

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRO İŞLENMİŞ KRİSTAL SİLİSYUM
YÜZEYİNDE GÖZENEKLİ SİLİSYUM
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Kutay APAYDIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Programı

Danışman

Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL

Aralık, 2024

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ BAŞLIĞI

Kutay APAYDIN tarafından hazırlanan tez çalışması 10.12.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı **YÜKSEK LİSANS** 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 ORUÇ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Gökhan ALGÜN, Üye
İstanbul Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL sorumluluğunda tarafımda hazırlanan “Mikro İşlenmiş Tek Kristal Silisyum Yüzeyinde Gözenekli Silisyum Üretilmesi ve Karakterizasyonu” 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.

Kutay APAYDIN

İmza



Bu çalışma, “...Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün 1234A...” numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK sayesinde yapılabildiği...

Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK ve silah arkadaşlarına,

TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisans tez çalışmamın başından sonuna kadar beni hep destekleyen; motivasyonumu korumamı sağlayan, engin bilgi birikimi ve farklı bakış açılarıyla yolumu aydınlatan danışman hocam Doç. Dr. Süreyya Aydın Yüksel'e çok teşekkür ederim. Danışmanlıktan öte bir teşvikle akademik hayatıma yön verdiği için minnettarım.

Luviontec İleri Teknoloji Makine Sanayi Ltd.Sti'ne ve ekip arkadaşım Orhan Şentürk'e silisyum yüzey mikro işleme konusunda destekleri için, jüri üyesi saygıdeğer hocalarıma teşekkür ederim.

Fikirleriyle ve tartışmalarımızla bana her zaman ilham kaynağı olmuş olan sevgili dostum Saadettin Berkay Şarlı'ya çok teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca bana sağladıkları destek ve gösterdikleri sabır için sevgili annem Nuray Apaydın'a, babam Muhsin Apaydın'a ve kız kardeşim Melis'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak tüm bu süreçte bana desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili hayat arkadaşım Hümeysra Cici'ye, varlığı, sabrı, sevgisi ve anlayışı için çok teşekkür ederim.

Kutay APAYDIN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xii
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xviii
1 GİRİŞ	1
1.1 Genel Bakış.....	1
1.1.1 Tezin Amacı.....	2
1.1.2 Hipotez.....	2
2 GENEL BİLGİLER	3
2.1 Tek Kristal Silisyum ile Yarıiletken Tanımı.....	3
2.2 Gözenekli Silisyum Üretimi ve Uygulama Alanları.....	6
2.2.1 Gözenekli Silisyum ve Üretimi.....	6
2.3 Gözenekli Silisyum Uygulama Alanları.....	11
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	16
3.1 Tek Kristal Silisyumun Mikro işlenmesi.....	16
3.2 Mikro İşlenmemiş ve İşlenmiş Tek Kristal Silisyum yüzeyinde Gözenekli Silisyumun Üretilmesi.....	16
3.3 Tek Kristal Silisyum ve Mikro İşlenmiş Tek kristal Silisyum ile Üretilen Gözenekli Silisyum Malzemelerin X-Işını Kırınımı (XRD) Karakterizasyonu.....	18
3.4 Gözenekli Silisyum Yüzeylerin SEM (Scanning Electron Microscopy) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Floresans (EDXRF) ile Analizi.....	19
3.5 Gözenekli Silisyum Yüzeylerin Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrumları (FTIR) ile Karakterizasyonu.....	19
3.6 Metal Yarıiletken Eklemler.....	20
3.6.1 Schottky Engeli.....	20
3.6.2 Termiyonik Emisyon Teoremi.....	23

3.6.3 Gözenekli Silisyum/Tek Kristal Silisyum Yapıda Elektriksel Karakterizasyon için Schottky ve Omik Kontakların Alınması.....	26
4 SONUÇ	28
4.1 Üretilen Malzeme Yüzeylerinin ile Taramalı Elektron Mikroskobu ile Yüzey Morfolojisi (SEM) Karakterizasyonu ve Yüzey Kimyasal Elemental Analizi (EDXRF)	28
4.1.1 nSi Tek Kristal Silisyum ve mm-nSi Mikro-işlenmiş Tek Kristal Silisyum Yüzeylerinin Morfolojik ve Kimyasal Karakterizasyonu.....	28
4.1.2 nSi ve mm-nSi Yüzeyinde Üretilen Gözenekli Silisyumun Yüzeyinin Morfolojik ve Kimyasal Karakterizasyonu.....	32
4.2 Üretilen Gözenekli Silisyum Tabakaların Yapısal X-Işını Kırınımı (XRD) Karakterizasyonu	43
4.3 Üretilen Gözenekli Silisyum Tabakaların Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrumu (FTIR).....	45
4.3.1 nSi Yüzeyinde Üretilen Gözenekli Silisyumun Yüzeyinin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrumu (FTIR) Analizi.....	46
4.3.2 Mikro işlenmiş nSi Yüzeyinde Üretilen Gözenekli Silisyumun Yüzeyinin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrumu (FTIR) Analizi.....	48
4.4 GS/nSi ve GS/mm-nSi altlıklar ile Üretilen Ag pasta/GS/nSi; mm-nSi ve Ag/GS/nSi; mm-nSi Eklemlerin Akım Gerilim Karakteristikleri.....	50
4.4.1 Ag pasta/Pt(20nm)/GS/nSi Eklemlerin Akım Gerilim Karakteristikleri.....	51
4.4.2 Ag pasta/Pt(20nm)/GS/mm-nSi Eklemlerin Akım Gerilim Karakteristikleri.....	54
4.4.3 Ag pasta/GS/nSi ve Ag pasta/GS/mm-nSi Eklemlerin Akım Gerilim Karakteristikleri.....	57
4.4.4 Ag /GS/nSi ve Ag /GS/mm-nSi Eklemlerin Akım Gerilim Karakteristikleri.....	60
4.5 Sonuçlar ve Öneriler	64
KAYNAKÇA	67
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	72

SİMGE LİSTESİ

θ	Açı
V_{OC}	Açık devre gerilimi
I	Akım
J	Akım Yoğunluğu
E_a	Akseptör Enerji Seviyesi
Å	Angstrom
NO_2	Azot dioksit molekülü
N_2	Azot gazı (molekül)
NO	Azot monoksit molekülü
k_B	Boltzmann Sabiti
B	Bor
ϵ_0	Boşluğun Dielektrik Sabiti
h	Boşluk (delik,hole); yükseklik
C	Coulomb
k	Dalga Vektörü
dH_2O	Deiyonize Su molekülü
m_h^*	Delğin Etkin Kütlesi
p	Deliklerin Konsantrasyonu
ϵ	Dielektrik sabiti
E_d	Donor Enerji Seviyesi
N_D	Donör Katkılanma miktarı
d_{hkl}	Düzlemler arası uzaklık
χ	e^- Afinitesi
E	Elektron
m_e^*	Elektronun Etkin Kütlesi
ϕ_b	Engel yüksekliği
E_F	Fermi Enerjisi, Fermi Enerji Seviyesi
F	Flor

ν	Frekans
Ga	Galyum
V	Gerilim
Ge	Germanyum
P	Gözeneklilik
Ag	Gümüş
HF	Hidroflorik Asit
H	Hidrojen
OH	Hidroksil
OH^{-1}	Hidroksil iyonu
E_c	İletim Bandı Dibi Enerji Seviyesi
σ	İletkenlik
m_i^*	İletkenlik Bandında Elektronların Etkin Kütlesi
In	İndiyum
C	Karbon
CO	Karbon monoksit molekülü
CO ₂	Karbon dioksit molekülü
n	Kırılma İndisi, Elektronların Konsantrasyonu
J_{SC}	Kısa devre akımı
μ	Mobilite
Ω	Ohm
O	Oksijen
O ₂	Oksijen gazı (molekül)
T	Optik Geçirgenlik, Mutlak Sıcaklık (K)
a	Örgü parametresi
ρ	Özdirenç
Pt	Platin
H ⁺	Proton, hidrojen iyonu
A^*	Richardson Sabiti
Si	Silisyum
SiO ₂	Silisyum dioksit molekülü
Si-H	Silisyum-Hidrojen Bağı, Sililidin (Silylidyne, Hydridosilicon)
Si-O	Silisyum-Oksijen bağı, Silisyumoksit
H ₂ O	Su molekülü
D	Taneciklerin ortalama çapı,

E_v	Valans Bandı Tavanı Enerji Seviyesi
m_v^*	Valans Bandında Elektronların Etkin Kütlesi
R	Yansımaya Katsayısı, Direnç
ϵ_s	YI'nin Dielektrik Sabiti
E_g	Yarıiletkenin Yasak Band Genişliği
q	Yük
t	Zaman (s)



KISALTMA LİSTESİ

CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor; Bütünleyici Metal Oksit Yarı İletken
EDXRF	Enerji saçılımlı X-Işını Floresansı (Energy Dispersive Scattering)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrum
GS	Gözenekli Silisyum
IB	İletim Bandı
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
MetOH	Metanol
MEMs	Micro-Electromechanics
mm-nSi	Mikro-işlenmiş n Tipi Silisyum
nSi	n-tipi Silisyum
pSi	p-tipi Silisyum
PEM	Proton Değişim Membranı (Proton Exchange Membrane)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SOI	Silicon-on-Insulator
Si	Silisyum
cSi	Tek Kristal Silisyum
VB	Valans bandı
XRD	X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)
FWHM	Yarı yüksekliğin açısal genişliği
SMM	Yüzey mikroişleme (Surface Micromachined)

ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 2.1** İdeal bir yarı iletkenin düz band diyagramı.(E_v : VB'nın tavanı, E_c : IB'nın tabanı)6
- Şekil 2.2** Si için şematik kovalent bağ gösterimi, elektron dizilimi-sp3 hibritleşmesi ve Elmas kristal birim hücre gösterimi.....6
- Şekil 2.3** N tipi fosfor katkılı ve p tipi bor katkılı cSi kovalent bağ gösterimi.....7
- Şekil 2.4** GS üretimi için iki elektrotlu elektrokimyasal hücrenin şematik bağ gösterimi(Sailor, 2012).....8
- Şekil 2.5** HF elektrolitinde Si' nin elektrokimyasal aşındırılması için genel akım yoğunluğu ve uygulanan potansiyel eğrisi (Zhang, 2004).....9
- Şekil 2.6** GS filmlerde gözenek dokusu üzerinde katkı maddesinin etkisini gösteren kesitsel elektron mikroskobu görüntüleri a) n tipi silisyumdan üretilen, b) p tipi Si' den üretilen GS katman (M. Sailor, 2012).....10
- Şekil 2.7** HF asit içinde cSi' nin elektrokimyasal çözünme süreci (Lehmann, 1991).....11
- Şekil 2.8** H₂O ile GS reaksiyonunda H₂ salınım reaksiyonları gösterimi (Oh, 2012).....15
- Şekil 2.9** Gaz sensör temel aygıtların şematik gösterimi a) Direnç b) Diyot c) Transistör ve d) Kapasitans tabanlı (Korotcenkov, 2015 ve 2019).....16
- Şekil 3.1** GS üretimi için kullanılan anodizasyon hücresi (Yüksel, 2010).....17
- Şekil 3.2** Üretilen GS/nSi ve mm GS/nSi yapıların şematik görüntüleri.....18
- Şekil 3.3** Metal/Yarıiletken Doğrultucu Eklemin Düz Band Çizimleri a) N tipi yarıiletken b) P tipi yarıiletken (Cheming Hu, 2010).....22
- Şekil 3.4** Metal/yarıiletken eklemler (a) İdeal (b) Gerçek dipol tabakası ile (Cheming Hu, 2010).....23
- Şekil 3.5** Doğru besleme altında Metal/n tipi yarıiletken Schottky eklemin enerji bant diyagramı. (Cheming Hu, 2010).....25
- Şekil 3.6** Schottky diyot enerji band diyagramları a) $V_{dış}=0$, b) Doğru besleme, c) ters Besleme ve d) Diyot akım gerilim Karakteristiği (Cheming Hu, 2010).....26
- Şekil 3.7** Ag veya Ag Pasta/GS/nSi/In yapılarının kontakların gösterimi.....28
- Şekil 4.1** nSi tek kristal Silisyumun farklı büyütme ölçeklerinde yüzey SEM görüntüleri.30
- Şekil 4.2** nSi tek kristal Silisyumun EDXRF spektrumu.....30
- Şekil 4.3** mm-nSi mikro-işlenmiş tek kristal Silisyumun EDXRF spektrumu.....31
- Şekil 4.4** mm-nSi mikro-işlenmiş tek kristal Silisyumun farklı büyütme ölçeklerinde yüzey SEM görüntüleri.GS üretimi için kullanılan anodizasyon hücresi (Yüksel, 2010).....32

Şekil 4.5 nSi tek kristal Silisyum yüzeyinde farklı elektrolit, t=20 dk süreyle üretilmiş GS katmanların yüzey SEM görüntüleri.....	34
Şekil 4.6 nSi tek kristal Silisyum yüzeyinde farklı elektrolit, t=20 dk süreyle üretilmiş GS katmanların yüzey EDXRF spektrumları.....	35
Şekil 4.7 mm-nSi mikro-işlenmiş tek kristal Silisyum yüzeyinde farklı elektrolit, t=20 dk süreyle üretilmiş GS katmanların yüzey SEM görüntüleri.....	37
Şekil 4.8 Mikro işlenmiş tek kristal silisyum ile (1:0:4) (HF:MetOH:dH ₂ O) elektrolit içinde, t=20 dk süreli üretilmiş GS yüzeyin farklı büyütmelede SEM görüntüleri.....	38
Şekil 4.9 Mikro işlenmiş tek kristal silisyum ile (1:1:3) (HF:MetOH:dH ₂ O) elektrolit içinde, t=20 dk süreli üretilmiş GS yüzeyin farklı büyütmelede SEM görüntüleri.....	39
Şekil 4.10 Mikro işlenmiş tek kristal silisyum ile (1:3:1) (HF:MetOH:dH ₂ O) elektrolit içinde, t=20 dk süreli üretilmiş GS yüzeyin farklı büyütmelede SEM görüntüleri.....	40
Şekil 4.11 Mikro işlenmiş tek kristal silisyum ile (1:4:0) (HF:MetOH:dH ₂ O) elektrolit içinde, t=20 dk süreli üretilmiş GS yüzeyin farklı büyütmelede SEM görüntüleri.....	41
Şekil 4.12 Mikro işlenmiş tek kristal silisyum ile farklı elektrolit içinde, t=20 dk süreli üretilmiş GS yüzeyin EDXRF sonucu.....	42
Şekil 4.13 nSi tek kristal Silisyum yüzeyinde a) Şarlı, 2022 literatür b) bu çalışma GS katmanların yüzey SEM görüntüleri.....	43
Şekil 4.14 Tek kristal Silisyumdan üretilmiş GS yapıların XRD desenleri.....	44
Şekil 4.15 Mikro işlenmiş tek kristal Silisyumdan üretilmiş GS yapıların XRD desenleri.....	45
Şekil 4.16 Tek kristal Silisyum ve yüzeyinde farklı şartlarda üretilmiş GS yapıların FTIR spektrumları (650-4000 cm ⁻¹)	47
Şekil 4.17 Tek kristal Silisyum ve yüzeyinde farklı şartlarda üretilmiş GS yapıların FTIR spektrumları (600-1200 cm ⁻¹).....	48
Şekil 4.18 Tek kristal Silisyum ve yüzeyinde farklı şartlarda üretilmiş GS yapıların FTIR spektrumları (2000-2500 cm ⁻¹).....	48
Şekil 4.19 Mikro-işlenmiş tek kristal Silisyum ve yüzeyinde farklı şartlarda üretilmiş GS yapıların FTIR spektrumları (650-4000 cm ⁻¹).....	49
Şekil 4.20 Mikro-işlenmiş tek kristal Silisyum ve yüzeyinde farklı şartlarda üretilmiş GS yapıların FTIR spektrumları (700-1500 cm ⁻¹).....	50
Şekil 4.21 Mikro-işlenmiş tek kristal Silisyum ve yüzeyinde farklı şartlarda üretilmiş GS yapıların FTIR spektrumları (2000-2600 cm ⁻¹).....	50
Şekil 4.22 Ag Pasta/Pt/GS/nSi/In eklemlerin yandan şematik görünümü.....	52
Şekil 4.23 Ag Pasta/Pt/GS/nSi/In eklemlerin oda şartlarında akım gerilim karakteristikleri.....	53
Şekil 4.24 Ag Pasta/Pt/GS/mm-nSi/In eklemlerin yandan şematik görünümü.....	55

Şekil 4.25 Ag Pasta/Pt/GS/mm-nSi/In eklemlerin oda şartlarında akım gerilim karakteristikleri.....	56
Şekil 4.26 Ag Pasta/GS/nSi/In ve Ag Pasta/GS/mm-nSi/In eklemlerin yandan şematik görünümü.....	58
Şekil 4.27 Ag Pasta/GS/nSi/In eklemlerin oda şartlarında akım gerilim karakteristikleri.....	58
Şekil 4.28 Ag Pasta/GS/mm-nSi/In eklemlerin oda şartlarında akım gerilim karakteristikleri.....	60
Şekil 4.29 Ag/GS/nSi/In ve Ag/GS/mm-nSi/In eklemlerin yandan şematik görünümü.....	61
Şekil 4.30 Ag/GS/nSi/In eklemlerin oda şartlarında akım gerilim karakteristikleri.....	62
Şekil 4.31 Ag/GS/mm-nSi/In eklemlerin oda şartlarında akım gerilim karakteristikleri.....	63

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Örnek üretim şartları ve isim kodları.	19
Tablo 3.2 N ve p tipi Si' da elektronlar ve delikler için ölçülen Schottky bariyer parametreleri (Cheming Hu, 2010).....	21
Tablo 4.1 Tek kristal Silisyumdan üretilmiş GS yapıların XRD hesaplanan yapısal parametreleri.....	44
Tablo 4.2 Mikro işlenmiş tek kristal Silisyumdan üretilmiş GS yapıların XRD hesaplanan yapısal parametreleri.	46
Tablo 4.3 Silisyum FTIR spektrum aralığında kimyasal bağları.....	46
Tablo 4.4 Ag Pasta/Pt/GS/nSi/In eklemlerin Termoiyonik Emisyon Teorem kullanılarak hesaplanan diyod parametreleri.....	54
Tablo 4.5 Ag Pasta/Pt/GS/mm-nSi/In eklemlerin Termoiyonik Emisyon Teorem kullanılarak hesaplanan diyod parametreleri.....	57
Tablo 4.6 Ag Pasta/GS/nSi/In eklemlerin Termoiyonik Emisyon Teorem kullanılarak hesaplanan diyod parametreleri.....	59
Tablo 4.7 Ag Pasta/GS/mm-nSi/In eklemlerin Termoiyonik Emisyon Teorem kullanılarak hesaplanan diyod parametreleri.....	60
Tablo 4.8 Ag/GS/nSi/In eklemlerin Termoiyonik Emisyon Teorem kullanılarak hesaplanan diyod parametreleri.....	62
Tablo 4.9 Ag/GS/mm-nSi/In eklemlerin Termoiyonik Emisyon Teorem kullanılarak hesaplanan diyod parametreleri.....	63
Tablo 4.10 GS/nSi ve GS/mm-nSi yüzeylerinin EDXRF elemental kompozisyonu	66

Mikro İşlenmiş Tek Kristal Silisyum Yüzeyinde Gözenekli Silisyum Üretilmesi ve Karakterizasyonu

Kutay APAYDIN

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL

Gözenekli Silisyum (GS); tek kristal Silisyum (cSi) üzerinde elektrokimyasal anodizasyon yöntemiyle üretilen, Si-O ve Si-H bağlarıyla çevrili gözenek ve boşluklarla sıralı silisyum iskeletten ibaret bir malzemedir. Özellikle Si-O, Si-H yüzey bağları sebebiyle dedektör ve yakıt pili uygulamalarında Silisyum tabanlı olması nedeniyle de MEMs uyumlu aygıt üretimine izin vermektedir. Gözenekliliği değişiminin bu aygıtların verimini değiştiriyor olması, bu tezin başlangıç fikri olmuştur ve önceden cSi yüzeyinde oluşturulan mikro kanalların bu yapının özelliklerini nasıl değiştirdiği incelenmiştir. Açılan hacimsel kanalların gözenekliliğe getirdiği sabit artış ile birlikte son ürünün aygıt performansına etkileri tartışılmıştır.

Farklı (HF:Metanol:H₂O-1:x:y) içerikli elektrolit içinde sabit akım yoğunlu altında 20 dakika süreyle ve sabit elektrolit (HF:Metanol:H₂O-1:3:1), farklı anodizasyon sürelerinde (20-240 dk) cSi ve mikro işlenmiş tek kristal silisyum (mm-cSi) yüzeylerinde üretilen GS yapının fiziksel karakterizasyonu yapılmış ve farklı

metaller (Ag pasta ve Ag) kullanılarak sırasıyla oda ve vakum ortamında oluşturulan Metal/GS/nSi ve Metal/GS/mm-nSi yapıların elektriksel özellikleri akım gerilim karakteristikleri ile belirlenmiştir.

Çalışmamızda, mm-nSi yüzey oluşumunda lazer sebepli değişim olduğundan nSi yapıya göre GS' nin farklı morfolojide geliştiği, bununla birlikte parlak cSi yüzeye kıyasla üretilen GS yapının morfolojisinin farklılaştığı, belirlenmiştir. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrumlarında da bu çözelti ile hazırlanan hem mikro işlenmiş hem nSi yapılarda yüzey Si-O ve Si-H bağları (1:3:1) elektrolitiyle hazırlanan GS yapılarda daha yoğun olduğu belirlenmiştir.

Oda ortamında alınan Ag pasta metal kontak ile hazırlanan (Ag Pasta/GS/nSi/In, Ag Pasta/GS/mm-nSi/In) ve vakum altında kaplanan Ag metali ile hazırlanan (Ag/GS/nSi/In, Ag/GS/mm-nSi/In) aygıtların Schottky diyot karakteristiği gösterdiği, mikro işlemeyle diyot yapı varlığını parametreleri değiştirerek koruduğu belirlenmiştir.

Lazer ile açılan kanallar ile kontrollü arttırılan yüzey alanı etkilerinin hidrojen depolama ve Schottky diyot tabanlı gaz sensör uygulamalarında kullanımı önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikro işleme, gözenekli Silisyum, Schottky diyot

ABSTRACT

Formation and Characterization of Porous Silicon on a Micro-Machined Monocrystalline Silicon Surface

Kutay APAYDIN

Department of Physics
Master of Science Thesis

Supervisor: Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL

Porous Silicon (PS); is a material consisting of a silicon skeleton with pores and voids surrounded by Si-O and Si-H bonds, produced by electrochemical anodization on single crystal silicon (cSi). It allows the production of MEMS compatible devices, especially in detector and fuel cell applications due to Si-O, Si-H surface bonds. The fact that the change in porosity changes the efficiency of these devices was the starting idea of this thesis and how the micro channels previously created on the cSi surface change the properties of this structure was examined. The effects of the opened volumetric channels on the device performance of the final product were discussed together with the constant increase in porosity. The physical characterization of the PS structure produced on cSi and micro-processed single crystal silicon (mm-cSi) surfaces under constant current density for 20 minutes in electrolyte with different (HF: Methanol: H₂O-1:x:y) content and at different anodization times (20-240 min) with constant electrolyte (HF: Methanol: H₂O-1:3:1) was performed and the electrical properties of the Metal/PS/nSi and Metal/PS/mm-nSi structures formed in room and vacuum environments, respectively, using different metals (Ag paste and Ag) were determined by current voltage characteristics.

In our study, it was determined that PS developed in a different morphology compared to the nSi structure due to the laser-induced change in the mm-nSi surface formation, and the morphology of the produced PS structure differed compared to the polished cSi surface. In Fourier transform infrared spectra, it was determined that surface Si-O and Si-H bonds were more intense in PS structures prepared with (1:3:1) electrolyte in both micro-machined and nSi structures prepared with this solution.

It was understood that devices prepared with Ag paste metal contact (Ag Paste/PS/nSi/In, Ag Paste/PS/mm-nSi/In) taken in room environment and prepared with Ag metal coated under vacuum (Ag/PS/nSi/In, Ag/PS/mm-nSi/In) exhibited Schottky diode characteristics and determined the diode structure existence by changing the parameters with micro-machined.

It was suggested to use the controlled increased surface area effects with laser-opened channels in hydrogen storage and Schottky diode-based gas sensor applications.

Keywords: Micro-machined, porous Silicon, Schottky diode

1.1 Genel Bakış

Silisyum (Si), Mikroelektronik Mekanik Sistemler (MEMS) için oldukça önem arz etmektedir. Elektronik avantajlarına karşın dolaylı bant aralığı ve 1.12 eV luk yasak band genişliğinin kızıl ötesi sınırlaması (Korotcenkov, 2020) nedeniyle optik uygulamalar için uygun değildir. GS direk band aralıklı (Yüksel, 2010) olması nedeniyle ilk keşfinde (Canham 1990) zayıf ama günümüzde geliştirilmiş yüzey etkileriyle birlikte oldukça verimli görünür ışık saçmaktadır (Gelloz, 2005). GS, boşlukların Si iskelet ile çevrelendiği ve yaklaşık $10^3 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ ile karakterize edilen ve boşluk boyutları nanometre-mikrometre aralığında kontrol edilebilen bir malzemedir. Anodizasyon elektrolit asit konsantrasyonunun düşük ve akım yoğunluğunun yüksek alınması halinde, gözeneklerin genişlediği ve n-tipi cSi kullanıldığında GS yapının gözenkliliğinin paralel duvarlı büyüdüğü, (John, 1995) gösterilmiştir (Collins, 1997).

Yüksek direçli akseptör katkılı Si kullanılarak üretilen ile düşük dirençli akseptör katkılı ve donör katkılı Si kullanılarak üretilen GS yapıların sırasıyla süngerimsi ve sütunlu aşındığı (Beale, 1985) morfolojilerinin farklılaştığı ve tüm anodizasyon şartlarının etkili olduğu belirlenmiştir.

cSi yüzeyinde oluşturulan GS proton değişim membrane olarak davranması ve proton iletkenliğinin özellikle asit yüklemesi ile kontrol edilebilmesi, güçlü yüzey kimyasal reaktivitesi nedeniyle yüzey kimyasal, elektriksel ve bir çok fiziksel özelliğın kolayca değiştirilebilir olması, yüksek iyonik iletkenliği, gözenek boyutların üretim aşamasında kontrol edilebilirliği, morfolojiyi değiştirme fırsatı, geleneksel Si mikro imalat teknolojisi ile uyumluluğu, yüksek sıcaklıklarda kararlı olması, (Gold, 2004; Pichonat, 2004; Benecke, 2001; Pichonat, 2006; Kanamura, 2005; Wang, 2017.) nedenleriyle bir çok uygulamada özellikle de yakıt pili uygulamalarında tercih sebebi olmuştur.

Si' de olmayan üretim sonrasında GS yüzeyinde silan (Si-Hx) bağları oluşmaktadır. %30-70 gözeneklilik aralığındaki mezo-GS örnekleri, hidrojen konsantrasyonu çok düşüktür (2,5-5 mmol/g), nanokristalitin 20'den 12 nm'ye düşmesine rağmen, buna karşılık gelen özgül yüzey değerleri, %70'ten az gözenekliliğe sahip mezo-PS örneklerinde hala çok küçüktür (125-200 m²/g). Bu nedenle, bu gözeneklilik aralığında hidrojen konsantrasyonunun yalnızca sabit bir seviye civarında hafif bir değişimi belirlenmiştir (Lysenko, 2005; Rivolo, 2003). GS' ye özgü yüzeye kimyasal olarak bağlı hidrojen konsantrasyonunun, GS nano yapılarını oluşturan Si nanokristallerinin boyutu ve şekliyle güçlü bir şekilde ilişkili olduğu bulunmuştur. Hem mezo- hem de nano-GS örnekleri için hidrojen konsantrasyonunun maksimum değerleri, esas olarak nanokristalit yüzeyinin şekline bağlıdır. GS' den hidrojen salınımı için kimyasal ve termal yollar uygulanabilir. Son durumda, su ayrışması yoluyla ek bir hidrojen miktarı üretilebilir. Bu çalışma, özellikle yüzeyde bağ konsantrasyonu artırmanın bir yolu olarak Si' de açılacak kanallar ile yüzey alanını artırmanın sağlanması hedeflenmiş, bu etkinin yapının fiziksel özelliklerinde değişiklik oluşturmadan sadece yüzey alanını değiştirmesi için karakterizasyon yapılması amaçlanmıştır.

1.1.1 Tezin Amacı

GS üretmeden önce cSi arka yüzeyinde oluşturulacak kanallar ile GS yüzeyin hacime yayılmasını ve yüzey alanı artışını sağlamaktır. Ön fiziksel karakterizasyon ile bu kanallı yapının Metal/GS/mm-nSi yapı diyot karakteristiklerine kanalların olmadığı durumlarla karşılaştırmalı olarak etkileri tartışmak ve özellikle gaz sensör uygulamalarıyla hidrojen depolama sistemlerinde kullanılabilme potansiyeline dikkat çekmektir.

1.1.2 Hipotez

GS yapının özellikle yüzey alanı artışı, gözeneklilik ve yüzey bağlarının gaz ve organik buhar dedeksiyonunda etkili olduğu literatürden bilinmektedir. Bu fikirden yola çıkarak cSi yüzeyinde önceden oluşturulacak yüzeye homojen yayılmış kanallarla gözeneklenme ve yüzey alanı artışını destekleyerek ilk defa fiziksel karakterizasyonu Metal/GS/nSi yapıların parametreleriyle birlikte belirlediğimizde gaz ve organik buhar sensörü çalışmalarına ön hazırlık yapabilmeyi öngörmekteyiz.

2

GENEL BİLGİLER

2.1 Tek Kristal Silisyum ile Yarıiletken Tanımı

Kristal katılar elektriksel iletkenlikleri bakımından üç temel sınıfa ayrılırlar

- 1- İletkenler
- 2- Yarıiletkenler
- 3- Yalıtkanlar

Katılar kristallenirken 1-3.grup metal atomları metalik bağ yaparlar ve tek atom kesikli enerji seviyeleri aynı hacimde çoklu atom buluşmasında sürekli band şeklinde tezahür eder. İletkenler kristallendiğinde en son dolu seviyelerin oluşturduğu valans bandı (VB) ya yarı doludur ya da tam dolu ve ondan sonraki ilk izinli boş seviyelerin oluşturduğu iletim bandı (IB) ile üst üste gelmiştir (Yarı dolu VB ve üstüste çakışmamış IB durumu da mümkündür.) Mutlak sıfırda elektronlarla dolu en üstteki band valans bandıdır. İletkenlik bandı yasak bandı aşmaya enerjisi yeten elektronların oturabileceği ilk izinli enerji seviyelerinin oluşturduğu banttır. Yarıiletken ve yalıtkanlarda elektronlar valans bandındadır ve iki band arasında yasak band aralığı (E_g) vardır. Yalıtkanlarda E_g yarı iletkenlere göre daha büyüktür. Yarıiletkenlerde mutlak sıfırda valans bandı tam doludur. Elektrik iletimi için elektronların enerji kazanabilmeleri, yasak bant aralığını geçmeleri gerekir bu durum elektrik alan, ısı veya ışıkla sağlanabilir.

İletkenlerde sıcaklık arttığında fonon-serbest elektron saçılma mekanizması kaynaklı özdirenç artar. Yarıiletkenlerin özdirençleri sıcaklık artışıyla yük taşıyıcı konsantrasyonunun eksponansiyel artışı sebebiyle iletkenlerin tersine eksponansiyel olarak azalır. Çünkü birim hacimde serbest yük taşıyıcısı metallere için birim hacimdeki toplam valans elektron konsantrasyonu iken yarıiletkenlerde içeriye

aktarılan ısı enerjisini alıp, kovalent bağlarını kırıp, kalan enerjisi yasaklı bandı (Forbidden Energy Band gap: E_g) geçmeye yetenlerin iletim bandına çıkanları oluşturur. Buradan anlaşılacağı üzere mutlak 0 sıcaklığında yarıiletkenlerin elektriksel iletim yapamazlar, yalıtkan özelliktedirler.

Üç sınıf için (Yarıiletkenler için $T = 0$ K ve $T > 0$ K) düz band diagramı ideal çizimi Şekil 2.1 'de verilmiştir.

Tek atomlu temel yarıiletken elementleri periyodik tabloda 4. Grup elementleridir. Aralarında en bilineni ve doğada en çok olanı Si' dir. Bir Si atomu 4 komşu Si atomuyla sp^3 hibritleşmesi yoluyla kovalent bağ yapar. Şekil 2.2 Si için kovalent bağ 2D gösterimi ve elektron konfigürasyonunu ve elmas kristal birim hücresi görülmektedir.

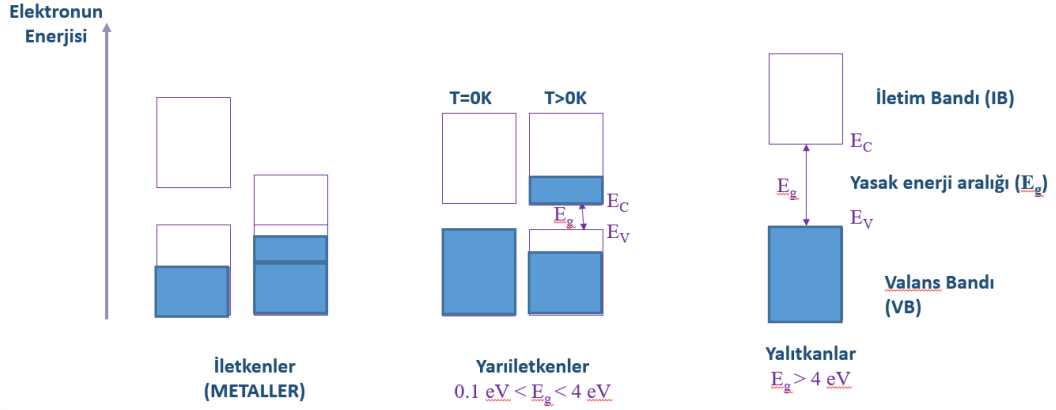
Oda sıcaklığında asal Si un asal yük taşıyıcı konsantrasyonu Bu 300K de saf Si için $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ve iletkenliği yaklaşık $3 \times 10^{-4} (\Omega \text{ m})^{-1}$. İletkenliği artırmak için Germanyum (Ge) gibi daha düşük bant aralığı malzemesi kullanılabilir. Veya malzeme değiştirilemezse, taşıyıcı konsantrasyonunu artırmanın bir yolu da sıcaklığı artırmaktır. Sıcaklığı arttırmak uygulamada pahalı ve kullanıma uygunsuzdur. Diğer yol ise; katkılamadır. Seçili safsızlıkların bir asal yarı iletkene eklenmesiyle seçici olarak taşıyıcı konsantrasyonunu arttırmaktır. Bu işleme katkılama denir.

5. Grup elementleri Fosfor (P), Antimon (Sb) ve Arsenik (As) gibi beş değerlikli safsızlıklar Si kristaline aktarılabacak bir fazladan elektrona sahiptir.

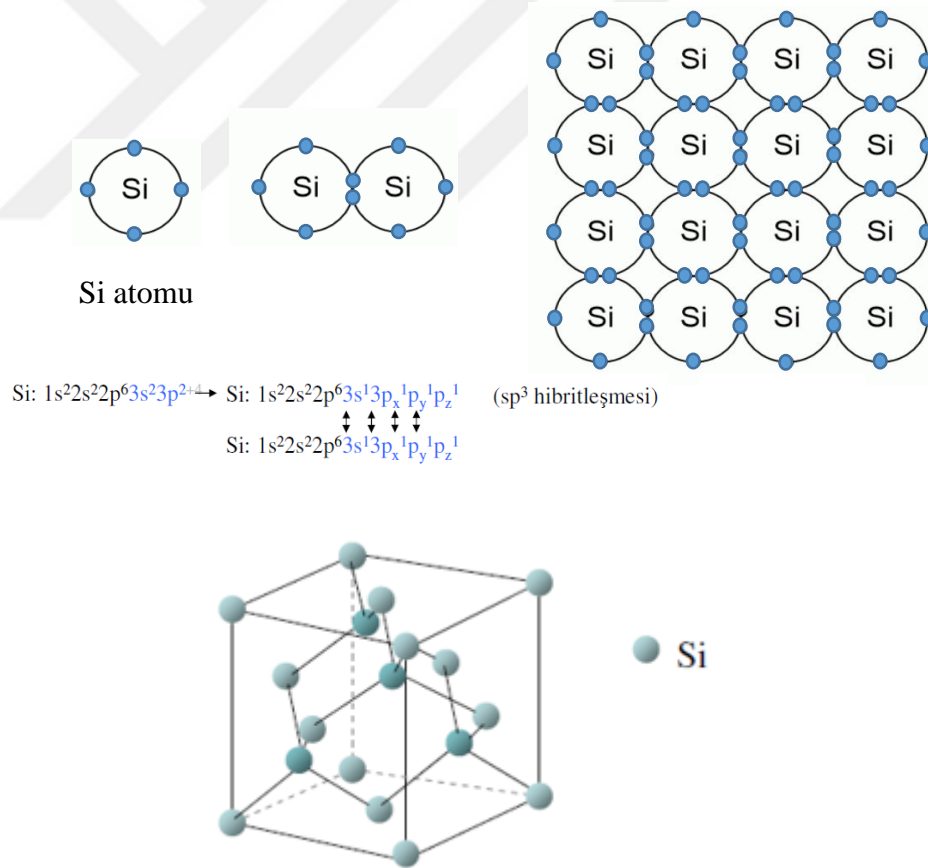
Bu katkı atomlarına donör atomları denir. Bu yarıiletken n-tipi yarıiletken olarak adlandırılır. Sonlu sıcaklıkta iletim bandındaki elektronların konsantrasyonu valans bandındaki boşluk konsantrasyonundan çok fazla olması nedeniyle bu tipte yük taşıyıcıları elektronlar kabul edilir ve çoğunluk yük taşıyıcıları denir.

3. Grup elementleri Bor (B), Galyum (Ga) ve Alüminyum (Al) gibi üç değerlikli katkıları Si kristaline fazladan atom başına bir boşluk getirir. Bu kontrollü katkıları akseptör katkılarıdır. Bu elementlerle katkılanmış yarıiletken p-tipi yarıiletken olarak adlandırılır. Sonlu sıcaklıkta iletim bandındaki elektronların konsantrasyonu valans bandındaki boşluk konsantrasyonundan çok az olması nedeniyle bu tipte yük taşıyıcıları boşluklar kabul edilir ve elektronlar bu tip yarıiletkende azınlık yük taşıyıcıları olurlar.

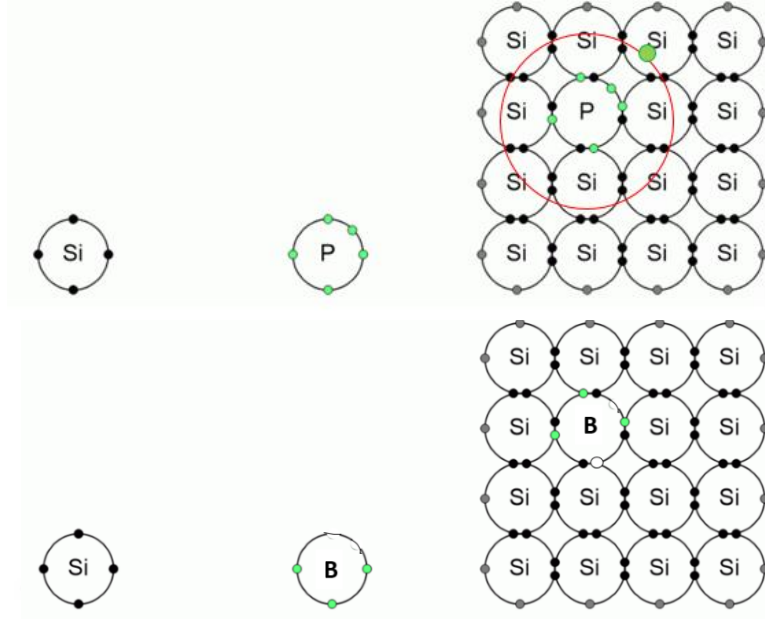
Şekil 2.3 Katkılı Si yapılarınıniki boyutlu kovalent bağlanma şemalarını göstermektedir.



Şekil 2.1 İdeal bir yarı iletkenin düz band diyagramı. (E_v : VB'nin tavanı, E_c : IB'nin tabanı).



Şekil 2.2 Si için şematik kovalent bağ gösterimi, elektron dizilimi- sp^3 hibritleşmesi ve Elmas kristal birim hücre gösterimi.



Şekil 2.3 n tipi fosfor katkılı ve p tipi bor katkılı cSi kovalent bağ gösterimi.

2.2 Gözenekli Silisyum Üretimi ve Uygulama Alanları

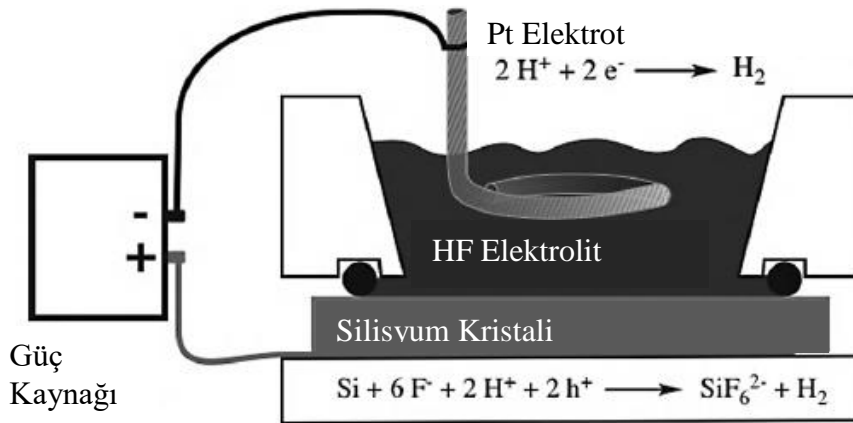
2.2.1 Gözenekli Silisyum ve Üretimi

GS 1956 yılında Uhlir tarafından yarıiletkenlerin elektrokimyasal aşındırma deneyleri esnasında Bell laboratuvarlarında keşfedilmiştir (Uhlir, 1956). Uygun elektrokimyasal koşullar altında, Si alttaş beklendiği gibi düzgün bir şekilde çözünmedi, bunun yerine levhada esas olarak (100) yönünde yayılan ince delikler oluştu. Bu, istenen pürüzsüz cilayı sağlamadığından, ilginç sonuç not olarak kaydedildi. 1970-1980'lerde, GS' nin yüksek yüzey alanının spektroskopik çalışmalarda cSi yüzeyinin bir modeli olarak ortaya çıktı. GS nanoyapılı gözeneklerle çevrelenmiş bu malzemeye, Lehmann ve Goesele'nin GS için PL spektrumunda kuantum sınırlama etkilerini tanımlaması (Lehmann, 1991) ve L. Canham'ın malzemeden verimli, parlak kırmızı-turuncu fotoluminesansını bildirmesiyle ilgiyi arttırdı (Canham, 1990). GS' den verimli görünür ışık emisyonunun keşfiyle birlikte, Si tabanlı optoelektronik anahtarlar, ekranlar ve lazerler üzerine arge çalışmalarına odaklanıldı. GS kontrol anodizasyon şartları ile kontrol edilebilir yüzey alanı, gözenek boyutu, yüzey bağ yapısı ve MEMs uyumlu olması bu malzemenin çoklu uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlamış oldu. GS' nin yüzey işlemleri teknikleriyle yüzey bağları kararlı formda

oluşturulabilmeleri ile biyomedikal, sensör, optik ve elektronik uygulamaları hızlandı (Herino, 1987; Collins, 2002).

Anodizasyon hücresinde cSi malzemenin anot olarak kullanıldığı karşıt Pt katot elektrot arasında hidroflorik (HF) tabanlı elektrolit kullanılarak Si atomlarının Si yüzeyinden ayrılmasına dayalı bir aşındırma süreciyle üretilen GS cSi yüzeyinde oluşmaya başlaması, cSi yüzeyinde tanımlı yüzey oksijen (-O), (-F), (-Si), (-H), (-C) bağlarından türemektedir. Bu bağların şiddetleri yerine bağa katılan elementlerin elektron alınganlığı daha etkili olmaktadır. - H ve- C yüzey reaksiyon aktivitesini düşürücü az elektronegatif elementler olarak asit yüzey aınmasını engellerken - F ve- O bağları elemntlerinin elektronegatifliğinin fazla olması sebebiyle asit yüzey etkileşimini destekleyici rol oynamaktadır. Bu sebeple daha az aktif elementlerin bağları GS yüzeyinde oluşurken aktif element bağları zayıf oluşmasıyla da desteklenen bir mekanizmadır.

Anod elektrodu ve katot elektrod olarak görev üstlenen yapılardan anod elektrolitten elektron alırken Pt elektron sağlayarak yük dengesini birlikte sağlayan süreci kontrol ederler. cSi anot elektrodta oksidasyon reaksiyonu, katot Pt ise indirgenme reaksiyonu ile bu yükler değişir. cSi yüzeyinde elektrokimyasal aşındırma ile GS büyütme sürecinin yapıldığı anodizasyon hücresinin şematik gösterimi Şekil 2.4' te verilmiştir.



Şekil 2.4 GS üretimi için iki elektrotlu elektrokimyasal hücrenin şematik bağ gösterimi (Sailor, 2012).

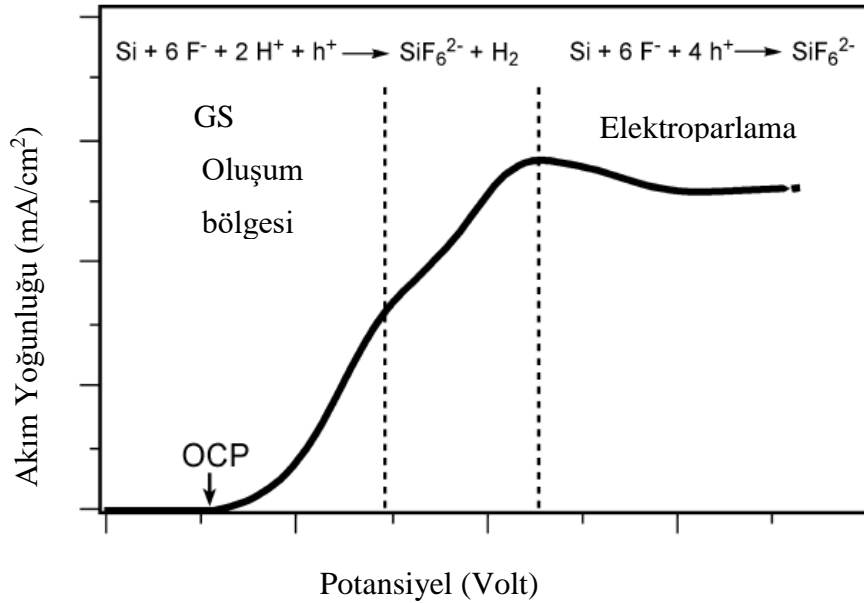
Üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre, bir elektrokimyasal reaksiyonun hem akımını hem de potansiyelini aynı anda ölçmek istendiğinde kullanılır (Bard, 1980) Üç elektrotlu bir konfigürasyonda, yüksek empedanslı bir referans elektrot, özel bir

geri besleme devresine bağlanır. Referans elektrot, yüzeyinde meydana gelebilecek elektrokimyasal işlemleri hassas bir şekilde kontrol etmek üzere tasarlanmıştır, böylece elektrokimyasal potansiyel iyi tanımlanır ve değişmez. HF asit tabanlı anodizasyon hücreleri için Pt' dir. Pt yüzey temizliği önemli olmakla beraber potansiyeli yüksek kararlılık sergiler.

Si için HF elektrolit içinde akım gerilim grafiği Şekil 2.5' te gösterilmiştir. Gerilim ile akım önce üstel artar, yavaşlar ve öncesine göre daha yavaş artan akım gözlenir. İlk üstel artış bölgesinde GS üretimi gerçekleşen bölgedir, bunu geçiş bölgesi takip eder ve yüksek akımlarda elektro parlatma oluşur.

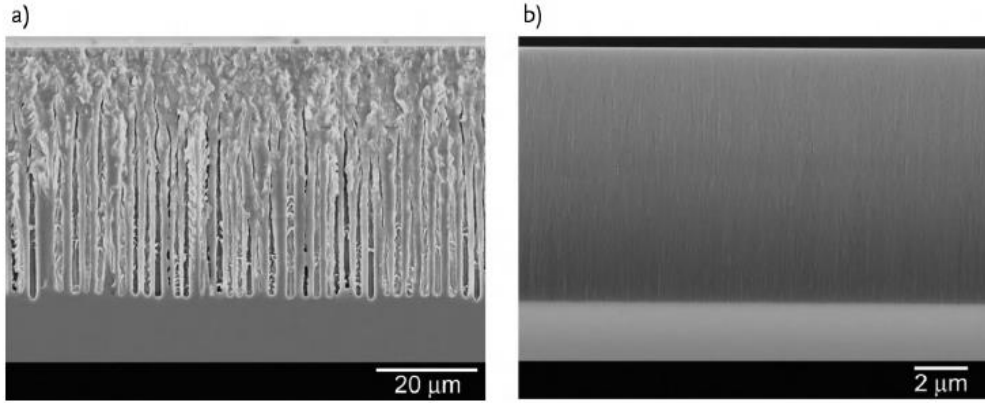
Yine IUPAC "Gözenekli katıların karakterizasyonu için üç farklı gözenek boyutu aralığı tanımlar (Unger, 1988)

- <2 nm küçük genişliklere sahip gözenekli katılar mikro gözenekli,
- 2-50 nm arasında gözenekliliğe sahip katılar mezo gözenekli,
- >50 nm gözenekliliğe sahip katılar makro gözenekli



Şekil 2.5 HF elektrolitinde Si' nin elektrokimyasal aşındırılması için genel akım yoğunluğu ve uygulanan potansiyel eğrisi (Zhang, 2004).

GS' da gözenek üretimi elektrokimyasal bir süreçtir birçok araştırmacının ilgisini görmüştür (Bomchil, 1989).

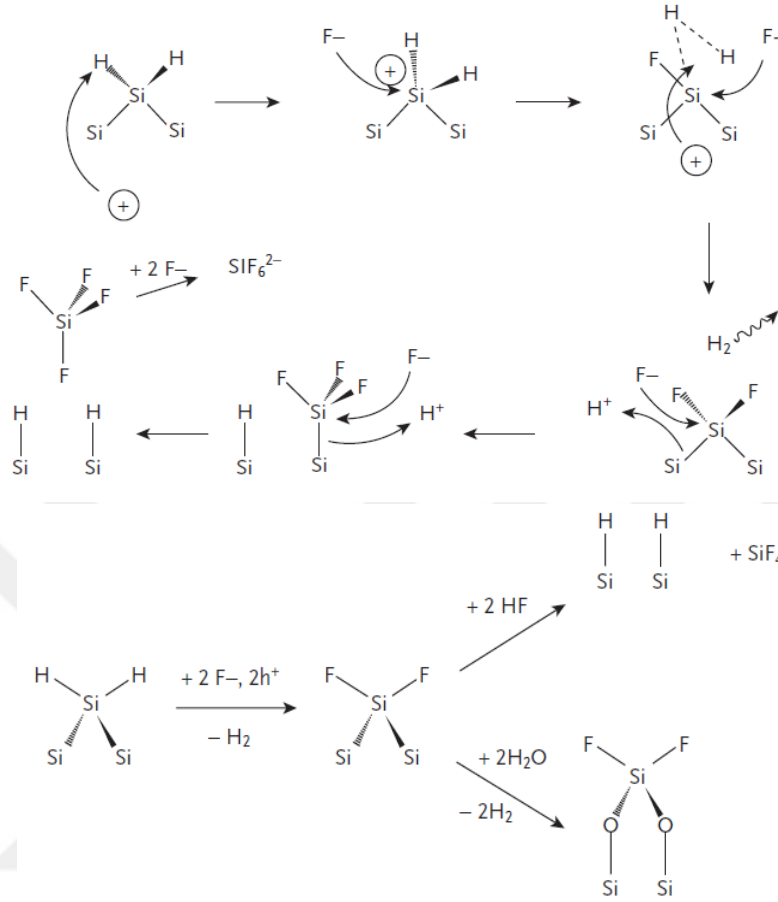


Şekil 2.6 GS filmlerde gözenek dokusu üzerinde katkı maddesinin etkisini gösteren kesitsel elektron mikroskobu görüntüleri a) n tipi silisyumdan üretilen, b) p tipi Si' den üretilen GS katman (M. Sailor, 2012).

- (i) Gözenekler, altta özel olarak önceden desenlendirilmedikçe, Si yüzeyinde belirli bir düzen olmadan ve düzgün bir şekilde çekirdeklenir;
- (ii) Akım tercihen gözenek tabanlarına yakın akar;
- (iii) Gözenek duvarları pasifleşir ve Si öncelikle GS/cSi alt tabaka arayüzünde çözünmesine yol açar;
- (iv) Bir kez oluştuğundan sonra gözenekler yeniden dağılmaz veya yeniden oluşmaz;
- (v) Tüm numuneler tek bir gözenek boyutu yerine gözenek çaplarının dağılımını içerir.

GS elektrokimyasal sisteminde geniş bir gözenek çapı aralığına erişilebilir Şekil 2.6' da n tipi (fosfor katkılı) ve yüksek oranda katkılı p tipi (bor katkılı) Si' den üretilen gözenek morfolojileri karşılaştırılmıştır. N tipi Si' den türetilen GS morfolojisi makro gözeneklerden oluşur, yüksek oranda katkılı iki farklı iletkenlik tipli cSi den üretilen numuneler mezo gözenek oluşturmaktadır.

Gözeneklenme sürecinin kimyasal akışı için işlemi başlatan oksitleyici eşdeğerler, uygulanan elektrik alanı ve difüzyonla yüzeye sürülen değerlik bandı delikleridir. Değerlik bandı deliği bir yüzey Si atomuna ulaştığında, atom çözeltideki nükleofiller, özellikle F^- ve H_2O tarafından tarruza karşı hassastır. Şekil 2.7' de cSi çözünme mekanizması görülmektedir.



Şekil 2.7 HF asit içinde cSi' nin elektrokimyasal çözünme süreci (Lehmann, 1991).

Seyreltik, pH yüksek HF asit Si yüzeyini aşındıramaz, bir anodizasyon hücresinde potansiyel fark uygularken cSi yi anod olarak kullanırsanız aşınma başlayacaktır. cSi yüzeyinde bir boşluk oluşmasıyla birlikte F⁻ iyonları cSi yüzeye hücum ederr, Si-H bağları kırılır ve yerine Si-F bağı oluştururlar bu bağlar polarize etki oluşturarak daha fazla F yonunu yüzeye yönlendirir H₂ gazı yüzeyden çıkar, anodizasyon esnasında cSi yüzeyinden ayrılan kabarcıklar H₂ gazıdır. İstenirse anodizasyon akım yoğunluğu ani arttırılarak free standing serbest GS filmler cSi yüzeyden koparılıp özellikleri incelenebilir.

Bir cSi HF asit etkileşirse, Si-O bağları yıkılır ve H bağları kurulur. Bu, Si – F'nin tüm Si kimyasındaki en termodinamik olarak kararlı bağ olduğu düşünülürse kafa karıştırıcıdır; bağların bağıl gücü Si – H < Si – O < Si – F sırasıyla artar. 1980'lerde HF ile temizlenen bir Si alttaşın yüzeyinin Si-F türleriyle sonlandığı yaygın olarak

düşünülmüyordu 1980' lerde ayrıntılı XPS ve FTIR çalışmalarına kadar SiH, SiH₂ veya SiH₃ hidritlerinin baskınlığı belirlenmedi. Görünen tutarsızlığın nedeni, Si-F bağlarının florun büyük elektronegatifliği nedeniyle oldukça polarize olması ve bir Si-F yüzey türünün bir Si-H türünden çok daha fazla nükleofil saldırısına maruz kalmasıdır.

2.3 Gözenekli Silisyum Uygulama Alanları

2.3.1 Gözenekli Silisyum ve Mikroişleme

Mikroişleme katmanları, mikroelektronik ve mikrosistem teknolojisinde, alt tabakadan termal, elektriksel veya mekanik olarak izole edilen serbest duran işlevsel elemanlar oluşturmak için kullanılır.

Yüzey mikroişlemede (SMM), genellikle Si oksit, fotorezist veya alüminyum, alt tabaka ile üstündeki serbest duran işlevsel yapılar arasında boşluk oluşturma katmanı olarak kullanılır (Zhang, 2013). Üretim genellikle bir Si alt taşın üst yüzeyinde gerçekleştirilir ve işlevsel elemanların alt tabakadan yalnızca ince bir şekilde ayrılmasını sağlar.

Serbest duran işlevsel elemanları tanımlamak için bir diğer yaklaşım, bir alt tabakanın arka tarafından üretim süreçlerinin ve tam-gofret derinliği süreçlerinin kullanıldığı toplu mikroişlemedir.

Ek olarak, gofretin arka tarafında işlem yapma ihtiyacı, ekstra işlem adımları gerektirir ve üretim maliyetlerini artırır.

Bir diğeri, Yalıtkan üstünde yarıiletken (Semiconductor on Insulator: SOI) uygulamasıdır. GS yalıtkan bir ayırıcı tabaka olarak yüzey mikro işlemede kullanılmıştır (Gennissen, 1997). GS' nin bir üretim sürecine entegre edilmesi, gözenekli hacmin oluşumu, kurutulması ve uzaklaştırılmasıyla ilgili bazı özel konuların dikkate alınmasını gerektirir. Bu gözenekli tabaka hali hazırda var olan yapıların altında oluşuyorsa, GS' nin elektrokimyasal oluşumu sırasında özel dikkat gerekir. GS' nin bu anlamda, basınç dedektörleri (Armbruster, 2003), gaz dedektörlerindeki (Tsamis,2003) için kullanılır.

2.3.2 Gözenekli Silisyumun Hidrojen Depolama Uygulamaları

Zaman geçtikçe artan şekilde, geleneksel yakıtların tükenmesi ve artan enerji kaynağı ihtiyacı sebebiyle hidrojenin yeni bir enerji taşıyıcısı olarak öne çıkmaktadır. Hidrojenin depolanma sorunları yakıt olarak kullanımını zorlaştırmaktadır (Korotcenkov, 2020). Genel olarak hidrojen üç temel yöntem kullanılarak depolanmaktadır. Bunlar, sıkıştırılmış gaz, sıvı hidrojen ve katı bir gözenekli yapıda adsorbsiyon ile depolamaktır.

Sıkıştırılmış gaz ve sıvı hidrojen yüksek basınç, ağırlık soğutma gibi sebeplerden kullanım zorluğu, maliyet ve güven problemlerini beraberinde getirmektedir.

Bu nedenle, katı gözenekli malzemelere, hidrojen depolaması umut vaatmektedir. Katı gözenekli malzemeler arasında;

- Düşük sıcaklıklarda moleküler hidrojeni fiziksel olarak emen mikro gözenekli adsorbanlar,
- Geri dönüşümlü olarak ayrılmış atomik hidrojeni bir ara boşluk olarak kütlelerine emerek reaktif metaller olan ara boşluk hidritleri,
- Atomik hidrojeni kovalent veya iyonik olarak bağlayan ve katı hal ayrışması yoluyla serbest bırakan karmaşık hidritler,

Alternatif depolama malzemeleri olarak sayılabilir.

- **GÖZENEKLİ MALZEMELERDE HİDROJENİN FİZİKSEL TUTUNMASI**

Tekrarlı hidrojen depolaması hidrojenin katı bir malzemenin yüzeyinde fiziksel tutundurulması temeline dayanan bu yöntemde Metal oksit çerçeveler (Metal Oxide Frame MOFs) 25°C, 50 bar basınçta 8% wt hidrojen depolarken, grafen oksitte bu 2.6 %wt dir. Bu değerler düşük sıcaklık ve artan basınç ile artmaktadır. Sıkıştırılmış hidrojen bu depolamayı (16%wt) 200-700 bar basınç aralığında sağlamaktadır.

Temel bağ mekanizması zayıf Van der Waals bağları olması nedeniyle düşük sıcaklık gerektiren süreç, katı yüzey alanı ile orantılı hidrojen depolamaya olanak sağlar.

- **HİDROJENİN KİMYASAL DEPOLANMASI**

Hidrojenin kimyasal depolandığı yerden uzaklaştırılmasının ısı ve katalizör etkisiyle sağlandığı kimyasal depolanma görece kolay ve kararlı bir süreç sunar. Hidrojen, yüksek sıcaklıklarda geçiş metali ve alaşımlarıyla reaksiyona girerek, metal hidritler oluşturur. Metal hidritlerin sabit basıçta hidrojen tutma kapasiteleri yüksektir. Oda sıcaklığı ve atmosferinde hidrojen tutan hidritler mevcuttur. Yüksek hacimsel yoğunluklarıyla anılan metal hidritlerin en yüksek hacimsel hidrojen yoğunluğu magnezyum demir hidrit ve alüminyum bor hidrittir 0.15 g/cm^3 tür.

Kütlece 18/100 oranında hidrojen içeren lityum bor hidrür oda sıcaklığında en yüksek hidrojen yoğunluğuna sahip bileşiktir. Hidrojenin bu yapıdan salınması için SiO_2 ile katalize edilir bu durum mikro yakıt pillerinin MEMs teknolojik uygulamalarını rahatlatan tekniklerden biridir (Korotcenkov, 2020; Dzhafarov, 2008; Gautier 2014).

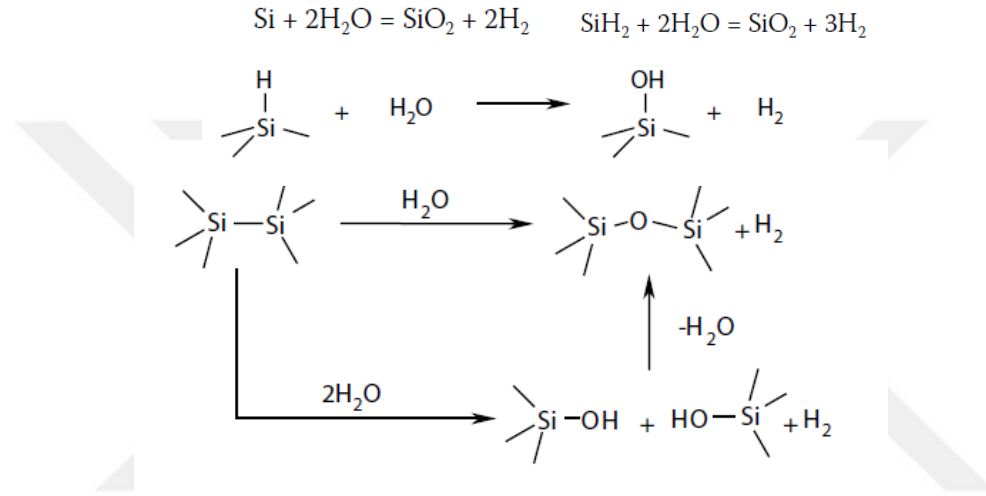
GS' nin kimyasal yapısında üretiminde anodizasyon sürecinde meydana gelen SiH_x silan grubu bulunduğu bilinmektedir (Şarlı, 2022). Hidrojen yapıda kristalin düzlemler, iç boşluklar ve diğer yapı kusurları gibi farklı tiplerdeki iç Si durumlarında ve ayrıca safsızlıklarda tutulur. Moleküler formdaki hidrojenin yüzey tarafından yakalanma veya GS kafesine nüfuz etmektedir. Hidrojen molekülleri özellikle boşluklar ve kendi kendine ara boşluklar olmak üzere kusurlarda yakalanabilir ve ayrıştırılabilir.

GS'ye özgü yüzeydeki Si atomlarına bağlı hidrojenin atomik konsantrasyonunun, tabakanın gözenekliliğine bağlı olarak değişimini gösterir. GS da depolanan hidrojen nano gözenekli olması halinde mezo gözenekle GS ye göre daha yüksek olmaktadır. Gerçekten de, belirli bir gözeneklilik değeri için, nanokristalit boyutu ne kadar küçükse, karşılık gelen özgül yüzey o kadar yüksektir (Lysenko, 2005; Kale, 2016)

GS'den H_2 salınımı için termal, foton (UV laser (Collins, 1992) veya görünür bölge ışıkla (Oh, 2012)) olarak SiH bağlarının bozulması, oksitleyici (H_2O) bir malzemeye tepkiye sokma ile oluşturulabilir (Şekil 2.8).

Hidrojene edilmiş PS'den hidrojen çıkarma kinetiğini belirlemek için, farklı hacimsel veya gravimetrik ölçümler kullanmak (Goller, 2011) veya GS' nin suyla reaksiyonları sırasında üretilen hidrojen miktarına orantılı olan yakıt hücresi

elektriksel çıktısını kaydetmek mümkündür (Manilov, 2010). İlk ölçüm tekniği doğrudan üretilen hidrojenin hacmini veya kütlelerini verirken, sonuncusu zaman içinde çok daha fazla çözülür ancak kalibre edilmesi gerekir. Kalibrasyon, örneğin, ilk doğrudan yöntemlerle (Skryshevsky, 2010) doğrudan karşılaştırma yoluyla yapılabilir. Su çözeltisindeki hidrojen üretim oranı, büyük ölçüde Si nanopartiküllerinin türüne, sıcaklığa, aydınlatmaya ve çözeltideki katkı maddelerine bağlıdır.



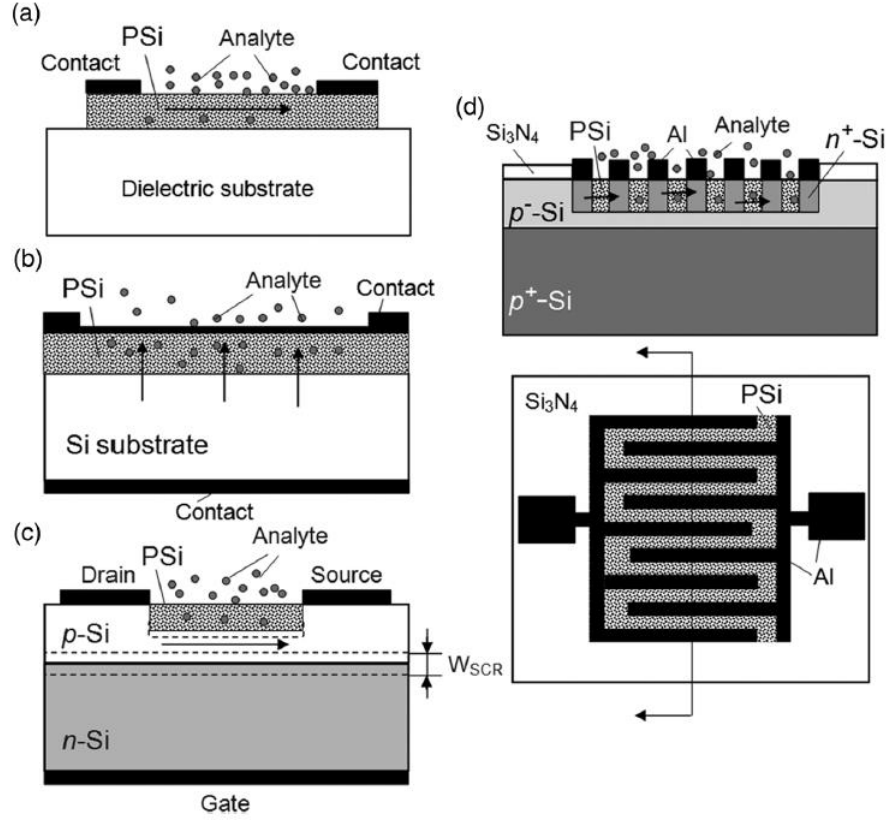
Şekil 2.8 H₂O ile GS reaksiyonunda H₂ salınım reaksiyonları gösterimi, (Oh, 2012).

2.3.3 Gözenekli Silisyumun Gaz Sensör Uygulamaları

Sensörler malzemelerin farklı fiziksel özelliklerinin değişimini esas alan farklı tip aygıtlar (Şekil 2.9) ile çevre ve insan sağlığına zarar veren gaz, organik buhar v.b hedef toksit maddelerin izlenmesine yarayan aygıtlar olarak tanımlanabilir. GS yapı özellikle geniş yüzey alanı, düşük dielektrik sabiti ve bu yüzeyin kimyasal bağ yapısının anodizasyon ile üretilirken ve sonradan yüzey kimyası fonksiyonelleştirilebilmesi etkileriyle sensör uygulamaları için ilgi odağı haline gelmiştir. Elektronik tabanlı sistemlere adaptasyonunun da kolay yapılabilir olması ve düşük güç tüketimli olmaları gaz sensör çalışmalarını ivmelendirici etkilerden biridir. Özellikle yüzey bağ yapısı özelliklerinin değiştirilebilmesi hedef gazın izlenmesi için bir sensörün seçicilik parametresinin kontrolüne izin vermiştir.

Nem ((Connolly, 2002), (Fürjes, 2003), (Dzhafarov, 2004)), organik çözücü buharları (VOCs: amonyak (NH₃), aseton, alkol buharları) (Harraz, 2015), karbon

monoksit (CO) (Alwan, 2021), karbon dioksit (CO₂) (Thamir, 2017), azot ve azot dioksit (N₂, NO₂) (Baratto, 2001), oksijen (O₂), hidrojen (H₂) (Shiraz, 2016), asitler (HCl, H₂S) (Dzhafarov, 2013), (Dzhafarov, 2011) GS tabanlı gaz sensör çalışmalarından bazılarıdır.



Şekil 2.9 Gaz sensör temel aygıtların şematik gösterimi a) Direnç b) Diyot c) Transistör ve d) Kapasitans tabanlı (Korotcenkov, 2015 ve 2019).

3

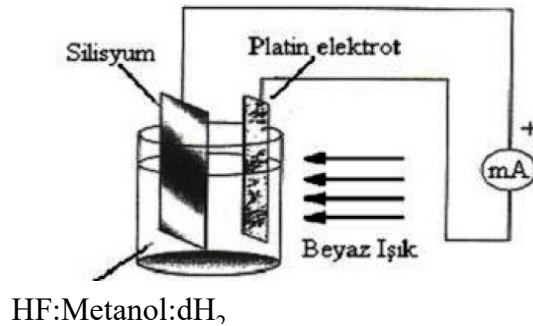
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Tek Kristal Silisyumun Mikro İşlenmesi

Özdirenci 0.01 – 0.02 Ωcm aralığında değişen, Antimon (Sb) katkılı, (111) kristal yönelimli, tek yüzü mat diğeri parlatılmış ticari olarak satın alınan n tipli cSi mat yüzeyi mikro lazer Luviontec İleri Teknoloji Makine Sanayi Ltd.Sti .tarafından ile 5 μm çaplı 20 μm aralıkla 5 μm derinlikli kanallar oluşturulacak şekilde mikro işlendi.

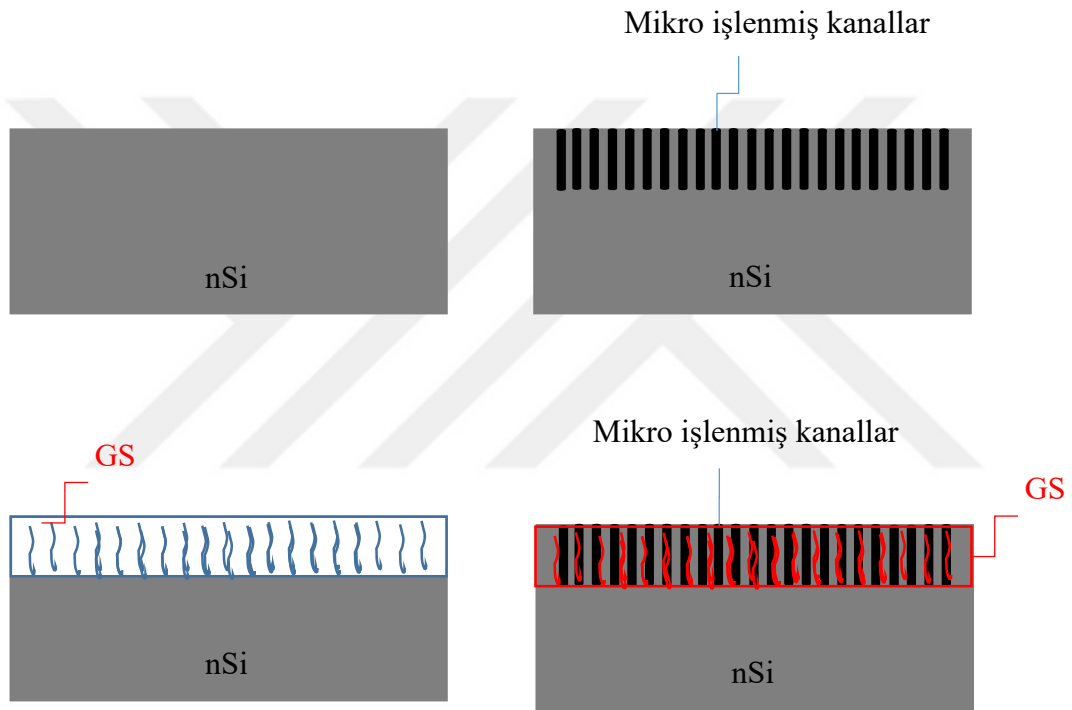
3.2 Mikro İşlenmemiş ve İşlenmiş Tek Kristal Silisyum yüzeyinde Gözenekli Silisyumun Üretilmesi

Şekil 3.1’de verilen anodizasyon hücresinde anot olarak yerleştirilen nSi ve katot Pt arasına uygulanan sabit akım yoğunluğu $J = 15 \text{ mA/cm}^2$ ve aydınlatma eşliğinde (12V, 50 mW, 10cm), mikro işlenmemiş (nSi) ve işlenmiş (mm-nSi) cSi altlıklar yüzeyinde sabit hacim dört farklı oranlı HF: CH_3OH : dH_2O (1:0:4), (1:1:3), (1:3:1) ve (1:4:0) farklı oranlı elektroliti içinde $t = 20 \text{ dk}$ süre ve sabit (1:3:1) oranlı elektroliti içinde 20-240 dakika farklı zamanlarda GS tabakalar büyütülmüştür.



Şekil 3.1 GS üretimi için kullanılan anodizasyon hücresi (Yüksel, 2010).

Tablo 3.1 de örnek isimleri üretim parametreleri ilişkisi verilmiştir. Tüm tezde deney sonuçları bu numune kodlaması ile işaretlenecektir. Şekil 3.2 de gösterilen örneklerin yüzeyinden taramalı elektron mikroskobu/ ile yüzey morfolojileri, enerji dağılımlı x ışını floresans spektrumu (EDXRF) ile yüzey kimyasal kompozisyonu, Fourier Dönüşümlü kızıl ötesi Spektrumu (FTIR) ile yüzey bağları ve X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleriyle de yapısal özellikler tayin edilmiştir.



Şekil 3.2 Üretilen GS/nSi ve mm GS/nSi yapıların şematik görüntüleri.

Tablo 3.1 Örnek üretim şartları ve isim kodları.

a) Elektrolit: (HF: :CH ₃ OH:dH ₂ O)	J=15 mA/cm ² ; t=20 dakika, Aydınlatma: 12V,50W, 10cm	
	Tek Kristal Silisyum	Mikro İşlenmiş Tek Kristal Silisyum
(1:0:4)	GS-20-(1:0:4)	mmGS-20-(1:0:4)
(1:1:3)	GS-20-(1:1:3)	mmGS-20-(1:1:3)
(1:3:1)	GS-20-(1:3:1)	mmGS-20-(1:3:1)
(1:4:0)	GS-20-(1:4:0)	mmGS-20-(1:4:0)

b) t (dakika)	J=15 mA/cm ² ; Elektrolit: (1:3:1) (HF: :CH ₃ OH:dH ₂ O) Aydınlatma: 12V,50W, 10cm	
	Tek Kristal Silisyum	Mikro İşlenmiş Tek Kristal Silisyum
20	GS-20-(1:3:1)	mmGS- 20-(1:3:1)
60	GS-60-(1:3:1)	mmGS- 60-(1:3:1)
120	GS-120-(1:3:1)	mmGS-120-(1:3:1)
240	GS-240-(1:3:1)	mmGS-240-(1:3:1)

3.3 Tek Kristal Silisyum ve Mikro İşlenmiş Tek kristal Silisyum ile Üretilen Gözenekli Silisyum Malzemelerin X-Işını Kırınımı (XRD) Karakterizasyonu

Üretilen mikro işlenmiş ve işlenmemiş GS ve cSi örneklerin yapısal parametreleri, 10-65° aralığında Cu-K α radyasyonlu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 45 kV, 40mA) XRD (X'Pert Pro X-ışını difraktometresi) kullanılarak analiz edildi.

Örgü parametresi, (a) ve düzlemler arası mesafe (d_{hkl}) değeri kullanılarak kübik yapı için denklem (3.1) kullanılarak;

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.1)$$

hesaplandı.

Kristalit yarıçapı Debye-Scherrer denklemi kullanılarak hesaplandı;

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.2)$$

Burada; D : kristalit taneciklerin ortalama yarı çapı, λ : X-ışınının dalgaboyu, θ : hkl yönelimli Bragg yansıma açısı, B : Pik yüksekliğinin yarı genişliği (FWHM)

3.4 Gözenekli Silisyum Yüzeylerin SEM (Scanning Electron Microscopy) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Floresans (EDXRF) ile Analizi

Çalışmamızda cSi ve GS yüzeylerin morfolojik ölçümleri Zeiss EVO® LS 10 olan aygıt kullanılarak üstten görüntülenmesi şeklinde yapıldı. Tane boyutları ve gözeneklerin ortalama genişlikleri SEM fotoğraflarından belirlendi.

SEM ölçümleri esnasında x-ışını kaynağı kullanılarak GS yüzeylerin kantitatif elemental haritası oluşturuldu.

3.5 Gözenekli Silisyum Yüzeylerin Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrumları (FTIR) ile Karakterizasyonu

GS yüzeylerin 650-4000 cm^{-1} aralığında FTIR spektrumları Thermo Scientific Omnic model spektrometre ile alındı.

3.6 Metal Yarıiletken Eklemler

3.6.1 Schottky Engeli

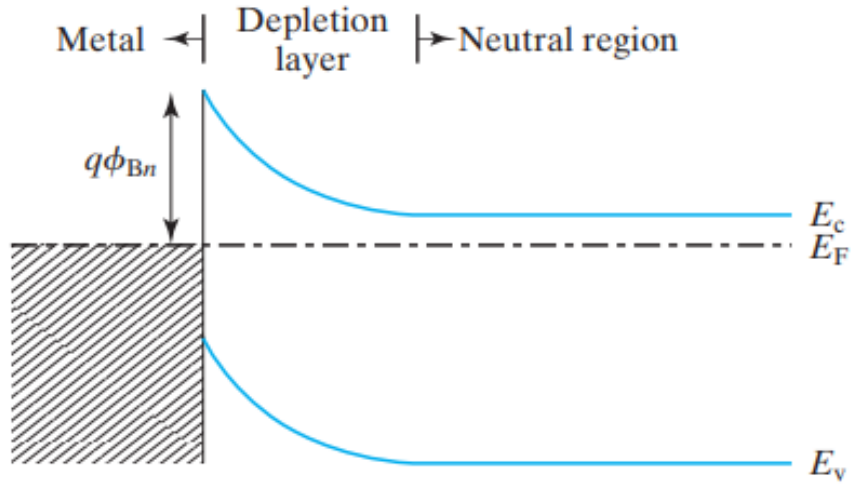
Bir metal ve bir yarıiletken bir arayüzde birleştirildiğinde omik veya doğrultucu kontak oluşturulabilir. Eklemin doğrultucu olması metal ve yarıiletkenin iş fonksiyon farklılıkları ile belirlenir. Metal/Yarıiletken eklemin bir yönde akımı diğer voltaj besleme yönüne göre daha fazla geçirmesi anlamına gelen doğrultması 1874'te F. Braun tarafından keşfedildi ve 1938'de Schottky (Schottky, 1938) ve Mott (Mott, 1938) tarafından teorisi açıklandı.

Şekil 3.4'te metal/n-tipi yarıiletken ve metal/p-tipi yarıiletken diyot arayüzlerin enerji diyagramı dış güç kaynağından besleme yapılmayan durum için çizilmiştir. Metal/n tipi yarıiletken arayüzden yarıiletken bölgeye gidildiğinde band düzleşmekte ara yüzde eğrileşmektedir. Metal/Yarıiletken arayüzündeki enerji bariyeri, Schottky bariyer yüksekliği (ϕ_B) ile tanımlanır ve metal ve yarıiletkenin iş fonksiyonlarına bağlıdır. Şekil 3.4a'da, $q\phi_{Bn}$, metal ile n tipi yarıiletken arasındaki elektron akışına karşı bariyerdir. Şekil 3.4b'de, $q\phi_{Bp}$, metal ile p tipi yarıiletken arasındaki delik akışına karşı bariyerdir. Tablo 3.2, farklı metal/Si Schottky diyot için yaklaşık ϕ_{Bn} ve ϕ_{Bp} 'yi göstermektedir. Şekil 3.4'te görüldüğü gibi yaklaşık olarak yarıiletkenin yasak band genişliğine eşittir.

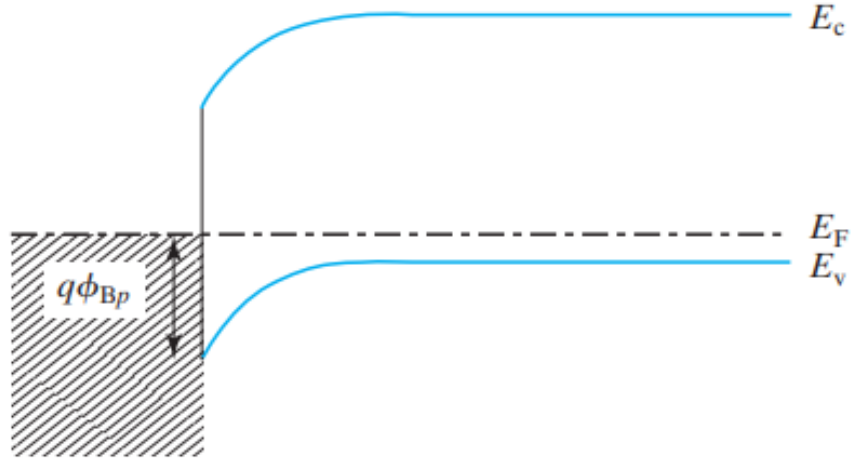
$$\phi_{Bn} + \phi_{Bp} \approx E_g \quad (3.3)$$

Tablo 3.2 N ve p tipi Si' da elektronlar ve delikler için ölçülen Schottky bariyer parametreleri (Cheming Hu, 2010).

Metal	Mg	Ti	Cr	W	Mo	Pd	Au	Pt
ϕ_{Bn} (V)	0.4	0.5	0.61	0.67	0.68	0.77	0.8	0.9
ϕ_{Bp} (V)		0.61	0.50		0.42		0.3	
Work Function ψ_M (V)	3.7	4.3	4.5	4.6	4.6	5.1	5.1	5.7

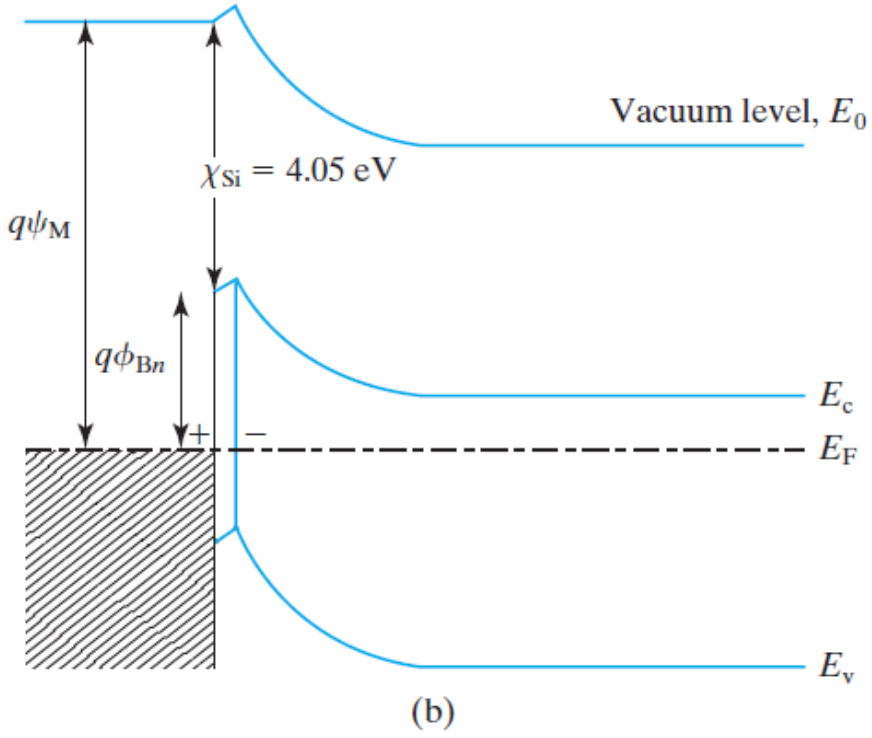
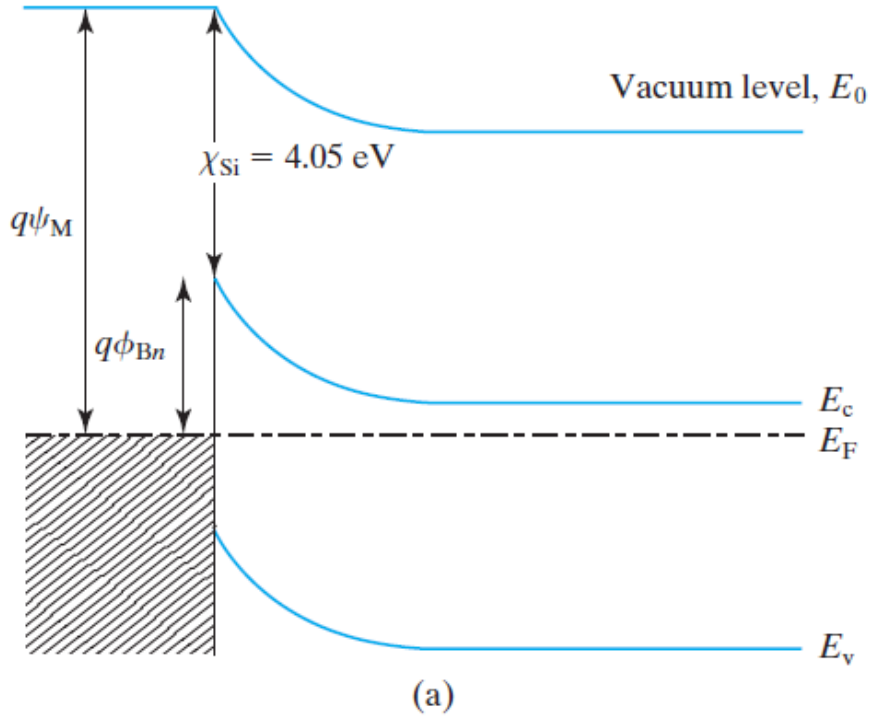


(a)



(b)

Şekil 3.3 Metal/Yarıiletken Doğrultucu Eklemin Düz Band Çizimleri
a) N tipi yarıiletken b) P tipi yarıiletken (Cheming Hu, 2010).



Şekil 3.4 Metal/yarıiletken eklemler (a) İdeal (b) Gerçek dipol tabakası ile (Cheming Hu, 2010).

, 2010).

ψ_M metal iş fonksiyonudur ve χ_{Si} silisyum elektron afinitesidir. Denklem (3.4), ϕ_{Bn} 'nin ψ_M 'deki her 1 eV değişim için 1 eV artması gerektiğini önermektedir. Metal-yarı iletken arayüzündeki bant aralığında yüksek yoğunluklu enerji durumları vardır bu nedenle nicel uyum yoktur. Bu enerji durumlarından bazıları alıcı gibidir ve nötr veya negatif olabilir. Diğer enerji durumları verici gibidir ve nötr veya pozitif olabilir. Arayüzdeki Fermi seviyesi silisyum bant aralığının ortasında olduğunda net yük sıfırdır. Başka bir deyişle, Denklem (3.5) yalnızca 4,6 V civarındaki ψ_M için doğrudur ve bu koşul altında çok az arayüz yükü vardır. Şekil 3.4b'de gösterildiği gibi herhangi bir diğer ψ_M 'de arayüzde bir dipol vardır ve ϕ_{Bn} 'nin yaklaşık 0,7 V'dan çok uzağa hareket etmesini önler. Bu olguya Fermi seviyesi sabitleme denir. Tablo 3.2, (3.4) ile yaklaşık olarak hesaplanabilir. (3.5) Denklemindeki 0,2 faktörü, Si'nin polarize edilebilirliği ve metal/Si arayüzündeki enerji durum yoğunluğu tarafından belirlenir.

$$\phi_{Bn} = \psi_M - \chi_{Si} \quad (3.4)$$

$$\phi_{Bn} = 0.7V + 0.2(\psi_M - 4.75) \quad (3.5)$$

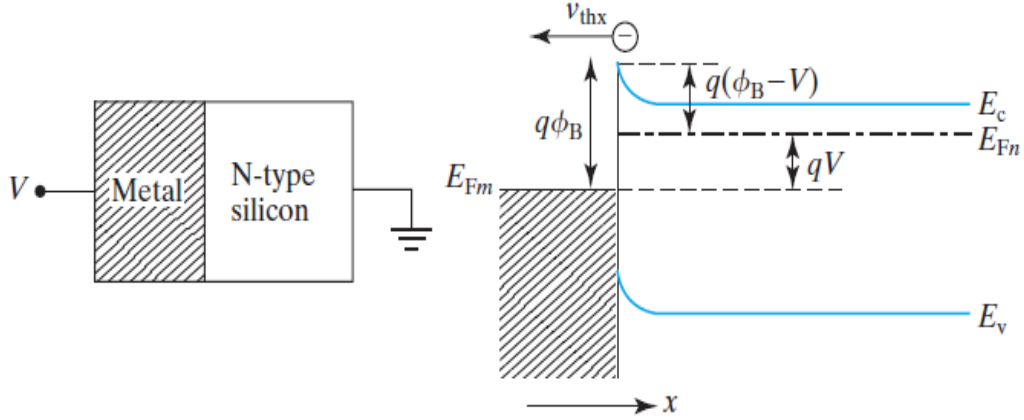
3.6.2 Termiyonik Emisyon Teoremi

Şekil 3.5, metal/n tipi yarıiletken dış kaynaktan V dış doğru beslemesi (Metal +) ile Schottky eklemine enerji bandı diyagramını göstermektedir. Yarıiletkenden enerji bariyeri üzerinden metale akan elektronların oluşturduğu akımı, termiyonik emisyon teorisi ile veririz, arayüzdeki elektron konsantrasyonu denklem (3.6) ve (3.7) kullanılarak denklem (3.8) ile hesaplanır.

$$n = N_C e^{-(E_C - E_F)/(k_B T)} \quad (3.6)$$

$$N_C \equiv 2 \left[\frac{2\pi m_n k_B T}{h^2} \right]^{3/2} \quad (3.7)$$

$$n = 2 \left[\frac{2\pi m_n k_B T}{h^2} \right]^{3/2} e^{-q(\phi_B - V)/(k_B T)} \quad (3.8)$$



Şekil 3.5 Doğru besleme altında Metal/n tipi yarıiletken Schottky eklemnin enerji bant diyagramı. (Cheming Hu, 2010).

Ortalama elektron hızınınin x bileşeni toplam termal hızdan daha küçüktür ve elektronların yalnızca yarısı metale doğru hareket eder. Bu elektronların ortalama hızı

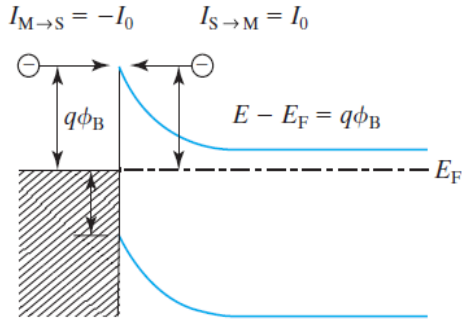
$$\vartheta_{thx} = - \left[\frac{2k_B T}{\pi m_n} \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

Dolayısıyla,

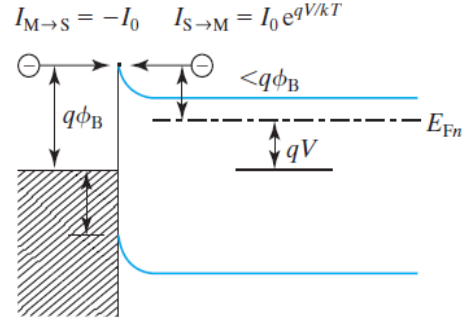
$$J_{S \rightarrow M} = -\frac{1}{2} q n \vartheta_{thx} = \frac{4\pi m_n k_B^2}{h^3} T^2 e^{-\frac{q\phi_B}{k_B T}} e^{\frac{qV}{k_B T}} = J_0 e^{qV/k_B T} \quad (3.10)$$

Denklem (3.10) iki önemli bilgi verir. Birincisi, ϕ_B daha küçükse $J_0 \approx 100 \text{ (A/cm}^2\text{)}$ daha büyüktür. İkincisi, yalnızca $\phi_B - V$ 'nin bir fonksiyonudur.

$\phi_B - V$, kaç elektronun enerji bariyerinin zirvesini aşmak ve metale girmek için yeterli enerjiye sahip olduğunu belirler. Sıfır dış beslemede (Şekil 3.6a), metal taraftaki ve yarı iletken taraftaki eşit ve az sayıda elektron enerji bariyerini geçip diğer tarafa geçmek için yeterli enerjiye sahiptir, dolayısıyla yarıiletkenden metale ve metalden yarıiletkene doğru akan elektron akım toplamı sıfırdır.

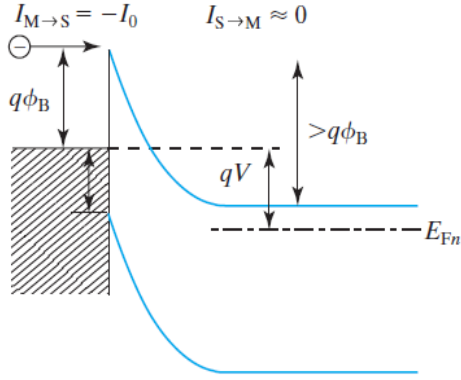


(a) $V = 0$. $I_{S \rightarrow M} = |I_{M \rightarrow S}| = I_0$



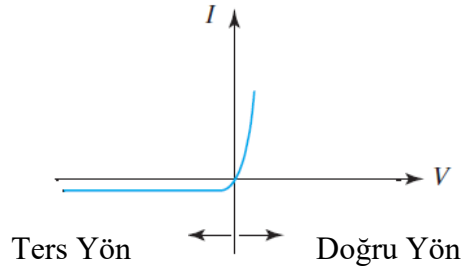
Si. $I_{S \rightarrow M} \gg |I_{M \rightarrow S}| = I_0$

b) Doğru besleme (nSi – polarite)



$I_{S \rightarrow M} \ll |I_{M \rightarrow S}| = I_0$

c) Ters besleme (nSi –+polarite)



d) Schottky diyot akım gerilim karakteristiği

Şekil 3.6 Schottky diyot enerji band diyagramları a) $V_{dış}=0$, b) Doğru besleme, c) Ters besleme ve d) Diyot akım gerilim karakteristiği (Cheming Hu, 2010).

Termiyonik emisyon teorisine göre,

$$I_o = AA^*T^2 e^{qV/k_B T} \quad (3.11)$$

$$A^* = \frac{4\pi q m_n k_B^2}{h^3} \quad (3.12)$$

(nSi için $A^* \approx 120 \text{ A}/(\text{cm}^2 \text{K}^2)$ Richardson sabiti olarak bilinir. Şekil 3.6b'de, metale pozitif bir besleme uygulandığında metalden yarıiletkene geçen elektronlar için $-I_0$ 'da değişmeden kalır çünkü bariyer ϕ_B 'de değişmeden kalır. Öte yandan, yarıiletken doğru besleme altında yarıiletken metale akan akım,

$$I_{S \rightarrow M} = AA^*T^2 e^{-q(\phi_B - V)/(k_B T)} = AA^*T^2 e^{-q\phi_B/k_B T} e^{qV/k_B T} = I_0 e^{qV/k_B T} \quad (3.13)$$

$$I_{S \rightarrow M} + I_{M \rightarrow S} = I_o e^{qV/k_B T} - I_o = I_o (e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1) \quad (3.14)$$

şeklinde verilir.

Denklem (3.14), $V < 0$ ters besleme durumu için de geçerlidir (Şekil 3.6c).

3.6.3 Gözenekli Silisyum/Tek Kristal Silisyum Yapıda Elektriksel Karakterizasyon için Schottky ve Omik Kontakların Alınması

Bölüm 3.1 de anlatılan üretim sürecinde hazırlanan GS/nSi ve mmGS/nSi yapıların arkasına In sıcak kontak ön tarafına ise elektron demeti buharlaştırma ile vakum altında metal (300 nm Ag) ve oda şartlarında Ag pasta kaplandı. Üst metal kontak Ag ve Ag pasta kullanımının diyot parametrelerine etkisi incelenmiştir.

Metal/GS/Si yapısının akım gerilim karakteristikleri In kontak ile Ag ve Ag pasta arasında Keithley 2400 cihazıyla alındı. Aygıt kontak şematik gösterimi Şekil 3.7'de verilmiştir.

Oda şartlarında ki örneklerimizde ışığa duyarlılık yoktur akım gerilim karakteristikleri hem Ag pasta ile oda şartlarında alınan metal ile hem de vakumda alınan Ag kontak ile Metal/Yarıiletken Schottky diyot özelliği gösterdiği için termiyonik emisyon teori ile diyot parametreleri hesaplanmıştır.

İdeallik faktörü maksimum 1 olan Schottky diyot için emisyon akım yoğunluğu denklemi ile verilir

$$J = J_s [e^{eV/k_B T} - 1] \quad (3.15)$$

Burada, J_s : doyma akım yoğunluğu;

$$J_s = A^* T^2 [e^{-e\phi_b/k_B T}] \quad (3.16)$$

Doğru besleme akım denklemi;

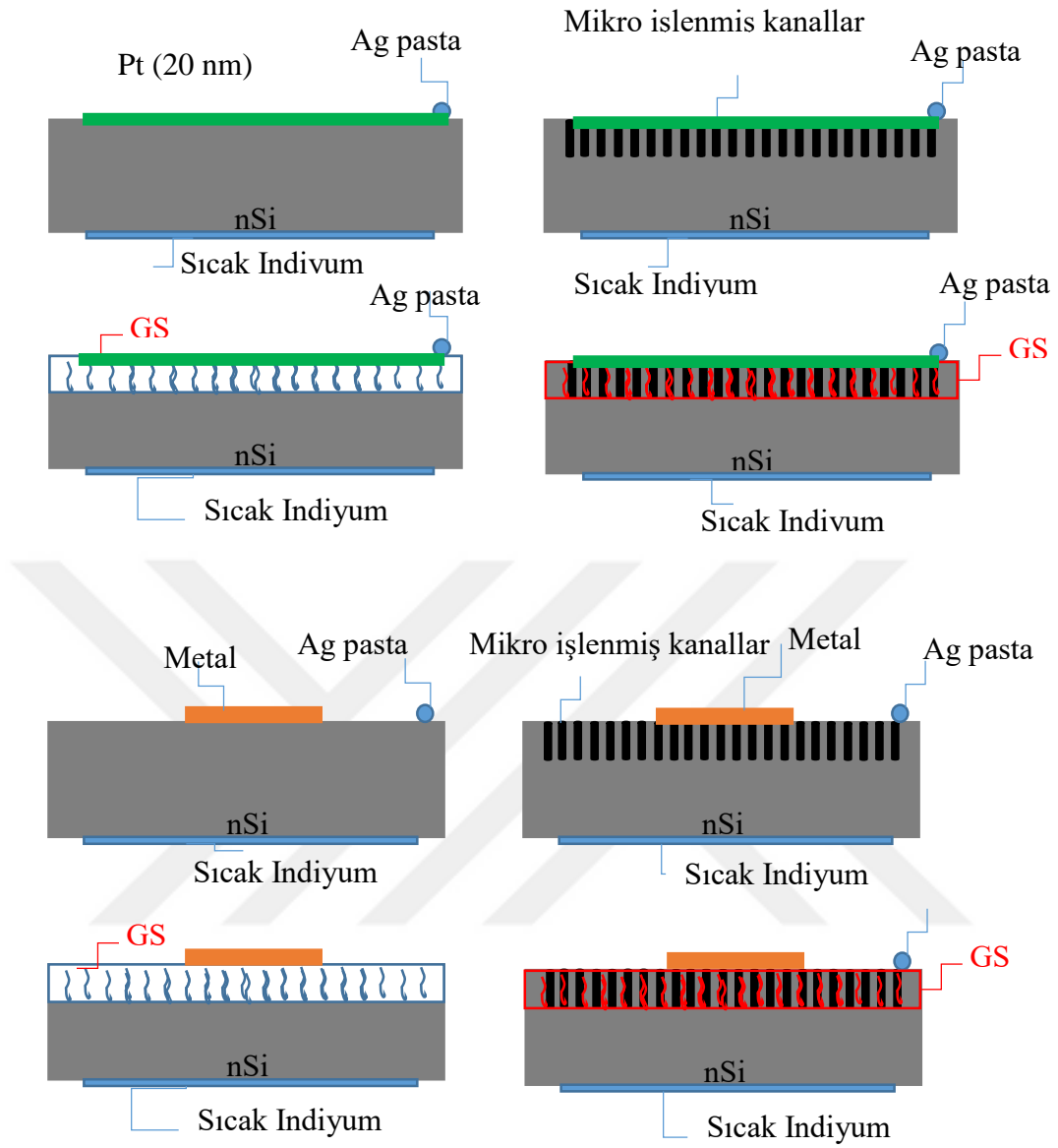
$$I = I_s e^{eV/nk_B T} \quad (3.17)$$

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

Deneysel ölçülen akım gerilim karakteristiklerinden belirlenen doyma akımları kullanılarak denklem 3.4 kullanılarak engel yüksekliği hesaplanmıştır.

$$e\phi_b = k_B T \ln \left[\frac{A A^* T^2}{I_s} \right] \quad (3.18)$$

A: aktif yüzey alanı, A^* : Richardson sabiti ($120 \text{ A/cm}^2 \text{ K}^2$).



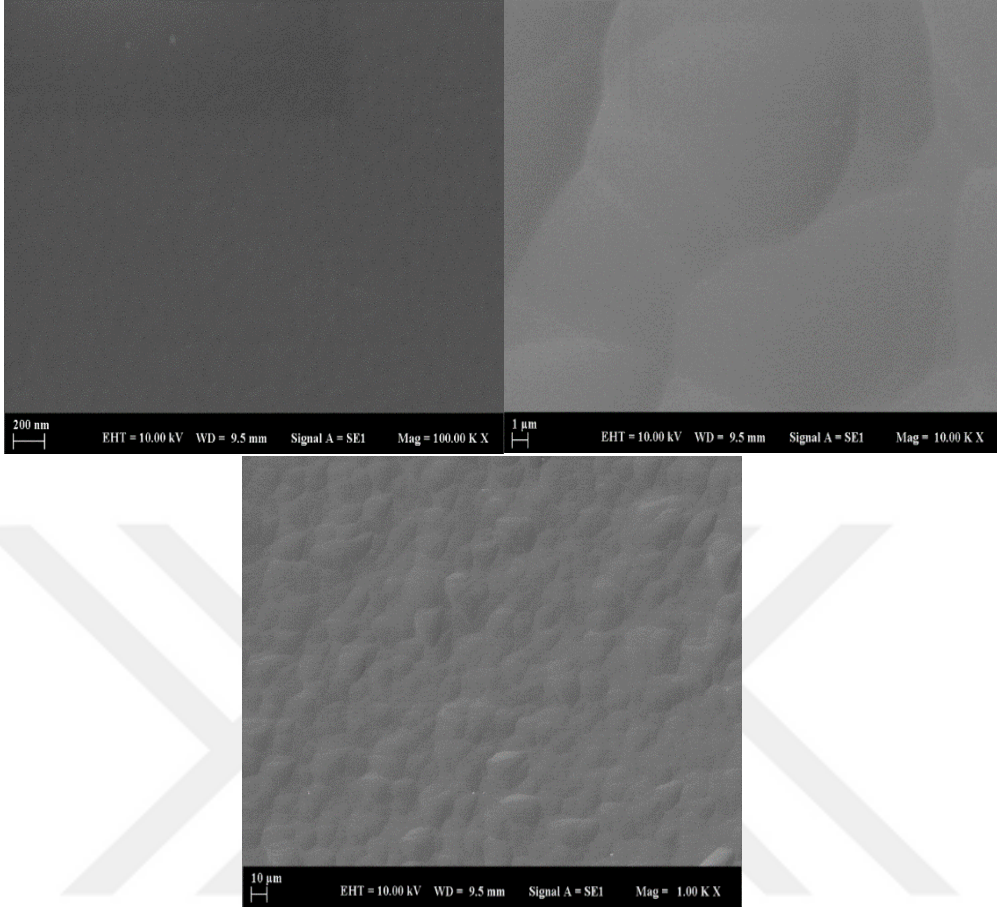
Şekil 3.7 Ag veya Ag pasta/GS/nSi/In yapılarının kontakların gösterimi.

4.1 Üretilen Malzeme Yüzeylerinin Taramalı Elektron Mikroskobu ile Yüzey Morfolojisi (SEM) Karakterizasyonu ve Yüzey Kimyasal Elemental Analizi (EDXRF)

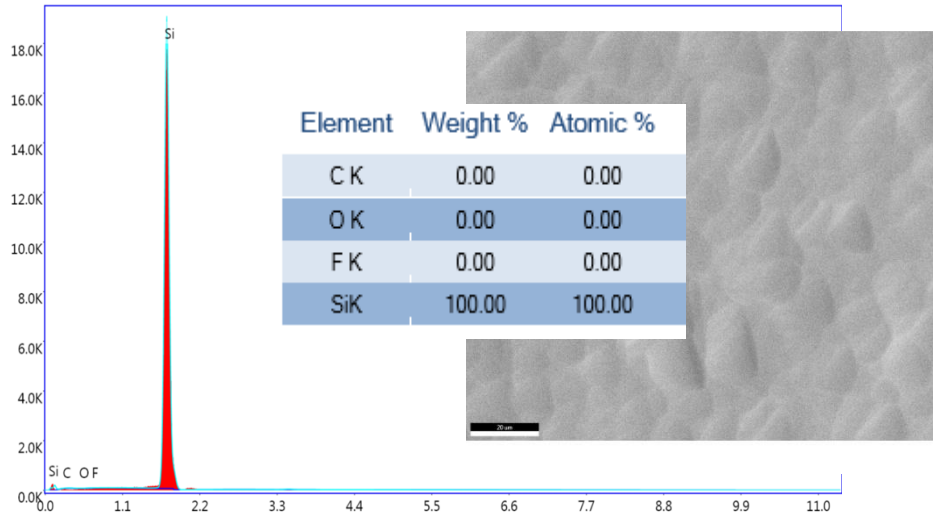
HF:Alkol:dH₂O elektroliti, farklı oran ve t=20 dakika süre, sabit akım yoğunluğunda 15 mA/cm² ve n-tipi (111) kristal yönelimli, öz direnci 0.01-0.02 Ω.cm olan cSi ve mm-cSi üzerinde elektrokimyasal anodizasyon ile üretilen GS katmanların taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey morfolojileri ve 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 nSi Tek Kristal Silisyum ve mm-nSi Mikro-işlenmiş Tek Kristal Silisyum Yüzeylerinin Morfolojik ve Kimyasal Karakterizasyonu

nSi ve mm-nSi üstten SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2' de görülmektedir. EDXRF ile ağırlıkça Silisyum oranı 100% olarak belirlenmiştir.

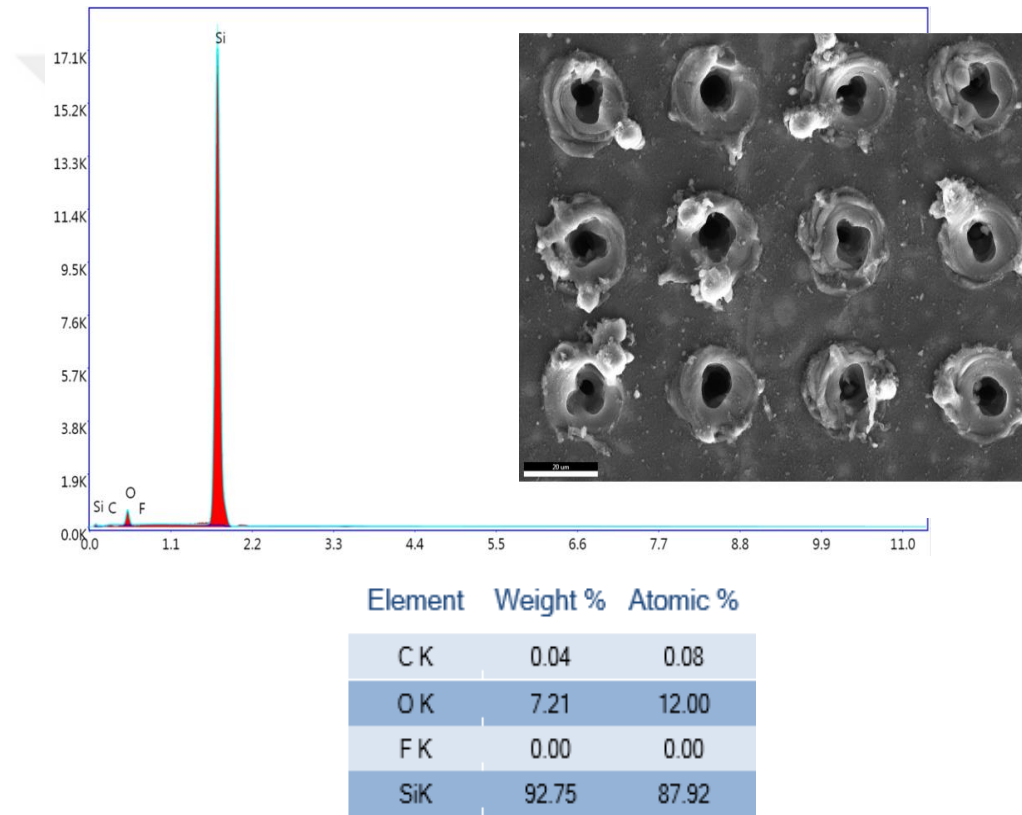


Şekil 4.1 nSi tek kristal Silisyumun farklı büyütmelede yüzey SEM görüntüleri.

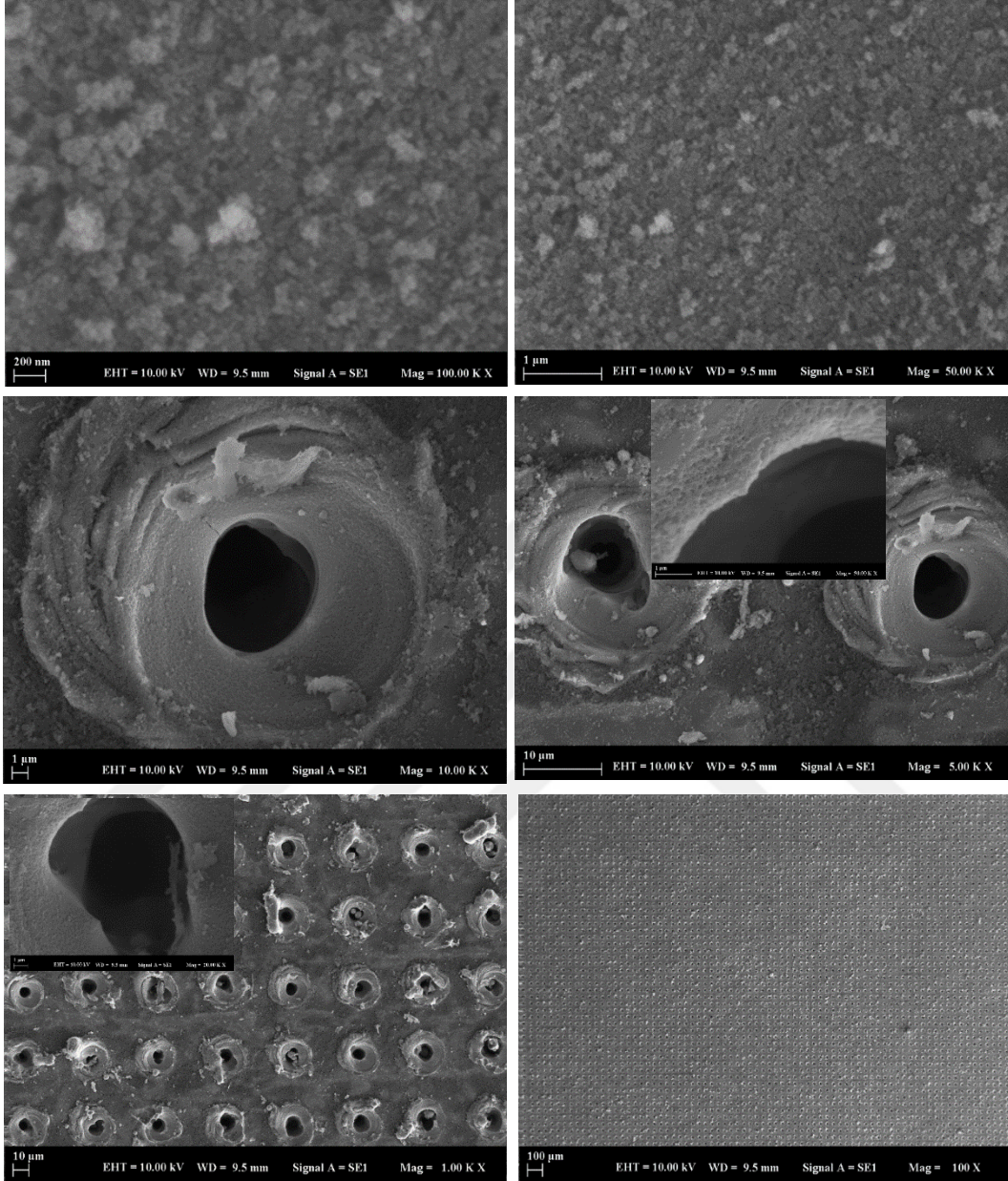


Şekil 4.2 nSi tek kristal Silisyumun EDXRF spektrumu.

mm-nSi EDXRF spektrumu ve SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’ de görülmektedir. mm-nSi yüzeyi lazer mikro işlemede tanımladığımız 20µm de bir 5 µm çaplı kanallarla uyumlu görseller vermiştir. Lazer CNC ile kanalların içerisinden çıkan eriyik silisyumun örnek yüzeyine dağıldığı kanallar arası Si yüzeyinin farklılaşması ve delik etrafı krater görüntülerinden anlaşılmıştır. Ayrıca EDF Si oranından geometrik olarak 30% delik oluşumuna karşılık 7.25% eksilme ile kendini göstermiştir. Kanallar yüzeye homojen yayılmıştır



Şekil 4.3 mm-nSi mikro-işlenmiş tek kristal Silisyumun EDXRF spektrumu.



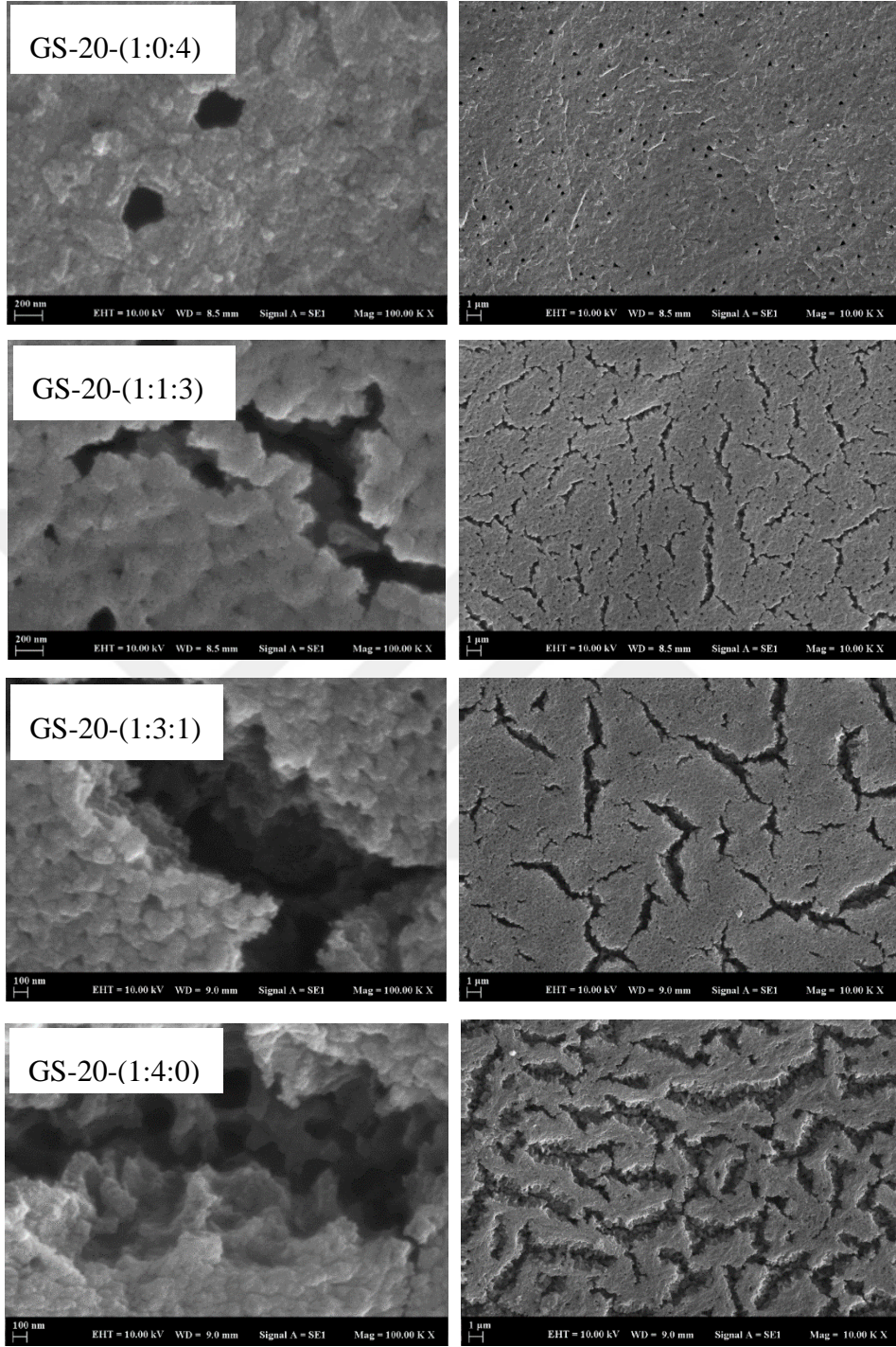
Şekil 4.4 mm-nSi mikro-işlenmiş tek kristal Silisyumun farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri.

4.1.2 nSi ve mm-nSi Yüzeyinde Üretilen Gözenekli Silisyumun Yüzeyinin Morfolojik ve Kimyasal Karakterizasyonu

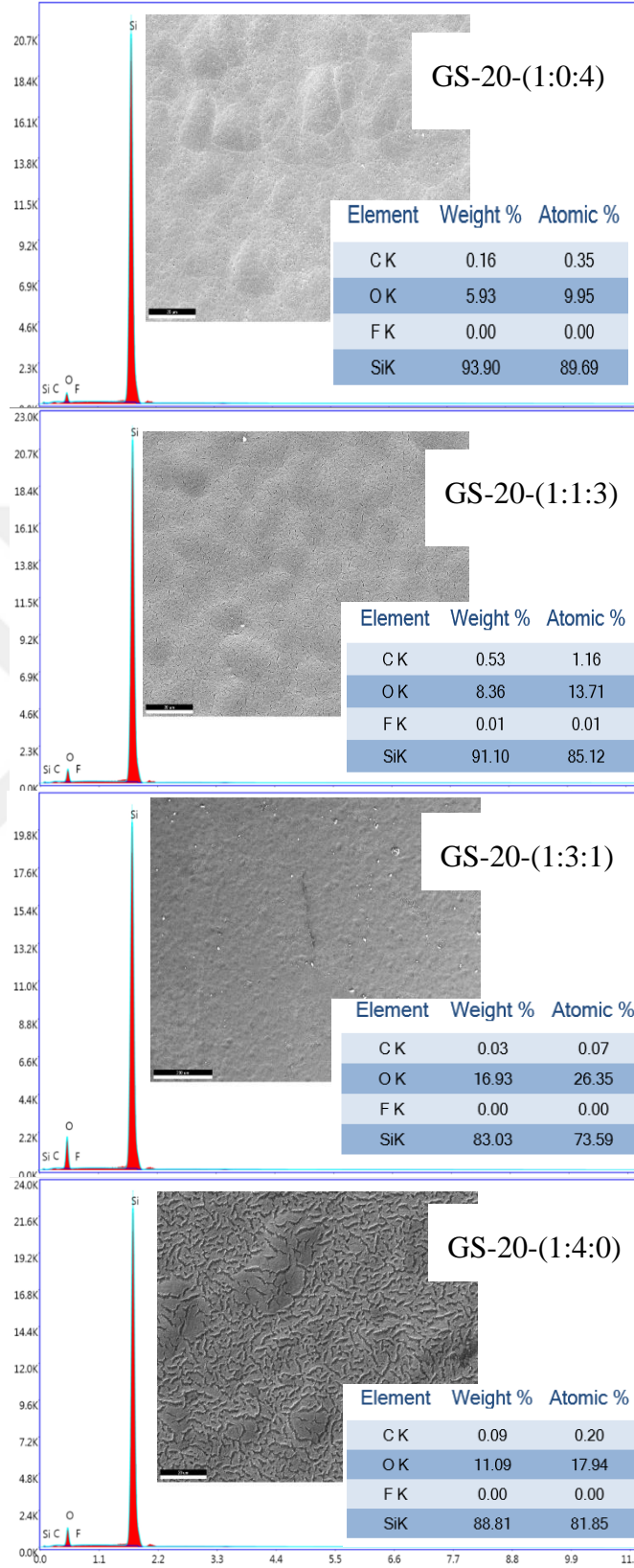
HF:Alkol:dH₂O elektroliti, farklı oran (1:y:1) ve t=20 dakika süre, sabit akım yoğunluğunda 15 mA/cm² ve n-tipi (111) kristal yönelimli, öz direnci 0.01-0.02 Ω.cm olan cSi üzerinde elektrokimyasal anodizasyon ile üretilen GS katmanların GS üstten yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.5'te görülmektedir. Silisyumun mat yüzeyinde oluşturulan GS tabakalar incelendiğinde; küçük taneli homejen dağılımlı 200-250 nm çaplı deliklerle bezeli bir yapıda geliştiği, elektrolit alkol içeriği arttıkça tanelerin büyüdüğü yarıkların oluştuğu ve 1:1:3 elektroliti için 200nm genişlikli yarıklarken, elektrolit alkol oranı 3 katına çıktığında 1:3:1 de 1µm mertebesinde yarıklar ve 1:4:0 da ise 1 µm mertebesinde konikleşen derinleşen ve sıklaşan yarıklar şeklinde kendini gösterdiği belirlenmiştir. Gözeneklenme ve tabaka kalınlığı artmıştır.

EDXRF spektrumları ise Şekil 4.6'da görülmektedir. Silisyum yüzeyinde GS oluşturulduğunda anodizasyon ile Si atomlarının kopması ve boşlukların oluşması nedeniyle Si% 83-94% mertebesine azalmıştır. Alkol oranı arttığında yüzey oksijen konsantrasyonu artmış ve C da eklenmiştir. Elektrolit su içeriği olmaması durumunda Si kopması tamamen su içerene göre fazla olmakla birlikte su alkol içeren çözeltilere kıyasla yavaşlamıştır.

Çözeltinin içeriği çözünme mekanizması üzerine etkili olduğu su ve alkolün beraber bulunması derine çözünme kalınlık artırıcı etki gösterirken sadece alkol olması yüzeyin gözenekliliğinin artışında etkili olmuştur.



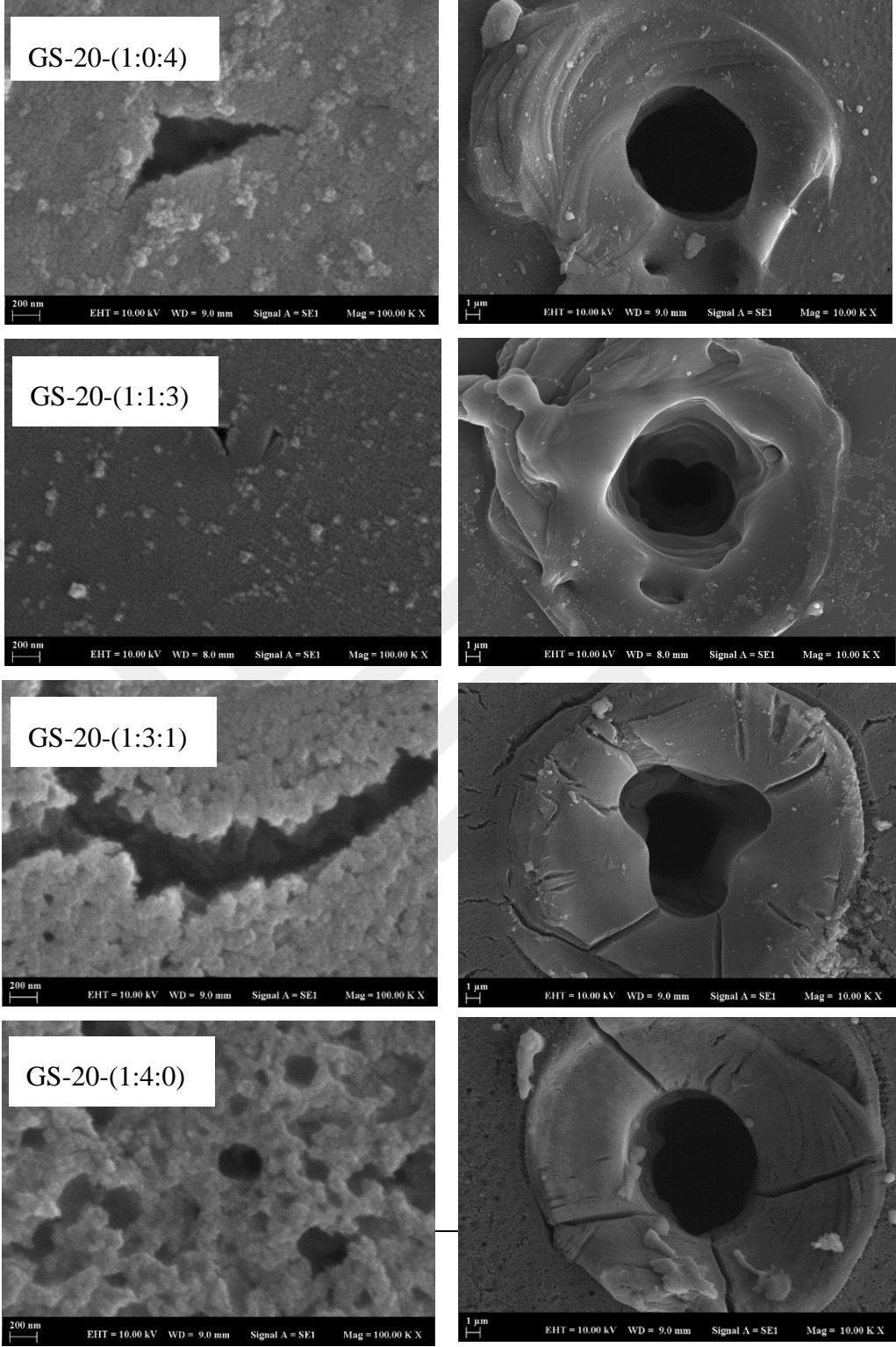
Şekil 4.5 nSi tek kristal Silisyum yüzeyinde farklı elektrolit, t=20 dk süreyle üretilmiş GS katmanların yüzey SEM görüntüleri.



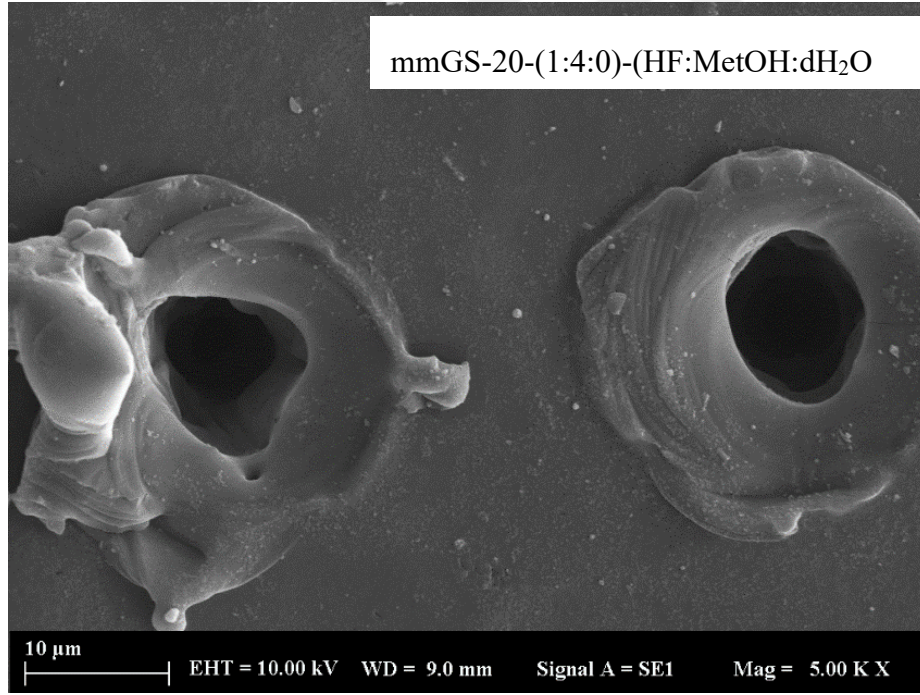
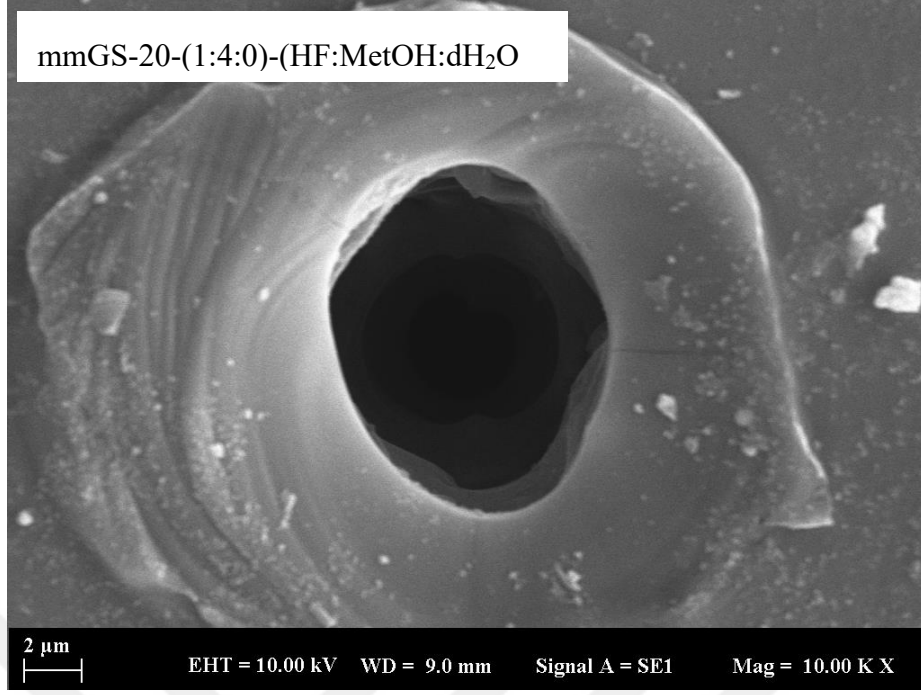
Şekil 4.6 nSi tek kristal Silisyum yüzeyinde farklı elektrolit, $t=20$ dk süreyle üretilmiş GS katmanların yüzey EDXRF spektrumları.

HF:Alkol:dH₂O elektroliti, farklı oran (1:y:1) ve t=20 dakika süre, sabit akım yoğunluğunda 15 mA/cm² ve n-tipi (111) kristal yönelimli, öz direnci 0.01-0.02 Ω.cm olan mm-cSi üzerinde elektrokimyasal anodizasyon ile üretilen GS katmanların GS üstten yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.7’de (Büyütülmüş görüntüler Şekil 4.8- 4.11) görülmektedir. Mikro işlenmiş Si mat yüzeyinde farklı elektrolitler içinde oluşturulan GS tabakalar incelendiğinde; küçük taneli homejen dağılımlı eşdeğer şartlarda üretilen GS ye göre daha az gözenekli elektrolit alkol içeriği arttıkça tanelerin büyüdüğü yarıkların oluştuğu taban bölgede 100 nm gözeneklerle bezeli sıkı bir ağ tabaka oluştuğu belirlenmiştir. Kanalların içinde gözeneklenme ve yüzeyel yapı yarıklanma en yüksek 1:3:1 elektroliti ile oluştuğu için zaman farklı GS oluşumu bu anodizasyon süresi ile seçilmiştir. Literatürde de bu duruma değinilmiş gözeneklenme dinamiği alkol ilişkisi tanımlanmıştır (Zhang, 2016; Urata, 2012).

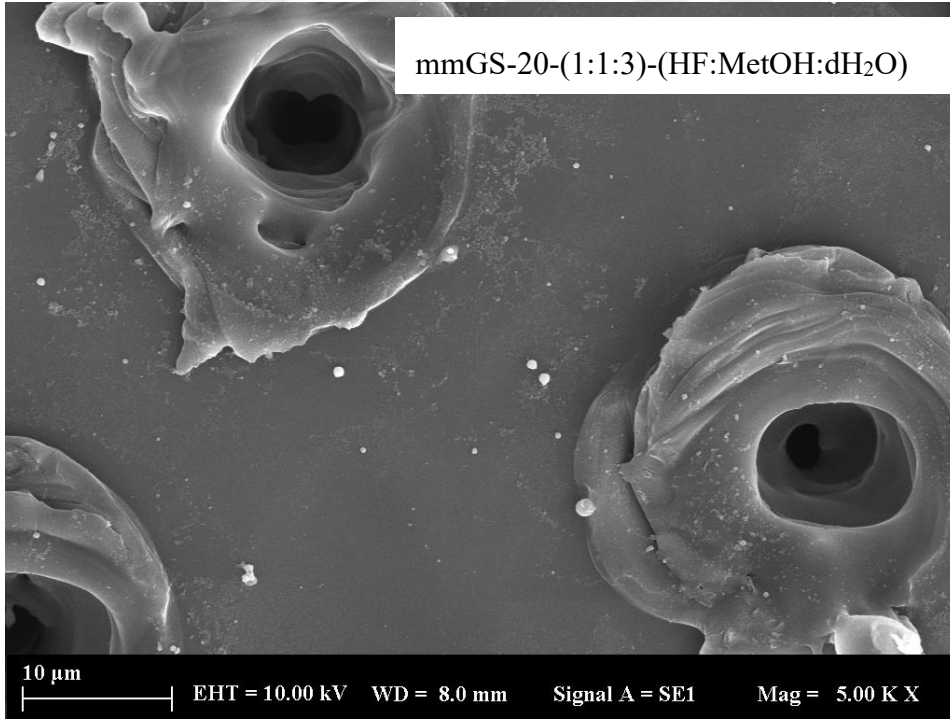
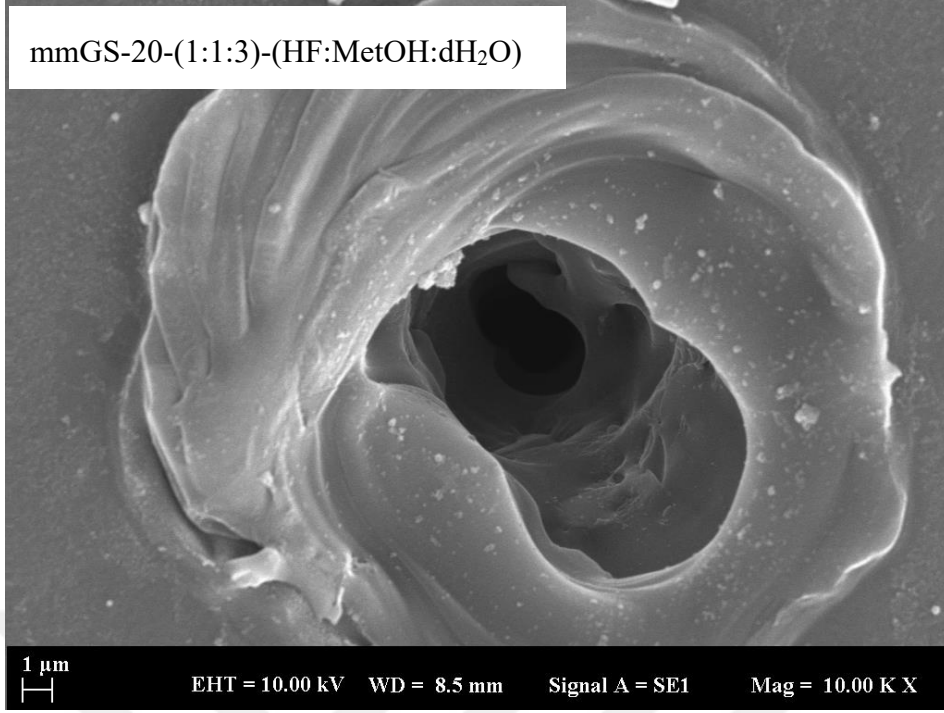
Şekil 4.12 mm-nSi altlık ve GS yapıların EDXRF sonuçları değerlendirildiğinde 30% yüzeye yayılan kanal oluşumu nsi altlık 100%Si oranını 91.38 % Si e düştüğü 8.62% azalışa sebep olduğu belirlenmiş yapılan lazer kanal oluşumu esnasında kanaldan çıka Si yapının Si yüzeye yayıldığı yüzeyin nm yapılı Si partiküller ile kaplandığı belirlenmiştir.



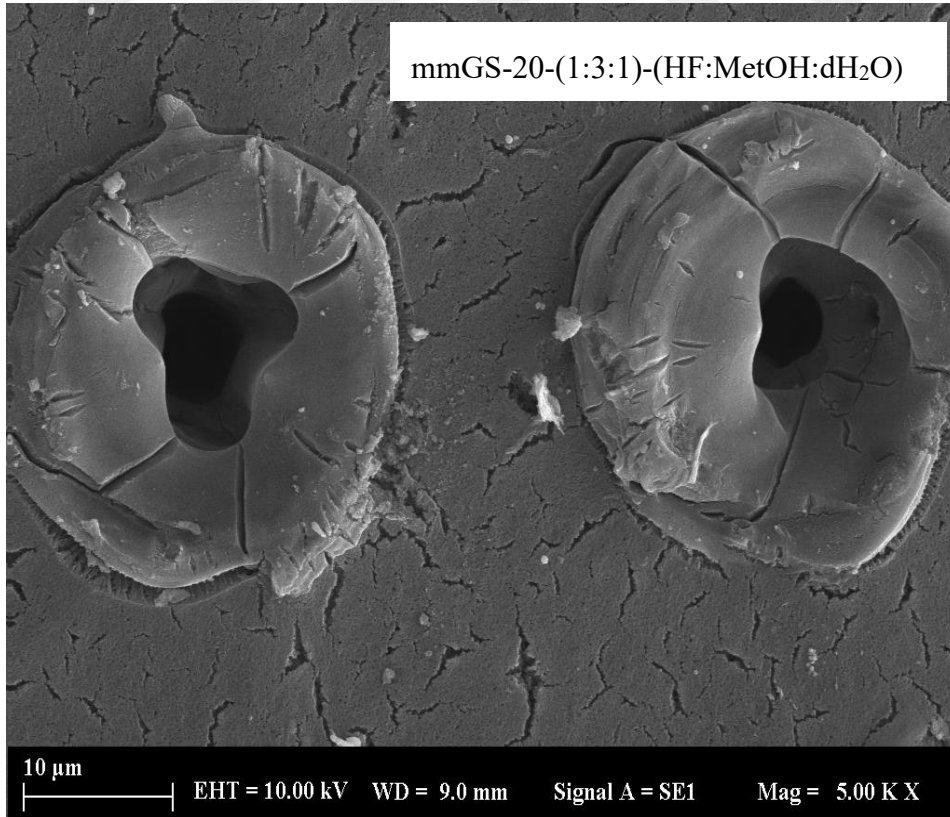
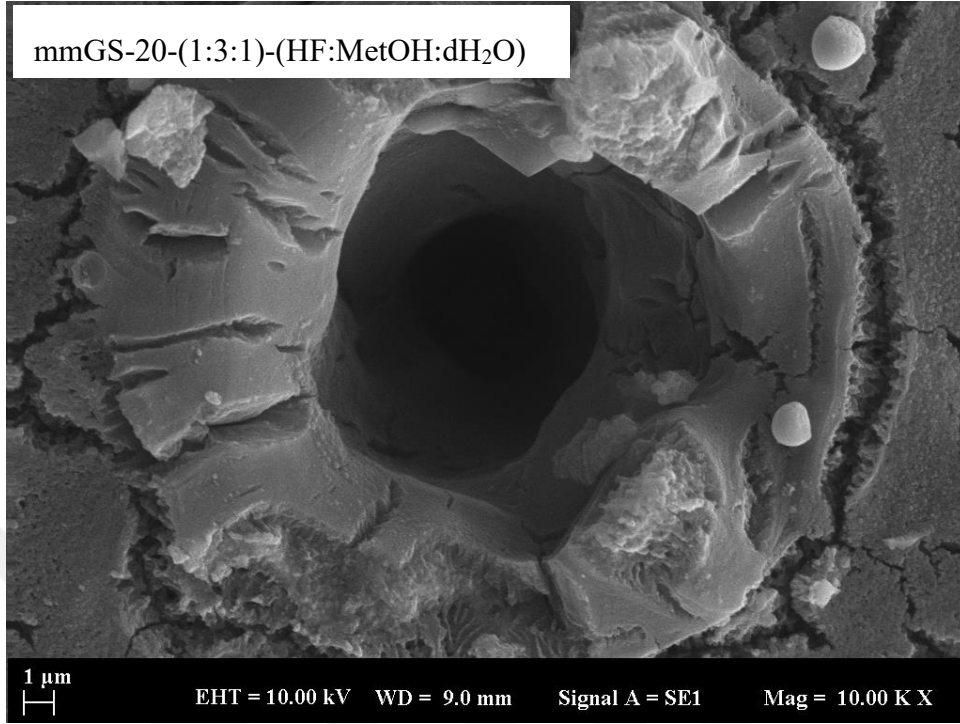
Şekil 4.7 mm-nSi mikro-işlenmiş tek kristal Silisyum yüzeyinde farklı elektrolit, $t=20$ dk süreyle üretilmiş GS katmanların yüzey SEM görüntüleri.



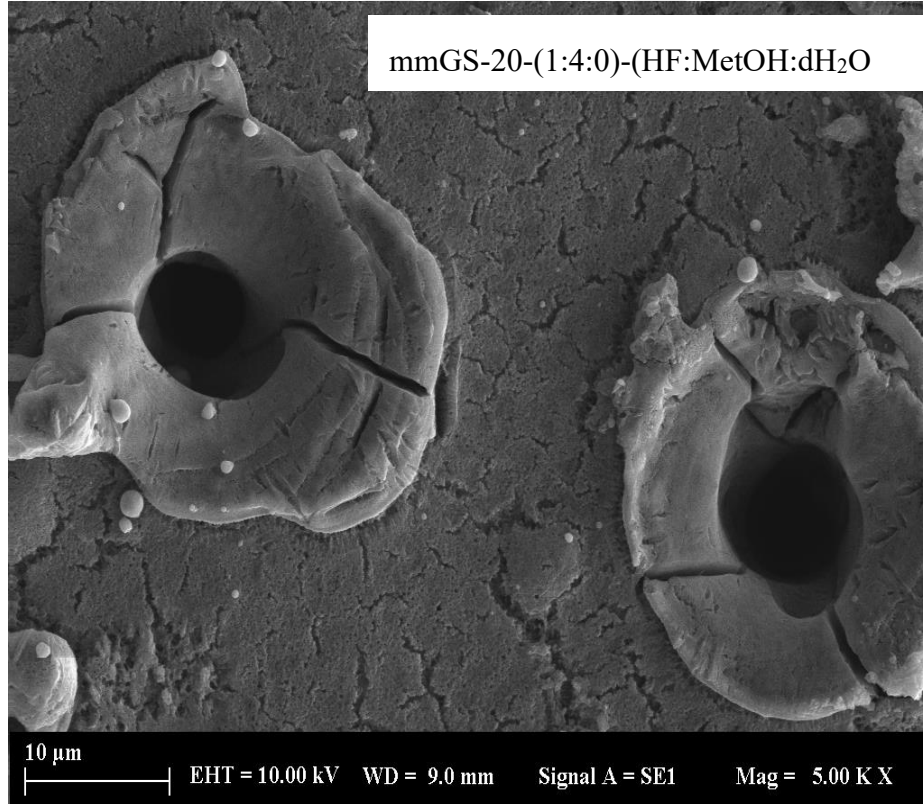
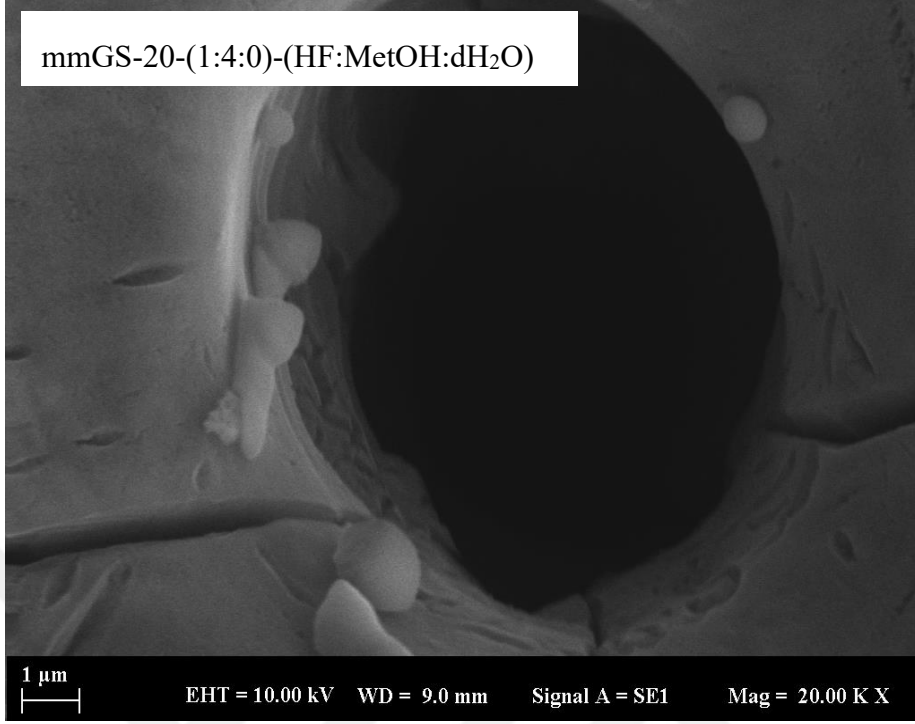
Şekil 4.8 Mikro işlenmiş tek kristal silisyum ile (1:0:4) (HF:MetOH:dH₂O) elektrolit içinde, t=20 dk süreli üretilmiş GS yüzeyin farklı büyütmelede SEM görüntüleri.



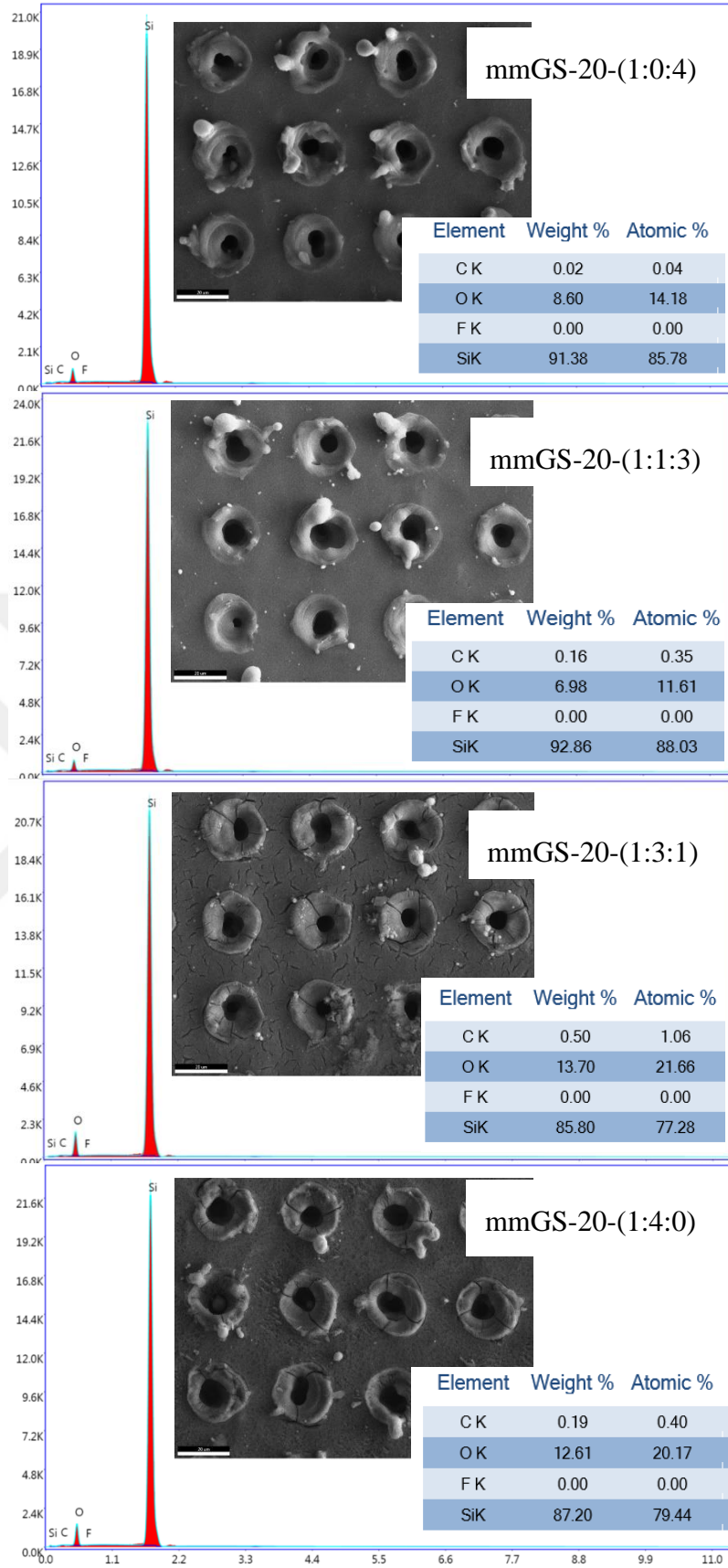
Şekil 4.9 Mikro işlenmiş tek kristal silisyum ile (1:1:3) (HF:MetOH:dH₂O) elektrolit içinde, $t=20$ dk süreli üretilmiş GS yüzeyin farklı büyütmelerde SEM görüntüleri.



Şekil 4.10 Mikro işlenmiş tek kristal silisyum ile (1:3:1) (HF:MetOH:dH₂O) elektrolit içinde, $t=20$ dk süreli üretilmiş GS yüzeyin farklı büyütmelede SEM görüntüleri.

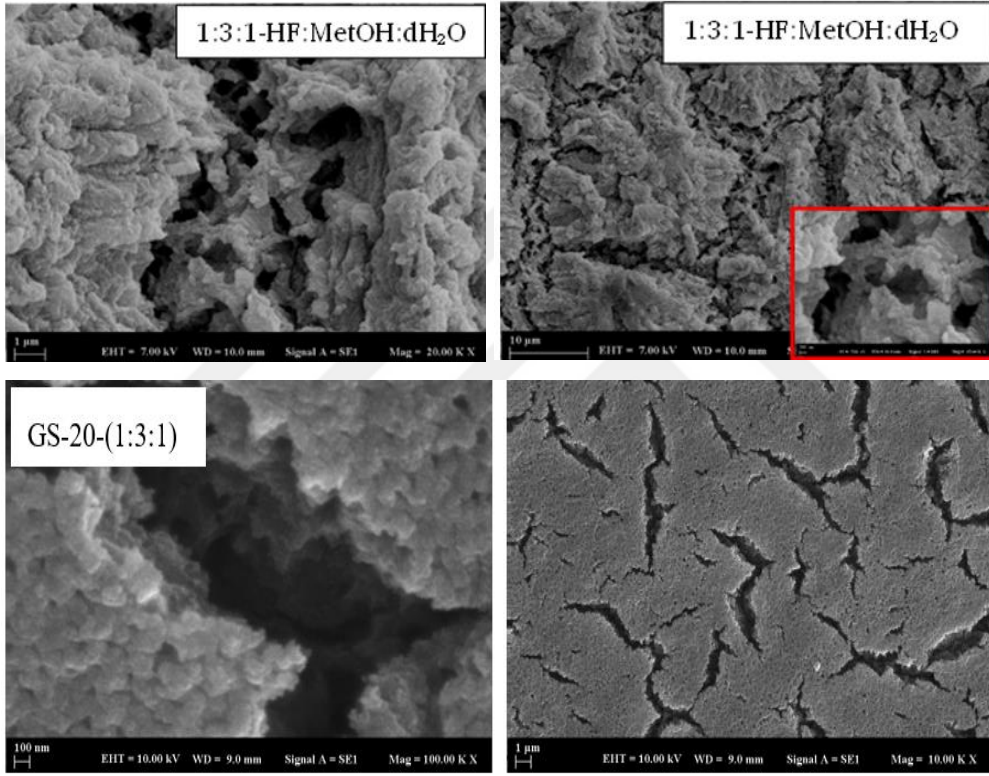


Şekil 4.11 Mikro işlenmiş tek kristal silisyum ile (1:4:0) (HF:MetOH:dH₂O) elektrolit içinde, $t=20$ dk süreli üretilmiş GS yüzeyin farklı büyütme SEM görüntüleri.



Şekil 4.12 Mikro işlenmiş tek kristal silisyum ile farklı elektrolit içinde, $t=20$ dk süreli üretilmiş GS yüzeyin EDXRF sonucu.

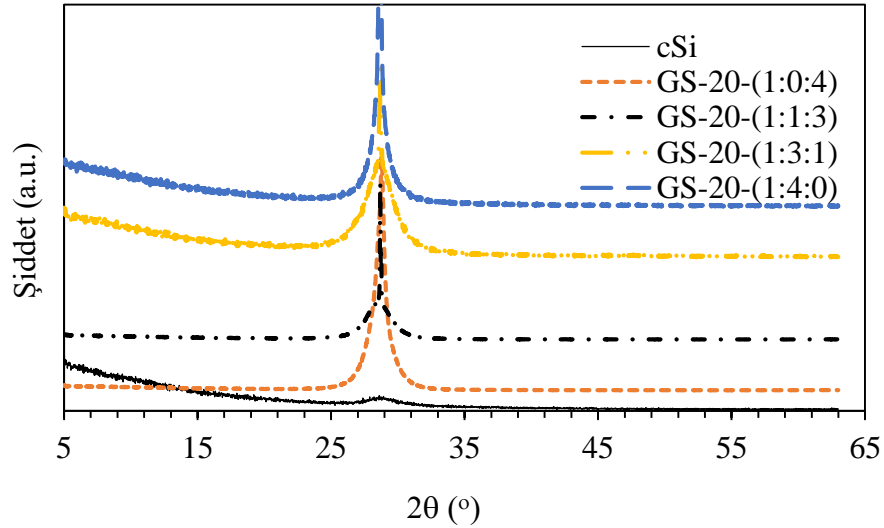
Bununla beraber Si kristallerin genel olarak arka yüzünde GS oluşturmanın parlak yüzeyinde oluşturma ile net farklılıklar oluşturduğu da önemlidir. Grubumuz geçmişte yaptığı bir çalışma sonuçları (Şarlı B., 2022) ile karşılaştırma yapıldığında yaklaşık benzer şartlarda (akım yoğunluğu 30 mA/cm^2) nSi parlak yüzeyinde oluşturulan GS katmanlar karşılaştırıldığında (Şekil 4.13) mat yüzeyde başlangıç dislokasyon varlığında hem tane boyutları hem de gözenek boyutlarının nano boyutlu olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.13 nSi tek kristal Silisyum yüzeyinde a) Şarlı, 2022 b) bu çalışma GS katmanların yüzey SEM görüntüleri.

4.2 Üretilen Gözenekli Silisyum Tabakaların Yapısal X-Işını Kırınımı (XRD) Karakterizasyonu

cSi ve farklı elektrolit ile hazırlanan GS' un XRD kırınım desenleri Şekil 4.14' te verilmiştir. 28,6138° de cSi de gözlenen (111) yönelimine ait pik (JCPDS file 27-1402) mm-cSi de aynı ölçülmüştür. Tüm GS katmanlarda da tek pik olarak belirmiş başka yapısal dönüşüm veya değişim bunlarda da izlenmemiştir. Yapıların örgü parametreleri ve kristalit tane boyutları bölüm 3' te verilen denklem (3.1) ve (3.2) kullanılarak hesaplanmış, Tablo 4.2 de verilmiştir.



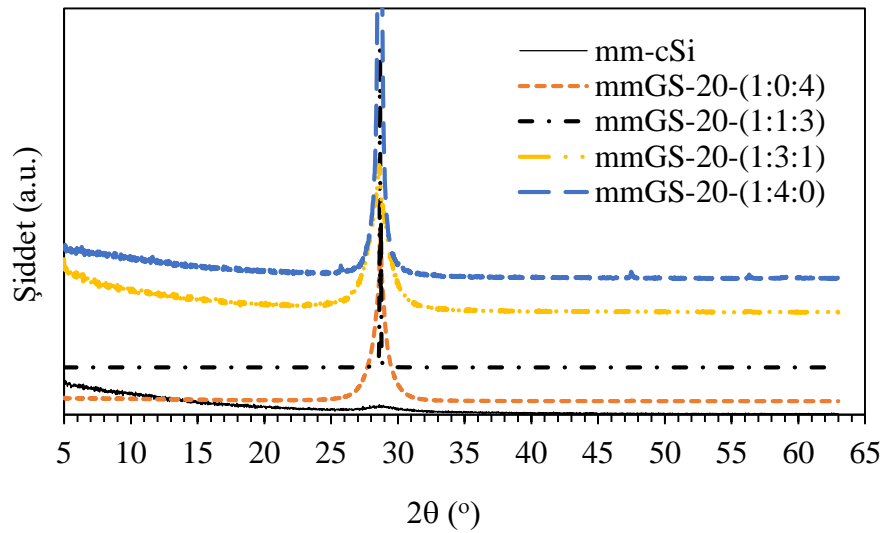
Şekil 4.14 Tek kristal Silisyumdan üretilmiş GS yapıların XRD desenleri.

Tablo 4.1 Tek kristal Silisyumdan üretilmiş GS yapıların XRD hesaplanan yapısal parametreleri.

	Pos. [°2θ]	FWHM [°]	d_{hkl} [Å]	Kristalit Boyutu [Å]	Örgü Parametresi [Å]
cSi	28.6138	0.614	3.11716		5.39908
GS-20-(1:0:4)	28.7829	0.2047	3.09923	376.1958	5.36802
GS-20-(1:1:3)	28.7026	0.1535	3.10771	501.6865	5.38271
GS-20-(1:3:1)	28.6436	0.1023	3.11398	752.9536	5.39357
GS-20-(1:4:0)	28.6524	0.1023	3.11305	752.8215	5.39196

Parametreler incelendiğinde, (111) yönelim pikinin açı değerinin daha büyük açılara kaydığı, tane boyutları ise 38-75 nm aralığında sadece su içerikli çözeltilerde MetOH içerenlere göre yaklaşık 1.5-2 kat daha küçük olduğu belirlenmiştir. Küçük taneli sadece su içeren HF tabanlı 1:0:4 çözeltisi GS yapının örgü parametresinin hem cSi hemde diğer GS lere oranla düşük olduğu hesaplanmıştır. Elektrolite alkol eklenmesi Si sökölme mekanizmasında etkin rol oynamakta homojen gözenekliliğe olanak sağlamaktadır.

mm-cSi ve farklı elektrolit ile hazırlanan GS/mm-nSi' un XRD kırınım desenleri Şekil 4.15' te verilmiştir. 28,6138° de cSi de gözlenen (111) yönelimine ait pik 26.6626° de artarak belirmiş kanal oluşumu esnasında kanaldan çıkan eriyik silisyum yapının yüzeye kaplanması sebebiyle bu durumun oluştuğu düşünülmüştür örgü parametresi cSi ye göre mm-cSi de azalmıştır. Mm cSi üzerinde farklı elektrolitlerle üretilen tüm GS katmanlarda da tek pik olarak belirmiş başka yapısal dönüşüm veya değişim izlenmemiştir. Yapıların örgü parametreleri ve tane boyutları bölüm 3' te verilen denklem (3.1) ve (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır bu parametreler Tablo 4.2 de verilmiştir.



Şekil 4.15 Mikro işlenmiş tek kristal Silisyumdan üretilmiş GS yapıların XRD desenleri.

Tablo 4.2 Mikro işlenmiş tek kristal Silisyumdan üretilmiş GS yapıların XRD hesaplanan yapısal parametreleri.

	Pos. [°2θ]	FWHM [°2θ]	d_{hkl} [Å]	Kristalit Boyutu [Å]	Örgü Parametresi [Å]
mm-cSi	28.6626	0.1023	3.11196	125.423	5.39007
mmGS-20-(1:0:4)	28.6764	0.1279	3.11049	602.090	5.38753
mmGS-20-(1:1:3)	28.6687	0.1023	3.11131	752.775	5.38895
mmGS-20-(1:3:1)	28.5606	0.1535	3.12284	701.806	5.40892
mmGS-20-(1:4:0)	28.6421	0.1023	3.11415	752.822	5.39387

Parametreler incelendiğinde, (111) yönelim pikinin açısı değerinin daha büyük açılara kaydığı veya çok az azaldığı durumlar tespit edilmiştir. Tane boyutları ise 60-75 nm aralığında sadece su içerikli çözeltide MetOH içerenlere göre yaklaşık 1.2 kat daha küçük olduğu belirlenmiştir.

4.3 Üretilen Gözenekli Silisyum Tabakaların Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrumu (FTIR)

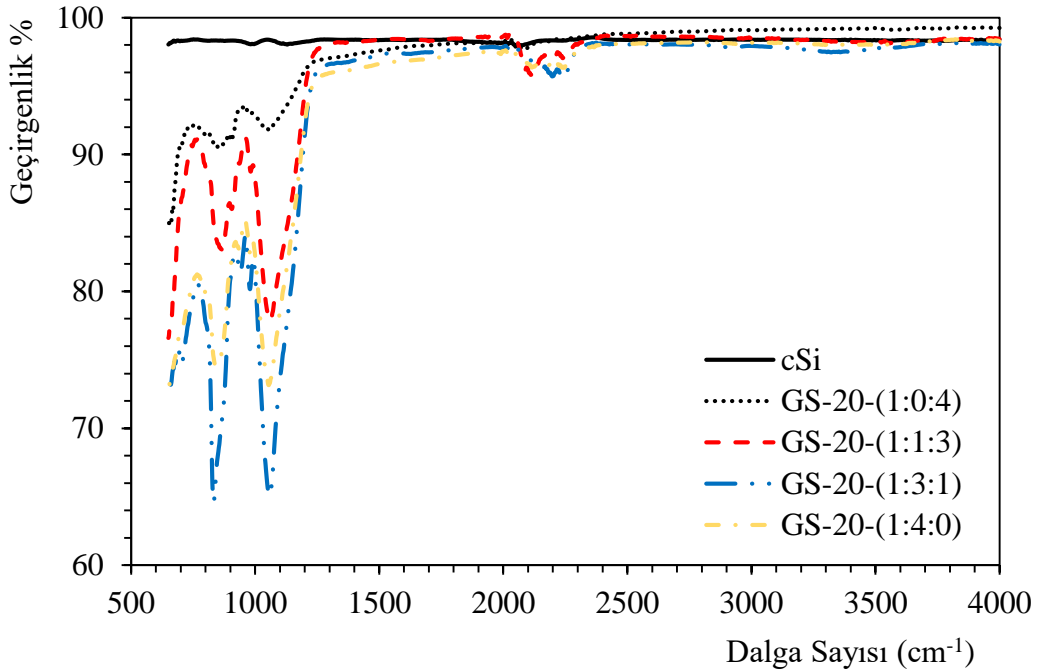
nSi ve mikro-işlenmiş nSi altlıklar üzerinde Tablo 3.1a de verilen şartarda üretilmiş GS yüzeylerden Perkin Elmer Lambda 2 FTIR spektrum cihazı kullanılarak 650-4000 cm^{-1} ölçülmüştür. Silisyumun olası FTIR pikleri literatürden alınarak Tablo 4.3 te listelenmiştir.

Tablo 4.3 Silisyum FTIR spektrum aralığında kimyasal bağları.

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Kimyasal Bağ	Referans
640-650	S-H _x	(Yu, 2004)
805-835-870	Si-H _x	(Wang, 2005)
876-881	O _y -Si-H _x	(Gole, 1997)
1010-1100	Si-O-Si	(Gole, 1997)
2200-2300	O _y -Si-H _x	(Gole, 1997)
2090-2140	Si-H _x	(Mawhinney, 1997)

4.3.1 nSi Yüzeyinde Üretilen Gözenekli Silisyumun Yüzeyinin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrumu (FTIR) Analizi

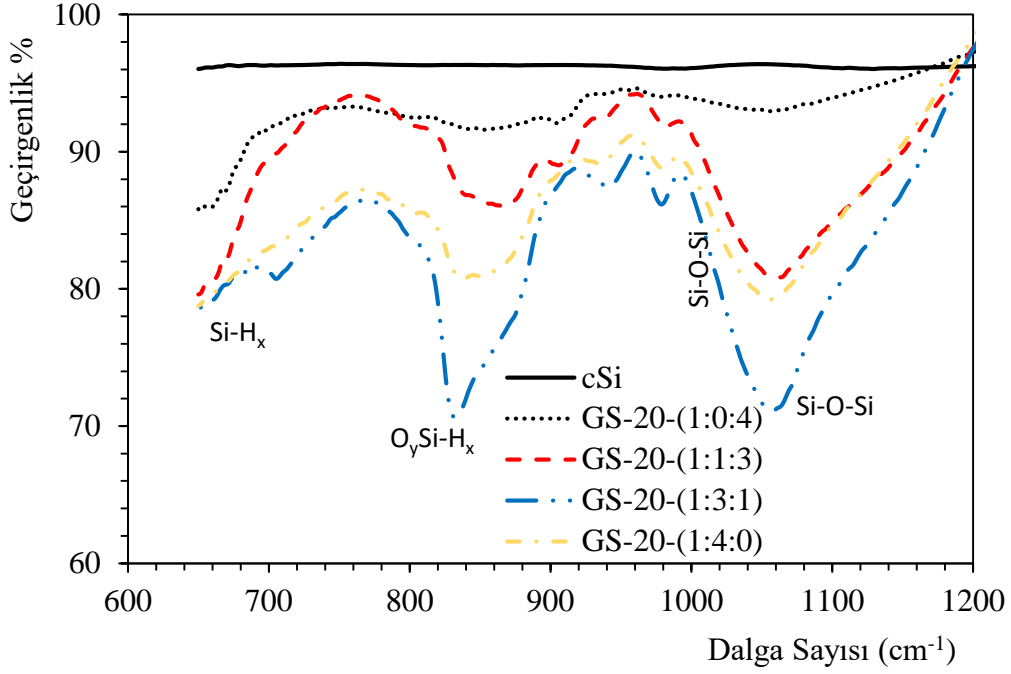
Şekil 4.16-18 farklı dalga sayı aralıklarında nSi ve GS yapıların FTIR spektrumunu vermektedir. Şekil 4.17 ve 4.18 dar dalga sayısı aralığında pikler netleştirilerek incelendiğinde cSi yüzeyinde –O ve –H bağlarının hemen hemen hiç soğurulmadığı GS yapıda ise Si-O-Si ($940-1050\text{ cm}^{-1}$), ($820-840$ ve $2200-2260\text{ cm}^{-1}$) $\text{O}_y\text{Si-H}_x$ ve ($650-700$ ve $\sim 2110\text{ cm}^{-1}$) Si-H_x bölgelerinde oksijen ve hidrojen bağları sebebiyle üretim şartlarına göre farklılaşan miktarda soğurma pikleri gözlenmiştir.



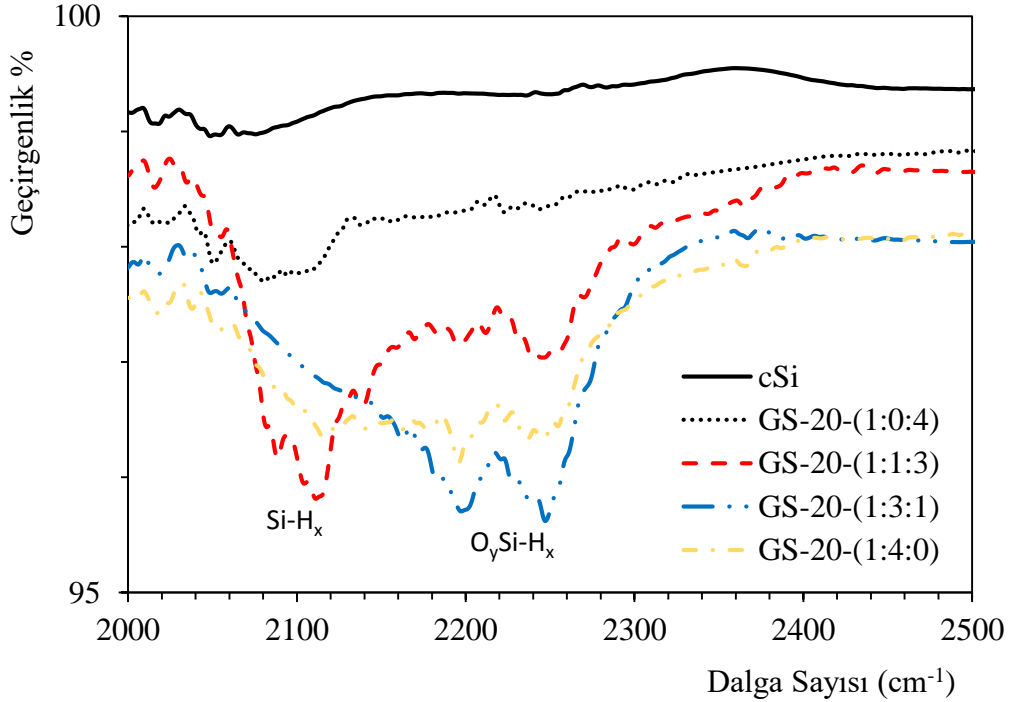
Şekil 4.16 Tek kristal Silisyum ve yüzeyinde farklı şartlarda üretilmiş GS yapıların FTIR spektrumları ($650-4000\text{ cm}^{-1}$).

Pikler GS filmlerin üretim şartlarında çözelti içeriğine bağlı olduğu özellikle 1:3:1 hacimce 3/5 birim metanol ile üretilen GS yapı yüzeyinde her üç kimyasal bağa ait soğurma pik şiddetlerinin arttığı belirlenmiştir. SEM fotoğrafları incelendiğinde artan gözeneklilikle birlikte çözelti içeriği alkol ve suyu bir arada bulunduran kompozisyonlarda bağların daha şiddetlendiği gözlenmiştir. Anodizasyon çözeltisi tek başına HF.dH₂O içeriği ile kimyasal bağ şiddetleri en düşük seviyede kalmıştır. Suyun parçalanması ile oluşan oksijenler hidrojen iyonlarını benzer hızla tepkimeye girmesi nedeniyle hem gözenelenme hızı sınırlanmış kalmakta hemde dolayısıyla

yüzey bağları oluşum hızı kısıtlanmaktadır. Alkolün ıslatma ve yüzey etkileşimi sudan yüksek olması sebebiyle GS yapının hidrofobik durumu da göz önüne alındığında bu sonuç kaçınılmazdır.



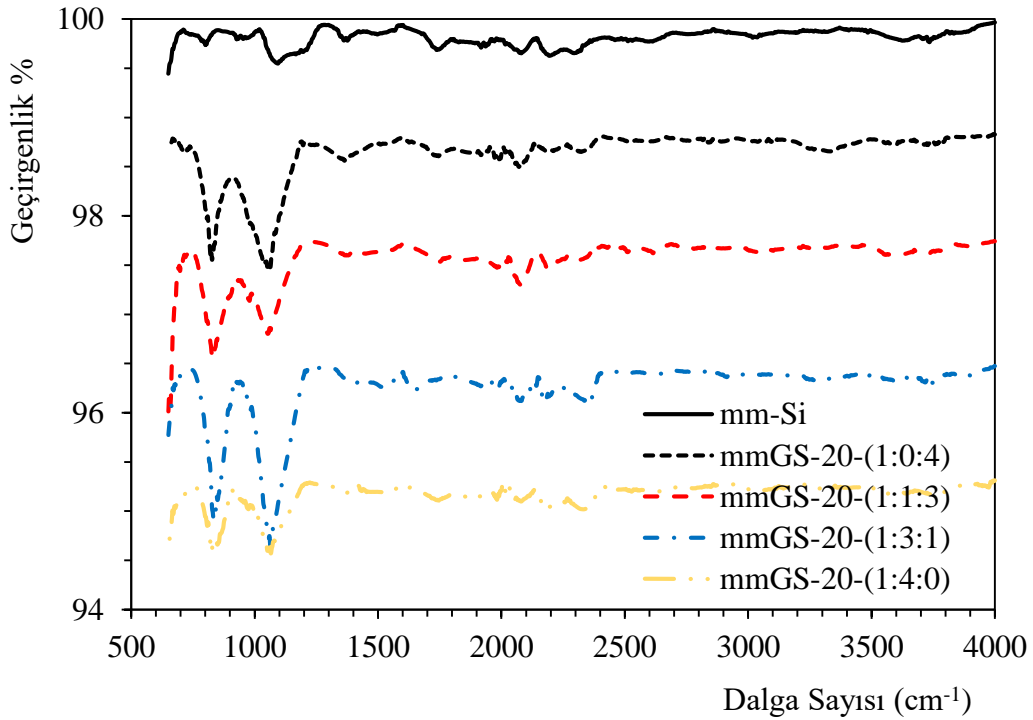
Şekil 4.17 Tek kristal Silisyum ve yüzeyinde farklı şartlarda üretilmiş GS yapıların FTIR spektrumları (600-1200 cm^{-1}).



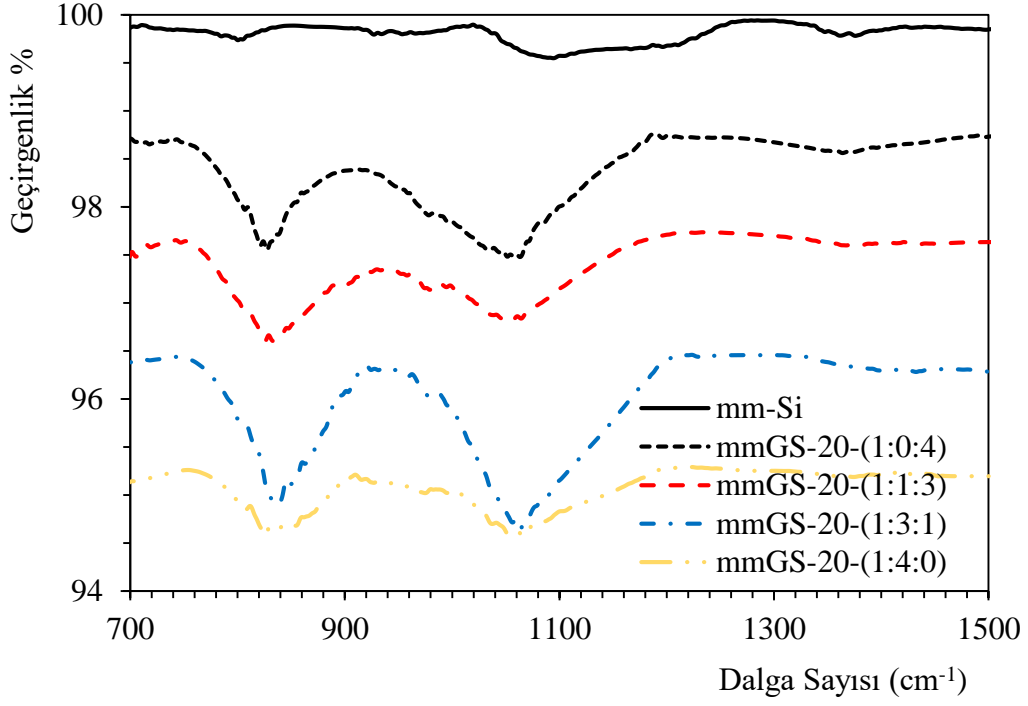
Şekil 4.18 Tek kristal Silisyum ve yüzeyinde farklı şartlarda üretilmiş GS yapıların FTIR spektrumları (2000-2500 cm^{-1}).

4.3.2 Mikro işlenmiş nSi Yüzeyinde Üretilen Gözenekli Silisyumun Yüzeyinin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrumu (FTIR) Analizi

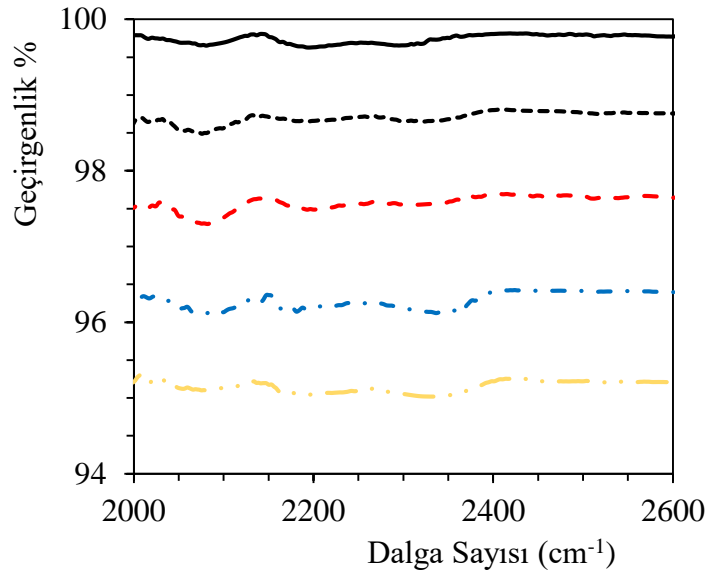
Şekil 4.19-21 farklı dalga sayı aralıklarında mm-nSi ve üzerinde üretilen GS yapıların FTIR spektrumunu vermektedir. Şekil 4.20 ve 4.21 dar dalga sayısı aralığında pikler netleştirilerek incelendiğinde mm-nSi yüzeyinde -O ve -H bağlarının nSi ye göre daha fazla soğurulduğu, GS yapıda ise Si-O-Si (940-1050 cm^{-1}), (820-840 ve 2200-2260 cm^{-1}) O_ySi-H_x ve (650-700 ve ~2110 cm^{-1}) Si-H_x bölgelerinde oksijen ve hidrojen bağları sebebiyle üretim şartlarına göre farklılaşan miktarda soğurma pikleri gözlenmiştir, EMD yüzey etkileşiminde kanal varlığı sebebiyle şiddetler genel olarak mikro işlenmemiş yapıdakine göre azdır. Soğurma pikleri frekansları aynı kalmıştır. 1:3:1 hacimce 3/5 birim metanol elektroliti ile üretilen GS yüzeyinde de nSi ile olandaki gibi soğurma pik şiddetlerinin arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.19 Mikro-işlenmiş tek kristal Silisyum ve yüzeyinde farklı şartlarda üretilmiş GS yapıların FTIR spektrumları (650-4000 cm^{-1}).



Şekil 4.20 Mikro-işlenmiş tek kristal Silisyum ve yüzeyinde farklı şartlarda üretilmiş GS yapıların FTIR spektrumları (700-1500 cm⁻¹).



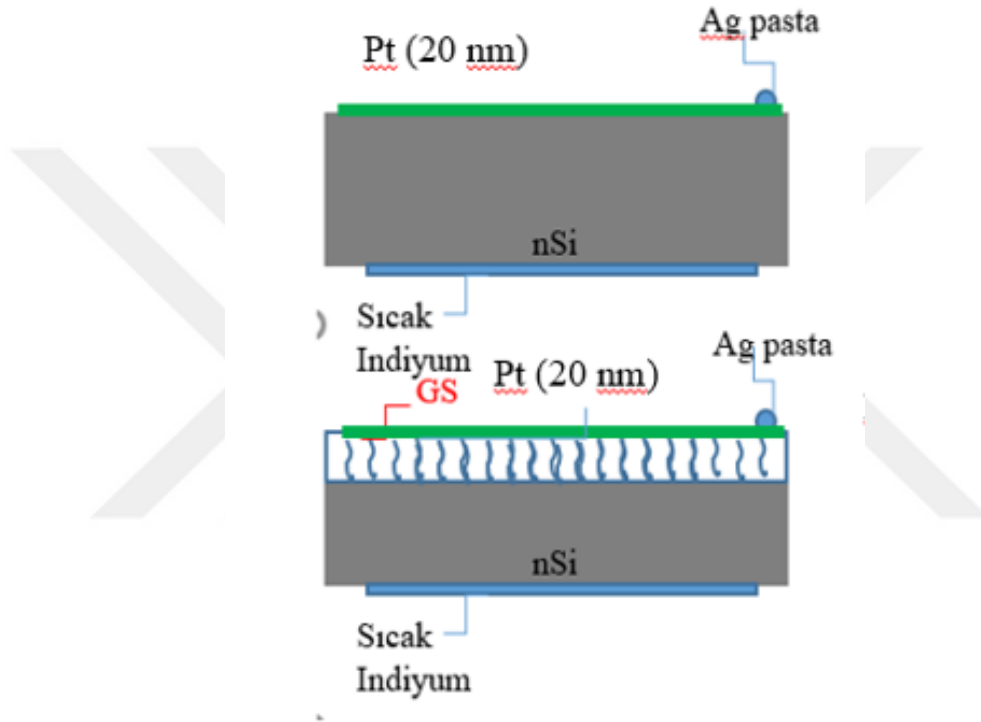
Şekil 4.21 Mikro-işlenmiş tek kristal Silisyum ve yüzeyinde farklı şartlarda üretilmiş GS yapıların FTIR spektrumları (2000-2600 cm⁻¹).

4.4 GS/nSi ve GS/mm-nSi altlıklar ile Üretilen Ag pasta/GS/nSi; mm-nSi ve Ag/GS/nSi; mm-nSi Eklemlerin Akım Gerilim Karakteristikleri

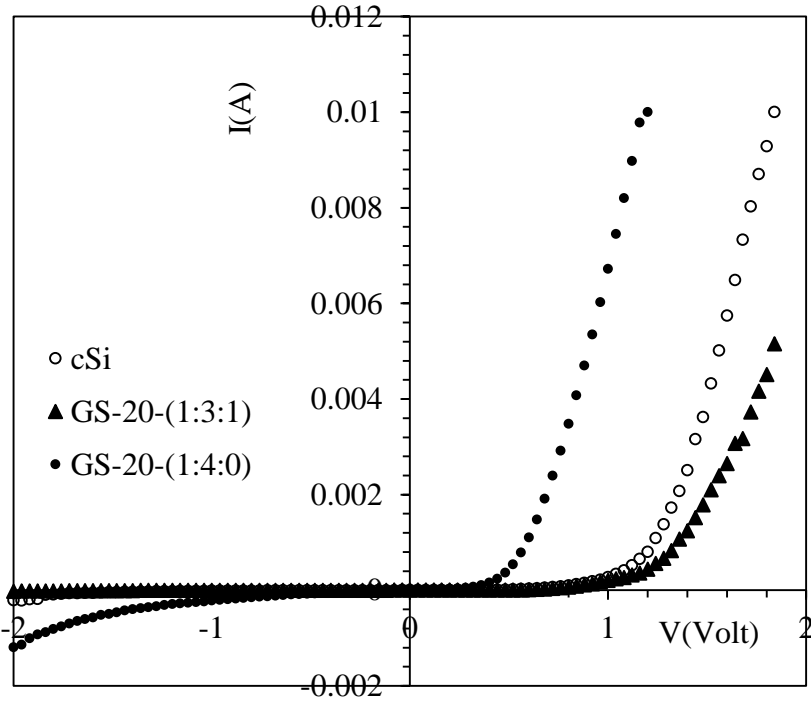
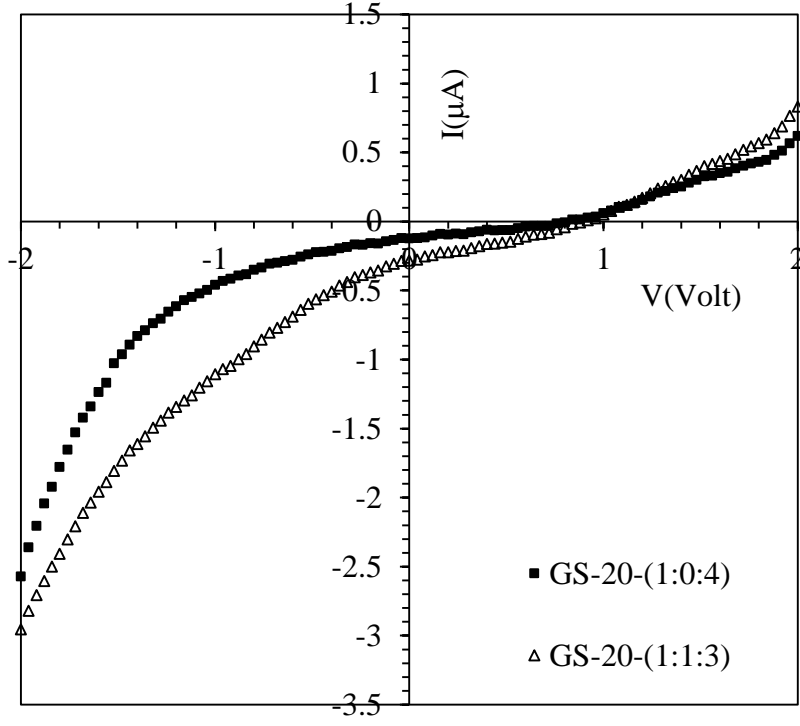
nSi ve mikro-işlenmiş nSi altlıklar üzerinde Tablo 3.1a ve Tablo 3.1b de verilen şartarda üretilmiş GS/nSi ve GS/mm-nSi yapıların Tablo 3.1a da verilen örnekler SEM/EDS deneylerinde yüzeylerinde 20 nm Pt kaplama yapıldıktan sonra, oda şartlarında Pt/GS yüzeyinden Ag pasta kontak alınarak, Tablo 3.1b deki örnekler ise **Pt kaplanmadan** 3 mm çaplı Ag pasta kontak oda şartlarında ve 3 mm çaplı 350 nm kalınlıklı Ag metal kaplama elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle metal kontaklar alınmıştır. nSi arka yüzeyden In sıcak omik kontak oda şartlarında alınmıştır. Aygıtlarla ilgili şematik çizimler ilgili bölümlerde detaylı verilmiştir. Genel olarak Metal/GS/nSi/In yapılı aygıt akım gerilim karakteristikleri arka indiyum kontak ile üst metal kontak arasında Keithley 2400 cihazı ile -2 V ile +2V aralığında alınmıştır. Bölüm 3.5.2 açıklandığı şekilde diyod parametreleri Termoiyonik Emisyon teoremi kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Tablolardaki doğrultma hesapları 1V besleme altında doğru yön akım değerinin ters yön akım değerine oranı ile (I_d/I_t) hesaplanmıştır. n ideallik faktörü, ϕ_b bariyer yüksekliği, I_s saturasyon akımıdır.

4.4.1 Ag pasta/Pt(20nm)/GS/nSi Eklemlerin Akım Gerilim Karakteristikleri

Tablo 3.1a daki belirtilen şartlarda üretilen Ag pasta/Pt/GS/nSi/In ve üretilen eklemlerin şematik görünümü Şekil 4.22 de ve oda şartlarında akım gerilim karakteristikleri Şekil 4.23' te sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.22 Ag pasta/Pt/GS/nSi/In eklemlerin yandan şematik görünümü.



Şekil 4.23 Ag pasta/Pt/GS/nSi/In eklemlerin oda şartlarında akım gerilim karakteristikleri.

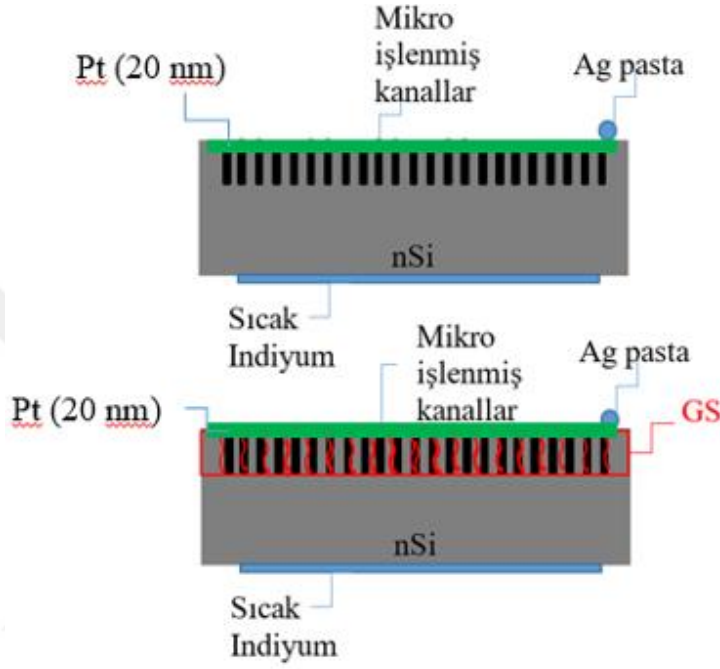
Tablo 4.4 Ag Pasta/Pt/GS/nSi/In eklemlerin Termoiyonik Emisyon Teorem kullanılarak hesaplanan diyod parametreleri.

GS oluşturma şartları (HF:MetOH:dH ₂ O)	Eklem Yapısı	$\frac{I_d(k)}{I_t(k)} 1V$	$\varphi_b(eV)$	$I_s(A)$	n
	Ag Pasta/Pt/nSi/In	19.71	0.766	0.27×10^{-6}	4.42
(1:0:4)	Ag Pasta/Pt/GS-20/nSi/In	0.129			
(1:1:3)	Ag Pasta/Pt/GS-20/nSi/In	0.047			
(1:3:1)	Ag Pasta/Pt/GS-20/nSi/In	60.44	0.761	0.31×10^{-6}	3.88
(1:4:0)	Ag Pasta/Pt/GS-20/nSi/In	30.91	0.702	0.314×10^{-5}	3.73

Tablo 4.4'den görüldüğü üzere farklı elektrolitler kullanılarak (HF:MetOH:dH₂O-1:x:1) ile üretilen GS/nSi/In altaşlar kullanılarak Ag pasta/Pt/GS-20/nSi/In eklemlerin ideallik faktörleri oldukça idealden uzak (104) ve (1:1:3) elektrolitleri içinde omik karakterdedir, n ideallik faktörü 3.73-4.42 aralığında hesaplanmıştır. Eklemlerin engel yükseklikleri 0.702-0.766 eV aralığındadır. Özellikle Pt katmanın Si ye omik kontak olması nedeniyle ve daha düşük kalınlıklı GS lerde Si temasının kesilmediği diğerlerinde de diyot yapısını zayıflattığı anlaşılmıştır.

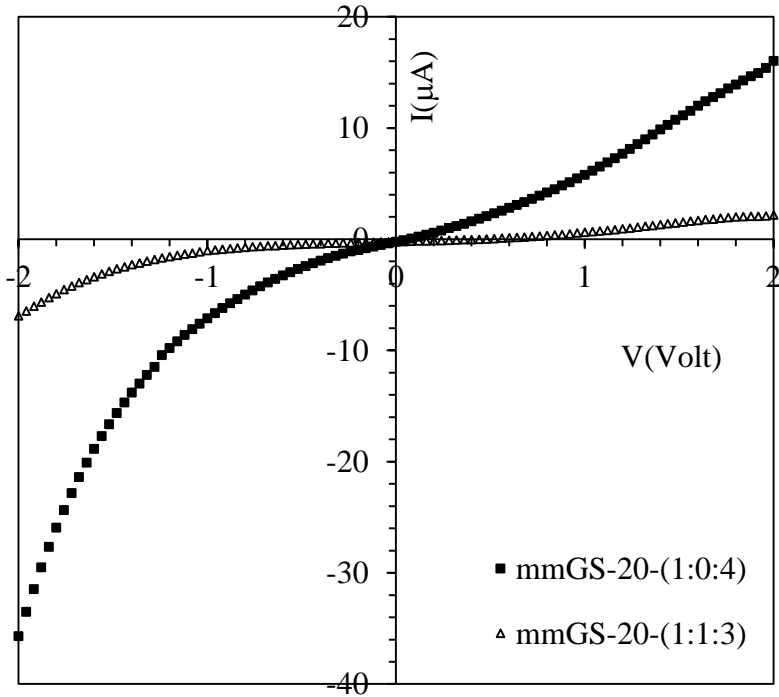
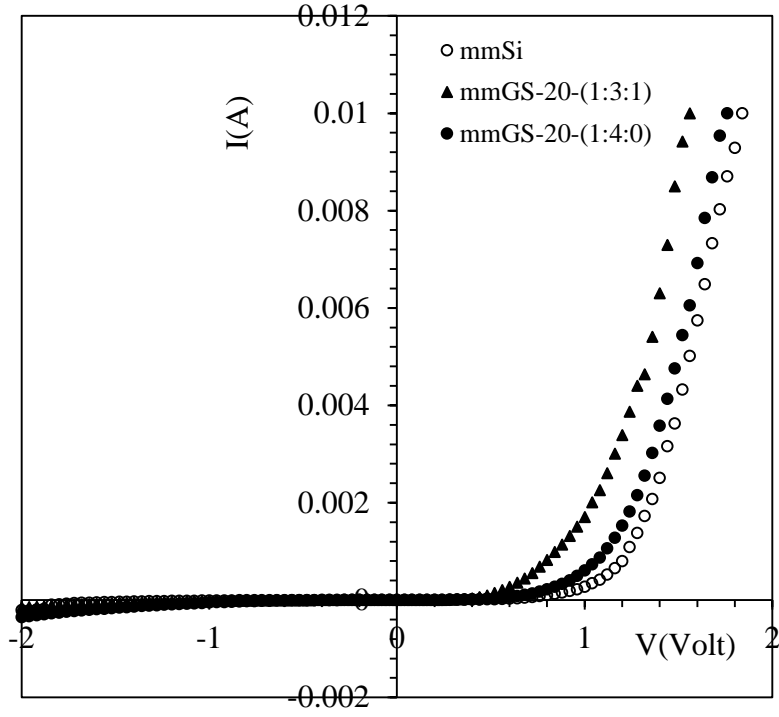
4.4.2 Ag pasta/Pt(20nm)/GS/mm-nSi Eklemlerin Akım Gerilim Karakteristikleri

Tablo 3.1a daki belirtilen şartlarda üretilen Ag pasta/Pt/GS/mm-nSi/In üretilen eklemlerin şematik görünümü Şekil 4.24 de ve oda şartlarında akım gerilim karakteristikleri Şekil 4.25' te sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.24 Ag pasta/Pt/GS/mm-nSi/In eklemlerin yandan şematik görünümü.

Tablo 3.1a daki belirtilen şartlarda üretilen Ag pasta/Pt/GS/mm-nSi/In üretilen eklemlerin oda şartlarında akım gerilim karakteristikleri Şekil 4.25' te görülmektedir.



Şekil 4.25 Ag pasta/Pt/GS/mm-nSi/In eklemlerin oda şartlarında akım gerilim karakteristikleri.

Şekil 4.25 ve Tablo 4.5 incelendiğinde mikro işlenmiş nSi alttaş yüzeyinde benzer şartlarda hazırlanan Ag Pasta/Pt/GS-20/mm-nSi/In eklemlerin davranışlarının benzer olduğu, engel yüksekliklerinin daha yüksek olduğu ve (1:3:1) elektrolitiyle hazırlananda diğerlerine kıyasla diyot özelliğinin daha iyileştiği belirlenmiştir. Özellikle SEM, EDS ve FTIR sonuçlarında görüldüğü gibi yüzey gözeneklilik ve Si-O ve Si-H bağlarının diyot parametrelerine etkisiyle ilişkili olduğu (1:3:1) elektrolitiyle hazırlanan GS fiziksel özelliklerinin farklılaşmasıyla desteklidir.

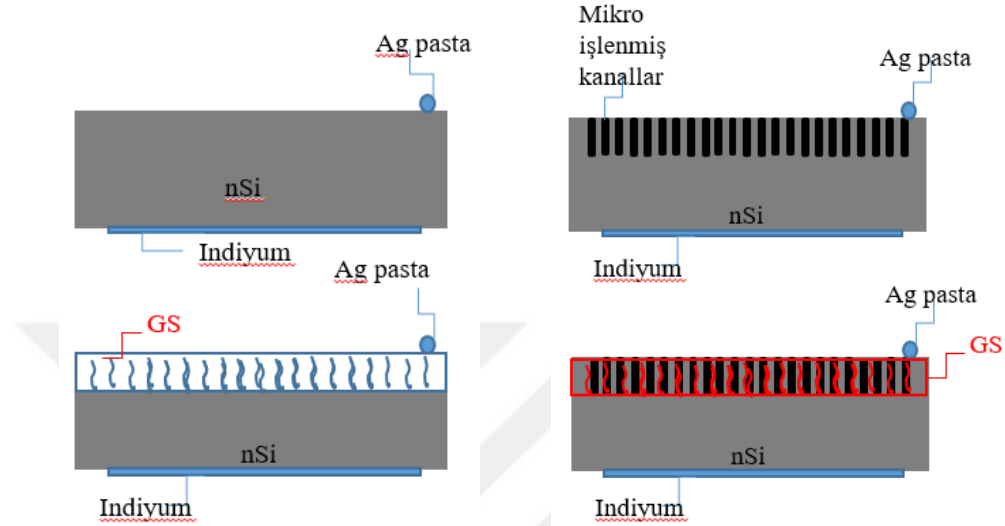
Tablo 4.5 Ag pasta/Pt/GS/mm-nSi/In eklemlerin Termoyonik Emisyon Teorem kullanılarak hesaplanan diyod parametreleri.

GS oluşturma şartları (HF:MetOH:dH ₂ O)	Eklemler Yapısı	$\frac{I_d(k)}{I_t(k)} 1V$	$\phi_b(eV)$	$I_s(A)$	n
	Ag Pasta/Pt/mm-nSi/In	54.01	0.758	0.36×10^{-6}	5.09
(1:0:4)	Ag Pasta/Pt/GS-20/mm-nSi/In	0.814			
(1:1:3)	Ag Pasta/Pt/GS-20/mm-nSi/In	0.617			
(1:3:1)	Ag Pasta/Pt/GS-20/mm-nSi/In	81.71	0.784	1.34×10^{-7}	2.35
(1:4:0)	Ag Pasta/Pt/GS-20/mm-nSi/In	10.96	0.753	0.44×10^{-6}	4.52

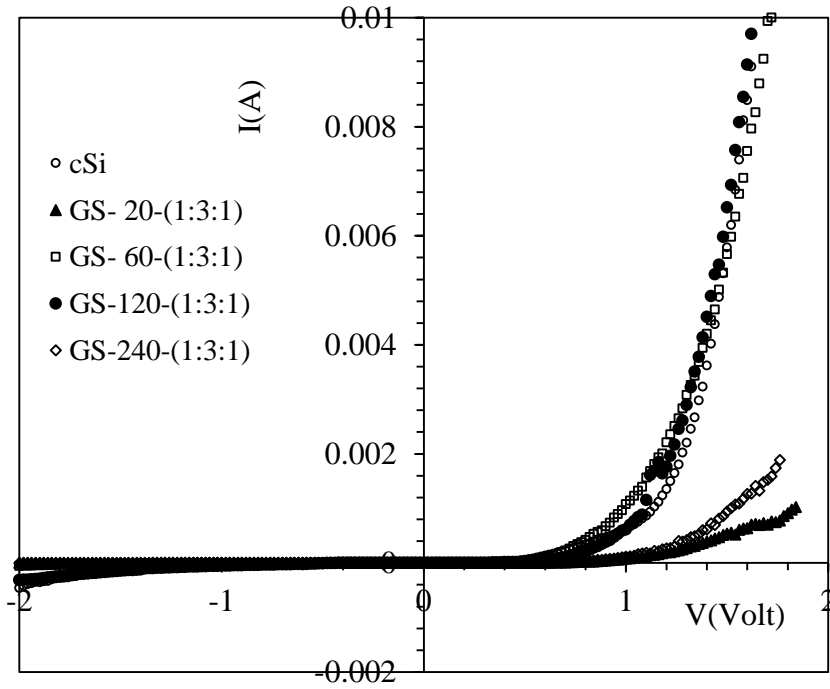
(1:3:1) elektrolitli GS nin fiziksel ve elektriksel özelliklerinin diğerlerinden gaz sensor uygulamaları için olumlu şekilde ayrışması sebebiyle Tablo 3.1b deki deney ile bu elektrolit ile daha kalın ve kanalların içinin de GS yapı ile kaplanması amacıyla anodizasyon zamanı arttıran GS nSi ve mm-nSi alttaşlar üzerinde üretildi ve Pt ekisi de ortadan kaldırılarak eklemler hazırlandı.

4.4.3 Ag pasta/GS/nSi ve Ag pasta/GS/mm-nSi Eklemlerin Akım Gerilim Karakteristikleri

Tablo 3.1b' deki belirtilen şartlarda üretilen Ag pasta/GS/nSi/In üretilen eklemlerin şematik görünümü Şekil 4.26' da ve oda şartlarında akım gerilim karakteristikleri Şekil 4.27 ve Şekil 4.28' de görülmektedir.



Şekil 4.26 Ag pasta/GS/nSi/In ve Ag pasta/GS/mm-nSi/In eklemlerin yandan şematik görünümü.

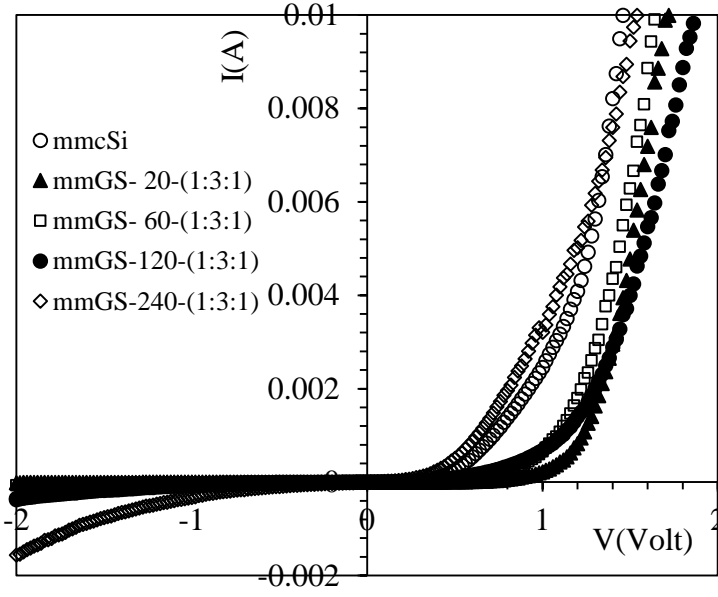


Şekil 4.27 Ag pasta/GS/nSi/In eklemlerin oda şartlarında akım gerilim karakteristikleri.

Tablo 4.6 Ag pasta/GS/nSi/In eklemlerin Termoiyonik Emisyon Teorem kullanılarak hesaplanan diyod parametreleri.

GS oluşturma şartları (HF:MetOH:dH ₂ O) (1:3:1)	Eklemler Yapısı	$\frac{I_d(k)}{I_t(k)} 1V$	$\varphi_b(eV)$	$I_s(A)$	n
<u>nSi</u>	<u>Ag Pasta/nSi/In</u>	15.82	0.779	1.63×10^{-7}	2.91
GS-20	<u>Ag Pasta/GS-20/nSi/In</u>	1420	0.869	4.93×10^{-8}	2.77
GS-60	<u>Ag Pasta/GS-60/nSi/In</u>	299.9	0.805	6.00×10^{-8}	3.15
GS-120	<u>Ag Pasta/GS-120/nSi/In</u>	11.44	0.882	2.99×10^{-9}	1.87
GS-240	<u>Ag Pasta/GS-240/nSi/In</u>	308.2	0.818	3.64×10^{-8}	1.90

Tablo 4.6’den görüldüğü üzere (HF:MetOH:dH₂O-1:3:1) ile 20 dk süreli üretilen GS ile hazırlanan Ag pasta/GS-t/nSi/In eklemler Pt katman varlığında daha idealden uzaklaşırken (Tablo 4.4 verileri 1V için doğrultma 60.44, bariyer yüksekliği 0.761 eV, n=3.88) Pt katman yokken (Tablo 4.6) 1.5×10^3 kat doğrultma katsayılı diyot özelliği vermektedir. Tüm anodizasyon farklı sürelerinde üretilen GS nSi altlıklarla hazırlanan eklemlerin Ag pasta ile diyot karakteristiği sergilemiştir. Eklemlerin engel yükseklikleri 0.779-0.882 eV aralığında hesaplanmış, GS yapının fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilişkili olduğu tanımlanmıştır. 240 dk lık örnek için ideallik faktörü 1.90 a iyileşirken doğrultma da 1V da yaklaşık 308 kat olmuştur.



Şekil 4.28 Ag pasta/GS/mm-nSi/In eklemlerin oda şartlarında akım gerilim karakteristikleri.

Tablo 4.7 Ag pasta/GS/mm-nSi/In eklemlerin Termoiyonik Emisyon Teorem kullanılarak hesaplanan diyod parametreleri.

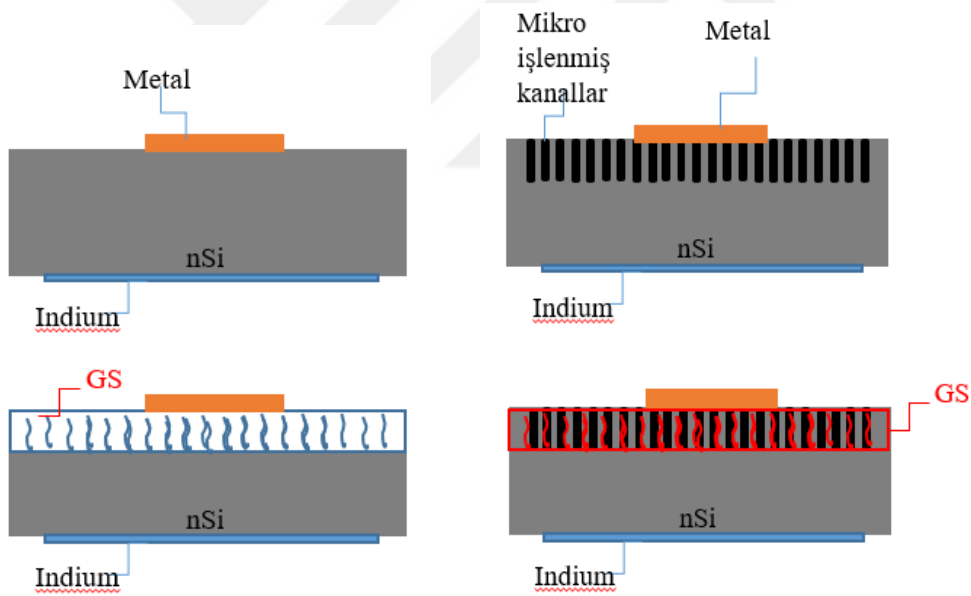
GS oluşturma şartları (HF:MetOH:dH ₂ O) (1:3:1)	Eklemler Yapısı	$\frac{I_d(k)}{I_t(k)} 1V$	$\phi_b (eV)$	$I_s (A)$	n
<u>nSi</u>	<u>Ag Pasta/mm-nSi/In</u>	67.52	0.774	1.99×10^{-7}	2.58
<u>GS-20</u>	<u>Ag Pasta/GS-20/mm-nSi/In</u>	342.2	0.831	2.21×10^{-8}	2.65
<u>GS-60</u>	<u>Ag Pasta/GS-60/mm-nSi/In</u>	121.7	0.795	8.96×10^{-8}	2.96
<u>GS-120</u>	<u>Ag Pasta/GS-120/mm-nSi/In</u>	9.751	0.753	4.44×10^{-7}	2.77
<u>GS-240</u>	<u>Ag Pasta/GS-240/mm-nSi/In</u>	9.751	0.715	1.05×10^{-5}	2.68

4.4.4 Ag /GS/nSi ve Ag /GS/mm-nSi Eklemlerin Akım Gerilim

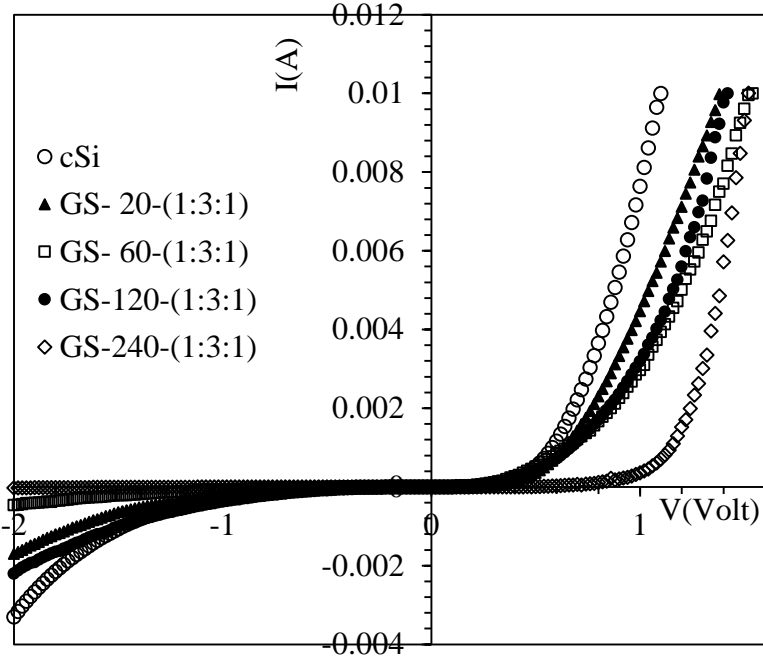
Karakteristikleri

Oda şartlarında vakuma ihtiyaç duymadan Ag pasta ile GS tabanlı Schottku diodların ilk kez üretildiği bu çalışmada, hazırlanan bu diyot yapıların vakum şartlarında hazırlanan Ag metal kaplama ile diyot parametrelerinin incelenmesi ve karşılaştırılması için Ag pasta kontak yerine Ag metal kontaklar vakum altında elektron demeti buharlaştırma ile 350 nm kalınlıklı 3mm çaplı alınmış ve akım gerilim karakteristikleri incelenmiştir.

Tablo 3.1b' deki belirtilen şartlarda üretilen Ag/GS/nSi/In ve Ag/GS/mm-nSi/In üretilen eklemlerin şematik görünümü Şekil 4.29' da ve oda şartlarında sırasıyla Ag/GS/nSi/In ve Ag/GS/mm-nSi/In eklemlerin akım gerilim karakteristikleri sırasıyla Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'de görülmektedir. Termoiyonik teori ile hesaplanan diyot parametreleri Tablo 4.8 ve 4.9 da verilmiştir.



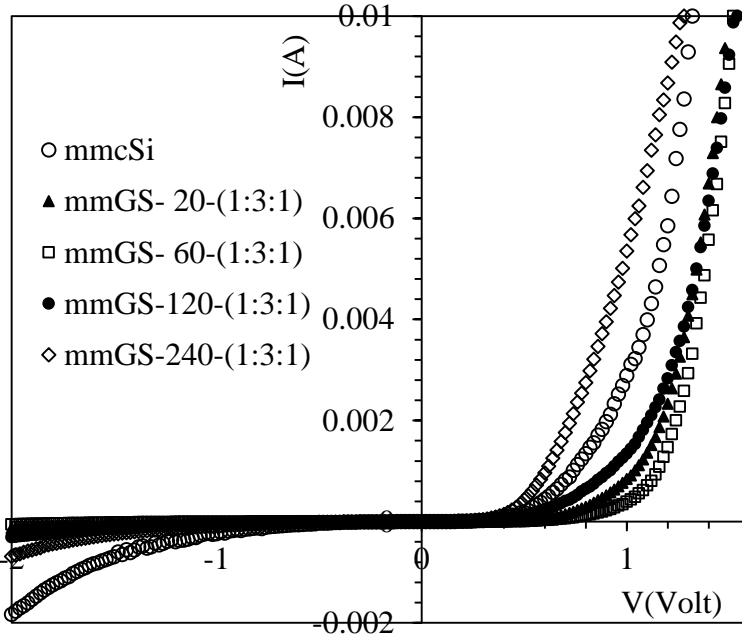
Şekil 4.29 Ag/GS/nSi/In ve Ag/GS/mm-nSi/In eklemlerin yandan şematik görünümü.



Şekil 4.30 Ag/GS/nSi/In eklemlerin oda şartlarında akım gerilim karakteristikleri.

Tablo 4.8 Ag/GS/nSi/In eklemlerin Termoyonik Emisyon Teorem kullanılarak hesaplanan diyod parametreleri.

GS oluşturma şartları (HF:MetOH:dH ₂ O) (1:3:1)	Eklemler Yapısı	$\frac{I_d(k)}{I_t(k)} 1V$	$\phi_b(eV)$	$I_s(A)$	n
nSi	Ag/nSi/In	31.18	0.753	4.44×10^{-7}	2.33
GS-20	Ag/GS-20/nSi/In	20.73	0.740	7.31×10^{-7}	3.05
GS-60	Ag/GS-60/nSi/In	41.56	0.753	4.44×10^{-7}	1.86
GS-120	Ag/GS-120/nSi/In	8.480	0.715	1.99×10^{-6}	2.98
GS-240	Ag/GS-240/nSi/In	104.8	0.792	9.90×10^{-8}	1.62



Şekil 4.31 Ag/GS/mm-nSi/In eklemlerin oda şartlarında akım gerilim karakteristikleri.

Tablo 4.9 Ag/GS/mm-nSi/In eklemlerin Termoiyonik Emisyon Teorem kullanılarak hesaplanan diyod parametreleri.

GS oluşturma şartları (HF:MetOH:dH ₂ O) (1:3:1)	Eklemler Yapısı	$\frac{I_a(k)}{I_t(k)} 1V$	$\phi_b(eV)$	$I_s(A)$	n
nSi	Ag/mm-nSi/In	12.00	0.766	2.69×10^{-7}	3.21
GS-20/mm-nSi	Ag/GS-20/mm-nSi/In	53.36	0.792	9.9×10^{-8}	2.96
GS-60/mm-nSi	Ag/GS-60/mm-nSi/In	93.28	0.844	1.38×10^{-8}	2.57
GS-120/mm-nSi	Ag/GS-120/mm-nSi/In	26.22	0.771	2.20×10^{-7}	2.97
GS-240/mm-nSi	Ag/GS-240/mm-nSi/In	65.87	0.774	1.99×10^{-7}	1.94

Şekil 4.29' dan görüldü gibi tüm anodizasyon sürelerinde oluşturulan GS' ler ile üretilen Ag /GS-t/nSi/In eklemlerin tümü diyot karakteristiği vermiştir. Diyotların benzer Ag pasta ile yapılan durumlarıyla karşılaştırıldığında (Tablo 4.6) Ag pasta ile üretilen diyotların parametrelerinin özellikle doğrultma katsayılarının daha iyi olduğu belirlenmiştir. Eklemlerin engel yükseklikleri Ag pasta ile yapılan eklemlere göre düşmüş 0.715-0.792 eV aralığında seyretmiştir. 240 dk lık örnek için ideallik faktörü 1.62 a iyileşirken doğrultma da 1V da yaklaşık 100 kat olmuştur.

Ag pasta ile hazırlanan kontakların aygıt özellikle sensor uygulamalarında akım toplama açısında yüzeye tarak şeklinde hazırlanması için ön çalışma yapılması planlanmıştır.

Şekil 4.31' den ve Tablo 4.9' da görüldü gibi tüm anodizasyon sürelerinde mm-nSi alttaşlar üzerinde oluşturulan GS' ler ile üretilen Ag/GS-t/mm-nSi/In eklemlerin de tümü diyod karakteristiği göstermiştir. Diyodların benzer Ag pasta ile yapılan durumlarıyla karşılaştırıldığında (Tablo 4.6) çok net farklılaşmalar gözlenmemiştir.

Ag/GS-t/mm-nSi/In diyotlar kanalların diyot parametrelerine etkisi açısından değerlendirildiğinde (Tablo 4.8 ve Tablo 4.9) kanalların varlığının diyot parametrelerini çok değiştirmedeği anlaşılmaktadır.

Ag pasta ile hazırlanan kontakların oda şartlarında, daha ucuz ve kolay üretilmesi nedeniyle üstünlüğü gösterilmiştir.

Bunlarla birlikte gaz sensörü uygulamalarında Ag pasta kontakın kullanılacak gaz veya organic buharın aşındırıcı etkisine dayanımı noktasında iki eklemin ve kanal etkisinin değerlendirilmesi sonrasında üstünlüğün belirlenebileceği gelecek çalışmalarda değerlendirilmeye sunulmuştur.

4.5 Sonuçlar ve neriler

Lazer ile nSi mat arka yüzeyde 5µm derinlikli, 5 µm çaplı ve 20 µm aralıklarla açılan kanalların GS/nSi yapının GS katmanının fiziksel özelliklerine etkilerinin incelenmesinde alınan SEM fotoğraflarıyla;

- i. Kanalların istenilen geometride oluşturulduğu ancak kanaldan çıkan Si eriğiğin Si yüzeyine ve kanal çıkışlarına dağıldığı, kanal oluşumu ile geometrik hesaptan beklenen 30% azalma kanallardan lazer işlem esnasında çıkan Si' nin yüzeye yayılması sebebiyle 7.5 % olmuş, derinlik ile ilgili bilgi tanımlanamamıştır.
- ii. nSi ile mm-Si yüzey morfolojileri bu eriğik nedeniye farklılaştığı mm-nSi altlık yüzeyinde 50-100 nm boyutlu Si taneli yapı oluştuğu görülmüştür.
- iii. Sabit hacimli farklı MetOH oranlı (HF:MetOH:dH₂O-1:x:y ve x+y=4, x=0, 1, 3 ve y=0, 1, 3) zelteleriyle t=20 dk, J=15mA/cm² sabit akım yoğunluğunda nSi ve mm-nSi yüzeylerinde oluşturulan GS tabakaların yüzey morfolojilerine bakıldığında, genel olarak gözenek ve tane boyutlarının kanal açılan mm-nSi yüzeyinde oluşturulan GS yapılarda daha az olduğu buna yüzeye yayılan Si eriğiğin sebep olduğu anlaşılmıştır.
- iv. EDXRF analizlerinden (Tablo 4.10) znmeye ve yüzey bağlarına zelti kompozisyonun direkt etki ettiği, en yüksek yüzey O bağının hem nSi hem de mm-nSi de mm-nSi de daha az olmakla birlikte (1:3:1) zelti ile üretilen GS yapıda oluştuğu belirlenmiştir. Özellikle MetOH/dH₂O oranının etkili olduğu MetOH kullanılmayan zelti ile üretilen GS de O % en az olduğu belirlenmiştir.

Yüzey oksijen bağlarının gaz sensör uygulamalarında gaz ile yüzey reaksiyonlarında önemli bir parametre olması sebebiyle gaz sensör uygulamalarında kullanılacak GS' nin üretim elektroliti (1:3:1) seçilebileceği anlaşılmıştır.

Tablo 4.10 GS/nSi ve GS/mm-nSi yüzeylerinin EDXRF elemental kompozisyon özeti.

Elektrolit: (HF:CH ₃ OH:dH ₂ O)	EDXRF SONUÇLARI					
	GS/nSi			GS/mm-nSi		
	Si %W	O %W	C %W	Si %W	O %W	C %W
cSi	100	0	0	92.8	7.21	0.04
A-(1:0:4)	93.9	5.93	0.16	91.4	8.60	0.02
B-(1:1:3)	91.1	8.36	0.53	92.9	6.98	0.16
C-(1:3:1)	83.0	16.9	0.03	85.8	13.7	0.50
D-(1:4:0)	88.8	11.1	0.09	87.2	12.6	0.19

Ekibimiz eski çalışma sonuçlarıyla karşılaştırıldığında (Şekil 4.13) Si alttaşın parlatılmış yüzeyi yerine arka mat yüzeyinin kullanılması GS yapı oluşum sürecini değiştirmiş ve nano boyutlu gözeneklerin oluşmasıyla sonuçlandığı, Si yüzeyin başlangıç pürüzlülüğünün de oluşum kinetiği üzerine etkisi olduğu, belirlenmiştir.

Üretilen GS yapıların XRD desenleri incelendiğinde,

- i- cSi ait (111) yönelim pikinin nSi ve mm-nSi yüzeyde oluşturulan tüm GS örneklerde referanslarda olduğu gibi tek kristal formda kaldığı,
- ii- nSi de örgü parametrelerinin genelde azaldığı mm-nSi de 131 ve 140 çözeltileriyle bir miktar arttığı,
- iii- Yapısal olarak kanalların net bir değişime sebep olmadığı, tanımlanmıştır.

Üretilen GS yapıların FTIR desenleri incelendiğinde,

- i- Hem GS/nSi hem GS/mm-nSi yüzeylerde Si-O-Si, O_ySi-H_x ve Si-H_x bağları oluştuğu,
- ii- Hem GS/nSi hem GS/mm-nSi yüzeylerde (1:3:1) ile üretilen GS yapı en yüksek pik soğurmalarını verdiği, SEM ile uyumlu olan bu sonuç gaz sensörü uygulamalarında kullanılacak GS üretimi için elektrolit tercihini desteklediği,
- iii- Kanal oluşumu yeni bağ yapısına sebep olmadığı,
- iv- FTIR ile yüzeyel bağ yapısı belirlendiğinden kanal içinde olası bağların belirlenemediği,

- v- Kanal içi tanımlaması için kesit SEM incelemeleri ve/veya özellikle bu yapıların gaz dedektörü uygulamalarından belirlenebileceği, sonuçlarına varılmıştır.

Üretilen [(1:3:1) elektrolit ve 20-240 dk sürede $J=15 \text{ mA/cm}^2$] GS yapılar ile oda şartlarında oluşturulan Ag pasta/GS/nSi ve Ag pasta/GS/mm-nSi eklemlerin akım gerilim karakteristikleri incelendiğinde,

- i- Hem Ag pasta/GS/nSi hem de Ag pasta/GS/mm-nSi eklemlerin Schottky diyod özelliği gösterdiği, diyot parametreleri incelendiğinde kanal oluşumunun diyot yapısını zayıf değiştirdiği, diyot tabanlı gaz dedektörleri için bu haliyle kullanılabilir olduğu,
- ii- Diyot yapısının kanal oluşturma ile devam ediyor olması avantajıyla kanalların gaz dedektörü uygulamasında getireceği yüzey alan artışının avantajını kullanabileceğimizi,
- iii- Özellikle Ag pasta/GS-20/nSi/In ve Ag pasta/GS-20/mm-nSi/In örnekleri öncelikli olarak gaz ve organik buhar sensör çalışmalarına adapte edilmesi gerekliliği, belirlenmiştir.

Ag ve Ag pasta kullanımının diyot parametrelerinde çok etkili bir değişim oluşturmadığı oda şartlarında hazırlanan Ag pasta ile oluşturulan diyodların bariyer yükseklikleri ve doğrultmalarının daha yüksek ideallik faktörlerinin de çok yüksek olmamakla birlikte ideallikten uzaklaştığı belirlenmiştir.

Bununla birlikte maliyet ve kolaylık açısından avantajı ile literatürde ilk kez belirlenmiştir.

Ayrıca, GS/nSi ve GS/mm-nSi yapılar hidrojen depolama ve salım için uygulamalar yapılması,

Lazer ile kanal oluşturma işleminde Si yüzeye akma olmaması için yeni lazer CNC piyasa araştırmalarına başlanmıştır. Lazer ile daha düzgün kanalların açılmasının diyot parametrelerinde belirlediğimiz azalmasını ortadan kaldıracığı,

Kanalların içinin de tamamen GS yapı ile dolması için yeni deneyler planlanmış, nSi hacimsel GS katman oluşumu tasarımı gelecek çalışma konusunu oluşturmuştur.

- Armbruster, S., Schafer, F., Lammel, G. (2003). A novel micromachining process for the fabrication of monocrystalline Si-membranes using porous silicon. Proceedings of 12th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, USA, 246. <https://doi.org/10.1109/SENSOR.2003.1215299>.
- Alwan, A.M., Abed, H.R., Rashid, R.B. (2021). Enhancing the temporal response of modified porous silicon-based CO gas sensor, Solid-State Electronics, 181–182, 108019. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2021.108019>
- Aydın, S. (2003). Gözenekli Silisyum Filmlerin Optik Özellikleri. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., White, H.S. (1980). Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, New York.
- Baratto, C., Faglia, G., Sberveglieri, G., Boarino, A.M., Rossi, L., Amato, G. (2001). Front-side micromachined porous silicon nitrogen dioxide gas Sensor. Thin Solid Films, 391, 261-264. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00992-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00992-0)
- Basu, S. (2007). Fuel Science and Technology. New York: Springer.
- Beale, M. I. J., Benjamin, J.D., Uren, M.J., Chew, N.G. , Cullis, A.G. (1985). An Experimental and Theoretical Study of the Formation and Microstructure Of Porous Silicon. Journal of Crystal Growth, 73, 622-636. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(85\)90029-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(85)90029-6)
- Benecke, W., Splinter, A. (2001). Device and Process Technologies for MEMS and Microelectronics. Proceedings of SPIE, Volume 4592. <https://doi.org/10.1117/12.449009>
- Bomchil, G., Halimaoui, A., and Hérino, R. (1989). Porous Si: the material and its applications to SOI technologies. A ppl. Surf. Sci. (41/42),604 – 613.
- Canham, L. T. (1990). Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. Applied Physics Letters (57), 1046-1048.
- Collins, B.E., Dancil, K.P., Abbi, G., Sailor, M.J. (2002). Determining protein size using an electrochemically machined pore gradient in silicon. Adv. Funct. Mater., 12 (3), 187-191. [https://doi.org/10.1002/1616-3028\(200203\)12:3<187::AID-ADFM187>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1616-3028(200203)12:3<187::AID-ADFM187>3.0.CO;2-E)
- Collins, R. T., Fauchet, P.M., Tischler, M.A. (1997). Porous Silicon: From Luminescence to LEDs. Physics Today, 50 (1), 24-31. <https://doi.org/10.1063/1.881650>

- Connolly, E.J., O'Halloran, G.M., Pham, H.T.M., Sarro, P.M., French, P.J. (2002). Comparison of porous silicon, porous polysilicon and porous silicon carbide as materials for humidity sensing applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, 99, 1–2, 25–30. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(01\)00885-8](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(01)00885-8)
- Dzhafarov, T.D., Oruc, C., Aydin, S. (2004). Humidity-voltaic characteristics of Au–porous silicon interfaces. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 404–408. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/37/3/016>
- Dzhafarov, T.D., Yüksel, S.A. (2008). Porous Silicon-Based Gas Sensors and Miniature Hydrogen Cells. *The Japan Society of Applied Physics* (47), 8204.
- Dzhafarov, T. D., Yüksel, S. A. (2011). Nano-porous silicon-based mini hydrogen fuel cells. M. Manzanera içinde, *Alternative Fuel*. Rijeka, Croatia: InTech.
- Dzhafarov, T.D., Aydin Yuksel, S. (2011). Porous silicon-based direct hydrogen sulphide fuel cells. *J Nanosci Nanotechnology*, 11(10):9012-5. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3456>.
- Dzhafarov, T.D., Aydin Yuksel, S. (2013). Nanoporous Silicon-Based Direct Hydrochloric Acid Fuel Cells. *Journal of Technology Innovations in Renewable Energy*, 2, 115-118. <https://doi.org/10.6000/1929-6002.2013.02.02.3>
- Fürjes, P., Kovács, A., Dücs"o, Cs., Ádáma, M., Müller, B., Meschederi, U. (2003). Porous silicon-based humidity sensor with interdigital electrodes and internal heaters. *Sensors and Actuators B* 95 (2003) 140–144. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00423-4](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00423-4)
- Gautier, G., & Canham, L. (Eds.). (2014). *Porous Silicon and Micro Fuel Cells: Handbook of Porous Silicon*. Springer, Switzerland. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-71381-6>
- Gelloz, B., Sano1, H., Boukherroub, R., Wayner, D.D.M., Lockwood, D.J., Koshida, N. (2005). Stable electroluminescence from passivated nanocrystalline porous silicon using undecylenic acid. *Phys. Stat. Sol. (c)* (2-9), 3273–3277. <https://doi.org/10.1002/pssc.200461142>
- Gennissen, P.T.J., Bartek, M., Sarro, P.M., French, P.J. (1997). Bipolar compatible epitaxial poly for smart sensor-stress minimisation and applications. *Sensors and Actuators A* 62, 636–645. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(97\)01498-2](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(97)01498-2)
- Gold, S., Chu, K.L., Lu, C., Shannon, M.A., Masel R.I. (2004). Acid loaded porous silicon as a proton exchange membrane for micro-fuel cells. *Journal of Power Sources*. 135, 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.084>
- Gole, J.L., Dixon, D.A. (1997). Suggested Correlation between the Visible Photoluminescence and the Fourier Transform Infrared Spectrum of a Porous Silicon Surface. *J. Phys. Chem. B*, 101, 8098-8102. <https://doi.org/10.1021/jp971177r>

- Goller, B., Kovalev, D., Sreseli, O. (2011). Nanosilicon in water as a source of hydrogen: size and pH matter. *Nanotechnology*, 22, 30. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/30/305402>
- Gösele, U., Lehmann, V. (1995). Light-emitting porous silicon. *Materials Chemistry and Physics*, 40, 4, 253-259. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(95\)01493-4](https://doi.org/10.1016/0254-0584(95)01493-4)
- Harraz, F.A., Ismail, A.A., Bouzid, H., Al-Sayari, S.A., Al-Hajry, A., Al-Assiri, M.S. (2015). Electrical porous silicon sensor for detection of various organic molecules in liquid phase, *Phys. Status Solidi A*, 1–7. <https://doi.org/10.1002/pssa.201431780>
- Herino, R., Bomchil, G., Barla, K., Bertrand, C., and Ginoux, J.L. (1987). Porosity and size distributions of porous silicon layers. *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1994–2000. <https://doi.org/10.1149/1.2100805>
- Hu, C. (2010). *Modern Semiconductor Devices for Integrated Circuits*. Pearson/Prentice Hall, New Jersey.
- Hu, S. M., Kerr, D. R. (1967). Observation of Etching of n-Type Silicon in Aqueous HF Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* (114), 414. <https://doi.org/10.1149/1.2426612>
- Ilwhan, O., Kye, J., Hwang S. (2012). Enhanced Photoelectrochemical Hydrogen Production from Silicon Nanowire Array Photocathode, *Nano Lett.* 12, 298–302. [dx.doi.org/10.1021/nl203564s](https://doi.org/10.1021/nl203564s)
- John, G.C., Singh, V.A. (1995). Porous silicon: theoretical studies. *Physics Reports*, Volume 263, Issue 2, 93-151. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(95\)00052-4](https://doi.org/10.1016/0370-1573(95)00052-4)
- Kanamura, K., Mitsui, T., Munakata, H. (2005). Preparation of C composite Membrane between a Uniform Porous Silica Matrix and Injected Proton Conductive Gel Polymer. *Chem. Mater.* 17, 19, 4845–4851. <https://doi.org/10.1021/cm047979y>
- Korotcenkov, G., Rusu, E. (2019). How to Improve the Performance of Porous Silicon-Based Gas and Vapor Sensors? Approaches and Achievements. *Phys. Status Solidi A* 2019, 1900348, DOI: 10.1002/pssa.201900348
- Korotcenkov, G. (Ed.). (2020). *Porous Silicon From Formation to Application*. CRC Press.
- Lehmann, V. (1993). The Physics of Macropore Formation in Low Doped n-Type Silicon. *Journal of The Electrochemical Society* (140), 2836-2843. <https://doi.org/10.1149/1.2220919>
- Lehmann, V., Jobst, B., Muschik, T., Kux, A., Petrova-Koch, V. (1993). Correlation between Optical Properties and Crystallite Size in Porous Silicon. *Japanese Journal of Applied Physics* (32), 2095. <https://doi.org/10.1143/JJAP.32.2095>
- Lehmann, V., Gösele, U. (1991). Porous Silicon Formation A Quantum Wire Effects. *Applied Physics Letters* (58), 856-858, <https://doi.org/10.1063/1.104512>.

- Lysenko, V., Bidault, F., Alekseev, S., Zaitsev, V., Barbier, D., Turpin, C., Geobaldo, F., Rivolo, P., Garrone, E. (2005). Study of Porous Silicon Nanostructures as Hydrogen Reservoirs. *J. Phys. Chem. B* 109, 19711-19718, <https://doi.org/10.1021/jp053007h>.
- Manilov, A.I., Skryshevsky, V. (2013). Hydrogen in porous silicon—A review. *Materials Science and Engineering B* 178(15):942–955. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.05.001>
- Manilov, A.I. (2016). Problems of Application of Porous Silicon to Chemical and Photocatalytic Production of Hydrogen. *Ukr. J. Phys.* 61, No. 3. <https://doi.org/0.15407/ujpe61.03.0233>
- Mawhinney, D.B., Glass, J.A., Yates, J.T. (1997). FTIR Study of the Oxidation of Porous Silicon, *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 1202-1206. <https://doi.org/10.1021/jp963322r>
- 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.
- Pichonat, T., Gauthier-Manuel, B. (2005). Development of porous silicon-based miniature fuel cells. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15, 9. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/15/9/S02>
- Pichonat T., Gauthier-Manuel, B. (2006). MEMS applications of porous silicon. *J Power Sources*, 154, 198-201.
- Rivolo, P., Geobaldo, F., Rocchia, M. Amato, G., Rossi, A. M., Garrone, E. (2003). Joint FTIR and TPD study of hydrogen desorption from p+-type porous silicon. *Phys. Status Solidi A*, 197, 217. <https://doi.org/10.1002/pssa.200306503>
- Sailor, M.J. (2012). *Porous Silicon in Practice, Preparation, Characterization and Applications*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Germany.
- Schottky, W. (1938). Halbleitertheorie der sperrschicht. *Naturwissenschaften* (26), 843.
- Shiraz, H.G., Astaraei, F.R., Fardindoost, S., Hosseini, Z.S. (2016). Decorated CNT based-on Porous Silicon for Hydrogen Gas Sensing at Room Temperature, *RSC Adv.*, 2016,6, 44410-44414. <https://doi.org/10.1039/C6RA03541H>
- Skryshevsky, V.A., Lysenko, V., & Korotcenkov, G. (Eds.). (2020). *Hydrogen Generation and Storage in Porous Silicon: Porous Silicon: From Formation to Applications: Optoelectronics, Microelectronics, and Energy Technology Applications*. CRC Press.
- Şarlı, S.B. (2022). Farklı alkoller kullanılarak üretilen gözenekli silisyum yapının gözenekli silisyum tabanlı yakıt pillerinin verimine etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Thamir, A.D., Abed, A. L., Mohammed, F. Q., Hasan, A. S. (2017). Synthesis and Study of Modified Nanostructure Porous Silicon Layers for Chemical Gas Sensing. *Engineering and Technology Journal* Vol. 35, Part A, No.10. <https://doi.org/10.30684/etj.35.10A.1>

- Tsamis, C., Tserepi, A., Nassiopoulou, A.G. (2003). Fabrication of suspended porous silicon microhotplates for thermal sensor applications. *Phys. Stat. Sol. (a)* 197(2), 539–543. <https://doi.org/10.1002/pssa.200306560>
- 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. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1956.tb02385.x>
- Unger, K.K., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., Kral, H. (Ed.). (1987). Characterization of Porous Solids. *Proceedings of COPS-I*, Elsevier, Germany.
- Urata, T., Fukami, K., Sakka, T. (2012). Pore formation in p-type silicon in solutions containing different types of alcohol. *Nanoscale Res Lett* 7, 329. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-329>
- Yu, W., Lu, W., Han, L., Fu, G. (2004). Structural and optical properties of hydrogenated amorphous silicon carbide films by helicon wave plasma-enhanced chemical vapour deposition. *J. Phys. D Appl.Phys.* 37, 3304–3308. [10.1088/0022-3727/37/23/012](https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/23/012)
- Yüksel, S. A. (2010). Gözenekli Silisyum Esaslı Sensörlerin Hazırlanması ve İncelenmesi. Doktora Tezi. İstanbul: YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Wang, Z.H., Urisu, T., Watanabe, H., Ooi, K., Ranga G.R., Nanbu, S., Maki, J., Aoyagi, M. (2005). Assignment of surface IR absorption spectra observed in the oxidation reactions: $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)$ and $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(100)$. *Surface Science* (575), 330-342. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.11.031>
- Xianqiao, W., Winter, N., x Becton, M., Zhang, L. (2017). Effects of pore design on mechanical properties of nanoporous silicon. *Acta Materialia*, 124 127e136, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.006>
- Zhang, D. (Ed.) (2013). *Advanced Mechatronics and MEMS Devices*. Springer, New York
- Zhang, X. G. (2004). Morphology and Formation Mechanisms of Porous Silicon. *J. Electrochem. Soc.* 151, C69 – C80. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1632477>
- Zhang, X. G. (1989). Porous Silicon Formation and Electropolishing of Silicon by Anodic Polarization in HF Solution. *Journal of The Electrochemical Society* (136), 1561. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2096961>
- Zhang, Y., Yuan, M., Cai, B., Zhang, D., Chen, H., Zhu, Y. (2016). Morphologies of porous silicon etched by the electrochemical etching method with alcohols additives. *Optik* (127), 3009-3012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.12.020>

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Kutay APAYDIN, Süreyya AYDIN YÜKSEL, International Young Researchers Student Congress 2024 (IYRSC-2024), “Mikro işlenmiş kristal silisyum yüzeyinde gözenekli silisyum oluşturulması ve karakterizasyonu”, 19-21 Kasım 2024, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta/Türkiye.

