun için yüzeyi ve kesiti hakkında bilgi sahibi olmak gereklidir. Dolayısıyla GS örnekleri için taramalı elektron mikroskobu SEM (scanning electron microscope) analizi ile görüntüleri alınıp; gözeneklilik ve yüzeyin durumunu (surface topology, surface morphology) netleştirmeyi sağlamaktadır. SEM'de yüzeye elektronları gönderip, yüzey ile etkileşmesi sağlanır. Bu da elde edilen verilerin makroskobik verilerle uyumlu olup olmadığını da cevaplar. Anodizasyon koşullarının değişmesi ile 1. dizelgedeki parametreleri değiştirdiği gibi, gözenekliliği de değiştirdiğine dair çalışmalar vardır (R. L. Smith, 1992).

Si'nin n-tipi için üretilen GS'de gözeneklerin tane boyutu, p-tipi çeşitlerine kıyasla çok daha büyüktür. Katkılama yoğunluğu arttırıldığında ise GS tabakada bulunan boşlukların katkılama yoğunluğuna bağlı olarak daha da azalacağı, çeşitli yayınlarda da yazılmıştır. Katkılama yoğunluğu arttıkça çözünme/aşınma zincir tepkimelerinde de etkileşim sayısı istatistiksel olarak artacağı için beklenen bir durum olarak da düşünülebilir. Şekil 2.20'de örnekler seçkisi; çeşitli anodizasyon/dağlama şartları ve 10dk, 15dk ve 30dk zaman aralığındaki üretimi için GS'nin SEM fotoğraflarından verilmiştir.



Şekil 2.20: Farklı üretim şartlarında oluşturulmuş GS'nin çekilmiş SEM görselleri (X. Zhong, 2011).

Sotgiu ve arkadaşları GS üretiminde anodizasyon hücresi içerisinde elektrolit çözeltiye EtOH yerine farklı yüzey aktif madde kullanımlarına bağlı olarak gözenekliliğin ve yüzey yapısının nasıl değiştiğini göstermek üzere 1997 yılında çalışma yayınlamışlardır (G. Sotgiu, 1997). Bu farklı yüzey aktif maddeler ile EtOH'a benzer şekilde yüzeydeki tutunma (adsorption) artırılarak yüzey geriliminde azalma gerçekleştirilerek yaşlanma ve ısısal etkileri cSi/Elektrolit çözelti arayüzünde denetimlenebilir bir duruma getirilmiştir.

Oksitlenmiş GS film üzerine tutunmayı (adsorption) inceleyen başka bir çalışmada spektroskopik elipsometre kullanılarak karakterizasyon hedeflenmiş ve GS/Çözelti arayüzünü çalışmışlardır (R. B. Bjorklund, 1997). GS tabaka burada düşük pH değerlerinde bile negatif yüklendiği bilinmekte ve temel fikir olarak pozitif yüklü yüzey aktif maddelerin GS yüzeyde bir sonda gibi davrandığı önerilmektedir. Malzeme olarak kristal yönelimi (111) ve öz direnci $\rho = 0.01 - 0.02 \Omega\text{cm}$ olan pSi kullanılmış ve anodizasyon hücresinde dağlanmıştır. Anodizasyon hücresi içerisinde ki elektrolit çözelti derişimi 1:1.5:3 olmak üzere

HF:dH₂O:EtOH karışımı kullanılmıştır. Dağıldığı akım yoğunluğu $J = 50 \text{ mA/cm}^2$ olmak üzere sabit olarak uygulanmıştır. 6-7 saniyelik dağlama sonrası kıvılcımsı-sarı GS filmler üretilmiş ve 300 °C sıcaklıkta tavlantı yapılmıştır. Çalışma sonucunda, katyonik yüzey aktif madde setiltrimetilamonyum bromür molekülleri yüzeye geri dönüşümlü olarak tekrar tersine çevrilebilir bir biçimde tutunmaktadır. EtOH'lı çözeltilerde, alüminyum nitrat ve gaz fazından titanyum (IV) klorürün eklenmesiyle yüzeylerin modifikasyonu, ardından termal ayrışma, yüzey özelliklerini ve yüzey aktif madde olarak tutunma davranışını değiştirmiştir. Ayrıca kullanılan optik modellerin, çözücü tarafından gözenekleri doldurma derecesi ve tutunum gerçekleştiren yüzey aktif madde miktarı ile ilgili verilerin açıklanabilmesi için nicel bir referans çerçevesi sağladığı söylenmiştir.

Kristal yönelimi (100) B ile katkılanmış pSi malzeme üzerinde üretilen GS tabakanın oluşumuna farklı karbon sayısına sahi alkol moleküllerinin çözelti içerisinde çözücü olarak kullanıldıklarında ürettikleri GS'nin oluşum süreçlerinde nitelik ve nicelik açısından farklılık kazandığı gözlemlenmiştir (T. Urata, 2012). Anodizasyon sırasında çözeltide kullanılan alkolün çeşidine göre oluşan gözenekli tabakanın veya çözölen kısmının özellikleri farklılık göstermekte olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte gözenekli kısmında farklı yüksekliklerde olduğu gözlemlenmiştir. Derişimi düşük HF çözeltisinde kullanılan alkolün çeşidine göre alkoldeki karbon sayısı arttıkça kararlı makro gözenek oluşumu sağlandığı belirtilmiştir. Makro gözenekler de aynı koşullar altında yüzey çözünmesine karşı kararlı hale gelmekte olduğu söylenilmiştir. Yüzeyin üst kısmının çözünmesine, düşük HF derişimli çözeltide alkolün varlığı neden olduğu şeklinde açıklanır. Dietil eter içeren çözelti kullanıldığında gözenek duvarlarının çözünmesi baskılandığı gözlemlenmiştir. Organik çözücülerin gözenek oluşumuna önemine vurgu yapılan çalışmada, alkolün türünün doğrudan GS tabakanın gözenek yapısını da etkilediği de doğrulanmıştır.

Kristal yönelimi (100) olan düşük katkılama seviyelerine karşılık gelen $\rho = 1 - 10 \text{ } \Omega\text{cm}$ aralığında öz dirence sahip nSi malzeme kullanılarak GS üretimi yapılan bir çalışmada ise anodizasyon hücresinde elektrolit olarak ağırlıkça %40 HF ve %30 H₂O₂, hacimce 1:2:2 olan derişimin monohidrik alkollerden oluşturulmuş karışımı kullanılmıştır (Y. Zhang, 2016). H₂O₂ sayesinde aydınlatma olmaksızın

oksitleri harekete geçirerek Si yüzeyinde kusur/boşluk oluşturabilir, bu düzeneğe yük taşınımı gerçekleştirebilmesini sağlar. Elektro-dağlama öncesi, 1 µm kalınlığında Al kontak, parlak olmayan arka yüzeye anot olarak kullanılmak üzere kaplanmıştır. Yapılan deneylerde, elektrolit çözelti tarafından farklı alkol katkı maddeleriyle ve aydınlatma olmaksızın aşındırılan GS yüzeyinde çapraz şekilli gözeneklerin gözlemlenebileceğini göstermektedir. Alkollerin sırası arttıkça yoğunluğun azaldığı ve dal uzunluğunun arttığı belirlenmiştir. Ana gözeneklerin boyutundaki değişiklikler kendi derinlikleriyle aykırı sonuçlarda vermektedir. Özellikle MetOH'deki GS tabaka, küçük ana gözenek boyutundadır; sahip olduğu derinlikse büyüktür, çünkü yanal olarak aşındırmak için yeterli geometrik alana ve elektriksel yüke sahip değildir ve yüklerin çoğu gözeneklerin dibinde birikir ve derinliğin büyümesini teşvik ettiği biçiminde düzeneğin süreçleri açıklanmıştır. Ayrıca çözeltiye α -PentOH eklendiği zaman, hidrofobik özelliklerinden dolayı büyük dallanma yapabileceği ve derinlik yönünde dağlamayı engelleyebileceği düşünülmüştür. Bu çalışmada elde edilen deney sonuçlarında, farklı alkollerin; gözeneklerin büyüme süreci üzerinde doğrudan etkisi olan cSi'nin çözünme kinetiği üzerindeki etkisine vurgu yapılmıştır.

pSi kullanılarak yapılan bir çalışmada (M. Zhao, 2015), -0.5 V'tan +0.5 V'a döngüsel gerilim taraması yaparak oluşturulan GS tabakaların verimlilikleri incelenmiştir. GS'deki gözenek oluşumu sürecinin topolojik olarak içerdiği makro ve mezo boyutundaki gözeneklerin karakterizasyonu SEM analizi ve döngüsel gerilim taraması ile üretilen GS tabakaların karakterizasyonu bunun üzerinden incelenerek, kontak olmadan ve dağlamaya gerek olmadan GS üretiminin mümkün olduğuna dair kanıt sunduklarını ileri sürmüşlerdir.

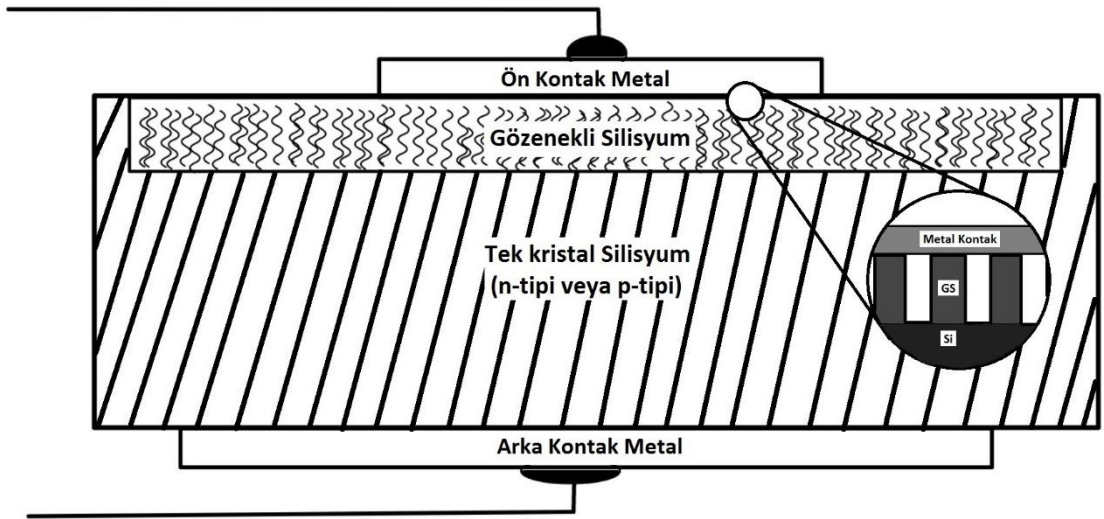
Buraya kadar GS'nin çeşitli anodizasyon koşullarında üretiminin literatürdeki örneklerini ve şartlarını verdik. Üretilen GS malzeme; yüzey durumu ve yüzey bağları çeşitliliği ile sahip olduğu özellikler sonucunda metal ile eklemlenerek düzeneğe biçimine getirilip, pil veya sensör olarak aygıtlştırılabilir. Bu durumda çeşitli mertebeden akımlarda uygun elektriksel koşullara göre de kullanılabilir son tüketici ürünü olarak ortaya konabilir yapılardır. Sıradaki konuda bu duruma getirmek için tasarlanan Metal/GS/Si yapılarının literatürünü vermektir.

2.4 Metal/GS/Si Yapıların Özellikleri

Elektron-boşluk çiftlerinin üretimi (generation) ve yokolumu (recombination); elektronun iletkenlik bandına geçerek gerisinde bıraktığı boşlukla beraber meydana gelen birbirine bağlı sistem oluşumu, aynı şekilde tekrar bir araya gelerek bu ikili parçacık sistemini sonlandırmasıyla da yokolumu ile açıklanan düzenek ve elektron taşınımının (yük taşıyıcılarının taşınımının) özelliklerinden dolayı elektronik cihazların üretiminde giderek yaygınlaşması, bu özelliklerinin karakteristik olması nedeniyle GS'nin de bu çalışmalara eklenmesine sebep olmuştur (O. V. Brodovoy, 2002). Özellikle yüzey bağlarının çeşitliliği ve konsantrasyona bağlı olarak anodizasyon hücresi ile üretilebilecek malzeme özelliklerinin çeşitlendirilebilmesi de yük taşıyıcılarının taşınımı ve arayüzey durumunu doğrudan etkileyeceğinden ötürü etken bir durum olarak söylenebilir. Yük taşıyıcıların hareket mekanizmalarına göre; Metal/GS/Si, GS/Si ve Metal/GS eklem yapılarına göre; yasak band genişliğine göre karşılaştırıldığında GS'nin sağladığı faydalar sebebiyle kullanım alanı 90'ların başlarından itibaren çeşitli çevrelerce çalışılmış ve mikroelektronığe uygun duruma getirilmeye başlanmıştır. Genellikle bir arka ohmik kontak üzerine GS'nin üzerinde büyütüldüğü Si altlık, GS'nin kendisi ve GS üzerine çeşitli yöntemlerle kaplanan metalik malzeme ile kontak alınarak sistem üretilir. Si altlıktan sonra diğer tarafa tekrar GS üretilerek ardı ardına GS/Si yapıları basamak olarak üretilerek arka kontaktaki metalin iş fonksiyonuna kadar basamaklandırılabilir. n-tipi Si kullanılarak Simons ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (A. J. Simons, 1995) Metal/GS/nSi eklemleri için incelenmiş, metal çeşidi olarak; alüminyum (Al) için J-V karakteristiklerinin ohmik olduğu belirlenmiştir. Altın (Au) için de Au/GS/Si düzeneğini, Au/GS kontağını bir Schottky diyotu ve diğer düzenek arayüzünü de seri direnç olarak modelleyerek Au/GS kontağı alındığında; 0.74 eV yüksekliğinde hesaplanan, doğrultucu bir Schottky engeli oluşturan, J-V eğrisinin karakteristiğinin kararlı olduğu sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla Schottky kontak veren bu yapıda Au üzerinde artı yönde ileri besleme olacağı için, GS'yi doğal bir n-tipi olarak çalıştığını söylemişlerdir. Ayrıca çalışmada; Fermi seviyesi'nin Si altlık üzerinde büyüyen GS'yi oluşturan Si kuantum tellerinin bulunduğu tabakanın yüzeylerindeki durumlarca tarafından sabitlenmiş olduğu sonucunu

çıkarmaktadırlar ve p^+ alt-katmanlarından üretilen bir GS'nin de n-tipi olabileceğini söylerler.

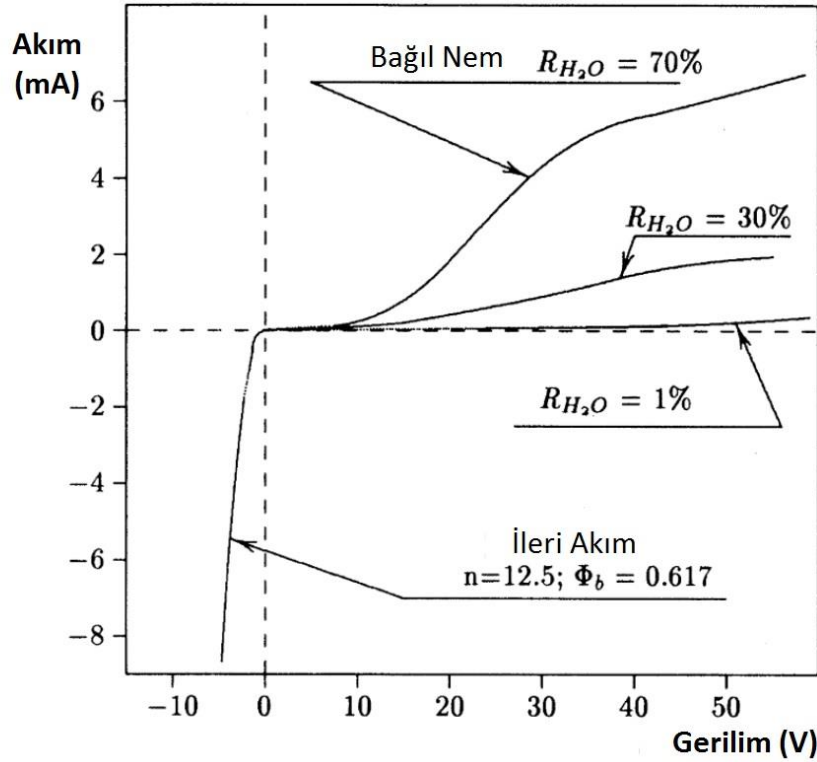
Simons ve arkadaşlarının yaptığından farklı olarak ise p-tipi Si için de yapılan çalışmada (Dimitrov, 1995); Anodizasyon hücresinde akım yoğunluğu 150 mA/cm^2 olarak uygulayarak; elektrolit çözeltisi, deiyonize sulu HF:EtOH olan karışım ile Metal/GS/p-Si (yayında hangi metal elementinin kullanıldığı bildirilmemiştir) yapılar üretilmiştir. İleri ve geri besleme akımları altında I-V eğrilerinin Schottky-kavşağı benzeri davranış gösterdiğine ait deneysel bulgular verilmiş olup; geri besleme akımının neme duyarlılığına karşı farklı nem yüzdelерinde I-V eğrileri karşılaştırılmıştır. Elektron-Boşluk ikilisinin üretimi ve tekrar bir araya gelerek yokolunu burada etken bir düzenek olarak çalışmaktadır. Ayrıca aynı çalışmada; C-V eğrilerinin de karakteristik olduğu, dolayısıyla kapasitansın neme duyarlı olduğu sonucuna da ulaşılmıştır. Kullanılan Metal/GS/Si yapının temsili gösterimi şekil 2.21'de verilmiştir.



Şekil 2.21: Metal/GS/Si yapının katmanlarının devre üzerinde gösterimi.

Yukarıda gösterildiği üzere yapılan katmanların üst kısmında pil ve sensör özelliğini gösteren yüzeyin durumu temsili olarak büyütülerek büyüteç içerisinde gösterilmiştir. Burada yüzeyin sensörlerde duyumunu ve pillerde enerji depolanmasını sağlayan kısım buradaki bağlardan ve gözenekliliğinden dolayı oluşmaktadır. Büyüteç içerisinde gösterildiği üzere akım buradan çekilip, devreyi döolaşmak ve yüke binmek üzere alınmaktadır. Yukarıda gösterilen şemaya sahip

bir Metal/GS/Si yapının nem duyarlılığını gösteren I-V grafiği şekil 2.22’de verilmiştir.



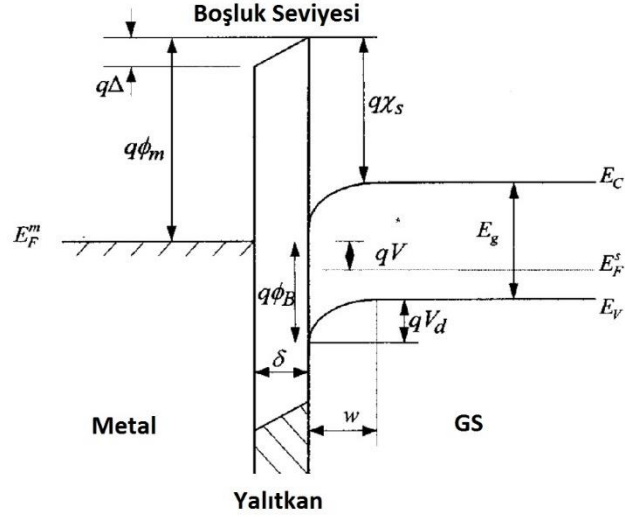
Şekil 2.22: İleri akım altında Metal/GS/Si yapıların farklı RH değerleri I-V eğrilerinin davranışı (Dimitrov, 1995).

Metal/GS yapılarındaki Schottky engeli hesapları bize arayüz hakkında detaylı bilgiler vermektedir. Bu hesaplar 90’lı yıllarda bir dizi çalışmayla hesaplanıp GS’lerin eklemlerinin nasıl çalışacağı veya eklemlenecek malzemelerin nitelikli seçimi için gereklidir. Bu deneylerde ki yöntemlerden biri olarak Matthai ve arkadaşları (C. C. Matthai, 1992) Silisit/Si arayüzü “metal induced gap states model” olarak bilinen, Türkçesi “metalle uyarılmış yasak aralık durumları modeli” ile açıklanan bir model; Schottky engelini hesaplamakta ve yasak band aralığını hesaplamakta kullanılmaktadır. Silisit/Si arayüzü için silisit olarak $NiSi_2/Si$ arayüzleri kristal yönelimleri Si (111) ve Si (100), $CoSi_2/Si$ arayüzü kristal yönelimi Si (111) olarak deneyde kullanılarak; elektronik yapıları bu çalışmada ortaya konulmuştur. Engel yükseklikleri ve enerji hesapları yapılan bu çalışmada Metal/Si arayüzü için de Schottky engel yükseklikleri, arayüzü oluşturan bağların çevresindeki atomlarca metal bağının ne kadar kuvvetli bağlandığı hakkında

sonuç verilmiş olup; arayüz mesafesi daraltıldıkça arayüz durumlarının yoğunluğu ve arayüz genişliğinde artma etkisi göstermekte, dolayısıyla engel boyunda azalmaya neden olduğu anlaşılmıştır. Daha sonra Ke ve arkadaşları tarafından yapılan Metal/GS/Si yapısında Schottky engeli yüksekliğini belirleme çalışmasında da Schottky diyotlarının/Metal-Yalıtkan-YI arayüzlerinde balistik elektron taşınımı yoluyla analizinin yapıldığı ilk defa 1988 yılında uygulanan BEEM (Ballistic Electron Emission Microscopy) tekniği kullanılarak Au/GS kontağında engel yüksekliklerinin değiştiğini ortaya koymuşlardır. Daha önceki çalışmalarda (R. Laiho, 1995) (R. Laiho, Electronic properties and Schottky barrier of the porous silicon—Au interface, 1995) yöntemsel sonuç olarak, elektriksel özelliklerinin daha gelişkin olduğu ileri sürüldüğü gibi söz konusu çalışmada da lazerle üstten eritme (Laser Ablation) işlemine tutularak üretilen GS için yapılan ölçümler; bu Schottky engel yüksekliklerin farklı bölgelerde 0.89eV ile 1.1eV aralığında değişim gösterdiği deneylerince belirlenmiştir.

GS/Si eklemünde bant bükümü özellikleri doğrudan ışık duyarlılığının şiddetine bağlı olacağını gösteren Balagurov ve arkadaşlarının çalışmasında (L. A. Balagurov, 1997); Al/GS/Si yapılarında da ışık duyarlılığının aradaki GS katmana rağmen Al/Si kontağına benzer olduğunu bulmuşlardır. I-V eğrisinin bağımlılığının temeli heteroeklem yoluyla yük taşıyıcılarının akım taşınımıyla da karakterize edilebilir olduğunu söylemişlerdir. Balagurov'un devam çalışmalarından birinde ise (Balagurov, 2001), birbirinden farklı kalınlıklara sahip GS tabakalar için metal/GS/pSi yapıları oluşturulduktan sonra farklı sıcaklıklarda J-V eğrilerinin ölçümü alınıp; elektriksel davranışlarının karakterizasyonunu sağlamışlardır. Buradan hareketle GS'nin kalınlığının elektriksel davranışına doğrudan etkisi vardır ki; 1mm'nin altındaki kalınlıklarda üstündekilere göre söz konusu yapılarda önemli farklar da bu çalışmada ortaya konulmuştur. Metal/GS eklemünde bulunan oksitlenmiş tabakanın oluşturduğu tuzak Schottky engelindeki yükseklik ve farklı kalınlıklarda hazırlanabiliyor oluşu da, bunun doğrultucu niteliğinin olması anlamına gelmekte; devre elemanı olarak kullanılabilmesine ve opto-elektronik aletlerde kullanımına olanak tanımaktadır (R. J. Martín-Palma, 1999). Söz konusu çalışmada, Metal/GS/Si yapıları için çalışılmış ve farklı sıcaklıklarda tavlanarak üretilen bu yapıların I-V eğrilerinin sıcaklığa bağımlılığı

ve MIS tipindeki yapılarda eğrilerin kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumlar aynı zamanda bu yapıların endüstriyelendirilebilir olduğunu göstermiştir. MIS tipindeki yapılar için enerji-band diyagramı şekil 2.23'te verilmiştir.



Şekil 2.23: Metal/GS ekleminin enerji-band diyagramı (R. J. Martín-Palma, 1999).

Burada w : deplasyon (tüketim) bölgesini, $\delta(\text{\AA})$: oksit yalıtkanın genişliğini, kalan simgeler doğrudan literatürde kullanıldığı gibi temsil etmektedir.

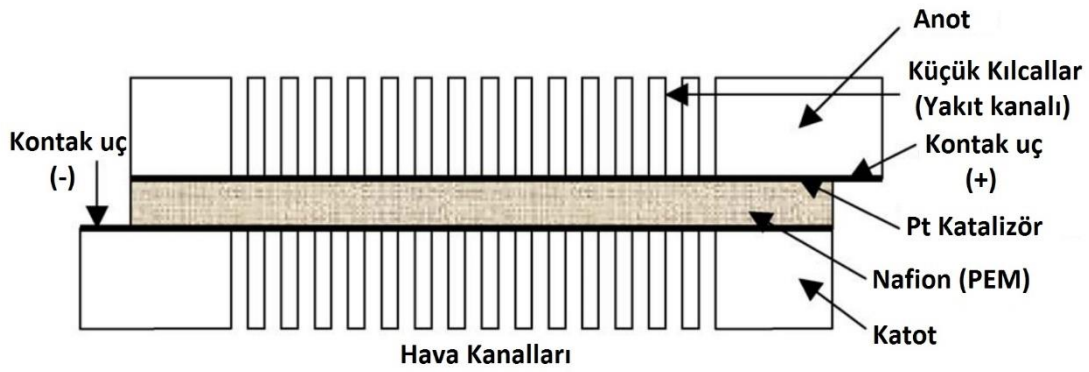
Yukarıda söz konusu edilen bu özellikler temelinde GS'nin Metal/GS/Si yapıları için çeşitli sensör, pil ve biyolojik uygulamaları (Nem, Gaz, Ortam ölçümleri, Yakıt, Güneş, Organik ve İnorganik malzemelerin belirlenmesi, Hedefe doğrudan ilaç taşınımı, ...) için mümkün ve kazançlı kılmaktadır.

2.4.1 Yakıt Pili

Yakıt hücreleri; kullanılan yakıtın içeriğinde bulunan moleküllere ait kimyasal bağların içerdiği enerjiyi çeşitli elektrokimyasal tepkime basamaklarıyla açığa çıkartıp veya yük taşıyıcılarının akışını sağlayarak elektrik akımı üretmek için kullanılan düzeneklerdir. Biri anot diğeri katot ve bu iki elektrot arasındaki iletim için fonksiyonel elektrolitten oluşan yakıt hücrelerinde tepkimeler yakıt pilinin çeşidine ve yakıta bağlı olarak anotta yakıtın oksitlenirken oluşan e^- 'lerin dışarı doğru akım oluşturmasını sağlarken; elektrolitte iyonların taşınımı ile yük akışı

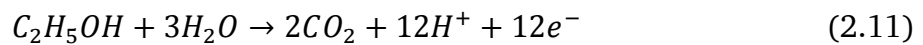
devam eder, katot ucunda yükseltgen olan oksidan madde e^- olarak indirgenir, dışarıdan içeriye yük akışı sağlanarak devre çalışır duruma gelir.

Islak aşındırma (wet etching) yoluyla malzemede oluşturulan gözeneklilik ile GS tabaka burada elektrot olarak kullanılabilir özellikle olduğunu daha önceki çalışmalarda gösterilmiştir. GS tabakadaki gözenekler elektrot olarak küçük kılcal damar yapısında çalışırken yakıt deposu olarak da hazne görevi görmektedir; dolayısıyla yakıt hücresinin alanını arttıracaktır veya bu özelliği ile yakıt hücresinin küçültülmesine olanak sağlayacaktır. Küçük kılcalı yapısı sayesinde bu kılcallar yakıtı tepkimenin gerçekleşeceği bölüme adeta pompalarcasına hareket ettirmesini sağlayarak akış gerçekleşecektir. (S. Aravamudhan, 2005) Söz konusu çalışmada bahsedilen yakıt hücresinin bir görseli şekil 2.24'te verilmiştir.

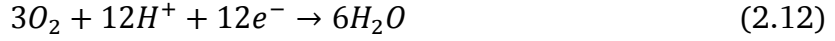


Şekil 2.24: GS kullanılarak üretilmiş mikro-DEFC yakıt pili aygıtı görseli (S. Aravamudhan, 2005).

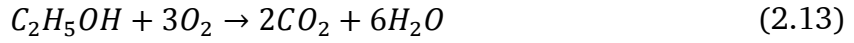
Yakıtı yakmak (oksitlemek) kimyasal enerjiyi açığa çıkarmak için kullanılabilir. Söz konusu çalışmada, yakıt olarak EtOH ve su karışımı kullanılmaktadır ve anodu kimyasal olarak beslemektedir ki üretilecek elektrik akımının kaynağı bu tepkimedir. PEM (Proton Exchange Membrane) malzeme olarak kullanılan Nafion™ 115 malzeme de burada elektrolit çözelti olarak çalışır ve Pt yardımıyla anotta yarı-tepkime gerçekleşir;



Bunun devamında katotta gerçekleşen diğer yarı-tepkime;



şeklindeyir. Yakıt hücresinde gerçekleşen toplam tepkime taraf tarafa toplandığı zaman;



olur. Burada anotta gerçekleşen tepkimedeki e^- ’lar devrenin akımını sağlarken, H^+ iyonları PEM arayüzünde difüzyona uğrar ve katotta devreyi tamamlayan e^- ’lar yardımıyla O_2 ile yanar ve su oluşturarak yakıt pili düzeneğı çalışmış olur. Aynı zamanda yakıt hücresi için yakıtın hangi basınçta ve ne kadar miktarda yakıtın gireceğinin düzenlenmesi gerekir. Bunu destekleyen çalışmalar da yapılmıştır. (S. Hikita, 2002) Kılcalların yakıtı içeri doğru pompaladığını da hesaba katarsak; gözeneklilik oranının ve gözenek yarıçapının doğrudan etken parametreler olduğı ortadadır. Dolayısıyla üretilecek GS’nin gözeneklilik oranını ve gözenek tane çapının kontrollü sağlanması gerekmektedir. (S. Aravamudhan, 2005) Bunu sağlamak için, Lehmann’nın disiplinleştirdiğı Kohorent GS teknolojisi kullanılır. (Lehmann, 1993)

Farklı hidrojen tabanlı molekülleri yakıt olarak kullanan Metal/GS yapıları için ilk yapılan çalışma Au/GS eklemi için açık devre voltajı üreten piller olarak kullanılabileceğı söylenmiştir. (T. Dzhaferov, 2008) Burada kullanılan PEM yapıya göre benzer ilkelere dayalı malzeme olarak Metal/GS/Si yapılarının kullanılabileceğı de gösterilmiştir. (Yüksel, 2010)

Çeşitli hidrojenli moleküller içerdikleri hidrojen bağları ile yakıt görevi görmektedir. Bu durumda Metal/GS/Si yapıları, bu hidrojenli moleküllerin çözeltisinde açık devre gerilimi üreterek hidrojeni yakıt olarak kullanmakta ve tersinir bir işlem olarak bunun aracılığı ile güç aktarımı gerçekleştirecek akım üretmektedir. Tersinir olmasının sebebi, hidrojenli yakıtın çözeltisine her daldırıldıklarında yakıt pilinin J-V eğrisi aynı tepkiyi vermektedir; Söz konusu çalışmada katalizör olarak akım toplayıcı gibi kullanılan metal malzeme gümüş için Ag/GS eklemi olmadan doğrudan GS/Si yapı zayıf açık devre gerilimi ve kısa devre akımı meydana getirir ve devrede katot olarak çalışır. V_{OC} ve I_{SC} değerlerinin, farklı iletkenliğe sahip hidrojen içeren moleküllerinden yakıtlarda

farklı değerler almasında bir ilintili olma durumu vardır. Bununda da bu çalışmada yakıt çözeltisinde kullanılan hidrojen içeren moleküllerin iletkenliğinin artmasından ötürü gözenek tabakasında biriken iyonların birim alandaki sayısının artması nedeniyle olduğu söylenmiştir. Dolayısıyla yakıt hidrojen içerdiği için H^+ iyonları veya protonların gözenekteki derişiminin artması sebebiyle farklı tepkilerde V_{oc} ve J_{sc} değerleri görülür. Ayrıca bu durumu üretilen Metal/GS/Si yapının tavlama durumu ve koşulları da değiştirir. (Yüksel, 2010)

Benzer şekilde farklı hidrokarbon içerikli yakıtlar da dolaylı olarak yakılarak (oksitlenerek) yakıt pili meydana getirilebilir. Çoğu yakıt pilinde katotta hava ile oksitleme kullanılır. Yakıtın girişindeki anotta metal katalizör üzerinde hidrojenin parçalanarak denklem (2.14)'te ki gibi;



ısı enerjisi de yayarak gerçekleşeceği düşünülürse (A. L. Dicks, 2018) yakıt pilinin anot ve katotta gerçekleşen denklem (2.15) genelleştirilmiş tepkimesi;



Olmak üzere toplam genelleştirilmiş tepkimesi denklem (2.16)'da verilen;

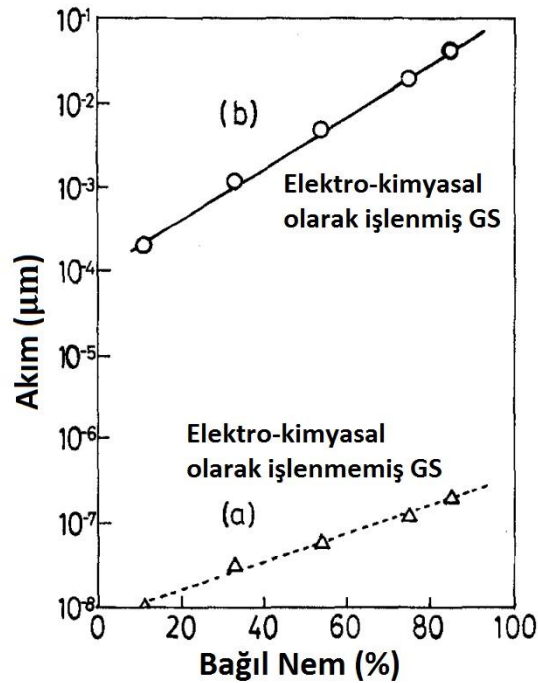


kısımlarının gözenekli malzeme olması istenir ki, e^- 'lar devreye ve gözenekli yapıdan p^+ 'lar gözeneklerden geçerek katoda aksın; GS yapı da bunun için niteliklerinden dolayı yakıt pili malzemesi olarak kullanılmıştır. Ortaya çıkan Gibbs Serbest Enerjisindeki değişim $\Delta G = -237.2$ kJ/mol kadar olmaktadır. Yakıt pilleri için kullanılacak bu gözenekli anot ve katot katmanlarının çoğunlukla yüksek e^- iletkenliğinin olması da beklenen özelliklerinden olmuştur. Yukarıda bahsedildiği üzere PEM malzemenin arasına sıkıştırıldığı katalizör olarak kullanılan akım toplayıcı Pt genellikle düşük sıcaklıklarda çalışmak için tercih edilirken, yüksek sıcaklıklarda Ni malzeme tercih edilmektedir. Yakıt pilinin istenen farklı nitelikleri için farklı katalizör metal elementleri de kullanılabilir. Elektrolit seçilirken ise anot ve katottaki yüksek e^- iletkenliğine karşılık gelecek yüksek derecede p^+ iletkenliği aranır. Mükemmel bir sistem için anot ve katotta p^+ iletkenliğinin, elektrolitte e^- iletkenliğinin sıfır olması gerekir (Shah, 2007).

Tüm bu şartlarda; Metal/GS/Si yapıları; eklem arasının oldukça kusurlu bir bölgeye sahip olması sebebiyle GS/Si katot gibi davranmak üzere yakıt pili olarak kullanılabilir olduğu görülmektedir. Aynı zamanda da yakıt pili olarak çalışan bu yapıların aynı eklemler için de çevredeki neme duyarlılığı da önceki çalışmalarda gösterilmiştir (T. Dzhaferov, 2008).

2.4.2 Nem Sensörü

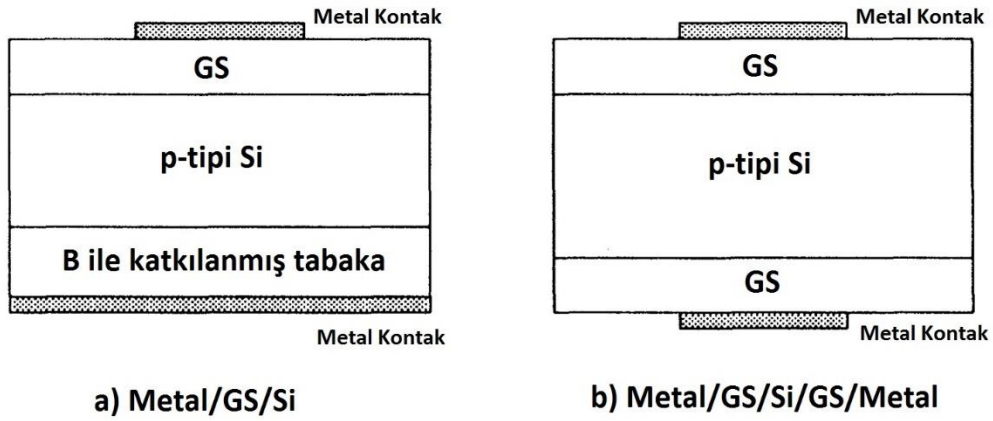
1990'lı yıllarda GS tabakanın nem sensörü olarak kullanıldığı çalışmalar yapılmıştır. KCl'nin sulu çözeltisi içerisinde katodik gerilim altında işlenmiş GS tabakanın 0.5-2.0 μm çapında gözenekler olarak oluşturduğu ve metal malzeme olarak altınla kontak alınmış Au/GS yapıda nem sensörü olarak ilk defa kullanılmıştır. Bu keşife göre; kullanılan Au/GS yapıda gerilim uygulandığında meydana gelen akım ile bağıl nem (RH) varlığında doğrusal bir bağımlılık ortaya konmuştur (M. Yamana, 1990). Bu bağıntıyı gösteren I-RH grafiği şekil 2.25'te verilmiştir.



Şekil 2.25: Nem algıcından geçen akımın bağıl nemle ilişkisi (M. Yamana, 1990).

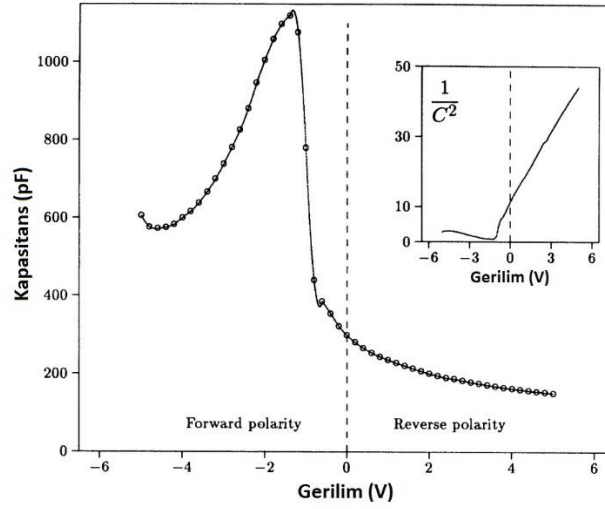
Yamana ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın devamında, 1995 yılında; Metal/GS eklemlerde ters akımların bağıl nem ile doğrudan ilişkisi olduğu da Dimitrov

tarafından keşfedilmiştir (Dimitrov, 1995). Geri akımın nem'e bağımlılığı, I-V eğrilerinin davranışından; deplasyon (tüketim) bölgesindeki akım üretiminin yerine GS tabakada bulunan, yoğunluğu da bağıl neme bağlı olan akım üretici yerel bölgelerdeki yük akışının sağladığını göstermiştir. Fakat bu çalışmada ileri akım bağıl neme bağlı olmadığı ifade edilmiştir. C-V eğrilerinin davranışından dolayı tüketim bölgesi kapasitansının da bağıl neme bağlı olmadığı belirlenmiştir. Dimitrov'un çalışmalarında kullandığı Metal/GS/Si yapının ve alternatif yapının gösterimi şekil 2.26'da verilmiştir.



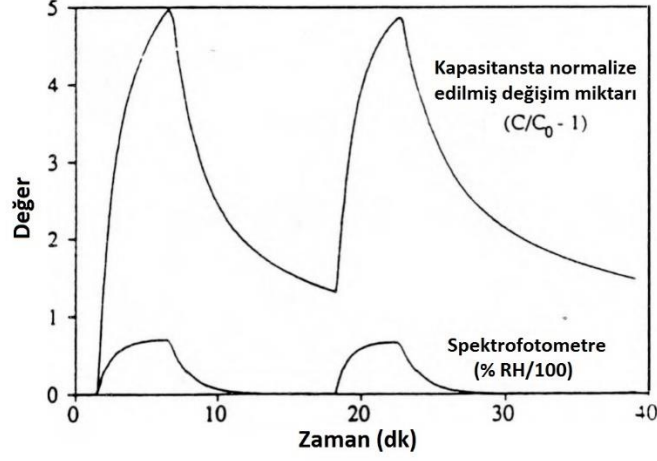
Şekil 2.26: a) Metal/GS/pSi ve b) Metal/GS/pSi/GS yapılarının I-V ölçümlerinde kullanılmak üzere hazırlanmış çizim görseli (Dimitrov, 1995).

Aynı çalışmada kullanılan Metal/GS/Si yapı'nın C-V eğrisi şekil 2.27'de verilmiştir.



Şekil 2.27: Metal/GS/pSi yapıları kullanılarak elde edilen C-V eğrisinin ve geri akım altında $1/C^2$ gerilim'e göre eğrisinin grafiği (Dimitrov, 1995).

Erken zaman çalışması olarak Berkeley Sensör ve Aktüatör Merkezi, Lawrence Livermore Ulusal Laboratuvarlarında yapılan 1989 tarihli bir teknik rapor yayınlanmıştır. GS malzeme kullanılarak üretilen bir Al/GS/Si yapısındaki sensör için çeşitli nem (RH) oranlarında ölçülen kapasitansları normalize edilip karşılaştırılmış sensörün zaman nem varlığına %440 kadar artışla cevap verdiği belirlenmiştir (R. C. Anderson, Investigations of porous silicon for vapor sensing, 1990). Seong-Jeen Kim tarafından yapılan bu çalışmada da ölçülen kapasitans miktarı 4 kat ve üzerinde, 120Hz düşük frekansta monoton bir şekilde artış gösterdiği söylenmiştir, Anderson'ın çalışmalarını destekler niteliktedir (Kim, 1999). Anderson ve arkadaşlarının bu erken nem sensörü çalışmasında, bu nem varlığında yüksek kapasitans tepkisi nedeni için gözenekler arasındaki geçirgenliğin yük boşluğu bölgesindeki artan yoğunlaşma olarak açıklanmıştır. Gösterilen bu kapasitans cevabının zamana bağlı grafiği şekil 2.28'de verilmiştir.

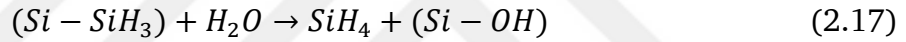


Şekil 2.28: Al/GS/Si yapılarından üretilen nem algıcının zamana bağlı normalize edilmiş kapasitans değişiminin değerini gösteren grafik (R. C. Anderson R. S., Investigation of porous silicon for vapor sensing, 1989).

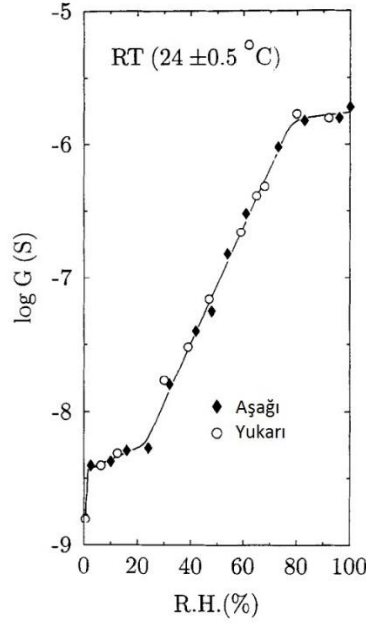
Devam çalışmasında 1991 yılında yayınlanan bir diğer teknik raporda; GS yüzeyde sağlanan kimyasal modifikasyonlar ile oksitlenerek aşınmaya direnç ve ıslanabilirliği üzerinde denetimleme oluşturulabileceğini raporlamışlardır. İki yalıtkan (Si_3N_4) tabakası arasında sıkıştırılmış ince bir tabaka olarak çoklu cSi filmde yanal olarak büyütülen GS tabaka yeni kullanılan bir yüzey mikro-işleme tekniği ile beraber üretilen; önceki raporda (R. C. Anderson, 1989) atıfla birlikte üretilen ve kullanılan Al/GS/Si yapıdaki RH sensörü için kimyasal yüzey modifikasyonları ile iyileştirme rapor edilmiştir (Anderson, 1991) . Bu çalışmaların toplamında GS'nin yüzey modifikasyonları üzerine kapsamlı bir çalışma yayınlamışlardır. (R. C. Anderson, Chemical Surface Modification of Porous Silicon, 1993)

1994 yılında yapılan GS'nin yapısı ve fotoluminesans çalışmasında, ortamdaki havaya maruz bırakılan pSi malzemeden üretilen tabakanın yüzeyinde, neme bağlı olarak Si-O-Si bağları oluşmuştur. Dolayısıyla oluşan 300K oda sıcaklığında gerçekleşen Si-O-Si bağları ile yüzey adım adım oksitlenme işlemiyle kararlı olmayan hidrojenle etkisizleştirilmiş durumdaki Si-H bağlarıyla kaplı yüzeyi daha oksijen ile kaplayarak oksijenle etkisizleştirilmiş bir yüzeye dönüştürmektedir. Bu kaplı olduğu bağların değişimiyle ortaya çıkan yeni yüzeyin durumunun fotoluminesans yoğunluğunu arttırdığı da söylenmiştir (T. Maruyama, 1994). Burada oksitlenen yüzey tabakası doğal olarak Silisyum Oksit tabaka oluşmasıyla

iyi bir yalıtkan engel oluşturmuş olmakla birlikte; bu da fotonla uyarılan yük taşıyıcılarının mikro cSi'lerin arasında aradaki engeli aşarak tünellemesinin azalmasına neden olduğu da söylenmiştir. Ayrıca yalıtkan silisyum oksit tabaka, tünelleme yoluyla gerçekleşen rekombinasyon süreçlerini azaltarak, denetimlenebilir duruma getirdiği de başka çalışmalarca belirlenmiştir. Aynı şekilde 5 nm'lik kalınlıkta silisyum oksit tabaka içeren GS tabakanın oksitlenmesi üzerine ışınımsız (radyasyonsuz) bozulma oranlarının incelenmesiyle, oksidasyonun artmasıyla kuantum verimliliğinin artması durumunu da bu tünelleme modeliyle başarıyla açıklanmıştır (J. C. Vial, 1992). Canham ve arkadaşları, GS yüzeyinde hidroliz sonucu oluşan kimyasalları incelediği çalışmasında da, yüzey alanları benzer malzemelere göre aşırı derecede büyük olan GS'nin yüzeyinden çıkacak hidrit derişiminin de çeşitli ve yoğun olacağını söylerken; yüzeyde meydana gelen tepkimeyi de denklem (2.17)'de ortaya koymuştur (L. T. Canham, 1994);



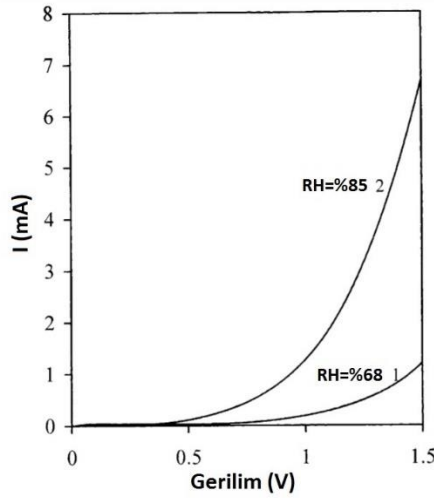
Yüzey bağlarının incelemeleri dışında GS malzemenin iletkenliğinin nem varlığında nasıl olduğu ve yük taşınımının nasıl gerçekleştiği de 90'lı yılların ortalarında çalışılmıştır. %25, %50 ve %75'e kadar RH ortamlarında iletkenliğin değişimi ölçümleri alınmıştır, %75'ten yük nem varlığında ise neme bağımlılığın doyuma ulaştığı gözlemlenmiştir (Şekil 2.29). %25'in altındaki nem varlıklarında da iletkenliğin logaritmik davranışı RH'a zayıf bağılyken, bu yönüyle %75'ten fazla nem varlığındaki sonuçlarla paralellik söz konusu olduğu ve buna bağılı olarak ölçülen logG-RH grafiği diğer inorganik Si içeren malzemelerle aynı benzerliğe sahip olmadığı görülmüştür (J. J. Mareš, 1995). G iletkenliği temsil etmek üzere logaritmik iletkenliğin RH'a bağılılığının fonksiyonel grafiği şekil 2.29'da verilmiştir.



Şekil 2.29: GS'nin iletkenliğinin neme bağlı değişimini gösteren 300K oda sıcaklığında nem arttırılıp azaltılmasıyla iletkenlik taraması grafiği (J. J. Mareš, 1995).

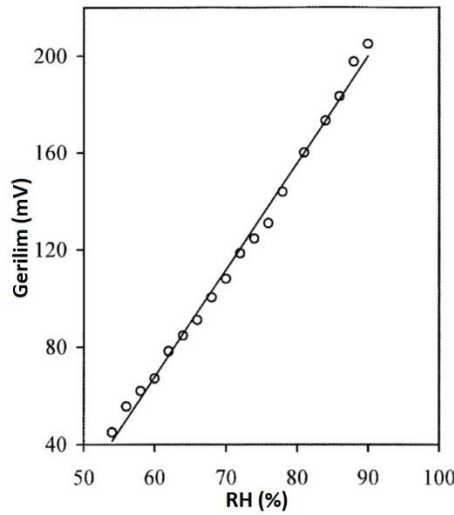
2000'li yıllara kadar eklemeler, RH sensör uygulamaları ve yüzey bağları üzerine çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiş ve Metal/GS eklemeler için; Ag kullanılarak Ag/GS yapının nem varlığında 0.3 V civarına kadar V_{oc} gerilimi verdiği Dzhafarov ve arkadaşları tarafından çalışmalarında belirlenmiştir. I-V eğrilerinin davranışlarının incelendiği bu çalışmada öz direnci $\rho = 0.09 \Omega\text{cm}$ olan (100) yönelimli nSi malzemedan üretilen Ag/GS eklemesinin neme duyarlılığı gösterilmiştir. $HF:H_2O = 1:3$ derişiminde 15 mA/cm^2 akım yoğunluğunda beyaz ışıktaki (Tungsten-Halojen lamba, 150 mW/cm^2) dağlanan bu örnekler 10-20 μm arası kalınlıkta ve %70-%80 gözenekliliğe sahiptir; 560-575 nm fotoluminesans tepesi vermiştir. Ag, GS filminin üzerine e-beam'de buharlaştırılmadan önce metal ohmik kontak olarak nSi arkasına In kullanılarak alınmış, ardından kalınlığı 30-40 nm olacak şekilde Ag buharlaştırılması gerçekleştirilerek sensörler hazırlanmıştır. 1.3 Pa değerinde vakumda ve farklı su buharıyla oluşturulmuş ortam nemlerinde tüm Ag/GS/nSi yapı, Ag/GS ve GS/nSi eklemeleri için ölçümler alınmıştır. Ag/GS/nSi ve Ag/GS yapıları free-standing tekniğiyle ayırıp ölçüldüğünde I-V eğrilerinin davranışları nem ile tetiklenerek farklılaştığı, yani doğrultucu özelliklerinin ortamdaki neme bağlı olarak nemi duyumsadıkları

Çalışma sonucunda gözlenmiştir (T. D. Dzhaşarov, 2001). Farklı ortam nemleri için ilgili çalışmada gösterilen I-V eğrileri şekil 2.30'da verilmiştir.



şekil 2.30: Ag/GS/nSi yapılarının havada nem oranlarına göre ters akım uygulanmasıyla elde edilen I-V eğrilerinin grafiği (T. D. Dzhaşarov, 2001).

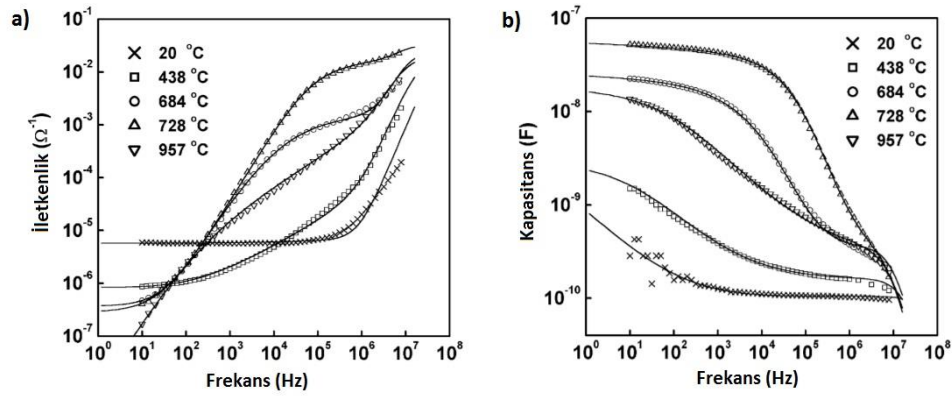
Aydınlatmanın Ag/GS/nSi yapılarda RH'a bağlı olarak bir değişim gözlenmediği de çalışmada ifade edilmiştir. İlgili rnekler için V_{OC} – RH grafiği de şekil 2.31'de verilmiş artan neme bağlı olarak açık devre geriliminin lineer arttığı belirlenmiştir.



şekil 2.31: Ag/GS/nSi yapılarının V_{OC} – RH grafiği (T. D. Dzhaşarov, 2001).

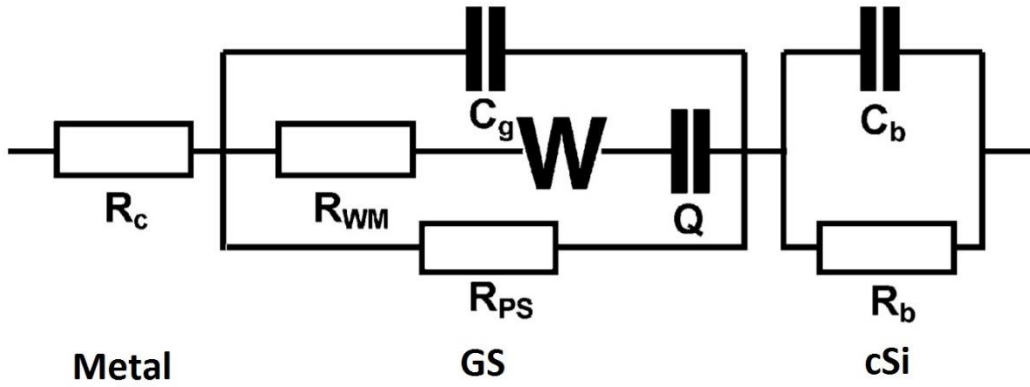
%57-%62 civarında bir gözenekliliğe sahip GS film, orta derece katkılama yapılmış nSi üzerinde büyütülerek ve 400-960°C tavlama ile malzemeler oksitlenerek; oksitlenmiş/oksitlenmemiş tabakaların Metal/GS/nSi yapıda neme bağlı empedans değerlerini ölçen ve yapı üzerinde nemin empedansının etkilerini

tartışmaya açan çalışmalar yapılmıştır. Empedans üzerinden iletkenlik ve kapasitans için frekans bağımlılığının neme duyarlılığı incelenen nem sensörü çalışmasının sonucunda tutarlı bir eşdeğer devre de oluşturulmuştur. Oksidasyon ile elektronları akıma katan yükseltgenme tepkimesi GS'de su buharının yoğunlaşmasını sağladığı bulunmuştur. $\rho = 4.5 \Omega\text{cm}$ öz dirence sahip nSi örnekler kullanılmış; arka tarafa ohmik kontak için iyon-yerleştirme (ion-implanted) ile alınarak hazırlanmıştır. Ardından %48 derişimli HF ve EtOH 1:1 derişim oranında karıştırılarak elde edilen çözelti ile anodizasyon hücresinde hazırlanan örnekler; halojen lamba ile aydınlatılarak $J = 4 - 5 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda 8 dk dağlanmıştır (Yarkın, 2003). İlgili yayında tavlama ile oksitlenmesine göre ölçülen a) İletkenlik-Frekans ve b) Kapasitans-Frekans eğrileri şekil 2.32'de verilmiştir.



Şekil 2.32: %62 gözenekliliğe sahip Metal/GS/nSi yapılarının a)iletkenlik-frekans ve b)kapasitans-frekans eğrilerinin oksitlenmiş ve oksitlenmemiş durumları için değişimi grafikleri (Yarkın, 2003).

Yarkın tarafından önerilen eşdeğer devre şekil 2.33'te verilmiştir.



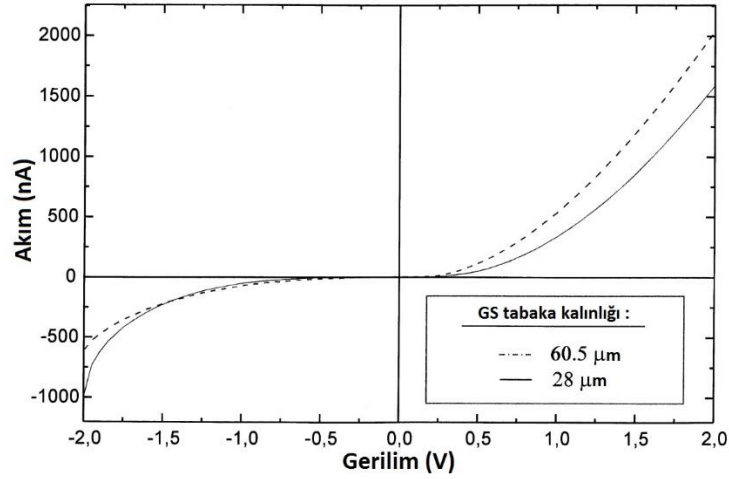
Şekil 2.33: Eşdeğer Metal/GS/nSi devresi (Yarkın, 2003).

Şekil 2.33'ye ki eşdeğer devredeki semboller; R_c : üst metal kontağın direnci, R_{PS} : GS tabakanın direnci, R_b : tek kristal Si'nin (potansiyel engel) direnci, R_{WM} : gözeneklerin toplam direnci, C_g : GS'nin geometrik kapasitansı, C_b : potansiyel engelin kapasitansı, W: Warburg elemanı, Q: ideal olmayan R_{WM} 'ye bağlı kapasitör olarak kullanılmaktadır.

Yarkın'ın çalışmalarına göre oksitlenmiş GS tabakaların üzerlerinde daha çok su yoğunlaştırarak biriktirdikleri ve dolayısıyla neme oksitlenmemiş GS tabakalara göre daha duyarlı yapılar olduğu ortaya konmuştur. 1000 °C'de tavlanarak oksitlenen tabakalarında düşük sıcaklıklarda tavlanarak daha az oksitlenenlere göre daha yüksek duyarlılıkları olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda tavlanarak oksitlenen GS tabakalarda kapasitans daha yüksek olup, alçak frekanslarda da C_g (ne kadar suyun gözeneklerde yoğunlaştığını da ifade eder) minimize olup limit değerine ulaşırken C_W değeri baskılar ve alçak frekanslarda kapasitans daha yüksek olmuş olur.

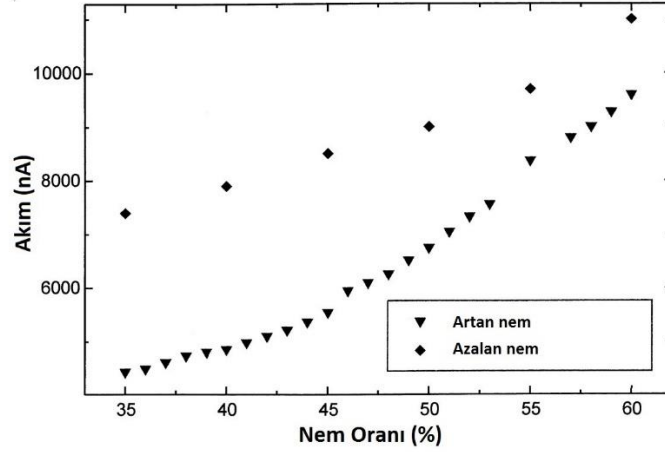
Foucaran ve arkadaşlarının nem ve gaz sensörü üzerine yaptığı bir diğer çalışmada ise, $\rho = 5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ öz dirençli pSi tek kristal'den üretilen; %98 derişimli EtOH ve %40 derişimli HF ile oluşturdukları çözeltide, akım yoğunluğu $J = 20 - 40 \text{ mA/cm}^2$ ayarlanıp gerçekleştirilen elektro-kimyasal dağlama ile oluşturulan anodizasyon hücresinde farklı niceliklerde yüzey niteliklerinde GS örnekler oluşturmuşlardır. Ortaya çıkan GS/pSi yapının üzerine Au buharlaştırarak 20 nm'lik metal kontak alınıp, oluşturulan Au/GS/pSi ve Au (ön) ile pSi (arka)

katmanları üzerinden ohmik kontaklar alınarak I-V eğrilerinin davranışları incelenmiştir. Oluşturulan GS yapıların gözeneklilik oranları farklı olduğu gibi, kalınlıkları (60.5 μm ve 28 μm) da farklıdır ve GS tabakanın kalınlığı arttıkça anodik ve katodik yönlerde uygulanan gerilimlerde eğride (akımda) artış gözlenir (A. Foucaran, 1997). Farklı kalınlıklardaki GS katmanlarına sahip Au/GS/Si yapının I-V eğrilerinin davranışı şekil 2.34'te verilmiştir.



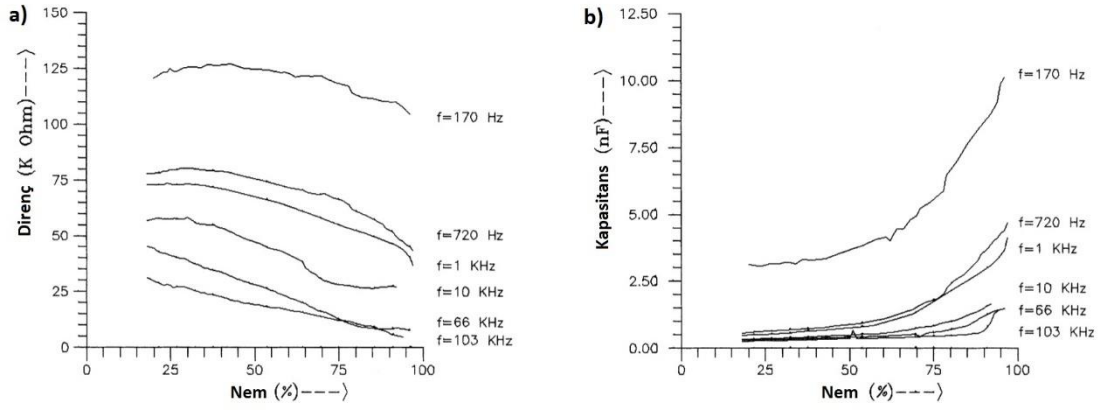
Şekil 2.34: Farklı iki kalınlıktaki GS tabakanın havada ölçülen I-V eğrilerinin grafiği (A. Foucaran, 1997).

Nem oranlarına göre sabit ileri gerilim olarak 2 V uygulayarak alınan I-V ölçümlerinde nem oranı yüksek orana artırılıp sonra nem oranı azaltılarak yapılan çalışmanın nem kısmında ise histeri döngüsü oluşturduğu görülmüştür. Bunun anlamı tersinir bir süreç olarak çalışması, dolayısıyla da nem sebebiyle oluşan akım kuru ölçümlere dönünce eski haline döner; kabaca 2 V'a karşılık gelen akımın 5 kat arttığını da görebiliriz. Artan ve azalan nem oranlarıyla I-V eğrisinin davranışı şekil 2.35'te verilmiştir.



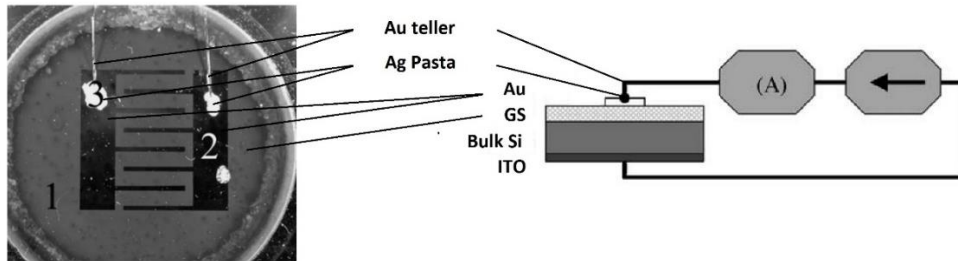
Şekil 2.35: Nitrojen ortamında sabit +2V altında nem oranı artırılıp azaltılarak akım taraması yapılmış iletkenliğin histeri eğrilerinin grafiği (A. Foucaran, 1997).

GS tabakada gözenekliliği akım yoğunluğunu arttırarak, HF derişiminin değişimiyle GS tabakada ilgili değişime göre farklı gözeneklilik oranlarına sahip GS oluşturularak yapılan başka bir çalışmada ise nem etkisi altında kapasitans ve frekansa bağlı direnci ölülmüştür. Kütle farkından yola çıkararak hesaplanan gözenekliliğin sensör davranışlarının düzenlenmesinde temel bir etken özellik olduğunu ortaya koyan ve teorik hesaplara yer veren çalışmada iletkenlik ölümü için kontak eklemleri baskın olmayan etkinliktedir. Ama kapasitör ölümü için kontak eklemlerinin yapıları en temel etkidir. En istenen yapılar ise iki kontağında GS tabakanın üstünden alınan zar (membrane) yapılarıdır. Hem iletkenlik hem de depolama tipindeki sensörler için hassaslığı gözeneklilik arttıķa (deneyde %60'tan %85'e) arttığı gözlemlenmiştir; %85 ve daha fazla olan gözeneklilik değerlerinde ise hassaslık azalmıştır, ki istenen kapasitans miktarı %80 gözeneklilikte maksimum değerini vermektedir (J. Das, 2001). %70 gözeneklilikte direnç-nem(a) ve kapasitans-nem(b) grafiklerinde frekans karşılaştırması şekil 2.36'da verilmiştir.

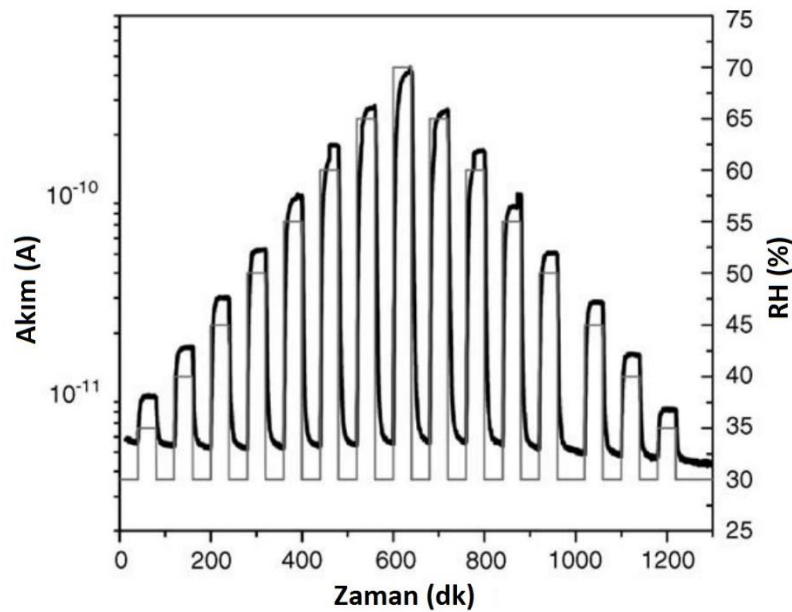


Şekil 2.36: %70 gözenekliliğe sahip GS malzemeden üretilmiş yapılar için a) eşdeğer direnç ve b) eşdeğer kapasitans değerlerinin nem yüzdesine göre değişimlerini veren eğrilerin grafikleri (J. Das, 2001).

Uygulanan DC ters akım altında diyot davranışı gösteren, %30-%70 RH'ta geniş çalışma aralığına sahip GS tabanlı nem sensörü olarak tasarlanan; sensörün performans ve yaşlanma çalışması yapılmıştır. Çalışmada $\rho = 1 \Omega\text{cm}$ öz dirençli (100) kristal yönelimli fosforla katkılanmış nSi kullanılarak, üzerine e-beam buharlaştırmada 150 nm kadar indiyum kalay oksit (ITO) arka kontak olarak kaplanarak nSi/ITO eklemi oluşturulmuştur. Anodizasyon hücresinde çözelti $\text{HF}:\text{dH}_2\text{O}:2 - \text{propanol}$ olarak 35:40:25 derişiminde aydınlatma ile beraber $J = 90 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda 2dk elektro-kimyasal dağlama ile GS/nSi eklemi üretilmiştir. N_2 Ortamında kurutulan üretilmiş örneklerin üzerine, e-tabanca buharlaştırması (e-gun evaporation) ile 300 nm kalınlığında Au kontak alınarak GS/Si/ITO yapı Au ile maskelenmiş; Au/GS/Si/ITO yapısı oluşturulmuştur (G. Di Francia, 2005). Çalışmada üretilmiş Au/GS/Si sensörün bir görseli ve devre şeması şekil 2.37'de verilmiştir.



Şekil 2.37: Örneğin üstten görünümü ile eşdeğer devre şemasının görseli (G. Di Francia, 2005).

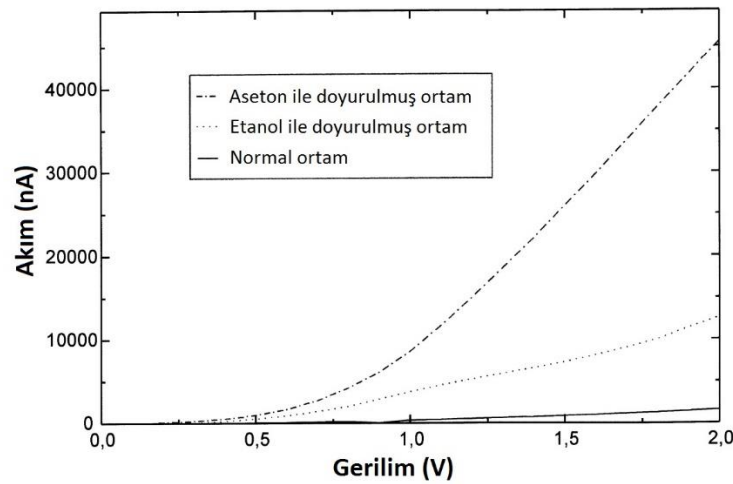


Şekil 2.38: Nem değişimine göre dinamik tepki gösteren aygıtın akım değişimlerinin zamana göre eğrisinin grafiği (G. Di Francia, 2005).

Ölçümler 4 ay boyunca tekrarlanarak uygulanmış olup; 2 ay sonra sensörün anlık tepkisi azalmaya başlamış ve yaşlanma gerçekleşmiş olduğu ortaya konulmuştur. Bu noktada Francia ve arkadaşları aynı çalışmada uyguladıkları çözüm ise düşük basınçta, 40 °C'de, 8 saat boyunca fırında kurumaya bırakılarak yaklaşık olarak eski tepkisine döndürülmüştür. Buraya kadar GS tabanlı nem sensörlerinin nitelikleri hakkında çalışmalardan bahsedildi, devamında ise GS tabanlı gaz sensörü anlatılacaktır.

2.4.3 Gaz Sensörü

Nem sensörü bölümünde de bahsedildiği üzere Foucaran ve arkadaşlarının gaz sensörü üzerine yaptığı aynı çalışmada (A. Foucaran, 1997); Aseton ($(CH_3)_2 - C = O$), EtOH, Azot ve Su buharı (normal ortamda) ortamında ürettikleri GS tabanlı sensörden elde edilen I-V eğrilerinin davranışı 20 kat ve 5 kat artış cevabıyla kararlı ve keskin biçimde olduğu görülmüştür. Bu çalışmayla; pSi tabakanın iletkenliği ile dipol momentleri arasında daha önce Schechter ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmayla (I. Schechter, 1995) benzer şekilde bir anlamlı ilinti (pozitif korelasyon) yakalanmıştır. Farklı gaz ortamlarında elde edilen bu I-V grafiği şekil 2.39'da verilmiştir.



Şekil 2.39: Gaz türlerine göre I-V eğrilerinin grafiği (A. Foucaran, 1997).

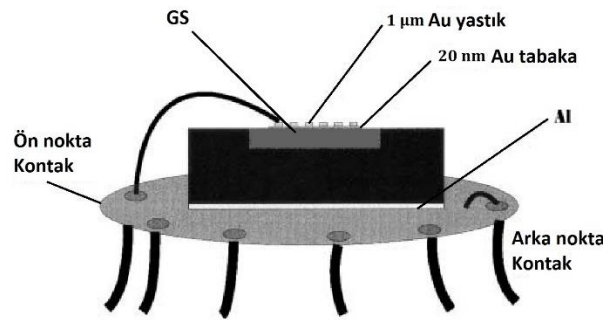
Çalışmaya göre, aktif yüzey alanı denklemlerine göre çok büyük olan GS malzemeler için bu yüzey alanı yüksek hassaslık sağlamakta ve dışarıdan uygulanmış etkiler ise iletkenliğe katkıda bulunduğu söylenmektedir. Yüzey durumları iletkenliğe doğrudan etki etmektedir; iletkenliği arttırılmak için yüzey durumlarının denetimi zorunludur. Bu durumu açıklayan 2 yaklaşım söz konusudur;

1. Durum: yüzey ile gaz molekülleri arasında kimyasal tepkime gerçekleşmemesi durumudur. İletkenliğin arttırılması için, Si iskeletten geçen akımla birlikte, tutunum sağlayan (adsorbe edilen) moleküllerden gelen bir akım nedeniyle akım artımı gerçekleşir. Bu durumu sağlayan

düzenek, tutunum sağlayan türlerin dipol momentleriyle sağlanır; GS boyunca net akım arttırılmış olur.

2. Durum da; GS tabakanın gözenekleri arasında sarkan bağlara (dangling bonds) tutunan moleküllerle arasında oluşan kimyasal tepkimeler ile meydana gelir. Tutunan moleküller oksitlenerek indirgendiğinde, iletkenliğin arttıran düzeneğe; indirgenmeye bağlı oksijenle etkisizleştirmeyle ortaya çıkar.

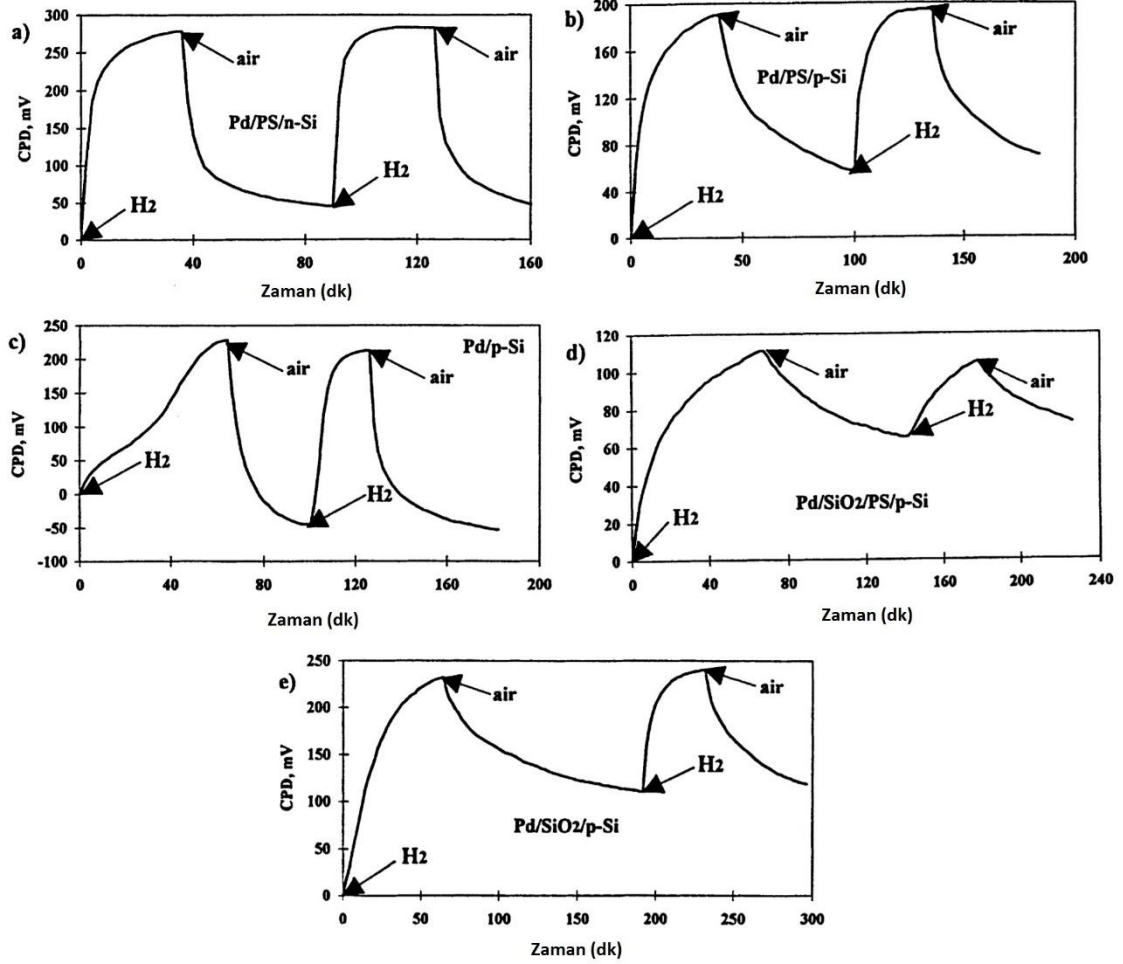
Bu iki yaklaşımla düşünerek çalışmada çıkan sonuçlarda GS'de organik moleküllerin daha iyi sonuç verdiği görülmektedir (A. Foucaran, 1997). Gözenek yüzeyinin hidrofil veya hidrofob olması, sensörün farklı molekülle sahip gazlara duyarlılığını ve düzeneğin nasıl gerçekleşeceğini doğrudan belirleyen bir etmendir. Bu durumu göz önüne alarak örneklerdeki ön-işlemlere tabi tutularak davranışlarını denetlemek veya değiştirmek mümkündür (D. Deresmes, 1995). Foucaran ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ürettikleri sensör şeması şekil 2.40'ta verilmiştir.



Şekil 2.40: Kullanılan gaz algıcının katmanlarının çiziminin görseli (A. Foucaran, 1997).

Başka bir çalışmada, öz direnci $\rho = 4.5 \Omega\text{cm}$, kristal yönelimi (100) nSi ve pSi olan malzeme seçilerek; 1:1 oranla %48 sulu çözeltisinde HF-EtOH çözeltisinde anodizasyon işlemine tutulmak üzere hazırlanarak, 1-2dk'lık sürelerde $J = 20 - 80 \text{ mA/cm}^2$ aralığında akım yoğunluğunda elektro-kimyasal dağlama ile GS üretilmiştir. GS'lerin bir kısmı, 10dk sürede 500°C 'de %20 O_2 + %80 N_2 ortamında oksitlenmiş; tüm örnekler 100°C 'de kısa süreliğine kurutmaya bırakılmıştır. Oluşturulan GS/Si eklemlerine yüksek vakum altında 20 nm Pd

kaplanarak çeşitli niteliklerde Pd/GS/Si eklemleri hazırlanmıştır (V. Polishchuk, 1998). Üretilen çeşitli eklemlerden oluşturulan sensörlerin 600ppm H_2 ortamında iki ardışına döngüde kontak potansiyel farkı (CPD metodu) ile karşılaştırılan grafikleri şekil 2.41’de verilmiştir.



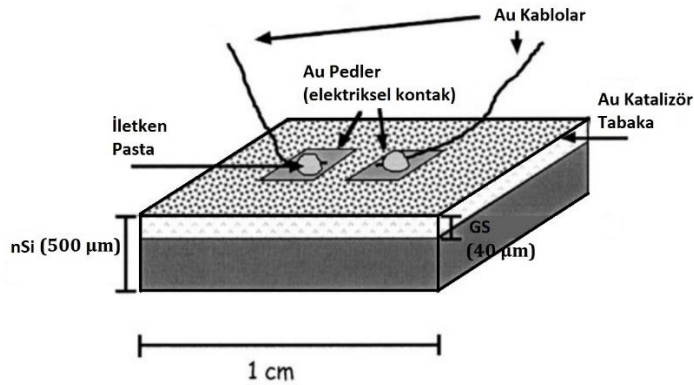
Şekil 2.41: a)Pd/GS/nSi, b)Pd/GS/pSi, c)Pd/pSi, d)Pd/oksitlenmiş GS/pSi, e)Pd/SiO₂/pSi yapılarının %20 O_2 + %80 N_2 ortamında 600 ppm H_2 derişiminde zamana göre 2 tamamlanmış döngüde CPD değışimleri (V. Polishchuk, 1998).

Paladyum kaplı GS yapıların, Pd/Si veya Pd kaplamalı SnO_2 yapılarına göre CPD genlikleri çok daha yüksektir. İkinci hidrojen döngüsünde, oksit tabakası içerenler dışındaki tüm sensörlerin tepki hızı iyileşmekte olduğu gösterilmiştir. Pd/oksitlenmiş GS/Si yapıları için tepki olarak değerlendirilebilecek bir cevap gözlemlenmemiştir. GS ve Si oksitlenerek indirgenmesi Pd kaplanmadan önce, genliği ve tepki oranını büyük miktarlarda azaltmaktadır. 300K’de 200-400ppm

gibi H_2 derişimlerinde sensörlerin duyarlılığın arttığı ve iyileşme süreleri birkaç on dk'lık ölçeklemede olduğunu da göstermişlerdir.

Kristal yönelimi (100), özdirenci $\rho = 1 \Omega\text{cm}$ nSi'den; HF:Propanol=7:3 olmak üzere hazırlanan çözeltide, önden aydınlatılarak 25dk boyunca $J = 35 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu uygulanarak elektro-kimyasal olarak dağlanan örnekler gravimetrik metod ile belirlenen %60 gözeneklilikte $80 \mu\text{m}$ kalınlığında elde edilerek bir çalışma yapılmıştır. 250 ppm'de CO (karbon monoksit) fotoluminesans'ı GS tarafından belirlenebildiğı gösterilmiştir (C. Baratto, 2000).

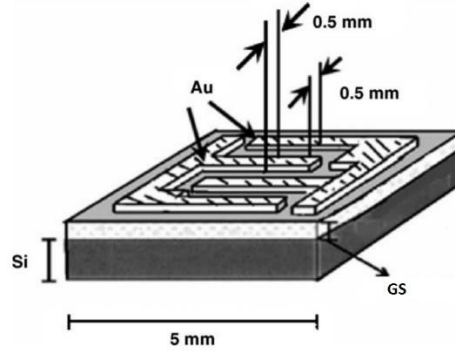
Yine Baratto ve arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışmada, özdirenci $\rho = 1 \Omega\text{cm}$ ve kristal yönelimi (100) olan nSi'den; akım yoğunluğu $J = 40 \text{ mA/cm}^2$ altında, iso-propil alkol %30 ve HF %70 (%50 derişimli) oranında hacimce karıştırılan çözeltide elektro-kimyasal olarak çözeltide dağlanan $40 \mu\text{m}$ GS tabaka gravimetrik metod ile ölçülen %45 gözeneklilikte üretilmiştir. Üzerine metal kontak olarak Au, sıçratma yöntemiyle 4 nm, 8 nm, 15 nm ve 40 nm kalınlıklarda alınmıştır. Üretilen Au/GS/nSi yapıdaki sensörün iletkenliği NO_2 ve NO gazları üzerinden ölçülmüştür. Au katalizör tabaka olarak kullanılarak davranışı belirlenmiş NO, CO, CH_4 ve $\text{CH}_3 - \text{OH}$ gazlara duyarlılığı belirlenmiştir (C. Baratto G. S., 2000). Kullanılan üretilmiş sensör temsili şekil 2.42'de verilmiştir.



Şekil 2.42: Au katalizörlü GS sensör katmanları çiziminin görseli (C. Baratto E. C., 2000).

Özdirenci $\rho = 2 - 5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ pSi üzerinde, %17.5HF:MetOH karışımli çözelti içerisinde $J = 85 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda 5dk elektro-kimyasal dağlama ile üretilen GS; gravimetrik metod ile ölçülen %75 gözenekliliğe ve $18 \mu\text{m}$ kalınlığa

sahiptir. Yüzeyde doğal durumunda bulunan oksit tabakanın çıkarılması için tüm örnekler %17.5 derişimli HF'ye 20 s aralığında daldırılır; ardından elektrolitle kontağı kolaylaştırmak için EtOH ile durulandığı söylenmiştir. 5-20dk zaman aralığında HCl (ağırlıkça %37) varlığında suda seyreltilmiş PdCl₂ ile Pd kaplama; akımsız kaplama tekniğı ile gerçekleştirilmiştir (F. Rahimi, 2006). Hazırlanan sensörlerin temsili gösterimi şekil 2.43'te verilmiştir.



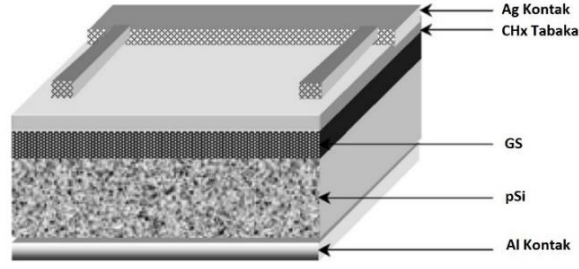
Şekil 2.43: Kullanılan örneklerin kontak yapısı ve sensör katmanlarının çizimi görseli (F. Rahimi, 2006).

Pd'nin yüzeye aşılması, yüzeydeki Pd varlığının özellikleri doğrudan kaplama koşullarıyla büyük ölçekte ilintili olduğu SEM sonuçları ile gösterilmiştir. Akımsız kaplama metodu burada işlevsel olarak çalışmaktadır. Pd-Tuz derişiminde artma, kaplama yapılan süre ve kaplama yapacak çözeltisinin ısıtılması ile Pd kaplamanın niteliğinde kümülatif bir değışim meydana getirir, bunlar da; Pd partiküllerinin boyutunda artışa, bu kümelerin yerelde yığılmalarına ve birkaç tane de yeni çekirdeklenmeye neden olur. Bununla birlikte, kaplama yapacak HCl derişiminde ki değışime karşılık olarak, Pd parçalarının sayısı ve boyutu değışikliğe uğrar. Kaplama sırasında uygulanacak olan aydınlatma varlığında da, çekirdeklenme oranı önemli miktarlarda arttırmaktadır. Ancak yüzeye yapılacak ön oksidasyon ile indirgeme işlemi de kaplama oranını düşürmekte olduğu çalışmada söylenmiştir. Hidrojene karşı sensörün duyarlılık ölçümünde, yüzeydeki Pd'nin farklı özelliklerinin aynı derecede farklı miktarlarda tepki gösterdiğini gözlenmiştir. Bu farklı özelliklerden biri yüzeyde bulunan Pd parça sayısı az ise karşılığında oluşan tepki de düşüktür; Pd parçacıklarının sayısını bir eşik değere kadar yükseltilmesi ile tepki miktarı da karşılığında artmaktadır. Bu artış

sonrasında eğer yüzeyde Pd parçacıklarından oluşan süreklilik sağlayan bir tabaka oluşursa da ihmal edilebilecek bir tepki de doğacağını çalışmacı söylemiştir. Bu haliyle Au üst kontak olmak üzere; Au/Pd/GS/Si yapılarındaki farklı Pd parçacık sayılarında ölçümlenecek gazda farklı tepki süreleri gözlemlendiğini söylemişlerdir.

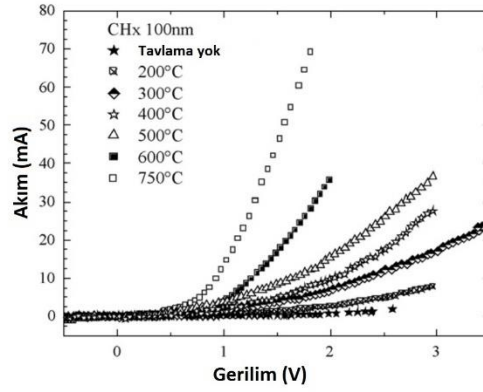
Başka bir çalışmada ise CH_x gibi ince film malzeme kaplanmak istenmiş olup; öz direnci $\rho = 1 \Omega\text{cm}$ ve kristal yönelimi (100) olan bir pSi malzeme kullanılarak $J = 15 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda HF (ağırlıkça %48):MetOH karışımı çözeltide 10dk boyunca elektro-kimyasal dağlama uygulanarak GS tabaka üretilmiştir. Üretilen GS örnekler dağlamadan sonra, MetOH ile durulanıp nitrojen altında kurutulmuştur. CH_x Birikimi uygulanmadan önce, 1dk süreliğine 1M HF ve 2M Amonyum Florür (NH_4F) çözeltisine daldırılmıştır. Farklı kalınlıklarda CH_x ince filmler RF (13.56 MHz) metan-argon gazı karışımının plazma bozunumu ile GS üstü kaplama yine CH_x üzerine Ag kontaklar ızgara kafes biçiminde yapılmıştır. Birikim oranı 60 Å/dk gibi bir değerdedir. Örnekler 2 gruba ayrılarak; birinci grupta (kontrol grubu) tavlanmamış örnekler farklı gazların akışına tutulmuştur. İkinci grup (deney grubu) ise 30dk azot ortamında $200-600 \text{ °C}$ 'de aralığında farklı sıcaklıklarda tavlandıktan sonra gaz akışına tutulur (Be. Mahmoudi, 2007).

Farklı bir çalışma olarak yayınlanan aynı çalışmanın devamında oluşturulan, akım yoğunluğu $J = 10 \text{ mA/cm}^2$ olarak dağlanan pSi(100) malzemedan üretilen GS yapı için; ekran-baskı metoduyla 850 °C 'de tavlanarak 1 cm^2 alanlı arka ohmik kontak alınmış Al kontak ile Ag/ CH_x /PS/Si/Al yapı oluşturularak $100-750 \text{ °C}$ arasında farklı sıcaklıklarda tavlanmış ve sensörlerin elektriksel ölçümleri yapılmıştır. Sensörün oda sıcaklığında O_2 gazına duyarlılığını vakumda ölçülmüştür. Sensörün şeması şekil 2.44'te verilmiştir.



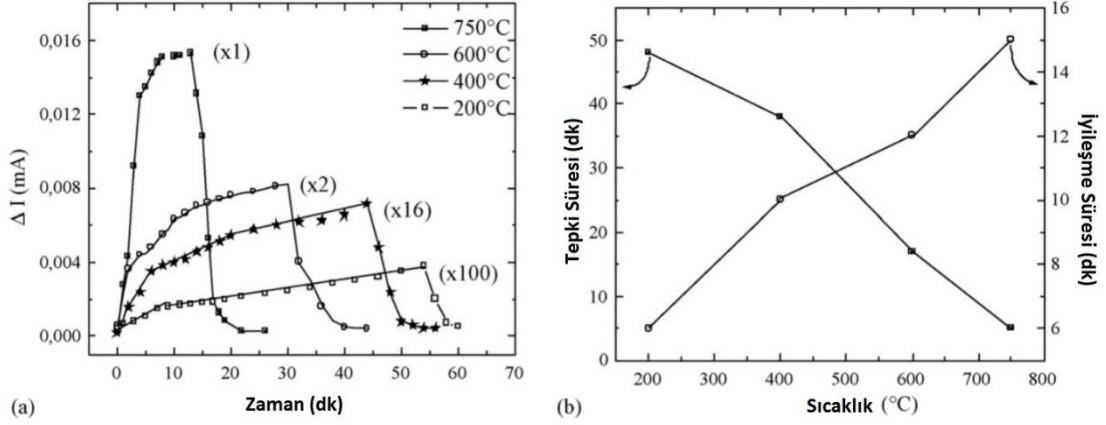
Şekil 2.44: Ag/GS/pSi yapısı katmanlarını gösteren üretilmiş sensör çizimi görseli (Be. Mahmoudi, 2007).

Tavlama işleminin yapıldığı sıcaklıklara göre oluşturulan diyot yapının oda sıcaklığında karanlık ortamda I-V eğrilerinin davranışı şekil 2.45'te verilmiştir.



Şekil 2.45: Farklı tavlama sıcaklıklarında ve tavlamadan üretilen örneklerin I-V eğrilerinin davranışının grafiği (Be. Mahmoudi, 2007).

Kaplamanın 100nm CH_x ile yapıldığı örneklerin I-V eğrileri için karanlıkta alınan ölçümlerinden doğrultma eğrisi verdiği, Schottky ekleme benzeyen eklem özelliğine sahip olduğu söylenmiştir. Tavlama sıcaklığının 200 °C'den 750 °C'ye artmasıyla beraber CH_x ve Ag pastanın GS'nin içlerine Si sırt bağlarına doğru difüzyona uğrayarak girmesi sebebiyle kontak yüzey alanını artırarak; CH_x /PS/Si yapının elektriksel davranışının anlamlı bir iyileşme kaydettiği belirtilmiştir. Sensörün O_2 gazının oda sıcaklığındaki zamana göre akım eğrilerinin tavlama sıcaklığına bağlı davranışlarını gösteren grafik(a) ve sıcaklığa bağlı gaz ortamından çıkarılan sensörün iyileşme süresinin/tepki süresinin grafikleri(b) şekil 2.46'da verilmiştir.



Şekil 2.46: a) farklı tavlama sıcaklıklarında O₂ gazına duyarlılık gösteren sensörün dinamik tepkisi ve b) tepki ile iyileşme sürelerinin sıcaklığa bağlılığını gösteren grafikler (Be. Mahmoudi, 2007).

Ortamda bulunan O₂ gazı miktarı sıfıra yaklaşırken iyileşme süresi yavaşladığı gözlemlenmiştir. Tavlama sıcaklığı arttıkça iyileşme süresi de artmış olduğu belirlenmiştir. Örnekler 750 °C'de tavlandığında O₂ gazına duyarlılığın arttığı görülmüştür, ayrıca O₂ gazına tepki verme süresinin azaldığı da gözlemlenmiştir. Buraya kadar çalışmamızın temelini oluşturan Metal/GS/Si yapılarının; yakıt pili, nem sensörü ve gaz sensörlerinin literatürdeki çalışmalarından bahsettik. Buradan sonra kendi çalışmamızı anlatacağız.

3.1 GS üretimi ve Karakteristiği

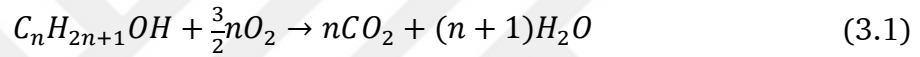
GS üretiminde daha önce literatür çalışmalarında bahsettiğimiz üzere, şekil 2.6’da gösterilen çalışmamızca 1.tip anodizasyon hücresi kullanılmıştır. GS/Si eklemi elde etmek için kristal yönelimi (111) olmak üzere kullanılan özdirenci $\rho = 1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ olan Sb ile katkılanmış nSi malzeme kullanılmıştır. Elektrolit çözelti farklı oranlı HF:dH₂O kullanılarak ve çeşitli alkoller farklı derişimlerde karıştırılarak tamamlanmıştır. Sabit akım yoğunluğu $J = 30 \text{ mA/cm}^2$ altında 20dk boyunca ve Halojen lamba (12V, 75 mW) ile aydınlatılarak nSi’deki $e^- \hbar\omega$ kadar enerji alarak iletme geçer ve elektro-kimyasal dağlama işlemi yapılarak GS tabaka oluşturuldu. Anodizasyon hücresinde diğer elektrod olarak da Pt tel kullanılmıştır. Çözelti içerisinde yüzey aktif madde olarak farklı alkol çeşitlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: $n = 3$ ’e kadar farklı alkollerin fiziksel ve yanma tepkimesi özellikleri.

n , α	Ad Kısa Ad	Kay. Nok. (°C)	Kimyasal Formülü Kapalı/Açık	Yanma Tepkimesi Suda
1 , 1	Metanol (MetOH)	64	CH_3OH $\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-O-H \\ \\ H \end{array}$	$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
2 , 1	Etanol (EtOH)	78	C_2H_5OH $\begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C & -C-OH \\ & \\ H & H \end{array}$	$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$

3, 1	1- Propanol (1-PrOH)	98	C_3H_7OH $\begin{array}{c} H & H & H \\ & & \\ H-C & -C & -C-OH \\ & & \\ H & H & H \end{array}$	$C_3H_7OH + \frac{9}{2}O_2$ $\rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$
3, 2	2- Propanol (2-PrOH)	82.5	$CH_3CHOHCH_3$ $\begin{array}{c} H & H & H \\ & & \\ H-C & -C & -C-H \\ & & \\ H & O & H \\ & & \\ & H & \end{array}$	$C_3H_7OH + \frac{9}{2}O_2$ $\rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$

Tablo 3.1’de gösterildiği gibi alkollerin n=3’e kadar genel yanma tepkimesi denklem (3.1);



ile verilir. Burada n : alkoldeki karbon sayısını, α : uzaysal izomeri parametresini belirler. α ’dan bağımsız olarak kaynama noktası; n karbon sayısı arttıkça, artmaktadır.

Çözeltiyi oluşturan moleküllerin nSi yüzeyine tutunumunu (adsorption) arttırarak yüzeydeki aşınma/çözünme zincir tepkimelerinin, örneklerin üzerindeki yerel bölgelere bağlı oldukça homojen ve isotropik olarak daha iyi filmler oluşturabilmek adına tüm yüzeyi etkileyebilmek için, işleme başlamadan önce; çözeltisindeki aynı cinsten alkolle yüzeyi temizlenerek hidrofil hale getirilmiştir. Aydınlatma için Halojen lamba, nSi gofret’in parlatılmış yüzüne doğru tutularak 10cm uzaklığa konumlandırılmıştır. Anodizasyon hücresi içerisinde Pt tel ile nSi gofret arasında 1cm uzaklığa yerleştirilmiştir.

Çalışmada GS malzemelerin gözeneklilik ve kalınlık, direnç ve eklem, yüzey morfolojisi olarak değerlendirmesi yapılmaktadır. Bu niteliklerin ve niceliklerinin belirlenmesi GS malzemenin davranışını oluşturan temel etmenler olarak değerlendirilmektedir.

3.1.1 GS'nin Gözenekliliği ve Kalınlık Parametrelerinin Belirlenmesi

Gözeneklilik ortalama olarak belirlemek için çeşitli yöntemler varken, bizim seçtiğimiz hesap gravimetrik metod olarak da bilinen kütle tayini yöntemidir. Önceki başlıkta bahsedilen denklem (2.9) ile formülize edilir. Kütlelerin ölçümü, markası/modeli And HM-200 olan 0.1 mg duyarlıklı terazi ile tartılarak alındı. GS filmlerin kalınlıkları da 1 µm duyarlılığa sahip dijital elektronik mikrometre ile belirlenmiştir.

3.2 Metal/GS/Si ve Metal/Si Eklemlerin XRD ve XRF Yöntemleri ile İncelenmesi

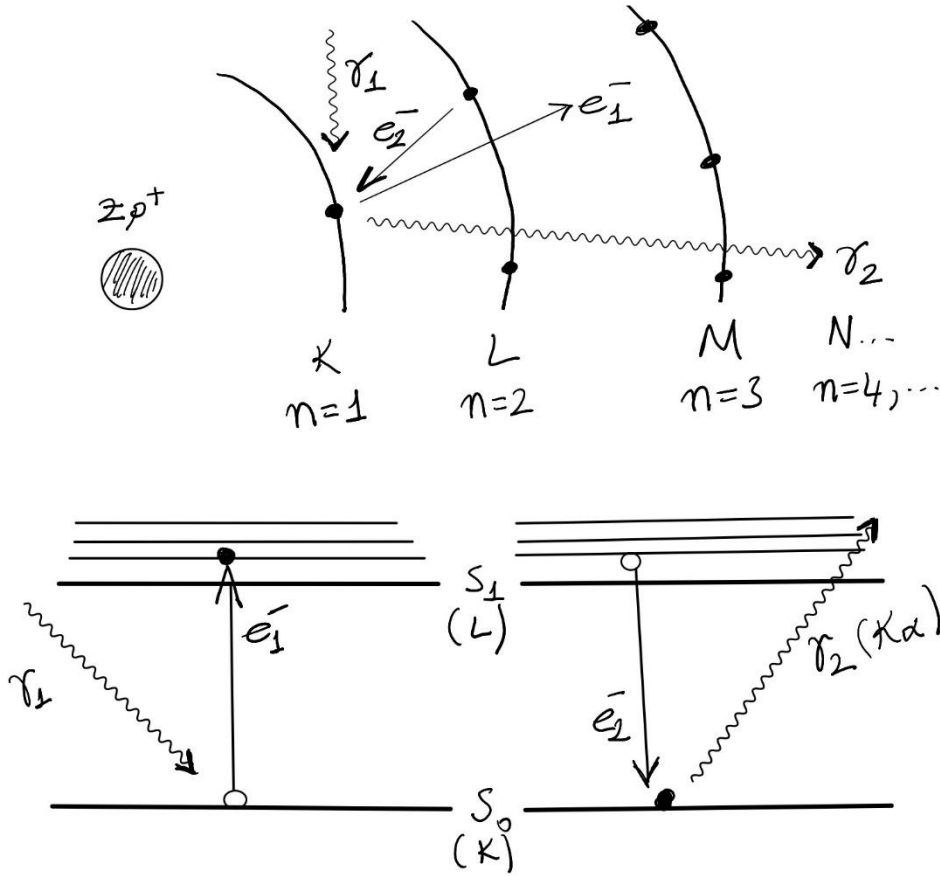
3.2.1 Üretilen Örneklerin FTIR Yöntemi ile Analizi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (Fourier-transform infrared spectroscopy: FTIR) malzemenin 3 hali (katı, sıvı ve gaz) için soğurma (absorbtion) ve yayınım (emission) kızılötesi bölgede tepeler veren spektrumlarının çıkarıldığı, malzemelerin içerdiği bağları belirleyebilen araştırma tekniğidir. Verileri önce içeriğindeki interferometre aracılığı ile ayna konumuna göre ışık şiddetini gösteren interferogram biçiminde çıkarıp, ardından FFT uygulanarak dalgakatarına bağlı geniş bir spektrumda yüksek çözünürlüklü biçimde elde etmektedir. Bu verilerden yola çıkarak malzemenin içeriği hakkında, örneğin; organik bileşiklerin yapılarındaki hangi fonksiyonel grupların var olduğu, iki adet bileşiğin aralarındaki benzerliği, malzemenin yapısında bulunan bağların durumu, nereye bağlandıkları ve malzemenin aromatik mi alifatik mi olduğu sorularına cevap verir. Her bağın, bağ enerjisine karşılık gelen bir dalgakatarı değeri nedeniyle; bahsedilen tepeler bir nevi malzemelerin parmak izi gibidirler.

Çalışmamızda FTIR ölçümleri için Perkin-Elmer® marka spectrum 100 modeli aygıt kullandık. Bu aygıt ile 600 – 4000 cm⁻¹ aralığında bir dalgakatarı taraması yapıldı. Alınan FTIR ölçümlerinde, 600 – 1200 cm⁻¹ ve 2000 – 2200 cm⁻¹ aralıklarında tepeler görüldü. Literatürde bulunan çalışmalar incelenip örneklerimizin üzerindeki bağlar saptandı. Başlık 4.2.2'de ölçümler analiz edildi.

3.2.2 X-Işınları Floresans (XRF) ile İncelemesi

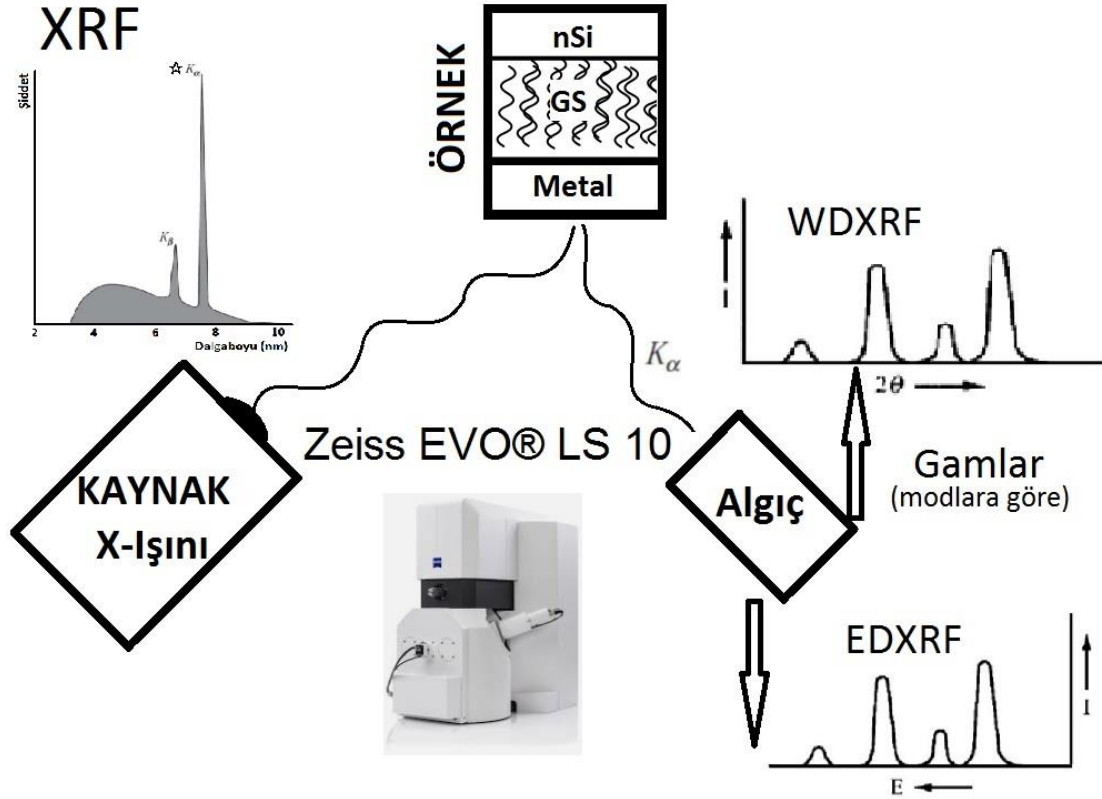
İç yörüngesinde bir $\hbar\omega$ enerjisi kadar foton soğuran bir malzemenin kararlı olmayan enerji seviyelerine çıkmış e^- 'nu daha kararlı alt seviyelere dönmesiyle veya bir üst kabukta bulunan bir e^- 'nın tekrar geriye kalan kabuk boşluğuna geçmesiyle beraber $\hbar\omega'$ enerjisine sahip bir foton salmasıyla gerçekleşen floresans olayını kullanarak XRF yönteminde ışınlar X-ışınları olmak üzere malzeme üzerinde küçük bir alana gönderilerek buradan karakteristik X-ışınları elde etmesi düzeneği ile çalışır. Bahsedilen düzeneğin gösterimi şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: XRF kavramsal çalışma düzeneği.

Bu iç kabukta bulunan e^- 'nin bağlanma enerjisine göre, yayılan X-ışınının enerjisi değişim gösterir. Her atomda farklı bağlanma enerjilerine sahip olduğu düşünülürse, bu yayılan X-ışınlarının dalga boyu ölçümlenerek; malzemenin içeriği hakkında bilgi verir. Örnek yüzeyini oluşturan elementlerin ne kadar olduğu ve yüzey yapısının bileşenlerinin neler olduğu bu bilgilerdendir. Bizim ele

aldığımız kavramsal bakışta ise; katkı atomlarının yoğunluğu hakkında bilgi de vermektedir. Aygıt ve nasıl analiz ettiğinin bir çizim görseli şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2: XRF aygıtının çalışma ilkesi çizimi.

Elektronun $L(2S) \rightarrow K(1S)$ geçişlerinde atomlara karakter kazandıran K_{α} ışınları floresans yapmaktadır.

3.3 GS ve cSi Filmlerin Optik Ölçümleri

Yarıiletken (YI) malzemenin üzerine gelen foton değerlik band seviyesinden bir e^{-} kopararak geride boşluk h^{+} bırakarak YI malzeme tarafından soğurma yoluyla $E_{\gamma} = \hbar\omega$ kadar enerji emilir. Gelen EM dalganın fotonu değerlikteki bir e^{-} koparabilmesi için yasak band aralığının genişliği E_g kadar aşması ve iletkenlik bandına geçirmesi gerekmektedir. Bu koşul altında, çizilen emilim (Absorbsiyon $E(eV)$)- dalgaboyu ($\lambda(nm)$) grafiği çıkartılıp temel soğurma çizgisinden iletim bandına geçirebilecek kadar enerji veren gelen fotonun dalgaboyu λ_g buradan

belirlenebilir. Bu da demektir ki geçebilmek için, λ_g 'ye karşılık gelen E_γ 'nin yasak band aralığından eşit veya büyük olması gerekmektedir. Bu durumda, $E_\gamma \geq E_g$ koşulu vardır. Soğurmanın başladığı sınır koşulunda eşit olan bu enerjilerden yasak band aralığı hesaplanır.

Doğrudan band geçişlerinde momentum değişimi yaşanmazken, Dolaylı band geçişlerinde momentum değişimi söz konusudur ve bu fotonların kayda değer bir momentumları bulunmadığından dolayı fononlar aracılığı ile gerçekleşmektedir. Dolayısıyla söylenebilir ki; doğrudan geçişler eğer iletim bandı minimum ve değerlik bandı maksimum noktaları (çukur ve tepesi) tam karşılıklı noktalar ise gerçekleşmekte, dalgakatarı (dalgavektörü) $k = 0$ 'da sabitlenerek $\Delta k = 0$ olmaktadır. Eğer ekstremum noktalar farklı yerlerde ve karşılıklı değil ise dolaylı geçişler gerçekleşebilir ve burada $\Delta k \neq 0$ olmak sebebiyle fononlar aracılığı ile geçiş gerçekleşerek örgü noktalarını titreştirmektedir. Doğrudan ve Dolaylı band geçişlerinin soğurma katsayılar birbirlerinden farklı olarak hesaplanır. Bu hesap her biri için;

- Doğrudan band geçişlerinde e^-h^+ çifti (eksiton) oluşumu ihmal edilerek, soğurma katsayısı α hesaplanırken;

$$\alpha_{\text{dog}}^2 = A^2(E_\gamma - E_g) \quad (3.2)$$

A: absorbans'ı temsil etmek üzere denklem (3.2) ile bulunur. $\alpha_{\text{dog}}^2 - E_\gamma$ (eV) grafiği çizildiği zaman eğrinin lineer kısmında E_γ 'yı kestiği yer doğrudan geçişli YI'nin yasak band genişliğini vermektedir.

- Dolaylı band geçişlerinde e^-h^+ çifti (eksiton) oluşumu ihmal edilerek, soğurma katsayısı α hesaplanırken;

$$\alpha_{\text{dol}} = B(E_\gamma - E_g \pm E_\delta)^2 \quad (3.3)$$

B: absorbans'ı temsil etmek üzere denklem (3.3) ile bulunur. Burada, E_δ : fonon enerjisidir. $\alpha_{\text{dog}} - E_\gamma$ (eV) grafiği çizildiği zaman eğrinin lineer kısmında E_γ 'yı kestiği yer dolaylı geçişli YI'nin yasak band genişliğini vermektedir.

Yapısal olarak cSi'ler dolaylı band geçişleri yaparken, GS yapıların doğrudan band geçişleri yaptığı daha önceki çalışmalarda gözlenmiştir (F. Buda, 1992). Bunun nedeni olarak Si-H bağlarıyla etkisizleşen GS yüzeyini göstermişlerdir. Aynı çalışmada gösterilen dielektrik fonksiyonun sanal kısmı görünür bölgede kutuplanmakta (polarize olmakta) ve oda sıcaklığında yine görünür bölgede fotoluminesans yapması (Canham, 1990) da doğrudan band geçişli olmasıyla ilişkilidir (Yüksel, 2010).

Optik geçirgenlik katsayısı (Transmitans) $T(\alpha x)$, $I(R, \alpha x) = I_0 T(\alpha x)$ hesaplanırken kullanılan biraz cebirle örneklere giren $I_0(R, \alpha x)$ ve örneklerden çıkan $I(R, \alpha x)$ ışık şiddetlerine bağlı fonksiyon olarak, $\alpha x \gg 1$ ile çok büyük olduğu koşulunda;

$$T \approx \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha x}}{1 - R^2 e^{-2\alpha x}} \quad (3.4)$$

ile denklem (3.6)'da verilmektedir (G. A. N. Connell, 1973). Limitte baskılanan payda terimiyle birlikte denklem (3.4) ve $x = d$ GS örneklerin kalınlığı seçilerek;

$$\lim_{\alpha x \rightarrow \infty} T|_{x=d} \approx (1 - R)^2 e^{-\alpha d} = T(\alpha d) \quad (3.5)$$

sınır koşullarında denklem (3.5) ile verilir.

GS tabakayı boyutu ve yapısı nedeniyle ince film olarak kavramsallaştırsak, yansıma katsayısının hesabını gerçekleştirebilmek için kırılma indisi n_{GS} hesabını ortaya koymak gerekmektedir. Burada yola çıkarak, girişim geçirgenlik spektrumu incelenmesiyle beraber n_{GS} 'yi belirleme gerçekleştirilir. Bu spektrumun incelenmesi için;

$$\Delta E = \frac{hc}{2} (n_{GS} d)^{-1} = h \Delta \nu \quad (3.6)$$

denklem (3.6)'dan girişim yapan ışınların enerji farkından yola çıkarak, $\nu = c/\lambda$ bağıntısı ve biraz cebirle;

$$\frac{1}{2} (n_{GS} d)^{-1} = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda_1 \lambda_2} \quad (3.7)$$

hesaplanan denklem (3.7) ile verilir. Bu bağıntı (3.7) kullanılarak incelemesi, n_{GS} çekilerek değeri hesaplanma yoluyla yapılır. Burada λ_1, λ_2 dalgaboyları; birbiriyle girişim yapmış ardısıra gelen dalgaboylarının tepeden tepeye veya çukurdan çukura alınan maks veya min değerleridir. Son olarak buradan yansıma katsayısı (reflektans) R ;

$$R = (n_{GS} - 1/n_{GS} + 1)^2 \quad (3.8)$$

denklem (3.8) bağıntısı ile hesaplanır.

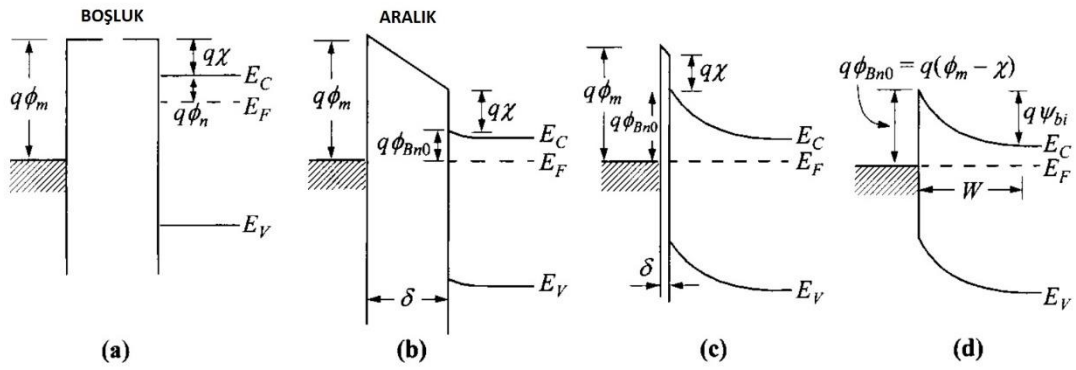
Çalışmamızın optik ölçümleri için markası/modeli “Shimadzu UV-160A” olan spektrometre kullanıldı. Görünür ve UV bölgenin UV-A ve UV-B’nin bir kısmını kapsayan 300 nm – 1100 nm aralığında, Shimadzu markalı aygıtı kullanılarak gerçekleştirildi. GS tabakanın kalınlığı ise mikrometreden yararlanılarak belirlendi. GS tabakanın yasak band aralığının hesaplanması için optik ölçüm yöntemi aracılığı ile optik geçirgenlik spektrumu çıkarılarak ölçüm gerçekleştirildi. Oluşturulan örneklerdeki GS tabakaların yasak band aralıklarını hesaplayarak; ölçümlerde bu yasak band aralıklarının değerlerinin değiştiği dolayısıyla E_g ’nin değerinin değiştiği de (bkznz. Bölüm 4) görülmüş oldu.

3.4 SEM Analizi

SEM bir elektron demetini odaklama yoluyla ilgili örnek yüzeyini tarayarak, gelen elektronların yüzeydeki atomların kendisiyle etkileşime girip esnek (geri saçılmış elektronlar) ve esnek olmayan saçılma (ikincil elektronlar), emilim, geçirme, kırınım, vb. gibi çeşitli fiziksel olaylar gerçekleştirmesiyle elde edilen bir sinyal ile görüntüleme yöntemidir. Girdiği bu etkileşimler sayesinde örneğin yüzey yapısı ve örneği oluşturan malzeme bileşenleri hakkında bilgi içerir. Oluşturduğumuz Metal/GS/Si yapılarının taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile markası/modeli Zeiss EVO® LS 10 olan aygıt kullanılarak vakumda üstten ve yan kesitten görüntülenmesi yapıldı. GS’nin kalınlığı ve gözeneklerin ortalama yarıçapları SEM görselleri üzerinden ölçüldü.

davranmaktadır. Bu engel yüksekliği de besleme gerilimi yönüne göre meydana gelmektedir. Bu modeller kullanılarak Isısal-iyonik emisyon modelini oluşturmasıyla; Metal/YI eklemlerin tam olarak elektriksel davranışını açıklamasıyla Bethe, konuyu bütünüyle 1942 yılında açığa kavuşturmuştur.

Engel, yukarıda da anlatıldığı üzere Metal/YI eklem arasında konumlandırılır ve geçecek olan akımı denetimleyecek bir kapasitif düzenek veya geçirmeyerek bir devre elemanı gibi davranabileceğinin keşfi ile Schottky kontakları elektronikte çeşitli konularda çalışılmış ve endüstride kullanılmıştır. Yüksek değerli iş fonksiyonuna sahip Metal ile nYI arasında a)iki ayrı durumda, b) Eklemlenme (engel) durumunda, c)bağlantı kısaldığında ve d)bağlantı ortadan kaldırıldığında ki Enerji-Band diagramı şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4: Metal/nYI eklem band diyagramları a)ayrı durumda, b)eklemlenme (engel) durumunda, c)eklem mesafesi kısaldığında ve d)tam eklem oluştuğunda (Sze, 2007).

Metal/yarıiletken kontakların enerji-band diyagramları. (a) Metal ve yarıiletken birbirinden ayrı iken, (b) Metal ve yarıiletken kontağa getirildiğinde. (c) Kontak mesafesi azalmış durumda iken, (d) Kontak mesafesi sıfır olduğu durumda (Sze M. S., 2007).

Şekil 2.23'te de verildiği gibi durumlar dolayısıyla Schottky bariyeri vermektedir. Burada δ : engel kalınlığı, $q\phi_m$: metalin iş fonksiyonu, $q\chi$: e^- affinitesi, E_C : İletkenlik seviyesi, E_F : Fermi seviyesi, E_V : Değerlik (Valans) seviyesi, W : Tüketim (Deplasyon, Arınma) bölgesini temsil eder. Yukarıdaki şekilden görüldüğü üzere, bir dış bağlantı aracılığı ile eklem sağlandığı zaman YI'den Metal'e bir yük akışı

başlatılır ve termal denge oluşumuna kadar devam eder. Denge oluşumuyla birlikte hem metalin hem de YI'nin Fermi seviyeleri aynı seviyeye denkleştir.

Kontağın potansiyelini hesaplamak için ise, metal ile YI potansiyelleri arasındaki fark kadar olacağından denklem (3.9);

$$\phi_{\text{Kontak}} = \phi_m - (\chi + \phi_n) \quad (3.9)$$

ile verilir. Burada ϕ_n : YI'nin Fermi seviyesinden iletkenlik bandına geçmek için potansiyel farkıdır. Eklem YI tarafında toplam iş fonksiyonu, e^- affinitesi de hesaba katılırsa $q(\chi + \phi_n)$ kadar olacaktır. δ Engel kalınlığı azaldıkça aralıkta ki elektrik alan aradaki mesafeye bağlı olarak artacaktır. Dolayısıyla metalin yüzeyinde negative yük artışı meydana gelir; elektron akışı vardır. Engel kalınlığı atomik bağ uzaklıkları (birkaç nm) mertebesine kadar azaltıldığında, aralık; elektronların fiziksel olaylara girebileceği kadar incelmış olmaktadır, ve engel oluşturulmuş durumdadır. Bu engelin yüksekliği denklem (3.10);

$$q\phi_{E0}^n = q(\phi_m - \chi) \quad (3.10)$$

ile verilir. Bu denklemden çıkan sonuç, engel yüksekliğinin metalin iş fonksiyonuyla afinitesinin farkı kadar olmasıdır. Eklem yapılan pYI olsaydı bu engel yüksekliği $q\phi_{E0}^p = E_g - q(\phi_m - \chi)$ kadar olacaktır ki, buradan yasak band aralığının genişliğinin bağıntısı denklem (3.11) ile;

$$q\phi_{E0}^n + q\phi_{E0}^p = E_g \quad (3.11)$$

E_g band aralığının nYI ve pYI iş fonksiyonlarının toplamı kadar olduğu açıkça görülmektedir. Buraya kadar anlatılan kısım, Metal/nYI kontakların ideal olduğu durumda geçerlidir. Ama deneysel sonuçlar, teorik sonuçlardan çeşitli sebeplerle farklılık gösterebilir. Bu sebeplerden bazıları;

- Metal yüzeyinin durumu
- Kaçınılamaz arayüz katmanı ($\delta \neq 0$)
- Arayüz durumları varlığı
- Görüntü yükten kaynaklanan kuvvetin engel yüksekliğini değiştirmesi

bu ve benzeri mantıkta gerçekleşen olağan durumlarda ideallik beklenen şekilde bozulur. Metal ile YI çeşitli yöntemlerle birbiriyle eklenerek oluşacağından

arada oluşum sırasında meydana gelen arayüzey katmanları olacaktır, bunlardan birisi de deplasyon (arınma, tüketim) bölgesidir.

Deplasyon Bölgesi: tek taraflı olmak üzere anlık kurulan bir p-n kavşakla aynı mantıkta çalışır, metal'e eklemelenmesiyle birlikte YI'nin bantlarının seviyeleri ve fermi enerji seviyesi tekrar düzenlenme içerisinde girer ve bu durumda; YI'nin üzerinde Poisson denkleminin karşılık gelen sınır olarak çalışır.

Bazı kabuller (konuma göre tüketim bölgesi genişliğinin uzunluğu) altında, W_D tüketim bölgesi olmak üzere;

- $x < W_D$ için denklem (3.12);

$$\rho \approx qN_D \quad (3.12)$$

- $x > W_D$ için denklem (3.13);

$$\rho \approx 0, \xi \approx 0 \quad (3.13)$$

ile verilirler. Burada N_D : donör yoğunluğudur. Yüzeyler bir araya geldikleri sırada arada meydana gelen bölgeyi oluşturmak için gereken $\psi_{bi} = \phi_{oluşum}$ oluşum potansiyelidir. Bu potansiyelle oluşan deplasyon bölgesi de denklem (3.12) ve (3.13) koşulları altında;

$$W_D = \sqrt{2\varepsilon_s(qN_D)^{-1}(\phi_{oluşum} - V_{besleme} - q\beta^{-1})} \quad (3.14)$$

deplasyon bölgesinin genişliği denklem (3.14) ile verilir. Burada ε_s : YI elektriksel geçirgenliği (örneğin; Si, Ge, ...), $V_{besleme}$: devreyi besleyen DC gerilimini temsil eder. Çoğunluk yük taşıyıcılarının malzemede dağılımı nedeniyle $q\beta^{-1}$ katkısı almaktadır. $\beta = (k_B T)^{-1}$: olarak tanımlanmış parametre (ölçek değişkeni) ve q : elektriksel yükü temsil etmektedir.

Aynı şekilde alan şiddeti konuma bağlı fonksiyonu $\xi(x)$ ise;

$$|\xi(x)| = qN_D\varepsilon_s^{-1}(W_D - x) \quad (3.15)$$

ile denklem (3.15)'te verildiği gibidir. $x = 0$ Etrafında açarsak alanın maksimum şiddeti ξ_m 'yi hesaplamış olacağımızdan dolayı, bu durumda deplasyon bölgesinin kalınlığından alınan terime denk olacaktır ve denklem (3.16) ile;

$$|\xi(x)| = \xi_m - qN_D\epsilon_s^{-1}x \quad (3.16)$$

verilir. Buradan $x = 0$ 'ı da fonksiyonda yerine yazarsak sondaki terim kaybolacak denklem (3.17);

$$\xi_m = |\xi(x=0)| = \sqrt{2qN_D\epsilon_s^{-1}(\phi_{oluşum} - V_{besleme} - q\beta^{-1})} \quad (3.17)$$

şeklini alacak. Biraz cebirle denklem (3.17)'yi denklem (3.14)'ü de kullanarak denklem (3.18)'ye;

$$\xi_m = 2(\phi_{oluşum} - V_{besleme} - q\beta^{-1})/W_D \quad (3.18)$$

dönüştürürüz. Bu durumda iletkenlik bandının konuma bağlı fonksiyonu biçiminde, nYI üzerinde çalıştığımız için potansiyel $\phi_{E0}^n = \phi_{En0}$ kısaltmasını kullanırsak, denklem (3.19) ile;

$$E_C(x) = q\phi_{En0} - q^2N_D\epsilon_s^{-1}(W_D - x/2)x \quad (3.19)$$

verilir (Sze, 2007).

Deplasyon bölgesindeki yük yoğunluğu ve birim alana karşılık gelen kapasitans yoğunluğunu da hesaplamak önemlidir. Burada bitişen alanda ortaya çıkan deplasyon bölgesinde yük çiftleri oluşur (eksiton) veya çift bağları kırılarak (rekombinasyon) yok olur. Buna uygun olarak içerideki elektrik alan dışarıdan uygulanan elektrik alan ile ters yönlü olduğu için ileri besleme altında deplasyon bölgesi azalır. Geri beslemede ise malzemede elektrik alan ile uygulanan elektrik alan aynı yönlü olduğu için artar. Uzaysal yük alansal yoğunluğu;

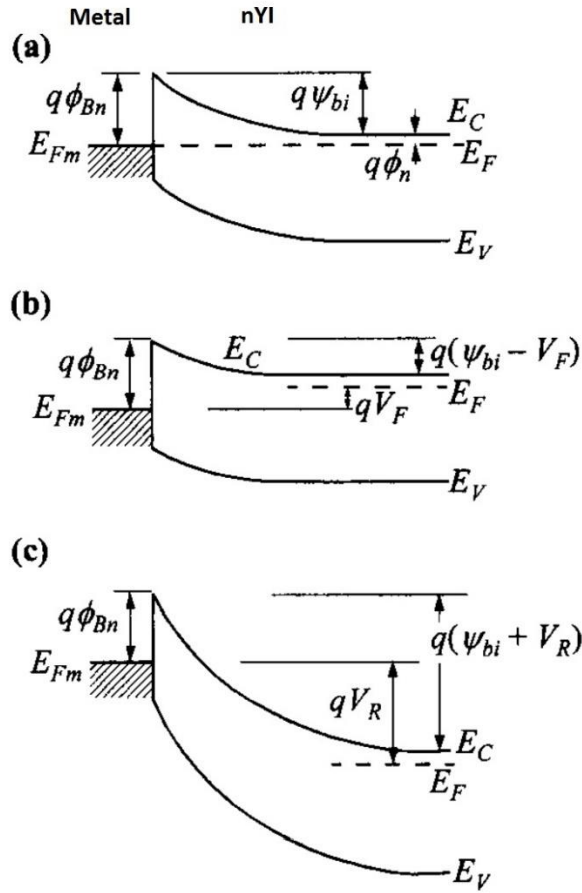
$$Q_{UY} = qN_DW_D = \sqrt{2q\epsilon_sN_D(\phi_{oluşum} - V_{besleme} - q\beta^{-1})} \quad (3.20)$$

denklem (3.20) ile verilir. Burada Q_{UY} : Uzaysal yük alansal yoğunluğunu temsil etmek üzere, birim alana düşen YI'nin yükünü tarif eder. Tarif edilen yük alana dağılmış durumdadır.

Kapasitans alansal yoğunluğu ise;

$$C_D \equiv \frac{\epsilon_s}{W_D} = \sqrt{\frac{1}{2}q\epsilon_sN_D \frac{1}{(\phi_{oluşum} - V_{besleme} - q\beta^{-1})}} \quad (3.21)$$

denklem (3.21) ile verilir. Termal denge, ileri ve geri akım uygulanması altında besleme gerilimi altında ki Enerji-Band diagram şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5: a)termal denge, b)ileri ve c)geri akım uygulanması altında besleme gerilimi altında ki enerji-band diagram (Sze, 2007).

N_D değerini hesaplamak için kullanılabilecek yöntemlerden biri ayrıca deplasyon bölgesinde sabit N_D değeri veriyorsa, grafikten lineer olan eğimi hesaplamaktır. Burada, C_D^{-2} değerinin V gerilimine göre grafiği çizildiğinde eğrinin eğiminden hesaplanabilir. Eğer sabit değilse, denklem (3.21)'den cebirsel işlemlerle elde edilen C_D^{-2} fonksiyonu hesaplanarak; N_D değeri aşağıdaki denklem (3.22)'de;

$$N_D \equiv \frac{2q}{\epsilon_s} \left\{ - \left[\frac{d(C_D^{-2})}{dV} \right]^{-1} \right\} \quad (3.22)$$

ile verilir. Buradan diferansiyel kapasitans yöntemi ile katkılama profili; N_D 'nin değerinin deplasyon bölgesinde sabit olmadığı koşulu için hesaplanır.

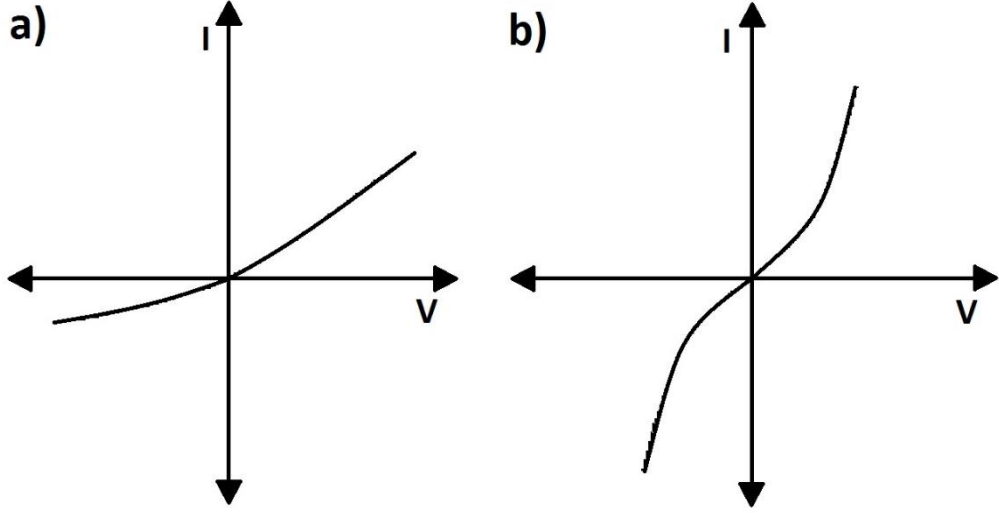
3.5.2 Metal/nYI Yapılarda Ohmik Kontaklar

Ohmik kontak mantığının temeli, I-V eğrisi ohm yasasına uyan veya yaklaşık olarak ohm yasasına uygun malzemeler arasında gerçekleşmesiyle, oluşturulan eklem tipinin metalik olarak çalışmasıdır. Ohmik kontaklar için uygun iş fonksiyonuna sahip ve birbirleriyle doğrultucu olmayacak nitelikte (ohm yasasıyla uyumlu olacak biçimde) olarak çalışabilecek uygun malzemeler gerekmektedir. Temeli YI olan aygıtlarında da aynı ilke aranır. Birbirleriyle ohmik kontak verecek biçimde uygunlukta olan malzemeler farklı yöntemler ile birlikte hazırlanarak; kontaklar arasındaki direncin de akım yönüne bağlı olmamasını sağlayarak iyi bir ohmik kontak elde edilmesi söz konusudur. Dikkat edilmesi gereken bu gibi koşullar sıralanmak istenirse;

- Kontakın direnci akım şiddetinden bağımsız olmalıdır.
- Kontakın direnci YI direncine göre bir mertebe ($\times 10^{-1}$) veya daha da azı kadar küçük olmalıdır.
- Hazırlanan kontakta akım geçerken gürültüsüz bir sinyal olmalıdır.
- YI malzeme üzerine kontak yapılacak malzeme ile mekanik olarak sağlam birleştirilmelidir.

nSi tipinde metal kontak almak için, Si üzerinde kaplanarak kullanılan metalin iş fonksiyonu Si'nin termodinamik iş fonksiyonundan daha düşük olmalıdır. pSi içinde tam tersi olarak Si üzerinde kaplanmış metalin iş fonksiyonu Si'nin termodinamik iş fonksiyonundan daha büyük olmalıdır. nSi'de kullanılan metal donör ve pSi'de kullanılan metal de akseptör seviyeye yerleştirilmek zorundadır. Si için olan tüm bu durum tüm YI'lerde geçerlidir.

Ohmik kontakları alınmış Metal/GS/Si yapıların özellikleri gerilim taraması altında I-V eğrileri çıkarılabilir. Metal/YI Ohmik kontaklarının genel I-V eğrilerinin davranışı şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6: Ohmik kontakların temsili olarak I-V eğrileri a)doğrultması küçük değerlerde ohmik kontak, b)gerilime bağlı direnç sahibi ohmik kontak (Caferov, 2000).

Kontaktaki gerilimin, kontak üzerinden geçen akıma oranı Ohm yasasına uyarak Ohmik kontağın direncini sağlayan bağıntı denklem (3.23)'te verilmiştir.

$$R_{\text{Kontak}} = \frac{V}{I} \quad (3.23)$$

R_{Kontak} 'ın değeri ile kontağın ohmikliği arasında Ohm yasasına uyan bir ters bağıntı söz konusudur. Yani direncin çarpımsal tersi iletkenliği verdiğinden dolayı; direnç azaldıkça iletkenlik artacak ve dolayısıyla ohmik kontakta o kadar iyileşecektir. Ohmik kontağın direnci alanla ilişkili olduğundan doğrudan öz direnç ile ilişkilendirilmelidir. Dolayısıyla kontağın öz direncinin (ρ_{Kontak}) hesabı J : akım yoğunluğu ve A : yüzey alanı olmak üzere denklem (3.24)'da verilmiştir.

$$\rho_{\text{Kontak}} = \frac{V}{J} = \frac{V}{I} A = R_{\text{Kontak}} A \quad (3.24)$$

Tam doğrusal I-V eğrisine sahip Metal/YI Ohmik kontak ideal olarak tanımlanır ve ileri-geri akımları oranladığımızda boyutsuz doğrultma etkenini buluruz ki bu da ideal doğrultma etkeni için 1 değerini alır. Dolayısıyla doğrultma etkeni 1 olan bu özelliği elde etmek, deneysel çalışmalarda oldukça güçtür.

3.5.3 Metal/GS/Si Yapıda Schottky Kontakların Alınması

Elektro-kimyasal dağlama ile elde edilen GS/nSi'nin arkasına direnci en aza indirecek şekilde iki nokta sıcak bütün In kontak alındı, ön tarafına ise e-ışını buharlaştırma tekniği kullanılarak vakum ortamında eklemenecek metal (Au) kaplandı. Alınan metal kontağın kalınlığı, e-ışını buharlaştırması sırasında Deposition Controller, Inficon-Leybold aygıtı ile ölçüldü.

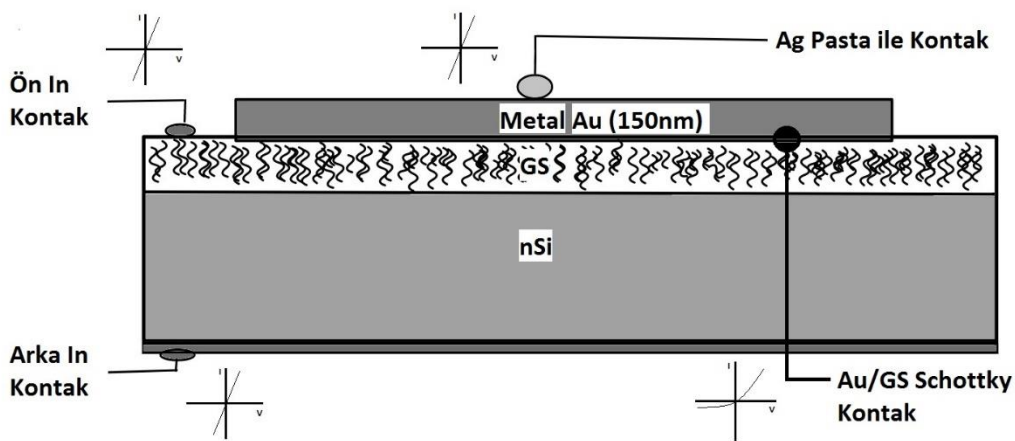
Kaplanacak olan metalin kalınlığını hesaplamak için denklem (3.25);

$$d = \frac{\Delta m}{2\pi h^2 \rho} \quad (3.25)$$

formülünü kullanarak; Δm : e-ışını buharlaştırma ile buharlaşan metalin kütlesi, h : metal kaynağın GS yüzeyine olan uzaklığı, ρ : buharlaştırılan metalin yoğunluğu teorik olarak hesaplandı. Kaplanan Au'nun kalınlığı 150nm olarak saptandı.

3.5.4 Metal/GS/Si Yapıya Ohmik Kontakların Alınması

Çalışmamızda Metal/GS/Si yapısının elektriksel ölçümü tamamlamak için nSi arkasına In kontak, GS üzerine In kontak ve Metal (Au) üzerine de Ag pasta kullanarak soğuk kontak alındı. Alınan kontakların şeması şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7: Au/GS/nSi/In katmanlarının kontakların gösterimi.

Alınan In kontaklar üzerinden istenilen nem ve farklı alkol içeren yakıt çözeltisi ortamlarda I-V eğrilerinin ölçümleri alındı; I-V eğrilerinin üzerinden yapıların kısa

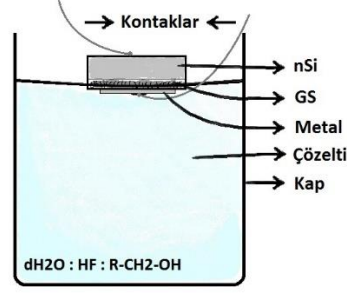
devre akımı I_{SC} ve açık devre gerilimi V_{OC} değerleri belirlendi. Au/GS/Si eklemi için Au üzerinden gümüş pasta nokta bağlantı ile silisyum tarafına alınan omik indiyum (In) kontak üzerinden ölçüm alınmıştır. MetOH yakıtının çözeltisine daldırılarak alınan Au/GS/Si yapısının I-V eğrisi belirlenirken Au kontak kısmı sıvı içerisinde kalacak şekilde ayarlandı.

3.5.5 Metal/GS/Si/In Yapıların I-V Karakteristikleri

Üretilen Metal/GS/Si yapıların I-V eğrilerinin davranışlarını anlamak için; farklı alkol içeren sıvı çözeltilere daldırılarak oda sıcaklığında +2V'tan -2V'a gerilim taranmak üzere, karanlıkta, aydınlıkta ve farklı alkol ($\alpha - C_nH_{2n+1} - OH$, $n = 1,2,3$) çözeltilerinde I-V ölçümleri alındı. Ölçümler alınırken markası Keithley olan dijital multimetre aygıtı kullanılmıştır.

3.5.6 Metal/GS/Si Yapıların Farklı Alkol ($\alpha - C_nH_{2n+1} - OH$) İçeren Sıvı Çözeltilerde Elektriksel Karakteristikleri Ölçümü

Üretilen piller/sensörler, suyun oksitlenerek yükseltgenmesi ile oluştururlar yakıt pili yerine farklı alkol ($\alpha - C_nH_{2n+1} - OH$) içeren çözeltiler içerisinde ilgili alkol moleküllerini oksitlenme tepkimesi yoluyla yakarak yükseltgenir; dolayısıyla akım meydana gelir. Bu durumda, Elektriksel karakterizasyonunu sağlamak amacıyla örnekler +2V'tan -2V'a gerilim taranmak üzere, I-V eğrilerinin davranışı belirlendi, I-V grafiği incelenerek; örneklerin ilgili alkol ($n = 1,2,3$) çözeltilerindeki V_{oc}^{R-OH} ve I_{sc}^{R-OH} hesaplandı. Farklı alkol içeren çözeltilerin konulduğu kabın biçimi şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8: Farklı alkollerin çözeltisinde yakıt pili uygulamasının yapıldığı kabın biçimi.

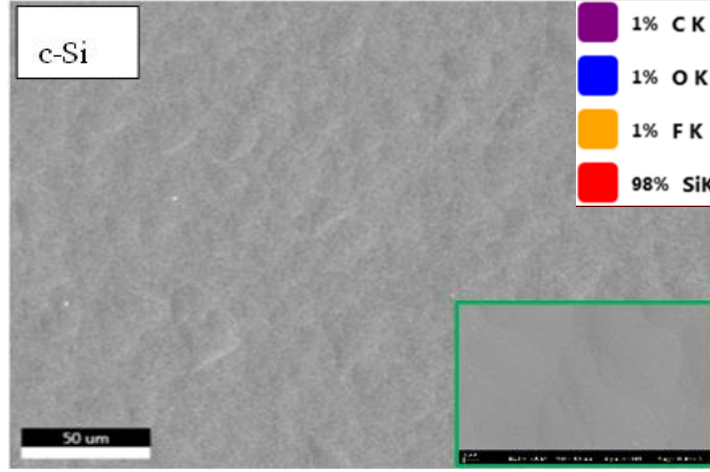
Buraya kadar deneysel çalışmalarımızın ve ölçümlerimizin niteliği ve niceliği anlatıldı. Gözlemlenen sonuçlar kaydedildi ve sonuçların karşılaştırılması yapıldı. Bir sonraki bölümde sonuçlara ve karşılaştırmalara yer vereceğiz ve Metal/GS/Si yapıda ilgili sensör/pil'e göre yorumlarımızı aktaracağız.

4.1 Tek Kristal Silisyum ve Gözenekli Silisyum Filmlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ve Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans (EDXRF) İle İncelenmesi

Farklı alkol, (HF:Alkol:dH₂O), farklı oran (x:y:z) ve farklı anodizasyon sürelerinde (10-90 dk), sabit akım yoğunluğunda 30mA/cm² ve n-tipi (111) kristal yönelimli, öz direnci $\rho = 1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ olan tek kristal silisyum (cSi) üzerinde anodizasyon süreci ile büyütülen GS taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey morfolojileri ve enerji dağılımlı x-ışını floresan yöntemiyle yüzey kimyasal kompozisyonları, Zeiss EVO® LS 10 marka/model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM ile alınan görüntülerin tümü üstten yüzey görüntüleridir.

4.1.1 Tek Kristal Silisyumun Yüzey Morfoloji ve Kimyasal Kompozisyonunun İncelenmesi

Tez çalışmasının tümünde GS üretmek için kullandığımız n-tipi (111) kristal yönelimli, öz direnci $\rho = 1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ olan tek kristal silisyumun üstten yüzey morfolojisi ve kimyasal kompozisyonu Şekil 4.1 de görülmektedir. Şekil 4.1’den de görüldüğü üzere tek kristal silisyum yüzeyi gözeneksiz ve sadece dislokasyonların izlendiği pürüzsüz bir yüzeydir. Yüzey kimyasal kompozisyonu 98% SiK pikleri ile saflığı teyit etmektedir.



Şekil 4.1: Tek kristal silisyum SEM görüntüsü ve EDS analizi.

4.1.2 Farklı Alkoller (HF:Alkol:dH₂O) ve Oranlar (x:y:z) Kullanılarak Üretilen Gözenekli Silisyum/Si Yapıların Yüzey Morfoloji Ve Kimyasal Kompozisyonlarının İncelenmesi

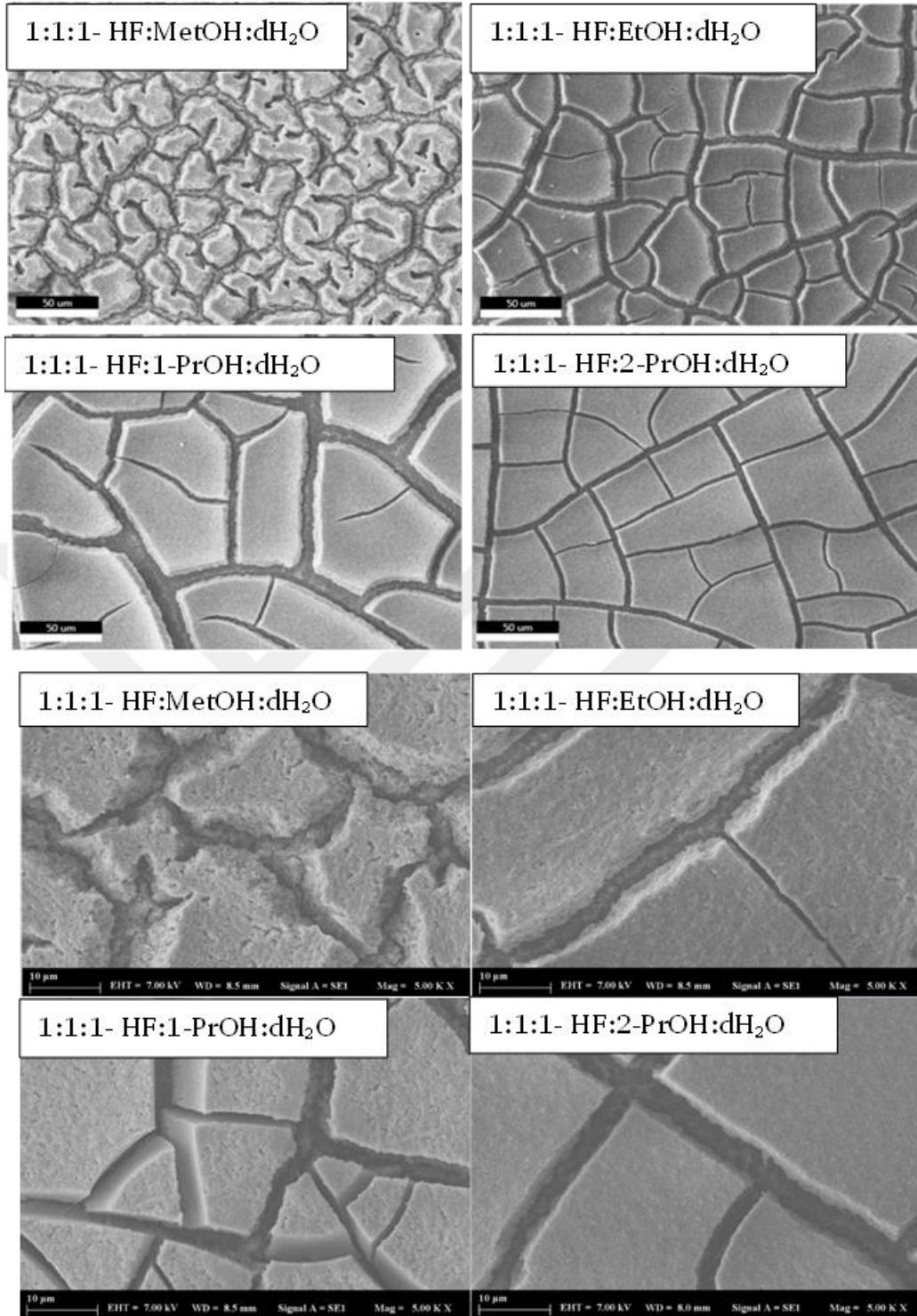
4.1.2.1 (1:1:1) Oranlı ve Farklı Alkoller (HF:Alkol:dH₂O) Kullanılarak Üretilen Gözenekli Silisyum Yapıların Yüzey Morfoloji ve Kimyasal Kompozisyonlarının İncelenmesi

Şekil 4.1'den de görüldüğü üzere tek kristal silisyum yüzeyi gözeneksiz iken elektrokimyasal anodizasyon ile cSi yüzeyinde GS yapı oluşturulmuş ve sabit (1:1:1) çözelti oranı için sabit 30 mA/cm² akım yoğunluğu ve 20 dk anodizasyon sürecinde sadece farklı alkollerin kullanılması gözeneklilik, yüzey görünümü ve kimyasal kompozisyonda etkin değişim oluşturmıştır. Geniş silisyum tepeler arasında oluşan çukur bölgeler şeklinde büyüyen GS katmanlarda silisyum ağlardan oluşan iki tepe arası ortalama genişlikleri metanol (MetOH), etanol (EtOH), 1-propanol (1-PrOH) ve 2-propanol (2-PrOH) için sırasıyla yaklaşık olarak 5-6; 2-3; 1-2 ve 2-3 µm olarak belirlenmiştir. Gözeneklilik genel morfoloji ele alındığında MetOH kullanılarak üretilen GS yapıların gözenekliliklerinin, genel görünüm ile birlikte silisyum tepelerinde süngerimsi yapı oluşumunun diğer alkoller göre arttığı gözlenmekte (bknz. Şekil 4.2) ve alkol içeriğinde karbon ve H sayısı arttıkça (MetOH (CH₃OH), EtOH (C₂H₅OH), 1-PrOH ve 2-PrOH (C₃H₇OH))

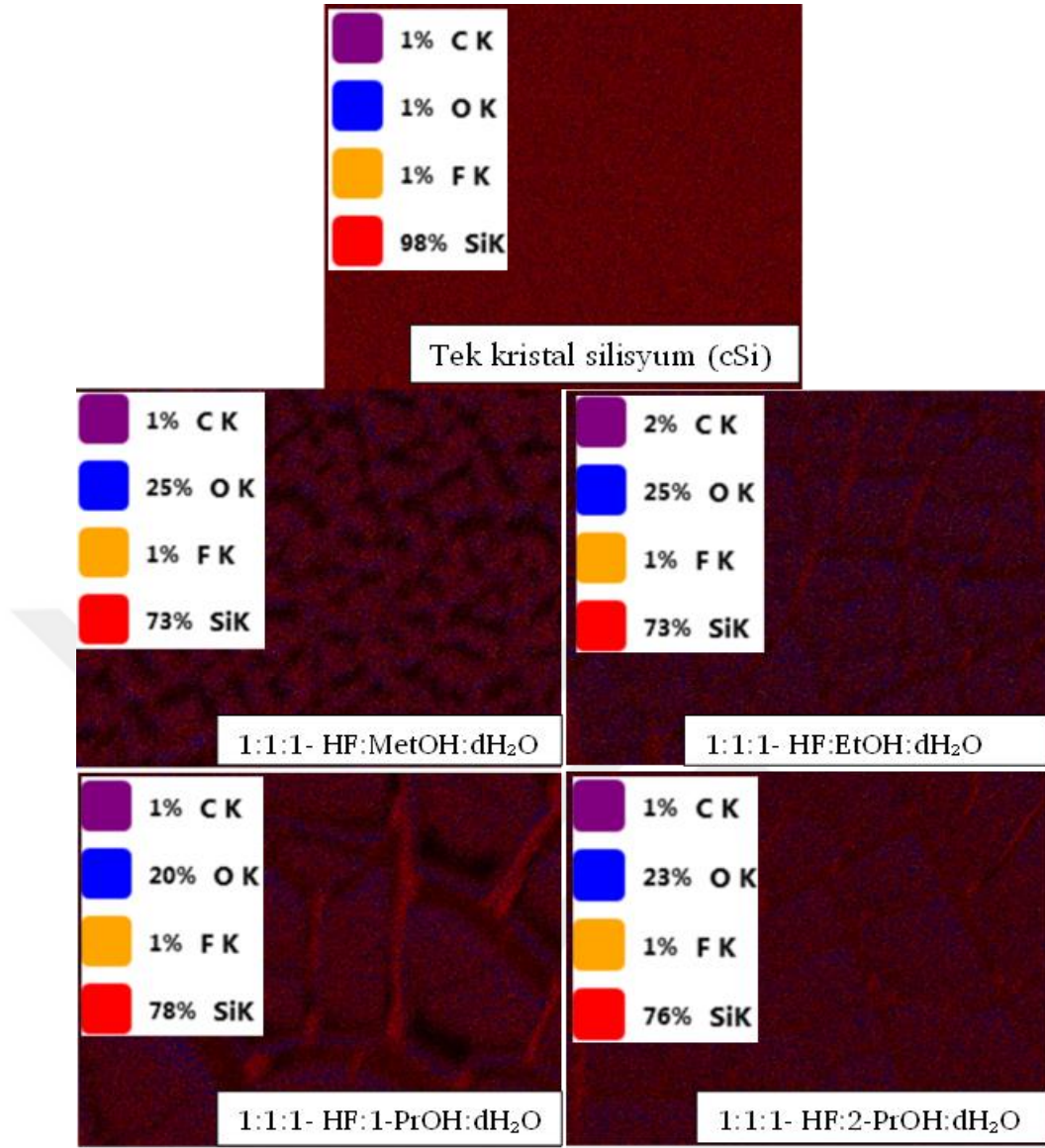
tepeler arası mesafeler azalırken, boşluk sınırları paralele yakın yükselmektedir ve süngerimsi yapı zayıflamaktadır. Bu, GS un yüzey alanının dağılımını hacme göre azaltan bir etkidir. Yine alkoldeki karbon ve hidrojen azaldıkça yüksek silisyum piklerinde süngerimsi bir yapının oluşmasıyla gözenekliliğe katkı artmaktadır. Minimum hidrojen ve karbon içeren alkolün anodizasyon ile aşındırma sürecinde tek kristal silisyum yüzeyinde oluşan H_2 kabarcıklarını tahliye etmeye yeterli olduğu ve etkin bir şekilde korozyon oluşumunu sağladığı öngörülmüştür. MetOH'ta daha kusurlu olmakla birlikte tüm örneklerde GS/Si sınırında, silisyum altlığı yönelmiş kusurlu bölgelerin varlığı görülmektedir.

Tek kristal silisyum ve farklı dört alkol kullanılarak büyütülen GS yapıların (Şekil 4.3) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümü sırasında seçilen yüzeyin kimyasal kompozisyonu EDXRFS (Enerji dağılımlı X-ışını floresans) yöntemiyle ölçülmüştür.

Şekil 4.3'ten de görüldüğü üzere tek kristal silisyum yüzeyi gözeneksiz 98% silisyumdan oluşurken iken elektrokimyasal süreç ile GS yapı oluşturulmuş ve farklı alkollerin kullanılması gözeneklilik ve yüzey görünümünü değişen örneklerde MetOH ve EtOH kullanıldığında silisyum oranı 73% iken 1,2-PrOH kullanımında 76-78% olarak belirlenmiştir. Bu gözenek oluşumu mekanizmasıyla uyumludur gözenek arttığında yüzey silisyum içerik azalmaktadır ve oksijen içerik 1% den 20-25% ye artmaktadır.



Şekil 4.2: Farklı alkoller kullanılarak 1:1:1- HF:Alkol:dH₂O, 30mA/cm² akım yoğunluğu, 20 dk anodizasyon süresinde tek kristal silisyum üzerinde büyütülen GS yapıların farklı büyütmelerde SEM görüntüleri.

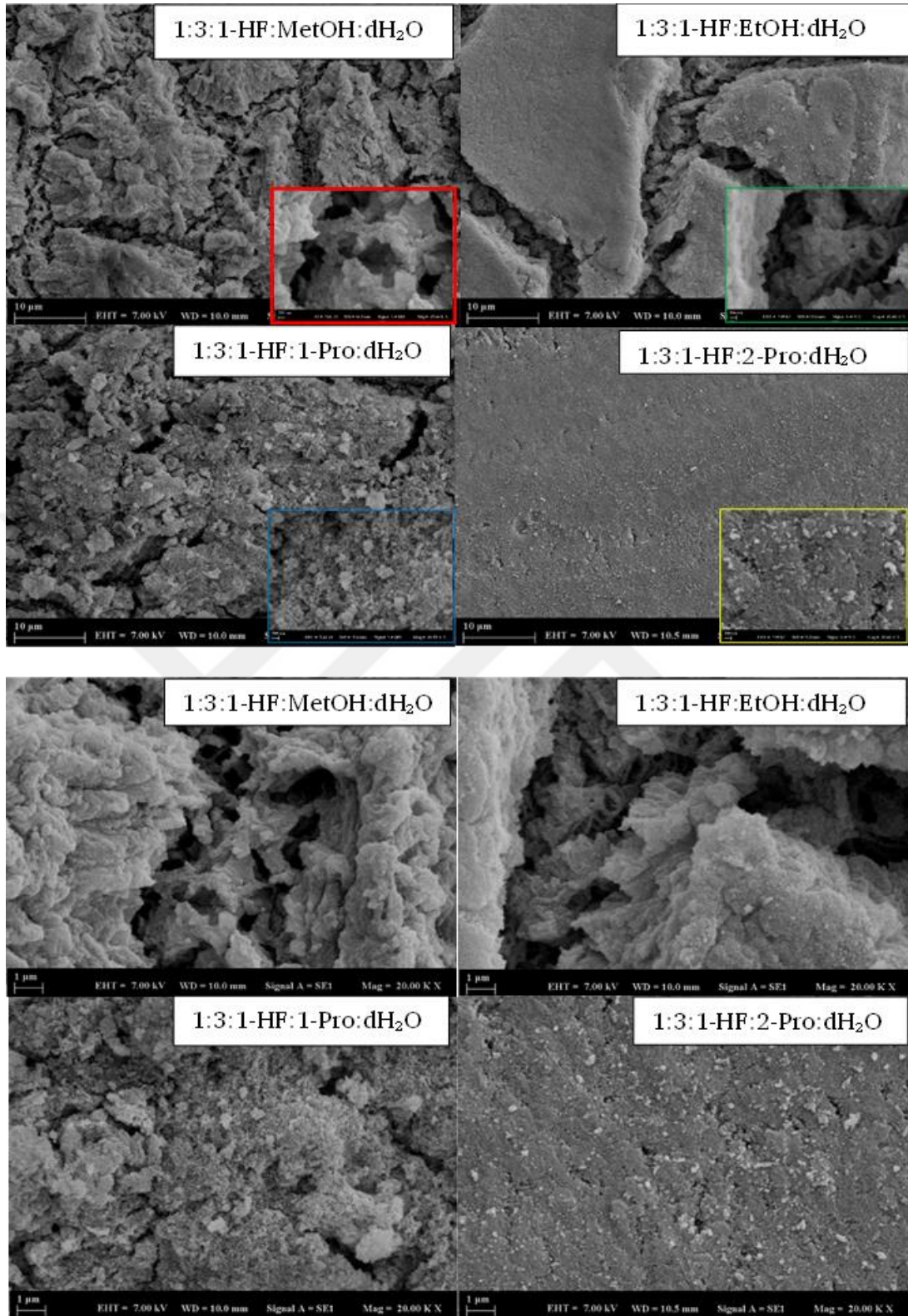


Şekil 4.3: Farklı alkoller kullanılarak 1:1:1- HF:Alkol:dH₂O, 30mA/cm² akım yoğunluğu, 20 dk süreyle tek kristal silisyum üzerinde büyütülen GS yapıların EDXRFS kimyasal kompozisyonları analizleri.

4.1.2.2 (1:3:1) Oranlı ve Farklı Alkoller (HF:Alkol:dH₂O) Kullanılarak Üretilen Gözenekli Silisyum Yapıların Yüzey Morfoloji ve Kimyasal Kompozisyonlarının İncelenmesi

4.1.2.1 de Alkol oranının (1:1:1) deki 1/3 değerinden (1:3:1) deki 3/5 değerine yani yaklaşık 2 katına çıkarılması ve asit oranının 1/3 ten 1/5 e düşürülmesi ile geniş silisyum tepeler arasında oluşan çukur bölgelerin gözeneklenerek dolduğu

derinliğin azaldığı, GS katmanlarda iki tepe arası ortalama genişliklerin MetOH için büyüdüğü gözeneklilik genel morfoloji ele alındığında MetOH kullanılarak üretilen GS yapıların gözenekliliklerinin, genel görünüm ile birlikte silisyum tepelerinde süngerimsi yapı oluşumunun diğer alkoller göre fazla olduğu GS/Si arayüz kusurlarının gelişerek gözeneklerin yerini daha küçük tepeler arasını doldurma yönünde büyüdüğü tespit edilmiştir. Alkol içeriğinde C ve H sayısı arttıkça (MetOH (CH_3OH), EtOH ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 1-PrOH ve 2-PrOH ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) tepeli makro gözeneklilik yerini süngerimsi daha düzlemsel yapıya bırakmaktadır. Bu, GS un yüzey alanının dağılımını hacme göre azaltan bir etkidir. Yine alkoldeki karbon ve hidrojen azaldıkça yüksek silisyum piklerinde süngerimsi bir yapının oluşmasıyla gözenekliliğe katkı artmaktadır. MetOH ta daha kusurlu olmakla birlikte tüm örneklerde GS/Si sınırında, silisyum altlığı yönelmiş kusurlu bölgelerin varlığı ve düşük alkol oranına göre fazlalaştığı görülmektedir. 2-PrOH (1:3:1) oranında kullanıldığında makro derinlik ortadan kalkmış, yerini yüzeysel süngerimsi bir yapıya bırakmıştır.



Şekil 4.4: Farklı alkoller kullanılarak 1:3:1- HF:Alkol:dH₂O, 30mA/cm² akım yoğunluğu, 20 dk anodizasyon süresinde tek kristal silisyum üzerinde büyütülen GS yapıların SEM görüntüleri.

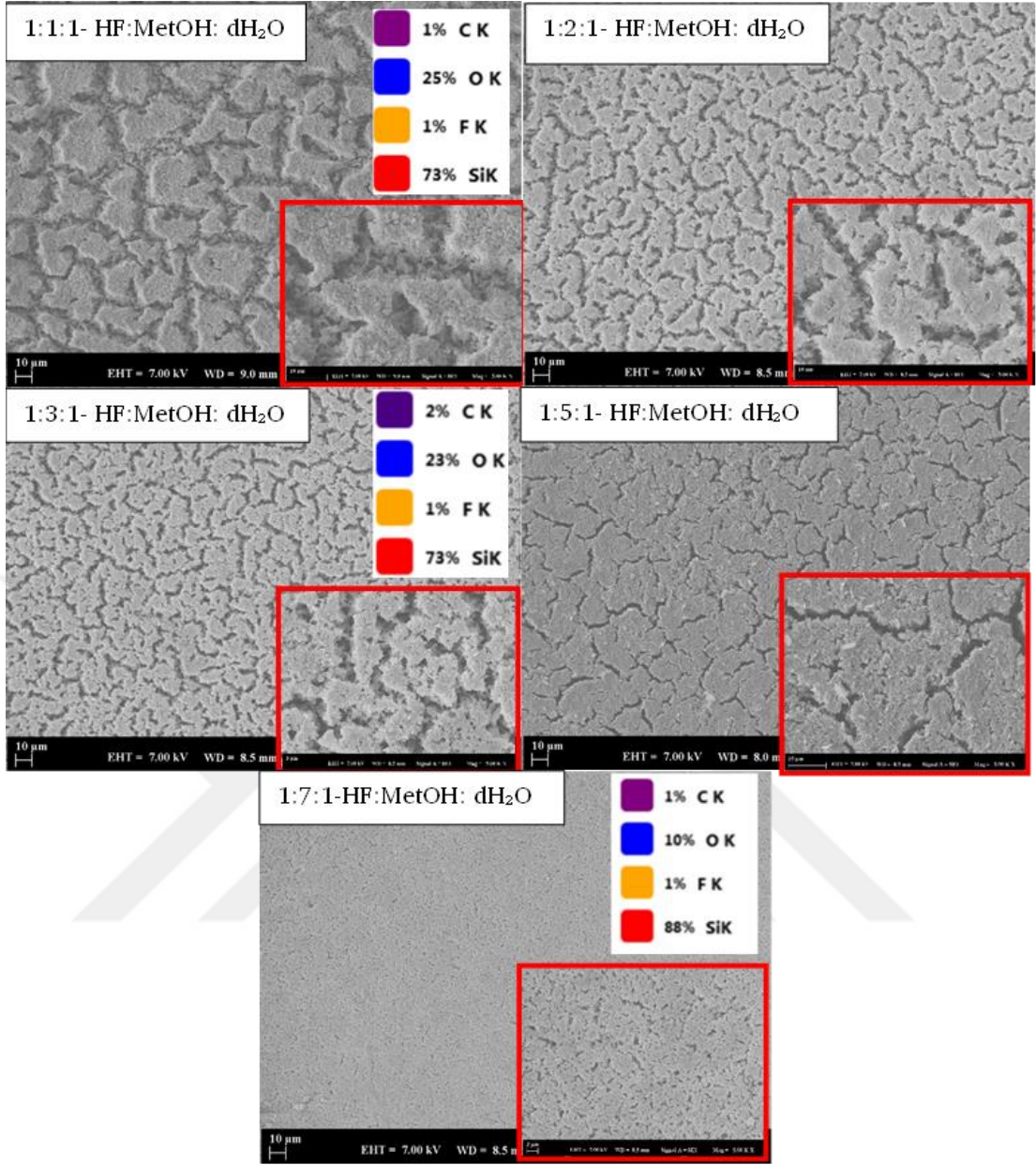
4.1.2.3 Farklı Hacimli Anodizasyon Çözeltisinde (HF:MetOH:dH₂O)-(1:X:1) Değişen MetOH Konsantrasyonu İle Üretilen GS Yapıların Yüzey Morfoloji Ve Kimyasal Kompozisyonlarının İncelenmesi

4.1.2.2 de MetOH oranının (1:3:1) filmlerin gözeneklilik kontrolünün mümkün olma ihtimali ve özellikle pil deneme verimlerinde de diğer alkollerle hazırlananlara göre 1:3:1 MetOH ile hazırlanan örneklerin verimlerinin yüksek olması sebebiyle, 1:3:1 derişiminde MeOH ile hazırlanan örnekler asit ve su miktarı 1 birim bırakılarak MetOH miktarının değişimine bağlı morfolojik özellikler SEM ve EDXRF ile incelenmiştir (bknz. Şekil 4.5).

Tablo 4.1 de görüldüğü gibi çözeltide hacimce MetOH yüzdesi 33-78% aralığında değiştirildiğindeki asit oranı düşmektedir, gözenek boyutlarının (iki tepe arası mesafe baz alınarak) 10 µm mertebesinden 1 µm mertebesine orantılı düştüğü, homojen gözenekliliğe sahip GS yapıların elde edileceği belirlenmiştir. Gözenek boyutlarının azalması yüzeyde kimyasal kompozisyonda Oksijen yüzdesinin 25% civarından MetOH 78% oranında kullanıldığında 10% civarına azaldığı ve yine küçük gözenekli süngerimsi yapıların Si tepelerinin yüzeye dağılımı arttığı için de Si% nin 70% lerden 88% civarına yine MetOH oranına bağlı olarak düzenli kontrol edilebileceği sonucuna varılmıştır (bknz. Şekil 4.5).

Tablo 4.1: Farklı hacimli çözelti içeriği hacimsel oranları.

Çözelti İçeriği (<u>HF</u> : <u>MetOH</u> : <u>dH₂O</u>) (<u>x</u> : <u>y</u> : <u>z</u>)	<i>MetOH</i> %	<i>HF</i> %	<i>dH₂O</i> %
(1:1:1)	33.3	33.3	33.3
(1:2:1)	50.0	25	25
(1:3:1)	60	20	20
(1:5:1)	62.5	18.8	18.8
1:7:1	77.8	11.1	11.1



Şekil 4.5: Farklı hacimli anodizasyon çözeltisinde (HF:MetOH:dH₂O)-(1:y:1) farklı MetOH oranı ile (20 dk) anodizasyon süresinde tek kristal silisyum üzerinde büyütülen GS yapıların SEM görüntüleri.

4.1.2.4 Sabit Hacimli Anodizasyon Çözeltisinde (HF:MetOH:dH₂O)-(x:y:z) Değişen MetOH Konsantrasyonu İle Üretilen GS Yapıların Yüzey Morfoloji Ve Kimyasal Kompozisyonlarının İncelenmesi

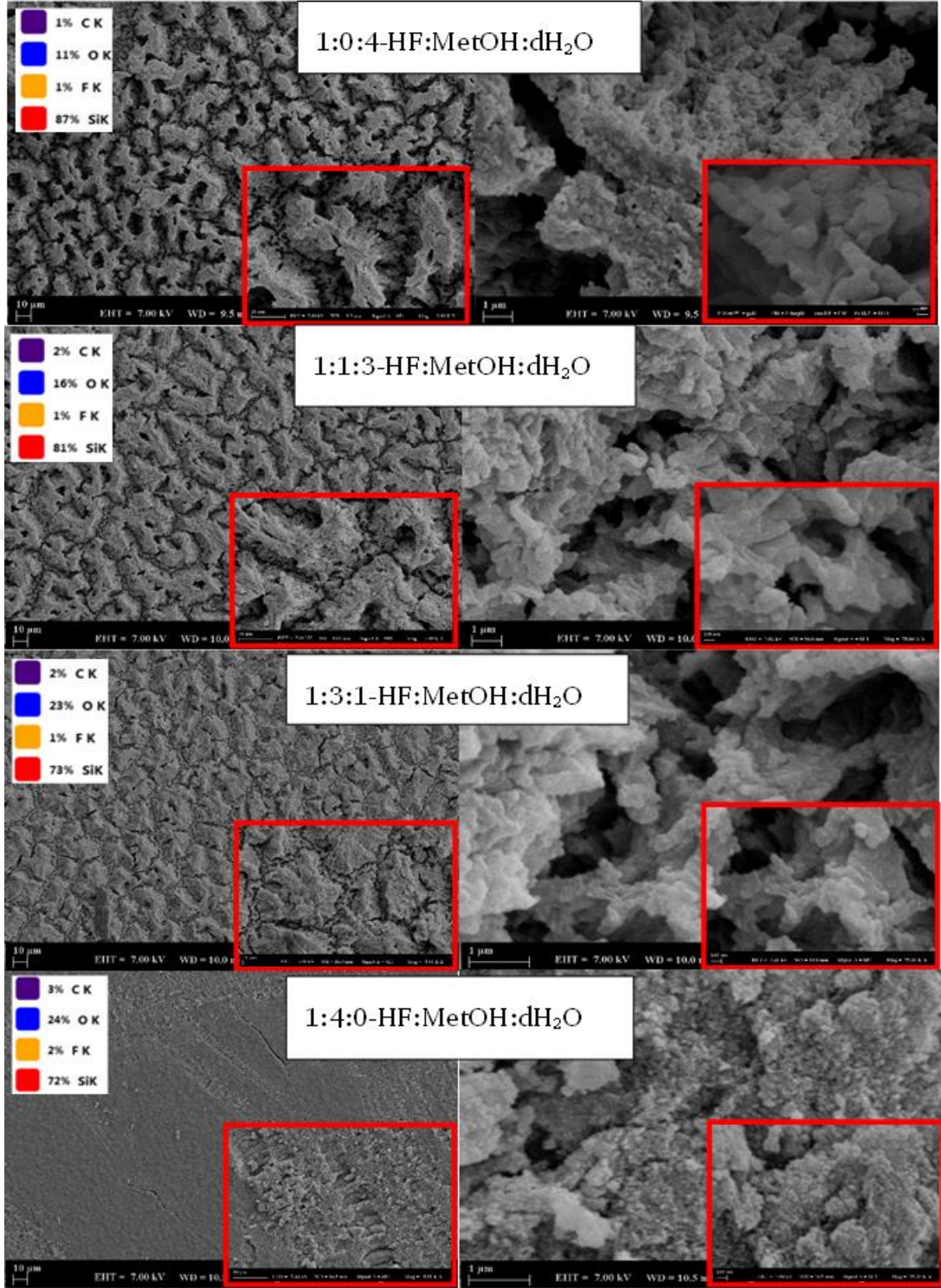
4.1.2.3 de değişen MetOH ile asit oranının da değişmesiyle elde edilen morfoloji dağılımında asit oran değişiminin elenmesi için sabit çözelti hacminde MetOH

oranı değiştirilerek diğer anodizasyon şartları değiştirilmeden GS yapılar hazırlanmıştır. Sabit asit konsantrasyonlu çözeltide farklı MetOH miktarının değişimine bağlı olarak GS yapılar SEM ve EDXRF ile incelenmiştir.

Tablo 4.2 de görüldüğü gibi çözeltide hacimce MetOH yüzdesi 0-80.0% aralığında değiştirildiğindeki asit oranı sabit 20.0% tutulmuştur, Şekil 4.6'dan görüldüğü gibi MetOH oranı arttıkça silisyum tepeler arasında çukur bölgelerin yine gözenekli formda büyüyerek mikro boyutlu tepeleri yok ettiği 80.0% MetOH oranına ulaşıldığında küçük gözenekli süngerimsi düzlemsel yüzeysel forma ulaşıldığı SEM resimlerinden belirlenmiştir. Gözenek boyutları 80.0% MetOH için 100-200 nm ölçeğine inerken yine düzenli azalmayla birlikte 80% MetOH ile üretilen GS yapıda nano boyutlu Silisyum yapıların oluştuğu gözlenmiştir.

Tablo 4.2: Sabit hacimli çözelti içeriği hacimsel oranları.

(HF:MetOH:dH ₂ O) (x:y:z)	MetOH %	HF%	dH ₂ O %
(1:0:4)	-	20.0%	80.0%
(1:1:3)	20%	20.0%	60.0%
(1:3:1)	60%	20.0%	20.0%
(1:4:0)	80.0%	20.0%	-

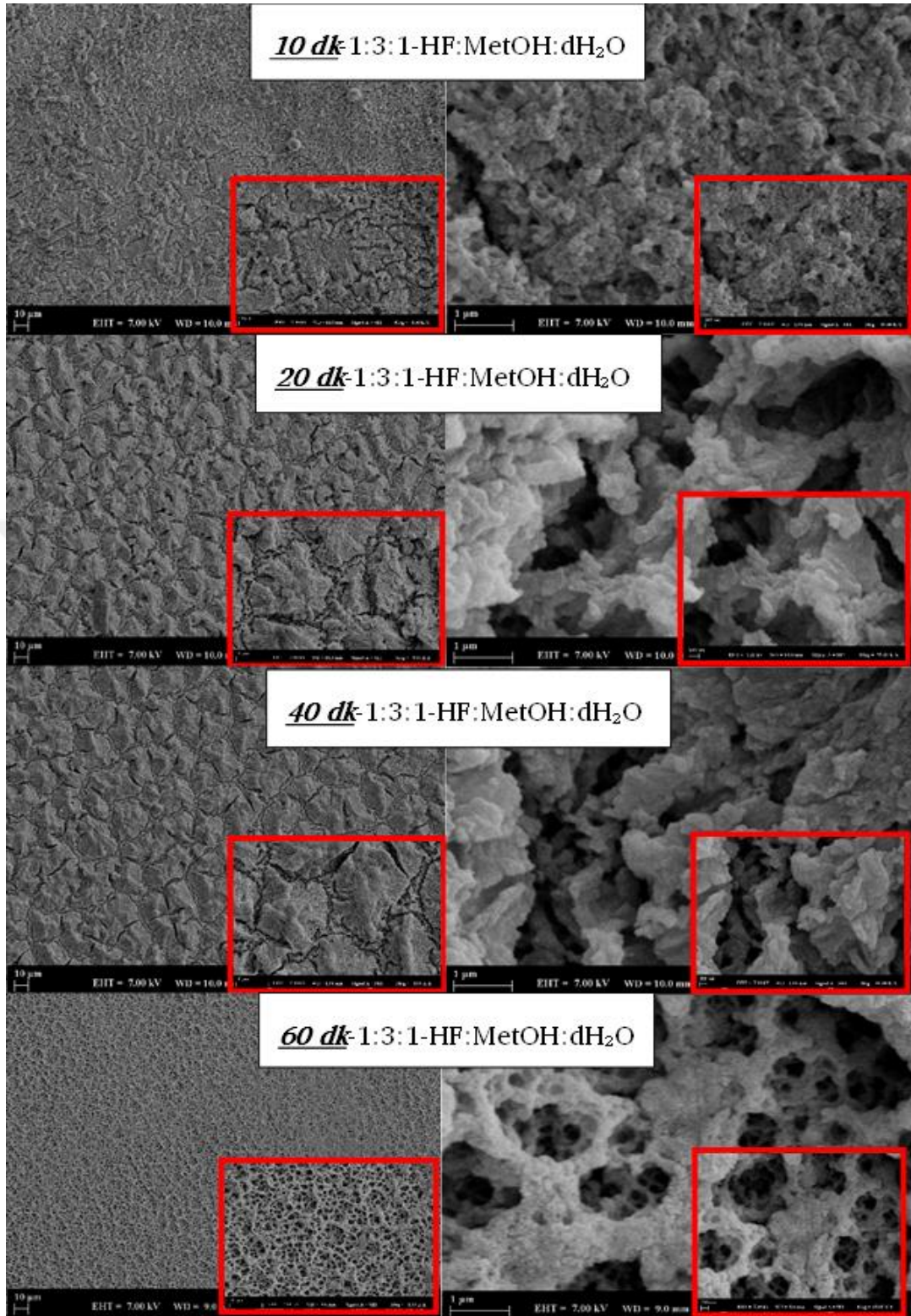


Şekil 4.6: Farklı hacimli anodizasyon çözeltisinde (HF:MetOH:dH₂O)-(1:y:1) farklı MetOH oranı ile (20 dk) anodizasyon süresinde tek kristal silisyum üzerinde büyütülen GS yapıların SEM görüntüleri.

4.1.2.5 (HF:MetOH:dH₂O)-(1:3:1) Oranlı Anodizasyon Çözeltisinde Farklı Anodizasyon Sürelerinde Üretilen GS Yapıların Yüzey Morfoloji ve Kimyasal Kompozisyonlarının İncelenmesi

Sabit (HF:MetOH:dH₂O)-(1:3:1) 60% MetOH oranlı çözeltide standart şartlarda anodizasyon zamanı değiştirilerek tek kristal silisyum yüzeyinde GS yapılar büyütülmüştür. Anodizasyon zamanının değişimine bağlı olarak GS yapılar SEM ve EDXRF ile incelenmiştir.

Çözeltide hacimce sabit MetOH yüzdesi 60.0% olan çözelti ile anodizasyon süresi 10-60 dk aralığında değiştirildiğinde, Şekil 4.7'den de görüldüğü anodizasyon süresince GS yapının büyüme dinamiği elde edilmiştir. Anodizasyon süresi 10 dk iken yüzeyde ince bir nm boyutta gözenekliliğe sahip yer yer 300-500 nm'lik yüzeysel çatlamlar oluşmuş bir görüntü varken anodizasyona devam edildiğinde 20. dk'ya gelindiğinde GS yapıda makro gözeneklilik oluşumuna sebep olan yüzey boyunca çukurlar gelişmekle birlikte çözünme derinliğe doğru ilerlemiş ve GS/Si tabandaki kusurlu bölge gözenek boyutları 200-300 nm boyutlarına ulaşırken makro boyutta silisyum tepeler arası çukur bölge genişlikleri yaklaşık 5 µm mertebesinde ölçülmüş ve silisyum tepelerin sivrildiği çözünmenin hem dikine hem de enine devam ettiğini belirlenmiştir. Kaldı ki aşındırmanın 40. dakikasına gelindiğinde sivrilmenin arttığı iki tepe arası ortalama mesafenin 10 µm mertebesine ulaşırken tabandaki kusurlu bölgede 200-500 nm boyutlu gözenekli bölgeler oluştuğu belirlenmiştir. Çözünmenin 60. dakikasında ise daha önceki aşamalarda genişlikleri 10 µm bulan tepe bölgelerin küçüldüğü (300-1000 nm) ve düzleştiği yüzeye çıkıldıkça büyüyen derinlerde 200 nm mertebesinde gözeneklilik ağı şeklinde bir nano gözenekli yapı haline ulaştığı belirlenmiştir.



Şekil 4.7: (HF:MetOH:dH₂O)-(1:3:1) sabit MetOH oranı anodizasyon çözeltisinde farklı anodizasyon sürelerinde tek kristal silisyum üzerinde büyütülen GS yapıların SEM görüntüleri.

4.2 Gözenekli Silisyum Yapıların Optik Özelliklerinin İncelenmesi

4.2.1 (1:3:1) Oranlı Farklı Alkoller (HF:Alkol:dH₂O) Kullanılarak Üretilen GS Yapıların Yasak Band Aralığının Belirlenmesi

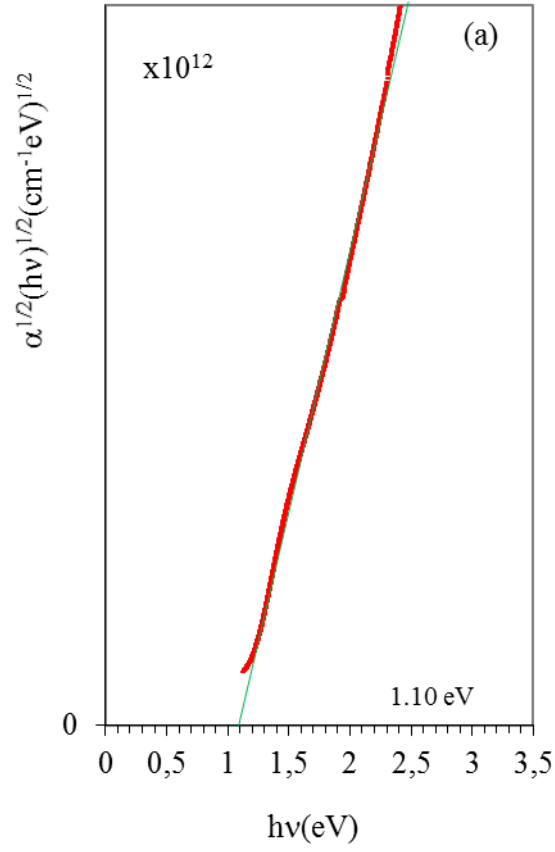
Farklı dört alkol kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O)-(1:3:1) oranı ve 30mA/cm² akım yoğunluğu 20 dk süreyle n-type (111) ($\rho = 1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) tek kristal silisyum üzerinde büyütülen GS yapılar silisyum altlıktan akım yükselttilerek koparılıp free-standing yapılmış ve elde edilen filmlerin optik geçirgenlik spektrumları Shimadzu UV-Vis spektrometresi ile ölçülmüştür.

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad \text{ve} \quad T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (4.1)$$

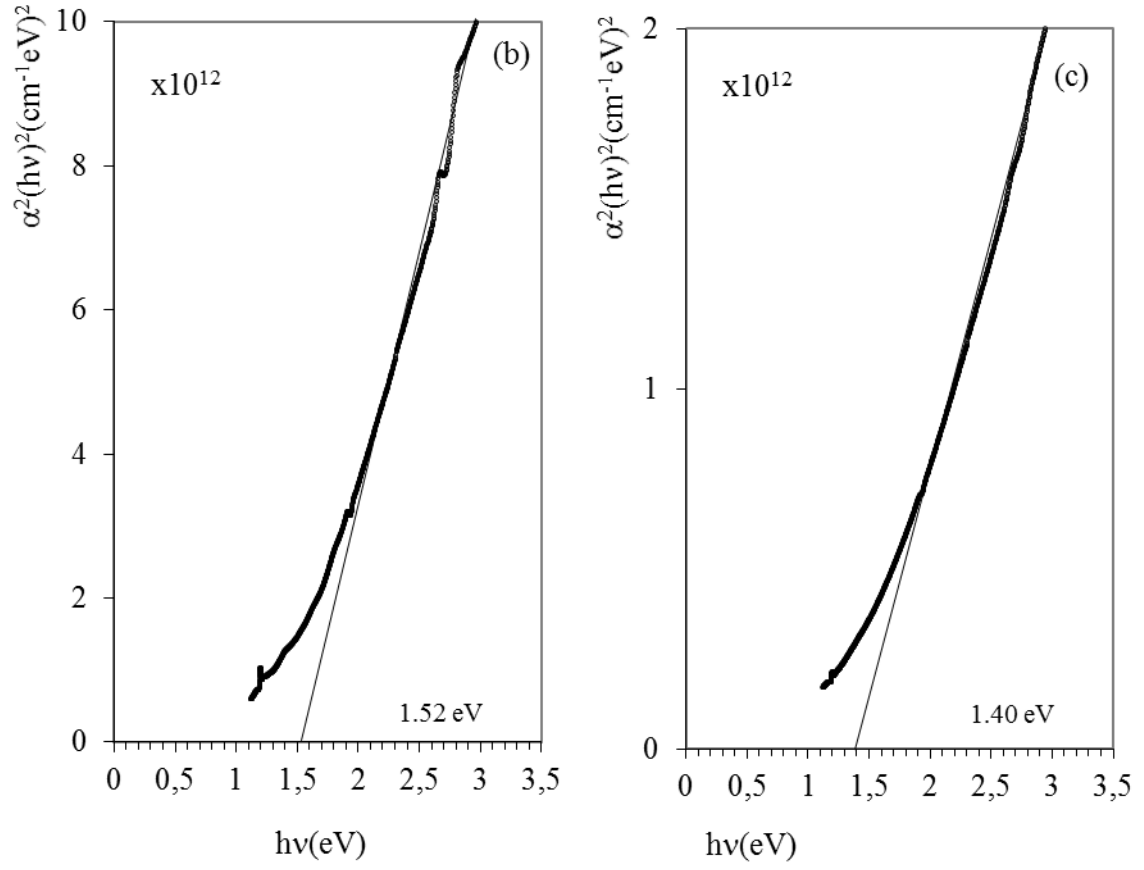
Temelinde Bölüm 3.3'te verdiğimiz denklem (3.2) ile denklem (3.8) arasındaki detaylı formüller kullanılarak ince filmler için soğurma katsayısı α belirlenmiştir.

Burada d : GS filmin kalınlığı, T : geçirgenlik ve α : soğurma katsayısıdır.

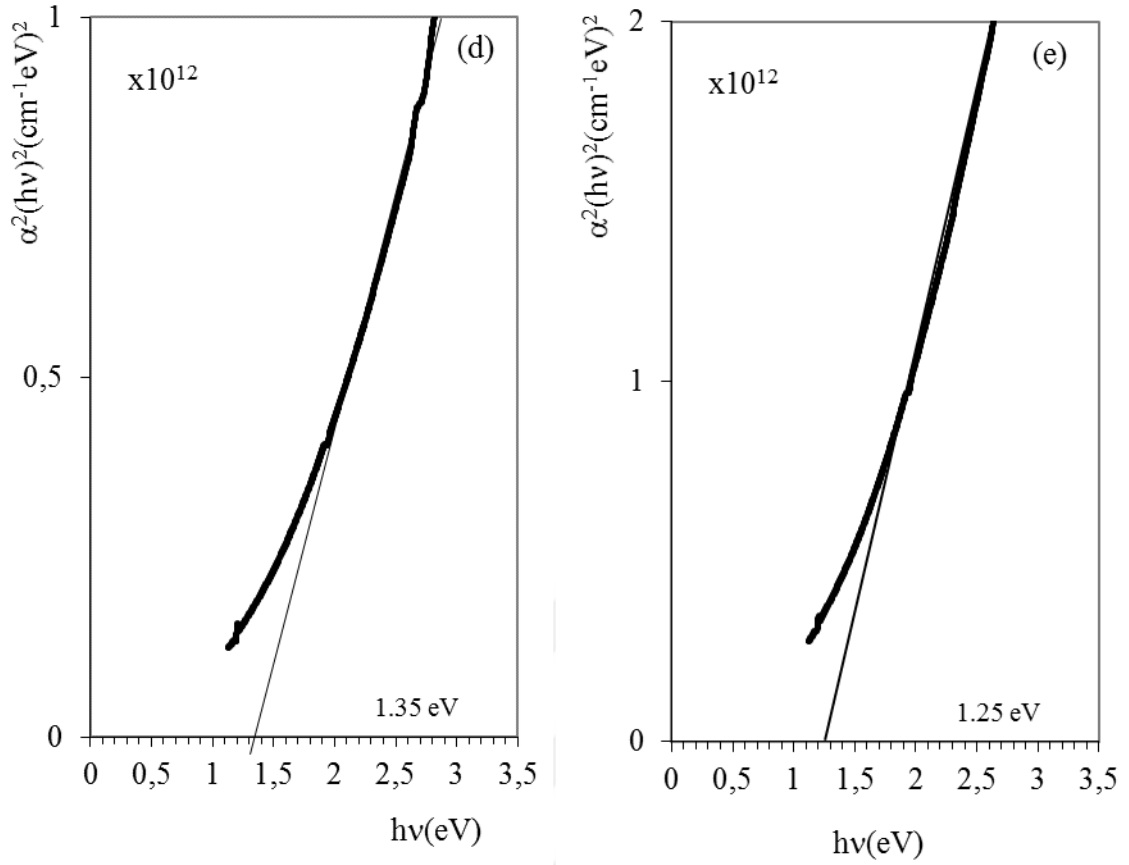
Şekil 4.8, şekil 4.9 ve şekil 4.10'da GS filmlerin soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişimleri üretilen GS filmlerin direk band geçişli olduğu belirlenerek, α^2 - $h\nu$ grafikleri ile verilmiştir. Tek kristal silisyum indirekt band yapılı olduğu için ise onun $\alpha^{1/2}$ - $h\nu$ grafiğiyle verilmiştir. Soğurma katsayısı'nın enerjiye bağlı değişim grafiğinin lineer bölgesinden çizilen teğetin $h\nu$ eksenini çakıştığı enerji değerleri ile yasak band genişlikleri belirlenmiştir. Sonuçlar alkol farklılığına bağlı Tablo 4.3'te karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.8: Farklı dört alkol kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O)-(1:3:1) oranı ve 30mA/cm² akım yoğunluğu 20 dk süreyle n-type (111) ($\rho = 1 \times 10^{-2} \Omega.\text{cm}$) tek kristal silisyum üzerinde büyütülen GS filmlerin soğurma spektrumları (a) tek kristal silisyum,



Şekil 4.9: (b) HF:MetOH:dH₂O-(1:3:1), (c) HF:EtOH:dH₂O-(1:3:1),



Şekil 4.10: (d)HF:1PrOH:dH₂O)-(1:3:1). (e)HF:2-PrOH:dH₂O)-(1:3:1).

Tablo 4.3: Tek kristal silisyum ve GS yasak band genişlikleri.

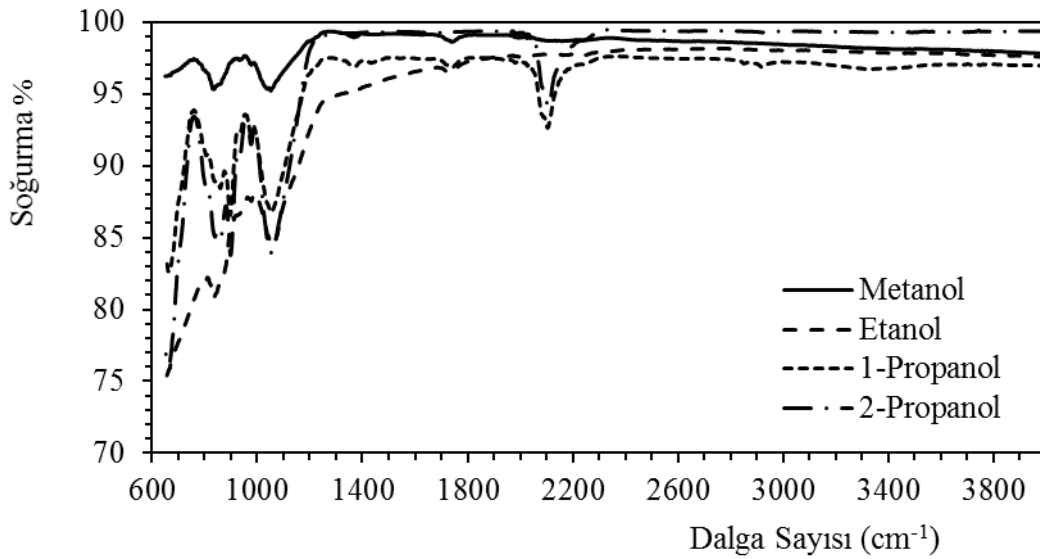
(HF:MetOH:dH ₂ O)	E_g (eV)
(1:3:1)	
cSi	1.10
MetOH	1.52
EtOH	1.40
1-PrOH	1.30
2-PrOH	1.25

Şekil 4.8’de belirlenen farklı alkollerin (1:3:1) oranında kullanılarak üretilen GS filmler için metanol kullanıldığında yaklaşık olarak 1.52 eV iken diğer alkoller için

sırasıyla etanol, 1-propanol, 2-propanol için yaklaşık olarak 1,40 ev, 1,30 ev ve 1,25 ev olarak belirlenmiştir. Şekil 4.2'deki SEM resimleri ile uyumlu olarak makro gözeneklilik arttığında yasak band genişliğinin arttığı söylenebilir. Bu sonuçlar gözeneklilik ile artan yasak band genişliği (Aydın, 2003) ve (T. Caferov, 2004) çalışma sonuçlarıyla uyumludur.

4.2.2 (1:3:1) Oranlı Farklı Alkoller (HF:Alkol:dH₂O) Kullanılarak Üretilen GS Yapıların FTIR (ATR) Spektrumunun İncelenmesi

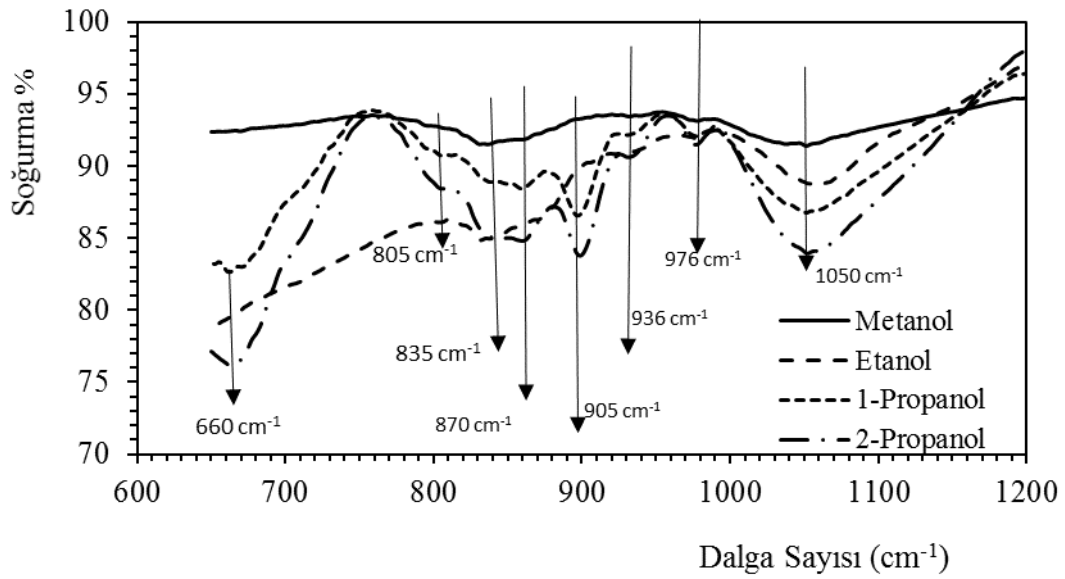
(1:3:1) oranlı farklı alkoller (HF:Alkol:dH₂O) kullanılarak üretilen GS/Si yapıların GS yüzeyinden Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) geçirgenlik spektrumu 600-4000 cm⁻¹ aralığında Perkin Elmer Spectrum 100 cihazıyla ATR moduyla ölçülmüştür.



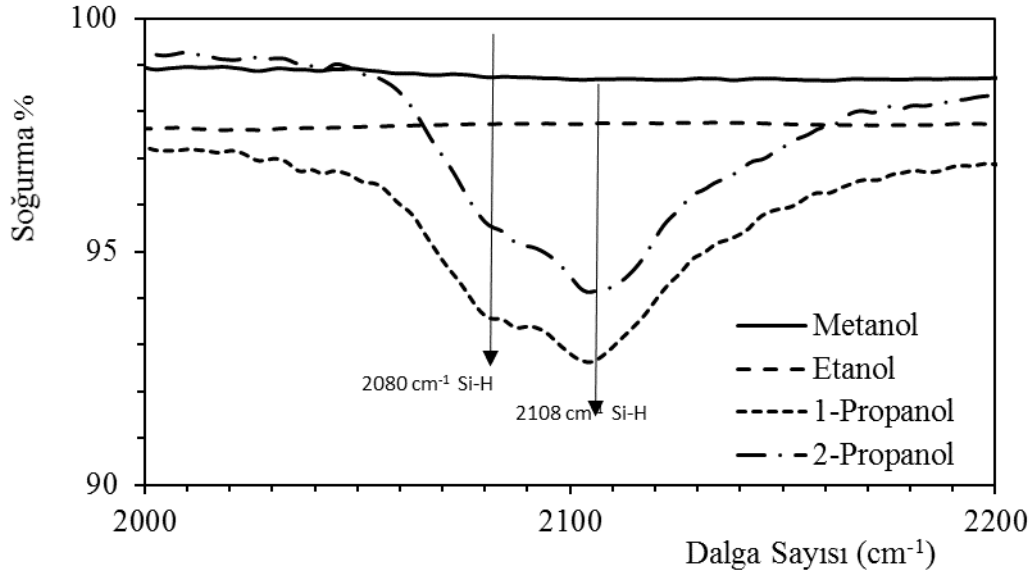
Şekil 4.11: Farklı dört alkol kullanılarak HF:Alkol:dH₂O)-(1:3:1) oranı ve 30mA/cm² akım yoğunluğu 20 dk süreyle n-tipi (111) ($\rho = 1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) tek kristal silisyum üzerinde büyütülen GS yapıların 600-4000 cm⁻¹ aralığında FTIR spektrumları.

Tablo 4.4: Silisyum kimyasal bağ FTIR pikleri.

Kimyasal Bağ	<i>Dalga sayısı</i> (cm^{-1})	<i>REFERANS</i>
Si-H _x (stretching)	2090; 2100	Glass J. (1996)
Si-O-Si (stretching)	1050-1100	L. Pavesi (2000)
Si-H _x	805;835;870	Wang Z.H. (2005)
Si-H _x (scissor)	905;936;976	Ran Jiang, (2015)
Si-H _x (wagging)	660	Ran Jiang, (2015)



Şekil 4.12: Farklı dört alkol kullanılarak HF:Alkol:dH₂O)-(1:3:1) oranı ve 30mA/cm² akım yoğunluğu 20 dk süreyle n-type (111) ($\rho = 1 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$) tek kristal silisyum üzerinde büyütülen GS yapıların 600-1200 cm^{-1} aralığında FTIR spektrumları.

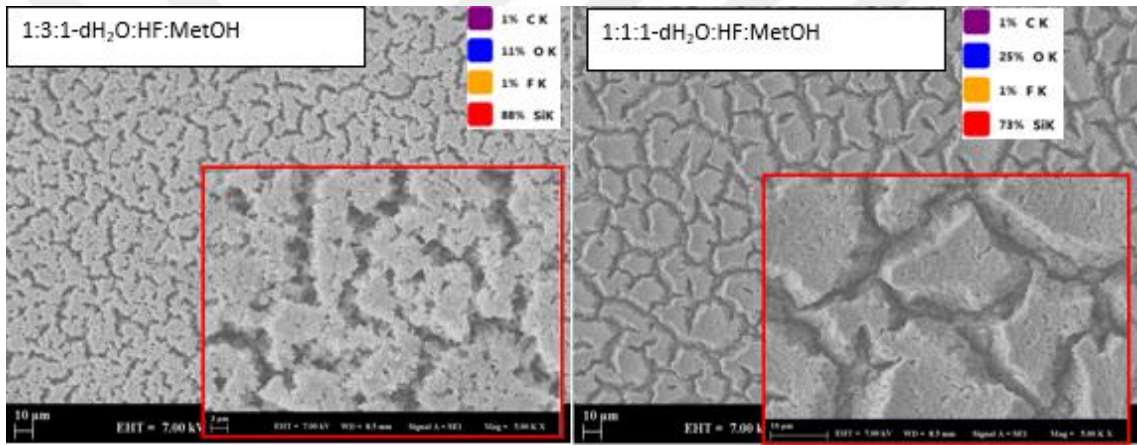


Şekil 4.13: Farklı dört alkol kullanılarak HF:Alkol:dH₂O-(1:3:1) oranı ve 30mA/cm² akım yoğunluğu 20 dk süreyle n-type (111) ($\rho = 1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) tek kristal silisyum üzerinde büyütülen GS yapıların 2000-2200 cm⁻¹ aralığında FTIR spektrumları.

GS/Si yüzeyinden GS filmin FTIR spektrumunu gözenek yüzeylerinde yer alan Tablo 4.4'te verilen (Glass J., 1996) (L. Pavesi, 2000) (Zhi-Hong Wang, 2005) (Ran Jiang, 2015) absorpsiyonuna ilişkin bağlar gözenekli silikonun optik, elektriksel ve gaz algılama özelliklerini düzenlemede önemli bir rol oynamaktadır (T. D. Dzhaferov S. A., 2011). GS üretim sürecinde farklı alkoller kullanılması gözenek bölgesinde oluşan kimyasal bağ profilini etkilediği özellikle kullanılan alkol hidrojen içeri armasıyla birlikte 1-PrOH ve 2-PrOH için Si-H bağlarının etkin bir şekilde arttığı ve Si-O-Si bağ miktarının da arttığı belirlenmiştir. Bu bağların yakıt pili çalışma mekanizmasında yakıt içerisinde O₂ moleküllerinin gözenekli yüzey boyunca difüzyonunda etken olduğu Si-O-Si bağlarının yanında Si-H bağlarının artışı pil verimlerinde O₂'nin ara yüzeye ulaşmasında aktivasyon enerjisini değiştireceği (Yüksel, 2010) nedeniyle, yüzey kimyasının da MetOH ve EtOH alkollerini kullanılarak üretilen GS'ler ile daha yüksek verimlere ulaşıldığı sonucuna ulaşılmıştır.

4.3 Farklı Alkollerin (HF:Alkol:dH₂O) Farklı Oranları (1:1:1) ve (1:3:1) Kullanılarak Üretilen GS/Si ile Hazırlanan Au/GS/Si Schottky Eklemlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi ve Yakıt Pili Uygulamaları

MetOH ile hazırlanan GS/Si yapılarında alkol konsantrasyonu (1:1:1) 1'den 3'e (1:3:1) arttığında, yani asit konsantrasyonu azaldığında gözenek çapı küçülmüştür ve tepeler arası mesafe yaklaşık 3 kat azalmış, ancak süngerimsi oluşumda artış belirlenmiştir. (Şekil 4.14) Bu nedenle çözeltide alkollerin oranları değiştirilerek oluşturulan GS/Si yapılardan elde edilen Au/GS/Si/In diyotlarının elektriksel karakterizasyonlarının ve yakıt pili parametrelerine etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir.



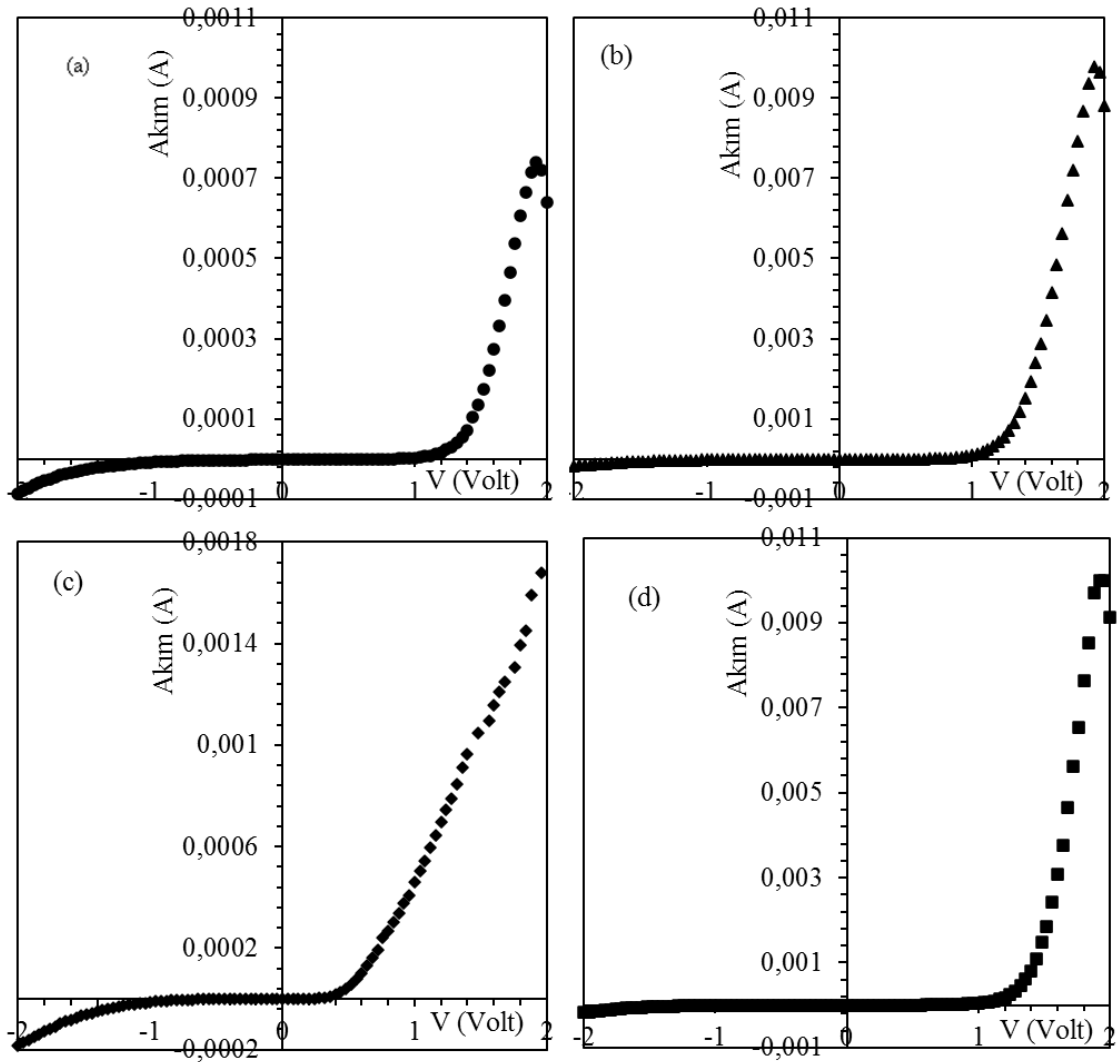
Şekil 4.14: Metanol kullanılarak farklı iki elektrolit oranı ((1:3:1) ve (1:1:1)) ile hazırlanan GS yapıların üstten yüzey SEM görüntüleri.

Farklı dört alkol kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O)-(1:1:1) ve (1:3:1) oranı ve 30mA/cm² akım yoğunluğu 20 dk süreyle n-type (111) ($\rho = 1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) tek kristal silisyum üzerinde büyütülen GS yapılar üzerine termal olarak vakum ortamında 150 nm altın (Au) kaplanarak ve ohmik kontaklar alınmıştır. Bölüm 3.4.5'te diyot şekli ve üretimi anlatılmıştır. Au/GS/Si Schottky diyotların oda şartlarında karanlıkta ve yakıtlar içerisinde akım gerilim karakteristikleri Keithley 2400 ile alınmıştır.

4.3.1 (HF:Alkol:dH₂O)-(1:1:1) GS ile Hazırlanan Au/GS/Si Eklemlerin Akım Gerilim ve Yakıt Pili Karakteristikleri

4.3.1.1 (1:1:1) Oranlı ve Farklı Alkoller (HF:Alkol:dH₂O) Kullanılarak Üretilen Gözenekli Silisyum ile Hazırlanan Au/Gs/Si Eklemlerin Karanlıkta Elektriksel Özellikleri ve Yakıt Pili Parametrelerinin İncelenmesi

Şekil 4.15 Farklı dört alkol kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O)-(1:1:1) oranı ile üretilen GS'lerin Au/GS/Si/In eklemlerin karanlık akım gerilim karakteristikleri verilmiştir.



Şekil 4.15: Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:1:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında karanlık akım gerilim karakteristikleri, (a)MetOH, (b)EtOH (c)1-PrOH ve (d)2-PrOH

Karanlıkta alınan akım gerilim karakteristikleri kullanılarak aşağıda verdiğimiz Termoiyyonik emisyon teori ile farklı şartlarda üretilen GS'ler ile oluşturulan Au/GS/Si/In diyotların elektriksel parametreleri hesaplanmıştır.

Termoiyyonik Emisyon Teori ile Diyot Parametrelerinin Hesaplanması:

İdeal bir schottky diyot için $n = 1$ dir. İdealite faktörü (n) in belirlenmesi için termoiyyonik emisyon akım (4.1) denklemi kullanılır.

$$J = J_s [e^{eV/k_B T} - 1] \quad (4.2)$$

Burada, J_s : satürasyon akım yoğunluğu;

$$J_s = A^* T^2 [e^{-e\phi_b/k_B T}] \quad (4.3)$$

İnce bir ara yüzey için ileri yön akım denklemi;

$$I = I_s e^{eV/nk_B T} \quad (4.4)$$

Burada, n : ideallik faktörü, k_B : Boltzmann sabiti, T : mutlak sıcaklık ve I_s : doyma akımı.

Deneyssel olarak elde edilen I-V eğrilerinden belirlenecek I_s akımı kullanılarak aşağıdaki formül ile engel yüksekliği hesaplanır.

$$e\phi_b = k_B T \ln \left[\frac{A A^* T^2}{I_s} \right] \quad (4.5)$$

A: eklem yüzey alanı, A^* (Richardson sabiti) = 120 A/cm² K²

Tablo 4.5: Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:1:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında elektriksel parametreleri.

	$\frac{I_d(k)}{I_t(k)} 1V$	$\phi_b (eV)$	$I_s (A)$	n
MetOH	0.45	0.774	1.01709×10^{-6}	1.72
EtOH	6.54	0.798	3.93388×10^{-7}	2.99
1-PrOH	9.47	0.843	6.83729×10^{-8}	1.92
2- PrOH	5.66	0.856	4.14724×10^{-8}	1.92

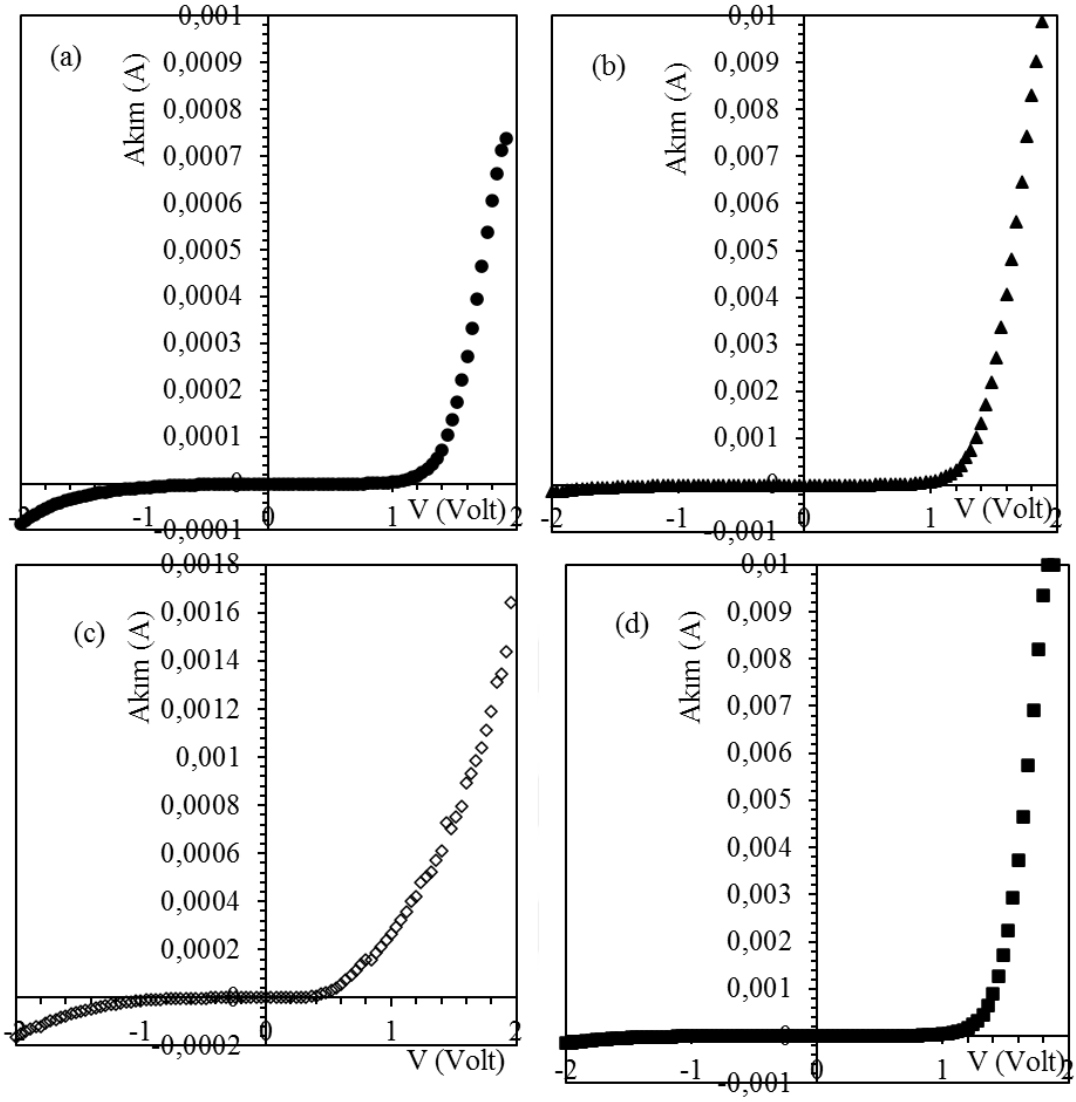
I_d : 1 V doğru yön akım değeri, I_t : -1 V ters yön akım değeri, $I_t(k)$: karanlık ters yön akım değerini, ϕ_b eklemin engel yüksekliğini, I_s : saturasyon akımını, n : ideallik faktörünü göstermektedir.

Tablo 4.5'den görüldüğü üzere farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:1:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin ideallik faktörü en iyi metanol ile üretilen GS ile hazırlanan diyotlar için 1.72 iken doğrultma diğer alkollere göre en düşük olduğu belirlenmiştir. Yine diyotların engel yükseklikleri GS oluşum süreçlerine bağlıdır.

Arayüz GS tabakasının varlığının Schottky diyot performansı üzerindeki etkisinin yarıiletkenin yüzeyine yakın kusurlarla ilişkili durumlar, ideal faktörün birden büyük olmasına yol açmaktadır. Arayüz kusur miktarları Şekil 4.2'deki SEM görüntülerinden farklılaştığı belirlenmiştir ve diyotların ideallik faktörleri 1 den büyük olduğu belirlenmiş ve bu durum ara yüz kusurlarının fazlalığı ile tanımlanmıştır (Barrier modification of Al/PS/c-Si Schottky contact based on porous silicon interfacial layer, 2018). Yine (R. Laiho, Electronic properties and Schottky barrier of the porous silicon—Au interface, 1995) yılı çalışmasında Au/GS Schottky engel yüksekliklerin 0.89-1.1eV aralığında değişim gösterdiği deneylerince belirlenmiştir.

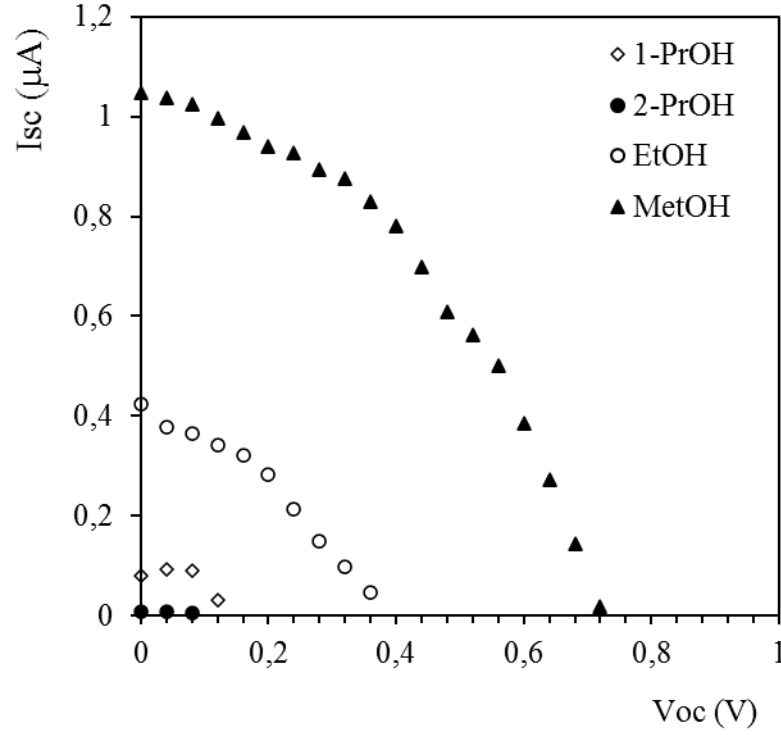
4.3.1.2 (1:1:1) Oranlı Ve Farklı Alkoller (HF:Alkol:dH₂O) Kullanılarak Üretilen Gözenekli Silisyum ile Hazırlanan Au/Gs/Si Eklemlerin dH₂O Yakıtı İçinde Elektriksel Özellikleri ve Yakıt Pili Parametrelerinin İncelenmesi

Şekil 4.16 da Farklı dört alkol kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O)-(1:1:1) oranı ile üretilen GS'lerin Au/GS/Si/In eklemlerin elektriksel özellikleri ve yakıt pili özelliklerine etkisini belirlemek amaçlı ölçülen yapıların dH₂O yakıtı içinde ölçülen akım gerilim karakteristikleri verilmiştir.



Şekil 4.16: Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:1:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında dH₂O yakıtı içinde akım gerilim karakteristikleri, (a)MetOH, (b)EtOH, (c)1-PrOH ve (d)2-PrOH

Şekil 4.17 de Farklı dört alkol kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O)-(1:1:1) oranı ile üretilen GS'ler ile üretilen Au/GS/Si/In eklemlerin dH₂O yakıtı içinde ölçülen akım gerilim karakteristiklerinden elde edilen açık devre gerilimi kısa devre akımı grafiği verilmiştir.



Şekil 4.17: Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:1:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin dH₂O içinde alınan açık devre gerilimi-kısa devre akım grafiği.

Au/GS/Si/In diyotların Au/GS kısımları dH₂O içine yerleştirildiğinde Au-In kontaklar arasında alınan akım gerilim karakteristiğinde 4. Bölgede açık devre gerilimi-kısa devre akımı olduğu gözlenmektedir. Bu durum, Au/GS/Si/In diyotların yakıt içine daldırıldığında yakıt pili gibi davrandığına işaret eder. Pil olarak davranmasındaki süreç aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

Au/GS/Si/In yakıt pilinde, Au film katalizör görevli anot ve GS yapı proton değiştirici membran (PEM) gibi katı elektrolit olarak tanımlanmıştır (Basu, 2007). GS/Si kusurlu sınır bölge ise katot olarak davranacaktır. Altın katalizör yüzeyine su molekülleri çarptığında;



ve hidrojen aşağıdaki iki farklı tepkime ile proton (H^+ , p^+) ve elektronlara (e^-),



veya denklem (4.8)'de ki gibi OH^- iyonlarına parçalanır.



oluşan elektronlar dış devreyi dolanırken, H^+ iyonları (proton) katoda geçmektedirler.

Oksijen ve parçalanmayan su molekülleri GS yüzeyinden katot bölgesine ulaşırlar protonlarla etkileşerek tekrar su moleküllerini oluştururlar.

dH_2O yakıtı ile en yüksek verim MetOH ile üretilmiş GS ile oluşturan piller ile 725 mV açık devre gerilimi ve 1.05 mA kısa devre akımı ile ölçülmüştür.

GS (1:1:1) Anodizasyon çözeltisi içindeki alkolün yakıt pili parametrelerine etkisi Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6: GS üretiminde (HF:Alkol: dH_2O -1:1:1) farklı alkoller kullanımının Au/GS/Si tabanlı yakıt pillerinin dH_2O yakıtı içinde alınan pil parametreleri.

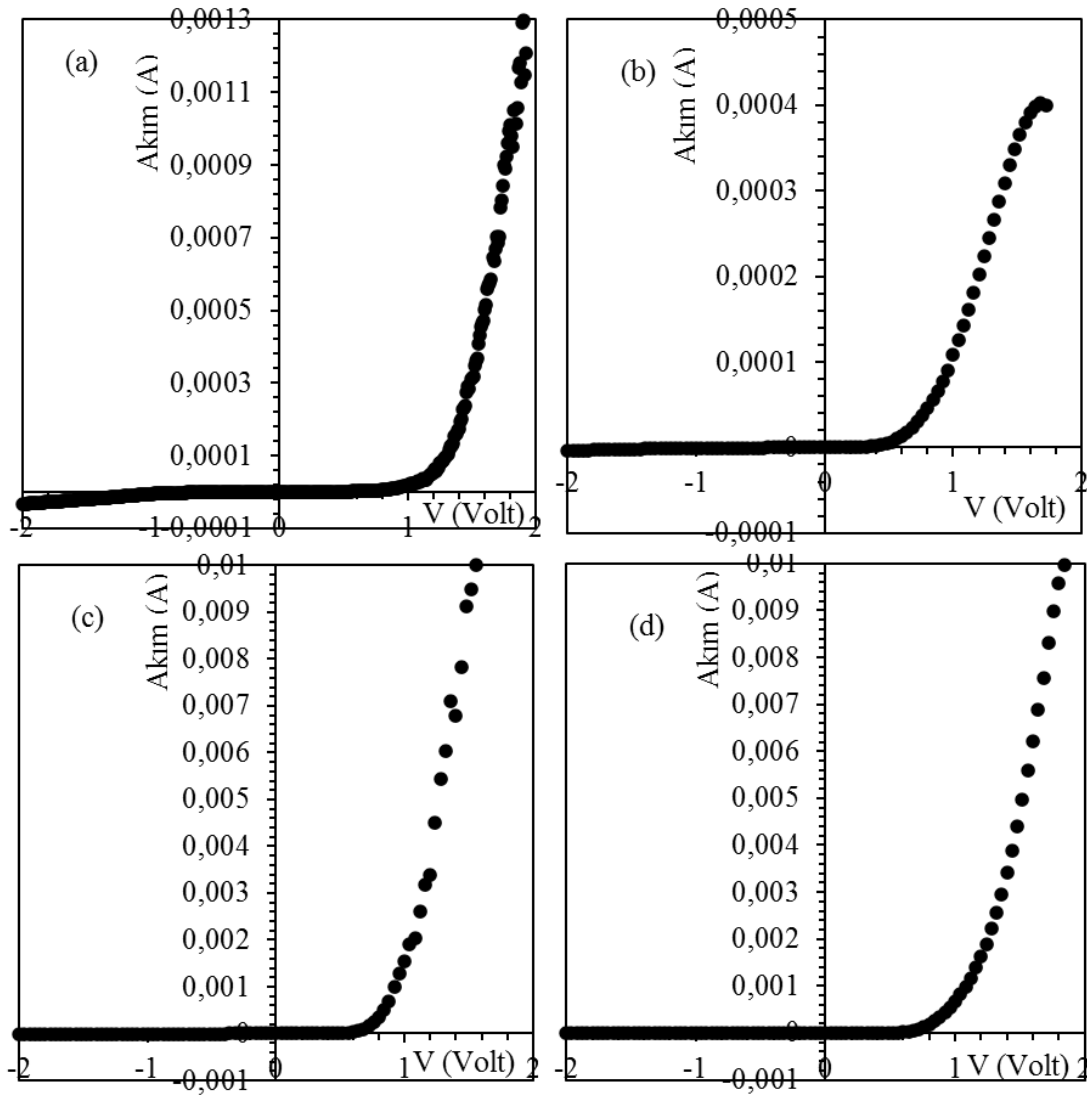
YAKIT-dH_2O		
GS üretim Anodizasyon Çözeltisi (HF:Alkol:dH_2O-1:1:1)	$V_{oc}(V)$	$I_{sc}(\mu A)$
MetOH	0.725	1.05
EtOH	0.380	0.423
1-Pro	0.140	0.081
2-Pro	0.08	0.0084

Yapılan akım gerilim karakteristiği ölçümlerinde Şekil 4.2'de görüldüğü gibi GS üretiminde kullanılan alkolün değişmesinin GS yapının özellikle morfolojisini değiştirmesi sebebiyle pillerin açık devre gerilimi ve kısa devre akımlarını etkin bir şekilde değiştirdiği belirlenmiştir.

4.3.2 (HF:Alkol:dH₂O)-(1:3:1) GS ile Hazırlanan Au/GS/Si Eklemlerin Akım Gerilim ve Yakıt Pili Karakteristikleri

4.3.2.1 (1:3:1) Oranlı Ve Farklı Alkoller (HF:Alkol:dH₂O) Kullanılarak Üretilen Gözenekli Silisyum İle Hazırlanan Au/Gs/Si Eklemlerin Karanlıkta Elektriksel Özellikleri Ve Yakıt Pili Parametrelerinin İncelenmesi

Şekil 4.18’de Farklı dört alkol kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O)-(1:3:1) oranı ile üretilen GS’lerin Au/GS/Si/In eklemlerin karanlık akım gerilim karakteristikleri verilmiştir.



Şekil 4.18: Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında karanlık akım gerilim karakteristikleri, (a)MetOH, (b)EtOH, (c)1-PrOH ve (d)2-PrOH.

Karanlıkta alınan akım gerilim karakteristikleri kullanılarak yukarıdaki başlık 4.3.1’de verdiğimiz Termoiyonik emisyon teori farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile oluşturulan Au/GS/Si diyotların elektriksel parametreleri hesaplanmıştır. Tablo 4.7’de verilmiştir. Tablo 4.7 ve Tablo 4.5’teki veriler karşılaştırıldığında GS oluşumunda kullanılan alkol oranları 3 katına çıktığında İdeallik faktörleri, bariyer yükseklikleri artmakla birlikte diyot doğrultmalarını oldukça iyileştirmiştir. Bu durum Şekil 4.4’de görülen SEM resimleri (HF:Alkol:dH₂O-1:1:1) için Şekil 4.2 deki SEM resimlerine bakıldığında makro gözenekli formda gözenek boyutları küçülmesi tepeler yerine nano gözenekli süngerimsi doku oluşumu GS/Si ara yüzünün kusurluluğunda oluşturduğu net değişim le ilişkilendirilmiştir. (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1) GS’ler ile oluşturulan diyotların bariyer yüksekliğinin de sabitlenmesi farklı alkoller için gözenek boyutları 1µm mertebesinde benzeşmeleri ile bağlantılıdır.

Tablo 4.7: Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında elektriksel parametreleri.

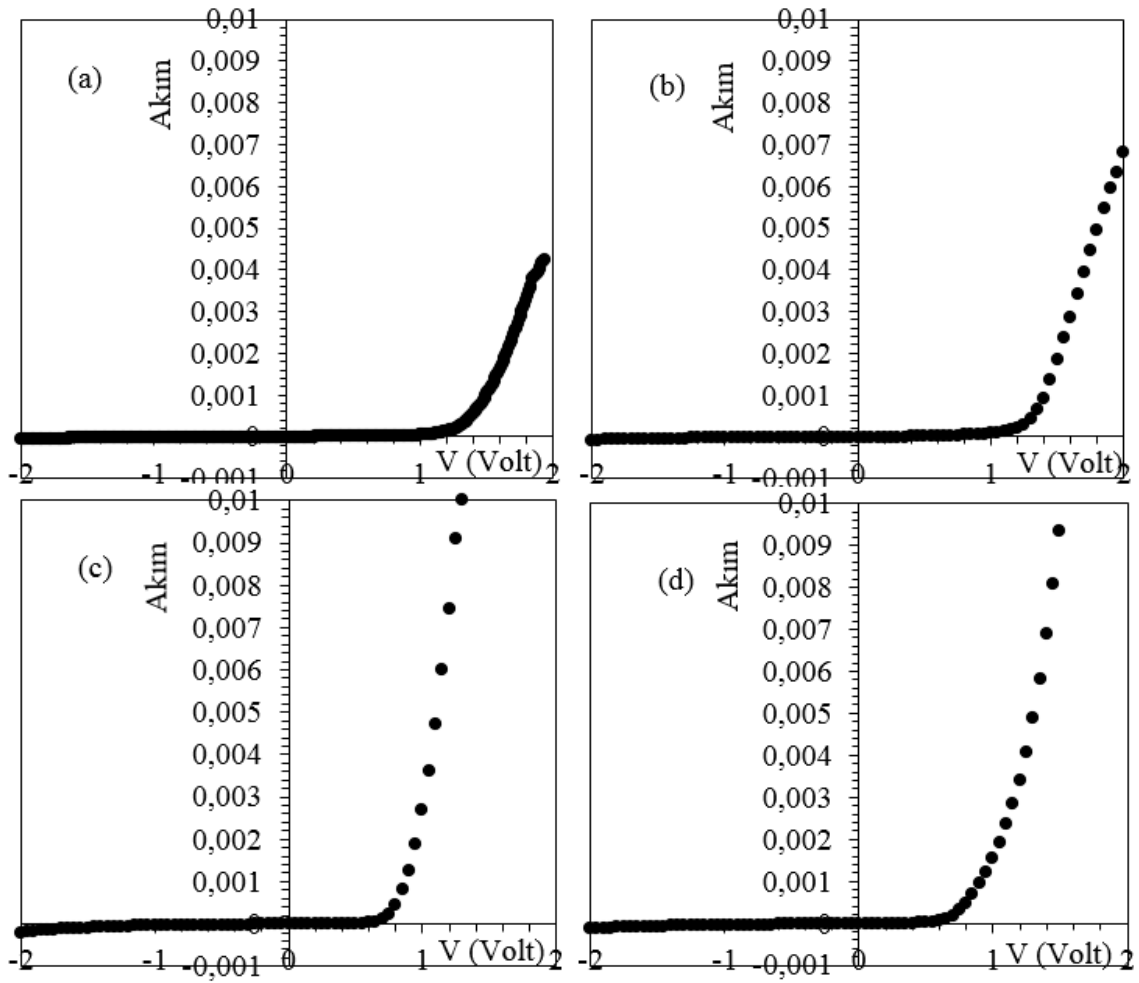
	$\frac{I_d(k)}{I_t(k)} 1V$	$\phi_b(eV)$	$I_s(A)$	n
Metanol	3.74	0.885	1.38065×10^{-8}	2.89
Etanol	172	0.872	2.2762×10^{-8}	1.44
1-PrOH	746.3	0.887	1.24928×10^{-8}	2.89
2- PrOH	356	0.895	9.25519×10^{-9}	2.69

I_d : 1 V doğru yön akım değeri, I_t : -1 V ters yön akım değeri, $I_t(k)$: karanlık ters yön akım değerini, ϕ_b eklemin engel yüksekliğini, I_s : saturasyon akımını, n : ideallik faktörünü göstermektedir.

Tablo 4.7'den görüldüğü üzere Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin ideallik faktörleri 1:1:1 oranlı Tablo 4.5 ile karşılaştırıldığında aynı aralıkta değişirken diyotların bariyer yükseklikleri GS oluşum süreçlerine bağlı olduğu anodizasyon çözeltisinde alkol arttığında bariyer yüksekliği arttığı belirlenmiştir. Şekil 4.2'den ve 4.3'ten de görüldüğü gibi GS tabanlı Schottky eklemlerin engel yükseklikleri GS morfolojik özelliklerine direkt bağlı olduğu görülmektedir.

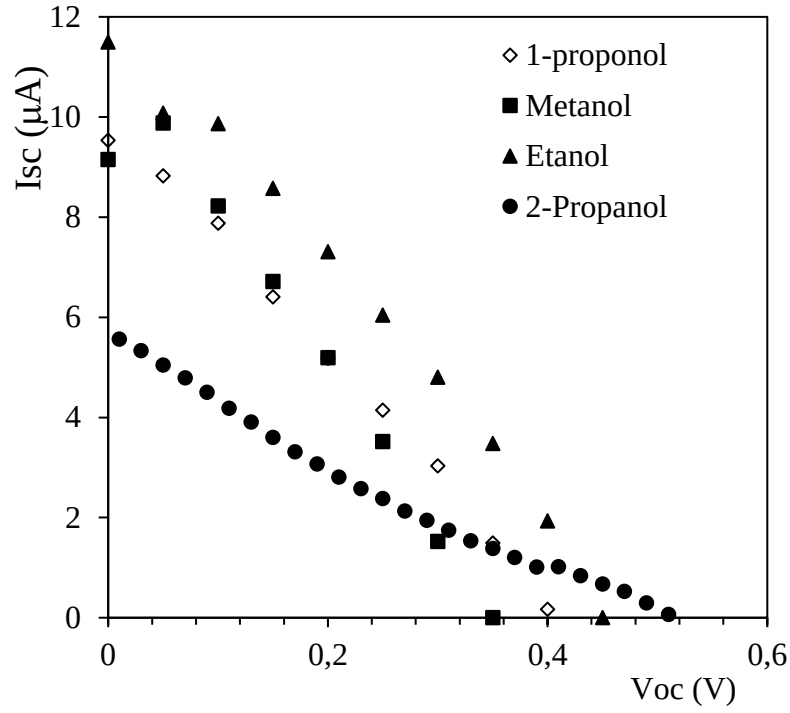
4.3.2.2 (1:3:1) Oranlı ve Farklı Alkoller (HF:Alkol:dH₂O) Kullanılarak Üretilen Gözenekli Silisyum ile Hazırlanan Au/GS/Si Eklemlerin dH₂O Yakıtı İçinde Elektriksel Özellikleri ve Yakıt Pili Parametrelerinin İncelenmesi

Şekil 4.19'da Farklı dört alkol kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O)-(1:3:1) oranı ile üretilen GS'lerin Au/GS/Si/In eklemlerin elektriksel özellikleri ve yakıt pili özelliklerine etkisini belirlemek amaçlı ölçülen yapıların dH₂O yakıtı içinde ölçülen akım gerilim karakteristikleri verilmiştir.



Şekil 4.19: Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında dH₂O yakıtı içinde akım gerilim karakteristikleri, (a)MetOH, (b)EtOH, (c)1-PrOH ve (d)2-PrOH.

Şekil 4.20 de Farklı dört alkol kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O)-(1:3:1) oranı ile üretilen GS'ler ile üretilen Au/GS/Si/In eklemlerin dH₂O yakıtı içinde ölçülen akım gerilim karakteristiklerinden elde edilen açık devre gerilimi kısa devre akımı grafiği verilmiştir.

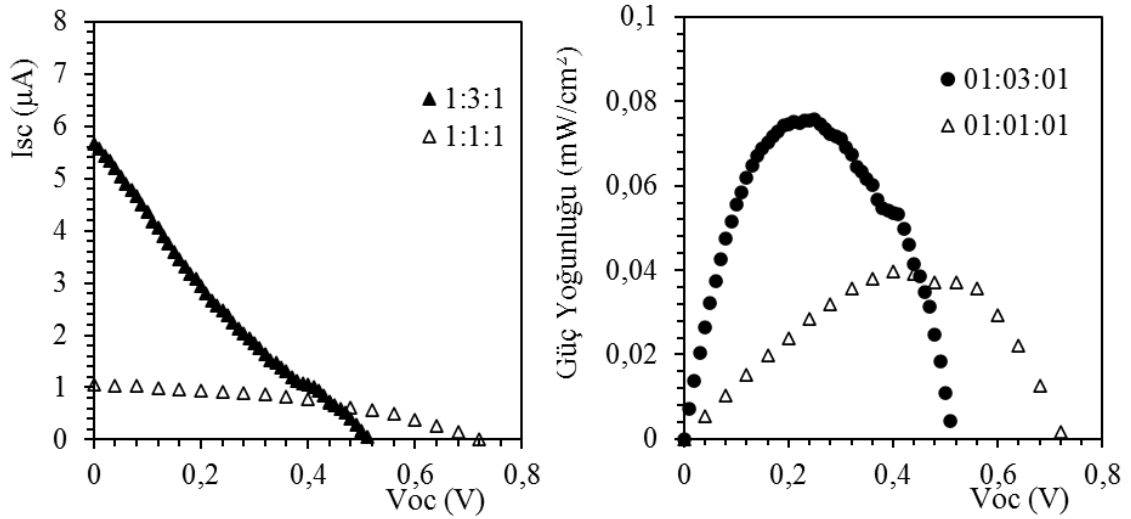


Şekil 4.20: Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O -1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin dH₂O içinde alınan açık devre gerilimi-kısa devre akım grafiği.

Tablo 4.8: GS üretiminde (HF:Alkol:dH₂O -1:3:1) farklı alkoller kullanımının Au/GS/Si tabanlı yakıt pillerinin dH₂O yakıtı içinde alınan pil parametreleri.

<i>YAKIT-dH₂O</i>		
GS üretim Anodizasyon Çözeltisi (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1)	$V_{OC}(V)$	$I_{sc}(\mu A)$
MetOH	0.515	5.74
EtOH	0.450	11.5
1-Pro	0.405	9.54
2-Pro	0.350	9.15

GS üretiminde (HF:MetOH:dH₂O-1:1:1) ve (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) anodizasyon çözeltisi oranlarının MetOH ile üretilenleri için Au/GS/Si yakıt pillerinin dH₂O içinde pil parametreleri Şekil 4.21’de karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.21: (HF:MetOH:dH₂O-1:1:1, ve 1:3:1) ile üretilen GS ile yapılan Au/GS/Si eklemlerin dH₂O içinde (a)açık devre gerilimi-kısa devre akım grafikleri karşılaştırması ve (b)Güç dönüşüm grafikleri karşılaştırması.

GS üretiminde (HF:Alkol:dH₂O-1:1:1) ile üretilen diyotların dH₂O içinde pil parametrelerine kıyasla açık devre geriliminde 0.3-0.5 V aralığında bir sabitlenme ile kısa devre akımının 0 mA den 5-10 mA mertebesine etkin olarak yükseldiği bu durumun diyot doğrultmalarında gözlenen iyileşme ile ilişki iken açık devre geriliminin tüm alkoller ile üretilen GS ile hazırlanan diyotlar için yaklaşık olarak benzerlik göstermesi diyot bariyer yüksekliklerinin tüm alkoller için artması ve 0.88 eV civarında sabitlenmesi ile ilişkili olduğunu düşünmekteyiz.

GS üretiminde (HF:MetOH:dH₂O-1:1:1) tablo 4.6’da ve (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) tablo 4.8’de anodizasyon çözeltisi oranlarının MetOH ile üretilenleri için Au/GS/Si yakıt pillerinin dH₂O içinde pil parametreleri anodizasyon çözeltisi MetOH içeriğinin 33.3% den 60.0% ye çıkarılması ile dH₂O yakıt pilinin kısa devre akımında 5 kat güç dönüşüm veriminde de (bknz. Şekil 4.21) yaklaşık 2 kat iyileşme kaydedilmiştir.

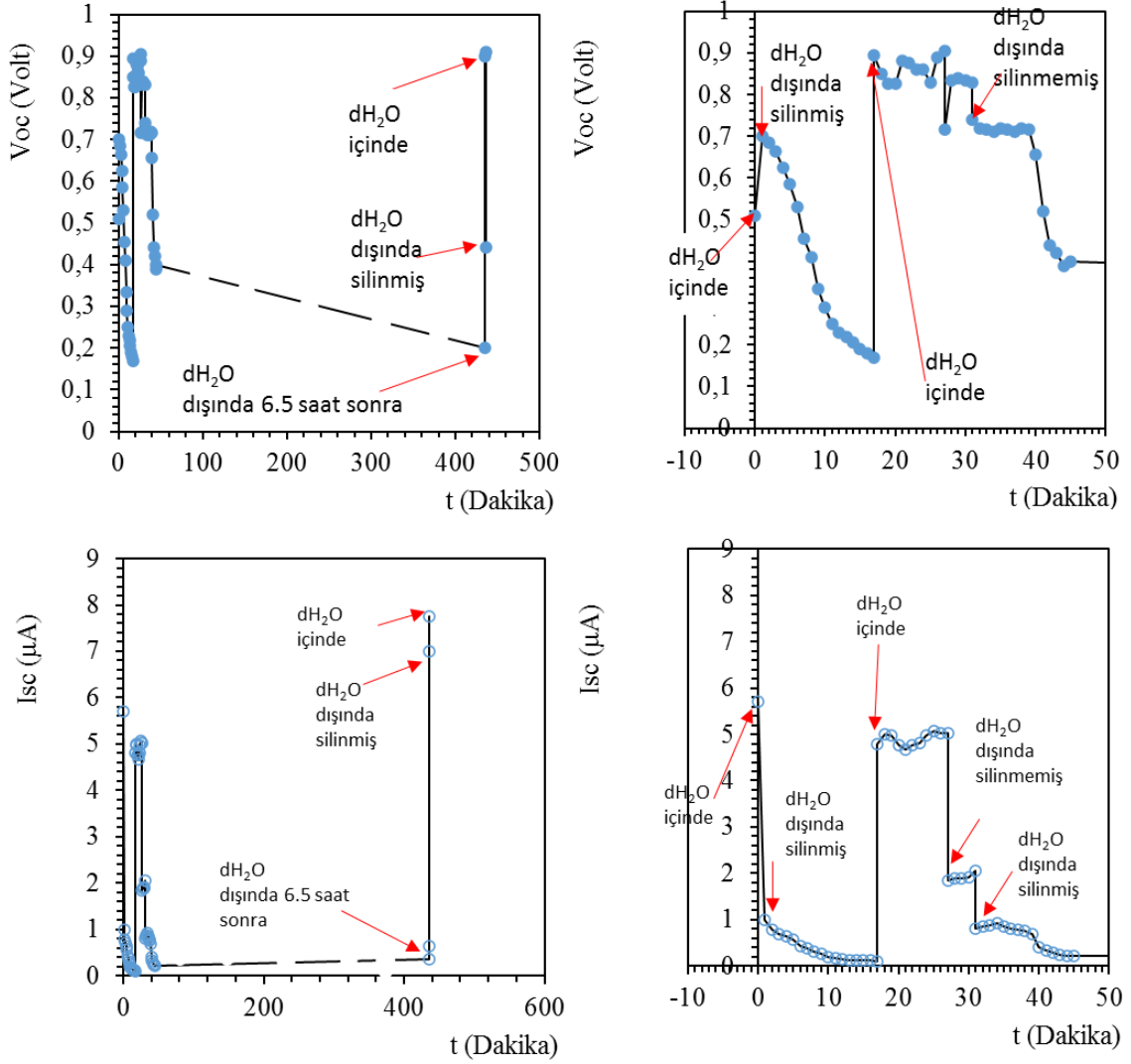
GS üretiminde (HF:MetOH:dH₂O-1:1:1) tablo 4.6’da ve (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) tablo 4.8’de anodizasyon çözeltisi oranlarının EtOH ile üretilenleri için Au/GS/Si

yakıt pillerinin dH_2O içinde pil parametreleri anodizasyon çözeltisi EtOH içeriğinin 33.3% den 60.0% ye çıkarılması ile dH_2O yakıt pilinin açık devre geriliminde 20% azalmayla birlikte kısa devre akımında 25 katına çıktığı kaydedilmiştir.

GS üretiminde ($\text{HF}:\text{MetOH}:\text{dH}_2\text{O}-1:1:1$) tablo 4.6'da ve ($\text{HF}:\text{MetOH}:\text{dH}_2\text{O}-1:3:1$) tablo 4.8'de anodizasyon çözeltisi oranlarının 1- ve 2-PrOH ile üretilenleri için Au/GS/Si yakıt pillerinin dH_2O içinde pil parametreleri anodizasyon çözeltisi EtOH içeriğinin 33.3% den 60.0% ye çıkarılması ile dH_2O yakıt pilinin açık devre geriliminde 3 kat kısa devre akımında sırasıyla 100, 1000 katına çıktığı kaydedilmiştir.

GS üretiminde ($\text{HF}:\text{MetOH}:\text{dH}_2\text{O}-1:3:1$) anodizasyon çözeltisi oranlarının MetOH ile üretilen GS ile hazırlanan Au/GS/Si pilinin dH_2O ömür incelemeleri için, Au/GS/Si pili ardışık olarak su içine daldırılıp belirli süre Voc-Isc ölçümü alındı ardından çıkartılıp yüzey kurutulmadan ve hemen kurutularak zamana bağlı ölçümlere devam edildi. Şekil 4.22'de Au/GS/Si pillerin sırasıyla dH_2O ve hava ortamlarında zamana bağlı açık devre gerilimi kısa devre akımları değişimleri görülmektedir.

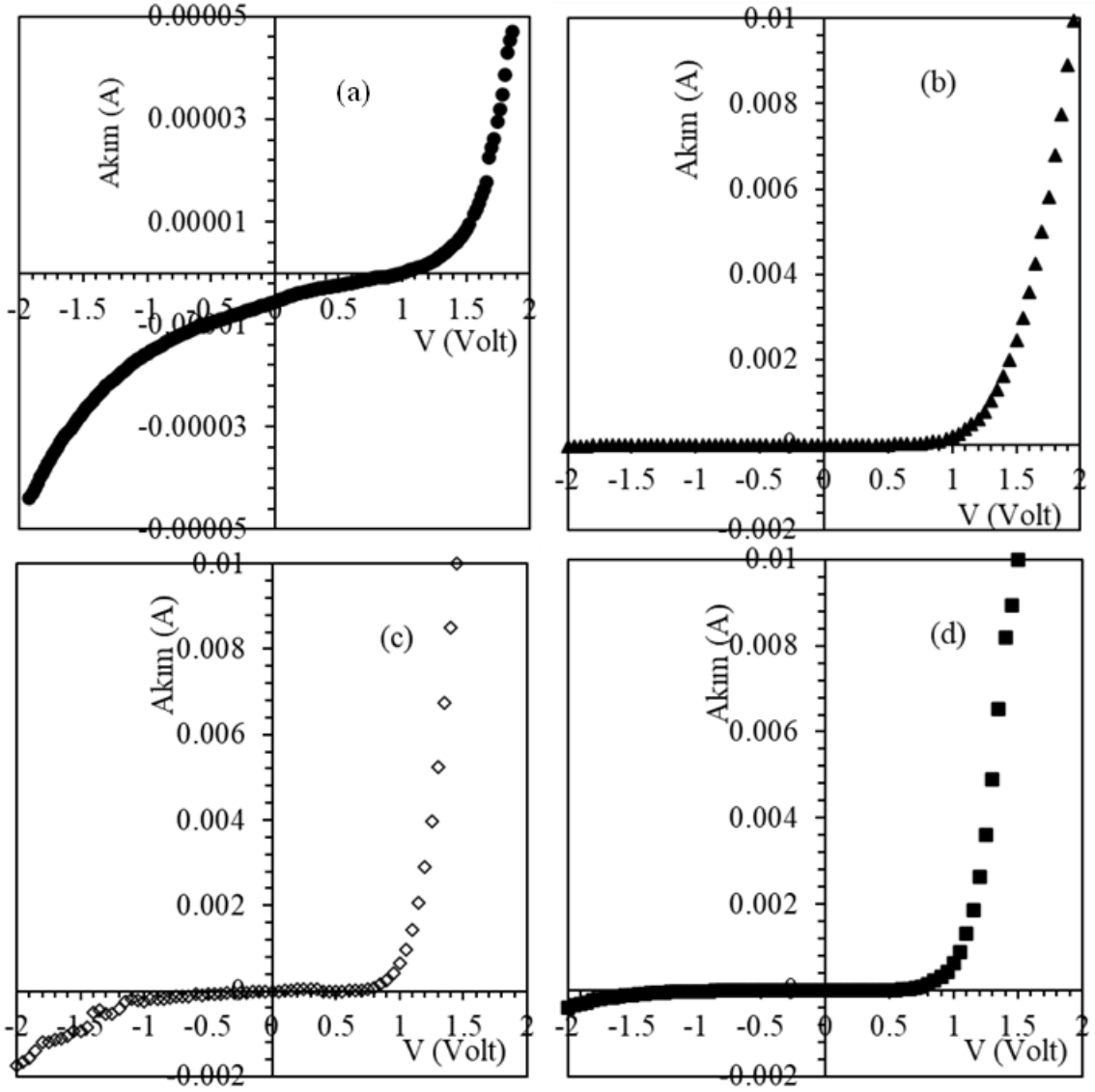
Şekil 4.22, $\text{HF}:\text{MetOH}:\text{dH}_2\text{O}-(1:3:1)$ ile üretilen GS ile yapılan Au/GS/Si eklemlerin dH_2O içinde açık devre gerilimi-kısa devre akım yakıt içinde ve dışında zamana bağlı değişimleri verilmiştir. Öncelikle 60dk için, sonrasında da 600dk için yapılan daha sonra ardışık ömür tayini ölçümlerinde yakıt teması ardından kurumayla 80% artış ve kısa devre akımında 16% azalma meydana gelmektedir. Yakıt içinde olduğu sürede (10dk ölçüldü) akım ve gerilimde çok ciddi bir değişim olmamakla ölçümlerin daha geniş süreler için tekrarı deneyleri devam etmektedir.



Şekil 4.22: Au/GS/Si pillerin sırasıyla dH₂O ve hava ortamlarında zamana bağlı açık devre gerilimi- kısa devre akımları değişim grafikleri.

4.3.2.3 (1:3:1) Oranlı Ve Farklı Alkoller (Hf:Alkol: dH₂O) Kullanılarak Üretilen Gözenekli Silisyum İle Hazırlanan Au/GS/Si Eklemlerin dH₂O:MetOH -1:6 Yakıtı İçinde Elektriksel Özellikleri Ve Yakıt Pili Parametrelerinin İncelenmesi

Şekil 4.23'te Farklı dört alkol kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O)-(1:3:1) oranı ile üretilen GS'lerin Au/GS/Si/In eklemlerin elektriksel özellikleri ve yakıt pili özelliklerine etkisini belirlemek amaçlı ölçülen yapıların dH₂O:MetOH -1:6 Yakıtı içinde ölçülen akım gerilim karakteristikleri verilmiştir.



Şekil 4.23: Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında dH₂O:MetOH (1:6) yakıtı içinde akım gerilim karakteristikleri, (a)MetOH, (b)EtOH (c)1-PrOH ve (d)2-PrOH.

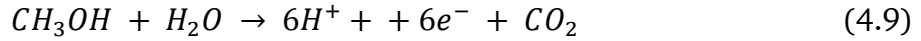
Au/GS/Si/In diyotların Au/GS kısımları dH₂O:MetOH içine yerleştirildiğinde Au-In kontaklar arasında alınan akım gerilim karakteristiğinde 4. bölgede açık devre gerilimi-kısa devre akımı oluştuğu gözlenmektedir. Bu durum, Au/GS/Si/In diyotların yakıt içine daldırıldığında yakıt pili gibi davrandığına işaret eder. Pil olarak davranmasındaki süreç aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

Direkt metanol yakıt pillerinde yakıt olarak su metanol karışımı kullanılmaktadır. Karbon dioksit oluşturmak için bir katalizör tabakası üzerinde metanolün oksidasyonuna dayanır. Anotta su tüketilir ve katotta üretilir. Pozitif iyonlar (H⁺),

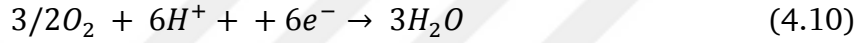
genellikle Nafion'dan yapılan proton değişim zarı boyunca, su üretmek için oksijenle reaksiyona girdikleri katoda taşınır. Bizim pillerimizde protonlar metal yüzeyinde oluşup GS/Si ara yüzeyine taşınmaktadır. Elektronlar, bağlı cihazlara güç sağlayarak anottan katoda harici bir devre aracılığıyla taşınır (T. D. Dzhaferov S. A., 2011)

Yarı tepkimeler şunlardır:

Anot tepkimesi (oksidasyon) denklem (4.9);



Katot tepkimesi denklem (4.10);



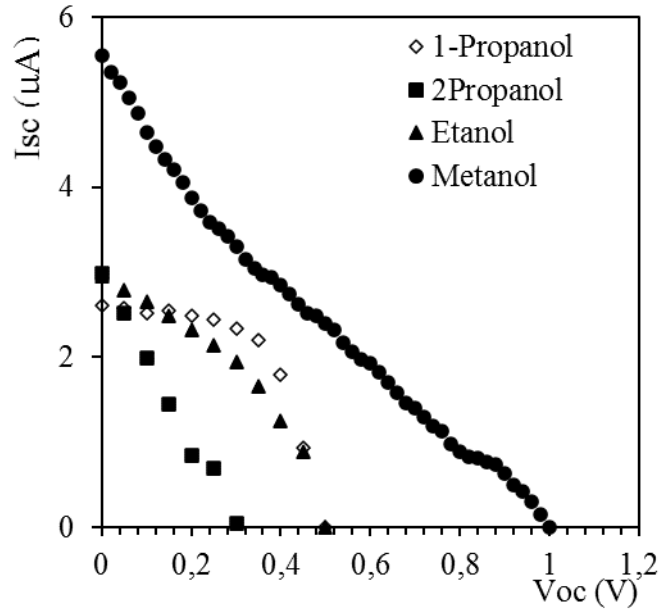
ve toplam net tepkime denklem (4.11);



ile verilir.

şekil 4.24'te Farklı dört alkol kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O)-(1:3:1) oranı ile üretilen GS'ler ile üretilen Au/GS/Si/In eklemlerin dH₂O:MetOH-(1:6) yakıt içinde ölçülen akım gerilim karakteristiklerinden elde edilen açık devre gerilimi kısa devre akımı grafiği verilmiştir.

dH₂O:MetOH yakıtı ile 1:6 oranında ile en yüksek verim MetOH ile üretilmiş GS ile oluşturan piller ile 1000 mV açık devre gerilimi ve 5.54 µA kısa devre akımı ile ölçölmüştür.



Şekil 4.24: Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin dH₂O:MetOH-(1:6) yakıt içinde alınan açık devre gerilimi-kısa devre akım grafiği.

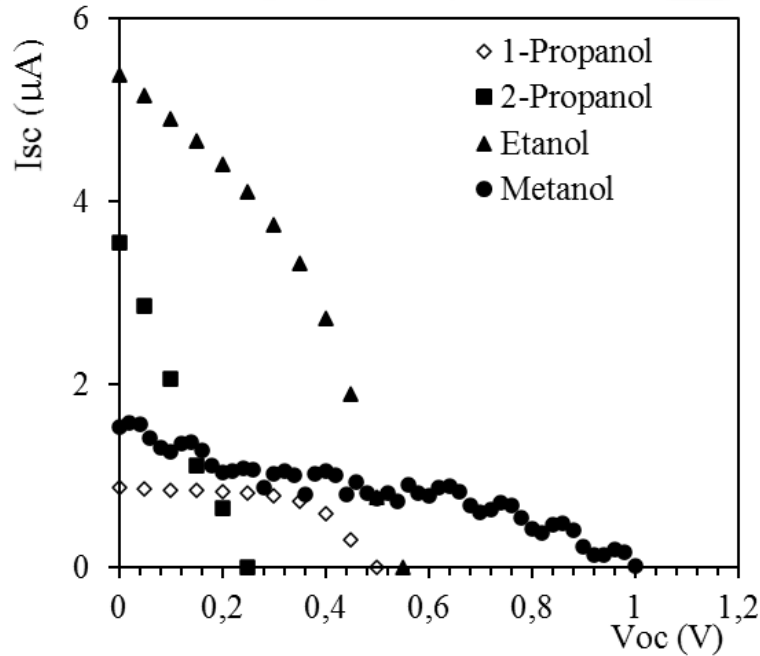
GS (1:3:1) Anodizasyon çözeltisi içindeki alkolün dH₂O:MetOH yakıtı (1:6) yakıt pili parametrelerine etkisi Tablo 4.9’da verilmiştir.

Tablo 4.9: GS üretiminde (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1) farklı alkoller kullanımının Au/GS/Si tabanlı yakıt pillerinin dH₂O:MetOH-1:6 yakıtı içinde alınan pil parametreleri.

YAKIT: dH ₂ O:MetOH-1:6		
GS oluşturma şartları- (HF:Alkol:dH ₂ O)-(1:3:1)	$V_{oc}(V)$	$I_{sc}(\mu A)$
MetOH	1.000	5.54
EtOH	0.500	2.95
1-Pro	0.500	2.61
2-Pro	0.300	2.98

Anodizasyon çözelti ($\text{HF}:\text{Alkol}:\text{dH}_2\text{O}$)-(1:3:1) oranıyla kullanıldığında $\text{dH}_2\text{O}:\text{MetOH}$ -1:6 yakıtı içinde en yüksek verim MetOH ile üretilen GS ile oluşturulan diyotlardan elde edilmiştir. Açık devre gerilimi su yakıtı göre 2 katına çıkmıştır. Diğer alkollerle üretilenlerde dH_2O yakıtına kıyasla verimler düşmüştür. Özellikle yakıt ile yüzey kimyasal kompozisyon etkileşimi pil verimlerinde önem arz etmektedir.

Şekil 4.25’de Farklı dört alkol kullanılarak ($\text{HF}:\text{Alkol}:\text{dH}_2\text{O}$)-(1:3:1) oranı ile üretilen GS’ler ile üretilen Au/GS/Si/In eklemlerin MetOH yakıt içinde ölçülen akım gerilim karakteristiklerinden elde edilen açık devre gerilimi kısa devre akımı grafiği verilmiştir.



Şekil 4.25: Farklı alkoller kullanılarak ($\text{HF}:\text{Alkol}:\text{dH}_2\text{O}$ -1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin MetOH yakıt içinde alınan açık devre gerilimi-kısa devre akım grafiği.

Yakıt olarak MetOH kullanıldığında yakıt oksidasyonu GS yüzey bağlarındaki oksijen ile sağlandığı için pil verimleri düşmektedir. MetOH yakıt kullanıldığında en yüksek açık devre gerilimi 1000 mV açık devre gerilimi ve kısa devre akımı ise $5,39 \mu\text{A}$ kısa devre akımı EtOH kullanılarak üretilen GS tabakalı diyodda gözlenmiştir.

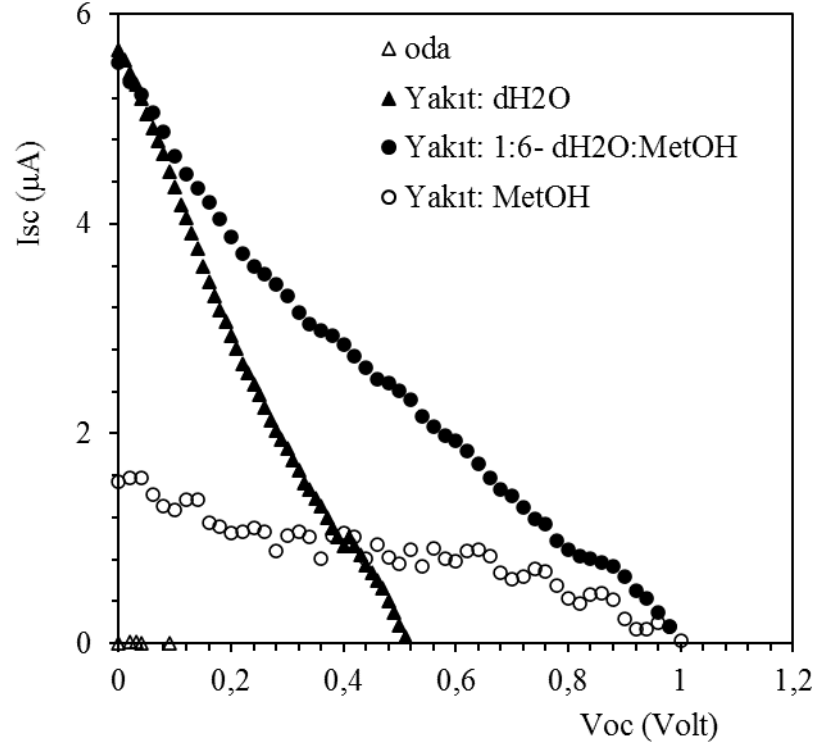
GS (1:3:1) Anodizasyon çözeltisi içindeki alkole bağlı olarak MetOH yakıtı yakıt pili parametrelerine etkisi Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10: GS üretiminde (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1) farklı alkoller kullanımının Au/GS/Si tabanlı yakıt pillerinin MetOH yakıtı içinde alınan pil parametreleri

YAKIT	MetOH	
GS oluşturma şartları (HF:Alkol:dH ₂ O)-(1:3:1)	$V_{oc}(V)$	$I_{sc}(\mu A)$
MetOH	1.000	1.54
EtOH	0.550	5.39
1-Pro	0.500	0.87
2-Pro	0.250	3.56

Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin farklı yakıtlar içinde alınan açık devre gerilimi-kısa devre akım karşılaştırma grafiği Şekil 4.26'da ve Tablo 4.11'de verilmiştir. Yakıt içeriğinde MetOH olması pillerin açık devre gerilimlerini 1V a sabitlerken akım değerleri MetOH yakıtın su içerikle birleşmesiyle artmıştır. Metanol'ün oksidasyonu ile oluşan protonların sadece MetOH kullanıldığında etkin oluşamaması nedeniyle aslında pillerin direkt metanol yakıt pili gibi davrandığının da ispatı niteliğinde bir sonuç belirlenmiştir. Piller hem su hem de metanol ile çalışan yakıt pilleri gibi davranmaktadırlar su yakıt ile pillerin kullanımında güvenlik, maliyet, ömür daha iyi olması sebebiyle su yakıt pili olarak değerlendirilmesi bir miktar güç yoğunluğu kaybıyla birlikte tercih edilebilir görünmektedir.

dH₂O:MetOH yakıtı ile 1:6 oranında ile en yüksek verim MetOH ile üretilmiş GS ile oluşturan piller ile 1000 mV açık devre gerilimi ve 5.54 μA kısa devre akımı ile ölçülmüştür.



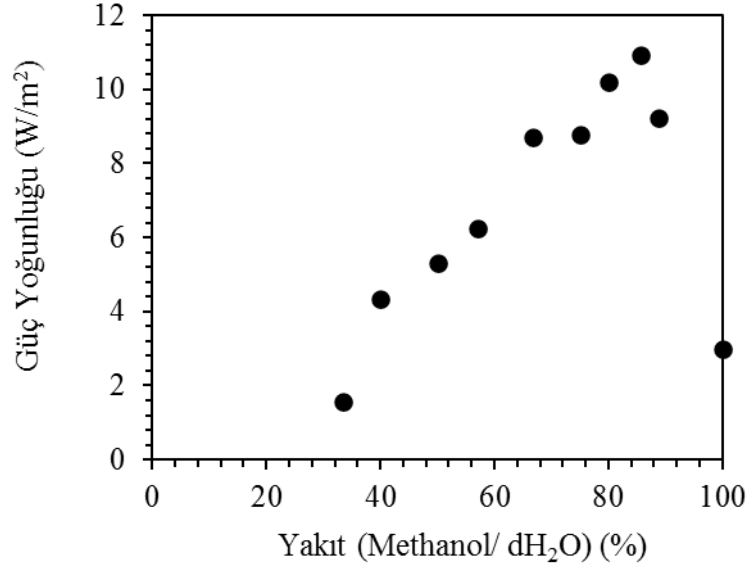
Şekil 4.26: Farklı alkoller kullanılarak (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin farklı yakıtlar içinde alınan açık devre gerilimi-kısa devre akım karşılaştırma grafiği.

Tablo 4.11: GS üretiminde (HF:Alkol:dH₂O-1:3:1) farklı alkoller kullanımının Au/GS/Si tabanlı yakıt pillerinin farklı yakıtı içinde alınan pil parametreleri.

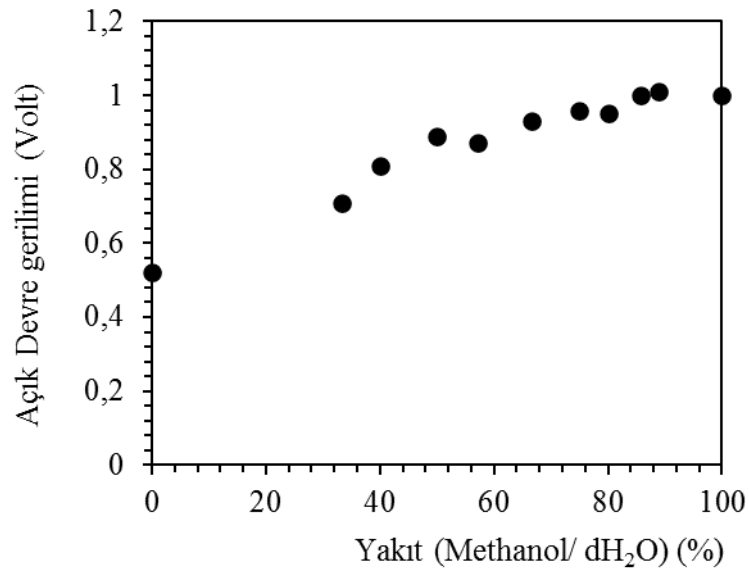
YAKIT	$V_{oc}(V)$	$I_{sc}(\mu A)$
oda	-	-
dH ₂ O	0.515	5.66
1:6-dH ₂ O:MetOH	1.01	5.54
MetOH	1.01	1.54

Şekil 4.27 ve 4.28’de sırasıyla (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile yapılan Au/GS/Si eklemlerin farklı oranlı dH₂O:MetOH içinde ölçülen güç dönüşüm

veriminin ve açık devre geriliminin yakıt MetOH konsantrasyonuna bağlı değişimini göstermektedir. Pillerde mak güç yoğunluğu 85.7% MetOh içeriği ile belirlenmiş Şekil 4.28 de açık devre geriliminin yakıt MetOH içeriği değişimi grafiğinden görüldüğü gibi bu alkol oranında maksimum değerine (1 V) ulaşmıştır.



Şekil 4.27: (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile yapılan Au/GS/Si eklemlerin farklı oranlı dH₂O:MetOH içinde ölçülen güç dönüşüm veriminin yakıt MetOH konsantrasyonuna bağlı değişimi.



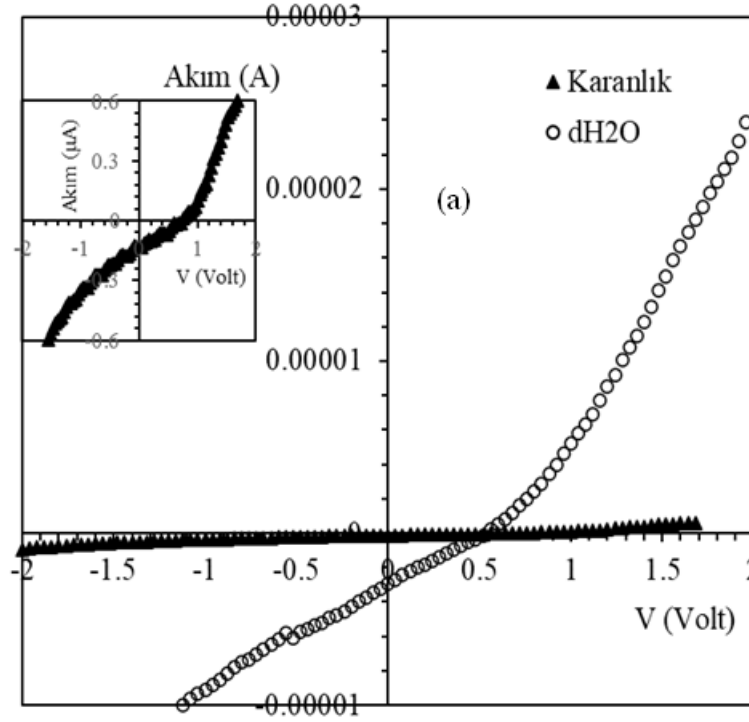
Şekil 4.28: (HF:Metanol:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile yapılan Au/GS/Si eklemlerin farklı oranlı dH₂O:MetOH içinde ölçülen açık devre geriliminin yakıt MetOH konsantrasyonuna bağlı değişimi.

4.4 Sabit Hacimde Farklı MetOH (HF:MetOH:dH₂O-x:y:z) Oranları Kullanılarak Üretilen GS/Si ile Hazırlanan Au/GS/Si Schottky Eklemlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi ve Yakıt Pili Uygulamaları

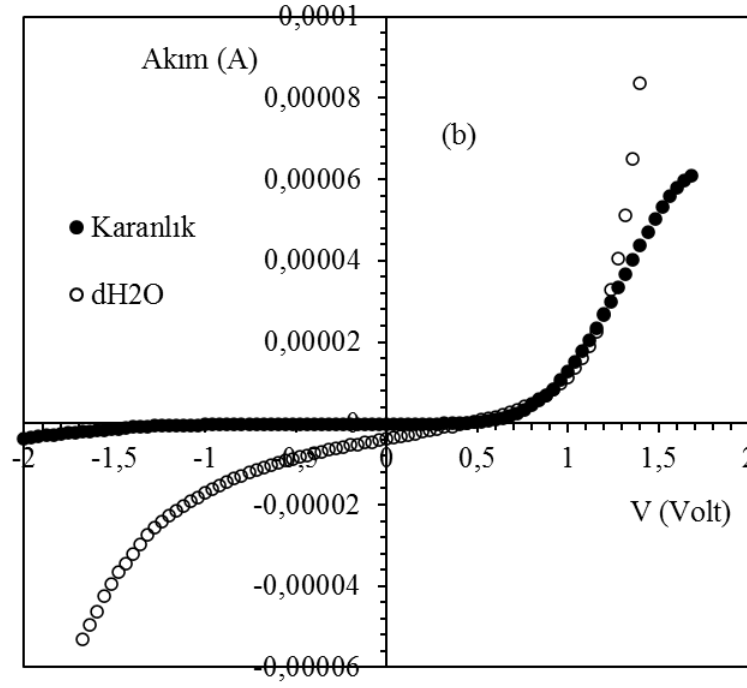
1:3:1 oranlı anodizasyon çözeltisi ile hazırlanan pillerin verimlerinin diğer oranlara kıyasla iyi çıkması nedeniyle asit konsantrasyonu değişmeyen çözeltilerle hazırlanan GS yapıların büyütülme süreçlerinde sadece MetOH etkisinin incelenebilmesi için sabit hacimde farklı metanol - dH₂O (HF:MetOH:dH₂O-x:y:z) oranları (1:0:4, 1:1:3, 1:3:1 ve 1:4:0) ve 30mA/cm² akım yoğunluğu 20 dk süreyle n-type (111) ($\rho = 1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) tek kristal silisyum üzerinde büyütülen GS yapıların SEM resimleri bölüm 4.1.2.4 de verilmiştir.

Bu şartlarda üretilen GS/Si yapılar üzerine termal olarak vakum ortamında 150 nm altın (Au) kaplanarak ve omik kontaklar alınmıştır. Bölüm 3.4.5' te diyod şekli ve üretimi anlatılmıştır. Au/GS/Si Schottky diyotların oda şartlarında karanlıkta ve yakıtlar içerisinde akım gerilim karakteristikleri Keithley 2400 ile alınmıştır.

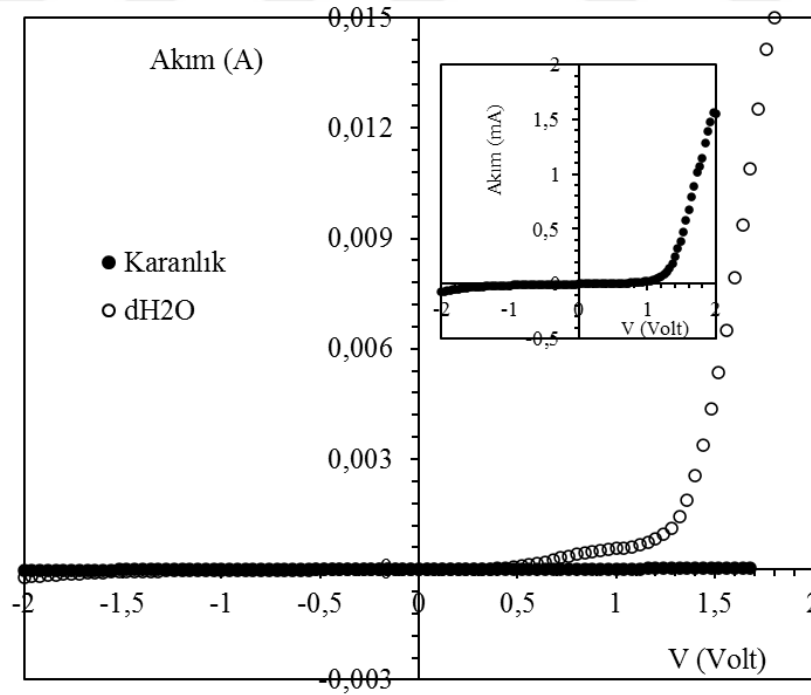
Şekil 4.29-4.32’de sabit hacimde farklı metanol-dH₂O (HF:MetOH:dH₂O-x:y:z) oranları (1:0:4, 1:1:3, 1:3:1 ve 1:4:0) kullanılarak üretilen GS ların Au/GS/Si/In eklemlerin elektriksel özellikleri ve yakıt pili özelliklerine etkisini belirlemek amaçlı ölçülen karanlık ve dH₂O yakıtı içinde ölçülen akım gerilim karakteristikleri verilmiştir.



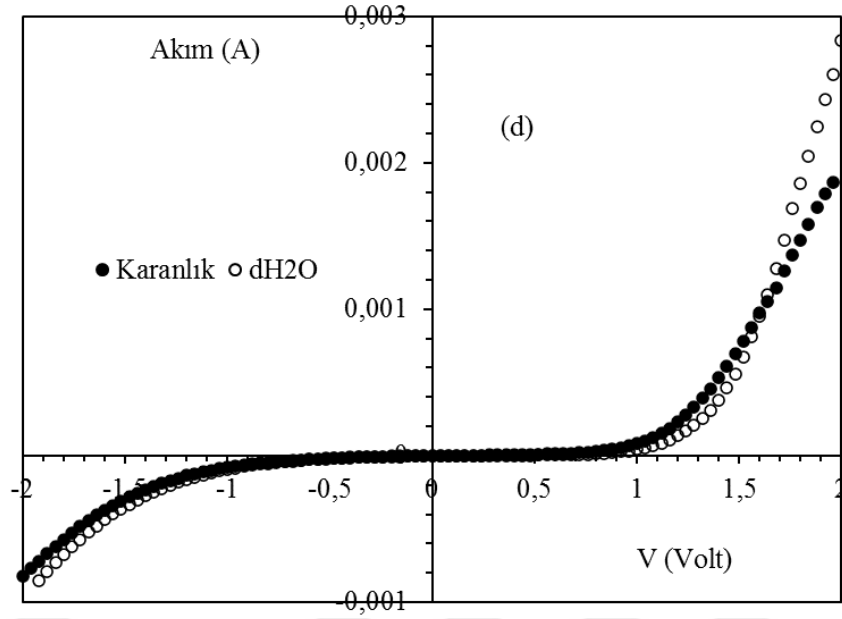
Şekil 4.29: Sabit hacimde (HF:MetOH:dH₂O-1:0:4) oranlı anodizasyon çözeltisi kullanılarak üretilen GS kullanılarak yapılan Au/GS/Si/In eklemlerin karanlık ve dH₂O yakıtı içinde akım gerilim karakteristikleri.



Şekil 4.30: Sabit hacimde (HF:MetOH:dH₂O-1:1:3) oranlı anodizasyon çözeltisi kullanılarak üretilen GS kullanılarak yapılan Au/GS/Si/In eklemlerin karanlık ve dH₂O yakıtı içinde akım gerilim karakteristikleri.



Şekil 4.31: Sabit hacimde (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) oranlı anodizasyon çözeltisi kullanılarak üretilen GS kullanılarak yapılan Au/GS/Si/In eklemlerin karanlık ve dH₂O yakıtı içinde akım gerilim karakteristikleri.



Şekil 4.32: Sabit hacimde (HF:MetOH:dH₂O-1:4:0) oranlı anodizasyon çözeltisi kullanılarak üretilen GS kullanılarak yapılan Au/GS/Si/In eklemlerin karanlık ve dH₂O yakıtı içinde akım gerilim karakteristikleri.

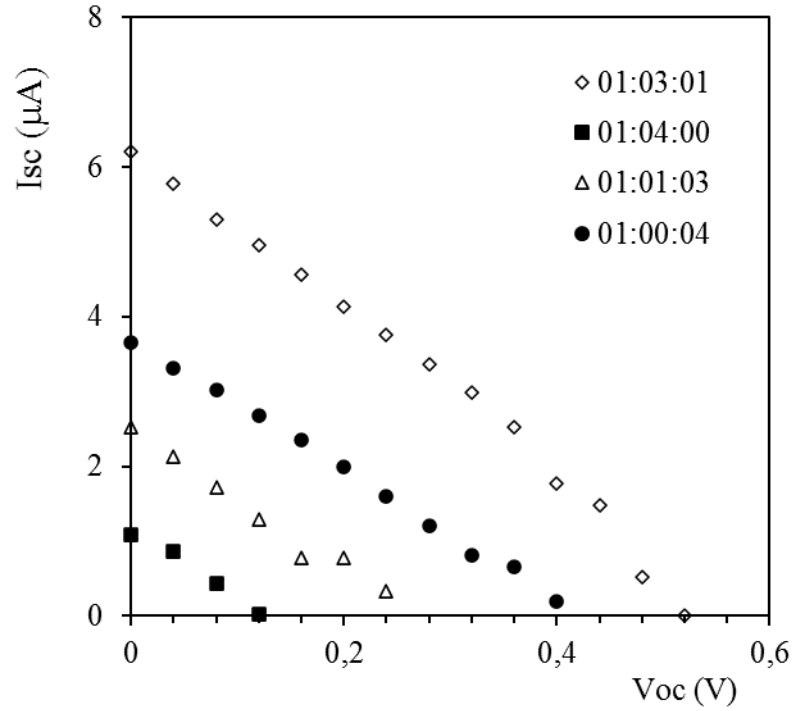
Tablo 4.12: Sabit anodizasyon çözelti hacminde (HF:MetOH:dH₂O-1:4:0) ile, üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında elektriksel parametreleri.

GS oluşturma şartları HF:MetOH:dH ₂ O	$\frac{I_a(k)}{I_t(k)} 1V$	$\phi_b (eV)$	$I_s (A)$	n
1:0:4	0.286	0.908	5.6008×10^{-9}	2.89
1:1:3	36.9	0.885	1.5311×10^{-8}	1.44
1:3:1	1.67	0.882	1.5258×10^{-8}	2.89
1:4:0	1.03	0.779	8.3274×10^{-7}	2.69

I_d : 1 V doğru yön akım değeri, I_t : -1 V ters yön akım değeri, $I_t(k)$: karanlık ters yön akım değerini, ϕ_b eklemin engel yüksekliğini, I_s : saturasyon akımını, n : ideallik faktörünü göstermektedir.

Tablo 4.12'den görüldüğü üzere Sabit anodizasyon çözelti hacminde MetOH kullanılarak (HF:MetOH:dH₂O-x:y:z) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin ideallik faktörleri 1.44-2.89 arasında değişirken, diyotların bariyer yükseklikleri GS oluşum süreçlerinde alkol varlığına bağlı olarak değiştiği alkol kullanılmadığında bariyer yüksekliği 0.908 eV iken dH₂O kullanılmadığında en az değeri 0.779 eV olduğu hesaplanmıştır. Çözelti içeriği MetOH ile arttığında bariyer yüksekliğinin azaldığı belirlenmiştir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi GS tabanlı Schottky eklemlerin engel yükseklikleri GS morfolojik özelliklerine direkt bağlı olduğu makro gözeneklilik yerini nano gözenekli düzlemsel yapıya bıraktığında bariyer yüksekliğinin azaldığı belirlenmiştir.

Şekil 4.33'te (HF:MetOH:dH₂O-x:y:z) anodizasyon çözeltileriyle ile üretilen GS ile yapılan Au/GS/Si eklemlerin dH₂O yakıtı içinde ölçülen açık devre gerilimi kısa devre akımı değişimini göstermektedir. Tablo 4.13 de verilen parametrelerde en yüksek verim 1:3:1 oranlı anodizasyon çözeltisi ile üretilen GS alınmıştır.



Şekil 4.33: Farklı alkoller kullanılarak (HF:MetOH:dH₂O -x:y:z) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin dH₂O yakıt içinde alınan açık devre gerilimi-kısa devre akım grafiği.

(HF:MetOH:dH₂O-x:y:z) anodizasyon çözeltileriyle üretilen GS ile yapılan Au/GS/Si eklemlerin dH₂O:MetOH-1:6 yakıtı içinde ölçülen açık devre gerilimi kısa devre akımı değerleri Tablo 4.14 de verilmiştir. En yüksek verim 1:3:1 oranlı anodizasyon çözeltisi ile üretilen GS alınmıştır.

Yakıt MetOH içerdiğinde açık devre gerilimi 1:3:1 oranlı çözelti ile üretilen GS için 1 V'a ulaşmış diğer oranlar için aynı sonuç görülmemiştir. Bu durum SEM resimleri incelendiğinde gözenekli yapının makro boyutlu olması durumunda O₂ moleküllerinin kusurlu bölgeye nüfuzu kolaylaşmakta gözenek boyutları küçülünce bu nüfuz azalmakta olduğu ve katalizörden geçen protonlar ile birleşme oranının azalmasıyla belirlendiği düşünülmüştür.

Tablo 4.13: GS üretiminde (HF:MetOH:dH₂O-x:y:z) farklı alkoller kullanımının Au/GS/Si tabanlı yakıt pillerinin dH₂O yakıtı içinde alınan pil parametreleri.

YAKIT	dH ₂ O	
GS oluşturma şartları HF:MetOH:dH ₂ O	$V_{OC}(V)$	$I_{sc}(\mu A)$
1:0:4	0.420	3.66
1:1:3	0.280	2.52
1:3:1	0.520	6.22
1:4:0	0.120	1.09

Tablo 4.14: GS üretiminde (HF:Alkol:dH₂O-x:y:z) farklı alkoller kullanımının Au/GS/Si tabanlı yakıt pillerinin dH₂O:MetOH-1:6 yakıtı içinde alınan pil parametreleri

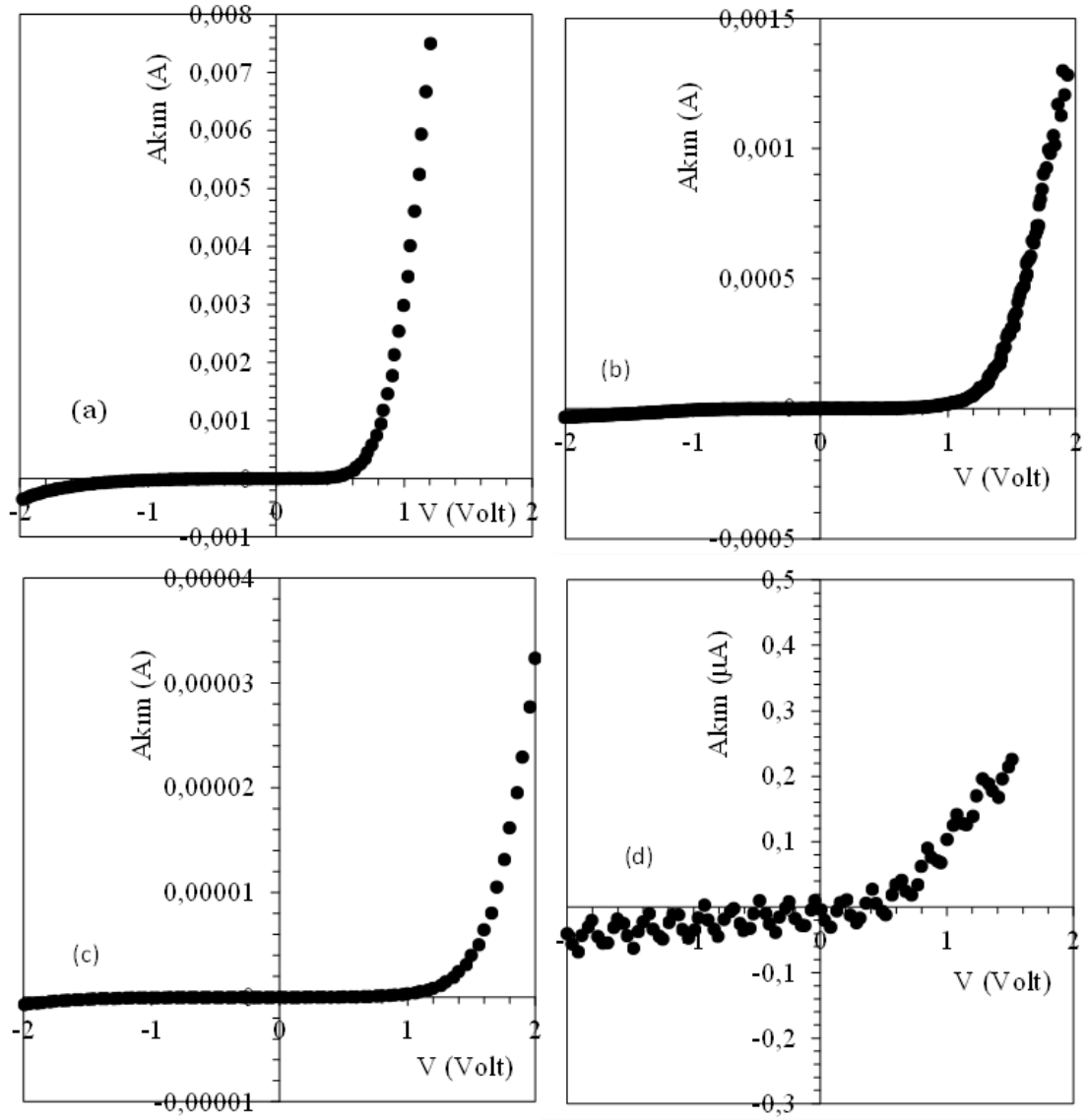
YAKIT	dH ₂ O:MetOH-1:6	
GS oluşturma şartları HF:MetOH:dH ₂ O	$V_{OC}(V)$	$I_{sc}(\mu A)$
1:0:4	0.500	5.67
1:1:3	0.620	4.17
1:3:1	1.000	5.54
1:4:0	0.100	2.05

4.5 (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) Anodizasyon Çözelti Oranı Kullanılarak farklı Anodizasyon sürelerinde Üretilen GS/Si ile Hazırlanan Au/GS/Si Schottky Eklemlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi ve Yakıt Pili Uygulamaları

GS yapıların MetOH'lı anodizasyon çözeltisi ile büyütölme süreçlerinde anodizasyon süresinin etkisinin incelenebilmesi için (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) ve 30mA/cm² akım yoğunluğu 10-60 dk değışen sürelerde n-type (111) ($\rho = 1 \times 10^{-2} \Omega.cm$) tek kristal silisyum üzerinde büyütölün GS yapıların SEM resimleri bölüm 4.1.2.5 de verilmiştir.

Bu şartlarda üretilen GS/Si yapılar üzerine termal olarak vakum ortamında 150 nm altın (Au) kaplanarak ve omik kontaklar alınmıştır. Bölüm 3.4.5' te diyod şekli ve üretimi anlatılmıştır. Au/GS/Si Schottky diyotların oda şartlarında karanlıkta ve yakıtlar içerisinde akım gerilim karakteristikleri Keithley 2400 ile alınmıştır.

Şekil 4.34'te (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) oranlı anodizasyon çözeltisi ile üretilen GS lar kullanılarak oluşturulan Au/GS/Si/In eklemlerin karanlıkta ölçülen akım gerilim karakteristikleri verilmiştir.



Şekil 4.34: Farklı anodizasyon süreleri ile (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile oluşturulan Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında karanlık akım gerilim karakteristikleri, (a)10 dk, (b)20 dk (c)40 dk ve (d)60 dk.

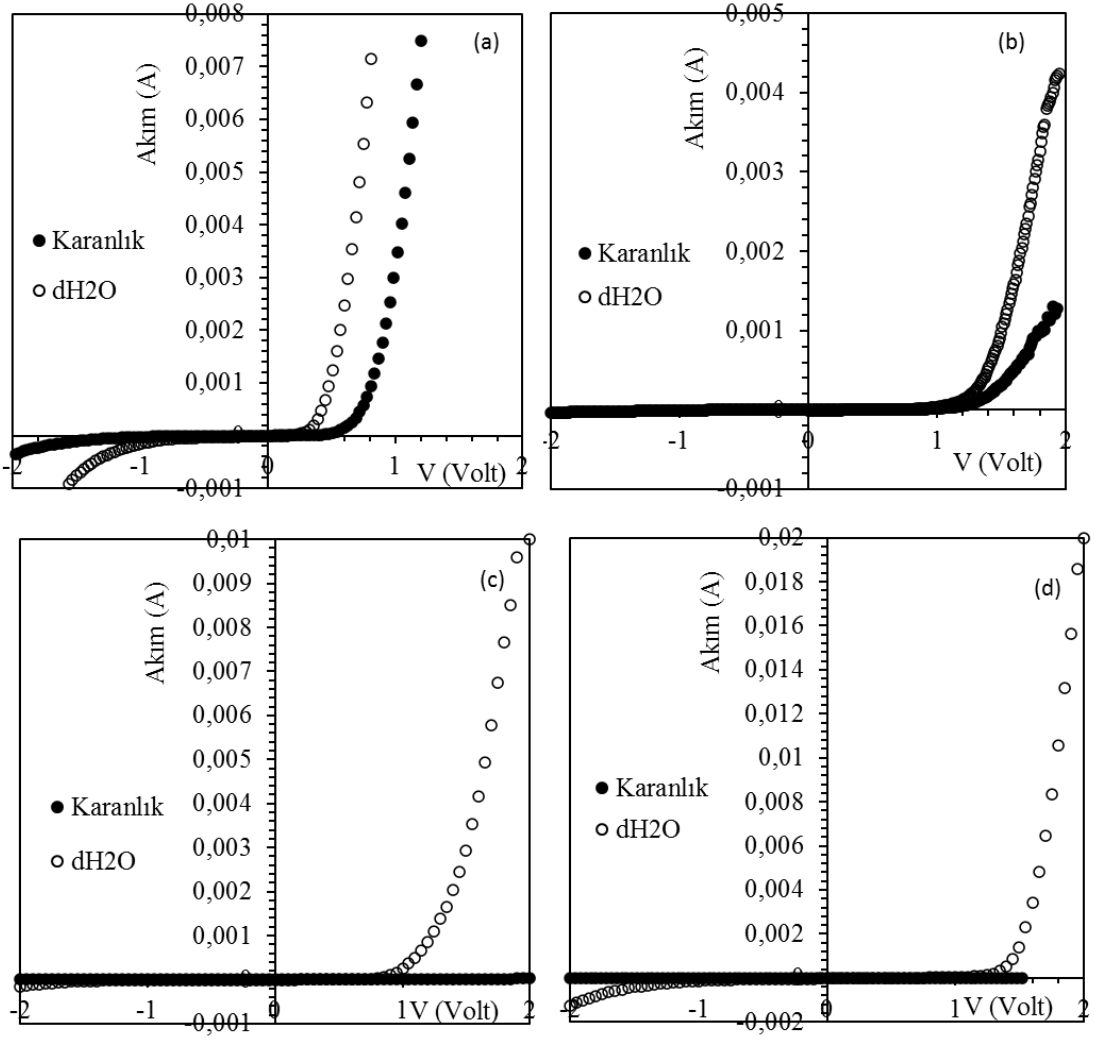
Tablo 4.15: Farklı anodizasyon süreleri (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile üretilen Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında elektriksel parametreleri.

Anodizasyon süresi (dk)	$\frac{I_d(k)}{I_t(k)} 1V$	$\varphi_b(eV)$	$I_s(A)$	n
10	129	0.846	6.1867×10^{-8}	3.25
20	3.74	0.885	1.3807×10^{-8}	2.89
40	4.19	0.872	2.2762×10^{-8}	5.13
60	3.68	0.895	9.2552×10^{-9}	8.55

I_d : 1 V doğru yön akım değeri, I_t : -1 V ters yön akım değeri, $I_t(k)$: karanlık ters yön akım değerini, φ_b eklemin engel yüksekliğini, I_s : saturasyon akımını, n : ideallik faktörünü göstermektedir.

Termoiyonik emisyon teorisi ile hesapladığımız diyot parametreleri verilen Tablo 4.15 incelendiğinde sabit anodizasyon şartlarında anodizasyon süresi artan GS'ler kullanılarak üretilen diyotların parametreleri anodizasyon süresi arttığında doğrultma ve idealite faktörleri açısından incelendiğinde kötüleştiği belirlenmiş bariyer yüksekliği ise 0.85-0.90 eV aralığında değişmiştir. Bu parametre değişimleri genel olarak GS morfolojik yapısının etkin şekilde değişmesiyle birlikte (Şekil 4.8) artan sürede nSi yüzeyinden aşınmanın daha kalın bir GS tabaka oluşturması nedeniyle (Balagurov, 2001) çalışmada da olduğu gibi GS katman kalınlığının da diyot parametrelerine etki ettiğini düşünmekteyiz.

Şekil 4.35'te (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) oranlı anodizasyon çözeltisi ile farklı anodizasyon sürelerinde üretilen GS'ler kullanılarak oluşturulan Au/GS/Si/In eklemlerin karanlık ve dH₂O yakıt içerisinde ölçülen akım gerilim karakteristikleri karanlık eğriler ile karşılaştırılmalı verilmiştir.



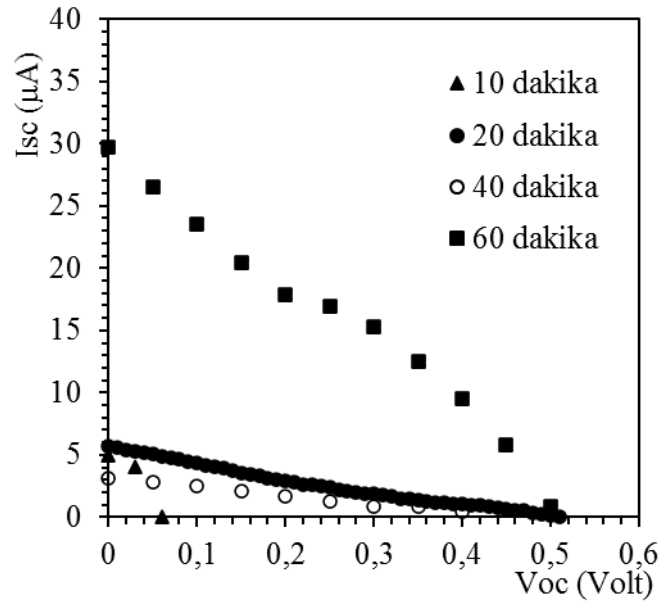
Şekil 4.35: Farklı anodizasyon süreleri ile (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile oluşturulan Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında karanlık ve dH₂O yakıt içinde karşılaştırmalı akım gerilim karakteristikleri, (a)10 dk, (b)20 dk (c)40 dk ve (d)60 dk.

Şekil 4.36 ve 4.37 de (HF:MetOH:dH₂O)-(1:3:1) oranı ve farklı sürelerde oluşturulan GS'ler ile üretilen Au/GS/Si/In eklemlerin sırasıyla dH₂O ve dH₂O:MetOH (1:6) yakıtı ile ölçülen akım gerilim karakteristiklerinden elde edilen açık devre gerilimi kısa devre akımı grafikleri ile yine sırasıyla ve Tablo 4.17 ve 4.18'de de pil parametreleri verilmiştir. dH₂O yakıtı ile en yüksek verim 60 dk anodizasyon süreli GS ile üretilen pillerden alınmıştır ve pil parametreleri 500 mV açık devre gerilimi ve 29.7 μ A kısa devre akımı ile ölçülmüştür. Anodizasyon süresi değişimi ile açık devre geriliminde çok büyük değişimler gözlenmezken süre 40

dk üzerine çıktığında akım 6 katına ulaşmıştır. Bu zaman optimizasyonu deneyleri devam etmektedir.

10 dk sürede üretilen GS ile oluşturulan piller tüm yakıtlarda açık devre gerilimi üretmekte gözenek formu oluşmadığından başarısız olmuştur. Açık devre gerilimi oluşumu ve yüksek olması makro gözeneklilikle direkt ilgili olduğu belirlenmiştir.

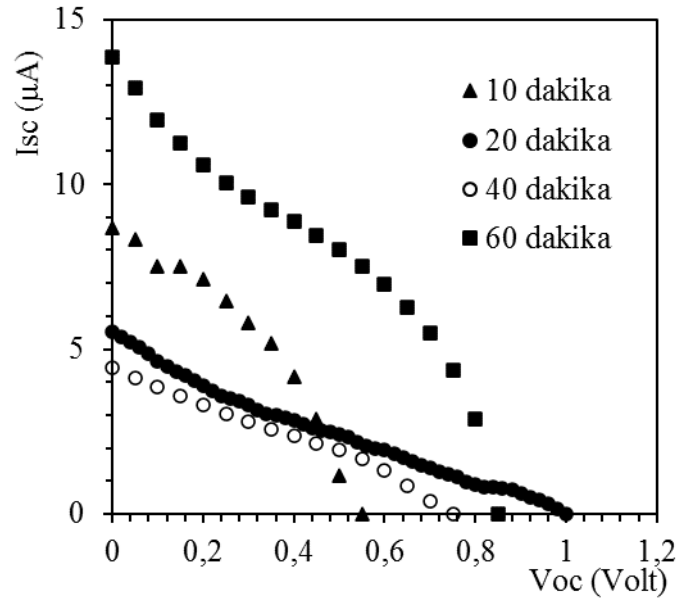
Yakıt $\text{dH}_2\text{O}:\text{MetOH}$ (1:6) kullanıldığında 10 dk'lık GS hariç diğerlerinde açık devre gerilimi 550-1000mV aralığında belirlenmiş bu durum dH_2O kullanıldığında parçalanma reaksiyonunda 1 mol O_2 oluşurken $\text{MeTOH}:\text{dH}_2\text{O}$ 1:6 derişimli yakıt kullanıldığında 1.5 mol O_2 oluşması sebebiyle O_2 molekül artışına bağlanmıştır. Yine en yüksek kısa devre akımı;



Şekil 4.36: Farklı anodizasyon süreleri ile ($\text{HF}:\text{MetOH}:\text{dH}_2\text{O}$ -1:3:1) ile üretilen GS ile oluşturulan Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında dH_2O yakıt içinde alınan açık devre gerilimi-kısa devre akım grafiği.

Tablo 4.16: Farklı anodizasyon süreleri ile (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile oluşturulan Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında dH₂O yakıt içinde alınan pil parametreleri.

YAKIT	dH ₂ O	
Anodizasyon Süresi (dk)	$V_{OC}(V)$	$I_{sc}(\mu A)$
10	0.060	4.94
20	0.520	5.66
40	0.420	3.11
60	0.500	29.7



Şekil 4.37: Farklı anodizasyon süreleri ile (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile oluşturulan Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında dH₂O:MetOH-(1:6) yakıt içinde alınan açık devre gerilimi-kısa devre akım grafiği.

Tablo 4.17: Farklı anodizasyon süreleri ile (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) ile üretilen GS ile oluşturulan Au/GS/Si eklemlerin oda şartlarında dH₂O:MetOH-(1:6) yakıt içinde alınan pil parametreleri.

YAKIT	dH ₂ O:MetOH-(1:6)	
Anodizasyon Süresi (dk)	$V_{oc}(V)$	$I_{sc}(\mu A)$
10	0.550	8.69
20	1.000	5.54
40	0.750	4.43
60	0.850	13.9

4.6 Sonuçlar ve Öneriler

- Çalışma da özellikle anodizasyon çözeltisinde kullanılan alkol içeriğinin hem çeşidi hem de asit ve su ile oransal değişimi etkilerinin detaylı incelenmesiyle GS yüzey morfolojisine etkisi sistematik olarak üretim koşullarının morfolojisine etkisini literatüre kazandırmıştır.
- GS üretiminde kullanılan alkol çeşidi, çözeltideki görel konsantrasyonuna bağlı olarak gözenekliliğin makro formdan nano boyutlu forma ulaşabileceği sonucu elde edilmiştir.
- Nano boyutlu düzlemsel gözenekliliğe sahip GS ile yakıt pili verimleri zayıflamıştır ancak bu yapıların güneş pili ve gaz sensörü uygulamalarında önem arz ettiği bilindiğinden çalışmalar bu yöne yönlendirilmiştir.
- Farklı alkoller kullanılarak üretilen GS da literatürle uyumlu olarak yasak band genişliğinin arttığı ve direkt band geçişli olduğu, en yüksek band aralığının 20 dk, 30mA/cm², 1:3:1 anodizasyon çözelti farklı içeriği ile hazırlanan GS yapılarda makro gözenek morfolojisinin hakim olduğu MetOH ile üretilen GS a ait 1.52eV olduğu belirlenmiştir.

- GS yapının gözeneklerinde üretim aşamasında oluşan kimyasal bağların 20 dk,, 30mA/cm², 1:3:1 anodizasyon çözelti farklı alkol içeriği ile hazırlanan GS yapılarında H içeriği artan alkoller kullanıldığında daha fazla Si-H bağlarının oluştuğu ve oksitlenmesinde yükseldiği belirlenmiştir. Bu değişimin özellikle literatürde GS lüminesans özelliğine etkisi bilindiğinden çalışmanın devamında lüminesans özelliklere etkisinin araştırılması noktasında bir yol gösterici belirlenmiştir.
- Yapılan optimizasyon ile en yüksek verimli yakıt pili üretim koşullarının tez dahilinde yapılan deneylerde n tipi (111) yönelimli ($\rho = 1 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$) cSi kullanılarak (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) ile 60 dk anodizasyon süresi, 30mA/cm² akım yoğunluğu ile üretilen GS ile oluşturulan Au (150 nm)/GS/Si Schottky diyod tabanlı hidrojen yakıt pillerinde su ve dH₂O:MetOH yakıtları kullanıldığında alınmış ve açık devre gerilimi en yüksek 1V kısa dvere akımı ise 29.7 mA olarak ölçülmüştür. Anodizasyon zamanı optimizasyonu, farklı yakıtların kullanımı, ısıtma işlemi iyileştirmeleri, metal kalınlığının etkisi, farklı tip cSi kullanımı gibi etkilerin incelenmesi gelecek çalışmalar olarak belirlenmiştir.

- A. Chaves, J. G. (2020). Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor. *npj 2D Materials and Applications*, 1-21.
- A. Foucaran, F. P.-D. (1997). Porous silicon layers used for gas sensor applications. *Thin Solid Films*(297), 317-320.
- A. J. Simons, T. I. (1995). The electrical properties of porous silicon produced from n+ silicon substrates. *Thin Solid Films*(255), 12-15.
- A. L. Dicks, D. A. (2018). *Fuel Cell Systems Explained* (3. b.). Wiley.
- Alex Masolin, P.-O. B. (2013). Thermo-mechanical and fracture properties in single-crystal silicon. *Journal of Materials Science*, 979–988.
- Anderson, R. C. (1991). *Formation, properties, and applications of porous silicon*. Lawrence Berkeley Lab. Berkeley, California: U. S. Department of Energy.
- Aydın, S. (2003). GS Filmlerin Optik Özellikleri. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü.
- B. Zdravkov, J. Č. (2007). Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Open Chemistry*(5), 385-395.
- Balagurov, L. A. (2001). Electrical properties of metal/porous silicon/p-Si structures with thin porous silicon layer. *Journal of Applied Physics*(90), 4184.
- Barrier modification of Al/PS/c-Si Schottky contact based on porous silicon interfacial layer. (2018). *World Scientific News*(95), 89-99.
- Basu, S. (2007). *Fuel Science and Technology*. New York: Springer.
- Be. Mahmoudi, N. G. (2007). Photoluminescence response of gas sensor based on CHx/porous silicon—Effect of annealing treatment. *Materials Science and Engineering: B*(138), 293-297.
- C. Baratto, E. C. (2000). Gas detection with a porous silicon based sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*(65), 257–259.

- C. Baratto, G. S. (2000). Gold-catalysed porous silicon for NO_x sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*(68), 74-80.
- C. C. Matthai, N. V. (1992). Schottky barriers and interface structure at silicide-silicon interfaces. *Applied Surface Science*(56-58), 525-530.
- C. Tsai, K.-H. L. (1991). Thermal treatment studies of the photoluminescence intensity of porous silicon. *Applied Physics Letters*(59), 2814.
- Caferov, T. (2000). *Katıhal Elektroniği*. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi.
- Canham, L. T. (1990). Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*(57), 1046-1048.
- Czochralski, J. (1918). Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 219-221.
- D. Deresmes, V. M. (1995). Electrical behaviour of aluminium-porous silicon junctions. *Thin Solid Films*(255), 258-261.
- Dimitrov, D. B. (1995). Current-voltage characteristics of porous-silicon layers. *PHYSICAL REVIEW B*(51), 1562-1566.
- Dubinin, M. (1979). Micropore structures of charcoal adsorbents. 1. A general characterization of micro- and supermicropores in the fissure model. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 28, 1560–1564.
- Epifanov, G. (1979). *Solid State Physics*. Moskova: Mir Publishers.
- F. Buda, J. K. (1992). Optical properties of porous silicon: A first-principles study. *Physical Review Letters*(69), 1272.
- F. Rahimi, A. I. (2006). Effective factors on Pd growth on porous silicon by electroless-plating: Response to hydrogen. *Sensors and Actuators B: Chemical*(115), 164-169.

- G. A. N. Connell, A. L. (1973). Comments on the evidence for sharp and gradual optical absorption edges in amorphous germanium. *Physica Status Solidi b*(60), 291-298.
- G. Di Francia, A. C. (2005). A very sensitive porous silicon based humidity sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*(111-112), 135-139.
- G. Sotgiu, L. S. (1997). On the use of surfactants in the electrochemical preparation of porous silicon. *Thin Solid Films*(297), 18-21.
- Gábor Vattay, D. S. (2015). Quantum criticality at the origin of life. *Journal of Physics: Conference Series*(626).
- Glass J., J. E. (1996). Reaction of atomic hydrogen with hydrogenated porous silicon — detection of precursor to silane formation. *Surface Science*(348), 325-334.
- Halimaoui, A. (1995). Porous silicon: material processing, properties and applications. J.-C. V. al. içinde, *Porous Silicon Science and Technology* (s. 33). J.-C. Vial and J. Derrien.
- I. Schechter, M. B.-C. (1995). Gas Sensing Properties of Porous Silicon. *Analytical Chemistry*(67), 3727-3732.
- J. C. Vial, A. B. (1992). Mechanisms of visible-light emission from electro-oxidized porous silicon. *Physical Review B*(45), 14171.
- J. Das, S. M. (2001). Role of parasitics in humidity sensing by porous silicon. *Sensors and Actuators A: Physical*(94), 44-52.
- J. J. Mareš, J. K. (1995). Influence of humidity on transport in porous silicon. *Thin Solid Films*(255), 272-275.
- J. Kodikara, S. L. (1999). Changes in clay structure and behaviour due to wetting and drying. *8th Australia New Zealand Conference on Geomechanics*, (s. 79–186). Hobart.
- K. Kordás, J. R. (2001). Manufacturing of porous silicon; porosity and thickness dependence on electrolyte composition. *Applied Surface Science*(178), 190-193.

- K. Luongo, A. S. (2005). Development of a highly sensitive porous Si-based hydrogen sensor using Pd nano-structures. *Sensors and Actuators B: Chemical*(111-112), 125-129.
- Kim, S. J. (1999). Study on the development of mesa-type humidity sensors using porous silicon layer. *Journal of Sensor Science and Technology*(8), 32-37.
- L. A. Balagurov, D. G. (1997). Highly sensitive porous silicon based photodiode structures. *Journal of Applied Physics*(82), 4647.
- L. Pavesi, S. L. (2000). Optical characterization of reverse biased porous silicon light emitting diode. *Materials Science and Engineering: B*(69-70), 114-117.
- L. T. Canham, S. J. (1994). Rapid chemography of porous silicon undergoing hydrolysis. *Advanced Materials*(6), 865-868.
- Lay-Lay Chua, J. Z.-F. (2005). General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature*, 194–199.
- Lehmann, V. (1993). The Physics of Macropore Formation in Low Doped n-Type Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*(140), 2836-2843.
- M. I. J. BEALE, J. D. (1985). AN EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY OF THE FORMATION AND MICROSTRUCTURE OF POROUS SILICON. *Journal of Crystal Growth*, 73, 622-636.
- M. Thust, M. J.-F. (1996). Porous silicon as a substrate material for potentiometric biosensors. *Measurement Science and Technology*(7), 26.
- M. Yamana, N. K. (1990). Porous Silicon Oxide Layer Formation by the Electrochemical Treatment of a Porous Silicon Layer. *Journal of The Electrochemical Society*(137), 2925.
- M. Zhao, R. B. (2015). Synthesis of porous silicon through interfacial reactions and measurement of its electrochemical response using cyclic voltammetry. *RSC Advances*(5), 79157-79163.

- Mott, N. F. (1938). Note on the contact between a metal and an insulator or semiconductor. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*(34), 568-572.
- N. M. Johnson, F. A. (1987). Defects in single-crystal silicon induced by hydrogenation. *PHYSICAL REVIEW B*, 4166-4169.
- N. Noguchi, I. S. (1993). Luminescence Silicon Synthesized by Visible Light Irradiation. *Applied Physics Letters*, 62, 1429-1431.
- O. V. Brodovoy, V. A. (2002). Recombination properties of electronic states in porous silicon. *Solid-State Electronics*(46), 83-87.
- R. B. Bjorklund, S. Z. (1997). Adsorption of Surfactants in Porous Silicon Films. *Langmuir*(13), 1440-1445.
- R. C. Anderson, R. S. (1989). *Investigation of porous silicon for vapor sensing*. Lawrence Livermore National Lab. Livermore: Berkeley Sensor and Actuator Center.
- R. C. Anderson, R. S. (1990). Investigations of porous silicon for vapor sensing. *Sensors and Actuators A: Physical*(23), 835-839.
- R. C. Anderson, R. S. (1990). Investigations of Porous Silicon for Vapor Sensing. *Sensors and Actuators A: Physical*(23), 835-839.
- R. C. Anderson, R. S. (1993). Chemical Surface Modification of Porous Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*(140), 1393.
- R. J. Martín-Palma, J. P.-R.-D. (1999). Study of carrier transport in metal/porous silicon/Si structures. *Journal of Applied Physics*(86), 6911-6914.
- R. L. Smith, S. D. (1992). Porous silicon formation mechanisms. *Journal of Applied Physics*(71), R1.
- R. L. Smith, S. -F. (1988). A theoretical model of the formation morphologies of porous silicon. *Journal of Electronic Materials*(17), 533-541.
- R. Laiho, A. P. (1995). Correlation between photoluminescence and density of electronic states in laser-deposited porous silicon. *PHYSICAL REVIEW B*(51), 14774.

- R. Laiho, A. P. (1995). Electronic properties and Schottky barrier of the porous silicon—Au interface. *Thin Solid Films*(255), 276-278.
- R. T. Collins, P. M. (1997). Porous Silicon: From Luminescence to LEDs. *Physics Today*, 50(1), 24-31.
- Ran Jiang, Z. W. (2015). Strong photoluminescence of the porous silicon with HfO₂-filled microcavities. *Applied Physics Letters*(106), 252902.
- S. Aravamudhan, A. R. (2005). Porous silicon based orientation independent, self-priming micro direct ethanol fuel cell. *Sensors and Actuators A: Physical*(123-124), 497-504.
- S. Hikita, K. Y. (2002). Influence of cell pressure and amount of electrode catalyst in MEA on methanol crossover of direct methanol fuel cell. *JSAE review*(23), 133-135.
- S. M. Hu, D. R. (1967). Observation of Etching of n-Type Silicon in Aqueous HF Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*(114), 414.
- Sairam S. Mallajosyula, S. K. (2010). Toward DNA Conductivity: A Theoretical Perspective. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(12), 1881-1894.
- Schottky, W. (1938). Halbleitertheorie der sperrschicht. *Naturwissenschaften*(26), 843.
- Shah, R. K. (2007). Introduction to Fuel Cells. S. Basu içinde, *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology* (s. 1-9). New Delhi: Springer.
- Sze, S. M. (2007). *Physics of Semiconductor Devices*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- T. Caferov, E. Ç. (2004). GS Filmlerin Optik Özellikleri. *T. C. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*(8), 197-198.
- T. D. Dzhafarov, B. C. (2001). Hydrogen-stimulated changes of properties of silver–porous silicon interfaces. *Surface Science*(482-285), 1141-1144.
- T. D. Dzhafarov, S. A. (2011). Nano-porous silicon-based mini hydrogen fuel cells. M. Manzanera içinde, *Alternative Fuel*. Rijeka, Croatia: InTech.

- T. Dzhafarov, S. A. (2008). Porous Silicon-Based Gas Sensors and Miniature Hydrogen Cells. *The Japan Society of Applied Physics*(47), 8204.
- T. Maruyama, S. O. (1994). Photoluminescence of porous silicon exposed to ambient air. *Applied Physics Letters*(65), 1346.
- T. Taliercio, M. D. (1995). Realization of porous silicon membranes for gas sensor applications. *Thin Solid Films*(255), 310-312.
- T. Urata, K. F. (2012). Pore formation in p-type silicon in solutions containing different types of alcohol. *Nanoscale Research Letters*(7).
- Theunissen, M. J. (1972). Etch Channel Formation during Anodic Dissolution of N-Type Silicon in Aqueous Hydrofluoric Acid. *Journal of The Electrochemical Society*(119), 351-360.
- Turner, D. R. (1958). Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions. *JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY*, 402-408.
- Uhler, A. (1956). Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon. *THE BELL SYSTEM TECHNICAL JOURNAL*, 333-347.
- Unagami, T. (1980). Formation Mechanism of Porous Silicon Layer by Anodization in HF Solution. *Journal of The Electrochemical Society*(127), 476-483.
- V. Lehmann, B. J.-K. (1993). Correlation between Optical Properties and Crystallite Size in Porous Silicon. *Japanese Journal of Applied Physics*(32), 2095.
- V. Lehmann, U. G. (1991). Porous Silicon Formation A Quantum Wire Effects. *Applied Physics Letters*(58), 856-858.
- V. Polishchuk, E. S. (1998). A study of hydrogen detection with palladium modified porous silicon. *Analytica Chimica Acta*(375), 205-210.
- V. Labunov, I. V. (1979). Investigation of porous silicon formation during anodic treatment in aqueous HF. *Thin Solid Films*(64), 479-483.
- Wikipedia*. (2022). Wikipedia/yarıiletken: https://tr.wikipedia.org/wiki/Yarı_iletken adresinden alındı

- X. G. Zhang, S. D. (1989). Porous Silicon Formation and Electropolishing of Silicon by Anodic Polarization in HF Solution. *Journal of The Electrochemical Society*(136), 1561.
- X. Zhong, Y. Q.-C. (2011). Unveiling the Formation Pathway of Single Crystalline Porous Silicon Nanowires. *ACS Applied Materials & Interfaces*(3), 261-270.
- Y. Kato, T. I. (1988). Initial Oxidation Process of Anodized Porous Silicon with Hydrogen Atoms Chemisorbed on the Inner Surface. *Japanese Journal of Applied Physics*(27), L1406.
- Y. Zhang, M. Y. (2016). Morphologies of porous silicon etched by the electrochemical etching method with alcohols additives. *Optik*(127), 3009-3012.
- Yarkin, D. G. (2003). Impedance of humidity sensitive metal/porous silicon/n-Si structures. *Sensors and Actuators A: Physical*(107), 1-6.
- Yi Cui, L. J. (2001). Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 2214-2216.
- Yüksel, S. A. (2010). GS Esaslı Sensörlerin Hazırlanması ve İncelenmesi. *Doktora Tezi*. İstanbul: YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Zhi-Hong Wang, T. U. (2005). Assignment of surface IR absorption spectra observed in the oxidation reactions: $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ and $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(1\ 0\ 0)$. *Surface Science*(575), 330-342.

Konferans Bildirileri

1. Sadettin Berkay ŞARLI, S. A. (2021). Porous Silicon Based Direct Methanol Fuel Cell. *37. Türk Fizik Derneği Kongresi*. Bodrum/Muğla.

