



GÖZENEKLİ SİLİSYUM/ORGANİK YARIİLETKEN
EKLEMLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Orhan ŞENTÜRK



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÖZENEKLİ SİLİSYUM/ORGANİK YARIİLETKEN EKLEMLERİN
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Orhan ŞENTÜRK
0009-0000-5037-149X

Prof. Dr. Sertan Kemal AKAY
(Danışman)

Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL
(Eş danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2024
Her Hakkı Saklıdır
TEZ ONAYI

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GÖZENEKLİ SİLİSYUM/ORGANİK YARIİLETKEN EKLEMLERİN FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
Orhan ŞENTÜRK

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sertan Kemal AKAY

İkinci Danışman: Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL (Yıldız Teknik Üniversitesi)

Bu tez çalışmasında, n tipi Silisyumun (nSi) ön yüzüne anodizasyon yöntemi ile Gözenekli Silisyum (GS) yapıların üretilmiştir. Üretilen yapılardan elde edilen Au/GS/nSi/In ve Au/PEDOT: PSS/GS/nSi/In eklemlerin elektriksel karakteristiklikleri akım-gerilim ölçümleri kullanılarak diyot parametreleri belirlenmiştir. Elde edilen bulgularla anodizasyon, elektrolit çözeltisi içeriğine bağlı olarak farklı fiziksel özelliklere sahip GS yapılar ile üretilen Au/GS/nSi/In eklemlerin ve aynı şartlarda üretilen PEDOT: PSS ara katmanı ile oluşturulan Au/PEDOT: PSS/GS/nSi/In eklemlerin elektriksel parametrelerin değişimi incelenmiştir. Çalışma sürecinde elde edilen veriler farklı elektronik cihaz (MIS kapasitör ve/veya MOS kapasitör) uygulamalarına uyduğu belirlenmiştir. GS yapının morfolojik ve yapısal analizleri X-ışınları Kırınımı (XRD) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile optik özellikleri ise Fourier Dönüşümlü Kızılaltı Spektrometre (FTIR), Ultraviyole-Görünür Spektrofotometresi (UV-Vis) ve Raman ölçümleri ile ele alınmıştır. Üretilen filmlerin gözenekliliklerinin belirlenmesi için Imagej programı kullanılmış ve yaklaşık %8-%50 aralığında üretim şartlarına bağlı değişen gözenekliliğe sahip GS katmanlar üretildiği belirlenmiştir. GS katmanın özelliklerine bağlı olarak diyot parametrelerinin değişiminin gözlemlendiği çalışmada, artan gözeneklilikle iyileşen diyot idealite faktörü ve azalan bariyer yüksekliği tanımlanmıştır. En yüksek gözeneklilik (%50) ve 11 µm kalınlıklı 1:0:1 (dH₂O:MetOH: HF) elektrolit çözeltisinde üretilen GS katman ile oluşturulan Au/GS/nSi/In Schottky diyot karakteristiği veren cihazın idealite faktörü $n=1,82$ ve bariyer yüksekliği 0,80 eV olarak hesaplanmıştır. Öte yandan GS ile Au metal arasına kaplanan PEDOT: PSS katmanının Au/GS/nSi/In eklemler ile karşılaştırıldığında diyot parametrelerinin omik karaktere yaklaştığı gözlenmiştir. Bu durum PEDOT: PSS katmanının ara yüz durumları ile etkileşmesi ve yapıda doğrultucu özelliği azaltıcı yönde etki etmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca PEDOT: PSS katmanının olduğu eklemlerde herhangi bir dış etki olmaksızın açık devre gerilimi ve kısa devre akımı tayin edilmiş, PEDOT: PSS in yakıt olarak görev aldığı yakıt pili karakteristiği belirlenmiş ve tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Gözenekli Silisyum, İletken polimer, PEDOT: PSS, Schottky eklem Anodizasyon.

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF POROUS SILICON/ORGANIC SEMICONDUCTOR JUNCTION

Orhan ŞENTÜRK

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

Supervisor: Prof. Dr. Sertan Kemal AKAY

Second Supervisor: Assoc. Prof. Süreyya AYDIN YÜKSEL

In this thesis, porous silicon (PS) structures were produced on the front side of n-type silicon (nSi) using the anodization method. The electrical characteristics of the Au/PS/nSi/In and Au/PEDOT/PS/nSi/In junctions obtained from the fabricated structures were determined through current-voltage measurements to identify diode parameters. The findings demonstrate that the electrical parameters of the Au/PS/nSi/In junctions, produced with PS structures exhibiting different physical properties depending on the anodization and electrolyte solution composition, and the Au/PEDOT/PS/nSi/In junctions created with a PEDOT interlayer under the same conditions were investigated. The data obtained during the study indicated that these results are applicable to various electronic devices (such as MIS capacitors and/or MOS capacitors). The morphological and structural analyses of the PS structures were conducted using X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM), while their optical properties were examined through Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Ultraviolet-Visible Spectrophotometry (UV-Vis), and Raman spectroscopy. To determine the porosity of the produced films, the ImageJ software was used, revealing that PS layers with porosity ranging from approximately 8% to 50%, depending on the production conditions, were fabricated. In the study, it was observed that the diode parameters changed depending on the properties of the PS layer; specifically, the diode ideality factor improved with increasing porosity, while the barrier height decreased. The device with Schottky diode characteristics, fabricated with the PS layer having the highest porosity (50%) and a thickness of 11 μm in a 1:0:1 (dH₂O:MetOH:HF) electrolyte solution, had an ideality factor of $n=1.82$ and a barrier height of 0.80 eV. On the other hand, it was observed that the diode parameters of the junctions with the PEDOT layer deposited between the PS and Au metal approached ohmic characteristics compared to the Au/PS/nSi/In junctions. This finding suggests that the PEDOT layer interacts with the interface states, reducing the rectifying properties of the structure. Additionally, in the junctions containing the PEDOT layer, the open-circuit voltage and short-circuit current were determined without any external influence, indicating that PEDOT functions as a fuel in a fuel cell configuration, which was identified and discussed.

Keywords: Porous silicon, Conductive polymer, PEDOT: PSS, Schottky junction, Anodization

TEŞEKKÜR

İyi bir araştırmacı olma amacıyla çıktığım bu yolda benden bilgi ve birikimlerini eksik etmeyen saygıdeğer danışmanlarım Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL ve Prof. Dr. Sertan Kemal AKAY' a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Yapmış olduğum tez çalışmasında benden bilgi birikimi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen büyüklerim Dr. Hüseyin Kaan KAPLAN, Ali OLKUN ve Serhat SARSICI' ya gösterdikleri destekler için teşekkür ediyorum.

Lisans eğitimimi beraber aldığım ve benzer amaçlar doğrultusunda bilim insanı olma yolundaki hedeflerimizde sürekli birbirimizi destekleyen değerli meslektaşlarım ve yakın arkadaşlarım olan Burhan ENGİN, Arsen DEMİROĞLU, Kadir Can DOĞAN, Ulaş KESKİN ve diğer TŞL üyelerine teşekkür ederim.

Beni bu yaşıma kadar yetiştiren ve emek veren, verdiğim her kararda arkamda olan ve beni destekleyen babam Ahmet ŞENTÜRK, annem Şermin ŞENTÜRK ve ağabeyim Oğuzcan ŞENTÜRK' e her şey için teşekkür ederim.

FYL-2023-1441 proje nolu bu tez çalışmasını destekleyen Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans eğitimimde, TÜBİTAK BİDEB 2210a Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı kapsamında bana sağlanan burs olanağından dolayı TÜBİTAK' a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	viii
ABSTRACT.....	ix
TEŞEKKÜR.....	x
İÇİNDEKİLER	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1 Yarıiletkenler	4
2.2 Tek Kristal Silisyum	4
2.3 Yarıiletkenlerde Band Yapısı.....	8
2.4 Gözenekli Silisyum.....	10
2.4.1 Gözenekli Silisyumun Tarihsel Gelişimi	10
2.4.2 Gözenekli Silisyumun Üretimi ve Kimyası	11
2.4.3 Gözenek Oluşumu- Elektrolit/Yarıiletken Elektriksel Karakteristiği	15
2.4.4 Anodizasyon Koşullarının Gözenekliliğe Etkisi.....	20
2.5 Metal/Yarıiletken Eklemler.....	23
2.5.1 Diyot Parametrelerinin Belirlenmesinde Akım-Gerilim ve Kapasitans-Gerilim Analizlerinin Yapılması	25
2.5.3 Gözenekli Silisyum/Metal Eklemlerin Kullanım Alanları ve Özellikleri	29
3 MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1 Anodizasyon Hücresinin Hazırlanması ve Gözenekli Silisyum Üretimi	31
3.2 GS Filmlerin Yüzey Özellikleri ve Gözeneklilik Tayini	33
3.3 Au/GS ve Au/PEDOT/GS Eklemlerin Elde Edilmesi	34
3.4 GS Filmlerin XRD Analizleri	35
3.5 Tek Kristal Silisyum ve GS Filmler İçin Optik Ölçümlerin Yapılması	36
3.6 Tek Kristal Silisyum ve GS Filmler Raman Analizlerinin Yapılması	37
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	38
4.1 GS'un Yapısal ve Morfolojik Özellikleri.....	38
4.2 GS' un Yapısal Özellikleri.....	44
4.3 GS Filmlerin Optik Özellikleri	48
4.3.1 GS Filmlerin UV-Vis Reflektans Ölçümleri ve Yasak Bant Genişliği.....	48
4.3.2 GS Filmlerin Raman Analizi.....	51
4.3.3 GS Filmlerin FTIR Analizi	53

4.4 Au/Gözenekli Silisyum/n-Si Yapıların Elektriksel Karakteristikleri.....	57
4.4.1 Au/Gözenekli Silisyum/n-Si Yapıların Akım Gerilim Karakteristikleri.....	57
4.4.2 Au/ Gözenekli Silisyum/nSi Yapıların Kapasitans Gerilim Karakteristikleri	60
4.5 Au/PH1000(PEDOT:PSS)/GS/n-Si Yapıların Elektriksel Karakteristikleri.....	68
5. SONUÇ	74
KAYNAKÇA.....	77
ÖZGEÇMİŞ	83



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
A, S	Alan
d	Kalınlık
D	Difüzyon Katsayısı
e	Elektron Yüğü
E_A	Akseptör Enerji Seviyesi
E_D	Donör Enerji Seviyesi
E_g	Yarıiletkenin Yasak Band Genişliğı
E_H	Hidrojen İyonlaşma Enerjisi
h	Planck Sabiti (6.62×10^{-34} J.s), Yükseklik
I	Akım Şiddeti
I_d	Doğru yön akımı
I_t	Ters yön akımı
J	Akım Yoğunluğu
k	Dalga Vektörü
m_e^* , m_h^*	Elektron ve Değişin Etkin Kütlesi
m_i^*	İletkenlik Bandında Elektronların Etkin Kütlesi
m_v^*	Valans Bandında Elektronların Etkin Kütlesi
n	İdealite Faktörü-Kırılma İndisi
p	Deşiklerin Konsantrasyonu
P	Gözeneklilik
q	Yük
R	Reflektans Katsayısı, Direnç
t	Zaman
T	Optik Geçirgenlik, Mutlak Sıcaklık
V	Gerilim
$\omega_{x,y,z}$	Kristal Boyutları
ϕ_b	Bariyer Yüksekliğı
α	Soğurma Katsayısı
ϵ	Dielektrik Sabiti
ϵ_r	Bağıl Dielektrik Sabiti
λ	Dalga Boyu
ρ	Özdirenç
μ	Mobilite
σ	İletkenlik
ω	Açısal Frekans

Kısaltmalar

FTIR

GS

RH

HF

SEM

UV-Vis

XRD

XRF

EDXRF

FWHM

 V_{oc} J_{sc} **Açıklama**

Fourier Dönüşümlü Kızılaltı Spektrometre

Gözenekli Silisyum

Bağıl Nem

Hidroflorik Asit

Taramalı Elektron Mikroskobu

Mor Ötesi-Görünür

X-Işını Kırınımı

X-Işını Floresans

Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans

Yarı Yüksekliğin Tam Genişliği

Açık Devre Gerilimi

Kısa Devre Akımı



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. İletken, yarıiletken ve yalıtkan malzemeler için şematik bant diyagramı gösterimi.....	5
Şekil 2.2. Silisyum atomunun elektron konfigürasyonunun şematik gösterimi (Sze ve Lee 2012).....	6
Şekil 2.3. Arsenik katkılı n-tipi Silisyum ve bor katkılı p-tipi Silisyumun atomik boyutta şematik görünümü (Sze ve Lee 2012).....	8
Şekil 2.4. İletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki yarılmanın şematik gösterimi (Sze ve Lee 2012).....	9
Şekil 2.5. Dolaylı bant ve doğrudan bant yapılarının şematik gösterimi (Sze ve Lee 2012).....	9
Şekil 2.6. Anodizasyon hücresinin şematik görünümü.....	13
Şekil 2.7. Tip-2 olarak isimlendirilmiş anodizasyon hücresinin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.8. Tip-3 olarak isimlendirilen anodizasyon hücresinin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.9 Gözenekli Silisyumların tiplerine bağlı aydınlıktaki ve karanlıktaki I-V karakteristikleri (Smith ve Collins 1992).....	15
Şekil 2.10 Gözenekli Silisyum üretimi için kritik akım gerilim bölgelerinin gösterimi (Smith ve Collins 1992).....	16
Şekil 2.11 Gözenek oluşum mekanizmasının şematik gösterimi (Lehmann ve Gösele 1991).....	18
Şekil 2.12 (a) 10 µm ve 1 µm kalınlığında %35 HF konsantrasyonu içerisinde üretilen GS yapının akım yoğunluğuna bağlı gözeneklilik değişimi, (b) %5 HF oranında üretilen GS yapıların zamanla gözeneklilik değişimi, (c) %20 ve %35 HF konsantrasyonunda akım yoğunluğuna göre gözenekliliğin değişimi (Canham ve INSPEC (Information service) 1987)...	21
Şekil 2.13 (a) Anodizasyon süresine bağlı GS yapıların kalınlık değişimi, (b) Farklı HF derişimlerinde akım yoğunluğunun gözenekliliğe etkisi, (c) anodizasyon süresine bağlı kalınlık değişimi, (d) Yüksek iletkenlikte Silisyumun akım yoğunluğuna bağlı gözeneklilik değişimi (Canham ve INSPEC (Information service) 1987).....	22
Şekil 2.14 Metal/yarıiletken eklemlerin enerji-bant diyagramları. (a) Metal ve yarıiletken birbirinden ayrı iken, (b) Metal ve yarıiletken kontağa getirildiğinde, (c) Kontak mesafesi azalmış durumda iken, (d) Kontak mesafesi sıfır olduğu durumda (Sze ve Lee 2012.).....	24
Şekil 2.15 Bazı metallerin atom numarasına göre iş fonksiyonları (Sze ve Lee.2012).....	25
Şekil 2.16 5 Metal/n-tipi yarıiletken ve Metal/p-tipi yarıiletken kontakların farklı beslemeler altındaki enerji bant diyagramları (a) Termal dengede, (b) doğru besleme altında, (c) ters besleme altında.(S.M. Sze 1981).....	28
Şekil 2.17 Gözenekli Silisyum için nem ortamında akım gerilim	

	karakteristiği (Dimitrov .).....	30
Şekil 3.1.	Tip-1 GS üretim sisteminin şematik gösterimi.....	32
Şekil 3.2.	Elektron ışınlam kaplama sisteminin şematik görüntüsü.....	34
Şekil 4.1.	Farklı anodizasyon çözeltisinde (dH ₂ O:HF)-(1:x) farklı HF oranı ile (30 dk, J=15mA/cm ²) anodizasyon süresinde ve akım yoğunluğunda tek kristal Silisyum üzerinde büyütülen GS yapıların yüzey ve SEM kesit görüntüleri (K=1:1 (%50), C=1:4 (%80), E=1:10 (%91)).....	39
Şekil 4.2.	Farklı anodizasyon çözeltisinde (dH ₂ O:MetOH: HF)-(1:x:y) farklı MetOH oranı ile (30. dk, J=15mA/cm ²) anodizasyon süresinde ve akım yoğunluğunda tek kristal Silisyum üzerinde büyütülen GS yapıların SEM görüntüleri, F (1:1:3) % 20 MetOH; G(1:3:1) % 60 MetOH ve H(1:4:1) %70 MetOH, F (1:1:3) % 60 HF; G(1:3:1) % 20 HF ve H(1:4:1) % 17 HF.....	40
Şekil 4.3.	Çizelge 3.1 de hazırlanan numunelerin ph1000 ile yarısının kaplandığı SEM görüntüleri.....	41
Şekil 4.4.	GS filmlerin SEM görüntüleri kullanılarak imagej programı ile işlenmiş görüntülerin 3D morfolojik haritası.....	42
Şekil 4.5.	(a) % HF elektrolit oranına göre gözeneklilik değişimi, (b) % HF elektrolit oranına göre gözenek genişliğinin değişimi	44
Şekil 4.6.	cSi ve GS yapıların XRD kırınım desenleri.....	45
Şekil 4.7.	(a) % HF konsantrasyonuna bağlı örgü parametrelerinin değişimi, (b) % HF konsantrasyonuna bağlı düzlemler arası mesafenin değişimi.....	46
Şekil 4.8.	(a) Gözenek çapına bağlı olarak 2θ kırınım açısının değişimi, (b) Gözenek çapına bağlı olarak örgü sabitinin değişimi.....	46
Şekil 4.9.	(a) Gözenekliliğe bağlı olarak 2θ kırınım açısının değişimi, (b) Gözenekliliğe bağlı olarak düzlemler arası mesafenin değişimi, (c) Gözenekliliğe bağlı olarak örgü sabitinin değişimi.....	47
Şekil 4.10.	Çizelge 3.1'deki şartlarda üretilen GS filmlerin reflektans ölçümleri.....	48
Şekil 4.11.	K-C-E sulu çözelti ile üretilen GS filmlerin $(F(R)hv)^{1/2}$ fonksiyonunun elektron volt cinsinden dalga boyuna denk gelen enerji grafiğine bağlı yasak bant aralığının gösterimi.....	49
Şekil 4.12.	F-G-H MetOh içeren çözelti ile üretilen GS filmlerin $(F(R)hv)^{1/2}$ fonksiyonunun elektron volt cinsinden dalga boyuna denk gelen enerji grafiğine bağlı yasak bant aralığının gösterimi.....	50
Şekil 4.13.	(a) Gözenek genişliğine bağlı yasak bant genişliği, (b) % Gözenekliliğe bağlı yasak bant genişliği.....	51
Şekil 4.14	Üretilen GS filmler için Raman analizi.....	52
Şekil 4.15	(a) Gözenekliliğe bağlı Raman pik kayması, (b) Gözenekliliğe bağlı FWHM değişimi.....	53
Şekil 4.16	Üretilen Gözenekli Silisyum filmler için 600-3200 cm ⁻¹ arası FTIR analizi.....	54
Şekil 4.17	Üretilen Gözenekli Silisyum filmler için 600-1200 cm ⁻¹ arası FTIR analizi.....	55

Şekil 4.18.	Üretilen Gözenekli Silisyum filmler için 1300-1800 cm^{-1} arası	55
Şekil 4.19.	Üretilen Gözenekli Silisyum filmler için 2100-3000 cm^{-1} arası FTIR analizi.....	56
Şekil 4.20.	Au/GS/n-Si/In eklemlerin şematik gösterimi.....	57
Şekil 4.21.	Farklı gözenekliliğe sahip GS filmlerle oluşturulan Au/GS/n-Si/In eklemlerin oda sıcaklığında akım yoğunluğu-gerilim karakteristiklerinin gösterimi, (a) 50,2% (K), (b) 21 % (E), (c) 12,3% (G) ve (d) 40,2% (F).....	58
Şekil 4.22.	Au/GS/n-Si/In eklemlerin diyot parametrelerinin GS Gözenekliliğine bağlı değişimleri.....	59
Şekil 4.23.	K örneğinin farklı frekanslardaki C-V ve $1/C^2$ -V karakteristiği	61
Şekil 4.24.	G örneğinin farklı frekanslardaki C-V ve $1/C^2$ -V karakteristiği	62
Şekil 4.25.	F örneğinin farklı frekanslardaki C-V ve $1/C^2$ -V karakteristiği	63
Şekil 4.26.	E örneğinin farklı frekanslardaki C-V ve $1/C^2$ -V karakteristiği. Gözeneklilik ve GS tabaka kalınlığına bağlı olarak 2V' da	64
Şekil 4.27.	1MHz frekans için kapasitans değişimi.....	66
Şekil 4.28.	Au/GS/n-Si (MIS/MOS) yapıların farklı doğru besleme voltajlarında frekansa bağlı kapasitans değişim grafikleri.....	67
Şekil 4.29.	Au/PEDOT:PSS/GS/n-Si/In eklemlerin şematik gösterimi.....	68
Şekil 4.30	G-E kodlu GS yapılar ile üretilmiş Au/Ph1000/GS/n-Si/In eklemlerin oda sıcaklığında akım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri (Au/GS/n-Si ile).....	69
Şekil 4.31.	K-F kodlu GS yapılar ile üretilmiş Au/Ph1000/GS/n-Si/In eklemlerin oda sıcaklığında akım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri (Au/GS/nSi ile).....	70
Şekil 4.32.	K-G-F-E kodlu GS yapılar ile üretilmiş Au/Ph1000/GS/nSi/In eklemlerin oda sıcaklığında akım yoğunluğu-gerilim 4. bölge karakteristikleri (Au/GS/nSi ile birlikte).....	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Silisyum elementine ait bazı spesifik özellikler.....	6
Çizelge 2.2. IUPAC standartlarına göre gözenek boyutuna göre gözenek tiplerinin ifadelendirilmesi (Zdravkov vd. 2007).....	19
Çizelge 2.3. Bazı parametrelere bağlı gözeneklilik, aşınma oranı ve sınır akım değerlerinin değişimleri.....	23
Çizelge 3.1. Farklı elektrolit ortamlarında üretilmiş olan GS filmlerin harf kodları.....	31
Çizelge 4.1. İmagej programıyla hesaplanan % gözeneklilik ve ortalama gözenek çapı.....	43
Çizelge 4.2. Şekil 4.6’da verilen XRD grafiklerinden elde edilen sonuçlar...	44
Çizelge 4.3. FTIR pik değerlerinin ilişkili olduğu bağlar.....	56
Çizelge 4.4. Au/GS/n-Si/In eklemlerin klasik I-V yöntemi ve Cheung yöntemiyle hesaplanan idealite faktörü, bariyer yükseklikleri ve Rs seri direnç değerleri.....	59
Çizelge 4.5. In/n-Si/ GS/ Au eklemlerin farklı frekanslardaki C-V ölçümlerinden hesaplanan Donör katkı yoğunlukları ve bariyer yükseklikleri.....	65
Çizelge 4.6. Au/Ph1000/GS/n-Si/In eklemlerin klasik I-V yöntemi ve Cheung yöntemiyle hesaplanan idealite faktörü, bariyer yükseklikleri ve Rs seri direnç değerleri.....	71
Çizelge 4.7. Au/Ph1000/GS/n-Si/In eklemlerin Voc ve Isc değerleri.....	73

1. GİRİŞ

Gözenekli Silisyum ve Gözenekli Germanyum 1956 yılında Uhlir tarafından keşfedilmiştir. Uhlir, deneysel düzenekte bir katot ve elektrot olarak kullandığı Gözenekli Silisyumu, HF katkılı etilen glikol çözeltisi içinde sabit akım altında aşındırmasına dayanmaktadır (Uhlir 1956). Turner 1958 yılında yapmış olduğu çalışmalar neticesinde çözelti içerisindeki Hidroflorik asit (HF) konsantrasyonun kritik bir oranda olması gerektiğini belirtmiştir (Turner 1958).

Silisyum atomik yapısı ile elektronik ve yarıiletken teknolojileri arasında önemli bir yer elde etmektedir. Ancak dolaylı bant yapısından dolayı optoelektronik uygulamaları bulunmamaktadır. Ancak yapılan çalışmalar neticesinde Gözenekli Silisyumun (GS) görünür dalga boyunda fotolumünisans vermesinden ve doğrudan bant yapısına sahip olmasından dolayı yoğun çalışmaları beraberinde getirmiştir. GS, yapısal özellikleri neticesinde optoelektronik uygulamalar için elverişli bir konuma sahiptir (Lehmann ve Gösele 1991).

GS temel olarak seyreltik Hidroflorik asit çözeltisinde tek kristal Silisyumun anot olarak ve çözeltiden etkilenmeyecek bir katot (tercihen platin) arasında bir potansiyel fark altında sabit akım yoğunluğuyla üretilebilir. Burada havanın nemi, kullanılan ışığın aydınlanma şiddeti ve dalga boyu spektrumu, akım yoğunluğu, çözelti içerisindeki oranlar ve aşındırma süresi gibi etmenler üretilen GS' un yapısal, morfolojik ve kimyasal özelliklerinde değişime sebebiyet vermektedir.

Elektrokimyasal aşındırma dışında da GS üretmek mümkündür. Galvanik aşındırma, metal nanoparçacık yardımıyla aşındırma ve foto aşındırma bunlara örnek olarak verilebilir.

GS yapısının oluşumu sırasında bant yapısında 1,1 eV – 3,2 eV arası yasak bant genişliği değerlerinin elde edilmesi söz konusudur. Bu durumu açıklamak için Lehmann ve Gösele 1991 yılında kuantum sınırlama modelini öne sürmüşler ve oluşan GS yapı için farklı modeller kullanmışlardır (Lehmann ve Gösele 1991).

Yapılan yapısal çalışmalar neticesinde Silisyum yüzeyinde Si-H ve Si-O bağlarının oluştuğunu FTIR ile gözlemlenmiştir. Var olan Silisyum hidrit ve Silisyum oksit tabakasının gözenekliliğin ayarlanabilmesi özelliğiyle birlikte optik, elektrik, gaz sensörü ve batarya teknolojileri alanında dikkate değer sonuçlar görülmektedir.

Metal/GS/Si eklemlerin akım gerilim karakteristikleri incelendiğinde Schottky tipi eklem özelliği 1995 yılında Dimitrovun çalışmalarında yer almaktadır. Benzer şekilde Au/GS eklemlerin dış bir kaynak altında bağlı neme bağlı olarak değiştiği rapor edilmiştir (Yamana vd. t.y.).

Ayrıca organik iletken polimerlerinde yarıiletken teknolojisinde de yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Organik güneş pilleri, batarya uygulamaları ve dedektör uygulamaları çalışma alanlarına örnek olarak verilebilir.

Ramadan ve çalışma arkadaşları 2021 yılında yaptıkları göz alıcı çalışmayla, PEDOT: PSS/GS temelli organik-inorganik fotodedektör çalışmalarıyla iletken polimerlerin GS için ara katman olarak kullanımına iyi bir örnek olarak gösterilmektedir(Ramadan, Torres-Costa, ve Martín-Palma 2021).

Bu tez çalışmasının temel amaçları;

1. Farklı elektrolit çözeltileri kullanılarak üretilen Gözenekli Silisyum filmlerin kontrollü bir şekilde gözeneklilik parametrelerinin (gözeneklilik, gözenek kalınlığı, gözenek çapı vb.) değiştirilebildiğini gösterilmesi.
2. XRD ölçümleri ile düzlemeler arası mesafe, örgü sabiti ve parçacık boyutlarının gözeneklilik parametreleriyle olan ilişkilerinin belirlenmesi,
3. Raman ve FTIR analizleriyle birlikte moleküler bağ yapıları hakkında bilgi sahibi olunması,

4. Optik ölçümleri ile birlikte yasak bant genişlikleri ile gözeneklilik parametreleri arasındaki ilişkinin tanımlanması,
5. I-V ve C-V ölçümleri kullanılarak Au/GS/n-Si/In ve Au/PEDOT: PSS/GS/n-Si/In eklemleri için elektronik özelliklerinin belirlenmesi olarak sıralanabilir.



2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

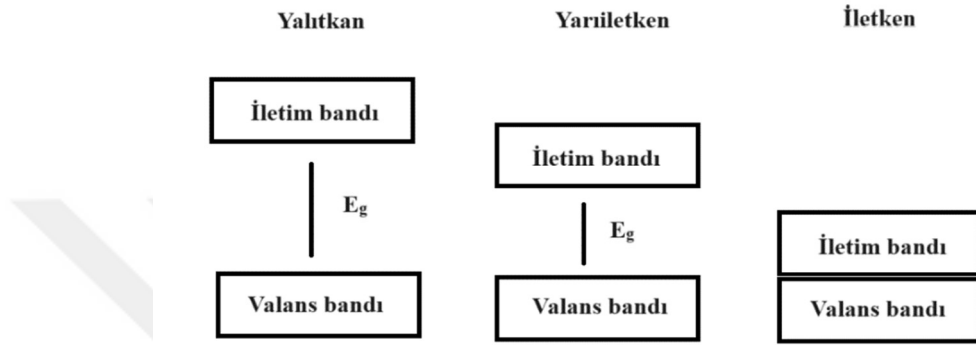
2.1 Yarıiletkenler

Cisimler elektriksel özelliklerine göre yalıtkan, yarıiletken ve iletken olarak sınıflandırılmaktadırlar. Bu sınıflandırma neticesinde elektronların atom içerisindeki dizilişleri ve atomlar arası oluşan bağların çeşitleri de doğrudan iletkenlikle ilgilidir. Bunlara ek olarak sıcaklığın etkisinin de dikkate alınması gerekmektedir. İletkenlerde sıcaklık arttıkça direnç artarken, yarıiletkenlerde sıcaklık artışı ile direnç azalmaktadır. Yarıiletkenler genel olarak 10^{-4} – 10^{10} (Ωcm) mertebesinde bir direnç sahiptirler. En yoğun kullanıma sahip olarak bilinen yarıiletkenler periyodik tabloda da gördüğümüz IV. grubunda yer alan Silisyum ve Germanyum elementleridir. Öte yandan bileşik olarak III. ve V. grubu yarıiletkenler ve II. ve VI. grubu yarıiletkenleri de vermek mümkündür. Bunlarla birlikte saf yarıiletkenleri katkılama ile iletken yapmak mümkündür. Katkı oranı katkı çeşidine göre yapılan katkılama (doping) malzemenin n tipi ya da p tipi olmasını sağlayabilmektedir. İletkenliğin sadece elektronlar ile değil deşikler vasıtasıyla yapmak da mümkündür. IV. grubundaki bir saf yarıiletkeni III. grubundan bir malzeme ile katkılırsak n tipi yarıiletken, V. grubundan bir malzeme ile katkılırsak, p tipi yarıiletken üretmek mümkündür.

2.2 Tek Kristal Silisyum

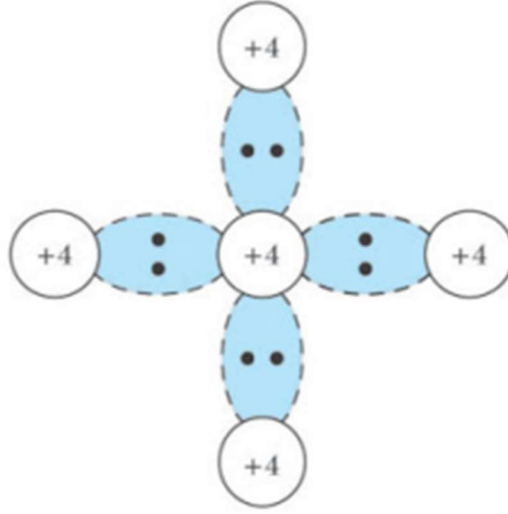
Tez konusu gereği GS yapılardan bahsetmeden önce tek kristal Silisyumun yapısı ve özelliklerinden bahsetmek gerekmektedir. Silisyum yapısı itibariyle yüzey merkezli kübik (FCC) yapıda bulunan periyodik tablonun IV. grubunda yer alan Z=14 atom numarasına sahip bir yarıiletkendir. Pauli dışarlama ilkesine göre elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ şeklindedir. Yasak bant aralığı yaklaşık olarak 1,11 eV olan Silisyum 1823 yılında keşfedilmiştir. Keşfinden sonra 1935 yılında ilk Ollie tarafından dedektör yapımında kullanılmıştır. Silisyum 1939 yılında Du pont tarafından yüksek saflıkta üretilmiş, 1952 yılında ise tek kristal olarak Czochralski tarafından sentezlenmiştir. Bu tarihten itibaren yarıiletken cihazlarda kullanılmaya başlanmıştır. Dolaylı geçiş özelliğine sahip olmasından dolayı optik sistemlerde kullanılsa da 1990

yılında Canham tarafından yapılan çalışmalar neticesinde, elektrokimyasal aşındırma yöntemi ile oluşturulan GS' un doğrudan bant yapısında olduğu ve görünür bölgede fotolüminesans etkileşimini göstererek optik sistemlerde de kullanılabilmesinin önü açılmıştır (Canham 1990).



Şekil 2.1. İletken, yarıiletken ve yalıtkan malzemeler için şematik bant diyagramı gösterimi.

Silisyuma farklı amaçlar doğrultusunda katkılar yapılarak elektron ya da deşik yoğunluğu artırılarak iletkenliklerini arttırmak da mümkündür. Tek kristal Silisyumun bazı özellikleri Çizelge 2.1’de verilmektedir.



Şekil 2.2. Silisyum atomunun elektron konfigürasyonunun şematik gösterimi(Sze ve Lee 2012).

Çizelge 2.1. Silisyum elementine ait bazı spesifik özellikler.

Özellikler	
Ergime noktası (°C)	1420
Kaynama noktası (°C)	2355
Sertlik (Mohs)	6,5
Isıl iletkenlik (W/mK)	150
Spesifik ısı kapasitesi (J/gK)	0,7
Yoğunluk (g/cm ³)	2,33
Örgü parametresi (nm)	0,543
Yasak bant genişliği, 300 K (eV)	1,11
Elektronların mobilitesi, 300 K (cm ² /Vs)	1350
Deşiklerin mobilitesi, 300 K (cm ² /Vs)	480
Yük taşıyıcılarının konsantrasyonu, 300 K (cm ⁻³)	1,5x10 ¹⁰
Dielektrik katsayısı	12
Kırılma indisi	3,9

Silisyum, periyodik tabloda bulunan V. grup elementleri (As, Sb, P, N) ile katkılama yapılarak elektronca yoğun n tipi Silisyum elde edilmektedir. V. grup elementlerinin son yörüngesinde 5 elektron bulunması neticesinde Silisyumun son yörüngesinde bulunan 4 elektron ile kovalent bağ yapmaktadır. Bunun sonucunda 1 elektron boşta kalmakta ve zayıf elektriksel kuvvet ile katkı atomuna bağlanmaktadır. Serbest elektron örgü içerisinde serbestçe hareket edebilmektedir. n tipi yarıiletkenlerde Fermi seviyesi iletim bandına doğru kaymakta ve yasak bant aralığında kalmaktadır. Denklem 2.1’de donör enerji seviyesinin matematiksel ifadesi verilmektedir. Burada,

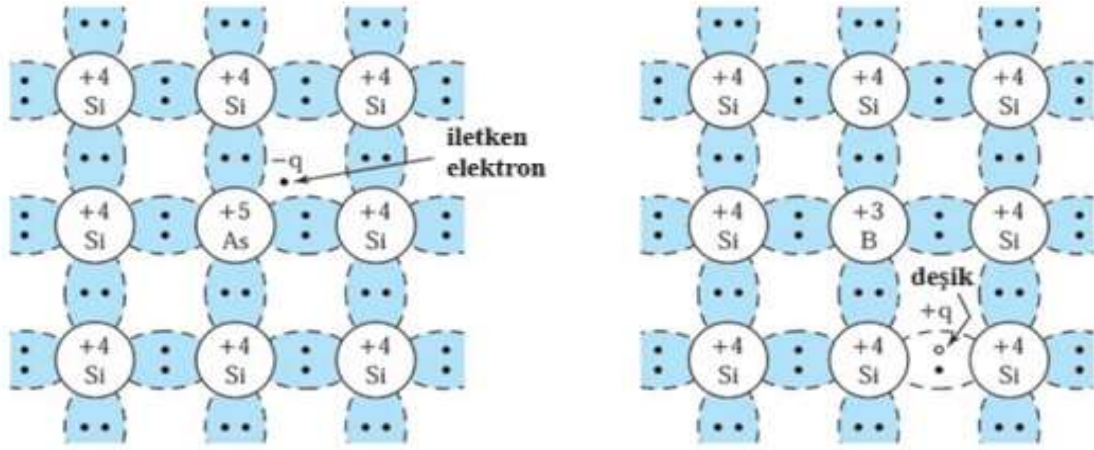
$$E_D = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e}\right) E_H \quad (2.1)$$

Burada E_D : Donör enerji seviyesi, ϵ_r : yarıiletkenin dielektrik sabiti, m_e^* : elektronun etkin kütlesi, m_e : elektronun kütlesi E_H : hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisi (13,6 eV) dir. n-tipi yarıiletkenlerde elektronlar donör seviyeden iyonlaştığı gibi valans bandından da iyonlaşma söz konusu olabilmektedir. Ancak çoğunluk taşıyıcıları elektronlar (n) olmakla birlikte azınlık yük taşıyıcıları da deşiklerdir (p).

Benzer şekilde Silisyum atomunu periyodik cetvelin III. grup elementleri (In, Ga, Al, B) ile katkılandığı takdirde valans bandında 4 elektron bulunan Si atomları valans bandında 3 elektron bulunan III. grup elementlerle oluşan bağ sonrası 1 tane eksik elektron ortaya çıkmaktadır. Bu elektronun eksikliği hole ya da deşik olarak ifade edilmektedir ve sanki pozitif yük varmış gibi davranmaktadır. Bu yarıiletkenlere p-tipi yarıiletkenler denilmektedir. p-tipi yarıiletkenlerde Fermi seviyesi valans bandına doğru kaymakta ve yasak bant aralığında kalmaktadır. Denklem 2.2’de akseptör enerji seviyesinin matematiksel ifadesi verilmektedir. Burada,

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

Burada E_A : Akseptör enerji seviyesi, ϵ_r : yarıiletkenin dielektrik sabiti, m_e^* : elektronun etkin kütlesi, m_e : elektronun kütlesi E_H : hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisidir (13,6 eV). n ve p-tipi yarıiletkenlerin şematik gösterimleri Şekil 2.3’ te gösterilmektedir.

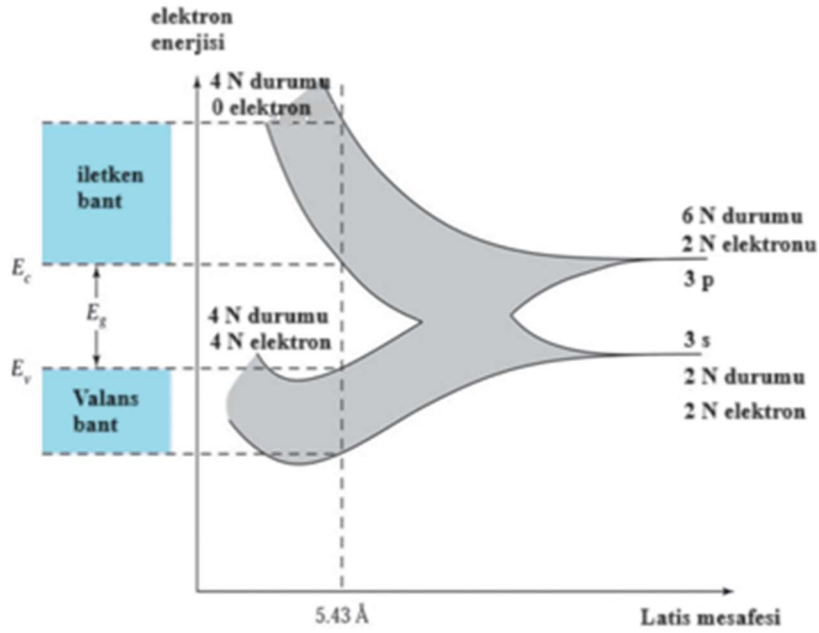


Şekil 2.3. Arsenik katkılı n-tipi Silisyum ve bor katkılı p-tipi Silisyumun atomik boyutta şematik görünümü (Sze ve Lee 2012).

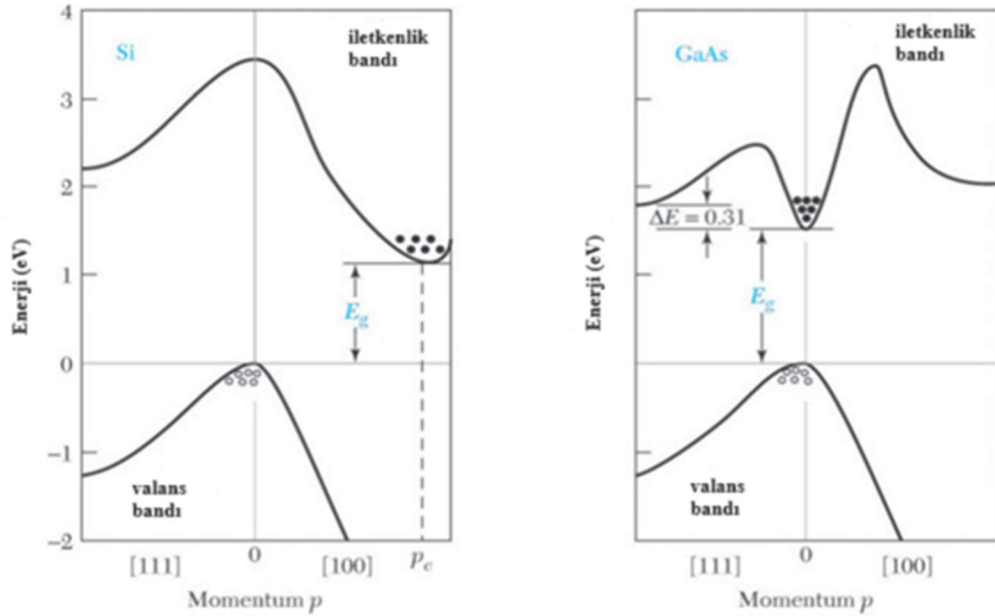
2.3 Yarıiletkenlerde Bant Yapısı

Yarıiletkenlerin iletkenlik mekanizması ve optik özelliklerinin bilinmesi için enerji bant yapıları hakkında bilgi sahibi olmak gerekmektedir. Saf bir yarıiletkenin soğurma mekanizması, valans bandında bulunan bir elektronun bir dış etki altında (Isı, ışık ya da elektrik alan) iletim bandına sıçraması durumudur. Kullanılan ışık kaynağından saçılan fotonların enerjisi (hf) yasak bant enerji (E_g) aralığından yüksek ($hf > E_g$) ise bu mekanizma çalışmaktadır. Fotonun enerjisi yetersiz kaldığı durumda ise ($hf < E_g$) cismin arkasına ışıma yapmaktadır.

Valans bandından iletim bandına geçişte yarıiletken yapı için momentum enerji uzayında dolaylı mı yoksa doğrudan bant yapısına mı sahip olduğunun bilinmesi gerekmektedir. Buradaki bant yapısına göre yapılacak cihazın kullanım alanları değişkenlik göstermektedir. Şekil 2.4’ te iletkenlik ve valans bandı arasındaki yasak bandın oluşumu görülmektedir.



Şekil 2.4. İletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki yarılmanın şematik gösterimi (Sze ve Lee 2012).



Şekil 2.5. Dolaylı bant ve doğrudan bant yapılarının şematik gösterimi (Sze ve Lee 2012).

Şekil 2.5 incelendiği takdirde saf Silisyum kristalinin dolaylı bant yapısında olduğu ve optik cihazlarda kullanımının uygun olmadığı görülmektedir. Öte yandan GaAs

incelendiğinde doğrudan bant yapısı dolayısıyla valans bandından iletim bandına geçiş daha kolay olacağından dolayı optik cihazlarda kullanımı elverişlidir.

2.4 Gözenekli Silisyum

2.4.1 Gözenekli Silisyumun Tarihsel Gelişimi

Son 50 yıl içerisinde gözenekli yapılar ile ilgili çalışmalar gün geçtikçe artış göstermektedir. Bu malzemeler arasında yaygın olarak kullanılan malzeme ise yarıiletken teknolojisinde de aktif olarak çalışılan GS yapılarıdır.

GS' un keşfi 1956 yılında Uhlir tarafından seyreltilmiş HF çözeltisi etkisiyle kimyasal olarak aşındırma sonucunda gözlemlenmiştir (Uhlir 1956). Bu işlem “Anodizasyon” olarak adlandırılmaktadır. Anodizasyon yöntemi seyreltilmiş HF çözeltisi içerisine daldırılan Silisyum plakaya bir akım kaynağının bağlanması yoluyla oluşturulmaktadır. Burada kullanılan Silisyum plakanın tipi, kristal yapısı, çözelti oranı, aşındırma süreci, kullanılan ışık kaynağının şiddeti ve akım yoğunluğuna göre gözeneklilik oranı ve gözeneklerin derinlikleri değişkenlik gösterebilmektedir (Noor, Hamida, ve Ahmed 2021). GS oluşturma sürecinde de HF-alkol (etanol, metanol vb.) karışımının gözenekliliğe ciddi bir etki sağladığı da gözlemlenmiştir (Halimaoui vd.; Herino vd. 1987). Anodizasyon süreci için kullanılan elektrotun kimyasal etkileşime girmemesi için platin elektrot tercih edilmektedir (Hudak vd. 2017). Bununla birlikte kullanılan yöntemin en büyük dezavantajı ise istenilen seviyede homojen yapıların oluşturulamamasıdır. Benzer şekilde Gözenekli Silisyum yapılar oluşturmak için de farklı aşındırma yöntemleri kullanılmıştır (Archer 1960; Hummel ve Chang 1992; Noguchi ve Suemune 1993). Bu yöntemlerle birlikte düzgün nano gözenekler elde etmek mümkün olmuştur.

GS oluşum mekanizması için öne sürülmüş birçok açıklama olmasına rağmen en kabul gören açıklama Lehmann ve Gösele'nin yapmış olduğu açıklamadır (Lehmann ve Gösele 1991). Ayrıca, GS malzemelerin yüksek oranda biyolojik uyumluluk sağladıklarından bahsedilmiştir (Canham 1995). Bu özelliği sayesinde biyosensör uygulamaları için aktif bir şekilde çalışılmaktadır (Angelucci vd. 1999, Dancil, Greiner, ve Sailor 1999). GS malzemelerin morfolojik ve yapısal olarak değiştirilebilmesi neticesinde de

optoelektronik ve yarıiletken uygulamalarda da geniş bir kullanım yelpazesi sunulmaktadır (Boehringer vd.2012.; Bisi, Ossicini, ve Pavesi t.y.; Boehringer, Artmann, ve Witt 2012; Föll vd. ; Noor vd. 2021).

Yapılan diğer çalışmalarda ise üretilen p-Si ile üretilen GS' lar düşük HF oranında süngerimsi yapıda olmasına karşın n-Si ve p⁺-Si de sütun şeklinde yapılar oluştuğu gözlemlenmiş ve %50-%80 arasında gözenekliliğin attıkça Lüminesans şiddetinin arttığı rapor edilmiştir (Collins, Fauchet, ve Tischler 1997). Ayrıca yapılan diğer çalışmalar ile GS yapıların bant genişlikleri 1,1-3,2 eV arasında olduğu belirlenmiştir (Canham 1990, vd.; Dzhaferov, Aydin, ve Lus vd.; Fizikçi vd. 2010; Hull ve INSPEC (Information service) 1999). Bant yapısındaki değişimler Kuantum Sınırlama Modeli (Canham 1990) Siloxene modeli, Silisyum Hibrit Kompleks Modeli(Hamilton 1995) ve Hidrojenlenmiş amorf Silisyum modelleri (Xu vd. 1999) ile açıklanmaya çalışılmıştır.

GS yapılar aktif olarak medikal (Coffer vd. 2005; Santos vd. 2014; Stewart ve Buriak .), elektronik (Bomchil, Halimaoui, ve Herino t.y.; Gautier ve Leduc 2014), enerji üretimi (Bomchil vd.; Chao .), optoelektronik (Fauchet vd. 1995; Hamilton 1995) ve batarya teknolojileri (Gao vd. 2011; Ge vd. 2012) gibi farklı çalışma alanlarının konusu olmuş ve günümüzde aktif olarak incelenmeye devam edilmektedir.

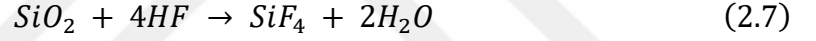
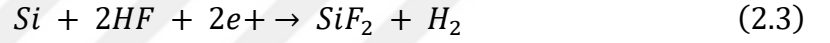
2.4.2 Gözenekli Silisyumun Üretimi ve Kimyası

Kullanım amacına uygun GS üretimi için farklı yöntemler bulunmaktadır. Galvanik aşındırma, leke aşındırma, foto aşındırma, metal nanoparçacık destekli aşındırma ve anodizasyon yöntemi bunlardan sadece bazılarıdır. Bu tez çalışmasında anodizasyon yöntemi kullanılmıştır.

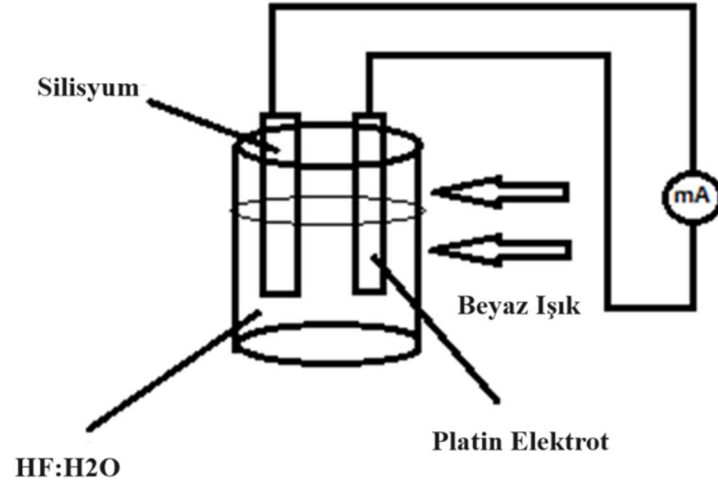
Anodizasyon süreci temel de bir anot (Tek kristal Silisyum) ve katot (Platin) sisteminin HF asit çözeltisi içerisine daldırılarak belirli bir akım yoğunluğunda istenen morfolojik yapının oluşturulmasına dayanmaktadır. Uygulanan dış gerilim sonucunda oluşan elektrik alan, elektrolit içerisinde oluşan iyonların bir yöne doğru akması sağlanmaktadır. Elektrolit çözeltisinin içeriği değiştirilerek oluşan iyonlar ve bağlanma çeşitleri de değiştirilebilmektedir.

Kullanılan Silisyumun kontaminasyona uğramaması için temiz olmasına dikkat edilmelidir. Süreç içerisinde yüzeyde Si-O bağları oluşacağından apolar bir bağlanma çeşidi meydana gelmekte ve yüzey hidrofobik (suyu itme veya suyla karışmama eğilimi) bir yapıya ulaşmaktadır. Ancak hidrofobik yapı sonucunda gözeneklerden tam anlamıyla verim alınamamaktadır. Bu sorundan kurtulmak için metanol (MetOH) ya da etanol (EtOH) gibi yüzey gerilimini düşürücü alkoller de kullanılabilir. Yapılan analizler sonucunda oluşan gözenek boyutları, bağ yapılarını ve morfolojik özelliklerini de değiştirdiğinden bu kısım ayrıca bir çalışma alanı oluşturmaktadır.

Anodizasyon sürecinde sulu HF içerisinde meydana gelen kimyasal değişimlere ait kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmektedir.



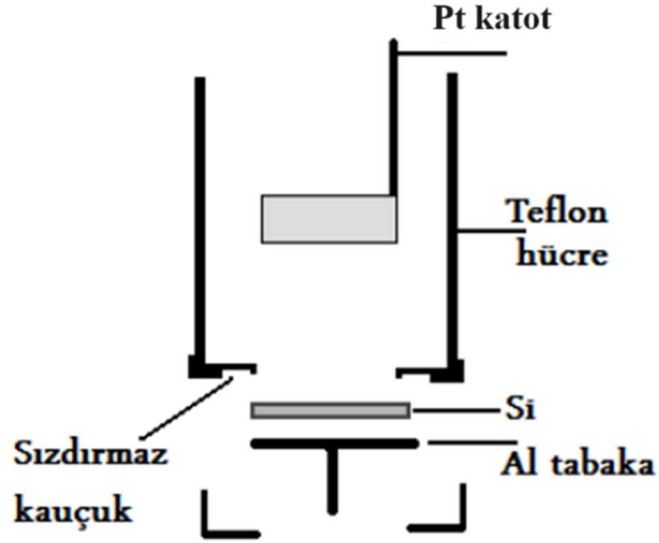
Yukarıda verilen kimyasal tepkimeler eş zamanlı gerçekleşmektedir. Tepkime sürecinde bir miktar hidrojen gazı açığa çıkmakla beraber Si-H bağlarını da meydana getirmektedir. Entalpi ve Gibbs serbest enerji dolayısıyla daha karalı olan Denklem (2.3, 2.4, 2.5, 2.6) tepkimeleri gerçekleşme yoğunluğu bakımından baskınken Denklem (2.7, 2.8) daha kararsız olmasından dolayı gerçekleşme olasılıkları daha zayıf olmaktadır. Buna bağlı olarak uzaklaşan hidrojen gazının gözenekliliği yapısal olarak daha da iyileştirdiği bilinmektedir.



Şekil 2.6. Anodizasyon hücresinin şematik görünümü (Fizikçi vd. 2010).

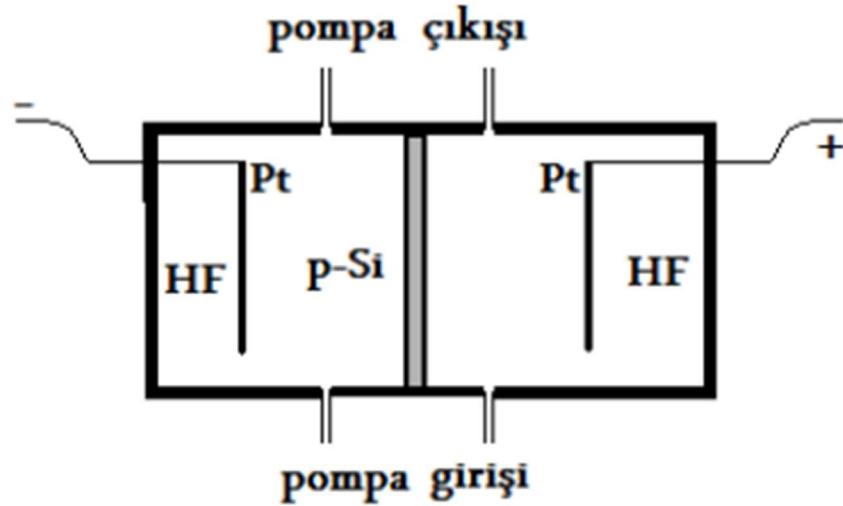
Anodizasyon yöntemi ile GS üretim sistemleri temelde aynı amaç için kullanılsa da temel ve kullanım kolaylığı bakımından Şekil 2.6'daki sistemin kullanımı tercih edilmektedir. Elektrolit olarak seyreltilmiş HF çözeltisi içerisinde de iyonize su ya da hidrojenle yoğun seyrelticilerin kullanılabildiği bilinmektedir. Elektrot olarak temiz Si plaka ve kimyasallara dayanıklı platin tel kullanılmaktadır. Sistem içindeki en büyük dezavantaj ise iki nokta arasındaki potansiyel farkın değişkenlik göstermesi ve bundan kaynaklanan iki uç arasındaki homojen olmayan gözenek boyutlarıdır. Öte yandan her Silisyum plaka içinde bu sistemin kullanılamaması da diğer bir dezavantajdır. Bu hücre şekline Tip-1 hücre denilmektedir.

Bu dezavantajlı durumdan kurtulmak için Şekil 2.7'deki gibi bir tasarım yapmak da mümkündür. Tip-2 olarak isimlendirilen sistem kimyasallara dayanıklı bir teflon hücre içerisinde temiz bir Silisyum plakanın yerleştirilerek elde edilmesine dayanmaktadır. Silisyum plakanın arka kısmının omik bir kontak olmasına dikkat edilmelidir. Bu sistemin muadillerinin aksine dezavantajı üretim şeklinin daha meşakkatli olmasındandır. Buna rağmen, gözeneklilik parametrelerinin kontrolünün kolay olmasından dolayı en çok tercih edilen üretim sistemlerinden birisi durumundadır.



Şekil 2.7. Tip-2 olarak isimlendirilmiş anodizasyon hücresinin şematik gösterimi (Canham t.y.).

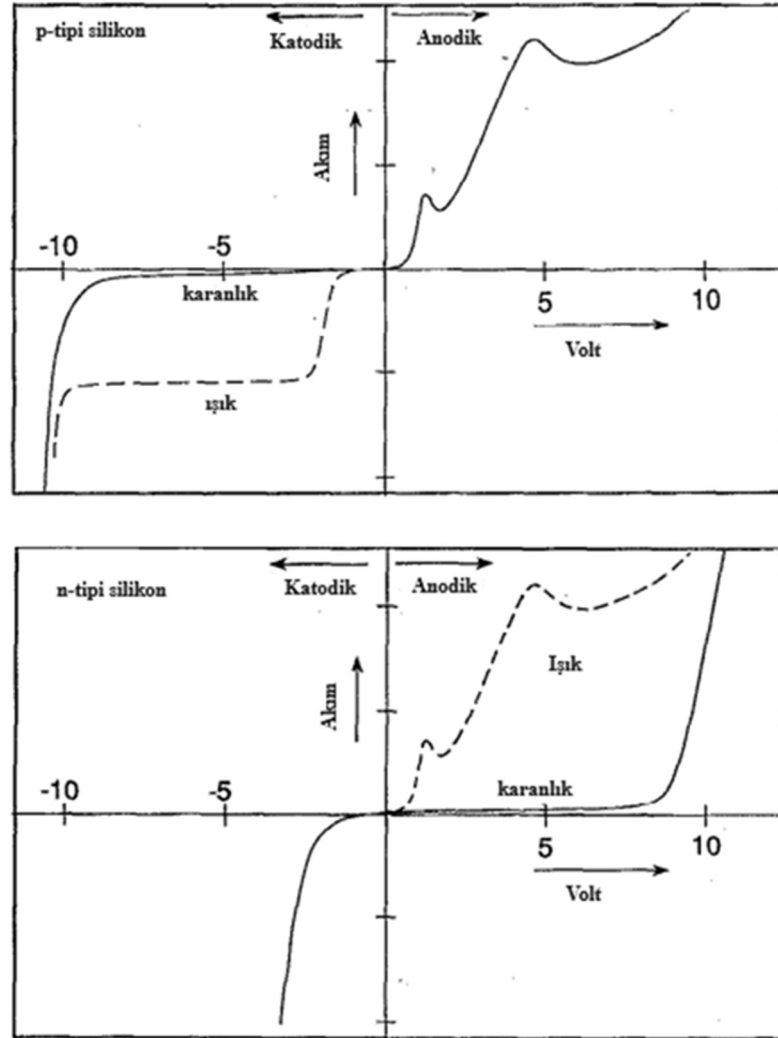
Diğer bir üretim sistemi ise Tip-3 olarak ifadelendirilen çift tanklı anodizasyon hücresidir. Şekil 2.8’de görüldüğü gibi arka kontak kısmında HF çözeltisi elektrolit olarak görev yapmaktadır. 2 platin tel arasında yerleştirilen Silisyum plakaya potansiyel fark uygulayarak gözenek oluşumu sağlanmaktadır.



Şekil 2.8. Tip-3 olarak isimlendirilen anodizasyon hücresinin şematik gösterimi (Canham t.y.).

2.4.3 Gözenek Oluşumu- Elektrolit/Yarıiletken Elektriksel Karakteristiği

1992 yılında Collins ve Smith gözenek oluşum sistemi içerisinde elektrolit ile yarıiletkenler için Schottky diyot modeliyle ilişkilendirmiştir(Smith ve Collins 1992). n ve p tipi yarıiletken Silisyum için kritik bir akım ve potansiyel değeri olduğunu öne sürmüşlerdir. Elektrolit içerisinde dış potansiyel altında ölçülebilir bir akım meydana gelmektedir. Ancak süreç elektronik olarak değil iyonik olarak gerçekleşmektedir. Bir dış potansiyel altında kalan elektrolit spesifik bir redoks tepkimesiyle iyonlaşmaktadır. Bu süreç iyonların sadece bir tarafa hareket etmesine izin vermektedir. n ve p tipi Silisyum için karakteristik akım gerilim süreci Şekil 2.9’da gösterilmiştir.

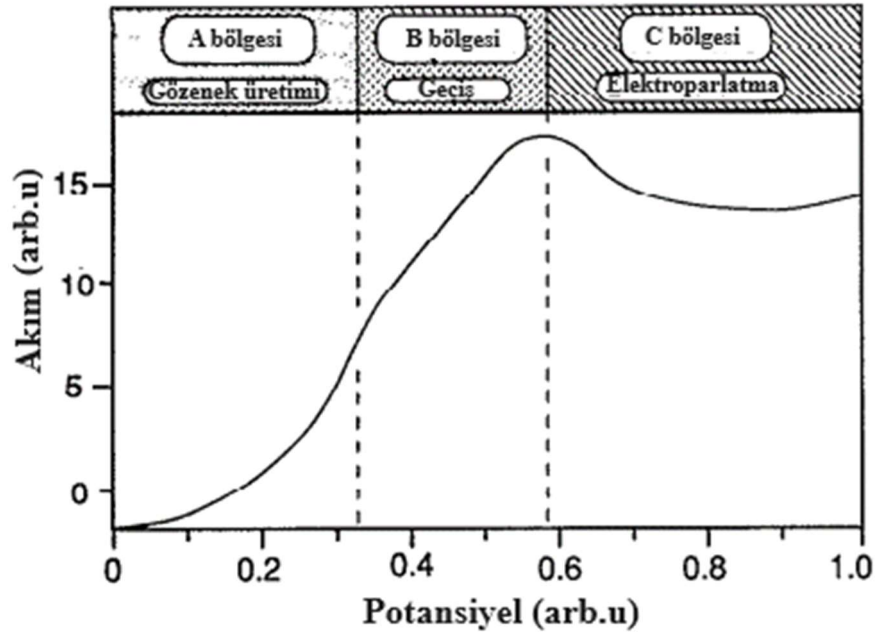


Şekil 2.9. Gözenekli Silisyumların tiplerine bağlı aydınlıktaki ve karanlıktaki I-V karakteristikleri (Smith ve Collins 1992).

Şekil 2.9 incelendiğinde, Schottky karakteristiği için farklı durumların söz konusu olduğu görülmektedir. n ve p tipi Silisyumların çoğunluk yük taşıyıcılarının farklı olması nedeniyle içeride gerçekleşen kimyasal reaksiyon aynı olmaktadır. Silisyum plakalar katodik olarak kutuplanarak anot görevi görmektedirler. Burada meydana gelen reaksiyon Si/HF ara katmanında Hidrojen oluşmasıyla suyun indirgenmesine dayanmaktadır.

Silisyum aşındırma sisteminde sınır değer akımının (J_{PS}) üzerine çıkıldıkça gözenekli katman kalkmaktadır. Bundan sonra meydana gelen kısım elektro-cilalama olarak bilinen bir reaksiyon oluşturmaktadır ve ince film ayna görüntüsü şeklinde gözlenmektedir. Üretim sisteminin karakteristiği Şekil 2.10' da gösterilmiştir.

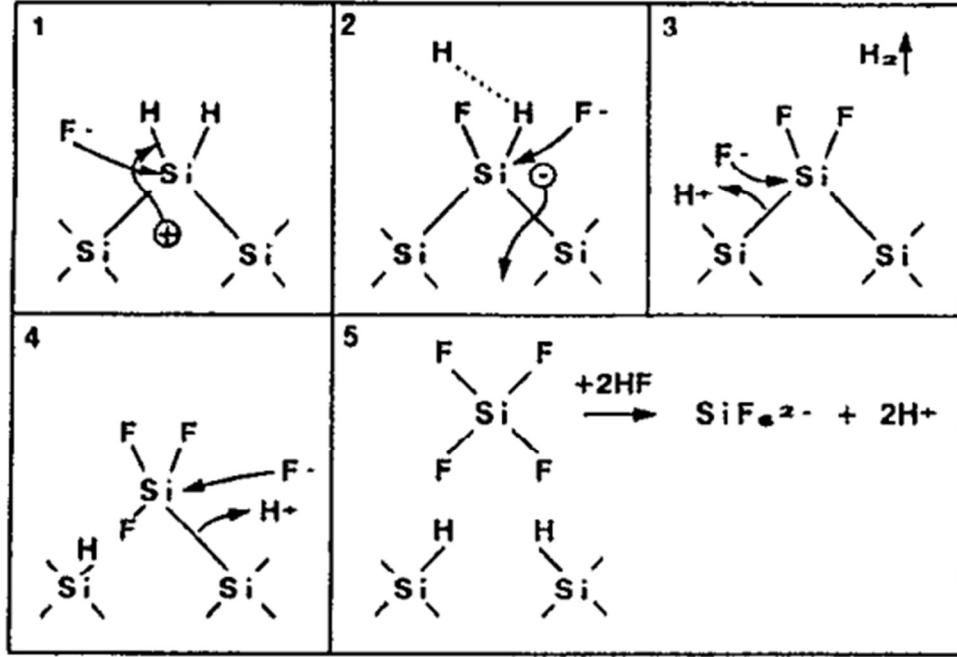
Sınır değer akım yoğunluğu, aşındırma parametreleri ve kullanılan tek Silisyum plakanın katkı konsantrasyonuna bağlıdır. Burada n tipi Silisyum p tipinden farklı olarak gözenek oluşumu için bir ışık kaynağına ihtiyaç duymaktadır. Yüzeydeki elektronların bir dış etki altında foton ve termal enerjiye maruz kalması sonucu kimyasal süreç başlamaktadır.



Şekil 2.10. Gözenekli Silisyum üretimi için kritik akım gerilim bölgelerinin gösterimi (Smith ve Collins 1992).

GS katmanını anlamak için öncelikle dış bir potansiyel altında tek kristal Silisyumun HF çözeltisinde kimyasal sürecini anlamak gerekmektedir. Oluşan bu kimyasal süreç içerisinde en çok kabul gören model 1991 yılında Lehmann ve Gösele tarafından ortaya atılan süreçtir (Lehmann ve Gösele 1991). Araştırmacılar yaptıkları çalışma da GS katmanını anlamak için öncelikle dış bir potansiyel altında tek kristal Silisyumun HF çözeltisinde kimyasal sürecinin anamlanmasının gerektiğini belirtmişlerdir. Şekil 2.11 incelendiğinde, GS katmanının iç kısmı Hidrojen atomları tarafından sarmalanmakta ve Si-H bağları meydana gelmektedir. Potansiyel fark altında Flor iyonları bu bağları kopararak Si-F bağlarını meydana getirmektedir (adım 1). Bağlı F'nin polarize edici etkisi nedeniyle, bir H molekülünün üretilmesi ve elektrotta bir elektronun enjeksiyonu altında başka bir F⁻ iyonu saldırılabilmekte ve bağlanabilmektedir (adım 2). Si-F gruplarının neden olduğu polarizasyon nedeniyle, Si-Si omurgalarının elektron yoğunluğu azalmakta ve bu zayıflamış bağlar artık Silisyum yüzeyinin zarar göreceği şekilde HF veya H₂O (adım 4 ve 5) tarafından saldırıya uğramaktadır. Bu durumda atomlar Hidrojene bağlı kalmaktadır (adım 5). Bu reaksiyonla anatomik olarak düz yüzeyden bir Silisyum atomu çıkarılırsa, atom boyutunda bir düşüş oluşmaktadır. Yüzey geometrisindeki bu değişiklik, elektrik alan dağılımını, deşik (h⁺) aktarımının tercihen bu konumda gerçekleşmesini sağlayacak şekilde değiştirecektir. Bu nedenle yüzey homojenliği güçlenmektedir. Bu işlemle cilalanmış n-tipi Silisyum yüzeylerde birkaç dakika içinde yaklaşık 1 pm'lik gözeneklerin oluştuğu gösterilmiştir. Gözenekler arasındaki duvarlarda deşikler (h⁺) kalmamışsa çözünmeye karşı korunmuş olmaktadır.

Silisyum plaka yüzeyinde gözenek oluşumu için farklı modellemeler ortaya atılmıştır. Yapılan deneysel çalışmaların sayısı arttıkça ortaya atılan modellemelerin tutarlılığı da göz önünde bulundurulmaktadır. Bahsedilen modeller aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.



Şekil 2.11. Gözenek oluşum mekanizmasının şematik gösterimi (Lehmann ve Gösele 1991).

- Kuantum sınırlama modeli: Collins vd. 1990 yılında yaptıkları çalışma ile GS yapısının kuantum nokta kuyular ile meydana geldiğini ve iletkenlik bandındaki elektronların nano gözeneklerdeki potansiyel engelleri ile sınırlandırıldığını belirtmişlerdir. Bu potansiyeli aşabilecek enerjideki yükler tek kristalde etkin olabilirken daha düşük enerjili yükler sınırlandırılmaktadır. Bu model GS' un luminesans özelliklerinin açıklanmasında yardımcı olmaktadır. Benzer şekilde 1,10 eV bant genişliğinde olan Silisyumun yasak bant seviyesinin artması ve dolaylı bant yapısından, doğrudan bant yapısına bürünmesini de açıklamaya yardımcı olmaktadır (Smith ve Collins 1990).
- Beale modeli: Bu model 1985 yılında Beale tarafından tek kristal Silisyum ve platin bir tel sistemiyle oluşturulan anodizasyon sisteminde uygulanan akımın dikkate alınması sonucu ortaya çıkmıştır. Sistem içinde oluşan elektrik alan yüzeyde düzensizliklere neden olmaktadır ve zincirleme bir çözünme reaksiyonu başlatmaktadır. Ancak yüksek iletkenliğe sahip n tipi Silisyum için bu zincir

reaksiyonun başlayabilmesi için halojen ya da zenon ark lambası gibi geniş spektrumlu ışık kaynağına ihtiyaç duymaktadır.

- Difüzyonla sınırlı model: Bu model genel olarak gözenekliliğin oluşumunu rastgele adımlar olarak tanımlanmaktadır. Gözenek oluşum sürecinde var olan boşluklar Silisyum içine difüz etmekte ve Silisyum atomlarının içeriden oksitlenmesi ile reaksiyonuna girmektedirler. Sonrasında ise elektronların difüzyonla yüzeyden ayrılması olayını takip eden zincirleme ve düzensiz bir süreç başlamaktadır. Elektrolit çözelti konsantrasyonunun uygulanan potansiyel ve aşındırma süresi ile kontrol edilebilir olması difüzyon fiziği ile uyumlu olduğunu ortaya koymaktadır.

Oluşturulan gözenek boyutları uluslararası standartlarda kabul gören IUPAC referanslarına göre makro, mikro ve nano gözeneklilik olarak tanımlanmaktadır. Bu tanımlamaya göre verilen standartlar Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. IUPAC standartlarına göre gözenek boyutuna göre gözenek tiplerinin ifadelendirilmesi (Zdravkov vd. 2007).

Gözenek tipi	Makro-	Meso-	Micro-	Submicro-	Ultramicro-	Subultramicro-
Gözenek boyutu (nm)	$d > 50$	$50 > d > 3,2$	$d = 1,2/1,4$	$1,2 > d > 0,7$	$0,7 > d > 0,35$	$0,35 > d$

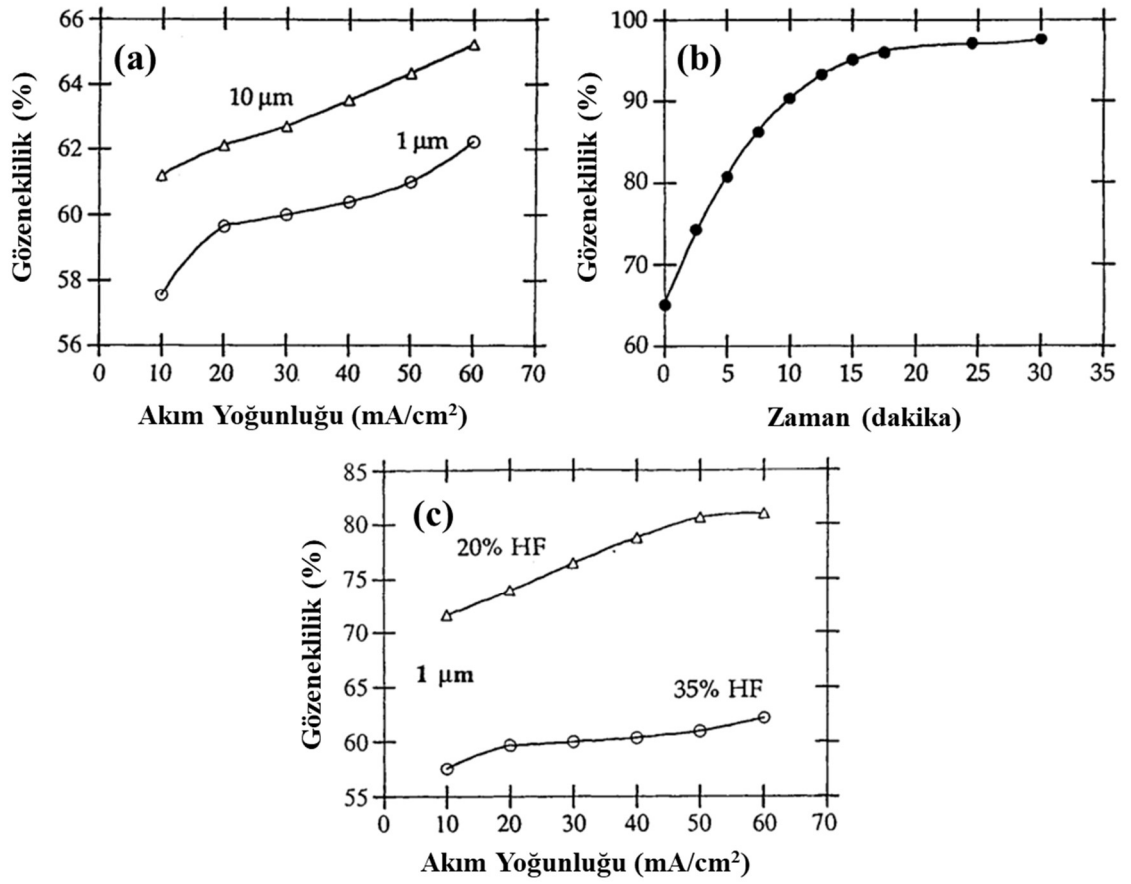
2.4.4 Anodizasyon Koşullarının Gözenekliliğe Etkisi

GS üretim aşamasında gözeneklilik, gözenek derinliği, gözenek boyutu, yüzey yapısı ve gözeneklilik katmanındaki bağ çeşitleri çeşitli parametrelerle kontrol altında tutulabilmektedir.

Gözenekliliğe etki eden parametreler;

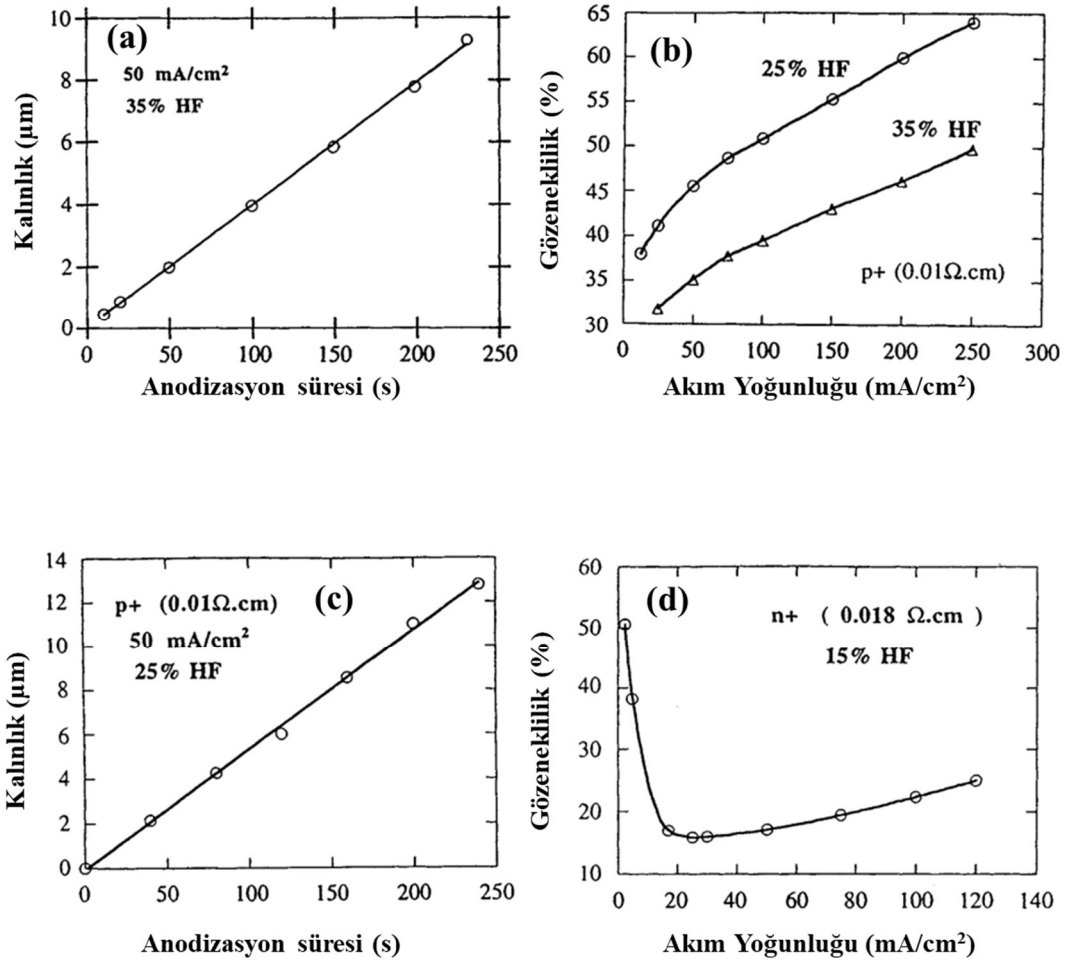
- Elektrolit çözeltisindeki HF konsantrasyonu ve seyreltilmesinde kullanılan sıvıların cinsi (de-iyonize su, etanol, metanol vb.)
- Kullanılan akım yoğunluğu
- Silisyum plakanın yönelimi, tipi ve katkı konsantrasyonuna bağlı direnci
- Aşındırma süresi
- Ortam nemine ve sıcaklığına bağlılığı
- Yüksek iletkenli n-tipi Silisyum için kullanılan aydınlatma kaynağının cinsi ve gücü
- Kurutma ve temizleme koşulları
- n tipi yüksek iletkenlikte Silisyumlar için aydınlatma şiddeti

olarak belirtilmektedir. Elektrolit çözeltisini seyreltmek amacıyla de-iyonize su kullanılabildiği gibi çeşitli alkoller ile ya da başka kimyasallar kullanılarak da seyreltebilmektedir. Ayrıca yüzey özellikleri ile yüzey bağ yapılarını değiştirmenin de mümkün olduğunu söylemek yerinde olacaktır (Canham vd.). Bu tez çalışmasında oluşan bağ yapıları hakkındaki analizler ilerleyen bölümlerde bahsedilecektir.



Şekil 2.12. (a) 10 µm ve 1 µm kalınlığında %35 HF konsantrasyonu içerisinde üretilen GS yapının akım yoğunluğuna bağlı gözeneklilik değişimi, (b) %5 HF oranında üretilen GS yapıların zamanla gözeneklilik değişimi, (c) %20 ve %35 HF konsantrasyonunda akım yoğunluğuna göre gözenekliliğin değişimi (Canham ve INSPEC (Information service) 1987).

Şekil 2.12 (a)'da görüldüğü üzere farklı akım yoğunluklarında %35 HF konsantrasyonuna sahip elektrolit çözeltisi içerisinde p^+ ($\sim 1 \Omega\text{cm}$ p tipi Silisyum plaka) bir Silisyum plakanın sabit 1 µm ve 10 µm kalınlıklarda gözeneklilik değişimleri gösterilmektedir. Şekil 2.12 (b) ethanol katkılı %5 HF oranında olacak şekilde hazırlanan elektrolit içerisinde zamana göre gözenekliliği göstermektedir. Şekil 2.12(c)' de ise 1µm kalınlığında ve %20 ile %35 HF oranına sahip elektrolit çözeltisi içerisinde hazırlanmış p^+ ($\sim 1 \Omega\text{cm}$) Silisyum plakanın akım yoğunluğuna göre gözenekliliğinin değişimi gösterilmiştir.



Şekil 2.13. (a) Anodizasyon süresine bağlı GS yapıların kalınlık değişimi, (b) Farklı HF derişimlerinde akım yoğunluğunun gözenekliliğe etkisi, (c) anodizasyon süresine bağlı kalınlık değişimi, (d) Yüksek iletkenlikte Silisyumun akım yoğunluğuna bağlı gözeneklilik değişimi (Canham ve INSPEC (Information service) 1987).

Şekil 2.13 (a)' da görüldüğü üzere sabit 50 mA/cm^2 akım yoğunluğunda anodizasyon süresi boyunca kalınlık lineer olarak artış göstermektedir. Şekil 2.13 (b)' de ise $p^+ (0.01 \Omega \cdot \text{cm})$ Silisyum plaka için $\%25$ ve $\%35 \text{ HF}$ oranlarında elektrolit çözeltisi içerisinde akım yoğunluğuna göre gözeneklilik parametrelerinin değişimi gözlemlenmektedir. Düşük HF konsantrasyonunda aynı akım yoğunluğunda daha gözenekli bir yapı oluşturduğu ortadadır. Şekil 2.13 (c)' de görüldüğü gibi gözenek katmanının kalınlığının anodizasyon süreciyle lineer bir şekilde arttığını da söylemek mümkündür. Şekil 2.13 (d)' de görüldüğü gibi $n^+ (n \text{ tipi})$ Silisyumda ($0,018 \Omega \cdot \text{cm}$) $\%15 \text{ HF}$ konsantrasyonunda kritik bir akım yoğunluğunda gözeneklilik ciddi bir düşüş göstermektedir. Artan akım yoğunluğu ile gözeneklilik artsa bile elektro cilalama işlemi baş göstermeye başladığı için akım

yoğunluğunun kritik bir öneme sahip olduğu görülmektedir. Bazı parametreler ile gözeneklilik, aşınma oranı ve sınır akım değerlerindeki değişimler Çizelge 2.3’ de verilmektedir.

Çizelge 2.3. Bazı parametrelere bağlı gözeneklilik, aşınma oranı ve sınır akım değerlerinin değişimleri (Canham t.y.).

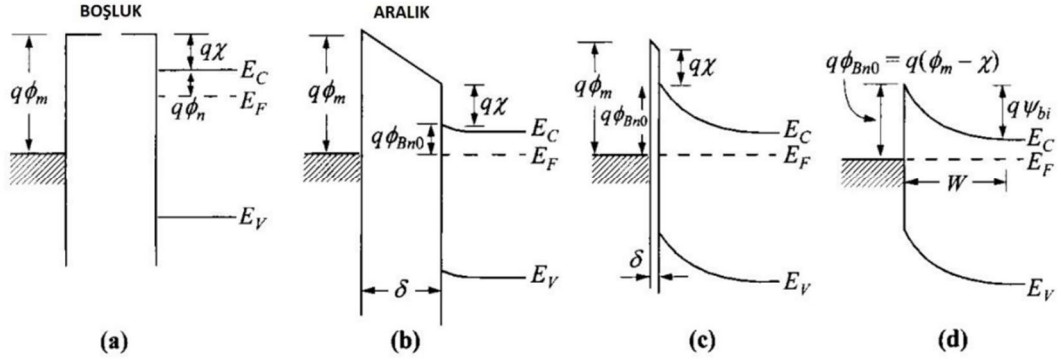
Artan parametreler	Gözeneklilik	Aşınma oranı	Sınır akım değeri
HF konsantrasyonu	Azalır	Azalır	Artar
Akım yoğunluğu	Artar	Artar	-
Anodizasyon süresi	Artar	Sabit	-
Sıcaklık	-	-	Artar
Si katkı seviyesi (p-tipi)	Azalır	Artar	Artar
Si katkı seviyesi (n-tipi)	Artar	Artar	-

2.5 Metal/Yarıiletken Eklemler

Metal /yarıiletken eklem yapımı için kullanılabilecek çeşitli kaplama cihazları mevcuttur. Termal Buharlaştırma, elektron ısıtım kaplama, elektrodpozisyon bunlara örnek olarak verilebilecek yöntemler arasındadır. Kullanılan yarıiletken ve metal kombinasyonlarına göre oluşan yarıiletken aygıtlar Schottky tipi ya da omik yapılı olabilmektedir. Bu cins yarıiletken aygıtlar 1875 yılında yaptığı çalışmalar ile Braun’a atfedilmiştir(Braun 1875). 1938 yılında araştırmacılar metal/yarıiletken kontakların bir yönünden diğer yönüne doğru elektron taşınımının azaldığını gözlemlenmiş ve ara yüzeyde bir “Schottky bariyer” olarak isimlendirilen bir ara engelin olabileceğini belirtmişlerdir. Yapılan modellemeler ve deneyler sonucunda Bethe tarafından 1942 yılında bu yaklaşım formalize edilerek günümüzde de bildiğimiz termoiyonik emisyon modeli olarak öne sürülmüştür.

Termoiyonik emisyon teorisini destekler nitelikte sunulan bir başka model ise Cheung-Cheung metodudur. Cheung-Cheung 1986 yılında yapmış oldukları çalışma ile Schottky diyot parametrelerinin belirlenmesinde alternatif ve destekleyici bir yöntem sunmuşlardır. Bariyer oluşum mekanizması incelendiğinde ise bir yarıiletken ile metal arasında yüzey anomalilerinin olmadığı bir durum çerçevesinde ara katmanda bir bariyer oluşmaktadır.

Bunun başlıca sebebi metal ve kullanılan yarıiletken için iş fonksiyonları arasındaki ilişki olarak bilinmektedir. İş fonksiyonu n tipi yarıiletkenden büyük olan bir sistem içerisinde $q\phi_m > q\phi_{yi}$ durumunda doğrultucu olarak davranırken tam tersi bir durumda $q\phi_m < q\phi_{yi}$ omik bir yapı ile karşılaşmaktadır. Metal/yarıiletken eklemlerin enerji bant diyagramları Şekil 2.14’te verilmektedir.



Şekil 2.14. Metal/yarıiletken eklemlerin enerji-bant diyagramları. (a) Metal ve yarıiletken birbirinden ayrı iken, (b) Metal ve yarıiletken kontağa getirildiğinde, (c) Kontak mesafesi azalmış durumda iken, (d) Kontak mesafesi sıfır olduğu durumda (Sze ve Lee 2012.).

Burada $q\phi_m$: Metalin iş fonksiyonu, δ : engel kalınlığı, $q\chi$: elektron ilgisi, E_C : iletkenlik seviyesi, E_V : valans seviyesi, W : deplasyon bölgesi olarak belirtilmektedir. Bant diyagramında, yarıiletkenden metale doğru yük akışı olacak şekilde bir potansiyel fark altında kontaklar arası mesafe giderek azalmakta ve metal ile yarıiletkenin Fermi seviyeleri birbirine denk gelecek şekilde hareket anlatılmaktadır. n-tipi yarıiletkenin bariyer yüksekliği Denklem 2.9 ile verilmektedir.

$$q\phi_{Bn0} = q(\phi_m - \chi) \quad (2.9)$$

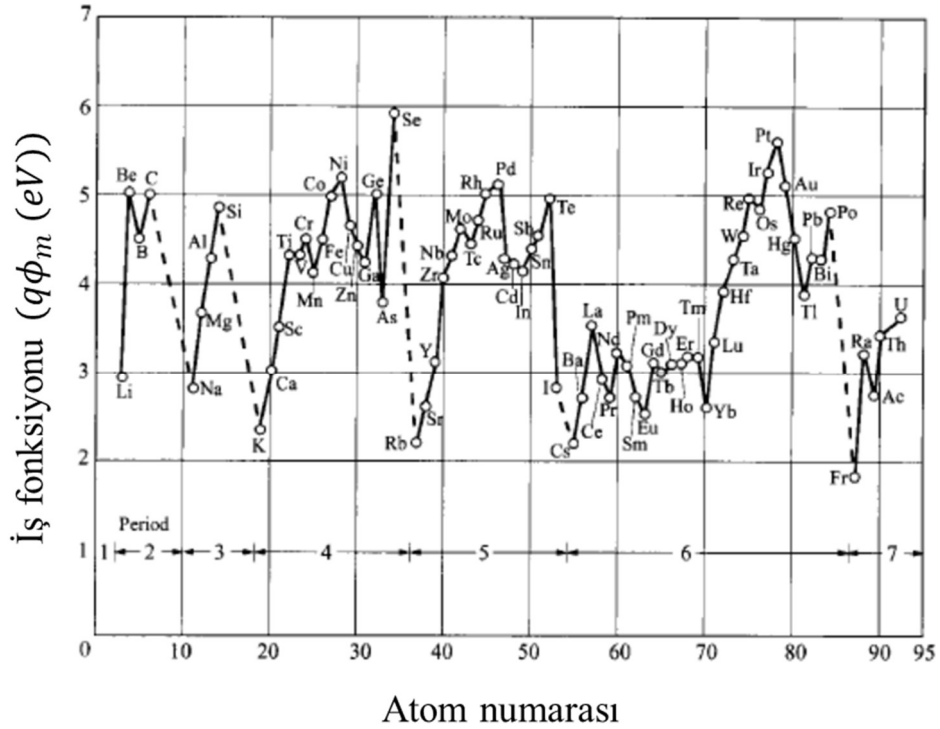
Öte yandan p tipi bir yarıiletken için bariyer yüksekliği ise Denklem 2.10 ile;

$$q\phi_{Bp0} = E_g - q(\phi_m - \chi) \quad (2.10)$$

tanımlanmaktadır. Bariyer yükseklikleri toplamı yasak bant genişliğini vermektedir ve Denklem 2.11 ile ;

$$q\phi_{Bn0} + q\phi_{Bp} = E_g \quad (2.11)$$

ifade edilmektedir. Bariyer yükseklikleri deneysel olarak bu sonuçlarla örtüşmemektedir. Metalin iş fonksiyonu safsızlık durumu ve yüzey kirliliği gibi etmenlerden dolayı yapılan deneysel sonuçlarda elde edilen iş fonksiyonlarının eV cinsinde atom numaralarına göre tablosu Şekil 2.15'te verilmiştir.



Şekil 2.15. Bazı metallerin atom numarasına göre iş fonksiyonları (Sze ve Lee.2012).

2.5.1 Diyot Parametrelerinin Belirlenmesinde Akım-Gerilim ve Kapasitans-Gerilim Analizlerinin Yapılması

Termiyonik emisyon teorisinden de bilindiği üzere akım taşınım mekanizması Schottky eklem yapıların bariyer ve idealite faktörlerinin hesaplanmasında yardımcı olmaktadır ve akım-gerilim cinsinden bir fonksiyon olarak Denklem 2.12' deki gibi ifade edilebilmektedir (Sze ve Lee.).

$$I = I_s \left[\exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (2.12)$$

Burada k , Boltzmann sabiti, T , Kelvin cinsinden sıcaklık, q elektron yükünü ve n idealite faktörünü göstermektedir. Denklem 2.12' de gösterilen doyma akımı ise aşağıdaki gibi Denklem 2.13 ile ifadelendirilmektedir.

$$I_s = AA^*T^2 \left[\exp \left(\frac{q\phi_B}{kT} \right) \right] \quad (2.13)$$

Burada, A : Diyot etkin alanı, A^* : Richardson sabiti ve ϕ_B : bariyer yüksekliğidir. Denklem 2.13 eşitliğini aşağıdaki gibi yazmak mümkündür.

$$\phi_b = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{AA^*T^2}{I_s} \right) \quad (2.14)$$

Denklem 2.12 kullanılarak ön gerilim bölgesi için idealite faktörü ise

$$n = \frac{q}{kT} \left[\frac{dV}{d(\ln(I))} \right] \quad (2.15)$$

şeklinde tanımlamak mümkündür.

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = \frac{nkT}{q} + IR_s \quad (2.16)$$

Denklem 2.16'da potansiyelin diferansiyel değeri ile $\ln I$ 'nın diferansiyeline göre çizilen grafikten n idealite faktörü ve R_s seri direnç değerini tayin etmek mümkündür. Diğer yandan Cheung metoduyla da cihaz parametrelerini ölçmek mümkün olmaktadır. İdealite faktörü ve R_s seri dirençlerini $H(I)$ Cheung-Cheung fonksiyonu ile ifadelendirmek gerekirse(Cheung ve Cheung 1986);

$$H(I) = V - \left(\frac{nkT}{q} \right) \ln \left(\frac{I}{AA^*T^2} \right) \quad (2.17)$$

ve

$$H(I) = n\phi_b + IR_s \quad (2.18)$$

şekilde gösterilen denklemlerle ifade edilmektedir.

Bunlara istinaden C-V ölçümlerinden de N_D (donör taşıyıcı yoğunluğu) ve farklı frekanslardaki bariyer yüksekliklerini tayin etmek mümkündür. Donör katkı yoğunluğu akseptör katkı yoğunluğundan çok büyük olduğu takdirde birim alandaki düşen kapasitans;

$$\frac{A^2}{C^2} = \frac{2 \left(V_{bi} - V - \frac{k_B T}{q} \right)}{\epsilon_s q N_D} \quad (2.19)$$

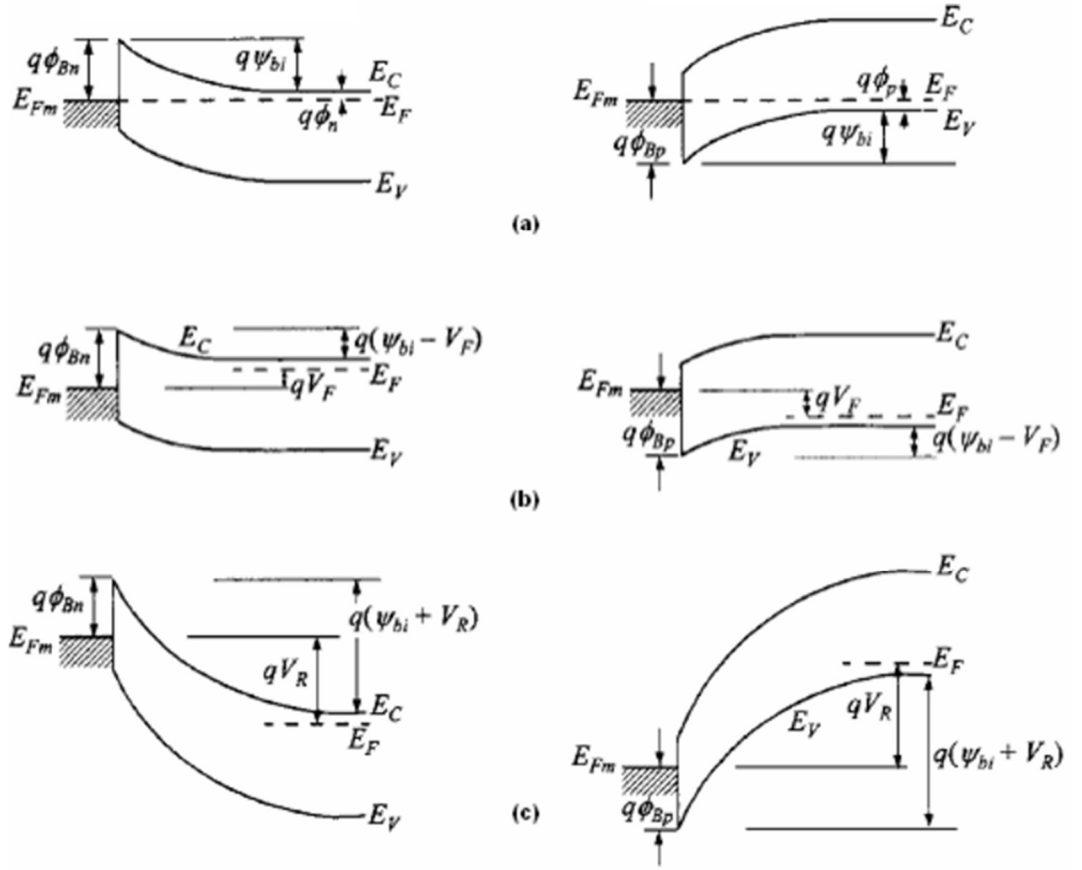
olarak gösterilmektedir. Denklem 2.19' da V_{bi} , N_D , ϵ_s sırasıyla düz besleme potansiyeli donör katkı konsantrasyonu ve kullanılan yarıiletken için elektriksel geçirgenlik olarak bilinmektedir. Bariyer yükseklikleri ise;

$$\phi_b = V_{bi} + \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{N_C}{N_D} \right) \quad (2.20)$$

şeklinde Denklem 2.20 ile verilmektedir. Burada ϕ_b : Bariyer yüksekliği, N_C : iletim bandı durum yoğunluğunu temsil etmektedir (S.M.Sze.1981).

N-Tipi yarıiletken

P-Tipi yarıiletken



Şekil 2.16. 5 Metal/n-tipi yarıiletken ve Metal/p-tipi yarıiletken kontakların farklı beslemeler altındaki enerji bant diyagramları (a) Termal dengede, (b) doğru besleme altında, (c) ters besleme altında.(S.M. Sze 1981)

n-tipi ve p-tipi yarıiletkenler için farklı besleme durumlarına göre bant diyagramları arasındaki değişim ve arınma bölgesinin genişliğinin nasıl değiştiği Şekil 2.16'da gösterilmiştir. Arınma bölgesi ve iletim bandı arasındaki ilişkiler;

$$W_D = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{qN_D} \left(V_{bi} - V - \frac{k_B T}{q} \right)} \quad (2.21)$$

$$|\xi(x)| = \frac{qN_D}{\varepsilon_s} (W_D - x) = \xi_m - \frac{qN_D x}{\varepsilon_s} \quad (2.22)$$

$$E_C(x) = q\phi_{Bn} - \frac{q^2 N_D}{\epsilon_s} \left(W_D x - \frac{x^2}{2} \right) \quad (2.23)$$

şeklinde ifadelendirilmektedir. Burada, k_B : Boltzman sabiti, T : Kelvin cinsinde sıcaklık, ϵ_s : Silisyum için elektriksel geçirgenlik, V_{bi} : yapı potansiyeli, q : temel yük ve V : uygulanan voltajdır.

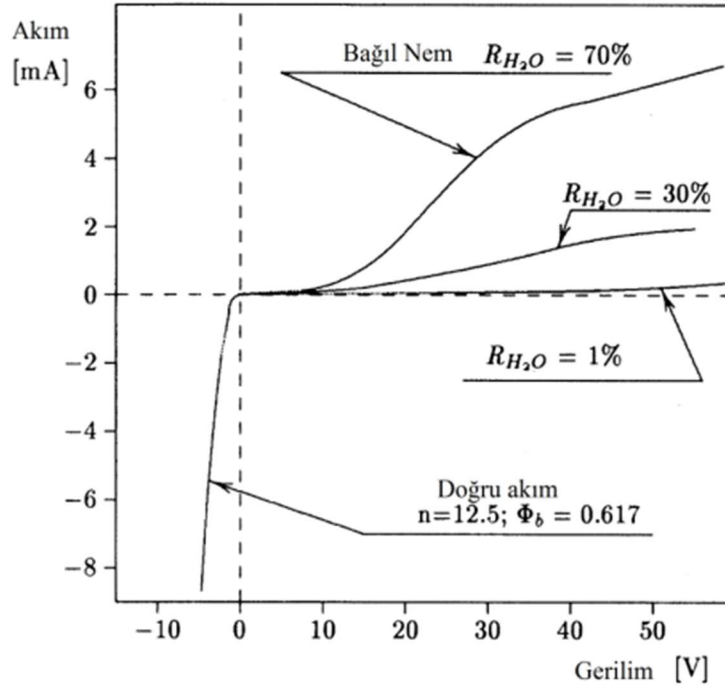
2.5.3 Gözenekli Silisyum/Metal Eklemlerin Kullanım Alanları ve Özellikleri

GS' un keşfinden sonra yapısal özelliklerinin değişimi ile farklı kullanım alanlarında yer alabileceği anlaşılmıştır. Yasak bant genişliğinin kontrol edilebilir olması ve fotoluminesans özellikleri göstermesi neticesinde özellikle sensör ve optoelektronik uygulama alanları araştırma konusu olarak dikkatleri üzerine çekmiştir.

1995 yılında Simons vd., Metal/GS/Si eklemler ile ilgili çalışmasında, GS yüzeyine Altın ve Alüminyum kaplayarak akım-gerilim karakteristikleri incelenmiştir. Alüminyum için Al/GS eklemlerinde omik bir karakteristik gözlemlerken Au/GS eklemlerinde Schottky karakteristiği gözlemlenmiştir (Simons vd.1995).

Benzer şekilde 1995 yılında Dimitrov yaptığı çalışmalar ile Metal/GS/Si eklemlerin neme hassasiyet gösterdiğini, nem ortamında akım-gerilim analizlerinin farklılaşması neticesinde nem sensörü olarak kullanılabileceğini öne sürmüştür (Dimitrov.1995).

Dimitrov, p-tipi Silisyumu 150 mA/cm² akım yoğunluğunda HF:Etanol:Distile su ile hazırladığı elektrolit içerisinde anodizasyon işlemine tabi tutarak GS üretmiştir. Elde ettiği Metal/GS/p-Si eklemler için farklı nem ortamlarında akım-gerilim karakteristiklerini alarak raporlamıştır (Şekil 2.17). Burada, nem ortamlarında kapasitansın gözle görülür bir farkla değiştiğini söylemekte mümkün olmaktadır.



Şekil 2.17. Gözenekli Silisyum için nem ortamında akım gerilim karakteristiği (Dimitrov).

Metal/GS eklemlerin Schottky engel hesapları bize ara yüzeyler hakkında bilgi vermektedir. Bu bilgiler ışığında bu eklemlenecek materyallerin özelliklerini ve nasıl çalışacağına dair bilgi sahibi olmamızı sağlamaktadır. 1992 yılında C.C. Matthai vd. Silit/Si ara yüzeyleri hakkında Türkçesi “metalle uyarılmış yasak aralık durumları modeli” isimli çalışması ile açıklamıştır. Sunulan modelle, Schottky engeli ve yasak bant aralığının hesaplanmasında kullanılmaktadır (C.C. Matthai vd 1992).

Bu ara yüzeylerin analizin 1988 yılında ara yüzeylerin balistik elektron taşınım (BEEM) tekniği kullanılarak Au/GS eklemlerin Schottky engellerinin değiştiği ortaya konulmuştur.

3 MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Anodizasyon Hücresinin Hazırlanması ve Gözenekli Silisyum Üretimi

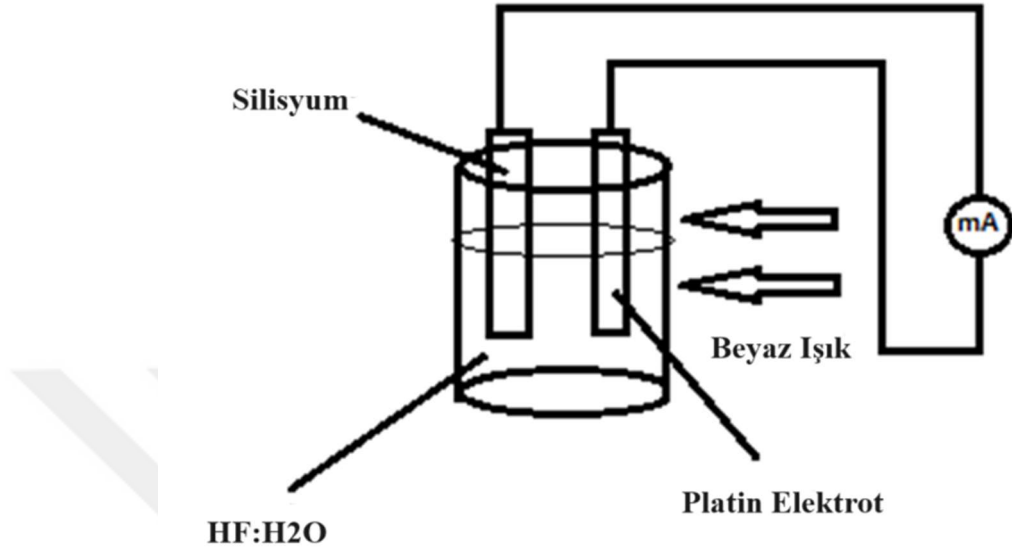
Anodizasyon işlemi için hazırlanan solüsyon % 40 derişime sahip Sigma Aldrich markalı HF çözeltisinin farklı kimyasallar ile bileşiminden elde edilmiştir. Solüsyon içerisindeki derişim farkı ve kullanılan alkol cinsi n-Si plaka yüzeyinde farklı gözeneklilikler oluşturmaya yardımcı olmaktadır. Hazırlanan numunelerde kullanılan çözelti değişimleri Çizelge 3.1’de ayrıntılı olarak belirtilmiştir.

Çizelge 3.1. Farklı elektrolit ortamlarında üretilmiş olan GS filmlerin harf kodları.

Numuneler	dH ₂ O	METOH	HF(%40)
K	1	0	1
C	1	0	4
E	1	0	10
F	1	1	3
G	1	3	1
H	1	4	1

Kullanılan Silisyum alttaş (111) yönelimine sahip Antimon (Sb) katkılı 0,02-0,08 Ω .m öz direncine sahiptir. Sabit 50 Watt ışık kaynağı ile 15 cm mesafeden halojen bir ışık kaynağı aydınlatması altında $J=15 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda olacak şekilde GS üretim sistemi tasarlanmıştır. Oda koşullarında 300 K sıcaklığında oluşturulan numune kodları Çizelge 3.1’de belirtilmiştir. Üretim sistemi ise Şekil 3.1’de verilmiştir.

Oluşturulan GS’un gözle görülebilir olarak sarı–koyu mavi renk skalasında film yüzeyler gözlemlenmiştir. GS filmlerin mekanik dirençlerinin yüksek olmasından kaynaklı olarak sıcak plaka üzerinde 500 K sıcaklıkta İndiyum (In) ile omik kontaklar oluşturularak GS/nSi/In sandviç yapılar oluşturulmuştur. Numuneler elektron ışıyım kaplama cihazında kontak almak için Altın (Au) kaplanmıştır. Bu şekilde farklı gözenekliliklere sahip Au/GS/nSi/In yapılar oluşturulmuştur.



Şekil 3.1. Tip-1 GS üretim sisteminin şematik gösterimi (Fizikçi vd. 2010).

Çözeltiyi oluşturan moleküllerin n-Si yüzeyine tutunmasını arttırmak ve diğer organik kimyasallardan arındırmak adına yüzeyde kullanılan alkol cinsine göre temizleme işlemi seçilmiştir. Anot olarak kimyasal tepkimeye oldukça dayanıklı olan Platin tel kullanılmıştır. Numune ile Platin elektrot arasındaki mesafe 1,5 cm olacak şekilde belirlenmiştir.

Hazırlanan bu numuneler sırasıyla I-V (Keithley 2400) ve C-V karakterizasyonu yapıp bariyer yükseklikleri ve idealite faktörlerinin gözenekliliğe etkisine göre değişimleri gibi parametreler grafikler üzerinden hesaplanmıştır.

Benzer şekilde X-ışını Kırınımı (XRD, Malvern Panalytical X'Pert Pro Multi Purpose Diffractometer) analizleriyle numunelerin kristal yapıları incelenmiştir. Gözenekliliklerin oranı ve derinlikleri için de Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Zeiss EVO LS 10) ile yüzey görüntüleri elde edilmiştir. ImageJ programı ile gözeneklilikler analiz edilmiştir.

Üretilen GS yapılar hakkında daha ayrıntılı bilgi edinmek amacıyla bağ çeşitlerinin tayininde RAMAN (Renishaw inVia Raman Microscope) ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Yarı logaritmik I-V verilerinden bulunan doyma akım değerleri vasıtasıyla Denklem 2.13 kullanılarak diyot eklemlerin bariyer yükseklikleri tayin edilmiştir. Ön gerilim seviyesinde termiyonik emisyon teorisi ve Cheung–Cheung yöntemlerine göre gözeneklilik ile bariyer yüksekliklerinin değişimleri karşılaştırılmıştır.

3.2 GS Filmlerin Yüzey Özellikleri ve Gözeneklilik Tayini

Çizelge 3.1’de üretilen numuneler için farklı büyütme seçenekleri ile SEM görüntüleri elde edilmiştir. Alınan SEM görüntüleri gözeneklilik tayininde kullanılan bir İmagej programı ile tayin edilmiştir. Gözeneklilik analiz aşamasının akışı aşağıda verildiği şekildedir:

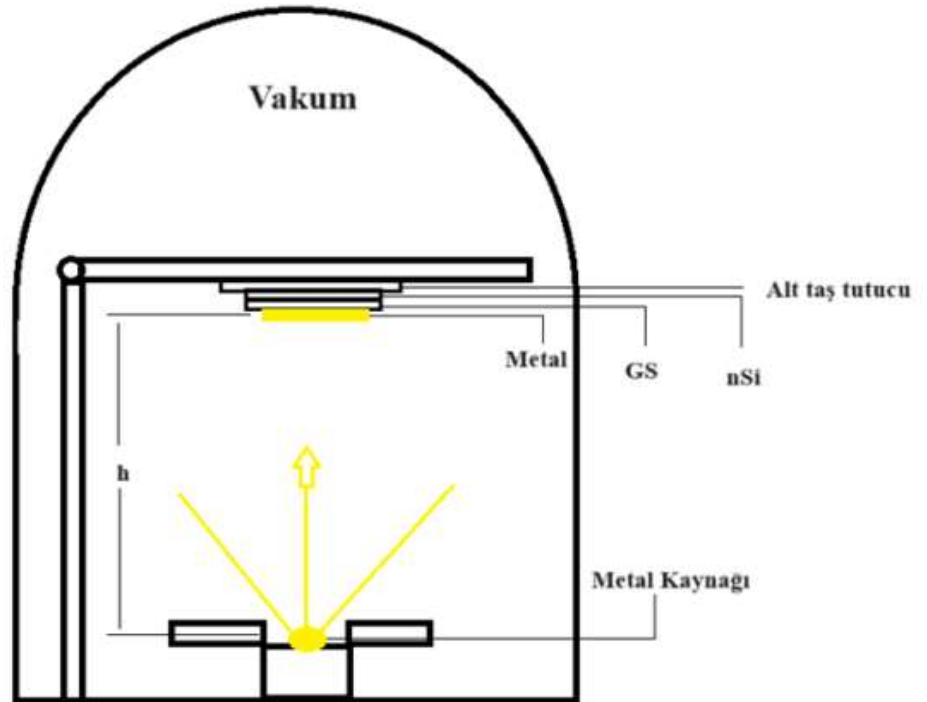
- Dosyayı aç
- SEM görüntüsü içerisinde yer alan SEM bilgi kısmını keserek sadece görüntünün kalmasını sağla
- Görüntüyü bmp ya da tiff formatına dönüştür
- Yazılımı SEM görüntüsünün mesafe ölçeğine göre ölçekleyin
- Daha kesin bir sonuç elde etmek için görüntü kontrastını ve parlaklığını biraz arttırmak gerekmektedir. Bu tez çalışmasında üretilen numunelerin SEM görüntüleri için böyle bir işleme ihtiyaç duyulmamıştır.
- Görüntünün eşikleme (threshold) prosedürü kullanılarak ikilileştirme yapılmalıdır. Bu aşamada dikkatli olmak gerekmektedir. Karanlık bölgenin tamamı kırmızı diğer alanlar aydınlık kalacak şekilde ayarlama yapılmalıdır.
- Uygun görüntü elde edildiğinde analiz menüsünden ölçüm sekmesi seçilerek görüntünün kırmızı bölgenin tüm alana oranını veren % oranı görünecektir. Bu oran incelenen numuneye ait gözenekliliği temsil etmektedir.

3.3 Au/GS ve Au/PEDOT/GS Eklemlerin Elde Edilmesi

Çizelge 3.1’deki şartlarda üretilen GS filmler Au/GS/c-Si/In ve Au/PEDOT/GS/c-Si/In eklemleri gibi iki nokta kontak olacak şekilde sıcak bütün kontak yapılmıştır. Hazırlanan numuneler için yaklaşık 1 µm kalınlığında Ph1000/GS ve elektron ışınım kaplama cihazıyla (Şekil 3.2) yaklaşık 150 nm Au kaplaması yapılmıştır. Kaplanan altının kalınlığı teorik olarak

$$d = \frac{\Delta m}{2\pi\rho h^2} \quad (3.1)$$

Denklem 3.1 ile hesaplanmaktadır. Burada d : Kaplama kalınlığı, Δm : buharlaştırılan metalin kütle farkı, ρ : kullanılan metalin yoğunluğu ve h : pota ile kaplanacak yüzey arasındaki uzaklığı temsil etmektedir.



Şekil 3.2. Elektron ışınım kaplama sisteminin şematik görüntüsü

Elektron ışınım kaplama cihazının çalışma prensibi 10^{-5} Torr basınç altında vakum ortamında ısıtılan bir tungsten flamanın elektron kopararak düzgün bir manyetik alan altında saptırması prensibine dayanmaktadır. Kopan elektronlar kaplanmasını istenilen metal malzemeye yönlendirerek metal atomlarının kopmasına ve numuneye doğru akış sağlanmasıyla başlamaktadır.

3.4 GS Filmlerin XRD Analizleri

XRD ölçümleri ile elektrokimyasal yöntem (anodizasyon) ile üretilmiş GS'ların yapısal ve kristal özellikleri tayin edilmiştir. XRD analizinde $\text{CuK}\alpha$ ışını (dalga boyu $\lambda = 1,54 \text{ (\AA)}$) kullanılmıştır. Bu yapısal analizde, örgü sabiti Denklem 3.2 kullanılarak, düzlemler arası mesafe ise Denklem 3.3 kullanılarak belirlenmiştir. FWHM (yarı genişlik maksimum değeri) değeri ve parçacık boyutu için Denklem 3.4'den yararlanılmıştır.

$$a = \left(\frac{\lambda^2}{4 \left(\frac{\sin^2 \theta}{h^2 + k^2 + l^2} \right)} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

Burada; λ : Ölçüm sırasında kullanılan ışının dalga boyu, θ : Radyan cinsinde açı değeri, h, k, l kullanılan alt taşın kristal yönelimine bağlı miller indislerini temsil etmektedir.

Kristal yapılı malzemeler için D (parçacık boyutu) Denklem 3.4'de verildiği üzere Debye-Scherrer bağıntısı ile belirlenmiştir. Benzer şekilde düzlemler arası mesafe Denklem 3.3'den faydalanılarak hesaplanmıştır.

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)} \quad (3.3)$$

Denklem 3.3'de λ : Kullanılan $\text{CuK}\alpha$ ışınının dalga boyu ($1,54 \text{ (\AA)}$), θ : ilgilenen pikin radyan cinsinden açı değeridir.

$$D = \frac{K\lambda}{d \cos(\theta)} \quad (3.4)$$

Denklem 3.4’de ise K : Sabit (0,9) kullanılan CuK_α ışınının dalga boyu (1,54 (Å)), d :ilgilenen pikin yarı genişlik tam değeri (FWHM), θ : ilgilenen pikin radyan cinsinden açı değeridir.

3.5 Tek Kristal Silisyum ve GS Filmler İçin Optik Ölçümlerin Yapılması

GS ve tek kristal Silisyum için 300-1200 nm dalga boylarında optik reflektans ölçümleri UV-Vis spektrofotometre (Shimadzu UV 2600 UV-VIS Spectrophotometer) ile ölçülmüştür. Alınan optik ölçümler sonucunda yapının elektronik özelliklerini tayin etmek mümkün hale gelmiştir.

Alınan reflektans ölçümleri “Kubelka-Munk” yasası kullanılarak yasak bant aralıkları hesaplanmıştır. Denklem 3.7 kullanılarak $(F(R)hv)^{1/2}$ fonksiyonunun elektron volt cinsinden dalga boyuna karşı gelen enerji grafiği üzerinden, grafiğin lineer bölgeyi kestiği bölge yani yasak bant aralığı ölçülmüştür.

$$R = \frac{\% \text{ reflektans}}{100} \quad (3.5)$$

Denklem 3.5’de % reflektans UV-Vis spektrofotometresinden alınan değerleri ifade etmektedir. R : Reflektans değeridir.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3.6)$$

Denklem 3.6’da $F(R)$: Reflektansa bağlı fonksiyondur.

$$E = \frac{hc}{\lambda} = hv \quad (3.7)$$

Denklem 3.7’de foton enerjisini elektron volt cinsinden ifade etmek için kullanılmıştır. Burada h : Planck sabiti, c : ışık hızı, λ : dalga boyu, v : frekansı temsil etmektedir.

$$(F(R)hv)^{1/2} = \left(F(R) \frac{1240}{\lambda}\right)^{1/2} \quad (3.8)$$

Denklem 3.8’de ise λ : Angström cinsinden dalga boyunu temsil etmektedir.

H, D, G, C olarak etiketlenen ve c-Si (n-tipi (111) yönelimine sahip Silisyum) numunelerinin XRD ölçümleri alınmıştır. Alınan ölçümler sonucunda Şekil 3.6 b’ de görüldüğü üzere saf Silisyum için 2θ değeri 28,50 derece noktasındayken gözenekli Silisyumlar için 2θ merkez açılarında artış göstermektedir.

3.6 Tek Kristal Silisyum ve GS Filmler Raman Analizlerinin Yapılması

Raman Analizleri “Renishaw inVia Raman Microscope” modeliyle gerçekleştirilmiştir. Raman analizleri neticesinde üretim koşullarına göre oluşan bağ yapıları hakkında detaylı bilgi elde edilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 GS'un Yapısal ve Morfolojik Özellikleri

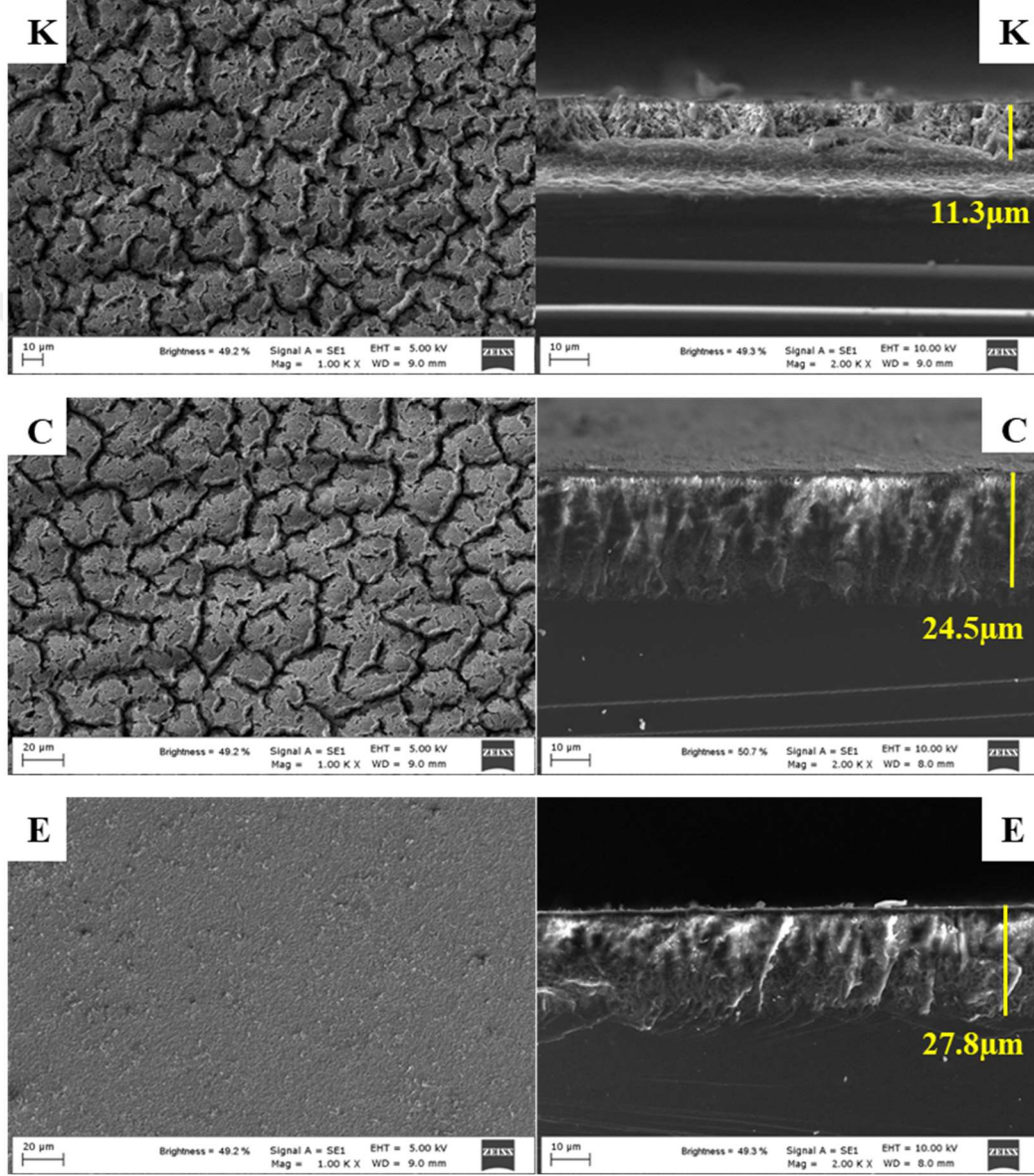
MetOH içeren ve içermeyen, (K= (dH₂O:MetOH.HF-1:0:1), C=(dH₂O:MetOH.HF-1:0:4), E=(dH₂O:MetOH.HF-1:0:10), H=(dH₂O:MetOH.HF-1:4:1), G=(dH₂O:MetOH.HF-1:3:1), F= (dH₂O:MetOH.HF-1:1:3)), çözeltileriyle (Çizelge 3.1) 30 dk, 15 mA/cm² akım yoğunluğunda ve n-tipi (111), $\rho = 1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ cSi üzerinde anodizasyon ile üretilen GS yapıların yüzey ve kesit görüntüleri ZEISS EVO 40 marka SEM cihazı ile alınmıştır. Alınan görüntüler için gözeneklilik tayini İmagej görüntü işleme programı kullanılarak tayin edilmiş ve SEM sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Çizelge 3.1 de hazırlanan numunelerin ph1000 ile yarısının kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüleri Şekil 4.3'te, gözeneklilik ve 3D morfolojik haritası oluşturulan SEM görüntüleri ise Şekil 4.4'te verilmektedir. İmagej programıyla hesaplanan % gözeneklilik ve ortalama gözenek çap değerleri Çizelge 4.1' de verilmektedir.

Şekil 4.1'de su bazlı elektrolit ve Şekil 4.2' de metanol içerikli elektrolitler ile üretilen GS yapıların yüzey ve kesit SEM görüntüleri verilmiştir. (dH₂O:HF) içerikli elektrolitler ile üretilen GS filmlerde HF oranı arttıkça gözeneklilik oranı Şekil 4.5'de görüldüğü gibi lineer olarak azalmaktadır. Bunun, düşük konsantrasyonda olan HF elektrolit çözeltisinin tepkime sürecinde daha az derine indiği yüzeysel gözenek büyümesi şeklinde oluştuğu ve HF oran artışıyla HF'in derin tabakaya sızması ile yüzeysel genişliklerin daraldığı bir yapı oluşumu gözlenmiştir. Yüksek asit konsantrasyonunda dikey çözünme hızı artarken yatay çözünme hızının azaldığı tespit edilmiştir.

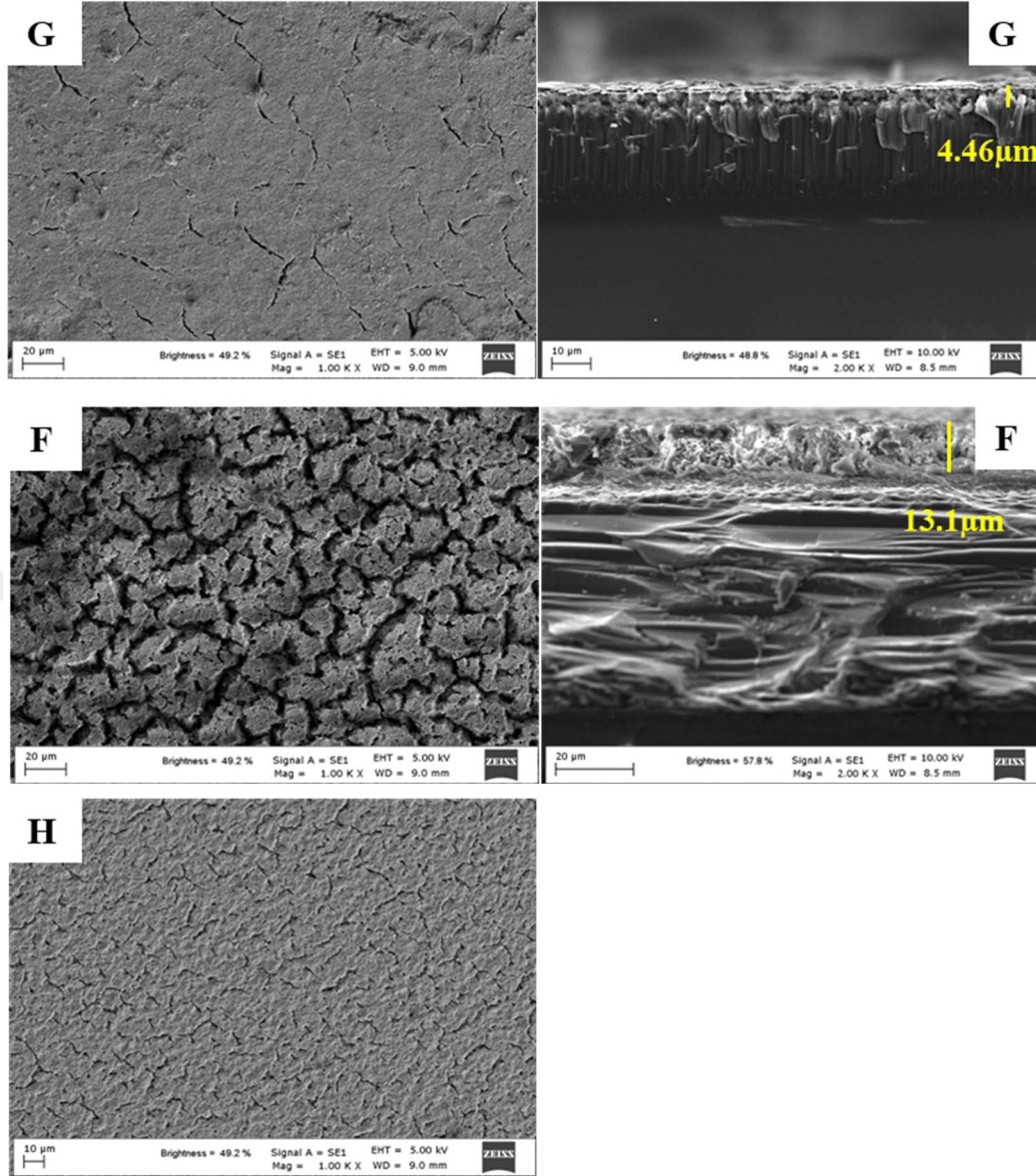
GS filmler için HF oranı %50 den %90'a artarken sırasıyla yaklaşık olarak 5.5 μm 'den 0.3 μm ye düştüğü gözenekliliğin ise %50 den %20 mertebesine azaldığı belirlenmiştir. MetOH içeren çözeltiler için HF konsantrasyonu % 17 den % 60'a artarken sırasıyla 0,5 μm 'den 3,5 μm 'ye arttığı, gözenekliliğin ise % 8 den % 40'a değiştiği belirlenmiştir.

Yaklaşık HF asit oranı %50-%60 olan ve MetOH içeren çözelti, içermeyene göre gözenekliliğin düştüğü, HF asit konsantrasyonun haricinde MetOH katkısının çözünme

mekanizmasını yavaşlattığı belirlenmiştir. Gözeneklilik genel morfoloji ile ele alındığında MetOH eklenmesi ile yüzeysel HF-Si etkileşimi artmış ve derinlik azalmıştır. GS/Si sınır bölgesinin, sulu çözeltilerde asit oranının artmasıyla derine indiği gözlenmiştir.

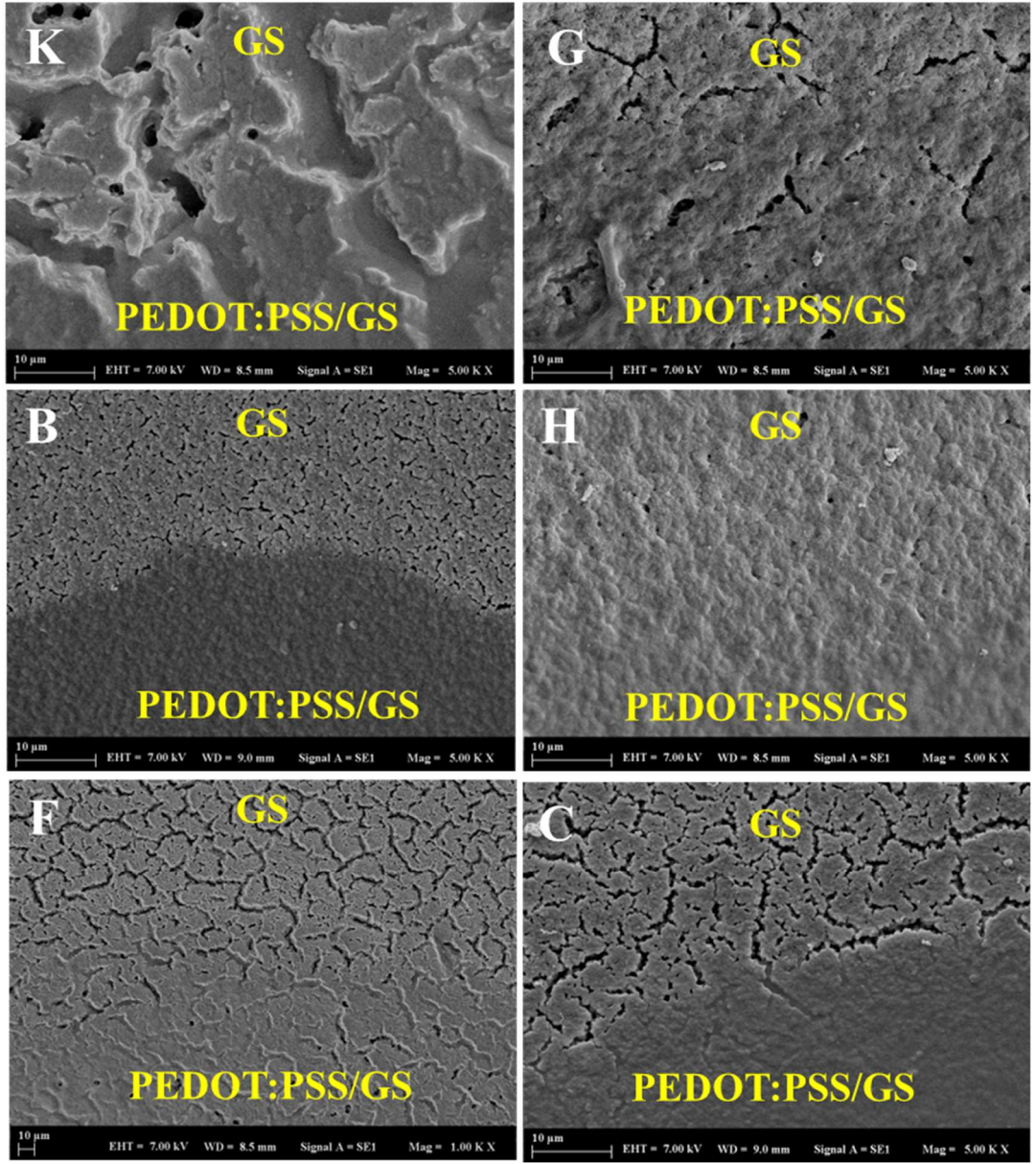


Şekil 4.1. Farklı anodizasyon çözeltisinde ($\text{dH}_2\text{O}:\text{HF}$)-(1:x) farklı HF oranı ile (30 dk, $J=15\text{mA}/\text{cm}^2$) anodizasyon süresinde ve akım yoğunluğunda tek kristal Silisyum üzerinde büyütülen GS yapıların yüzey ve SEM kesit görüntüleri (K=1:1 (%50), C=1:4 (%80), E=1:10 (%91)).

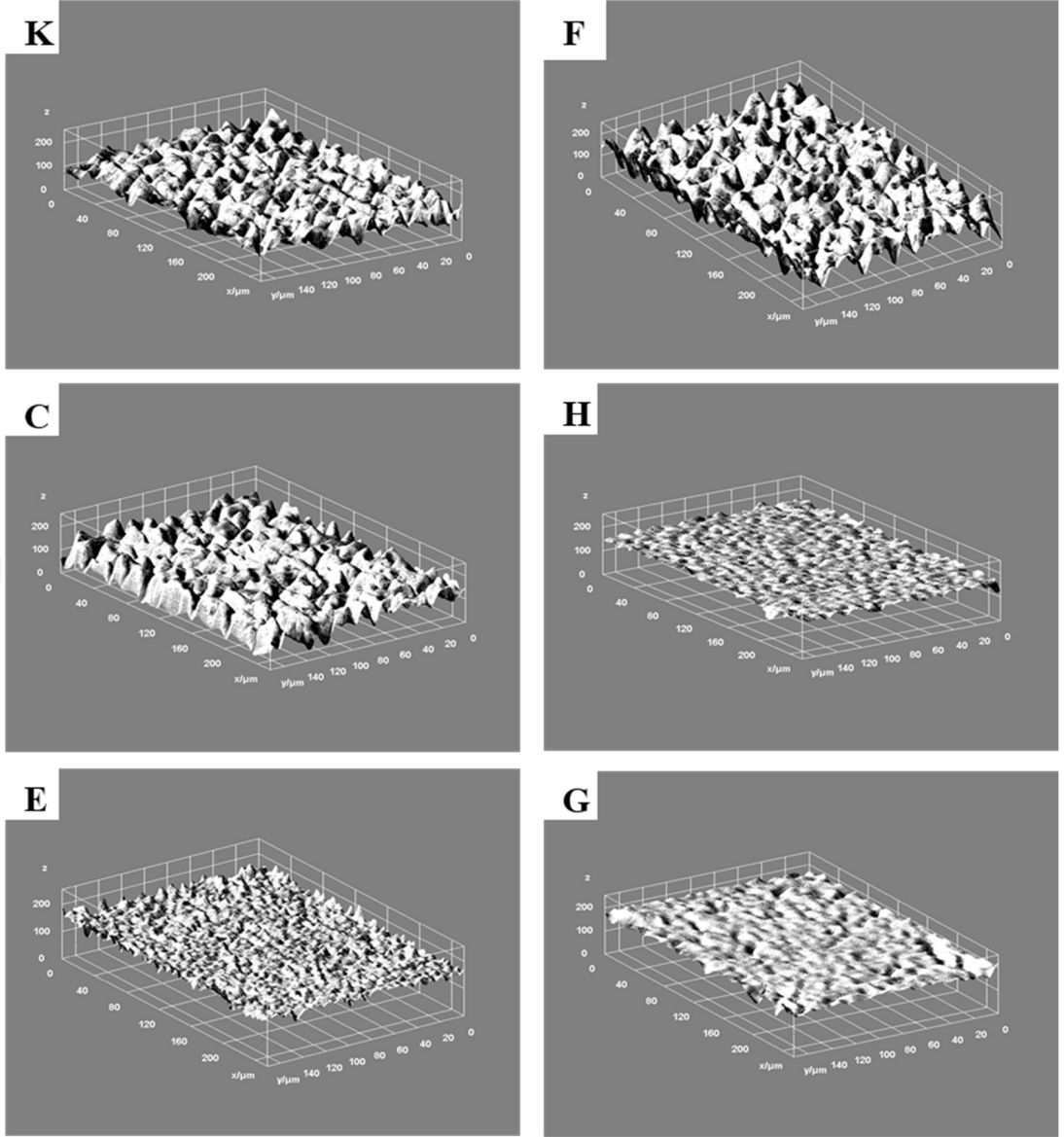


Şekil 4.2. Farklı anodizasyon çözeltisinde ($\text{dH}_2\text{O}:\text{MetOH}:\text{HF}$)-(1:x:y) farklı MetOH oranı ile (30. dk, $J=15\text{mA}/\text{cm}^2$) anodizasyon süresinde ve akım yoğunluğunda tek kristal Silisyum üzerinde büyütülen GS yapıların SEM görüntüleri, F (1:1:3) % 20 MetOH; G(1:3:1) % 60 MetOH ve H(1:4:1) %70 MetOH, F (1:1:3) % 60 HF; G(1:3:1) % 20 HF ve H(1:4:1) % 17 HF.

Şekil 4.3’de, Çizelge 3.1’de verilen örnekler PEDOT: PSS(PH1000) ile kaplanıp yüzey sem görüntüleri verilmiştir. PEDOT: PSS’in GS yüzey ve gözenekleri homojen bir şekilde kaplandığı görülmüştür. Bu örnekler sonrasında ilgili yüzeylere altın kaplama yapılarak bölüm 4.5’te elektriksel karakterizasyonlar ele alınmıştır.



Şekil 4.3. Çizelge 3.1 de hazırlanan numunelerin ph1000 ile yarısının kaplandığı SEM görüntüleri



Şekil 4.4. GS filmlerin SEM görüntüleri kullanılarak imagej programı ile işlenmiş görüntülerin 3D morfolojik haritası.

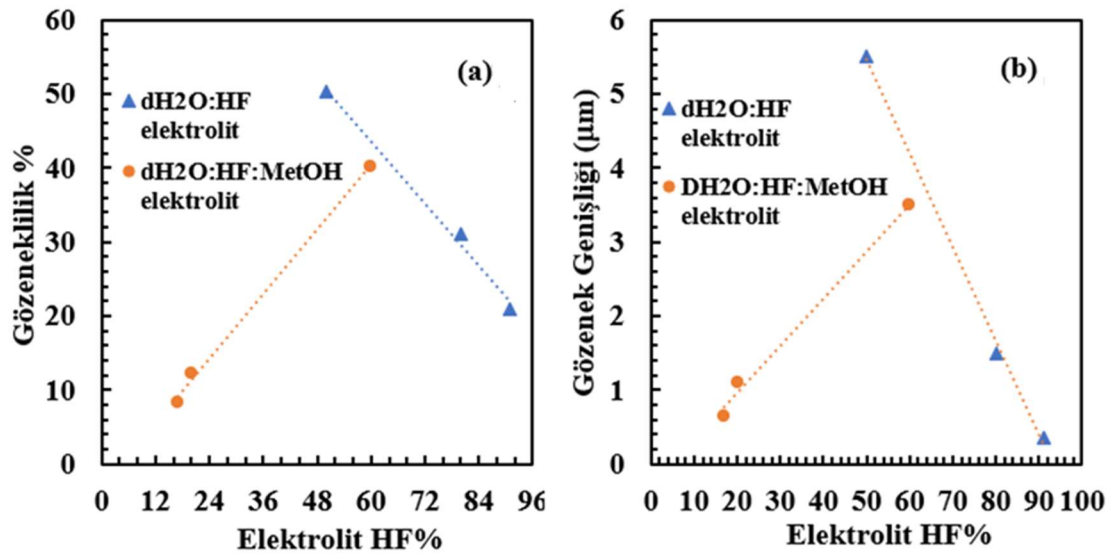
Çizelge 4.1. İmagej programıyla hesaplanan % gözeneklilik ve ortalama gözenek çapı.

Numune	% HF	Gözeneklilik (%)	Gözenek çapı (μm)	Gözenek derinliği (μm)
K	50	50,18	3-8	11,3
C	80	31,09	1-2	24,5
E	91	20,96	0,2-0,5	27,8
H	17	8,16	0,5-0,8	
G	20	12,26	1-1,2	4,46
F	60	40,15	2-5	13,1

Gözenek çapı benzer olan C-G, E-H, ve K-F örnekleri için gözeneklilik sulu çözeltiyle üretilen K, C ve E de daha fazla oluşmuştur. Metanol kullanıldığında daha az asit ile eşdeğer gözenek çapı aralığına ulaşılmaktadır. MetOH kullanılınca yüzeyde gözenekliliği arttırırken sulu çözelti daha derine (kalın) ötelemektedir.

Şekil 4.5 (a) ve (b)'den görüldüğü gibi sulu çözeltide HF içeriği arttığında, gözeneklilik azalırken (% 50'den % 91'e) kalınlık artmaktadır. MetOH' de ise (% 17'den % 60' a) 4 çözelti ile gözeneklilik ve kalınlık beraber artmaktadır.

Bu bulgular sonucunda HF asit ve MetOH derişimleri ile kalınlık, gözenek çapı ve gözeneklilik optimizasyonunun yapılmasının mümkün olduğu sonucu çıkarılmaktadır.



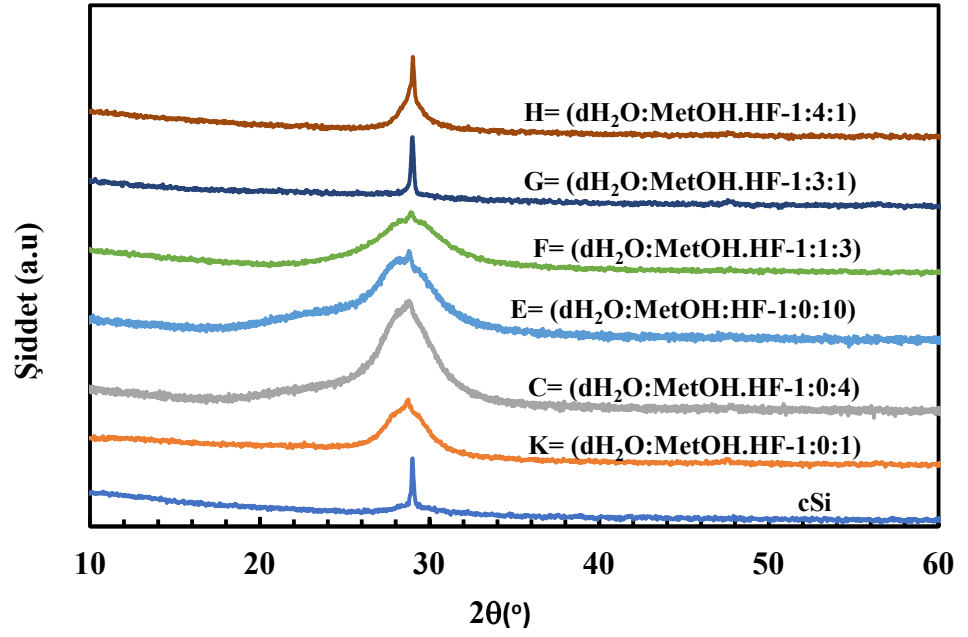
Şekil 4.5. (a) % HF elektrolit oranına göre gözeneklilik değişimi, (b) % HF elektrolit oranına göre gözenek genişliğinin değişimi.

4.2 GS' un Yapısal Özellikleri

GS' un yapısal analizi XRD (XRD: PANalytical Empyrean) ile incelenmiştir. Şekil 4.6' da görüldüğü üzere 28,99 derece cSi için (111) yönelimine ait kırınım piki, cSi ve GS örnekler için alınmıştır. Yapısal karakterizasyona ait parametreler Denklem 3.2-3.4 arasındaki denklemler kullanılıp sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Şekil 4.6'de verilen XRD grafiklerinden elde edilen sonuçlar.

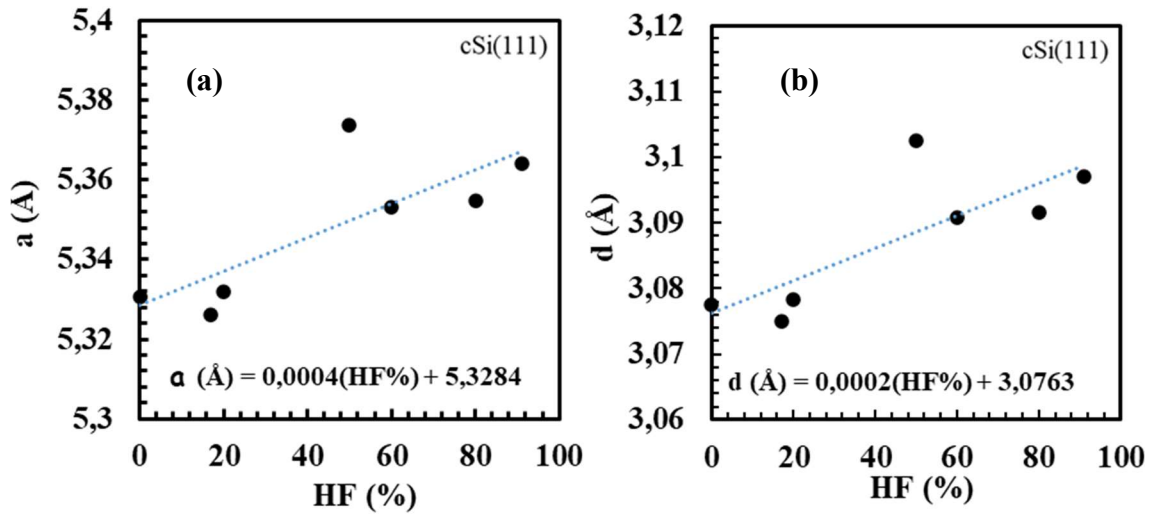
Örnek	r(μm)	P%	Pos. [°2θ]	Height [cts]	FWHM [°2θ]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	a (Å)	D(nm)
cSi	0	0	28,9900	364,65	0,0768	3,07756	100	5,330490	
K	5,5	50,2	28,7513	383,88	0,0768	3,10256	100	5,373792	118,0492
C	1,5	31,1	28,8550	813,33	0,2047	3,09165	100	5,354895	44,33356
E	0,35	21	28,8042	565,04	0,0768	3,09698	100	5,364127	118,1071
F	3,5	40,2	28,8639	321,13	0,1023	3,09072	100	5,353284	88,73478
G	1,1	12,3	28,9821	457,19	0,1407	3,07838	100	5,331911	64,5784
H	0,65	8,2	29,0151	596,85	0,064	3,07495	100	5,325970	142,0170



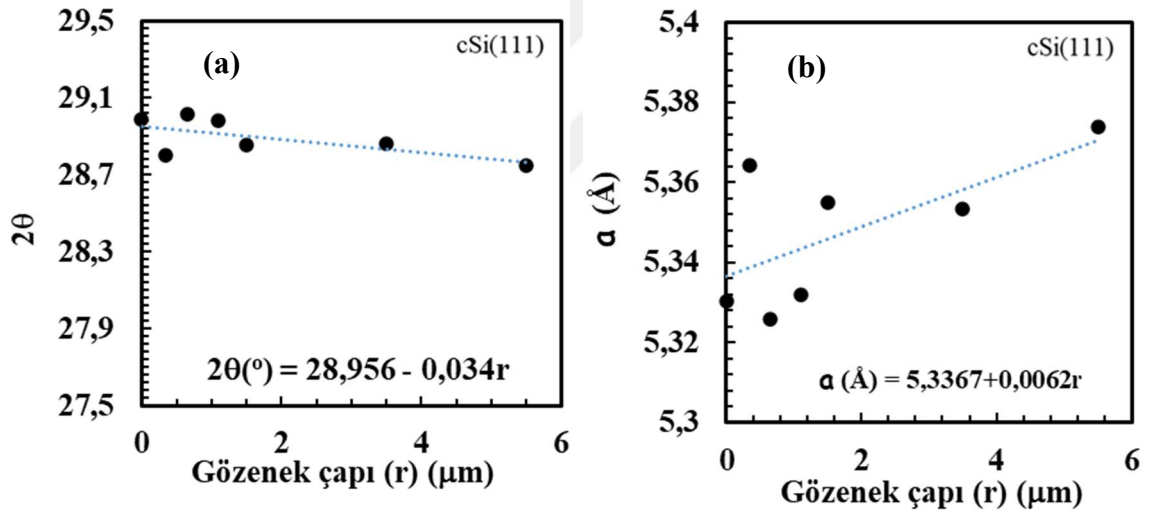
Şekil 4.6. cSi ve GS yapıların XRD kırınım desenleri

Çizelge 4.2 incelendiğinde, (111) yönelim piklerinin şiddetlerinin GS için artış gösterdiği gözlemlenmektedir. GS üretim çözelti içeriği fark etmeksizin tüm GS yapılar için cSi (111) pikinin 2θ konumu düşük açılara kaymıştır. Parçacık boyutu 44 ile 142 nm aralığında ölçülmüştür. Örgü parametresi tek kristal Silisyum için 5,33 Å değerinden 5,37 Å değerine doğru kaymıştır. Üretilen GS örnekler için %8,2 gözenekliliğe sahip H örneği 142 nm ile en yüksek tane boyutuna sahip olduğu hesaplanmıştır.

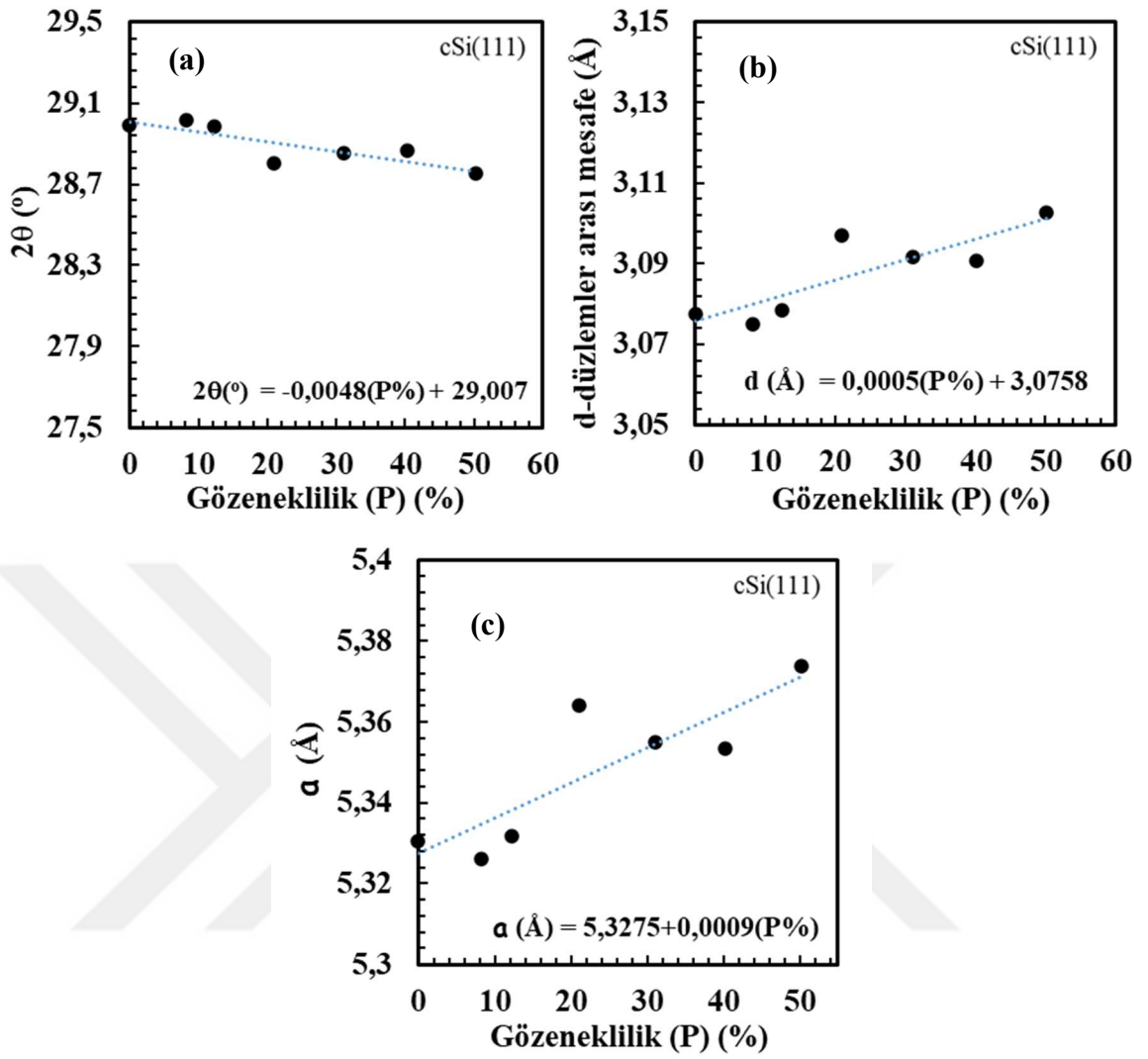
Şekil 4.7 ve 4.8’de gösterildiği üzere üretimde kullanılan çözeltilerin % HF oranı gözenek çapı arttıkça örgü sabiti ve düzlemler arası mesafe lineer olacak şekilde artış göstermektedir. GS oluşumu esnasında tek kristal Si yüzeyinden Si atomlarının kopmasıyla oluşan gözenekli yapı, tek kristal Si yapısında oluşan gözenekli bölge ile yine kristal özelliklerini koruduğu, yapının nano boyutlarda oluştuğu belirlenmiştir.



Şekil 4.7. (a) % HF konsantrasyonuna bağlı örgü parametrelerinin değişimi, (b) % HF konsantrasyonuna bağlı düzlemler arası mesafenin değişimi.



Şekil 4.8. (a) Gözenek çapına bağlı olarak 2θ kırınım açısının değişimi, (b) Gözenek çapına bağlı olarak örgü sabitinin değişimi.



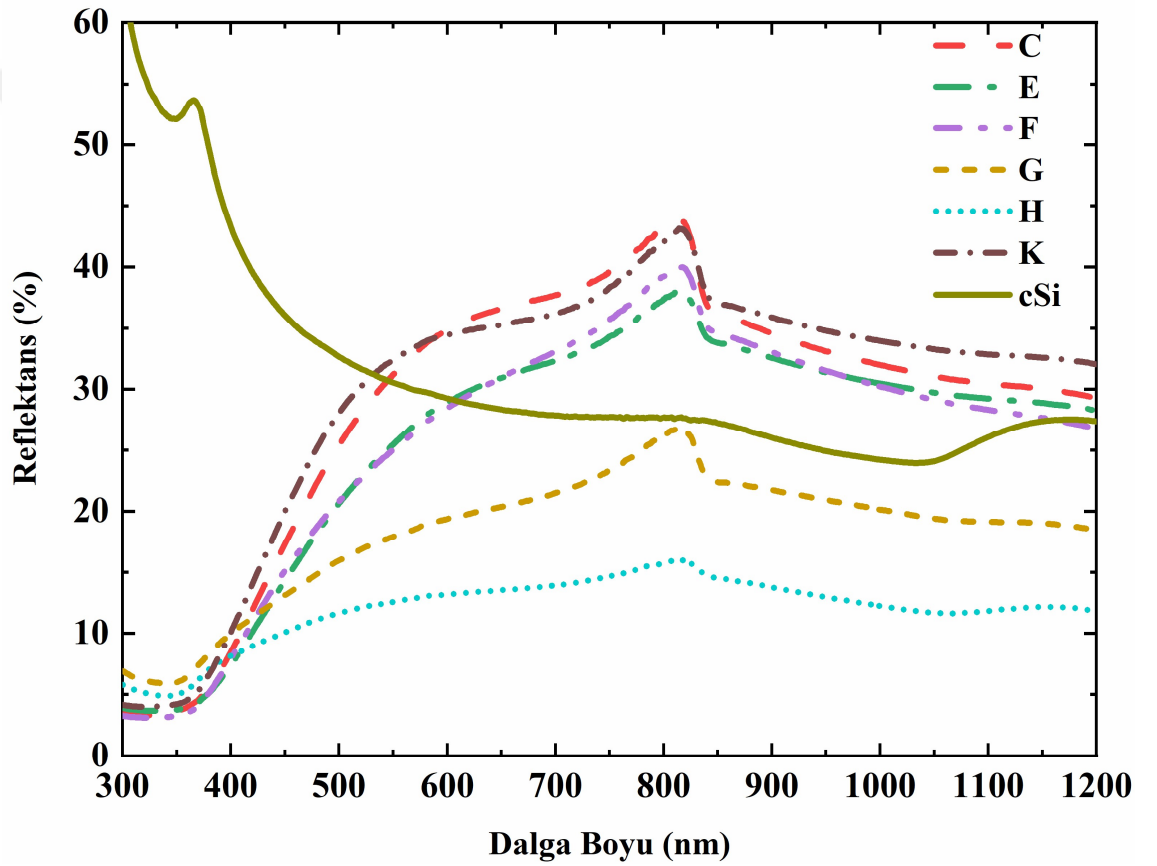
Şekil 4.9. (a) Gözenekliliğe bağlı olarak 2θ kırınım açısının değişimi, (b) Gözenekliliğe bağlı olarak düzlemler arası mesafenin değişimi, (c) Gözenekliliğe bağlı olarak örgü sabitinin değişimi.

Şekil 4.9’da görüldüğü gibi GS yapıların gözenekliliği ve gözenek çapı artarken (111) pik konumu lineer azalmakta, örgü parametresi ve düzlemler arası mesafe lineer artmaktadır. Gözeneklilik ile GS yapısal parametreler arası lineer ilişkiler Şekil 4.9 içerisinde verilmiştir.

4.3 GS Filmlerin Optik Özellikleri

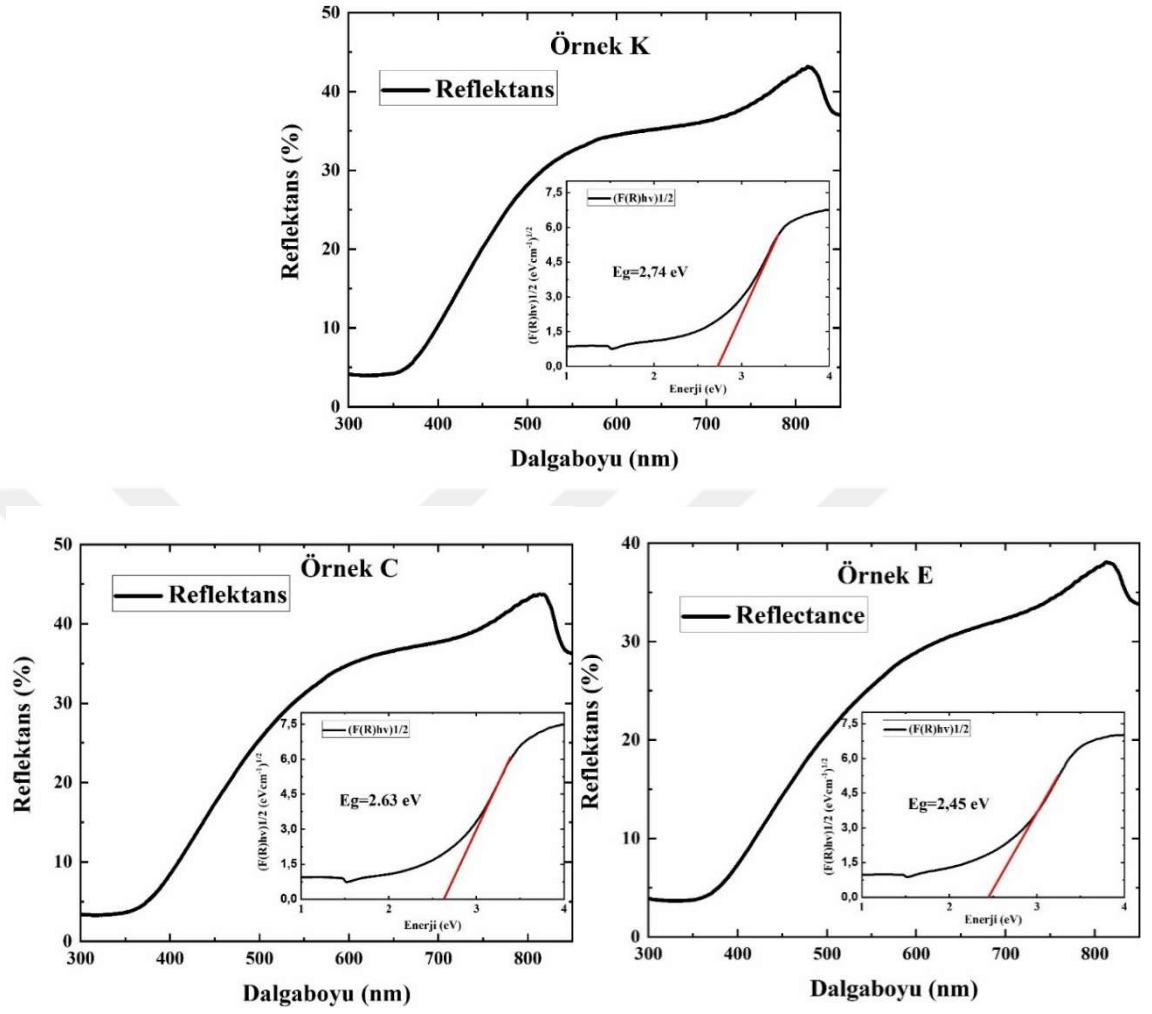
4.3.1 GS Filmlerin UV-Vis Reflektans Ölçümleri ve Yasak Bant Genişliği

Çizelge 3.1’deki şartlarda üretilen GS filmlerin dalga boylarının % reflektans değerlerinin değişimi Şekil 4.10’da gösterilmiştir. Şekil 4.10 incelendiğinde, özellikle 200-500 nm aralığında tüm GS filmlerde reflektans değeri net bir şekilde azalırken, 400-1200 nm aralığında düşük gözenekliliğe (%8-12) sahip (H ve G) GS yapılar kademeli olarak azalmaktadır.

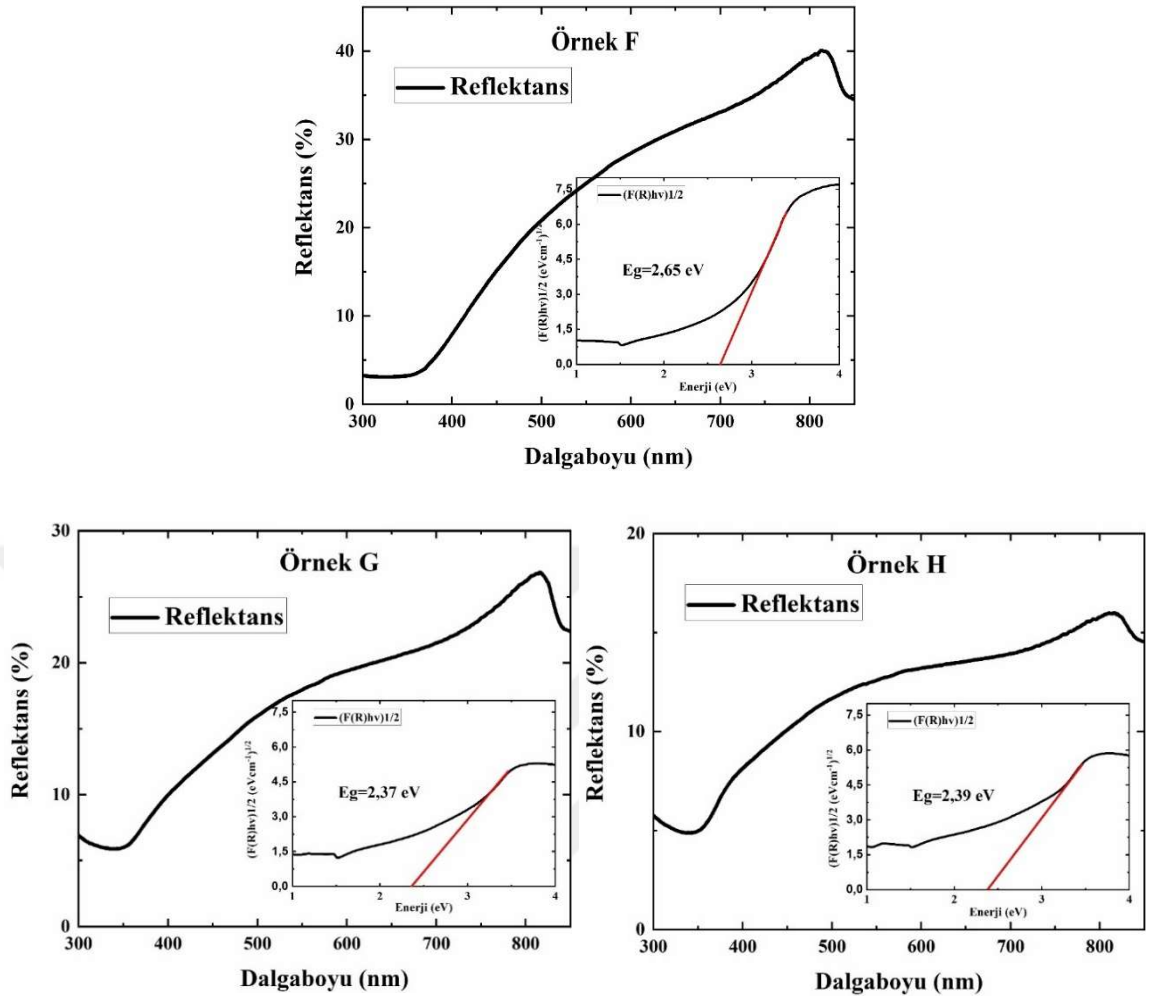


Şekil 4.10. Çizelge 3.1’deki şartlarda üretilen GS filmlerin reflektans ölçümleri.

Yapılan optik hesaplamalar neticesinde Denklem 3.5 ve Denklem 3.8 arasındaki matematiksel bağıntılar kullanılarak (Kubelka-Munk yasası) GS filmlerin yasak bant aralıkları hesaplanmış ve Şekil 4.11 ve 4.12’de verilmiştir.

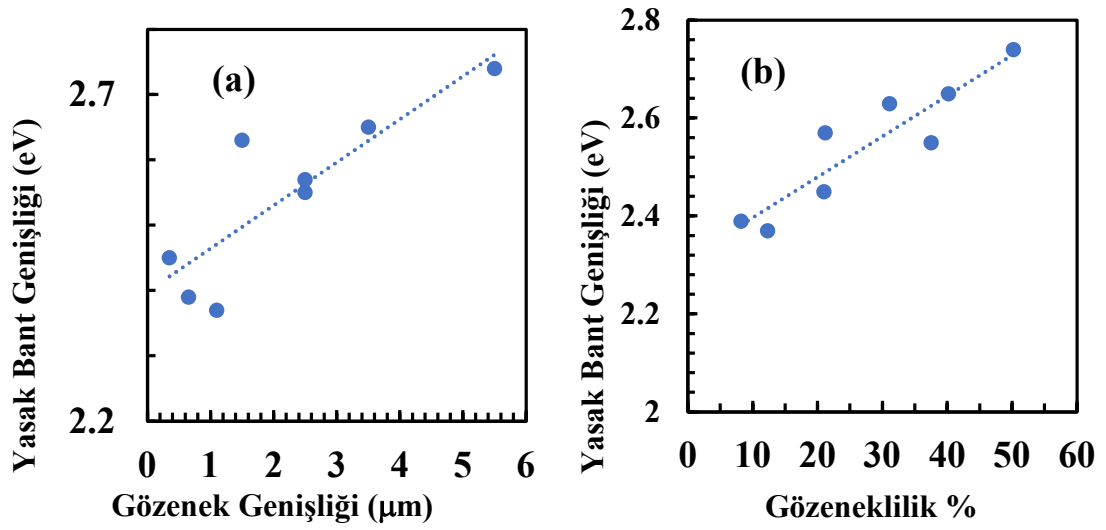


Şekil 4.11. K-C-E sulu çözelti ile üretilen GS filmlerin $(F(R)hv)^{1/2}$ fonksiyonunun elektron volt cinsinden dalga boyuna denk gelen enerji grafiğine bağlı yasak bant aralığının gösterimi.



Şekil 4.12. F-G-H MetOh içeren çözelti ile üretilen GS filmlerin $(F(R)hv)^{1/2}$ fonksiyonunun elektron volt cinsinden dalga boyuna denk gelen enerji grafiğine bağlı yasak bant aralığının gösterimi.

Şekil 4.13' de verildiği üzere gözeneklilik ve gözenek çapı artışı ile yasak bant aralığı 2,37 eV' dan 2,74 eV' a arttığı belirlenmiştir. F, G ve H numuneleri incelendiğinde ise metanol oranının (%20-%70) arttığı ve HF oranının sabit tutulduğu durumda gözeneklilik azalırken, yasak bant aralığının da azaldığı belirlenmiştir.

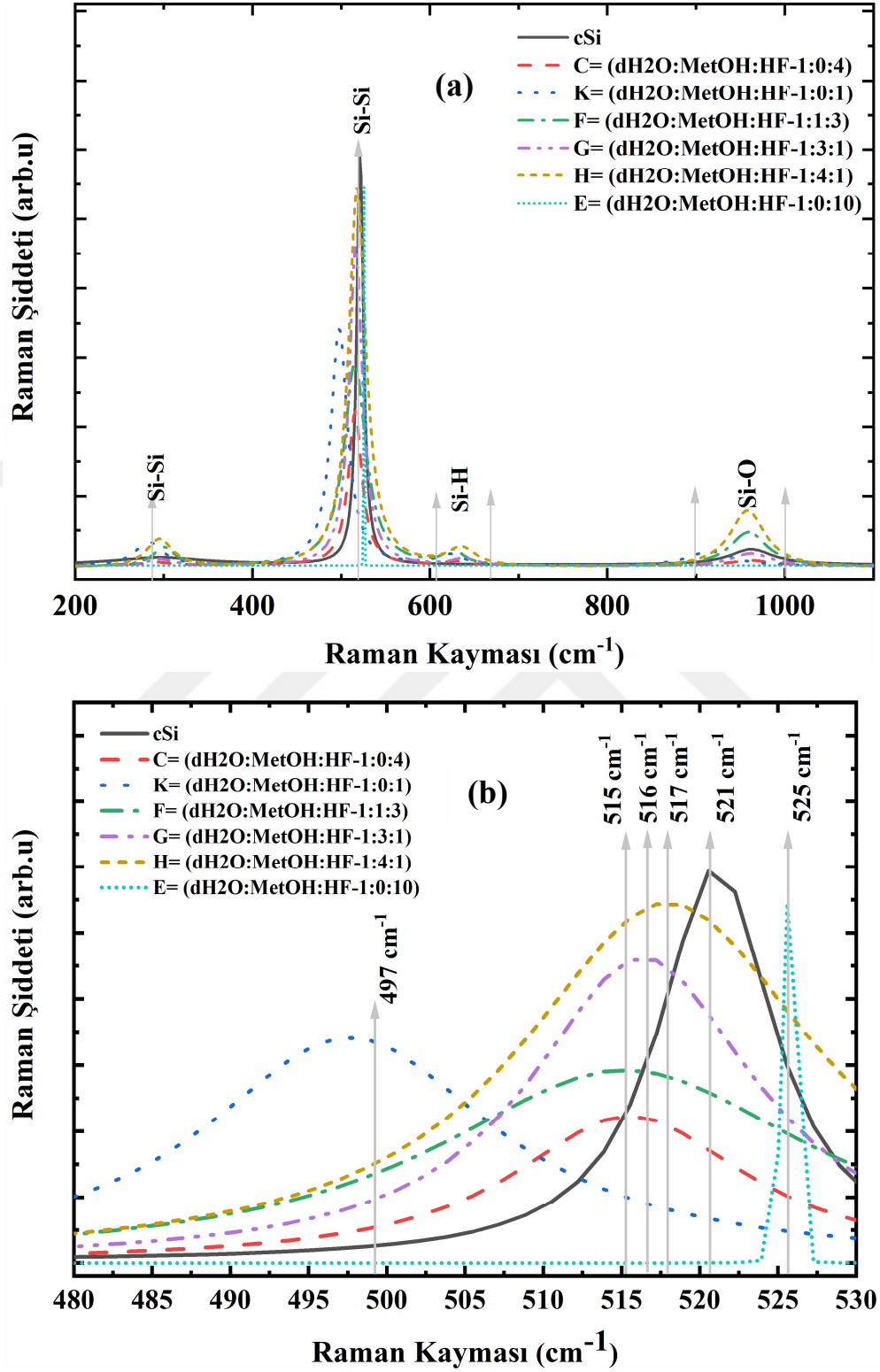


Şekil 4.13. (a) Gözenek genişliğine bağlı yasak bant genişliği, (b) % Gözenekliliğe bağlı yasak bant genişliği.

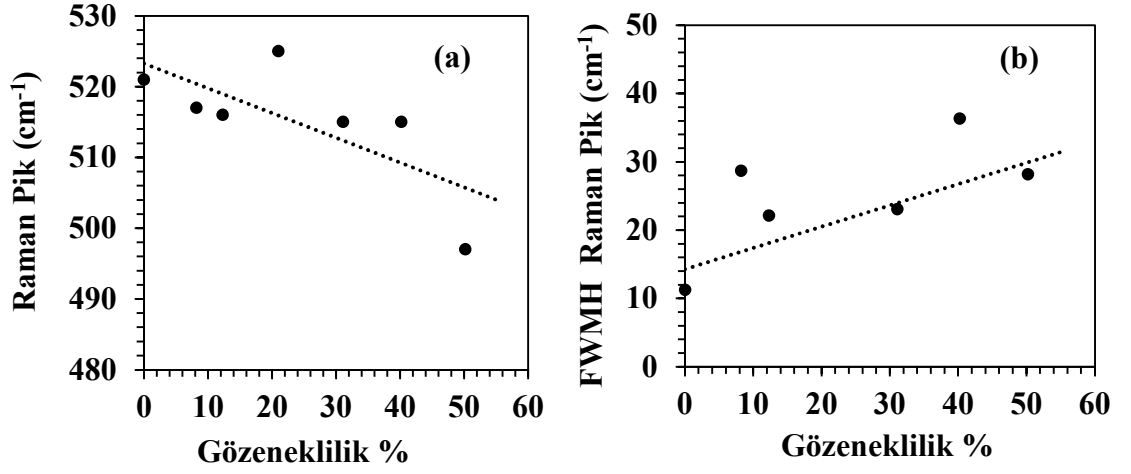
4.3.2 GS Filmlerin Raman Analizi

Farklı elektrolitler kullanılarak üretilen GS/Si yapıların GS yüzeyinden Raman saçılma spektrumu “Renishaw Raman Microscope” cihazıyla ölçülmüştür. Raman saçılması, mikro kristalin malzemelerdeki tane boyutlarını belirlemek için de kullanılan tahribatsız yöntemlerden birisi olarak bilinmektedir.

Çizelge 3.1’ deki şartlarda üretilen GS ve c-Si için alınan Raman analizleri 200 – 1500 cm^{-1} aralığında Şekil 4.14(a)’ da gösterilmektedir. 480-530 cm^{-1} dar aralığındaki Raman pik değerleri Şekil 4.14(b)’ de gösterilmiştir. Şekil 4.14 incelendiğinde, Si-Si piki 521 cm^{-1} ’de gözlemlenmiştir(Venkatesan vd. 2019). GS, 521 cm^{-1} piki konum, şiddet ve yarı genişliği ve aşındırma şartları ve gözeneklilik değişiminden önemli ölçüde etkilendiği dolayısıyla maviye kayma yaptığı saptanmıştır. 900-1000 cm^{-1} arasında yer alan titreşim piki ise Si-O bağlarıyla ilişkilidir(Huang vd. 2019).



Şekil 4.14. Üretilen GS filmler için Raman analizi



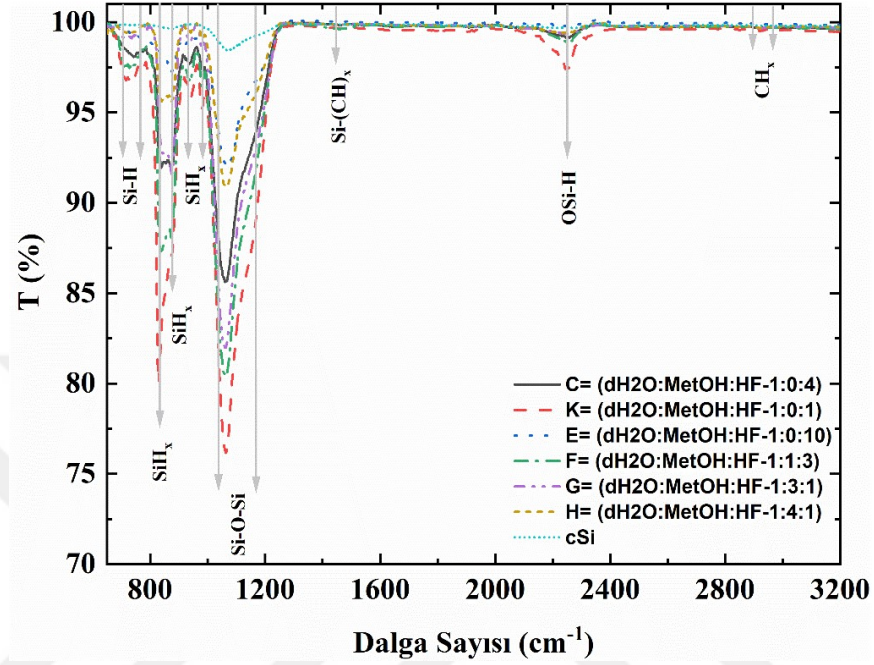
Şekil 4.15. (a) Gözenekliliğe bağlı Raman pik kayması, (b) Gözenekliliğe bağlı FWHM değişimi.

Şekil 4.15'te görüldüğü gibi gözeneklilik artışı ile Si-S- piki maviye kaymakta ve pik genişlikleri artmaktadır. 620 cm⁻¹'de Si-H ile ilişkili pik tek kristal Silisyumdan farklı olarak GS yüzeyde gözlemlenmiştir(Huang vd. 2019). MetOH içeren çözeltide oluşturulan GS filmlerde Si-H artmıştır. MetOH 'lı GS üretiminde daha fazla hidrojen bağlanması, anodizasyon çözelti derişiminin yüzey bağ miktar ve çeşitliliğini değıştirdiğı FTIR spektrumu ile de desteklenmektedir.

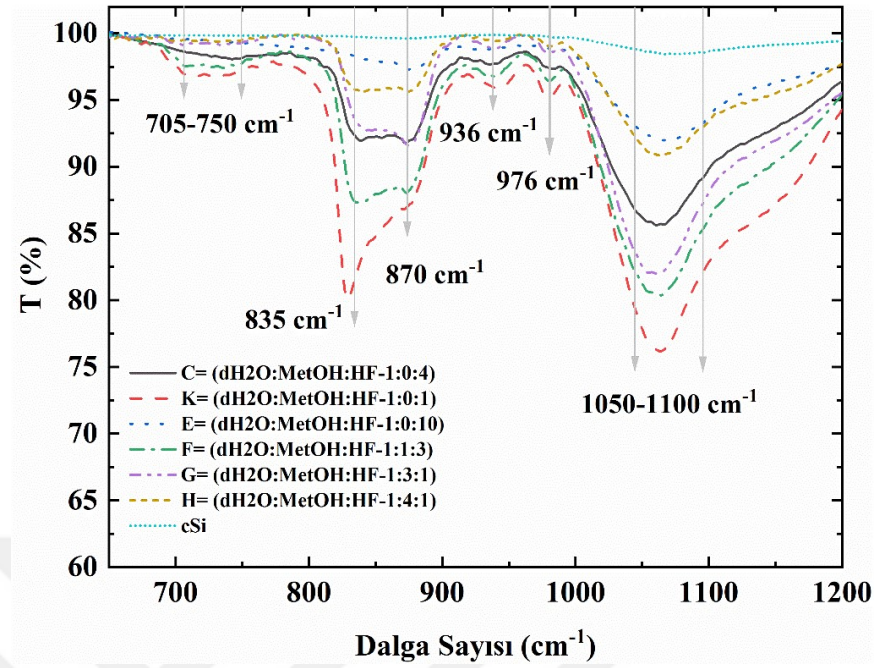
4.3.3 GS Filmlerin FTIR Analizi

Farklı elektrolitler kullanılarak üretilen GS/Si yapıların GS yüzeyinden FTIR geçirgenlik spektrumu 600-3200 cm⁻¹ aralığında "Perkin Elmer FTIR Spectrophotometer (Spectrum 100)" cihazı ile ölçülmüştür. Şekil 4.16' da cSi ve GS örneklerin FTIR spektrumunu göstermektedir. Şekil 4.17-4.19' da FTIR spektrumun ayrıntılı incelenmesi için farklı aralıklarda genişletilmiş grafiklerdir. Spektrumlarda gözlenen piklerin bağ ilişkisi literatürden faydalanılarak Çizelge 4.3'te verilmiştir. Şekil 4.16-4.19'da spektrumlar incelendiğinde, 1050-1100 cm⁻¹ aralığındaki Si-O-Si bağların en şiddetlisi gözenekliliğı en yüksek olan K örneğı olmuştur. Farklı elektrolitle hazırlanan GS filmler artan gözeneklilik ile lineer artan soğurma göstermektedir. Si-O-Si soğurması özellikle

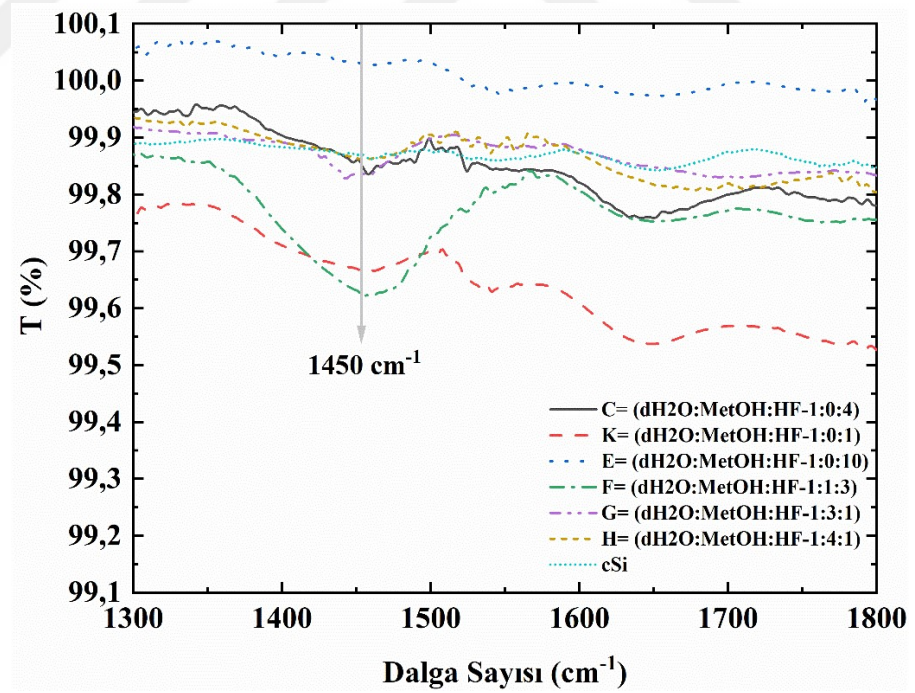
elektrolit dH₂O içeriği ile ilişkilidir. Gözenek oluşum mekanizmasında çözeltiden Oksijen atomları kırık Si- bağlarıyla Si-O-Si yapma eğilimi artarken bu eğilim 800-980 cm⁻¹ aralığında farklı modlu Si-H_x bağları ve 2250 cm⁻¹ O-Si-H için de geçerlidir.



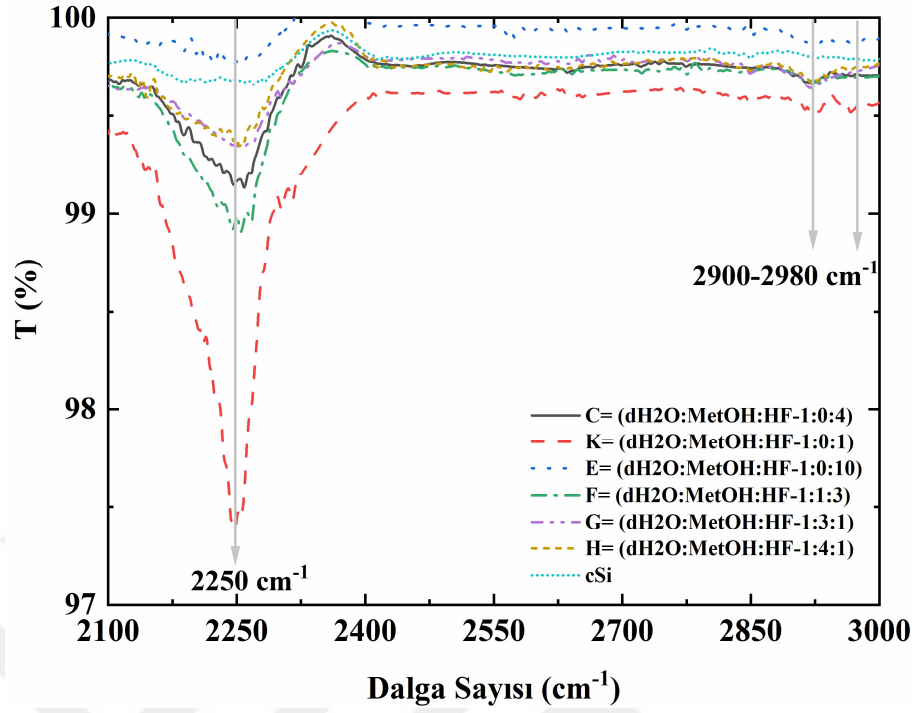
Şekil 4.16. Üretilen Gözenekli Silisyum filmler için 600-3200 cm⁻¹ arası FTIR analizi



Şekil 4.17. Üretilen Gözenekli Silisyum filmler için 600-1200 cm^{-1} arası FTIR analizi



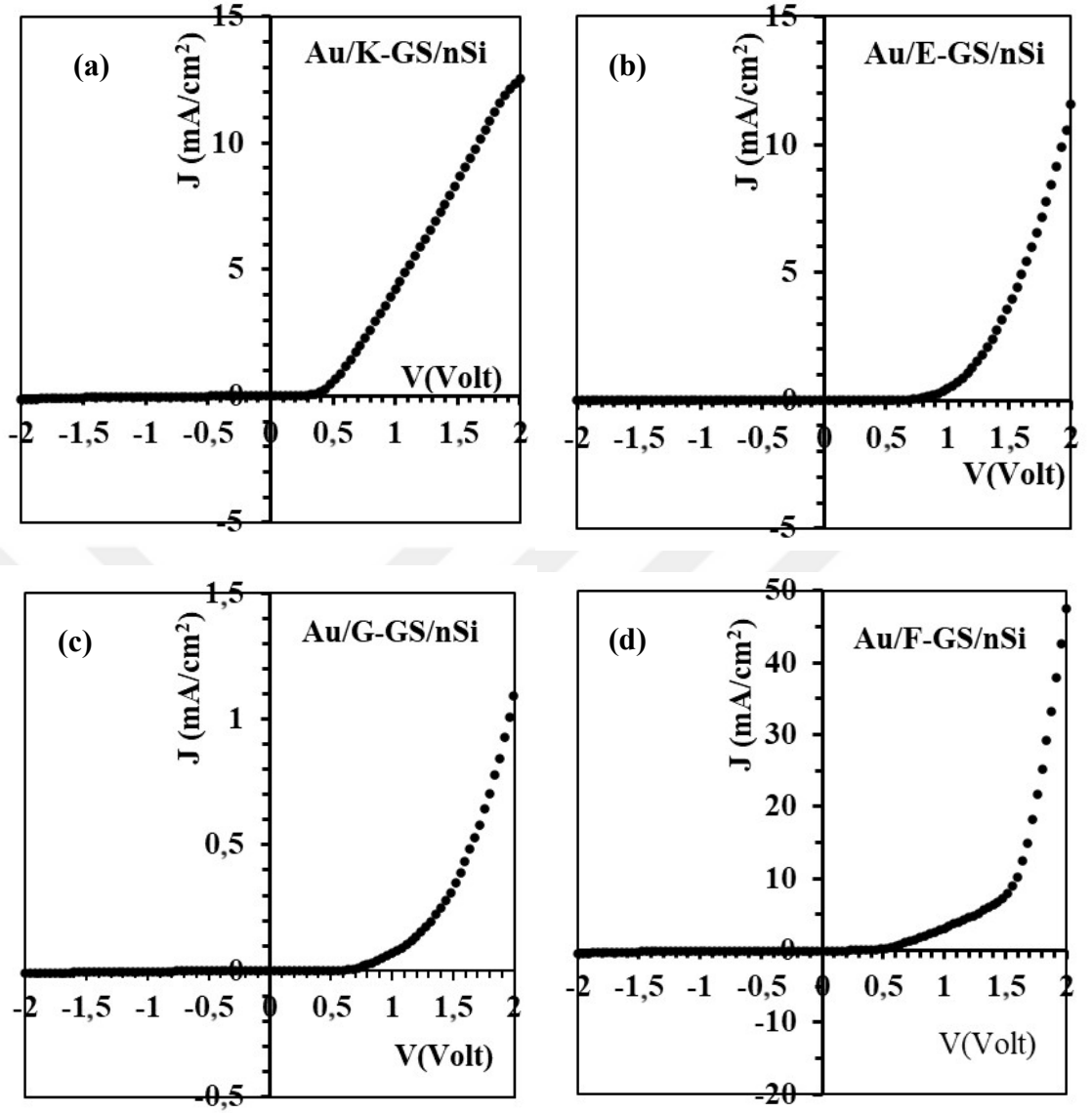
Şekil 4.18. Üretilen Gözenekli Silisyum filmler için 1300-1800 cm^{-1} arası FTIR analizi



Şekil 4.19. Üretilen Gözenekli Silisyum filmler için 2100-3000 cm^{-1} arası FTIR analiz

Çizelge 4.3. FTIR pik değerlerinin ilişkili olduğu bağlar

FTIR Pik Değeri (cm^{-1})	Bağ türü	Kaynak
705-750	S-H	(Martin-Palma 2010)
835-870	Si-H _x	(Wang vd. 2005)
936-976	Si-H _x	(Jiang vd. 2015)
1050-1100	Si-O-Si	(Lazarouk vd. 2000; Lenshin vd. 2023)
1450	Si-CH _x	(Li vd. 2019)
2250	OSi-H	(Chen vd. 2017)
2900-2980	-CH _x	(Li vd. 2019)

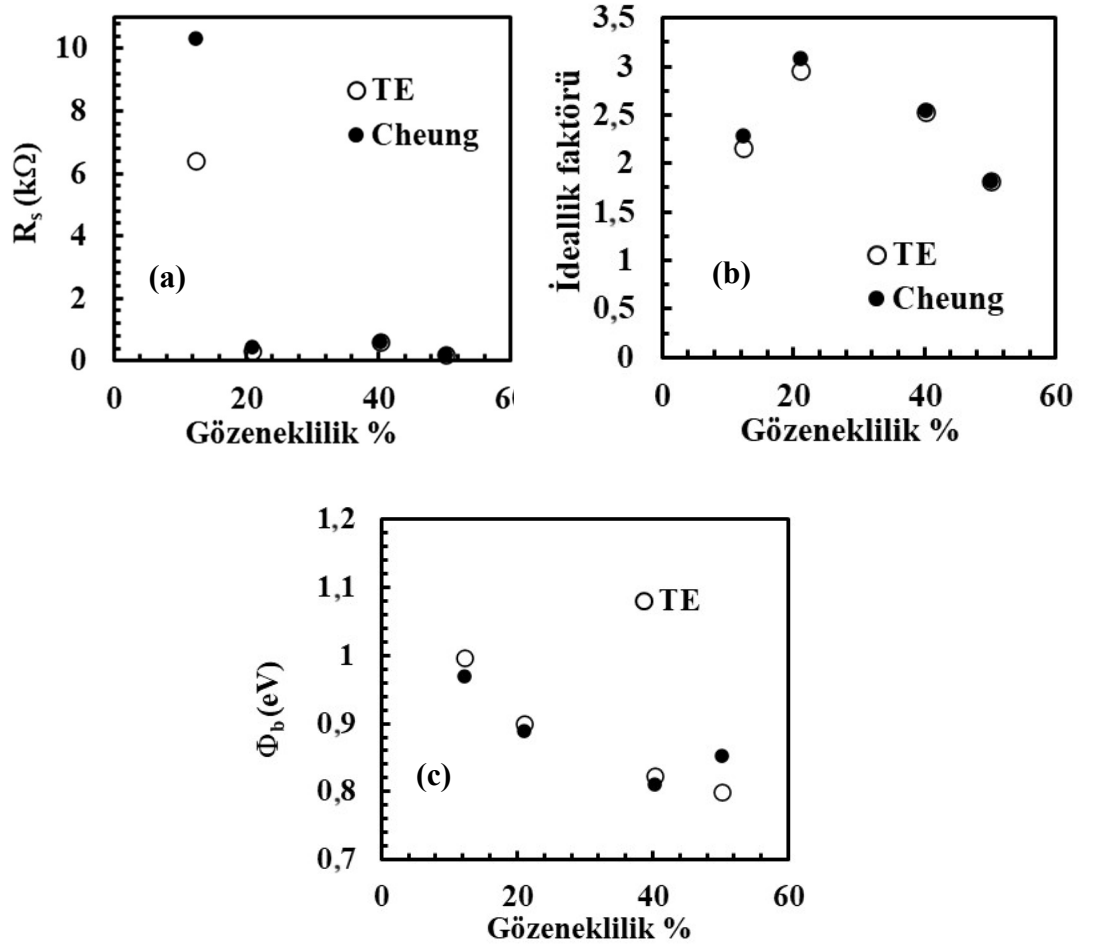


Şekil 4.21. Farklı gözenekliliğe sahip GS filmlerle oluşturulan Au/GS/n-Si/In eklemlerin oda sıcaklığında akım yoğunluğu-gerilim karakteristiklerinin gösterimi, (a) 50,2% (K), (b) 21 % (E), (c) 12,3% (G) ve (d) 40,2% (F).

Denklem 2.12 ve Denklem 2.20 arasındaki ifadeler kullanılarak idealite faktörleri ve bariyer yükseklikleri termoiyonik emisyon ve Cheung-Cheung's metotları kullanılarak elde edilmiş ve hesaplamalar Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Au/GS/n-Si/In eklemlerin klasik I-V yöntemi ve Cheung yöntemiyle hesaplanan idealite faktörü, bariyer yükseklikleri ve Rs seri direnç değerleri

Numune	P%	d (μm)	I_D/I_T (1V)	Teorik n değeri	Cheung- Cheung's method n değeri	Teorik bariyer yüksekliği (eV)	Cheung- Cheung's bariyer yüksekliği (eV)	Deneysel Rs değeri (Ω)	Cheung- Cheung's Rs değeri (Ω)
G	12,3	4,46	31,1	2,16	2,29	0,996	0,970	6405	10313
E	21,0	27,8	1957	2,96	3,09	0,901	0,889	323	465
F	40,2	13,1	54,4	2,53	2,55	0,823	0,811	593	625
K	50,2	11,3	208,5	1,82	1,82	0,800	0,852	204	221



Şekil 4.22. Au/GS/n-Si/In eklemlerin diyot parametrelerinin GS Gözenekliliğine bağlı değişimleri.

İdeal şartlara sahip Schottky diyotların idealite faktörü değeri 1'dir. Bu değerin 1'in üzerine çıkması ideallığın bozulduğuna işaret etmektedir. Şekil 4.22 (a), (b) ve (c) incelendiğinde artan gözeneklilik ile idealite faktörünün 1'e daha fazla yaklaştığı, seri direncin düştüğü ve bariyer yüksekliğinin azaldığı gözlemlenmektedir. Öte yandan dikkat çekici diğer bir hususta metanol katkısı artan numunelerin R_s seri dirençlerindeki düşüştür. Benzer gözeneklilik, %12 ve %21 karşılaştırıldığında MetOH kullanılarak hazırlanan örneklerle hazırlanan diyotun seri direncinin çok yüksek oranda fazla olması elektrolit içeriğinin büyüme mekanizmasını etkilediği ve GS yapının MetOH ile derine doğru oluşum yerine yüzeysel gelişmesinin etkisi olduğu düşünülmektedir.

Ayrıca düşük gözenekliliğe ve GS kalınlığı en yüksek olan, elektrolitinde MetOH kullanılmayan E örneği doğrultuculuğu en yüksek olan diyotu işaret etmektedir.

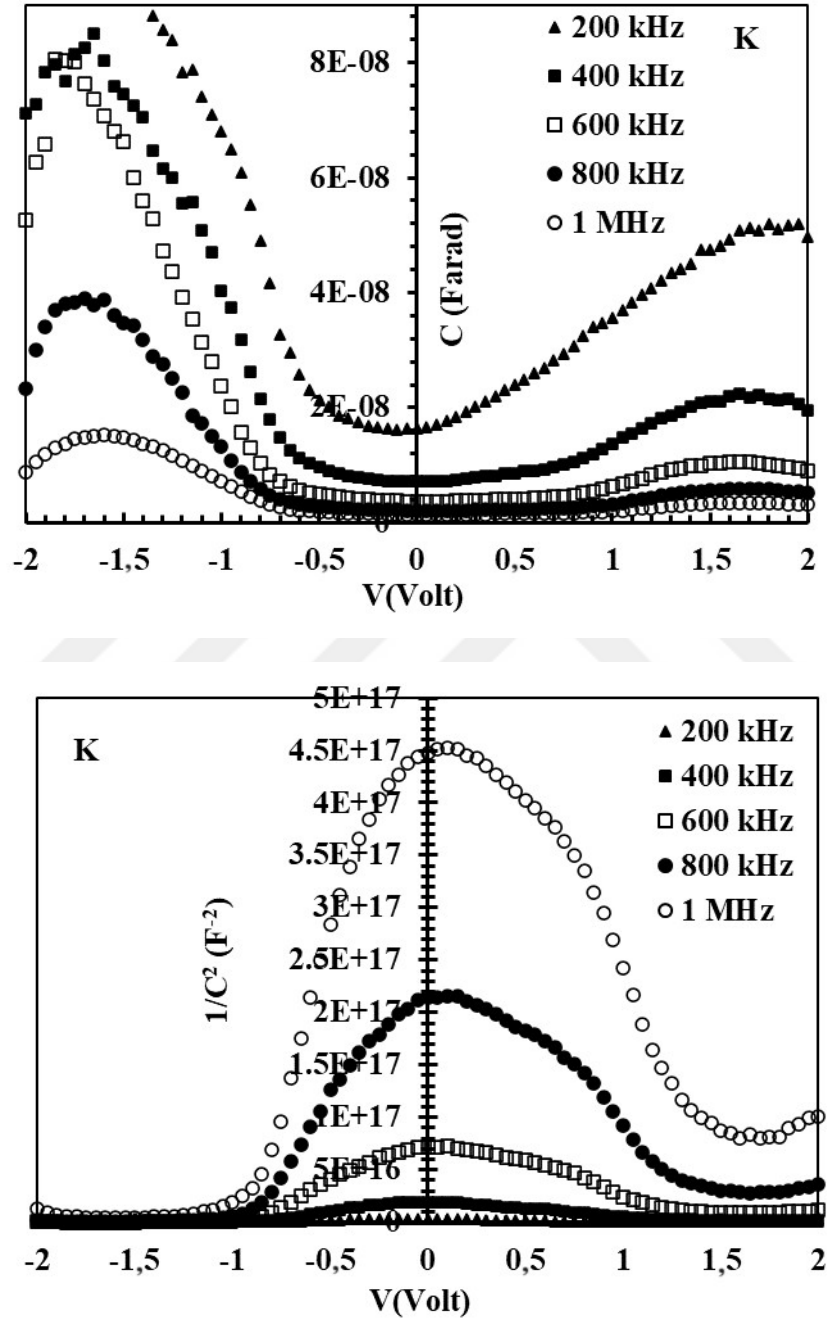
GS oluşumu sebebiyle GS/n-Si ara yüzünde pozitif uzay yükü artışı miktarının GS oluşum sürecinde farklı meydana geldiği ve daha fazla pozitif uzay yükü varlığı engeli daha fazla düşürdüğü ve idealite faktörünü de iyileştirdiği belirlenmiştir. Benzer bir ara yüz durum yoğunluğunun Schottky diyotlarda etkisi literatürde bulunmaktadır (Wu ve Yang 1989).

TE yöntemi ile düşük voltaj ve Cheung fonksiyonları yüksek akım yoğunluğu-gerilim karakteristiklerinden faydalanılarak hesaplamayı sağlamaktadır. Bu bölgelerde ara yüzey hallerinin ve seri direncin etkisi mevcuttur. Bu nedenle özellikle seri direnç değerlerinin Cheung yöntemi ile daha yüksek çıkması seri direnç etkisinin gözlemlendiği yüksek voltaj bölgesinden elde edilmesi nedeniyle uyum içerisindedir.

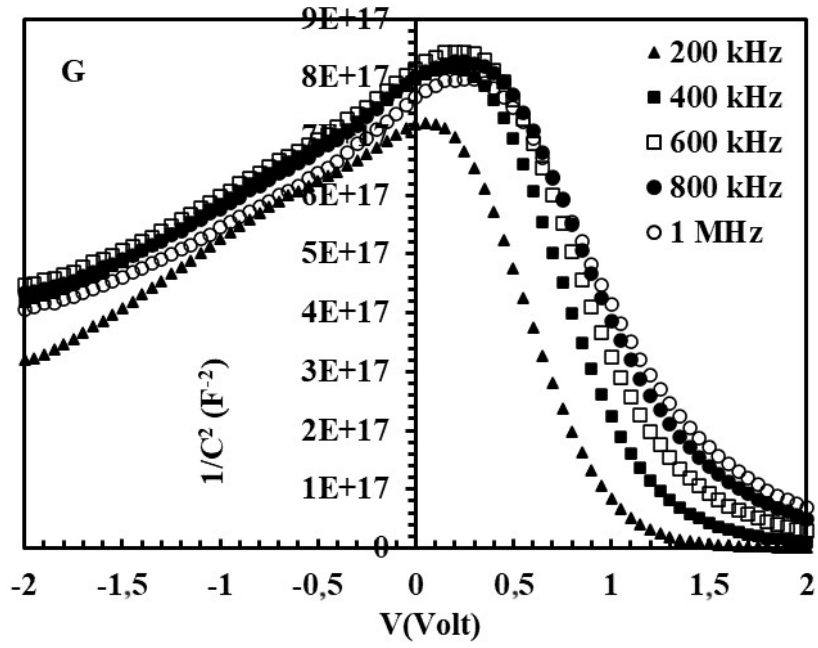
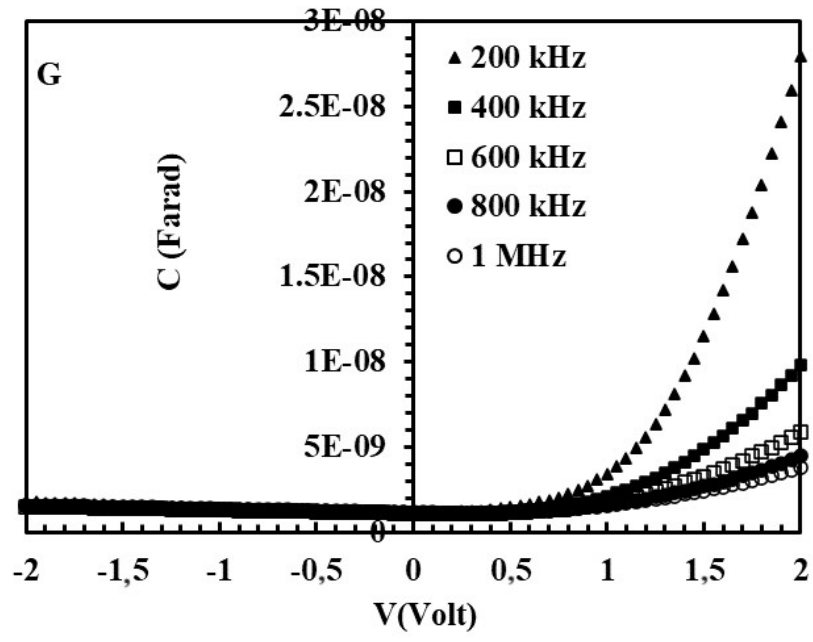
4.4.2 Au/ Gözenekli Silisyum/nSi Yapıların Kapasitans Gerilim Karakteristikleri

Şekil 4.23–Şekil 4.26 arasındaki grafikler Çizelge 3.1'de yer alan şartlarda üretilen gözenekli Silisyum numunelerinin Au/GS/n-Si/In eklemlerin farklı frekanslardaki (200kHz-1000kHz) C-V ve $1/C^2$ -V karakteristiklerini temsil etmektedir. Elde edilen bu veriler ışığında Denklem 2.19 ve Denklem 2.20 kullanılarak farklı gözenekliliğe sahip GS katmanlar için Au/GS/nSi/In yapıların C-V karakteristikleri, N_D (Donör taşıyıcı yoğunluğu) ve bariyer yükseklikleri hesaplanmıştır. C-V grafikleri ayrıca incelendiğinde

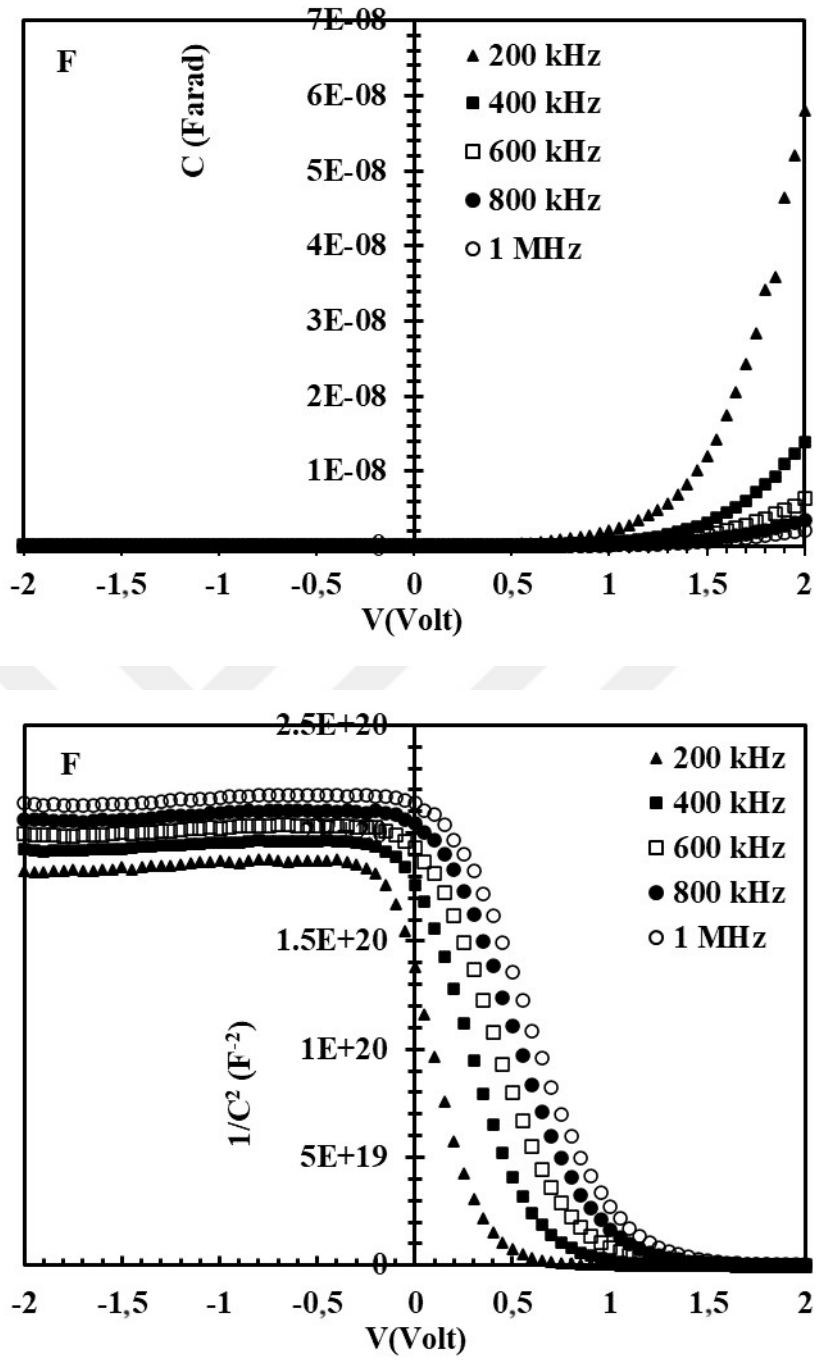
bazı numunelerin MIS (metal-yalıtkan-yarıiletken) ve/veya MOS (metal-oksit-yarıiletken) tipi kapasitör davranışlarının olduğu gözlemlenmiştir.



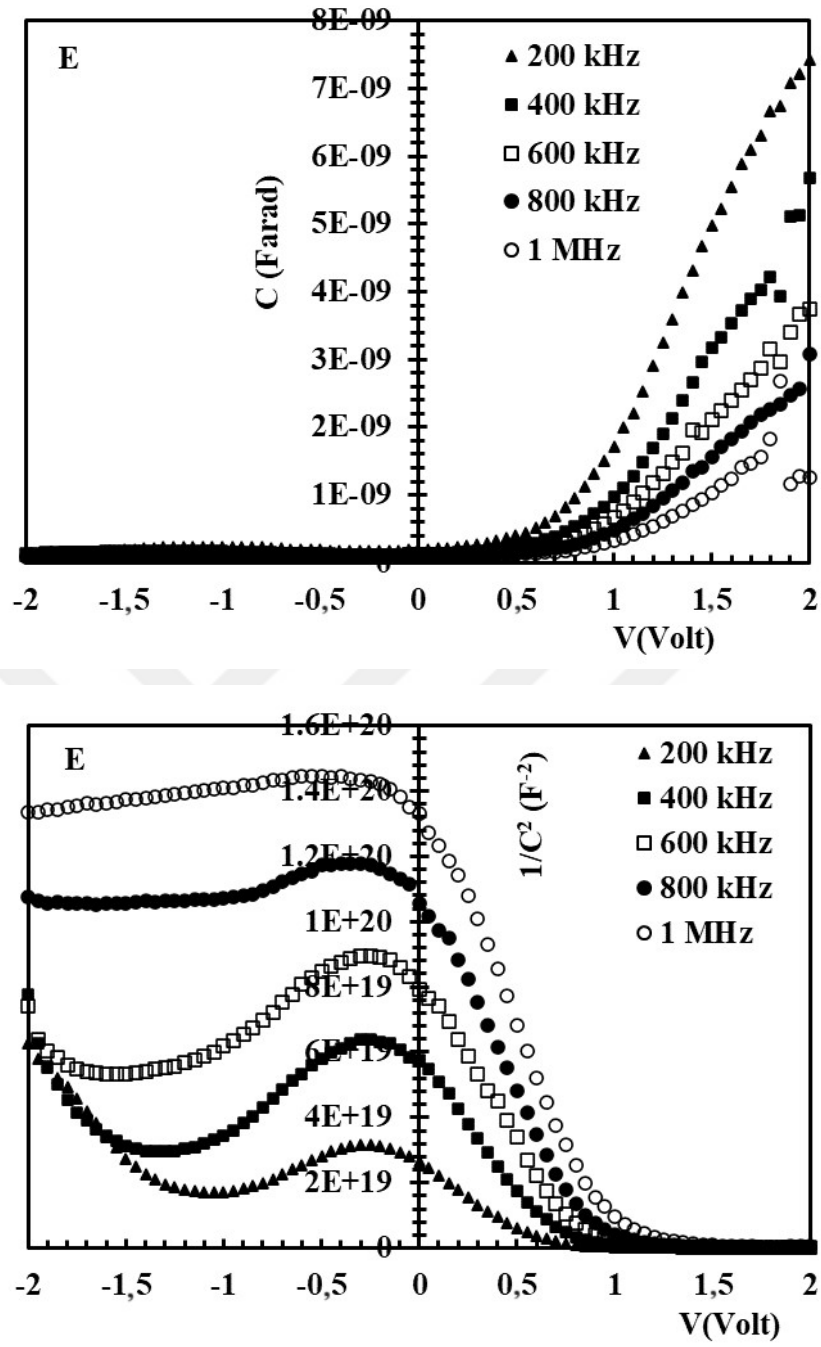
Şekil 4.23 K örneğinin farklı frekanslardaki C-V ve $1/C^2$ -V karakteristiği



Şekil 4.24. G örneğinin farklı frekanslardaki C-V ve $1/C^2$ -V karakteristiği



Şekil 4.25. F örneğinin farklı frekanslardaki C-V ve $1/C^2$ -V karakteristiği



Şekil 4.26. E örneğinin farklı frekanslardaki C-V ve $1/C^2$ -V karakteristiği.

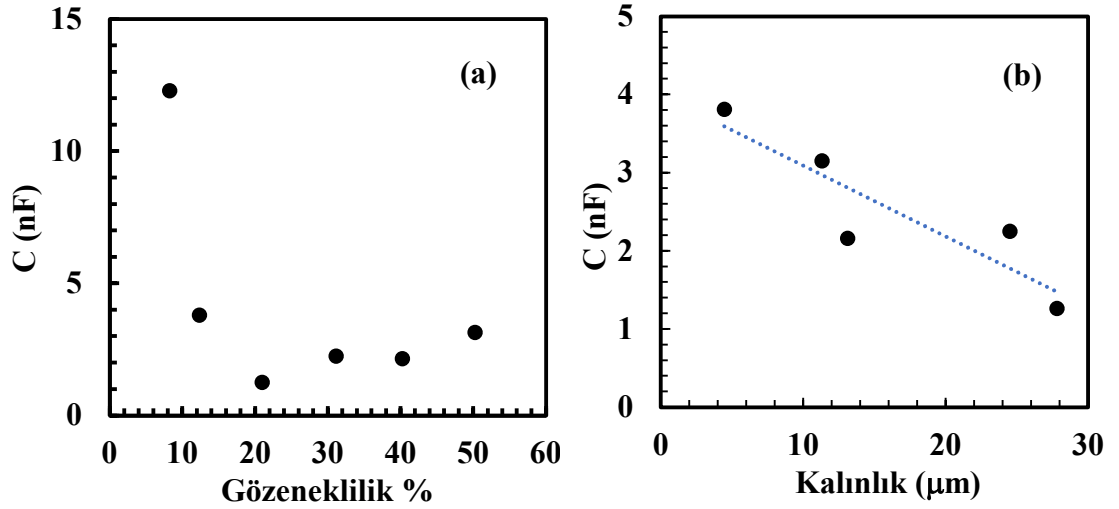
Çizelge 4.5. In/n-Si/ GS/ Au eklemlerin farklı frekanslardaki C-V ölçümlerinden hesaplanan Donör katkı yoğunlukları ve bariyer yükseklikleri

Frekans (kHz)										
Örnek	1000		800		600		400		200	
	N_D (cm ⁻³)	Φ_B (eV)	N_D (cm ⁻³)	Φ_B (eV)	N_D (cm ⁻³)	Φ_B (eV)	N_D (cm ⁻³)	Φ_B (eV)	N_D (cm ⁻³)	Φ_B (eV)
G	2,69x10 ¹³	2,31	3,12x10 ¹³	2,18	3,61x10 ¹³	2,05	3,85x10 ¹³	1,87	3,82x10 ¹³	1,67
E	4,57x10 ¹⁴	1,70	4,00x10 ¹⁴	1,63	3,11x10 ¹⁴	1,62	2,51x10 ¹⁴	1,58	1,27x10 ¹⁴	1,70
F	4,92x10 ¹⁵	1,65	4,99x10 ¹⁵	1,54	5,30x10 ¹⁵	1,40	5,72x10 ¹⁵	1,19	7,68x10 ¹⁵	0,93
K	9,93x10 ¹²	2,18	5,24x10 ¹²	2,07	1,33x10 ¹²	2,19	3,10x10 ¹²	2,34	9,55x10 ¹²	1,98

Hazırlanan örnekler için farklı frekans aralıklarında kapasitans-gerilim karakteristikleri incelenmiştir. Elde edilen grafiklerdeki veriler Denklem 2.19 ve Denklem 2.20 kullanılarak donör katkı yoğunlukları ve bariyer yükseklikleri hesaplanmış ve Çizelge 4.5’ de verilmiştir. Yüksek gözenekli olan numuneler için bariyer yüksekliği frekansla artış gösterirken, düşük gözenekliliğe sahip numuneler ya aynı mertebede bariyer yüksekliğindedir ya da giderek düşüş göstermiştir (Çizelge 4.5).

GS yapının n-Si yüzeyinde büyütülmesi ile istemli kusurlu bir ara yüz oluşturulmaktadır ve GS yapı engelin düzgün olmayan bir yapıda uzanmasına ve tuzak yapıların oluşmasına sebep olmaktadır. Ara yüz durumları olmayan diyotta kapasitans arınma bölgesi genişliği ile tanımlanırken, diyotta ara yüz durumları olması ideal diyottan sapmalara sebep olduğu için akım-gerilim ve kapasitans-gerilim yöntemleri ile hesaplanan bariyer yükseklikleri farklı olmaktadır (Sullivan vd. 1991). Akım-gerilim karakteristiklerinden hesaplanan engel yükseklikleri, kapasitans-gerilim karakteristiklerinden hesaplanan engel yüksekliklerinden ölçüm yöntemi farklılıkları sebebiyle düşük hesaplanmıştır.

Şekil 4.27’de 2V’ da 1MHz frekans için kapasitans değerlerinin Au/GS/n-Si yapıların GS katman kalınlığı ve gözenekliliğine bağlı olarak kapasitans değerlerinin değişimi görülmektedir. Metal/GS/n-Si yapılarda GS gözeneklilik ve GS tabaka kalınlığı artışı ile kapasitans değerlerinin azaldığı belirlenmiştir.

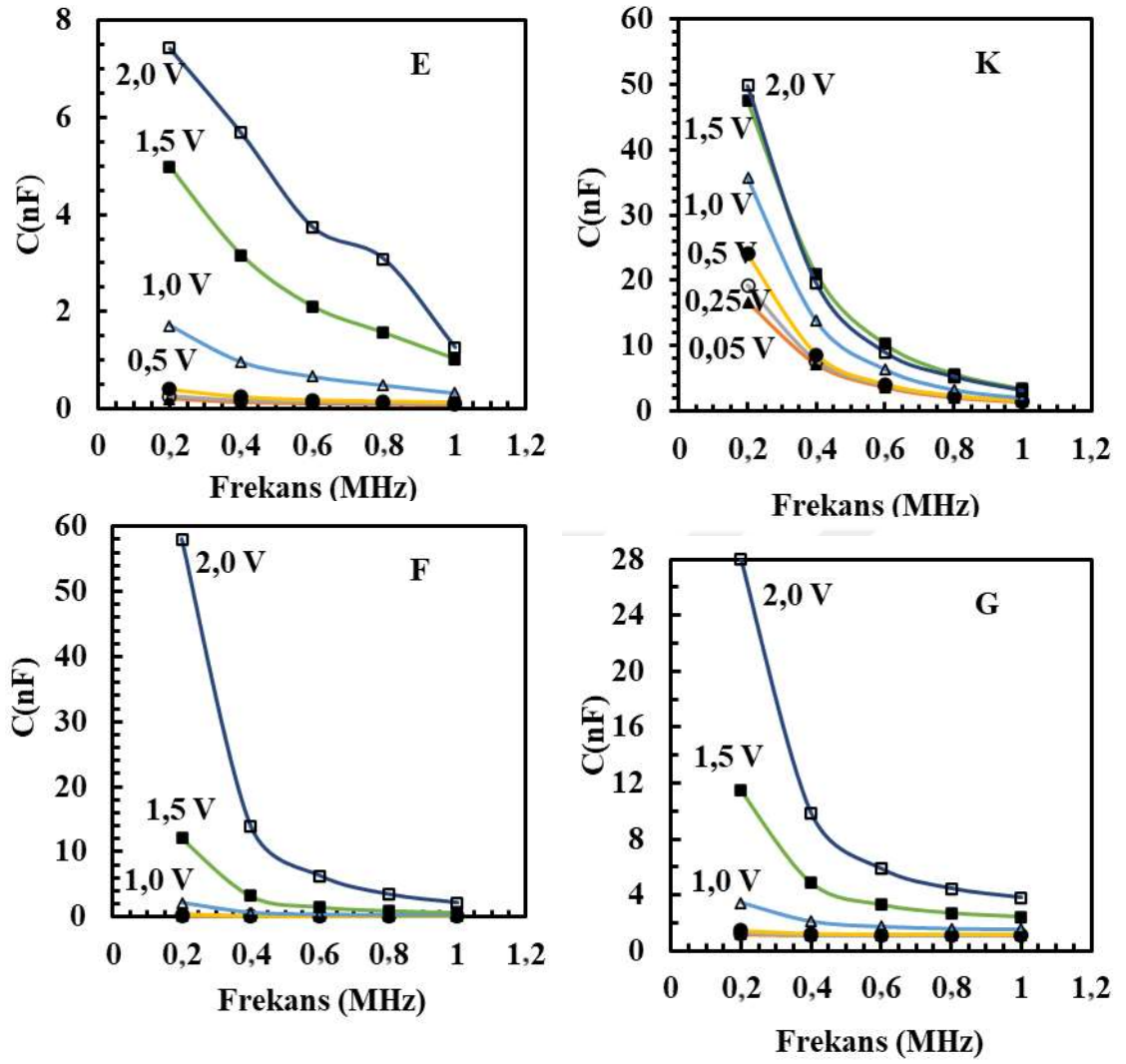


Şekil 4.27. Gözeneklilik ve GS tabaka kalınlığına bağlı olarak 2V’ da 1MHz frekans için kapasitans değişimi.

Şekil 4.27 de Au/GS/n-Si (MIS/MOS) yapıların Farklı doğru besleme voltajlarında frekansa bağlı kapasitans değişim grafikleri görülmektedir. Kapasitans değerleri frekans ve voltaja bağlı değişmekte ve artan frekansla tüm örnekler için azalırken, artan voltaj ile arttığı görülmektedir. Düşük frekanslarda farklı voltajlar için kapasitans değişimi yüksek frekanslara göre daha fazladır.

Au/GS/n-Si yapılar ideal diyot yerine MIS ve/veya MOS hatta karışımı şeklinde yapı sergilemektedir. Engel yüksekliği tuzakların konsantrasyonunun artmasıyla artmaktadır. Düşük frekanslarda ara yüz durumları arınma bölgesinin kapasitansına ek olarak katkı sağlayabilir ve bu sebeple daha yüksek kapasitans sergilerken, yüksek frekanslarda sadece arınma bölgesi kapasitansına yakın düşük bir kapasitans sergilemektedir (Chattopadhyay 1996).

K-F numunelerinde, yüksek gözenekliliğe sahip GS ile üretilen diyotların kapasitans değerlerinin E ve G ye kıyasla daha yüksek olması ara yüz homojensizliğinin fazla olmasıyla açıklanabilmektedir.

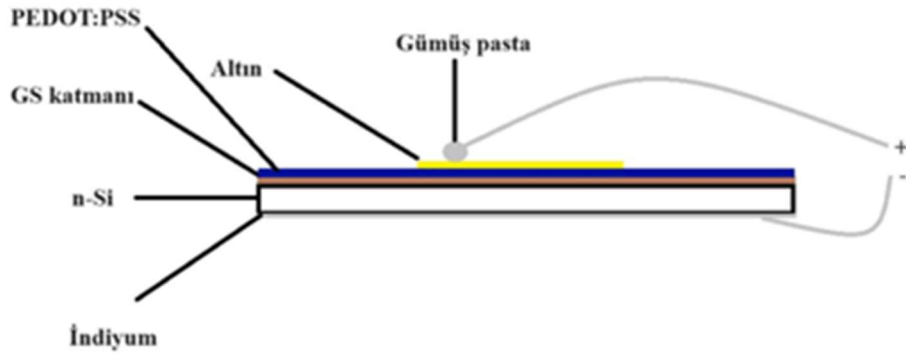


Şekil 4.28. Au/GS/n-Si (MIS/MOS) yapıların farklı doğru besleme voltajlarında frekansa bağlı kapasitans değişim grafikleri.

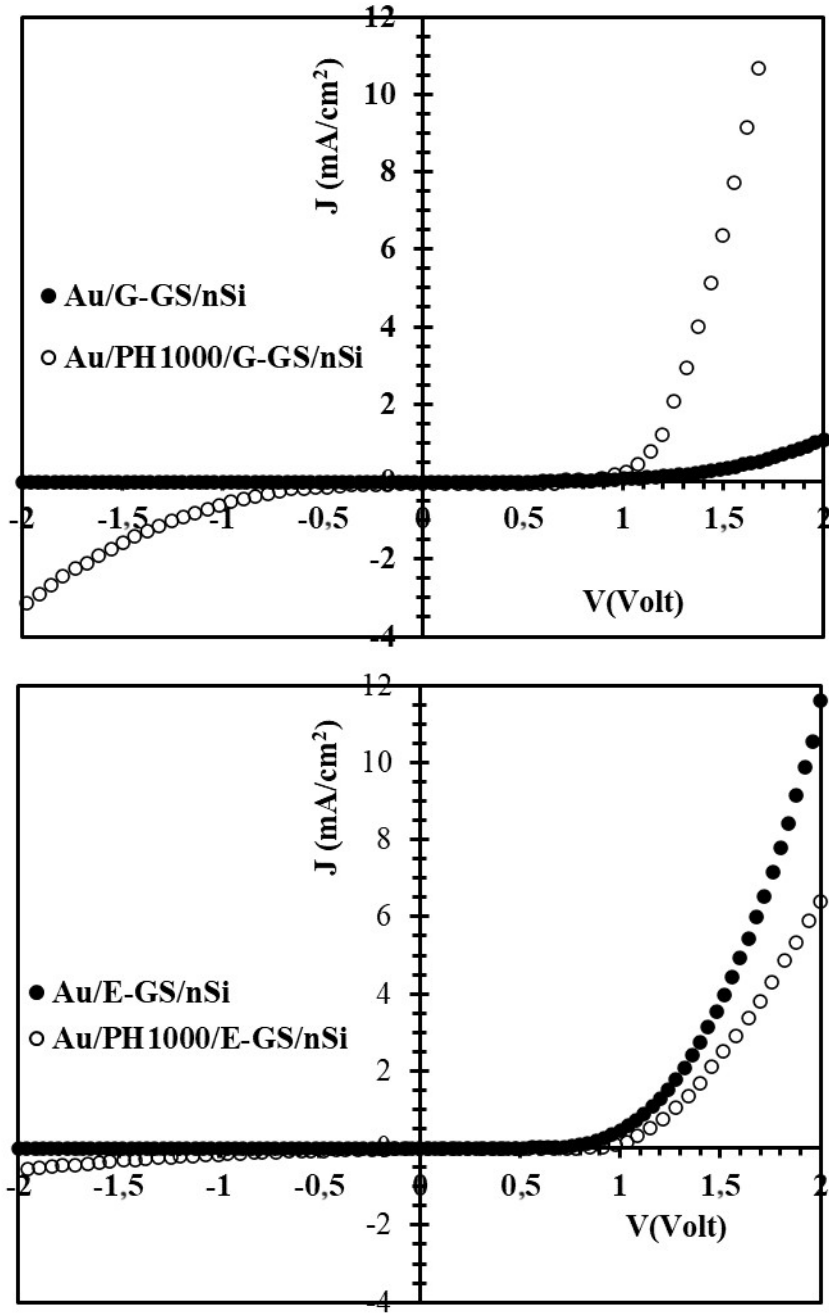
4.5 Au/PEDOT:PSS/GS/n-Si Yapıların Elektriksel Karakteristikleri

Farklı anodizasyon çözeltileriyle hazırlanan yüksek ve düşük gözenekliliğe sahip dört farklı GS ile Au (150 nm) kaplamadan önce PH1000 PEDOT:PSS film kaplanarak Altın (Au) metal kullanılarak hazırlanan Au/PH1000/GS/n-Si/In eklemlerin akım-gerilim değişimleri ölçülmüştür. Oluşturulan bu ara PEDOT: PSS katmanlar yaklaşık 1 μm kalınlığında olup elektriksel karakterizasyonlar incelenmiştir. Üretim sonucu oluşturulan bu eklemler şematik olarak Şekil 4.29’da gösterilmiştir. Denklem 2.12 ve Denklem 2.20 arasındaki ifadeler kullanılarak idealite faktörleri ve bariyer yükseklikleri hesaplanmıştır. Alınan veriler ışığında yapılan hesaplamalar Çizelge 4.6’da verilmektedir.

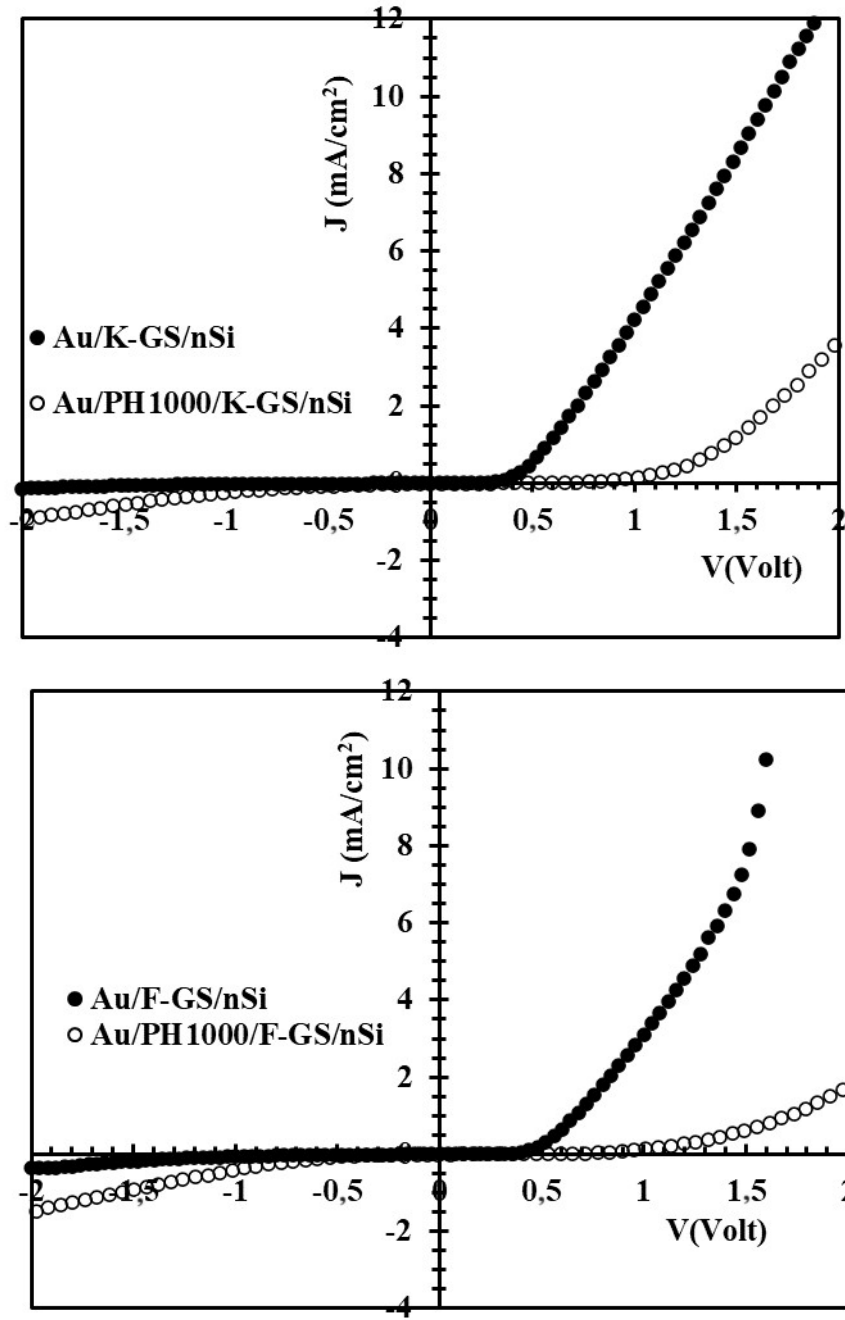
Au/GS/n-Si/In ve Au/Ph1000/GS/n-Si/In kontaklar oluşturularak akım yoğunluğu-gerilim ölçümleri Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de gösterilmiştir.



Şekil 4.29. Au/PEDOT:PSS/GS/n-Si/In eklemlerin şematik gösterimi.



Şekil 4.30. G-E kodlu GS yapılar ile üretilmiş Au/Ph1000/GS/n-Si/In eklemlerin oda sıcaklığında akım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri (Au/GS/n-Si ile).



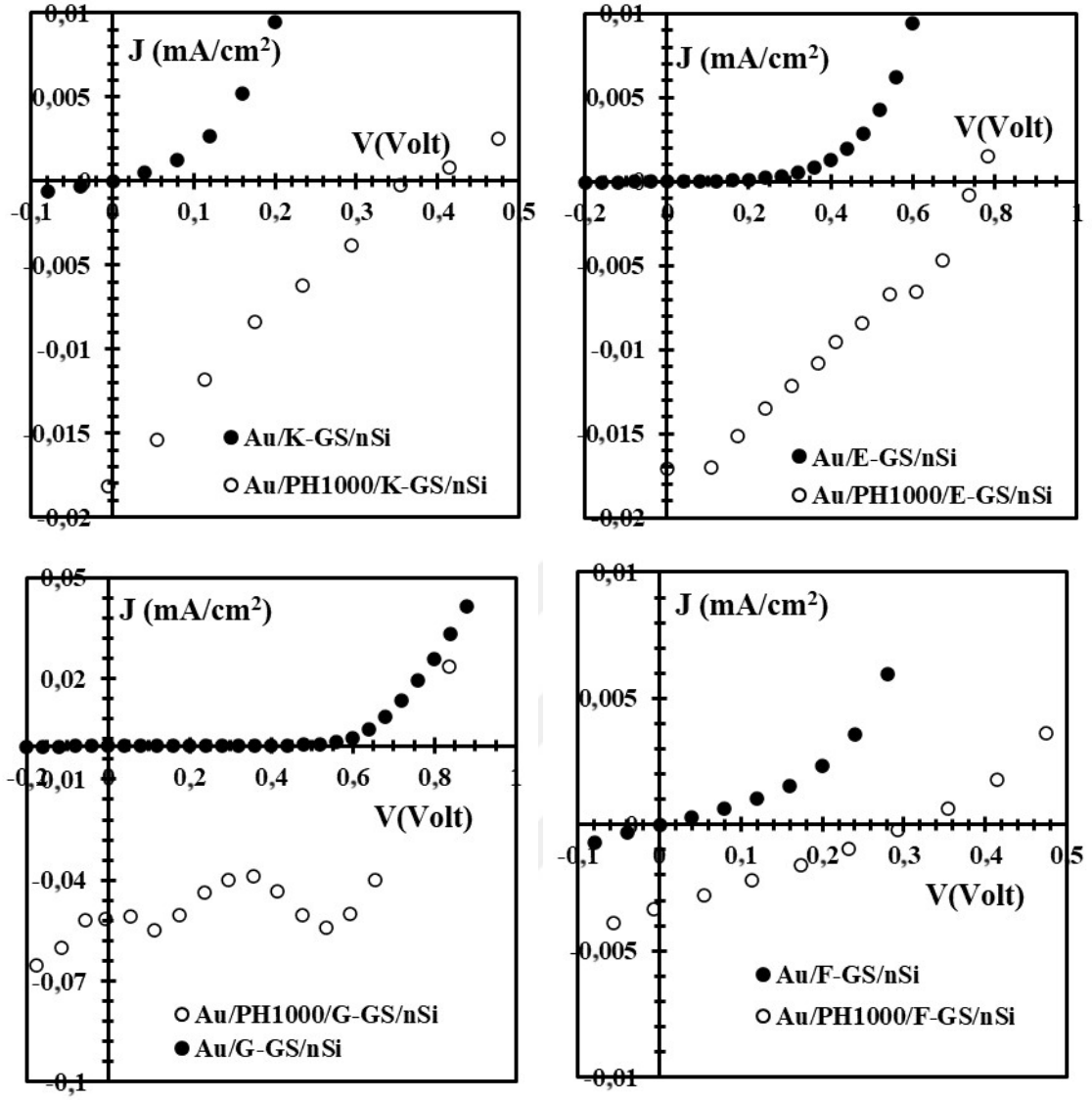
Şekil 4.31. K-F kodlu GS yapılar ile üretilmiş Au/Ph1000/GS/n-Si/In eklemlerin oda sıcaklığında akım yoğunluğu-gerilim karakteristikleri (Au/GS/nSi ile).

Çizelge 4.6 ile PEDOT: PSS kaplı olmayan eklemler karşılaştırıldığında diyot parametrelerinin omik karaktere yaklaştığı gözlenmiş doğrultmalar düşmüştür. Özellikle gözenekliliğin yüksek olduğu GS katmanlarla oluşturulan eklemlerde omike daha yakın değişim SEM fotoğraflardan da görüldüğü üzere alttaş cSi ile eklem sınırı artışı sebebiyle geliştiği düşünülmektedir. Bu durum PEDOT: PSS katmanının ara yüz durumları ile etkileşmesi ve yapıda doğrulmayı azaltıcı yönde etki ettiği yönünde yorumlanmıştır. Ayrıca PEDOT: PSS kaplamanın PEDOT: PSS olmayan aygıtlarda bulunmayan açık devre gerilimi (V_{OC}) kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) karakteristiği verdiği tanımlanmıştır. Şekil 4.32’de 4. bölgedeki akım gerilim karakteristikleri verilmiştir.

Çizelge 4.6. Au/Ph1000/GS/n-Si/In eklemlerin klasik I-V yöntemi ve Cheung yöntemiyle hesaplanan idealite faktörü, bariyer yükseklikleri ve R_s seri direnç değerleri

Numune	P%	d (μm)	Teorik n değeri	I_D/I_T (1V)	Cheung- Cheung's method n değeri	Teorik bariyer yüksekliği (eV)	Cheung- Cheung's bariyer yüksekliği (eV)	Deneysel R_s değeri (Ω)	Cheung- Cheung's R_s değeri (Ω)
G*	12,3	4,46	2,24	0,42	2,67	0,818	1,083	62	499
E*	21,0	27,8	2,96	0,92	2,59	0,978	1,115	235	1108
F*	40,2	13,1	3,85	0,28	4,26	0,782	0,649	4053	7897
K*	50,2	11,3	2,81	0,62	2,71	0,740	1,101	335	225

Şekil 4.32’de V_{OC} (açık devre gerilimi) ve I_{SC} (kısa devre akımı) belirlenip Çizelge 4.7’de verilmiştir. Düşük gözenekli yapılarla oluşturulan eklemlerde V_{OC} ve I_{SC} daha yüksek olmuş, bu durum direkt nSi tabaka ile eklem oluşma ihtimalinin azalmasıyla birlikte süngerimsi yapıda PEDOT: PSS dağılımının genişlemesi ve kapasitif etkilerin artmasına bağlanmaktadır. Bu yakıt pili karakteristiği sıvı fazdan katı faza geçen PH1000’in gözenekler içerisinde sıvı formda kalmasından kaynaklanmış, yakıt gibi davranması ile oluştuğunu düşündürmektedir. Öte yandan p-tipi olan PEDOT: PSS ile GS ara yüz yük dağılımı etkileşimi sebebiyle oluşan kapasitif değişimin V_{OC} ’ye sebep olmuştur.



Şekil 4.32. K-G-F-E kodlu GS yapılar ile üretilmiş Au/Ph1000/GS/nSi/In eklemlerin oda sıcaklığında akım yoğunluğu-gerilim 4. bölge karakteristikleri (Au/GS/nSi ile birlikte).

Çizelge 4.7. Au/Ph1000/GS/n-Si/In eklemlerin V_{oc} ve I_{sc} değerleri

Numune	V_{oc} (Volt)	I_{sc} ($\mu A/cm^2$)
G*	0,760	-52
E*	0,760	-17
F*	0,300	-3,4
K*	0,360	-18

5. SONUÇ

n tipli yüksek katkılı Silisyum yüzeyinde farklı elektrolitler kullanarak farklılaştırılan GS yapılar ve bu yapıların kullanılması ile üretilen Au/GS/nSi/In ve Au/PEDOT:PSS/GS/nSi/In yapıların yapısal, optik ve kimyasal analizi elektriksel karakterizasyonu ile incelenmiştir.

Temel başlıklar altında ulaşılan sonuçlar

1. Anodizasyon sürecinde farklı elektrolitler kullanılarak üretilen GS yapıların gözeneklilik ve katman kalınlığı SEM fotoğrafları ve bu fotoğrafların imageJ programıyla işlenmiş görüntülerin 3D morfolojik haritası ile gözeneklilik kesit sistem görüntülerinden kalınlıkları belirlenmiştir.

Gözenek çapı benzer olan farklı gözenekliliğe sahip örnekler üretilmiştir. Metanol kullanıldığında daha az asit ile eşdeğer gözenek çapı aralığına ulaşılmakta, ayrıca yüzeyde gözenekliliği arttırmaktadır. MetOH olmayan sulu çözelti daha kalın GS tabaka oluşturmaktadır. HF asit ve metot derişimleri ile kalınlık, gözenek çapı ve gözeneklilik optimizasyonunun sağlanabileceği sonucuna varılmıştır.

2. cSi ve GS yüzeylerden yapılan XRD ölçümlerinde GS yapıların üretildikleri cSi (111) yönelimine ait kırınım pikini gözeneklilik artışı ile lineer azalacak şekilde küçük açılara bir miktar kayarak kendini gösterdiği, örgü parametrelerinin cSi' ye göre gözeneklilik ile lineer olarak 5,33 Å 'dan 5,37 Å 'a değiştiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuca göre GS üretimi sürecinde Si atomlarının kopması sebepli deformasyonu işaret edecek şekilde arttığı belirlenmiştir. Ayrıca, GS yapılar için tane boyutları 44-142 nm aralığında belirlenmiştir.

3. GS yapının optik yasak bant genişliği ve reflektans ölçümlerinde düşük gözenekliliğe sahip GS yapıların yansıtma oranını cSi' ye göre özellikle düşük gözenekliliğe sahip örneklerde tüm UV-Vis bölgede azaldığı gözlemlenmiştir. Özellikle anodizasyon çözeltisi MetOH oranının %20'den %70'e artarken yasak bant genişliğinin 2,65 eV' dan 2,39 eV' a azalması yasak bant genişliğinin

gözeneklilik, gözenek çapı ve gözenek derinliğine bağlı değiştiğini işaret etmektedir.

4. Hazırlanan GS yapıların Raman analizlerinde cSi yapıya ait 521 cm^{-1} değerindeki pik GS' nin gözeneklilik artışı ile yüksek dalga boyuna kaydığı ve lineer değiştiği belirlenmiştir.
5. FTIR spektrumunda özellikle gözenekliliğin azalmasıyla azalan Si-O-Si güçlü piki ile birlikte Si-H_x, OSi-H pikleri gözlenmiştir. Anodizasyon asit içeriğinin artması ile bu piklerin soğurmasını zayıflattığı belirlenmiştir. Yüzey bağlarının özellikle çözelti içeriğinde HF dışında kullanılan diğer bileşenlere bağlı değiştiği, bu şekilde kontrol edilebileceği, özellikle hidrojen depolamak için kullanılması noktasında gelecek çalışmalar için bir temel oluşturduğu öngörülmüştür.
6. Yukarıda bahsi geçen GS katmanlardan seçilen dört farklı gözenekliliğe sahip olan ile hazırlanan Au/GS/nSi yapıların tümünün doğrultucu özellik gösterdiği, eklemlerin elektriksel karakterizasyonunda idealitenin gözeneklilik artışıyla zayıfladığı belirlenmiş, bu durum da GS'un kusurlu ara yüzeye atfedilmiştir. Doğrultması en yüksek olan diyotun, düşük gözeneklilik ve yüksek kalınlığa sahip gözenekli katmanla üretilen olduğu gözlemlenmiştir. GS/nSi ara yüzeyinde pozitif uzay yükü artışının bariyer engelini düşürüldüğü ve idealiteyi 1'e yaklaştırdığı belirlenmiştir. Yine düşük gözeneklilik ve düşük kalınlıktaki GS yapı ile oluşturulan eklem serisi direnci diğerlerinden 20 kat daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. GS katmanının gözenekliliği, kalınlık ve gözenek çapı parametrelerinin Au/GS/nSi yapıların diyot özellikleri üzerinde etkili olduğu, diyot tasarımında bu parametrelerin optimizasyonunun kullanılabileceği anlaşılmaktadır. Bu nedenle GS katman kalınlık artışı azaltarak gözenekliliği artırmak için çözeltide MetOH kullanılması gerekliliği belirlenmiştir.
7. Au/GS/nSi yapının 200-1000 kHz aralığında C-V karakteristikleri incelendiğinde MOS ve/veya MIS yapı oluşumu tanımlanmıştır. C-V ile belirlenen bariyer yükseklikleri I-V ile belirlenenden farklı hesaplanmasının sebebi ara yüz

durumlarının varlığını ve miktarının ile ilişkilendirmemize olanak sağlamıştır. Gözeneklilik ve kalınlık artışı ile kapasitansın azalması, E ve G örneklerinde K ve F örneklerine göre homojen ara yüzey durum oluşmasına atfedilmiştir.

8. GS tabaka yüzeylerine spray yöntemi ile PEDOT: PSS katmanın kaplanmasıyla oluşturulan Au/PH1000/GS/nSi yapıların Au/GS/nSi yapılarda gözlenenenden diyot özelliğini, doğrultmayı keskin azalttığı belirlenmiştir. Bu durum ara yüzey durumları ile PEDOT: PSS etkileşmesi ile yorumlanmaktadır. Ayrıca akım gerilim karakteristikleri 4. bölgede, düşük gözeneklilikte 0,76 V, yüksek gözeneklilikte 0,3-0,36 V açık devre gerilimi ve 3-50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ mertebelerinde akım vermesi ile yakıt pili karakteri gözlemlenmiştir.

KAYNAKÇA

- A. J. Simons. 1995. "The electrical properties of porous silicon produced from n + silicon substrates". Thin Solid Films .
- Angelucci, R., A. Poggi, L. Dori, G. C. Cardinali, A. Parisini, A. Tagliani, M. Mariasaldi, ve F. Cavani. 1999. Permeated porous silicon for hydrocarbon sensor fabrication. C. 74.
- Archer, R. J. 1960. STAIN FILMS ON SILICON. C. 14.
- Bisi, O., Stefano Ossicini, ve L. Pavesi. t.y. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics.
- Boehringer, Matthias, Hans Artmann, ve Kevin Witt. 2012. "Porous silicon in a semiconductor manufacturing environment". Journal of Microelectromechanical Systems 21(6):1375-81. doi: 10.1109/JMEMS.2012.2205900.
- Bomchil, G., A. Halimaoui, ve R. Herino. t.y. POROUS SILICON: THE MATERIAL AND ITS APPLICATIONS IN SILICON-ON-INSULATOR TECHNOLOGIES.
- Braun, Ferdinand. 1875. "Ueber die Stromleitung durch Schwefelmetalle". Annalen der Physik 229(12):556-63. doi: 10.1002/andp.18752291207.
- Canham, L. T. 1990. "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers". Applied Physics Letters 57(10):1046-48. doi: 10.1063/1.103561.
- Canham, Leigh. t.y. Handbook of Porous Silicon.
- Canham, Leigh T. 1995. "Bioactive silicon structure fabrication through nanoetching techniques". Advanced Materials 7(12):1033-37. doi: 10.1002/adma.19950071215.
- Canham, Leigh T., ve INSPEC (Information service). 1987. Properties of porous silicon. IEE.
- C.C. Matthai, T.H. Shun, ve N.V. Rues and. 1992. Schottky barriers and interface structure at silicide-silicon interfaces.
- Chao, Y. t.y. Author's personal copy 1.16 Optical Properties of Nanostructured Silicon.
- Chattopadhyay, P. 1996. CAPACITANCE TECHNIQUE FOR THE DETERMINATION OF INTERFACE STATE DENSITY OF METAL-SEMICONDUCTOR CONTACT. C. 39.

- Chen, Cui Li, Jiang Zeng, Ning Bao, Hong Dai, ve Hai Ying Gu. 2017. "Oxygen backed silicon hydride in correlation with the photoluminescence of silicon nano-crystals". RSC Advances 7(71):44655-58. doi: 10.1039/c7ra02883k.
- Cheung, S. K., ve N. W. Cheung. 1986. "Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics". Applied Physics Letters 49(2):85-87. doi: 10.1063/1.97359.
- Coffer, Jeffery L., Melanie A. Whitehead, Dattatri K. Nagesha, Priyabrata Mukherjee, Giridhar Akkaraju, Mihaela Totolici, Roghieh S. Saffie, ve Leigh T. Canham. 2005. "Porous silicon-based scaffolds for tissue engineering and other biomedical applications". Ss. 1451-55 içinde Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science. C. 202.
- Collins, Reuben T., Philippe M. Fauchet, ve Michael A. Tischler. 1997. "Porous silicon: From luminescence to leds". Physics Today 50(1):24-31. doi: 10.1063/1.881650.
- Dancil, Keiki Pua S., Douglas P. Greiner, ve Michael J. Sailor. 1999. "A porous silicon optical biosensor: Detection of reversible binding of IgG to a protein A-modified surface". Journal of the American Chemical Society 121(34):7925-30. doi: 10.1021/ja991421n.
- Dimitrov, D. B. t.y. Current-voltage characteristics of porous-silicon layers. C. 8.
- Dzhafarov, T. D., S. Aydin, ve C. Oruc Lus. t.y. EFFECT OF HUMIDITY ON OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF FREE STANDING POROUS SILICON FILMS.
- Fauchet, P. M., L. Tsybeskov, C. Peng, S. P. Duttagupta, J. von Behren, Y. Kostoulas, J. M. V. Vandyshev, ve K. D. Hirschman. 1995. "Light-Emitting Porous Silicon: Materials Science, Properties, and Device Applications". IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics 1(4):1126-39. doi: 10.1109/2944.488691.
- Fizikçi, Yüksek, Süreyya Aydin, Yüksel F. B. E. Fizik, Anabilim Dalı, Fizik Programında Hazırlanan, ve Tez Savunma. 2010. YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ GÖZENEKLER SİSYUM ESASLI SENSÖRLERİN HAZIRLANMASI VE İNCELENMESİ DOKTORA TEZİ.
- Föll, H., M. Christophersen, J. Carstensen, ve G. Hasse. t.y. Formation and application of porous silicon.

- Gao, Pengfei, Haiping Jia, Jun Yang, Yanna Nuli, Jiulin Wang, ve Jun Chen. 2011. "Three-dimensional porous silicon-MWNT heterostructure with superior lithium storage performance". *Physical Chemistry Chemical Physics* 13(45):20108-11. doi: 10.1039/c1cp23062j.
- Gautier, G., ve P. Leduc. 2014. "Porous silicon for electrical isolation in radio frequency devices: A review". *Applied Physics Reviews* 1(1).
- Ge, Mingyuan, Jiepeng Rong, Xin Fang, ve Chongwu Zhou. 2012. "Porous doped silicon nanowires for lithium ion battery anode with long cycle life". *Nano Letters* 12(5):2318-23. doi: 10.1021/nl300206e.
- Halimaoui, A. t.y. Determination of the specific surface area of porous silicon from its etch rate in HF solutions.
- Hamilton, B. 1995. Porous silicon Printed in the UK Porous silicon. C. 10.
- Herino, R., G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, ve J. L. Ginoux. 1987. "Porosity and Pore Size Distributions of Porous Silicon Layers". *Journal of The Electrochemical Society* 134(8):1994-2000. doi: 10.1149/1.2100805.
- Huang, Yuqing, Yuheng Zeng, Zhi Zhang, Xueqi Guo, Mingdun Liao, Chunhui Shou, Shihua Huang, Baojie Yan, ve Jichun Ye. 2019. "UV-Raman scattering of thin film Si with ultrathin silicon oxide tunnel contact for high efficiency crystal silicon solar cells". *Solar Energy Materials and Solar Cells* 192:154-60. doi: 10.1016/j.solmat.2018.12.025.
- Hudak, Eric M., Doe W. Kumsa, Heidi B. Martin, ve J. Thomas Mortimer. 2017. "Electron transfer processes occurring on platinum neural stimulating electrodes: Calculated charge-storage capacities are inaccessible during applied stimulation". *Journal of Neural Engineering* 14(4). doi: 10.1088/1741-2552/aa6945.
- Hull, Robert, ve INSPEC (Information service). 1999. Properties of crystalline silicon. INSPEC, the Institution of Electrical Engineers.
- Hummel, R. E., ve Sung Sik Chang. 1992. "Novel technique for preparing porous silicon". *Applied Physics Letters* 61(16):1965-67. doi: 10.1063/1.108331.
- Jiang, Ran, Zhengran Wu, Xianghao Du, Zuyin Han, ve Weideng Sun. 2015. "Strong photoluminescence of the porous silicon with HfO₂-filled microcavities". *Applied Physics Letters* 106(25). doi: 10.1063/1.4922879.

- Lazarouk, S., S. Katsouba, A. Tomlinson, S. Benedetti, C. Mazzoleni, V. Mulloni, G. Mariotto, ve L. Pavesi. 2000. Optical characterization of reverse biased porous silicon light emitting diode.
- Lehmann, V., ve U. Gösele. 1991. "Porous silicon formation: A quantum wire effect". *Applied Physics Letters* 58(8):856-58. doi: 10.1063/1.104512.
- Lenshin, Aleksandr S., Yaroslav A. Peshkov, Konstantin A. Barkov, Margarita V. Grechkina, Anatoliy N. Lukin, Sergey V. Kannykin, Dmitriy A. Minakov, ve Olga V. Chernousova. 2023. "Features of the Composition and Photoluminescent Properties of Porous Silicon Depending on Its Porosity Index". *Coatings* 13(2). doi: 10.3390/coatings13020385.
- Li, Ganglong, Guang Zheng, Zijun Ding, Lei Shi, Junhui Li, Zhuo Chen, Liancheng Wang, Andrew A. O. Tay, ve Wenhui Zhu. 2019. "High-performance ultra-low-k fluorine-doped nanoporous organosilica films for inter-layer dielectric". *Journal of Materials Science* 54(3):2379-91. doi: 10.1007/s10853-018-3013-x.
- Martin-Palma, Raul J. 2010. "Biomedical applications of nanostructured porous silicon: a review". *Journal of Nanophotonics* 4(1):042502. doi: 10.1117/1.3496303.
- Michael J. Sailor, ve M. Reza Ghadiri. t.y.-a. "A Porous Silicon-Based Optical".
- Michael J. Sailor, ve M. Reza Ghadiri. t.y.-b. "Desorption-ionization mass".
- Noguchi, Nobuaki, ve Ikuo Suemune. 1993. "Luminescent porous silicon synthesized by visible light irradiation". *Applied Physics Letters* 62(12):1429-31. doi: 10.1063/1.108650.
- Noor, M. Al Rahime, I. Salman Hamida, ve K. Al Kadumi Ahmed. 2021. "The effect of the acid concentration on morphology of nano crystalline silicon". Ss. 5535-38 içinde *Materials Today: Proceedings*. C. 45. Elsevier Ltd.
- Ramadan, Rehab, Vicente Torres-Costa, ve Raúl J. Martín-Palma. 2021. "Self-powered broadband hybrid organic-inorganic photodetectors based on PEDOT:PSS and silicon micro-nanostructures". *Journal of Materials Chemistry C* 9(13):4682-94. doi: 10.1039/d1tc00329a.
- Santos, Hélder A., Ermei Mäkilä, Anu J. Airaksinen, Luis M. Bimbo, ve Jouni Hirvonen. 2014. "Porous silicon nanoparticles for nanomedicine: Preparation and biomedical applications". *Nanomedicine* 9(4):535-54.
- S.M. Sze. 1981. "Physics of Semiconductor Devices".

- Smith, R. L., ve S. D. Collins. 1992. "Porous silicon formation mechanisms". *Journal of Applied Physics* 71(8). doi: 10.1063/1.350839.
- Stewart, Michael P., ve Jillian M. Buriak. t.y. *Chemical and Biological Applications of Porous Silicon Technology***.
- Sullivan, J. P., R. T. Tung, M. R. Pinto, ve W. R. Graham. 1991. "Electron transport of inhomogeneous Schottky barriers: A numerical study". *Journal of Applied Physics* 70(12):7403-24. doi: 10.1063/1.349737.
- Sze, S. M., ve M. K. Lee. t.y. 3RD EDITION *Semiconductor Devices Physics and Technology*.
- Turner, Dennis R. 1943. *Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions*. C. 252. John Wiley & Sons, Inc.
- Uhlir, A. t.y.-a. *Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon*.
- Venkatesan, Ragavendran, Jeyanthinath Mayandi, Joshua M. Pearce, ve Vishnukanthan Venkatachalapathy. 2019. "Influence of metal assisted chemical etching time period on mesoporous structure in as-cut upgraded metallurgical grade silicon for solar cell application". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. doi: 10.1007/s10854-019-01191-6.
- Wang, Zhi Hong, Tsuneo Urisu, Hidekazu Watanabe, Kenta Ooi, G. Ranga Rao, Shinkoh Nanbu, Jun Maki, ve Mutsumi Aoyagi. 2005. "Assignment of surface IR absorption spectra observed in the oxidation reactions: $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ and $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ ". *Surface Science* 575(3):330-42. doi: 10.1016/j.susc.2004.11.031.
- Wu, Xu, ve Edward S. Yang. 1989. "Interface capacitance in metal-semiconductor junctions". *Journal of Applied Physics* 65(9):3560-67. doi: 10.1063/1.342631.
- Xu, Dongsheng, Guolin Guo, Linlin Gui, Youqi Tang, B. R. Zhang, ve G. G. Qin. 1999. "Optical absorption and photoluminescence studies of free-standing porous silicon films with high porosities". *Journal of Physical Chemistry B* 103(26):5468-71. doi: 10.1021/jp990519l.
- Yamana, M., N. Kashiwazaki, A. Kinoshita, T. Nakano, M. Yamamoto, ve Clifford W. Walton. t.y. *Porous Silicon Oxide Layer Formation by the Electrochemical Treatment of a Porous Silicon Layer*.

Zdravkov, Borislav D., Jiří J. Čermák, Martin Šefara, ve Josef Janků. 2007. "Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective". Central European Journal of Chemistry 5(2):385-95. doi: 10.2478/s11532-007-0017-9.

