

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TiO₂ – GÖZENEKLİ SİLİSYUM EKLEMLERİN ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİ**

MUSTAFA AYDIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİMDALİ
FİZİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. ÇİĞDEM ORUÇ**

İSTANBUL, 2014

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TiO₂ – GÖZENEKLİ SİLİSYUM EKLEMLERİN ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİ**

MUSTAFA AYDIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİMDALİ
FİZİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. ÇİĞDEM ORUÇ**

İSTANBUL, 2014

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TiO₂ – GÖZENEKLİ SİLİSYUM EKLEMLERİN ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİ**

Mustafa AYDIN tarafından hazırlanan bu tez çalışması 11.04.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Çiğdem ORUÇ

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Çiğdem ORUÇ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. S. Serkis YEŞİLKAYA

Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Namık AKÇAY

İstanbul Üniversitesi

Bu alışma Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2012-01-01-YL04 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gelecekteki yakıt teknolojileri için bir alternatif olacağı, öncü nitelik taşıyacağı ve çevreye yararlı yakıtların yaygın kullanımının bu teknolojinin gelişmesiyle artıracığı düşüncesindeyim. Gelişmekte olan yakıt teknolojisi ve yapılan hassas sensör çalışmalarında kullanımı için uygunluğu yapılan çalışmalar sonucunda elde edilmiştir ve teknolojiye uygun olarak kullanılabilir hale getirilmesi için yapılacak araştırma ve geliştirilme çalışmaları ilgi uyandıracaktır.

Hazırlamış olduğum bu tezin bu noktaya kadar gelmesinde, kendi yaptıklarının yanı sıra benim çalışmalarımı da ilgilenererek çalışmanın bu noktaya gelişine kadar yanımda olan, laboratuvar çalışma disiplini ile örnek olan ve ayrıca bu süreçte bana çok şey öğreten sayın hocam Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL'e tezimle bu denli yakından ilgilendiği için ve bana öğrettikleri için teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarına erkenden başlamama fırsat sağlayan, benim için yararlı olacağını düşündüğü fikir ve görüşleriyle de yardımcı olan ve yanımda olduğunu bildiğim danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Çiğdem Oruç'a teşekkür ederim.

Aileme bana destek oldukları için teşekkür ederim.

Yanımda olan herkese teşekkür ederim.

Nisan, 2014

Mustafa AYDIN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT.....	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Amaç	4
1.3 Hipotez	5
BÖLÜM 2	
TEMEL BİLGİ	6
2.1 Yarıiletkenler.....	6
2.2 Bant Teorileri	7
2.3 Direkt ve İndirekt Geçişler	10
2.3.1 Direkt Geçişli Yarıiletkenler	11
2.3.2 İndirekt Geçişli Yarıiletkenler	11
2.4 Tek Kristal Silisyumun Elektriksel ve Yapısal Özellikleri	12
2.5 Gözenekli Silisyum ve Özellikleri	19
2.6 Metal/Yarıiletken Kontaklar	20
2.7 Metal/Yarıiletken Kontakların Akım Gerilim Karakteristikleri Ölçümlerinden Parametrelerin Bulunması	25
2.8 Gözenekli Silisyum Esaslı Eklemlerin Özellikleri, Sensör ve Pil Uygulamaları	28
BÖLÜM 3	
DENEYSEL ÇALIŞMA.....	33

3.1	Gözenekli Silisyum Elde Edilmesi ve Karakteristiklerinin Belirlenmesi	33
3.2	TiO ₂ Filmlerin Oluşturulması	35
3.3	Gözenekli Silisyum Yapının Gözeneklilik ve Kalınlık Parametrelerinin Tayini	35
3.4	Metal/GS/nSi ve Metal/TiO ₂ /GS/nSi Schottky Eklemlerin Elde Edilmesi.....	35
3.5	TiO ₂ , Si ve GS/Si Eklemlerin XRD Yöntemi ile Analizi	37
3.6	TiO ₂ , Tek Kristal Silisyum ve Gözenekli Silisyum Filmlerin Optik Ölçümleri.....	39
3.7	Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi	40
3.8	Metal/GS ve Metal/TiO ₂ /GS Eklemlerinin Elektriksel Karakteristiklerinin Ölçümü.....	41
3.8.1	GS/nSi veTiO ₂ /GS/nSi Eklemlere Omik Kontakların Hazırlanması.....	41
3.8.2	Akım-Gerilim Karakteristikleri	42
3.9	Metal/GS/nSi ve Metal/TiO ₂ /GS/nSi Yapıların NH ₃ Sıvılarda Elektriksel Karakteristiklerinin Ölçümü.....	43
BÖLÜM 4		
BULGULAR VE TARTIŞMA		44
4.1	Gözenekli Silisyum ve Gözenekli Silisyum/TiO ₂ Filmlerin SEM Analizleri..	44
4.2	Silisyum, Gözenekli Silisyum ve Gözenekli Silisyum/TiO ₂ filmlerin Yapısal Özellikleri.....	45
4.3	nSi/Gözenekli Silisyum ve nSi/Gözenekli Silisyum/TiO ₂ yapıların XRF Yöntemiyle İncelenmesi.....	46
4.4	Gözenekli Silisyum ve TiO ₂ Filmlerin Optik Spektrumları.....	47
4.5	Au/Gözenekli Silisyum/nSi, TiO ₂ /Gözenekli Silisyum/nSi ve Au/TiO ₂ /Gözenekli Silisyum/nSi yapıların Elektriksel Karakteristikleri	49
4.5.1	Oda Koşullarında Au/Gözenekli Silisyum/nSi, TiO ₂ / Gözenekli Silisyum/nSi ve Au/TiO ₂ / Gözenekli Silisyum/nSi yapıların Elektriksel Karakteristikleri	49
4.5.2	Amonyak Çözeltisi Yakıtı ile Gözenekli Silisyum/Silisyum Tabanlı Yakıt Pillerinin Elektriksel Karakterizasyonu	51
4.5.3	Farklı Konsantrasyonlu Amonyak çözeltisi içinde TiO ₂ /Gözenekli Silisyum/nSi Yakıt Pillerinin Elektriksel Karakteristikleri	54
BÖLÜM 5		
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....		62
KAYNAKLAR		64
ÖZGEÇMİŞ		66

SİMGE LİSTESİ

Ω	Ohm
ρ	Öz direnç
E_g	Yasak Bant Aralığı
T	Sıcaklık
k	Boltzman Sabiti
E_c	İletim Bant Enerjisi
E_v	Valans Bant Enerjisi
h	Plank Sabiti
m_e	Elektronun Kütlesi
m_h	Boşluğun Kütlesi
$\text{\AA}$	Armstong
$^{\circ}\text{C}$	Derece
E_f	Fermi Enerjisi
T	Sıcaklık
E	Enerji
N_c	İletim Bandı Durum Yoğunluğu
N_v	Valans Bandı Durum Yoğunluğu
F	Flor Elementi
e	Elektron Yüğü
E_d	Döner Enerji Seviyesi
m_e^*	Elektronun Kristal İçerisindeki Kütlesi
m_h^*	Boşluğun Kristal İçerisindeki Kütlesi
E_h	Hidrojen Atomunun İyonlaşma Enerjisi
ϵ_r	Yarıiletkenin Bağlı Dielektrik Sabiti
Φ	İş Fonksiyonu
Φ_m	Metalin İş Fonksiyonu
$\Phi_{n\text{Si}}$	n Tipi Silisyumun İş Fonksiyonu
$\Phi_{p\text{Si}}$	p Tipi Silisyumun İş Fonksiyonu
k	Boltzman Sabiti
ϕ_k	Kontak Potansiyeli
U	Potansiyel Alan
L_0	Arınma Bölgesi
ϵ	Elektriksel Geçirgenlik
ϵ_0	Boşluğun Dielektrik Sabiti
N	Yük Konsantrasyonu
V_{oc}	Kısa Devre Voltajı
J_{sc}	Kısa Devre Akımı

V_d	Engel Potansiyeli
J	Akım Yoğunluğu
J_0	Ön Beslemesiz Akım Yoğunluğu
A^*	Richardson Sabiti
Pt	Platin
A	Alan
ρ	Yoğunluğu
α	Soğurma Katsayısı
λ	Dalga Boyu
In	İndiyum
Au	Altın
d	Mesafe
R	Yansıtma Katsayısı
T	Geçirgenlik Katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

g	Gram
GS	Gözenekli Silisyum
HCl	Hidroklorik Asit
HF	Hidroflorik Asit
K	Kelvin
mA	Miliamper (10^{-3} A)
nm	Nanometre
Pa	Pascal
RH	Nem Oranı
RH	Nem Oranı
s	Saniye
Si	Silisyum
V	Volt
μ A	Mikroamper (10^{-6} A)

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	a) metal b) yarıiletken.....	7
Şekil 2.2	Orbitaller.....	7
Şekil 2.3	Yarı iletkenlerde, izole ortamda a) Tek atom b) Çift atom c)Üç atom d) Dört veya daha fazla atom için enerji bant aralıkları.....	9
Şekil 2.4	İletim bandı, değerlik bandı ve yasak enerji aralığının gösterimi	10
Şekil 2.5	Dalga vektörü ile enerji skalasından bant aralığının belirlenmesi.....	11
Şekil 2.6	İndirek geçişler	12
Şekil 2.7	Silisyumun kristal yapısı	13
Şekil 2.8	Donör katkılı silisyum	14
Şekil 2.9	Akseptör katkılı silisyum.....	14
Şekil 2.10	Katkısız silisyum (Asal formda).....	15
Şekil 2.11	N tipi silisyum bant diyagramı	16
Şekil 2.12	P tipi silisyum bant diyagramı	17
Şekil 2.13	Silisyum kristal durumları	17
Şekil 2.14	a) n tipi silisyumda donör atomları b) p tipi silisyumda akseptör atomları	18
Şekil 2.15	Gözenek oluşumunun kimyasal gösterimi [21].....	20
Şekil 2.16	Ön beslemesiz $\phi_m > \phi_{nSi}$ durumunda metal/nSi kontak oluşum diyagramı	21
Şekil 2.17	Ön beslemesiz $\phi_m < \phi_{nSi}$ durumunda metal/nSi kontak oluşum diyagramı	21
Şekil 2.18	Ön beslemeli $\phi_m > \phi_{nSi}$ durumunda metal/nSi kontak oluşum diyagramı	22
Şekil 2.19	Ön beslemesiz $\phi_m > \phi_{pSi}$ durumunda metal/pSi kontak oluşum diyagramı	22
Şekil 2.20	Ön beslemesiz $\phi_m < \phi_{pSi}$ durumunda metal/pSi kontak oluşum diyagramı	23
Şekil 2.21	Ön beslemeli Metal/pSi kontakların oluşum diyagramı	23
Şekil 2.22	Akım-Gerilim eğrisi	25
Şekil 2.23	Fermi seviyesinin sıcaklıkla değişimi.....	30
Şekil 2.24	Taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklıkla değişimi	30
Şekil 2.25	pn kontak oluşum diyagramı	31
Şekil 2.26	Fotodiyot çalışma prensibi.....	32
Şekil 3.1	Elektrokimyasal anodizasyon hücresi şematik gösterimi [21]	33

Şekil 3.2	Metal kontak kapaması için halka kontak maskesi	36
Şekil 3.3	Elektron beam ile kaplama düzeneği [21]	36
Şekil 3.4	x-ışınımı ile kristal analizi mekanizması	38
Şekil 3.5	Gelen ışının farklı yüzeylerden yansması.....	38
Şekil 3.6	Hazırlanan örneğin resimsel gösterimi	42
Şekil 3.7	Akım-Gerilim ölçüm şeması [21].....	42
Şekil 3.8	NH ₃ -dH ₂ O konsantrasyonlarında ölçüm alınması	43
Şekil 4.1	(a) Gözenekli Silisyum, (b) Gözenekli Silisyum/Altın (Au) ve (c) Gözenekli Silisyum/ TiO ₂ yüzeylerinin SEM görüntüleri.	45
Şekil 4.2	(a) Tek kristal silisyum, gözenekli silisyum, gözenekli silisyum/TiO ₂ ve TiO ₂ filmlerin X-ışınları kırınım desenleri.	46
Şekil 4.3	GS ve TiO ₂ /GS yapıların XRF spektrumları.	47
Şekil 4.4	TiO ₂ filmin geçirgenlik spektrumu.	47
Şekil 4.5	TiO ₂ filmin soğurma katsayısının enerjiye bağlı değişimi	48
Şekil 4.6	GS filmin soğurma katsayısının enerjiye bağlı değişimi	48
Şekil 4.7	Au/GS/Si eklemi için normal oda şartlarında (T=300K, 40%RH) akım-gerilim karakteristiği.	49
Şekil 4.8	TiO ₂ /GS/Si eklemi için normal oda şartlarında (T=300K, 40%RH) akım-gerilim karakteristiği.	50
Şekil 4.9	Au/TiO ₂ /GS/Si eklemi için normal oda şartlarında (T=300K, 40%RH) akım-gerilim karakteristiği.	50
Şekil 4.10	Au/TiO ₂ /Si yapının amonyak çözeltisi içinde (1:1 NH ₃ :dH ₂ O) akım-gerilim karakteristiği.	51
Şekil 4.11	Au/GS/Si yapının amonyak çözeltisi içinde (1:1 NH ₃ :dH ₂ O) akım-gerilim karakteristiği.	51
Şekil 4.12	TiO ₂ /GS/Si yapının amonyak çözeltisi içinde (1:1 NH ₃ :dH ₂ O) akım-gerilim karakteristiği.	52
Şekil 4.13	Au/TiO ₂ /GS/Si yapının amonyak çözeltisi içinde (1:1 NH ₃ :dH ₂ O) akım-gerilim karakteristiği.	52
Şekil 4.14	(1) Au/TiO ₂ /nSi, (2) Au/Gözenekli Silisyum/nSi, (3) TiO ₂ / Gözenekli Silisyum/nSi ve (3) Au/TiO ₂ / Gözenekli Silisyum/nSi yakıt pillerinin amonyak çözeltisi içinde (1:1 NH ₃ :dH ₂ O) açık devre gerilimi-kısa devre akım karakteristikleri	53
Şekil 4.15	TiO ₂ /GS/Si eklemi için dH ₂ O içinde (T=300K) akım-gerilim karakteristiği.	54
Şekil 4.16	TiO ₂ /GS/Si eklemi için %1 NH ₃ :dH ₂ O içinde (T=300K) akım-gerilim karakteristiği.	55
Şekil 4.17	TiO ₂ /GS/Si eklemi için %10 NH ₃ :dH ₂ O içinde (T=300K) akım-gerilim karakteristiği.	55
Şekil 4.18	TiO ₂ /GS/Si eklemi için %20 NH ₃ :dH ₂ O içinde (T=300K) akım-gerilim karakteristiği.	56
Şekil 4.19	TiO ₂ /GS/Si eklemi için %50 NH ₃ :dH ₂ O içinde (T=300K) akım-gerilim karakteristiği.	56
Şekil 4.20	TiO ₂ / Gözenekli Silisyum/nSi yakıt pillerinin farklı konsantrasyonlu amonyak çözeltisi içinde açık devre gerilimi-kısa devre akım karakteristikleri	57
Şekil 4.21	TiO ₂ /GS/nSi yakıt pilinin açık devre geriliminin yakıt NH ₃ konsantrasyonuna bağlı değişimi.	58
Şekil 4.22	TiO ₂ /GS/nSi yakıt pilinin kısa devre akımının yakıt NH ₃ konsantrasyonuna bağlı değişimi.	58

Şekil 4.23	TiO ₂ / Gözenekli Silisyum/nSi yakıt pilinin oda sıcaklığında 50% amonyak çözeltisi içinde maksimum güç yoğunluğu-kısa devre akım karakteristiği	59
------------	---	----

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Silisyum yarıiletkeninin bazı özellikleri (Caferov, 2000). 18
Çizelge 2.2	Kontak durumu 24
Çizelge 4.1	Au/TiO ₂ /nSi, Au/Gözenekli Silisyum/nSi, TiO ₂ / Gözenekli Silisyum/nSi ve Au/TiO ₂ / Gözenekli Silisyum/nSi yakıt pillerinin 1:1 NH ₃ :dH ₂ O ortamlarda açık devre gerilimleri (V _{oc}) ve kısa devre akımlarının (J _{sc}) değişimi..... 53
Çizelge 4.2	Au/TiO ₂ / Gözenekli Silisyum/nSi yakıt pillerinin farklı konsantrasyonlu NH ₃ :dH ₂ O (0-50%) ortamlarda açık devre gerilimleri (V _{oc}) ve kısa devre akımlarının (J _{sc}) değişimi..... 57

TiO₂ - GÖZENEKLİ SİLİSYUM EKLEMLERİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

Mustafa AYDIN

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Çiğdem ORUÇ

Son yıllarda gözenekli malzemeler birçok uygulamalarda büyük önem kazanmıştır. Bu malzemelerin yüksek yüzey alanı özellikle ara yüzey ve malzeme bilimi için yüksek anlam taşımaktadır. Bu malzemelerden bir de gözenekli silisyumdur (GS). Silisyumdan farklı olarak oda sıcaklığında gözenekli silisyumun (GS) görünür elektrolüminesans ve fotolüminesansından dolayı, bu materyal bilim dünyasında oldukça dikkat çekmiştir. GS'un yapısı ortalama 2-50 nm çap ve son derece geniş yüzey alanı ile karakterize edilmektedir ($\sim 10^3 \text{ m}^2\text{cm}^{-3}$). Yüzey bağları, özellikle Si-H ve Si-O, GS'nin elektriksel, optik ve gaz sensörü özelliklerinin değişiminde önemli rol oynamaktadırlar.

Bugün ince film metal oksit (TiO₂, ZnO, SnO₂,...) yapıların özellikle gaz dedektörü konusunda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu tür gaz dedektörleri küçük boyut ve düşük üretim maliyetleri ile karakterize edilmektedir. Çalışma prensipleri gazların yüzeyde absorblanmasıyla yüzey elektriksel dirençlerinin değişimidir. Bu tip gaz sensörlerinin yüksek sıcaklıklarda çalışmaları bu dedektörlerin dezavantajlarıdır. GS tabanlı gaz dedektörlerinin oda sıcaklığında çalışması nedeniyle GS/TiO₂ yapıların hidrojen dedektörü olarak kullanımı çalışmaları bilim dünyasının dikkatini üzerinde toplamıştır.

Bu çalışmada, GS/TiO₂/Si yapıların elektriksel parametrelerinin farklı ortamlarda belirlenmesi amaçlanmıştır. Farklı anodizasyon şartları kullanılarak (anodizasyon akım yoğunluğu, asit konsantrasyonu, v.s.) tek kristal silisyumun anodizasyonu ile üretilen GS/Si yapılar kullanılarak, TiO₂ yapının yüzeye kaplanmasıyla oluşturulacak TiO₂/GS/Si yapıların elektriksel özelliklerinin farklı ortamlarda belirlenmesi çalışmanın

temelini oluşturacaktır.

Anahtar kelimeler: Gözenekli Silisyum, Anodizasyon, TiO_2 , Elektriksel Özellikler.

ABSTRACT

ELECTRICAL PROPERTIES of TiO₂ - POROUS SILICON JOINT

Mustafa AYDIN

Department of Physics

MSc. Thesis

Adviser: Asist. Yrd. Dr. Çiğdem ORUÇ

In recent year, porous materials have gained great importance in many applications. This high surface area material, especially for intermediate-surface and materials science is of high significance. This is one of the porous silicon materials. Unlike silicon, porous silicon has attracted attention in the world of science due to appear electroluminescence and photoluminescence at room temperature. The structure of PS is characterized by a great number of micropores (2-50 nm in mean diameter), an extremely large surface area to volume ratio (up to $10^3 \text{ m}^2\text{cm}^{-3}$). Surface bonds, in particular Si-H and Si-O bonds, play an important role in regulating electrical, optical and gas sensing properties of PS.

Thin film metal oxide materials have wide applications for gas sensors. Such gas sensors are small in size and cheap. In most cases their electrical conductivity dramatically changes under the influence of different gases.

This type of gas sensors work at high temperatures, these detectors is disadvantages.

PS-based gas detectors for use as a detector of hydrogen at room temperature due to the operation of structures PS/TiO₂work have received the attention of the scientific world.

In this study, the electrical parameters of PS/TiO₂/Si structures in different environments aimed to determine.

PS/Si structures produced by single-crystal silicon anodization using different anodization conditions (current density, acid concentration, etc.). The TiO₂ structure coated PS surface and electrical properties of TiO₂/PS/Si structures determined in different environments.

Keywords: Porous Silicon, Anodization, TiO₂, Electrical Properties.

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Gözenekli silisyum (GS), nanometre mertebesinde mikrometre mertebesine kadar değişen boyutlarda boşluklarla çevrelenmiş, silisyum bölgelerden oluşan bir ağıdır. Silisyumun hidroflorik asit içinde elektrokimyasal aşındırılması sırasında 1956'da keşfedildi (Uhlir [1]). Gözenekli silisyum, oda sıcaklığında fotoluminesans vermesi nedeniyle bir aday malzeme olarak elektronik cihazların üretiminde kullanılması düşünülmektedir (Canham [2]).

Dikkate değer bu eğilim, gözenekli silisyum hakkındaki araştırmaları arttırdı. Hidroflorik asit (HF) içinde elektrokimyasal aşındırma yöntemi ile (anodizasyon) elde edilen gözenekli silisyum, HF konsantrasyonu, sıcaklık, iletkenlik tipi, ışınlama ve anodizasyon zamanı, akım yoğunluğu gibi etkenler değiştirilerek incelendi. Bu etkenlerin, gözenekli silisyumun, hacmine, kalınlığına, gözenekliliğine ve fotoluminesansına nasıl yansıdığı araştırıldı (Smith ve Colins [3]).

Gözenekli silisyumun yüzeyinin toplam en geniş hali yaklaşık $10^3 \text{m}^2.\text{cm}^{-3}$ 'dür. Gözenekli silisyum yüzeyler silisyum hidrit ve silisyum oksitle kaplıdır. Gözenekli silisyumun içindeki geniş yüzeye yayılması nedeniyle, yüzey bağları, özellikle de Si-H bağları elektrik, optik ve fotoluminesans düzenliliğinde büyük bir rol oynar. Gözenekli silisyum yapının ve kompozisyonunun değişim sebebinin hidrojen ve oksijen difüzyonu olduğu sıkça düşünülür (Lehman ve Gösele [4]).

GS kristal yapısının gözenekliliği, metal-GS eklemlerin gaz sensörleri gibi kullanılmasına yeni bir perspektif açar. Su buharının ortamda bulunması Si-Si ile Si-H bağlarının kırılmasına ya da oluşmasına neden olur. 2001 yılında yaptıkları çalışmalarda

su buharının gözenekli silisyumun fotolüminesans spektrumunun üzerindeki etkisini analiz etmiştir (Balagurov vd. [5]). Gözenekli silisyum ile gaz sensörü olarak 1997'de önerilmiştir (Faucaran vd. [6]).

Çalışmalarında metal-GS-monokristal silisyumun akım-gerilim karakteristiklerinin analizi yapılmış, metal-GS eklemlerin, Schottky eklemlerine benzer davranışlar gösterdiği belirlenmiştir. Farklı bağıl nemlerde ters akım-gerilim karakteristiğinin keskin değiştiği gözlenmiştir (Dimitrov [7]).

Nem ortamının metal-GS eklemlerin elektriksel karakteristiklerine etkisi, dışarıdan voltaj uygulandığı durumda incelenmiş Dzhabarov vd. (2001) tarafından Ag-GS eklemlerinde nem ortamında açık devre geriliminin üretimi keşfedilmiştir.

Metal/GS/Si elektriksel açıdan incelendiğinde Schottky tipi kontak özelliği gösterir. Bu yapı, farklı konsantrasyonlu, hidrojen içeren sıvılara daldırıldıkları zaman veya nem ortamına yerleştirildiklerinde veya yanıcı, zehirli gaz ortamlarına yerleştirildiklerinde herhangi bir dış güç kaynağına ihtiyaç duymaksızın açık devre gerilimi ve kısa devre akım yoğunluğu oluşturmaktadır.

Malzeme, hidrojen içerikli sıvılara daldırıldığında metal ve silisyum yüzeyleri arasında bir potansiyel fark meydana gelmektedir. Bu özelliği nedeniyle pil olarak kullanılabilir. Benzer bir durum nem veya gaz ortamlarında da gözlenir. Yani nem veya gaz ortamına yerleştirilen Metal/GS/Si örneğin iki yüzeyi arasında gazın ve nemin konsantrasyonuna göre değişen bir potansiyel fark meydana gelir. Oluşan potansiyel değişimi, gaz konsantrasyonuna göre kalibre edilirse eklem sensör olarak da kullanılabilir [8], [9], [10].

Gaz detektörlerinin çalışma prensipleri malzemenin gaz etkisiyle direnç veya kapasitansının değişimine bağlıdır. Gözenekli silisyumun elektriksel ve optik özelliklerinin gaz ile uyarılması, genelde gaz moleküllerinin gözenek içinde absorblanması nedeniyle gözenekli silisyumun iletkenliğinin veya dielektrik sabitinin değişmesiyle birlikte gerçekleşir.

Bu malzeme çevresel, biyomedikal, kimyasal ve besin uygulamalarında dedeksiyon için yüksek duyarlılık ve düşük maliyetli gaz detektörleri tercih edildiği için çok büyük ilgi odağı olmuştur [6], [8].

Günümüzde metal oksit film gaz dedektörleri de oldukça büyük çalışma alanı bulmuştur. Bu dedektörlerin çalışma prensibi farklı gazların etkisiyle elektriksel iletkenliklerinin değişmesi ilkesine dayanmaktadır ve çoğu yüksek sıcaklıkta çalışmaktadır [14], [15], [16].

P tipi silisyumun elektrokimyasal anodizasyon işlemi sonucunda oluşturulan gözenekli silisyum yapıların üzerine elektron beam ile n tipi TiO_{x_2} ince filminin kaplanmasıyla elde edilen yapıların üzerine Platin (Pt) katalizörü ve Altın (Au) katalizörleri elektron saçırma yöntemi ile kaplanarak incelenmiştir. Akım-voltaj karakteristikleri farklı hidrojen konsantrasyonların da ve yapıların değişik dirençlerinde ele alınmıştır. Ölçüm sonuçları gösterilen yapıların akım-voltaj karakteristiklerini diyoda benzer karakteristiği olduğunu belirledi. Elde edilen yapıların yüksek hidrojen hassasiyetinde olduğu anlaşıldı ve tüm ölçümlerin oda sıcaklığında yapıldığı belirtildi (Arakelyana vd. [17]).

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan $Cr_2O_3-TiO_2$ ince filmler, Titanyumbütoksit içerisine incelti olarak eklenen Krom (Cr) ile karıştırılarak elde edildi. Bu solüsyon 2500rpm 30sn safir ve silisyum alt taşları üzerine kaplandı. Elde edilen filmler 400-700°C sıcaklıkları arasında tavlandı. X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electronic Microscope (SEM), Rutherford Backscatter Spectorometry (RBS) ve X-Ray Photoelectron Spectrometry mikro yapı inceleme yöntemleriyle incelendi. NO_2 ve O_2 gazları ile filmlerin p tipi davranışlı olduğu 350-450°C işlem sıcaklığında doğrulandı. Filmler 370°C işlem sıcaklığında O_2 'nin %10'una 100ppm aralığında iyi sonuçlar verdi. Ayrıca bulguların hızlı olduğu ve sabit değerler gösterdiği sonuçlar arasındadır. P tipi Cr katkılı TiO_2 filmleri, yeni bir gaz sensörü olarak geliştirilmesi potansiyeline sahiptir (Li vd. [18]).

Nano yapıdaki TiO_2 filmler anahtar bileşen gibi boya sensörlerinde ve aşırı incelikteki emicilikteki (ETA) güneş hücrelerinde sol-gel yöntemi ile spin-coating and spreylama yöntemleri kullanılarak üretilmiştir. Solüsyon etanol içerisinde titanyum (IV) isopropoksit, asetil aseton ve polietilen glikol (PEG) içerir. Cam ve n tipi silisyum (100) altlık olarak kullanıldı. PEG konsantrasyonunun etkisi, film oluşumu ve yapı özelliklerinde, farklı tavlama durumlarındaki SEM, XRD ve FT-IR kullanılarak belirlendi. Kristal filmler spreylama yöntemi ile 500°C ile amorf yapıda büyütülebilir. 500°C'deki tavlama sıcaklığında kristal boyutu artırılabilir (5nm'den 9nm'ye kadar) ve ortalama gözenek boyutu yaklaşık 40nm'dir. Yaklaşık 2.3 μm kalınlığında bir filme 50 spreylama atışında ulaşılmıştır. Spin ile kaplanarak oluşturulan filmi 450°C'de tavlama sonrası incelendiğinde Ti-O-Ti bağları amorf formdadır. Kristal filmlerin üretimi

700°C'nin üzerindeki sıcaklıkta olabilecektir. Yüzey morfolojisi ve spin ile kaplanan filmin gözenekliliği solüsyondaki PEG'in miktarı ile kontrol edildi. Filmin kalınlığı üç kaplama turu sonrası yaklaşık 120 nm'dir (Sabataitye vd. [19]).

Yakıt hücresi teknolojisi, hidrojeninin yakıt olarak kullanılması ile 1990'lı yıllarda yeniden canlandı. Hidrojen yakıt hücreleri ile ilgili yapılan araştırmalar için bir patlama niteliğinde oldu. Ancak yakıt hücrelerinde hidrojenin doğrudan kullanımında bir takım sorunlar vardır. Öncelikle hidrojenin doğada saf olarak kolay bulunamaması ve düşük hacimsel enerji yoğunluğuna sahiptir. Bunun yanı sıra molekülün küçük olması sebebiyle saklanması ve taşınması da kolay değildir.

Bu sebeplerden dolayı amonyak kullanımı büyük önem kazanmıştır. Hidrojen gibi karbonsuz ve bütün enerji kaynaklarından elde edilmesinin yanı sıra depolama ve taşınması açısından büyük avantajlara sahiptir. Hidrojen pahalı kriyojenik depolama gerektirir, oysa amonyak 8-10 bar basınçta oda sıcaklığında sıvılaştırılmış propan ve benzeri yapılarla saklanabilir. Bunun yanı sıra amonyak, hidrojenden daha güvenli kullanım ve dağıtım sağlar. Toksik olmasına rağmen uygun konsantrasyon seviyelerinde kokusu bile güvenlidir (<1 ppm). Amonyak, hidrojenden daha dar yanma yelpazesine sahiptir. Hidrojenle kıyaslandığında yanmayan kabul edilebilir. Dağıtım sistemi dünyada iyi kurulmuş Yılda 100.000 ton üretimi ile dünyada ikinci sıradadır. Ve hidrojen üretim teknolojisi ile amonyakta elde edilebilir. Amonyak yakıt hücreleri için hidrojen kaynağı olabilir ve elektro-oksidasyonu ile elde edilebilir. Ağırlığının %17'si hidrojen içerir. Alternatif olarak amonyak ayrı bir reaktöre ihtiyaç duymadan yakıt hücrelerinde doğrudan okside edilebilir [20].

1.2 Amaç

Bu çalışmada, GS/TiO₂/Si yapıların elektriksel parametrelerinin farklı ortamlarda belirlenmesi amaçlanmıştır. Farklı anodizasyon şartları kullanılarak (anodizasyon akım yoğunluğu, asit konsantrasyonu, v.s.) tek kristal silisyumun anodizasyonu ile üretilen GS/Si yapılar kullanılarak, TiO₂ yapının yüzeye kaplanmasıyla oluşturulacak TiO₂/GS/Si yapıların elektriksel özelliklerinin farklı ortamlarda belirlenmesi çalışmanın temelini oluşturacaktır.

1.3 Hipotez

TiO₂-GS yapıların oluşturacağı dedektörler metal oksit gaz dedektörlere göre daha avantajlıdır. Çünkü metal oksit yarıiletkenler ile üretilen dedektörlerin yüksek sıcaklıkta çalışması nedeniyle özellikle stabilitelerinden kayıp vermekte, bir dış ısıtma güç kaynağı nedeniyle boyutlarının büyük olmakta ve özellikle yanıcı patlayıcı gazların dedeksiyonunda yüksek sıcaklık nedeniyle tehlike arz etmektedirler. TiO₂-GS tabanlı yapıların dedektör olarak kullanımı düşük sıcaklıkta çalışma avantajı sağlanması nedeniyle [a] nedeniyle avantaj sağlamaktadır.

GS-TiO₂ yapıların gaz dedektörü olarak kullanımıyla ilgili literatürde araştırma bulunmaktadır. Fakat bunlarda TiO₂/GS/Si yapıların detaylı elektriksel karakterizasyonu yapılmamış ve kalibrasyon, ömür, vs. ölçümleri alınmamıştır.

Bu projeyi diğer çalışmalardan ayıracak ve literatüre en önemli katkı olacak şey, TiO₂ malzemelerin üretim yöntem ve deneysel etkilerle (ısıl işlem , metal katkı, oluşturma sıcaklığı, kullanılan titanyum ve Si kaynaklarının değiştirilmesi,..) yapıların karakteristiklerini değiştirerek bilinen uygun metal malzemelerle birlikte oluşturulacak yapıların elektriksel karakteristiklerinin incelenip, optimum sistemin oluşturulması, bu sistemin tekrar edilebilirliğini ve özelliklerin iyileştirilmesinin hangi parametrelere bağlı olduğunun belirlenmesi olacaktır.

Bu önerilen projenin özgün değeri, TiO₂/GS/Si yapıların sistemlerindeki TiO₂ malzeme özelliklerinin kaplama yöntemleri ve katkı gibi fiziksel etkilerle değiştirilerek oluşturulacak sistemleri incelemek, karşılaştırmak ve optimum sistemde verim belirlemektir.

Düşük sıcaklıkta çalışacak dedektörler özellikle enerji taşınması ve savunma sanayinden, uzay teknolojisine kadar pek çok uygulama alanı bulabilir.

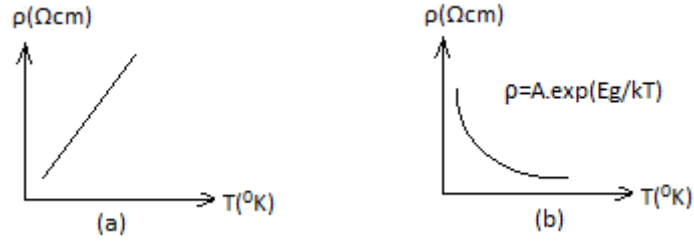
Projenin gerçekleştirilmesi ile ucuz ve kolay yöntemler kullanılarak, TiO₂/GS/Si oluşturulması ve farklı deneysel etkilerle (katkılama, ısıl işlem,..) özelliklerinin değiştirilmesi ile gaz dedektörleri geliştirilerek verimli bir şekilde teknolojiye uyarlanabilir hale getirilmiş olacaktır.

TEMEL BİLGİ

2.1 Yarıiletkenler

Günümüz teknolojisinde büyük yer edinen, tükenmekte olan enerji kaynaklarına alternatif bir şekilde enerji üretimi sağlayan, çok geniş kullanım alanlarına sahip devre elemanları (led, transistör, diyot vs.) oluşturulmasında ve günümüz teknolojik ihtiyaçlarına (sensörler vs.) cevap verebilen yarı iletkenlerin büyük katkısı vardır.

Bu geniş araştırmalara konu olmuş yapıların en önemli özellikleri üzerinde bir etki olmadığı zaman yalıtkan davranışı göstermesi, üzerine ışık, ısı, gerilim ve manyetik gibi etkiler sonucunda değerlik elektronlarını harekete geçirerek iletkenliğe kavuşan yapılar olmasıdır. Fakat üzerindeki etkinin kalkması halinde önceki durumuna geri döner. İletkenlikleri bazı elementlerle katkılanarak artırılabilir. Bir diğer önemli özelliği ise kristal yapıya sahip olmasıdır, yani atomlarının kübik kafes sistemi denilen bir düzende sıralanmasıdır. Yarı iletkenleri metal ve yarı iletkenlerden ayıran bir diğer özellik ise öz direncidir. Yarı iletkenler, metallere yaklaşık 10^{-10} kat daha az ve yalıtkanlardan ise 10^{15} kat daha fazla iletkenliğe sahiptir. Öz dirençlerine göre sınıflandıırırsak metaller $\rho=10^{-6}-10^{-4} \Omega.cm$, yarı iletkenler $\rho =10^{-4}-10^{10} \Omega.cm$ ve yalıtkanlar $\rho \geq 10^{10} \Omega.cm$ 'dir. Metallerde öz direnç sıcaklıkla lineer olarak artmaktadır, katkısız yarı iletkenlerde öz direnç sıcaklıkla exponansiyel olarak azalır.

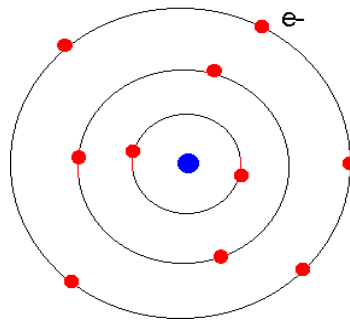


Şekil 2.1 a) metal b) yarıiletken

Metallerde elektron konsantrasyonu çok yüksektir ve sıcaklığa bağlı değildir. Yarı iletkenlerde sıcaklık arttık elektron konsantrasyonu exponansiyel olarak artmaktadır. Metaller, yalıtkanlar ve yarıiletkenler sadece öz dirençleri baz alınarak ayırt etmek her zaman mümkün değildir. Yarı iletkenler bazı sıcaklıklarda öz dirençleri metallere ve bazı sıcaklıklarda (mutlak sıcaklıkta) yalıtkan davranışı gösterirler. Bu yüzden metal, yarı iletken ve yalıtkan arasındaki ilişki bant teorileriyle daha iyi açıklanmaktadır [22].

2.2 Bant Teorileri

Atom yaklaşık olarak 10^{-10}m boyutundadır ve proton nötron ve elektrondan oluşmaktadır. Çekirdeğin yarıçapı ise 10^{-15}m boyutundadır. Çekirdeğinde pozitif yüklü proton ve nötr durumda olan nötron vardır. Protonlarla aynı yüke sahip fakat ters işaretli elektronlar belirli yörüngelerde hareket etmektedirler. Elektronların uzayda bulunabilme ihtimalinin en yüksek olduğu yörüngelere orbital denir ve elektronlar enerjilerine göre çekirdek kuvveti etkisiyle bu orbitallerde dolanırlar. Ve dışarıdan uygulanan bir enerjiyle uyarılan elektronlar bir üst yörüngeye geçebilirler. Burada yaklaşık olarak 10^{-8}s sn kalır ve tekrar eski yörüngelerine geri dönerler.



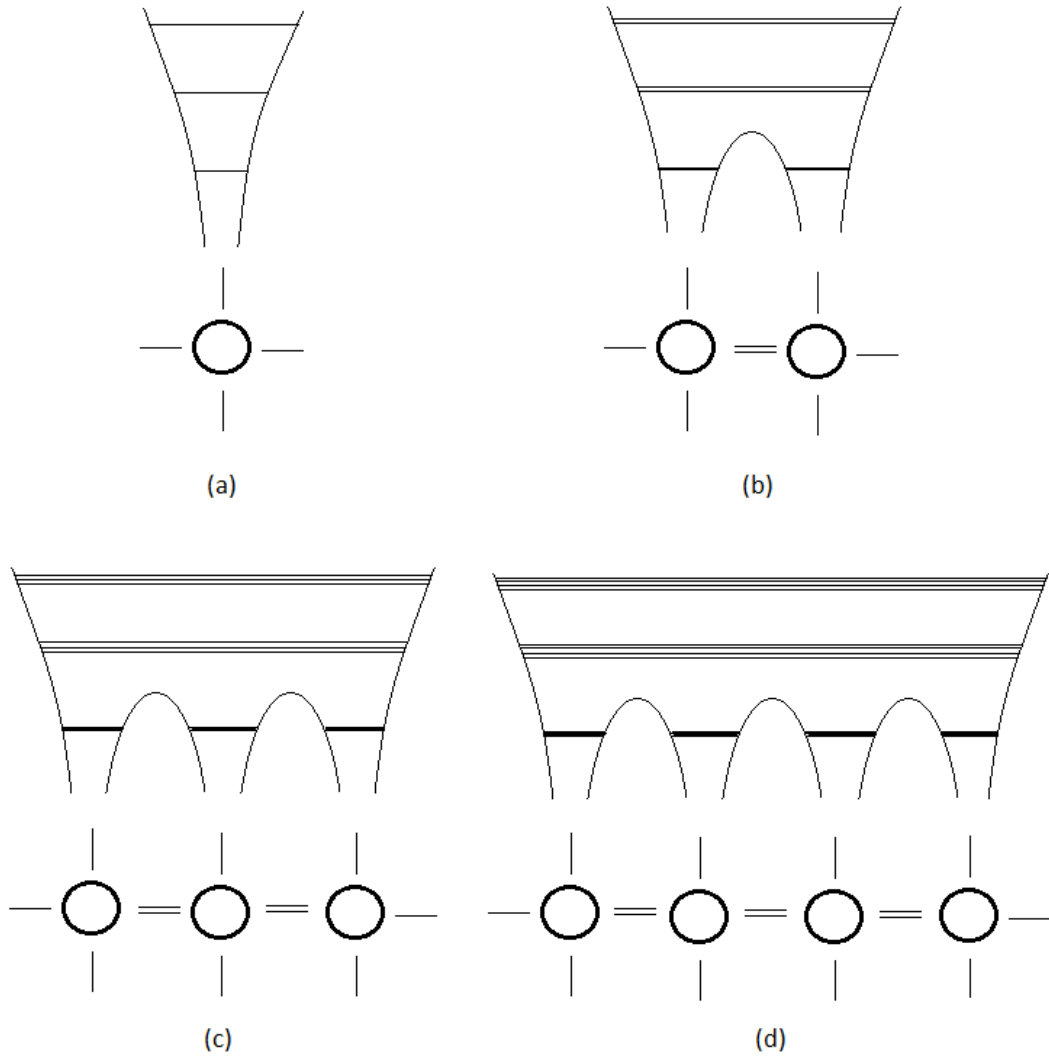
Şekil 2.2 Orbitaller

Elektronlar uyarılmış halden eski yörüngelerine geçerken bir ışıma yaparlar bu iki enerji seviyesi arasındaki fark kadar.

Atomların elektronik konfigürasyonu baş kuantum sayısı ve s, p, d ve f yörüngelerindeki elektron sayısı ile ifade edilir. Örneğin yarı iletken teknolojisinde rezerv bakımından zengin olması sebebiyle çokça kullanılan silisyum atomunun elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ şeklindedir. Periyodik tablodaki yerini buradan öğrenebiliriz. En yüksek baş kuantum sayısı (silisyum için 3) periyodunu, son yörüngedeki elektron sayısı ise grubunu gösterir. Elektronik konfigürasyonuna bakıldığında son yörüngesindeki s orbitalinde 2 ve p orbitalinde 2 elektron olduğundan 4. grup elementidir.

Yarı iletkenlerin elektronik ve optik özellikleri en iyi bant teorisiyle açıklanır. Katılar birden fazla atomun bir araya gelmesiyle sıkı bir paket halinde olduğundan bütün atomlar komşu atomlara etki eder. Her parçacığa bir dalga eşlik eder teorisiyle (De Broglie) enerji bantlarını bulabilmek için schrodinger dalga denklemi kullanılır. Elde edilen çözüm fonksiyonları simetrik ve anti simetrik durumlardadır. Enerji ifadeleri aynıdır fakat kristal içerisinde enerjide yarılmalara sebep olur. Bunun sonucunda simetrik ve anti simetrik durumların çözümünden enerji değerlerinde farklılık gösterir ve bir enerji aralığı oluşmasına sebep olur. Bu bantlaşmayı çizibilmemiz parabolik yaklaşıklık yapılır. Öncelikle kristal içerisindeki taşıyıcıların dalga vektörü ile enerji grafiğini çizelim. Dalga vektörü kristal içerisinde farklı yönelimlere sahiptir tüm yönelimleri tek bir grafikte yer alsın.

Kristal içerisinde bu bantlaşmayı incelediğimizde enerjilerin bir biri içine geçtiğini ve daha homojen çizgiler oluştuğu gözlenir.



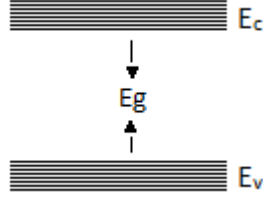
Şekil 2.3 Yarı iletkenlerde, izole ortamda a) Tek atom b) Çift atom c)Üç atom d) Dört veya daha fazla atom için enerji bant aralıkları

Kristalde enerji seviyeleri incelendiğinde, izole bir atomun enerji diyagramı (a)'da görülmektedir. Yanına başka bir atom geldiğinde enerji seviyesi ikiye bölünür. Atom sayısı arttıkça bantlar atom sayısı kadar yarılmaya uğrar ve artık sürekli enerji seviyelerini oluşturur.

Atomların bu bant şemasında, elektronların en dolu olduğu enerji seviyesine valans (değerlik) bandı, en boş olan elektron seviyesine iletim bandı denir. Bu iki seviye arasında dalga denkleminin tanımı yoktur, bu nedenle elektronlar bulunmaz yorumu yapılabilir.

Elektronların bulunduğu dolu seviyelerin oluşturduğu banda valans (değerlik), elektronların ilettime katılması için çıkması gereken enerji seviyesine conduction (iletim

bandı) denir. Elektronların ilettime katılması için çıkması gereken bu aralık yasak enerji aralığı olarak adlandırılır. Atomlar arasındaki mesafe azaltılırsa, birbirlerine yaklaşan atomların etkileşimleri sonucu enerji seviyeleri iç içe geçer ve kristalin enerji bant seviyesi oluşur.



Şekil 2.4 İletim bandı, değerlik bandı ve yasak enerji aralığının gösterimi

Metallerde valans bandı ve iletim bandı çakışıktır. Bunun sebebi ilettime katkıda bulunan elektronların sayısının fazlalığı ve bu elektronların küçük etkilerle (fotoelektrik olay, Einstein 1905) ilettime katılması sebebiyle bu seviyeler çakışıktır.

$$E_c = E_g + \hbar^2 k^2 / 2m_e \quad (2.1)$$

$$E_v = -\hbar^2 k^2 / 2m_h \quad (2.2)$$

Yarı iletkenlerde elektronların ilettime katılabilmesi için yasak enerji aralığı kadar enerji verilmesi gerekir bu sayede iletim bandına çıkan elektronlar ilettime geçebilir. Yalıtkanlarda valans bandında bulunan elektronlar iletim bandına çıkması için çok büyük, enerjilere ihtiyaç duyar.

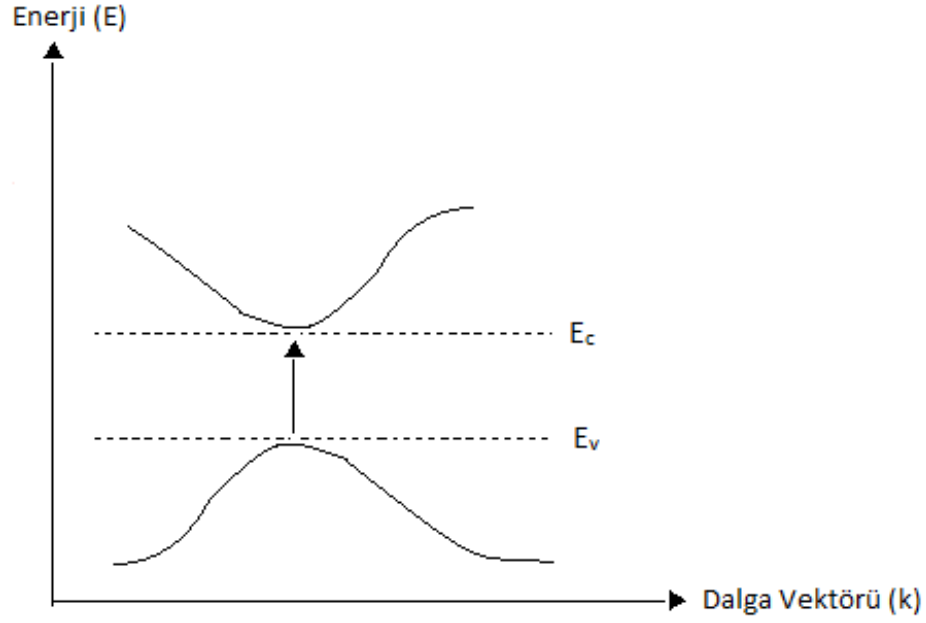
Yasak enerji bant aralığı yalıtkanlarda çok büyüktür. Elektronların iletim bandına geçirilmesi malzemenin yapısal özelliğine bağlı olarak direk ve indirek geçişlerle sağlanır [22].

2.3 Direkt ve İndirekt Geçişler

Yarı iletken kristallerin enerji dalga vektörü grafiği ele alındığında, ilettime katılması için elektronların izleyeceği yol iki şekilde olabilir.

2.3.1 Direkt Geçişli Yarıiletkenler

İletime katılması için gereken enerjiyi sağlayan elektron iletme katılması için izleyeceği yol, valans bandının maksimum noktası ile iletkenlik bandının minimum noktası karşılıklı olan geçişlerdir.

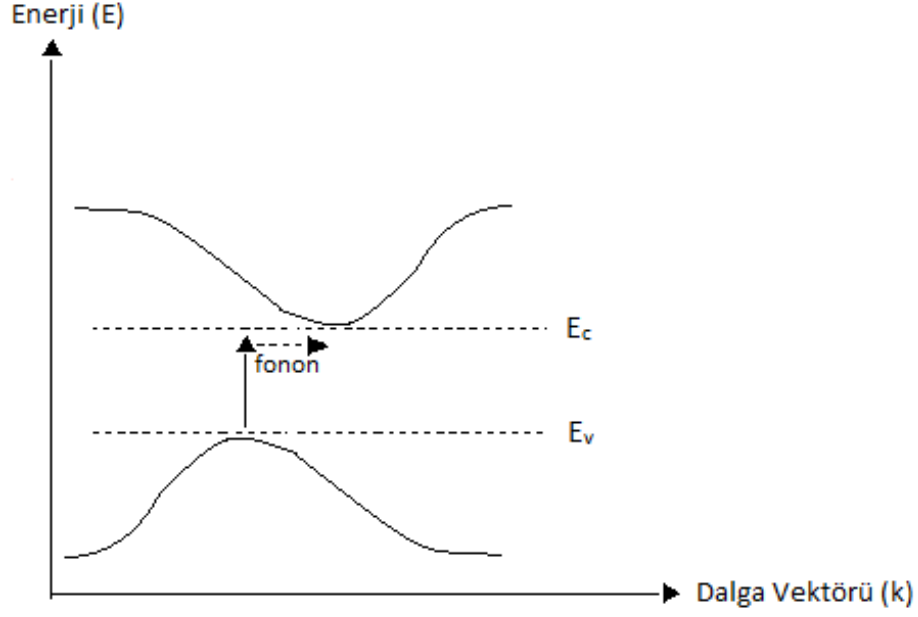


Şekil 2.5 Dalga vektörü ile enerji skalasından bant aralığının belirlenmesi

İletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimum değeri aynı dalga vektörü (k) değerine sahiptir. Direkt geçiş özelliğine sahip yarıiletkenler geçişi esnasında kristal içerisinde momentum kaybetmez. Örneğın GalliumArsenic (GaAs). Optik aygıtlarda yaygın kullanıma sahiptir. Bu özelliği ile lazerler ve led (Light Emitting Diode) gibi aygıtlarda tercih sebebidir.

2.3.2 İndirekt Geçişli Yarıiletkenler

Valans bandındaki bir elektron iletim bandına geçerken izleyeceği yol, bu bant yapılarının karşılıklı olmaması sebebiyle fonon etkileşimine ihtiyaç duyarak gerçekleşir. Fononlar örgüdeki titreşim kuantalarıdır.

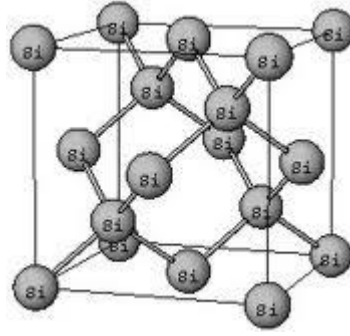


Şekil 2.6 İndirek geçişler

Valans bandının maksimum değeri ile iletkenlik bandının minimumu farklı dalga vektörü (k) değerinde ise bu tip yarı iletkenlere indirek bant yapılı yarıiletkenler denir. İndirek yapılı yarıiletkenler elektron geçişi sırasında, farklı dalga vektörü (k) değerine sahip olması sebebiyle kristal örgüsüne momentum transfer eder [22].

2.4 Tek Kristal Silisyumun Elektriksel ve Yapısal Özellikleri

Doğada rezerv sayısı ile en çok bulunan katı element olan silisyum oksijenden sonra doğada en fazla bulunan ikinci elementtir. Periyodik tablonun 4A grubunda yarıiletkenler sınıfında yer alır. Gösterimi Si, atom numarası 14 ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$) ve atom ağırlığı 28.0855 olan bir yarıiletkenidir. Görünümü koyu gridir. Son yörüngesinde 4 valans elektronu vardır. Kristal silisyumun yapısı elmasın yapısına benzer ve kübik formda dizilir (Henri-Etienne Deville, 1854). Oda sıcaklığında bu kübik yapıdaki silisyumlar arasında mesafe $2.35016 \text{ \AA}$ 'dur. Yapısı ve iletim mekanizması özelliği günümüzde mikroelektrik endüstrisinin de kullanımını arttırmıştır.



Şekil 2.7 Silisyumun kristal yapısı

Doğada saf halde bulunmaz oksijenle yaptığı bileşik olan silis'te denilen silisyumoksit biçiminde ya da kumun yapısında bulunur. Silisyum eldesi için uygulanan bazı işlemler; Saf silisyumu elde edebilmek için endüstriyel işlem den geçmesi gerekir. Bunun için, silika, karbon tozu, kok kömürü ve aktif kömür ile birlikte elektrik ark ocağında 1800 - 1900 dereceye kadar ısıtılır. Bu işlem sonucunda CO ve yaklaşık %98 saflıkta silisyum elde edilir fakat bu halde devre elamanlarında kullanılabilmesi için yeterince uygun değildir. Saflaştırma işlemi uygulanarak silisyumdaki kirlilik atomları uzaklaştırılır. Saflaştırma işlemi HCl ile yapılır damıtma işleminden sonra daha yüksek saflıkta silisyum elde edilir.

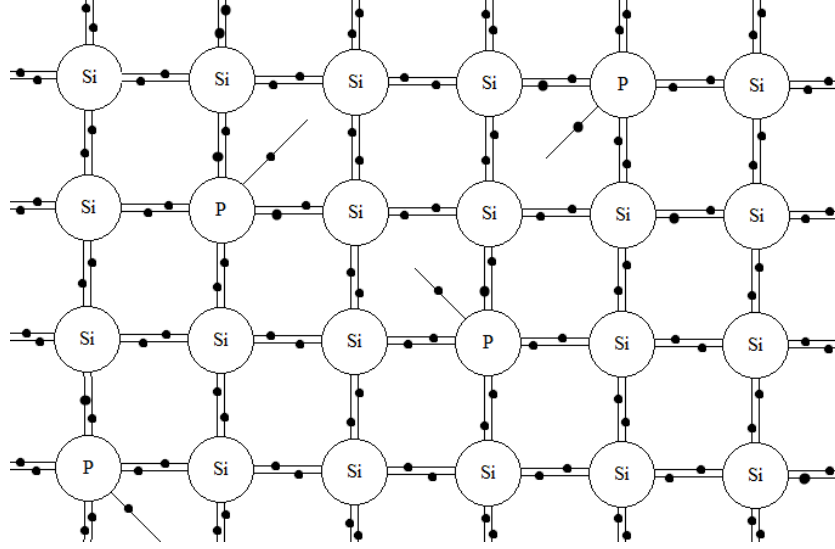
Kristal silisyum elde edebilmek için, silisyumun magnezyum kullanılarak indirgenmesi sağlanabilir. Çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen bir tepkimedir, tepkimede amorf halde rengi kahverengi ve toz halde silisyum elde edilir.

Silisyum çözücüsü olarak çinko bulunan sıcak ortamda potasyum flüorosilikatın sodyum ya da alüminyumla indirgenmesiyle elde edilebilir.

Yüksek sıcaklıkta bir silisyumdioksit ve kalsiyum klorürü aynı ortamda tutarakta hazırlanabilir. Bu yöntemle parlak küçük ince bloklar halinde silisyum elde edilir.

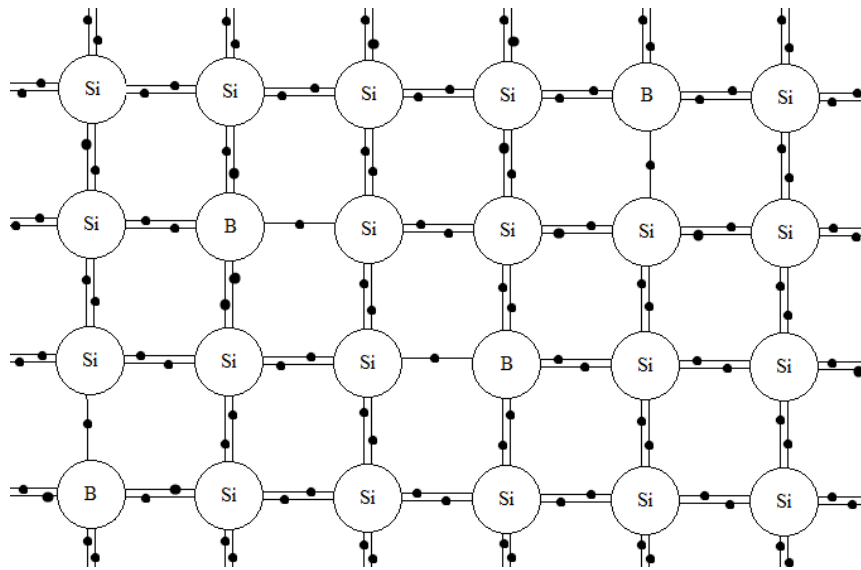
Bu işlemler sonrasında elde edilen olabildiğince saf silisyumunlar amorf veya polikristal yapıya sahiptir. Tek kristal silisyum elde edilebilmesi için saflık oranı yüksek silisyum elde edilmesinden sonra büyütme işlemi yapılır. Büyütme işlemi büyütülecek ilk tabakanın kristal yapıya sahip olabilmesi için silisyumun örgü sabitinden daha küçük yapıya sahip ve daha yüksek sıcaklıklarda faz değişimine uğrayabilen bir altlık sayesinde olur. Silisyum yaklaşık 1400-1500 °C de sıvı hale getirilerek altlık üzerine kontrollü bir şekilde aktarılır büyütme işleminden sonra kristal yapıya sahip silisyum blokları elde edilir. Bu şekilde üretilen silisyum asal (saf) yapıdadır. Yapısında bulunan

elektronlar ile boşlukların sayısı birbirine eşittir. Büyütme işlemi sırasında eğer belirli oranlarda 5A grubu elementleride (fosfor, arsenik, antimon...) kullanılırsa üretilen silisyum bloğunda 5A grubu elementinde bir valans elektronu bağ katkı atomuna zayıf bağ yapar ve elektron fazlalığına sebep olur. Bu elektronlara donör ismi verilir. Donör katkılı silisyum n tipi silisyumdur.



Şekil 2.8 Donör katkılı silisyum

Büyütme işlem sırasında 3A grubu elementleri (bor, galyum, indiyum) belirli oranlarda kullanılırsa boşlukça zengin hale gelir. Silisyumun 4 valans elektronundan bir tanesi bağ yapamaz ve elektronca yoksun silisyum elde edilir. Bu şekilde ise p tipi katkılı silisyum elde edilir. Buradaki boşluk atomlarına akseptör ismi verilir.



Şekil 2.9 Akseptör katkılı silisyum

Üretilen silisyum blokları direk halde kullanılmaz, plakalar halinde kesilerek veya kaplanarak mikroelektronik sistemler başta olmak üzere birçok alanda kullanılır. Yarıiletkenler için iletim mekanizmasının elektronlar veya boşluklarla yapıldığını gösteren seviyeye fermi seviyesi denir.

Fermi Seviyesi

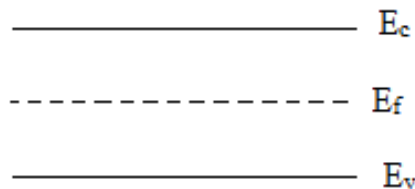
Klasik istatistiğe göre kristalde mutlak sıfır sıcaklıkta ($T=0K$) elektronlar en alt enerji düzeyinde bulunmalıdırlar, yani tüm elektronların enerjisi aynı olmalıdır. Fakat gerçekte bu durum böyle değildir. Pauli ilkesine göre herhangi bir enerji durumunda, ikiden fazla zıt spinli elektron olamaz. Bu nedenle kristalde mutlak sıfırda, elektronlar çok sayıda (yaklaşık $10^{22}cm^{-3}$) enerji durumunda bulunabilirler. Isıl denge durumunda yarım ve tam değerli spine sahip (fermiyon) olan ve Pauli dışarlama ilkesine tabi olan parçacıklar Fermi-Dirac dağılım fonksiyonuna uyarlar.

$$F(E,T) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-E_f}{kT}\right)+1}} \quad (2.3)$$

Burada E_f ; fermi enerjisi ya da kimyasal enerji, T ; mutlak sıcaklık ve k ; Boltzman sabitidir.

Fermi fonksiyonu belirli bir sıcaklıkta, belirli bir enerji durumunda (E) parçacığın bulunma olasılığını ifade eder.

Yarıiletkenlerde fermi seviyesi Valens bandıyla iletkenlik bandı enerji katkısız yarı iletkenlerde elektron sayısı ile boşluk sayısı birbirlerine eşit olması durumunda fermi seviyesi bant diyagramında iletkenlik bandı (E_c) ile valans bandı (E_v) seviyesine eşit uzaklıkta yani ortasında olur.



Şekil 2.10 Katkısız silisyum (Asal formda)

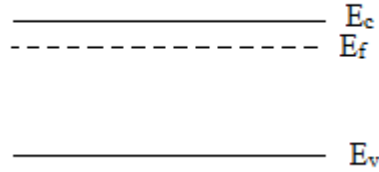
N Tipi Silisyum

Katkılama işlemi 5A grubu elementleri ile yapıldığında silisyumun 4 valans elektronu 5A grubundaki elementin 4 valans elektronu ile kovalent bağ yapar ve bağ yapmayan elektronlar ile akım iletiminin büyük bir kısmını oluşturur. Yapısındaki serbest elektronların fazla olması sebebiyle akım iletimi elektronlar ile olur denir. Buradaki elektronların enerjisi E , elektronun kütlesi m_e , boltzman sabiti k_b , planck sabiti $\hbar$ olmak üzere $E = \hbar^2 k^2 / 2m_h$ dir ve elektron konsantrasyonu (n) ve durum yoğunluğu (N_c) aşağıdaki ifadelere eşittir. Elektron konsantrasyonu $T > 0K$ için aşağıdaki gibi olur.

$$n = N_c e^{-(E_c - E_f) / kT} \quad (2.4)$$

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e k_b T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.5)$$

N tipi yarıiletkenlerde elektronların boşluklara oranla daha fazla olması fermi seviyesini iletim bandına çeker. Bant diyagramı aşağıdaki gibi olur.



Şekil 2.11 N tipi silisyum bant diyagramı

P Tipi Silisyum

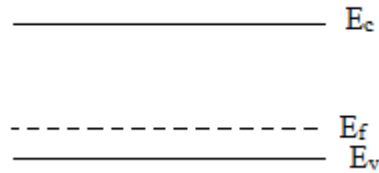
Katkı atomları 3A grubu elementleridir. Silisyumun 3 valans elektronu 3A grubu elementinin 3 valans elektronu ile kovalent bağ yapar ve açıkta kalan bağ yapamamış silisyum atomunun valans elektronu bağ yapabilmek için elektrona ihtiyaç duyar. Buradaki boş durum pozitif yüklü olarak ifade edilir. Bu yükün kütlesi m_h ve enerjisi E ,

boltzman sabiti k_b , planck sabiti h olmak üzere, enerjisi $E = \hbar^2 k^2 / 2m_h$ dir. Boşluk konsantrasyonu $T > 0K$ için aşağıdaki gibi olur.

$$p = N_v e^{-E_f / k_b T} \quad (2.6)$$

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_h k_b T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.7)$$

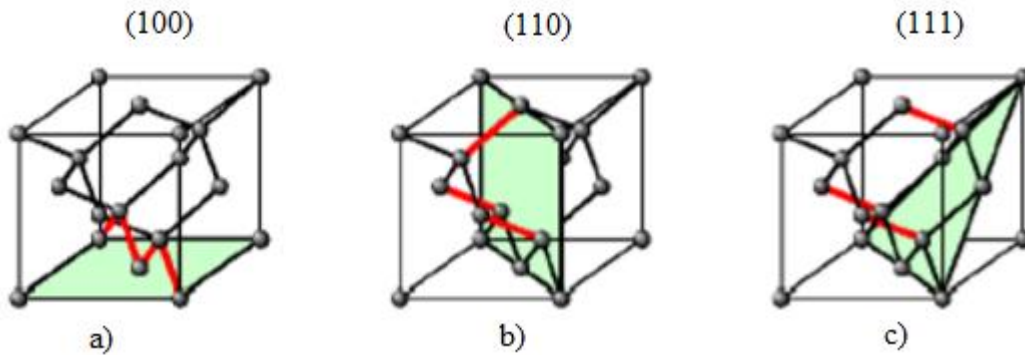
Boşluk sayısının elektronlara oranla daha fazla olması sebebiyle fermi seviyesi valans bandına kayar. Bant diyagramı aşağıdaki gibi olur.



Şekil 2.12 P tipi silisyum bant diyagramı

Silisyum Yarıiletkeninin Özellikleri

Üretilen silisyumların kristal içerisindeki dizilimi (111) en yoğun, (110) dizilimi daha yoğun ve (100) yoğun silisyum atomu barındırır. Bu sayede bir kristalinde kaç silisyum atomunun olduğunu belirleyebiliriz. Aşağıdaki şekilde silisyum atomunun kristal içerisindeki dizilimi verilmiştir.



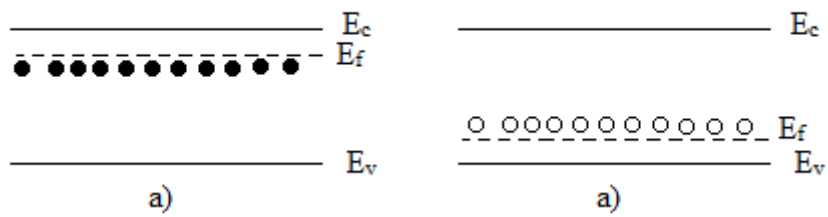
Şekil 2.13 Silisyum kristal durumları

Silisyumun bilinen bazı özellikleri çizelge (2.1)'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Silisyum yarıiletkeninin bazı özellikleri (Caferov, 2000).

Ergime noktası ($^{\circ}\text{C}$)	1420
Örgü parametresi (nm)	0.543
Yoğunluk (g/cm^3)	2.33
Yasak bant genişliği, 300 K (eV)	1.1
Elektronların mobilitesi, 300 K ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	1350
Deliklerin mobilitesi, 300 K ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	480
Özden yük taşıyıcılarının konsantrasyonu, 300 K (cm^{-3})	1.5×10^{10}
Dielektrik katsayısı	12
Kırılma indisi	3.9

Donör ve akseptör enerjilerinin belirlenmesi,



Şekil 2.14 a) n tipi silisyumda donör atomları b) p tipi silisyumda akseptör atomları

N tipi silisyumdaki donör atomlarının enerjisi fermi enerji seviyesinin iletkenlik bandına olan uzaklığıdır. P tipi silisyumdaki akseptör atomlarının enerjisi fermi seviyesinin değerlik bandına olan uzaklığıdır. Bu seviyeler;

$$E_d = \left(\frac{1}{\varepsilon_r} \right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e} \right) E_h \quad (2.8)$$

$$E_d = \left(\frac{1}{\varepsilon_r} \right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_h} \right) E_h \quad (2.9)$$

ifadeleriyle bulunur. Burada, ε_r ; yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti, E_h ; hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisidir (13.6 eV), m_e ; elektronun kütlesi, m_h ; boşluğun kütlesi, m_e^* ve m_h^* elektron ve boşlukların kristal içerisindeki etkin kütlesidir [23].

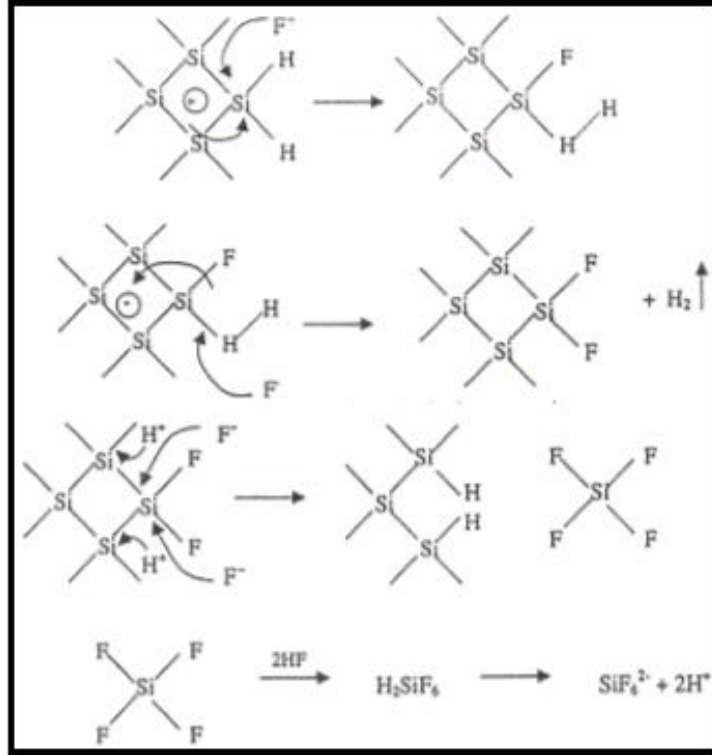
2.5 Gözenekli Silisyum ve Özellikleri

Silisyum üzerine dağlama yapılarak gözenekli silisyum (GS) elde edilir. Yüzeyde yapılan dağlama işlemi silisyum yüzeyini büyütür ve uzaklıkları 10^{-6} ila 10^{-9} olan tepecikler elde edilir. Silisyumda bu tepecikler hidroflorik asit (HF) konsantrasyonu içerisinde elektrokimyasal dağlanma yapılarak elde edilir (Uhlir, 1956). Oda sıcaklığında görünür bölgede lüminesans verir. Yapılan birçok çalışma n tipi GS ile p tipi GS tepecikleri arasındaki farkı ortaya koymuştur. N tipi silisyum ile tepecikler arası mikron mertebesinde gözlenir, p tipi silisyum için yapılan dağlama işlemi ile nano boyutlarda yakınlığa sahip daha uzun tepecikler halinde GS oluştuğu bilinmektedir. Gözenekliliğin silisyumun yapısı, direnci, HF konsantrasyonu, aydınlatma, akım yoğunluğu ve dağlama işleminin süresi gözeneklilik ile doğrudan ilişkilidir. Yüksek akımla silisyum yüzeyinde oluşan GS tabakası kaldırılabilir.

HF ile gözenekli silisyum oluşum mekanizması 1991 yılında Lehmann ve Gösele tarafından açıklanmıştır. Anot olarak silisyum kullanılır ve katot ise platin (Pt) tel ile sağlanır potansiyel farkın uygulamasıyla dağlama işlemi başlar. Anodizasyon işlemi sırasında silisyum yüzenine uygulanan ışığın gözenekliliğe etkisi belirlenmiştir (Kanemitsu, 1995).

F^- iyonlarının silisyum yüzeyine girmesi ile Si-H bağlarını kırarak Si-F bağı oluştururlar. Si-F bağındaki F^- 'un polarize etkisinden dolayı F^- iyonları başka Si yüzeylerine de gelir ve H_2 gazı açığa çıkar. Si-F bağlarının oluşturduğu indüklenmiş polarizasyondan dolayı Si-Si bağlarındaki elektron yoğunluğu azalır ve Si-F yoğunluğu

artar ve $\text{SiF}_6 + 2\text{H}^+$ tepkimesi oluşur [21]. Bu aşındırma işlemi sonrasında bant aralığı 0.5eV civarında artar.



Şekil 2.15 Gözenek oluşumunun kimyasal gösterimi [21]

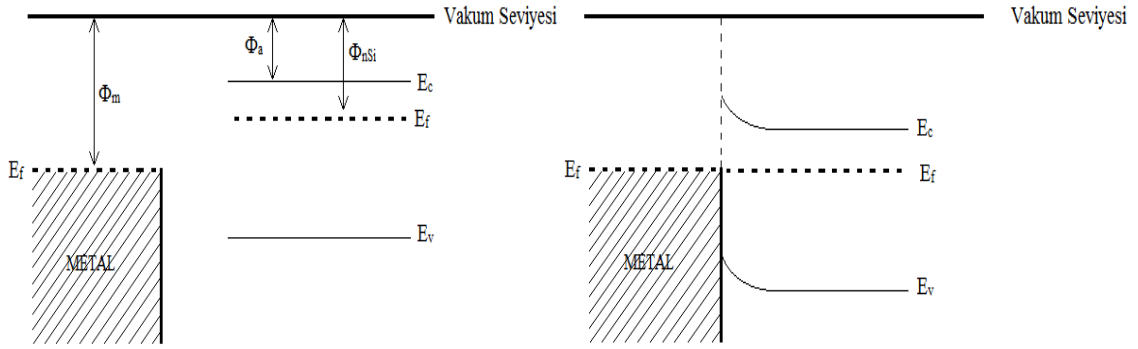
2.6 Metal/Yarıiletken Kontaklar

Yarıiletken ve metallerin yapıları sebebiyle sahip oldukları seviyeler mevcuttur. Bu seviyeler kontakların oluşumunu belirler. Φ_m metalin iş fonksiyonu, Φ_{nSi} yarıiletkenin iş fonksiyonu ve yarıiletkenin afinitesi Φ_a olmak üzere (2.16, 2.17 ve 2.18)'te kontak durumları gösterilmiştir. e^- lar iş fonksiyonu daha büyük bölgeye geçmek ister ve kontak oluşumu e^- ların hareketi ile fermi seviyesi eşitlenene kadar devam eder.

Metal/Yarıiletken kontağı oluşturmak için uygun şartlarda teması sağlanırsa, iletim seviyesi eşitlenmeye çalışır yarıiletkenin tipine göre kontak oluşumu incelenir.

Metal/nSi kontak:

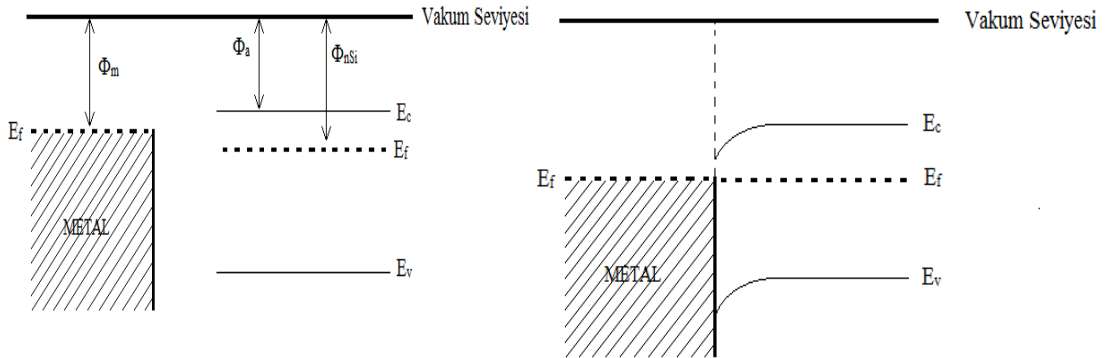
Ön beslemesiz, $\phi_m > \phi_{\text{nSi}}$ olması durumunda:



Şekil 2.16 Ön beslemesiz $\phi_m > \phi_{nSi}$ durumunda metal/nSi kontak oluşum diyagramı

e^- lar $\phi_m > \phi_{nSi}$ durumunda metalin iş fonksiyonu yüksek olması sebebiyle yarı iletkenin metale doğru ilerlemeye başlar. Bunun sonucunda yarıiletkenin yüzeyinden giden elektronların yerinde bıraktığı boşluklar ve metalde ise negatif yük sayısında artış meydana gelir. Bu değişim metalin fermi seviyesi ile yarıiletkenin fermi seviyesi eşitlenene kadar devam eder. Yarıiletkenin yüzey bölgesinde e^- konsantrasyonu iç bölgelere nazaran daha azdır ve bu nedenle direnci yüzey bölgesinin direnci daha büyüktür. Yarıiletkenin yüzey bölgesindeki bu tür tabaka engel tabakası olarak adlandırılır. Bu kontak tipi doğrultucu kontak (schottky kontak) olarak adlandırılır.

Ön beslemesiz, $\phi_m < \phi_{nSi}$ olması durumunda:

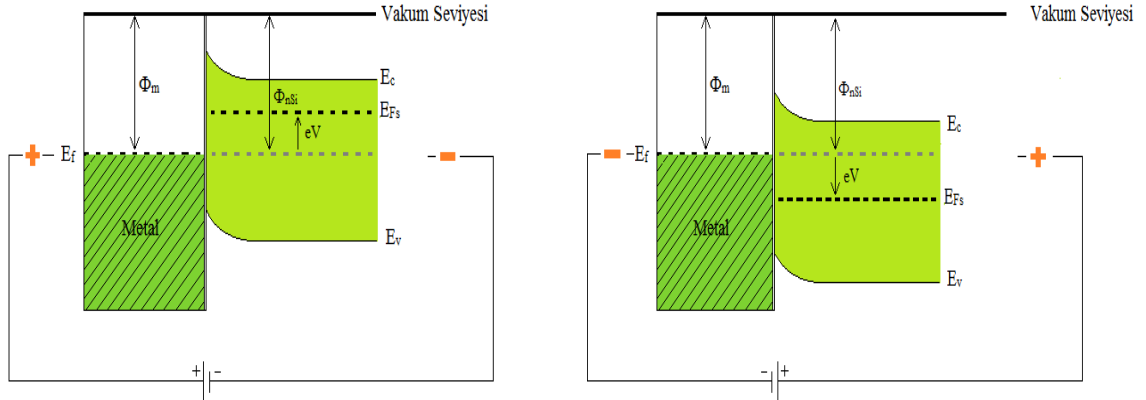


Şekil 2.17 Ön beslemesiz $\phi_m < \phi_{nSi}$ durumunda metal/nSi kontak oluşum diyagramı

N tipi yarıiletkenin iş fonksiyonu metalin iş fonksiyonundan daha büyük olduğu durumlarda e^- lar fermi seviyeleri eşitlenene kadar metalden yarıiletkene doğru hareket edecektir. Bu yarıiletkenin yüzey bölgesinde e^- ların fazla olmasına sebep olacaktır. Yarıiletken yüzeyinde e^- ların fazlalığı yüzeyde düşük direnç tabakası oluşturacaktır. Buradaki anti-engel tabakası omik kontak olduğunu gösterir.

Ön beslemeli olması durumunda:

e^- lar yapı içerisinde coloumb kuvveti etkisindedir bağlı e^- lara nazaran serbest e^- lar daha fazla potansiyel enerjiye sahiptir.

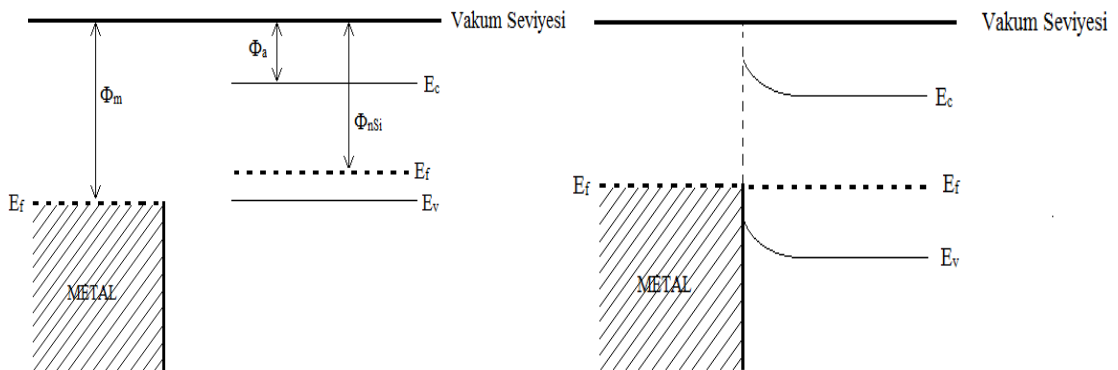


Şekil 2.18 Ön beslemeli $\phi_m > \phi_{nSi}$ durumunda metal/nSi kontak oluşum diyagramı

Doğru yöndeki besleme; n tipi yarı iletkeni negatif metale pozitif kutuplanma yaptırılarak elde edilir (2.18)'de gösterilmiştir. N tipi yarıiletkeni e^- lar ilerleyecek ve yüzey direnci daha da düşecektir. Uygulanan potansiyel ile doğru orantılı olarak yarıiletkenin iş fonksiyonu eV kadar değişir ve son iş fonksiyonu $sonra \phi_{nSi} = önce \phi_{nSi} - eV$ kadar olur. Ters yönde beleme ile yüzey bölgesinden e^- ların geçişi metale doğru olur ve n tipi yarıiletkenin yüzey direnci artar. Yarıiletkenin iş fonksiyonu $sonra \phi_{nSi} = önce \phi_{nSi} + eV$ olur.

Metal/pSi kontak:

Ön beslemesiz $\phi_m > \phi_{pSi}$ olması durumunda:

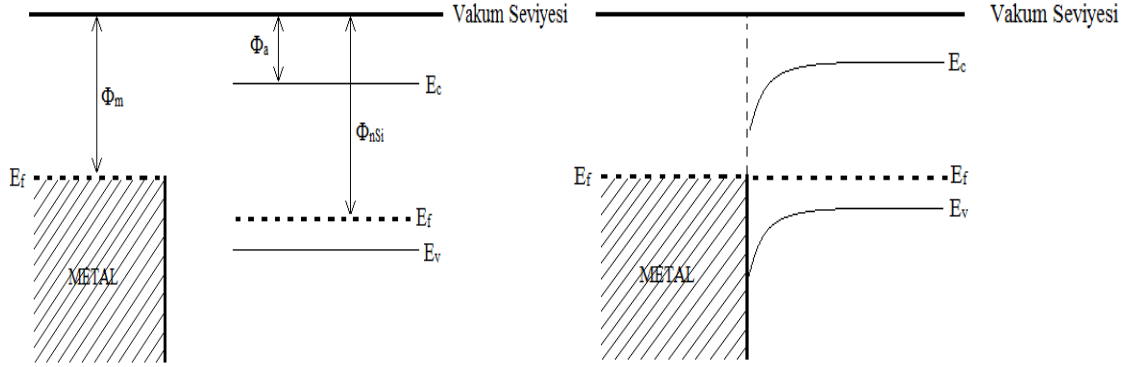


Şekil 2.19 Ön beslemesiz $\phi_m > \phi_{pSi}$ durumunda metal/pSi kontak oluşum diyagramı

Metalin iş fonksiyonu p tipi yarıiletkenin iş fonksiyonundan daha büyük olması durumunda e^- lar yarıiletkenden metale doğru geçer. Yarıiletkenin yüzeyinde boşluk sayısı arttığından direnci azalır.

Bu tür kontaklar doğrultucu olmayan (omik) kontaklardır.

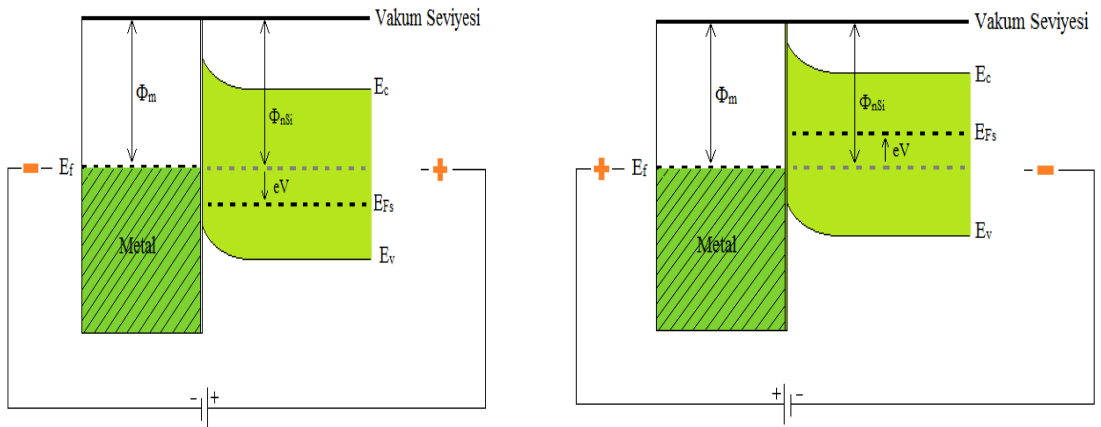
Ön beslemesiz $\phi_m < \phi_{pSi}$ olması durumunda:



Şekil 2.20 Ön beslemesiz $\phi_m < \phi_{pSi}$ durumunda metal/pSi kontak oluşum diyagramı

P tipi yarıiletken ile metal kontak haline getirilirse metalden e^- lar yarıiletkene doğru geçer, p tipi yarıiletkenin yüzey bölgesinde e^- fazlalığı oluşur. P tipi yarıiletkenin yüzeyinde e^- ların fazla olması engel tabakası oluşturur ve direnci büyür ve doğrultucu kontak (schottky kontak) oluşur.

Ön beslemeli olması durumunda;



Şekil 2.21 Ön beslemeli Metal/pSi kontakların oluşum diyagramı

P tipi silisyuma doğru yönde besleme (pSi pozitif kutuplanma, metal negatif kutuplanma) olması durumunda boşlukların p tipi silisyumda artması yüzey direncini düşürür ve fermi seviyesini valans bandına doğru çeker uygulanan potansiyel eV olmak

üzere $\varphi_{pSi}^{sonra} = \varphi_{pSi}^{önce} + eV$ ye eşit olur. Ters besleme ile p tipi silisyum üzerindeki elektron sayısı artar ve yüzey direnci artar iş fonksiyonu $\varphi_{pSi}^{sonra} = \varphi_{pSi}^{önce} - eV$ olur.

Schottky kontağın oluştuğu durumlarda kontak potansiyel farkı çok fazla ise bant bükülmesi de fazla olur. Ara bölgede geçişler sırasında direnç tabakasını artıran yükler sınırlardan taşındığından sınır bölgesinde yarıiletkendeki fazla yüklerin zıt yükleriyle oluşmuş bir tabaka oluşur. Bu tabakaya inversiyon tabakası denir.

Çizelge 2.2 Kontak durumu

İş fonksiyonu	Metal/nSi	Metal/pSi
$\phi_m > \phi_{Si}$	Schottky	Omik
$\phi_m < \phi_{Si}$	Omik	Schottky

Yarıiletkenlerde iş fonksiyonu elektronların vakum seviyesine (serbest hale) gelebilmesi için gerekli olan enerjidir fermi seviyesinden vakum seviyesine çıkabilmesi için gerekli enerjidir, bu enerji metallerde iletim bandı ile valans bandının çakışık olması sebebiyle bu seviyeden vakum seviyesine çıkış işi ile ifade edilir. Schottky kontaklar engel yüksekliğine sahip olduklarından doğru yönde akım iletimi iyi olurken ters yönde akımı (belirli sınırlar ile) geçirmezler, diyot olarak isimlendirilirler.

Yarıiletkende elektronlarını kaybeden bölge arınma bölgesi olarak isimlendirilir. Bu iletim sırasında yarıiletkenin yüzey bölgesinde bant bükülmesi gerçekleşir bu bükülme değeri (kontak potansiyeli) $\phi_k = |\phi_m - \phi_{Si}|$ ve $\phi_k = e\varphi_k$ 'dir. Arınma bölgesinde elektrik alan oluştuğundan e^- lara bir kuvvet uygular ve bu alan e^- ları harekete geçirir, metal sınırına yaklaştıkça potansiyeli artar ve metal yarıiletken sınırında potansiyel değeri en fazladır. Potansiyel alan;

$$\Delta U = -q_0 \cdot E \cdot d \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilebilir.

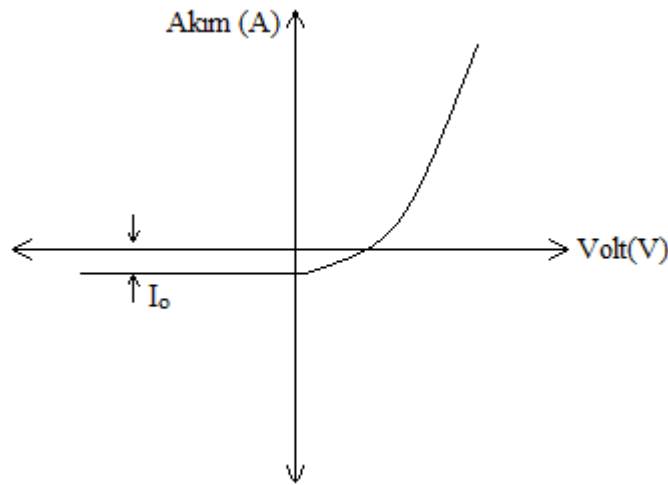
Arınma bölgesi, enerji bantlarının bükülme miktarı (φ_k) ile ifade edilir.

$$L_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon\varphi_k}{eN}} \quad (2.11)$$

ε_0 ; boşluğun dielektrik sabiti, ε ; elektriksel geçirgenlik, N; yük konsantrasyonu olmak üzere ile gösterebiliriz [24].

2.7 Metal/Yarıiletken Kontakların Akım Gerilim Karakteristikleri Ölçümlerinden Parametrelerin Bulunması

Dışardan uygulanan potansiyel ile diyot karakteristiğine sahip kontakların akım mekanizması tek yönlü olduğundan yani akım, diyotun akımı ileten tarafı ile aynı yönde ise diyot karakteristiğine göre belirli potansiyel kadarını geçirir, ters yönde olması ile akımın doğru yöndeki iletimine oranla çok azdır. Doğru yönde mA mertebelerine iken ters yönde μA mertebelerindedir.



Şekil 2.22 Akım-Gerilim eğrisi

Akım iletimi sıfır voltajda kısa devre akımı I_{sc} , sıfır akımda ise kısa devre voltajı V_{oc} 'dir. Geçen akım exponansiyel değişir. Akım mekanizmasının fonksiyonu engel yüksekliğine göre belirlenir. N tipi yarıiletken için incelersek, uygulanan potansiyel V diyodun engel potansiyeli V_d olmak üzere elektronların geçmesi için potansiyel engel $e(V_d - V)$ 'dir. Bu engel potansiyeline sahip olma olasılığı $\frac{1}{e^{(V_d - V)/kT}}$ ve bu potansiyeli aşma olasılığı bu oranla doğru orantılıdır. Ön beslemesiz olduğundaki akım yoğunluğu

değeri, J_0 'dır. Ön beslemeye sahip olduğunda akım yoğunluğu değeri $J_0 e^{(eV)/kT}$ 'dır. Buna göre metalden yarıiletkeneye deşik akışının neden olduğu akım, V 'nin tüm değerleri için I_0 'dır. Toplam akım; $J = J_0 (e^{eV/kT} - 1)$ olarak ifade edilir. Bu akımı sağlayan elektronların hız dağılımı Maxwell hız dağılımı ile ifade edilir ve v ile $(v + dv)$ arasında hıza sahip elektronların yoğunluğu $N(E)$; bantlardaki durum yoğunluğu, $f(E)$; fermi dirac dağılım fonksiyonu olmak üzere;

$$dn = N_D \left[\frac{m_e^*}{2\pi kT} \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{\frac{1}{2} m_e^* v_x^2}{kT} \right] dv_x \quad (2.12)$$

$$dn = N(E) f(E) dE = \left[4\pi (2m_e^*)^{3/2} h^3 \right] (E - E_c)^{1/2} \exp \left[-\frac{(E - E_c + eV_n)}{kT} \right] dE \quad (2.13)$$

$eV_n = E_c - E_f$ ve iletim bandındaki tüm elektronların kinetik enerjisi m_e^* ; elektronların yapı içerisindeki etkin kütlesi olmak üzere $E - E_c = \frac{1}{2} m_e^* v^2$ olduğundan ifadesinde yerine yazarsak,

$$dn = 2 \left(\frac{m_e^*}{h} \right) \exp \left(-\frac{qV_n}{kT} \right) \exp \left(-\frac{m_e^* v^2}{2kT} \right) (4\pi v^2 dv) \quad (2.14)$$

ifadesi elde edilir. Yarıiletkenden metale doğru olan akım yoğunluğu J_0 , potansiyel engeli geçecek kadar enerjiye sahip olan elektronların konsantrasyonu ve bunların hızı ile ifade edilir.

$$J_0 = \int_{(E_f - q\Phi_b)}^{\infty} e v_x dn \quad (2.15)$$

olur. Burada $(E_f - q\Phi_b)$;engeli aşabilecek minimum enerji, e ; elektronun yükü, E_f ; fermi enerjisi, A_b ; yasak bant genişliğidir. İntegral çözülür ise beslemenin olmadığı andaki akım aşağıdaki gibidir. $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, $4\pi v^2 dv = dv_x dv_y dv_z$ dönüşümü yapılırsa.

$$J_0 = \left(\frac{4\pi e m_e^* k^2}{kT} \right) T^2 \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \exp\left(-\frac{m_e^* v_x^2}{2kT}\right) \quad (2.16)$$

$\frac{1}{2} m_e^* v_x^2 = e(V_{bi} - V)$ 'dir ve üstteki denklemde yerine yazılırsa;

$$J_0 = \left(\frac{4\pi e m_e^* k^2}{kT} \right) T^2 \exp\left(-\frac{e(V_n - V_{bi})}{kT}\right) \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \quad (2.17)$$

burada, $e(V_n - V_{bi}) = e\Phi_b$ eşitliğinde yazılırsa;

$$J_0 = \left(\frac{4\pi e m_e^* k^2}{kT} \right) T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi_b}{kT}\right) \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \quad (2.18)$$

$\frac{4\pi e m_e^* k^2}{kT}$ yerine A^* (Richardson sabiti) yazılırsa akım yoğunluğu;

$$J_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi_b}{kT}\right) \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \quad (2.19)$$

olur. Metalden yarıiletken giden elektronlar $V=0$ için engel yüksekliği değişmediğinden yarıiletken giden elektronlar besleme voltajından etkilenmez. $V=0$ yerine yazılırsa;

$$J_0 = -A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi_b}{kT}\right) \quad (2.20)$$

elde edilir. Toplam akım yoğunluğu kısa devre akım yoğunluğu ile toplamıdır.

$$J_n = \left[A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi_b}{kT}\right) \right] \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.21)$$

$$J_n = J_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.22)$$

elde edilir. Besleme voltajı uygulandığında bant aralığında bir miktar azalma olur yük dengesinin değişiminden dolayı bu etki schottky etkisi olarak isimlendirilir. İdeal durum için toplam akım yoğunluğu iyi sonuç verir. Fakat elektronların engel boyunca tünellemeleri, yapı kusurlarından dolayı ve arınmış bölgedeki taşıyıcıların voltaja bağlılığından dolayı ideallikten sapar. Seri devre direnci R_s olmak üzere;

$$J_n = J_0 \left[\exp\left(-\frac{e(V - IR_s)}{nkT}\right) \right] \left[1 - \exp\left(\frac{e(V - IR_s)}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.23)$$

haline gelir. İdealite faktörünün dengedeki ara yüzey durumları ve daima metal yarıiletken yüzeyinde kontak oluşturulurken oluşan oksit tabaka kalınlığı δ olmak üzere, $n = 1 + \delta / \varepsilon_i [\varepsilon_s / W + qN_{ss}]$ (Aven ve Mead, 1965) olarak ifade edilir. İdealite faktörü yalıtkan tabaka kalınlığı ile ve ara yüzey geçişleri ile doğru orantılıdır. (Singh, 1985)

Uygulanan voltajın bir kısmı yalıtkan tabaka üzerine düştüğünden dolayı engel yüksekliği yalıtkan tabakanın olmadığı durumlardan daha düşüktür. Elektronlar ara yüzey tabaka içinde tünelleme yaptıkları için ideal schottky diyot akımından daha düşük olur ve Richardson sabiti (A^*) değeri düşer. Engel yüksekliği uygulanan voltajın bir kısmı ara yüzey oksit tabakaya düştüğünden voltajın fonksiyonu halin gelir. $V > 2kT/q$ için;

$$I = I_0 \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) \quad (2.24)$$

$$n = 1 + \frac{T_o}{T} \quad (2.25)$$

bulunur [25].

2.8 Gözenekli Silisyum Esaslı Eklemlerin Özellikleri, Sensör ve Pil Uygulamaları

Metal/yarıiletken kontakların doğrultma özelliğine benzer fakat oda koşullarında da luminesans vermesi sebebiyle gözenekli silisyum metal eklemlerin kullanımı daha yaygındır. Termal etkilerle veya optik etkilerle uyarılabilir. Isısal etkiler GS/Metal eklemdaki elektron konsantrasyonunun değişimine sebep olur. Yarıiletken taşıyıcı yoğunluğu sıcaklıkla değişirken, metallerde değişiklik göstermez. Bu tip etkilerle

yarıiletkenlerin iletkenliğinin kontrol edilebilmesi, sensör ve pil olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Simons vd, (1995) n tipi silisyumdan üretilen GS/nSi yapısının üzerine çeşitli metaller kaplamıştır. Sonuç olarak Al/GS yapısını omik, Au/GS/Si yapısının schottky kontak gibi davrandığı ve bant aralığının yaklaşık 0.75eV seviyesine düştüğü gözlemlenmiştir. Ve yapı n tipi silisyum iletkenlik tipindedir. Dimitrov (1995), metal/GS/Si üzerine çalışmalar yapmış ve sonucunda neme duyarlı olduğunu gözlemlemiştir. [21]

GS yüzeyi üzerine kaplanan metalin kalınlığı akım-gerilim değerlerini değiştirir ve yapıda metalin katalizör etkisi vardır. Bu yarıiletken yapının akım-gerilim karakteristiği, ortamdaki değişkenlerden etkilendiğini göstermiştir ve nem sensörü olarak kullanımı bu sayede söz konusudur.

Termal Uyarılma:

N tipi katkılı yarıiletkenler için mutlak sıfırda $N_D - N_A$ kadar donör seviyesi iyonlaşmadan kalır ve donörlerden gelen elektronlar tarafından akseptör seviyeleri tamamen işgal edilir ve yalnızca fermi seviyesi kısmen işgal edilebileceğinden $E_f = E_g - E_D$ olur. Çok düşük sıcaklıklarda ise $k_B T \ll E_D$ olduğundan iyonlaşmış donör sayısı fazla değişmez bu yüzden fermi seviyesi bu düzeye yakın olur ve

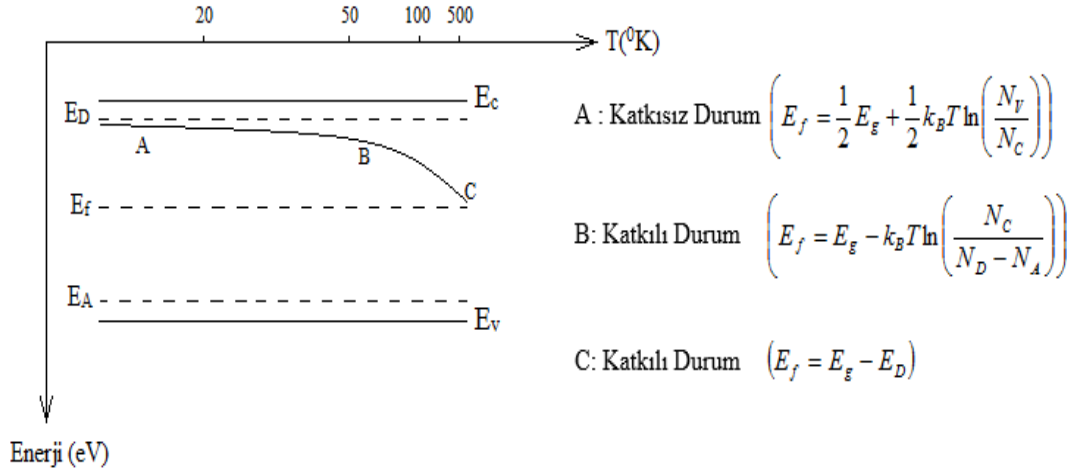
$$n = N_c e^{-E_D / k_B T} \quad (2.26)$$

$E_D \ll E_g$ olduğundan elektron konsantrasyonu asal durumdakinden çok daha büyüktür.

N tipi yarıiletkenlerde $p \ll n$ olduğundan, $n = N_D - N_A = N_c e^{-(E_c - E_f) / kT}$ olarak yazılabilir. $E_c = E_g$ alırsak,

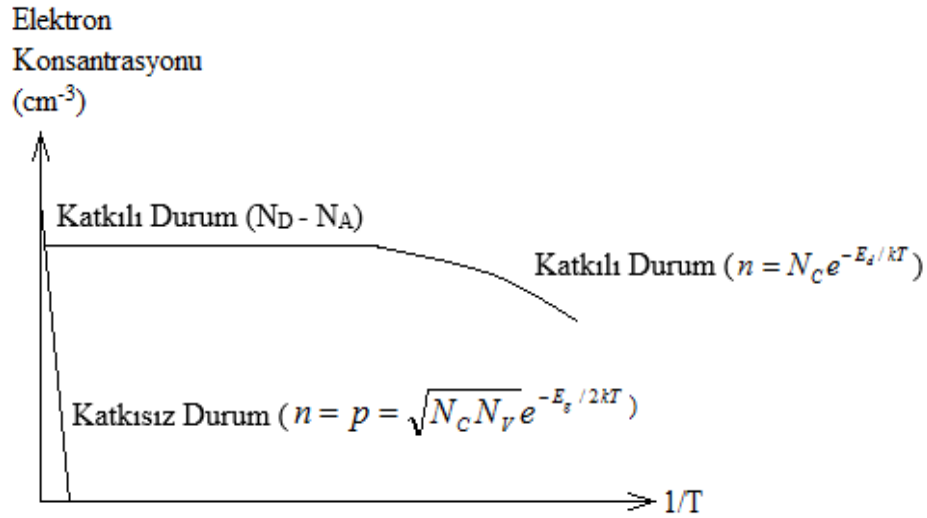
$$E_f = E_g - k_B T \ln \left(\frac{N_c}{N_D - N_A} \right) \quad (2.27)$$

olarak bulunabilir. Katkı düzeyleri oda sıcaklığında iyonlaşmış durumdadır ($N_A^- = N_A$ ve $N_D^+ = N_D$). Sıcaklığın artmasıyla, boşluk konsantrasyonu artmaya başlar, fermi seviyesi $E_g/2$ ye kadar iner ve katkısız davranış gösterir.



Şekil 2.23 Fermi seviyesinin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklıkla yarıiletkenin fermi seviyesinin elektron-boşluk çiftlerinin değişimi sebebiyle olur. İyonlaşan elektronlar yer değiştirerek fermi seviyesinde değişiklik yapar. Elektron konsantrasyonunun sıcaklıkla değişimi aşağıdaki gibidir.



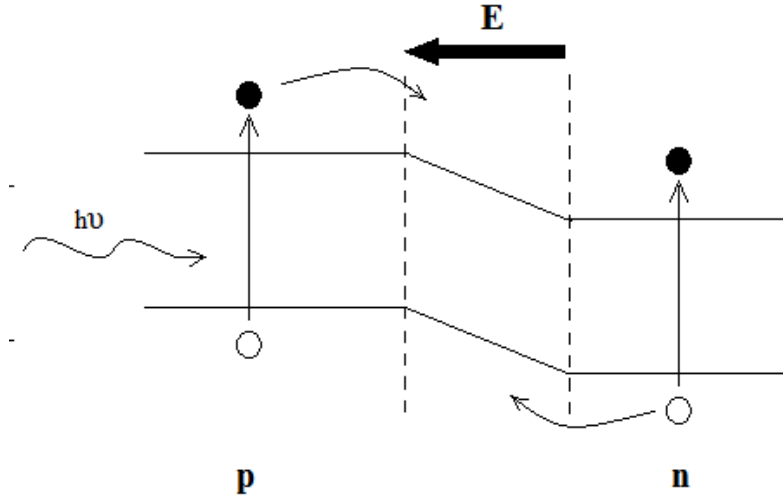
Şekil 2.24 Taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklıkla değişimi

Sıcaklığa karşılık akım değişimi hemen aynı hızdadır ve iletimde hemen sıcaklık değişim hızındadır.

Optik Uyarılma:

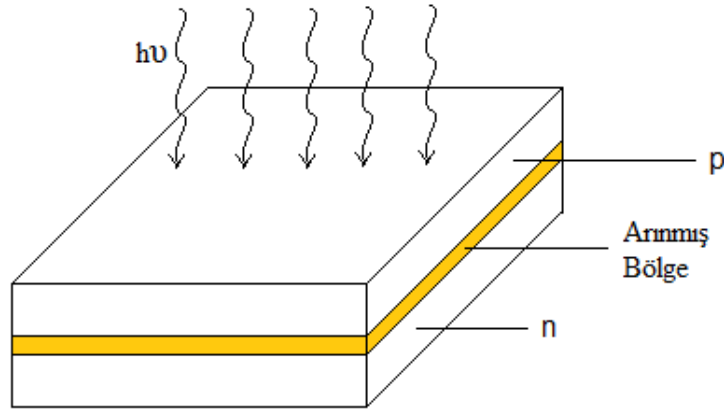
Yarıiletkenler optik etkilerle de uyarılabilir. Bu özelliği güneş pillerinin çalışma prensibi olmuştur. Güneş pilli yapmanın birden fazla yolu vardır bunlardan biri p ve n tipli yarıiletkenler bir araya getirilmesidir. Yarıiletkenin bant aralığı ışığı soğurduğu spektral aralığı belirler. Bant aralığı yarıiletkende dışarıdan uygulanan etkilerle

değiştirilebilir ve etkilendiği spektrum bu sayede değişir. Bir p-n eklem oluşturulduğunda, bu eklem bant aralığına eşit yahut bant aralığından daha fazla enerjili fotonlar düşürüldüğünde bu enerjinin bir kısmı elektronlar tarafından soğurulur. Fotonların enerjisini absorbe eden elektronlar iletim bandına çıkar. Yerinde boşluk bırakır (üretim). Arınmış bölge civarında oluşan elektron boşluk çiftleri bu bölgede iç elektrik alanının varlığına maruz kalır ve elektronlar alana zıt ve boşluk alana paralel hareket edeceğinden elektron boşluk çifti ayrılır ve böylece yarı iletken elektron boşluk akımı oluşur. Böylece eklem üzerine düşürülen ışık enerjisi, elektrik enerjisine dönüştürülür. Soğurma verimliliği malzemenin soğurma spektrumuna, kalınlığına ve devre tipine bağlıdır.



Şekil 2.25 pn kontak oluşum diyagramı

Fotodiyot mekanizması da buna benzerdir. pn eklem, p bölgesi ışığı geçirmesi için daha ince yapılır. Bant aralığından daha büyük enerjili fotonlar yarıiletken elektron boşluk çiftlerinin oluşmasını sağlar, arınmış bölge dışına ulaşabilen elektron ya da boşluklar rekombine (oluşan elektron boşluk çiftinin birleşmesi) olurlar. Ancak arınmış bölge civarındakiler iç elektrik alan sayesinde ayrılırlar ve foton enerjisi elektrik enerjisine dönüşür. Fotodiyot ters besleme ile çalışır, çünkü ters besleme uygulandığında sızıntı akımı olan düşük bir akım geçer. Böylece dedektörün akım kaynağı yalnızca üzerine düşen ışıktan olur denebilir. Fotodiyota seri bir direnç bağlandığında dedektör üzerine düşen fotonlara karşılık direnç üzerinde voltaj düşer.



Şekil 2.26 Fotodiyot çalışma prensibi

Hidrojen ile Uyarılma:

Hidrojenle yoğun ortamda yarıiletken yapının ortamdaki hidrojen ile etkileştiği bilinmektedir. Hidrojen ile uyarılma doğrudan (kuru hava) ya da içeriğinde hidrojen bulunan sıvı moleküllerle yapılabilir.

Kuru hava ile;

Vakumlu bir ortam içerisinde bulunan yarıiletken yapının, ortama hidrojen enjekte edilmesiyle akım gerilim değerleri değişir. Gelen hidrojen gazı bant aralığı enerjisinde ya da daha fazla enerjiye sahip ise yüzeye kaplanan metal ile parçalanarak, yarıiletken malzemede boşluk gibi davranır. Ortama hidrojen enjeksiyonu yapmak yapıya boşluk enjeksiyonu yapılmasını sağlar. Yarıiletken malzeme örneğin bir p-n eklemden oluşuyorsa yüzey bölgesindeki proton artışı arınmış bölgedeki potansiyeli değiştirir.

Sıvı ile;

Yarıiletken malzeme içerisinde hidrojen bulunan sıvı ile temas ettirildiğinde sıvıdaki hidrojeni parçalayacak metal kaplamaya ihtiyaç vardır. Sıvıdaki hidrojen yapıya proton olarak katılır ve arınmış bölge potansiyelini değiştirir.

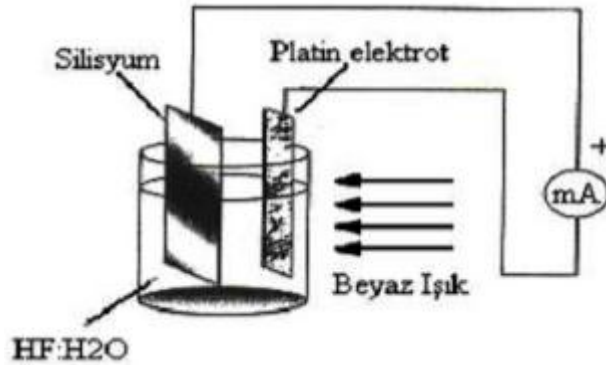
Nem İle Uyarılma:

Yarıiletken malzeme sıvı buharı ile ya da ortamdaki nemden etkilenir. Nemin sahip olduğu ısı ve parçalanması kolay halde bulunan hidrojeni olması sebebiyle yarıiletkeni daha kolay uyarır. Termal yollarla ve parçalanması kolay hidrojen ile uyarıldığından yapı potansiyeli ve ürettiği akım uygun bir şekilde yapıldığı zaman daha fazla olur.

DENEYSEL ÇALIŞMA**3.1 Gözenekli Silisyum Elde Edilmesi ve Karakteristiklerinin Belirlenmesi**

Kristal silisyum yüzeyi üzerine gözenek oluşturmak için 2(HF):1(dH₂O) oranındaki asit konsantrasyonu kullanıldı. Antimon katkılı n tipi silisyumda gözenek oluşturuldu ve karakteristikleri belirlendi. Kristal halde bulunan n tipi silisyum(nSi) yüzeyi temizlenerek yüzeydeki oksit tabakadan ve kirliliklerden arındırılır. Hazırlanan asit konsantrasyonu dağlama işlemi yapılmadan önce 10 dk 1000 rpm’de karıştırıldı. Etching için ön hazırlık işlemi bu şekilde tamamlandı.

Karıştırma işlemi de tamamlandıktan sonra karıştırma hızı 200 rpm’e düşürüldü ve kristal yapıda bulunan nSi çözeltinin içerisine daldırıldı. nSi’a çözelti içerisinde pozitif kutuplanma ve çözeltiye daldırılan platin (Pt) tele ise negatif kutuplandırma yapılır. Aralarındaki mesafe 2.5cm olarak ayarlandı. Silisyum yüzeyinki aşınmayı başlatmak için 15Watt’lık ampul ile gözenek oluşturulmak istenen yüzey 12cm mesafeden aydınlatıldı.



Şekil 3.1 Elektrokimyasal anodizasyon hücresi şematik gösterimi [21]

Gözenek oluşturma işlemi için uygulanması gereken potansiyel fark veya akım silisyumun temizlendikten sonraki tartısı m_{nSi} kullanılarak yapıldı.

$$J = \frac{I}{A} \quad (3.1)$$

$$d = \frac{m_{nSi}}{V} \quad (3.2)$$

$$V = A \cdot k \quad (3.3)$$

Burada, hacim ifadesi nSi 'nin kalınlığı (k) ile alanın (A) çarpımı şeklinde yazılır. Hacim ifadesi yoğunluk (d) formülünde yerine yazılıp (A) ifadesi elde edilir. Daha sonra oluşan A ifadesi akım yoğunluğu (J) formülünde yerine yazılıp uygulanması gereken akım (I);

$$I = J \cdot \frac{m_{nSi}}{d \cdot k} \quad (3.4)$$

olarak bulunur. $d=2.33 \text{ g/cm}^3$, $k=365\mu\text{m}$ ve yoğunluğu $J=15 \text{ mA/cm}^2$ dir. Etching işlemi için devreden geçmesi gereken akım kütleye bağlı olarak elde edildi. Gözenek oluşturma işlemi akımın devreden geçmesine izin verecek anahtar ile bir kronometreye aynı anda basılarak gözenek oluşturma işlemi başlatılır. Gözeneklilik etching süresi ile akım yoğunluğuyla orantılı olarak değişir. Ve istenilen sürenin sonunda anahtar açılarak gözenek oluşturma mekanizması durdurulur. nSi/GS eklem oluştu ve çözelti içerisinden çıkarıldı. dH_2O ile asitten arındırılır ve kurumaya bırakıldı.

Gözenekli silisyum eklemin optik ve elektriksel özellikleri için oluşan gözenekli bölge kullanıldı. Silisyum yüzeyinden etc. işleminde hazırlanan çözelti içerisine daldırılır akım ani olarak yüksek değerlere çıkarılıp (Amper mertebesi) düşürülerek (mA mertebesi) GS tabakanın silisyumdan ayrılması sağlanır (freestanding). Gözenekli silisyum filmlerin gözeneklilik,, kalınlık ve yüzey morfolojileri (SEM) incelendi.

3.2 TiO₂ Filmlerin Oluşturulması

TiO₂ filmler Ti kaynağı olarak titanyumisopropoksit kullanılarak hazırlanan çözeltiyle solgel döndürme (4000rpm, 30s) yöntemiyle altlıklar üzerinde ince film elde edildi.

3.3 Gözenekli Silisyum Yapının Gözeneklilik ve Kalınlık Parametrelerinin Tayini

Gözeneklilik oranı (3.5) ifadesiyle elde edildi.

$$G = \frac{M_{\text{Önce}} - M_{\text{Sonra}}}{M_{\text{Önce}} - M_{\text{FreeS tan ding}}} \quad (3.5)$$

Burada, $M_{\text{Önce}}$: elektrokimyasal anodizasyon işlemi öncesi nSi kütlesi, M_{Sonra} : elektrokimyasal anodizasyon işlemi sonrası nSi/GS kütlesi ve $M_{\text{FreeS tan ding}}$: elektrokimyasal anodizasyon sonrası uygulanan gözenekli tabakanın kaldırıldıktan sonraki gözenekli tabakanın (GS) kütlesidir [21]. And HM-200 marka 0.1 mg duyarlılıklı terazi ile tartıldı. Gözenekli silisyum filmlerin kalınlıkları (2.5-20 µm), 1µm duyarlılıklı dijital elektronik mikrometre yardımı ile ölçüldü.

3.4 Metal/GS/nSi ve Metal/TiO₂/GS/nSi Schottky Eklemlerin Elde Edilmesi

Hazırlanan GS/nSi filmler TiO₂ etkisinin gözlenebilmesi için Metal/GS/nSi ve Metal/TiO₂/GS/nSi olmak üzere iki şekilde incelendi.

GS/nSi yüzey üzerine TiO₂ spin coating yöntemi ile kaplandı. Bu yöntemde hazırlanan GS/nSi yapı üzerine 70µl TiO₂ dökülerek örneklerin spin ile kaplaması yapıldı.

TiO₂ ile kaplanan örneklerin, tavlama farkı da inceleneceğinden arka Indiyum (In) kontağı alındı. In kontak arka yüzeyde direnç 0.1-10 Ω mertebesine düşürülene kadar mekanik olarak yapılan işlemle kontak haline gelmesi sağlandı.

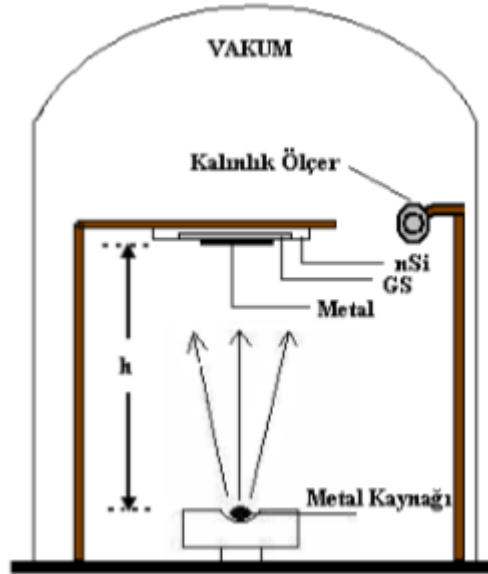
In ile kontağın eldesinden sonra ölçüm aşaması için gerekli olan tel In kaplanan yüzeyde sağlam kalacak bir şekilde In ile tutturuldu.

Metal kaplama elektron beam yapıldı. Hazırlanan örnekler e⁻ beam ile kaplanmadan önce GS yüzeye uygun maskeleme işlemi yapıldı. Maskeleme şekilde görüldüğü gibi halka şeklinde yapıldı.



Şekil 3.2 Metal kontak kapaması için halka kontak maskesi

Altın (Au) katı halde bulunduğundan kaplanması için buharlaştırma işlemi gerekir. Bu işlem ortamının vakumlu olması gerektirir. Ortamdaki Au atomları hariç diğer atomların olabildiğine az olması gerekir. Bu işlem için vakumlu ortam tercih edilir. Ortamın vakumu mekanik (rotary) ve daha sonra difüzyon pompası kullanılarak 10^{-6} torr seviyesine kadar düşürüldü. e^- beam cihazı ile e^- lar manyetik alan ile saptırılarak katı altına yönlendirildi ve Au katı fazdan sıvı faza ve daha sonra gaz fazına geçerek buharlaştırılmış oldu ve kaplanma gerçekleştirildi. Bu tip buharlaştırma sonucunda atomlar küresel yayılır. Deposition Controller, Inficon-Leybold cihazı ile kaplanan metalin kalınlığı belirlendi.



Şekil 3.3 Elektron beam ile kaplama düzeneği [21]

Kaplanan Au metalin kalınlığı deposition control ile ölçüldü. Teorik olarak kalınlık ifadesi,

$$d = \frac{\Delta m}{2\pi h^2 \rho} \quad (3.6)$$

şeklinde gösterilebilir. Burada Δm : kaplanacak altın kütlesinin kaplamadan önceki kütlesinden kaplandıktan sonraki kütlesi arasındaki farktır, h : altın ile kaplanacak yapı arasındaki mesafe ve ρ : altının yoğunluğudur [21]. Altın kaplama işleminden sonra altın yüzeyinden taşmayacak şekilde Gümüş (Ag) pasta ile tel kontağı alındı.

3.5 TiO₂, Si ve GS/Si Eklemlerin XRD Yöntemi ile Analizi

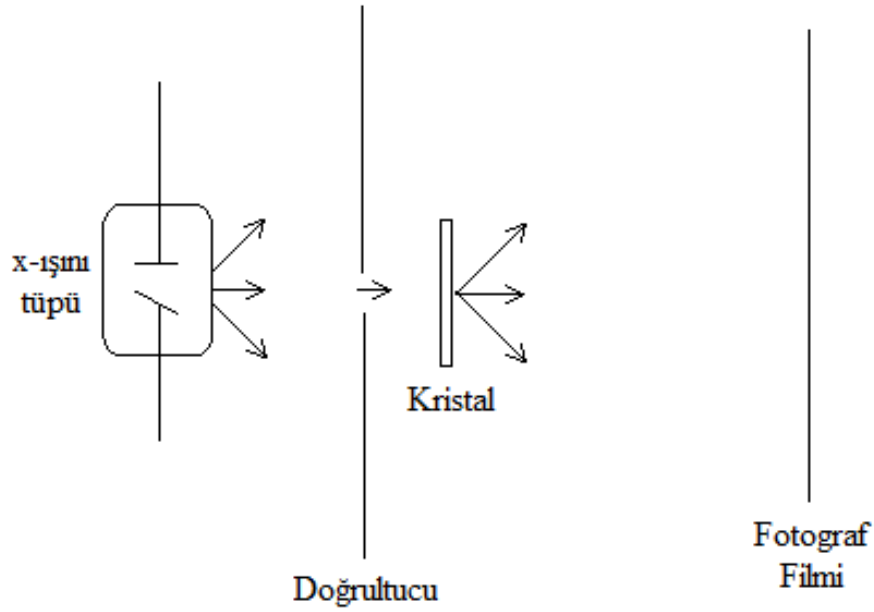
X ışınımı difraksiyonu ile kristalografik yapı, yapıda bulunan atomlar ve malzemenin ya da ince filmlerin fiziksel yapısını hakkında bilgi verir. X ışını kırınım yöntemi (XRD), her bir yapının kafes yapısına ile ilişkin kendine özgü atomik dizilime sahip olmasından dolayı ve x ışınlarının kendine özgü karakteristikleri olduğundan yapının x ışınlarını kendi karakteristiği doğrultusunda kırması esasına dayanır. Kristal için gelen x ışınımını kırması yapının parmak izi gibi kendine hastır. X ışınımı atomik örgü sabitine uygun dalga boyuna sahip olması sebebiyle az miktarda numunede bile sonuç verir ve yapıyı tahrip etmez. Kalitatif ve kantitatif analiz imkanı sağlar. Çeşitli açılardan gönderilen x ışınımı bragg şartını ($n\lambda = 2d \sin \theta$, yol farkı dalga boyunun tam katları olması durumu) sağlayan düzlemlerden yansır. En şiddetli 3 yansıma kullanılarak kalitatif faz taraması yapılır ve malzemedeki bileşikler tespit edilir. Her atomun ya da her bileşiğin bir piki vardır. Fazın miktarının belirlenmesiyle (Riet Veld en küçük kareler yöntemi) kristalin difraksiyon paternini bilinen bir kristal ile kıyaslaması yapılır.

X ışını ışınımı, yüksek giriciliğe sahip olduğundan, görünür bölge dışında ve görünür ışıktan daha kısa dalga boylu elektromanyetik dalgadır. X ışınının dalga boyu 10^{-8} - 10^{-11} m civarlarında ve frekansı da $3 \times (10^{16}$ - $10^{19})$ Hz civarındadır.

TiO₂ ince filmlerin xrd yöntemi ile analizinde, yüzeye x ışınımı gönderilir ve yüzeyde ince film kaplı ise yansıyan ışın geliş açısından farklı açıyla yansır. x ışını film yüzeyiyle yaptığı açı ne kadar küçük olursa x ışını penetrasyon derinliği o kadar küçük olur. Bu düşük penetrasyon derinliği sayesinde sadece kaplama bölgesinden veri toplanır. Bu veriler sonucunda filmin amorf, polikristal ve kristal formu hakkında bilgi verir.

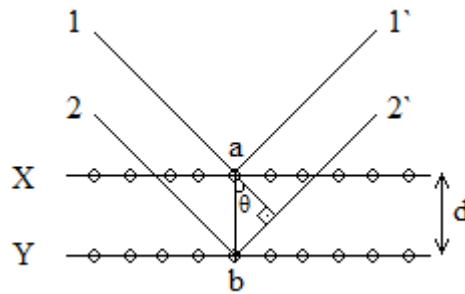
Kristal kırınımı 3 boyutludur. Kristale gelen ışının enerjisi, çıkan x ışını enerjisine eşittir. Gelen x ışını X düzleminde komşu iki atom arasından yansıtılırsa atomlarda ki e^- tarafından soğurulur ve e^- lar salınım yapmaya başlar bu salınım yapan ışınım yansıyan ışın olarak nitelendirilir. Yansıyan bu iki ışın arasındaki yol farkı sıfır olur. Bu iki ışın

aynı fazdadır ve birbirine kuvvetlendirici etki yapar (yapıcı girişim). Bu olay her bir durum için ayrı ayrı doğrudur. Farklı düzlemlerde bulunan a, b atomu için 1 ve 2 ışını yollandığında kırınıma uğrayarak 1' ve 2' ışınları olarak yansılar. Bir film kağıdına tabakalar arasındaki yapıcı girişime uğramış x ışınları kaydedilir. Kristalin farklı bölümlerinden yansıyan bu x ışınları malzemenin yapısı hakkında bilgi verir. Çünkü atomlar soğurdukları x ışınlarını kendilerine has ışıma yaparlar (karakteristik x ışınları).



Şekil 3.4 x-ışınımı ile kristal analizi mekanizması

Bragg yasasını incelersek düzlemler arasındaki yapıcı girişim yapan ışınlar ve yol farkından kristalografisi hakkında bilgi alırız.



Şekil 3.5 Gelen ışının farklı yüzeylerden yansıması

1' ve 2' ışını arasında bir yol farkı oluşur ($n\lambda = 2d \sin\theta$). Bu şekilde yapıcı girişimde bulunurlar.

$\sin \theta > 1$ olamayacağından $\frac{n\lambda}{2d} < 1$, ve n'nin en küçük değeri 1 olacağından $\lambda < 2d$ olur.

Ve (3.7) bağıntısı elde edilir.

$$\lambda = \frac{2d}{n} \sin \theta \Rightarrow \frac{d}{n} = d_{hkl} \quad (3.7)$$

GS/nSi eklemine x ışınımı ile incelenmesi yüzeyin pürüzlü gözenekli olması sebebiyle gelen x ışınimleri kırınımına uğrayacak ve gözeneklilikle orantılı olarak bir desen oluşturacaktır. Bu desen ile gözenekli malzemenin yapısını ortaya koyar.

Bu analizde $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ dalga boyunda CuK_α ışını kullanıldı. Düzlemler arasında ki mesafe;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.8)$$

ifadesiyle elde edilir. Polikristal yapıdaki malzemelerdeki tanecik büyüklüğü Debye-Scherrer bağıntısı ile belirlendi.

$$D = \frac{0.9\lambda}{d \cos \theta} \quad (3.9)$$

ile bulundu. Philips Pan Analytical X Pert Pro ve “RigakuD/Max-IIIC difraktometreleri ile ölçüldü.

3.6 TiO_2 , Tek Kristal Silisyum ve Gözenekli Silisyum Filmlerin Optik Ölçümleri

TiO_2 ince filminin optik geçirgenliği cam üzerine kaplanmasıyla incelendi. UV-Visible cihazı ile incelenen filmin geçirgenliğine bakıldı. Cihaz 200-1100nm dalga boyu aralığında ışın yollayarak filme çıkan ışınları inceledi. TiO_2 filminin kalınlığı teorik olarak iki paralel yüzey arasında çok sayıda yansıma gerçekleştiği takdirde geçirgenlik ifadesi;

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.10)$$

ile belirlenir. Burada I: filmde çıkan ışığın şiddeti, I_0 : filme gelen ışığın şiddeti, α : soğurma katsayısı ve d: filmin kalınlığını ifade eder. Geçirgenlik ifadesinde R: yansıtma katsayısıdır. R'yi kırılma indisine bağlı olarak ifade edersek;

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (3.11)$$

dir. UV-Visible cihazı ile belirlenen Dalga boyu-Geçirgenlik skalasındaki piklerin bulunduğu dalga boyu ile kalınlık aşağıdaki formülle ifade edilir.

$$\frac{1}{2nd} = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \quad (3.12)$$

TiO₂ direk geçişli bir yarıiletkenidir. Geçirgenlik ifadesinde $\alpha d \gg 1$ yazarsak denklem;

$$T = \frac{I}{I_0} = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (3.13)$$

haline gelir. Soğurma katsayısını çekersek;

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{T}{100(1-R)^2} \right) \quad (3.14)$$

olarak bulunur. Direk geçişli bir yarıiletkenin $\alpha^2 - h\nu$ grafiği çizilirse, eğrinin lineer kısmının $h\nu$ eksenine iz düşümü filmin yasak bant enerjisini verir.

nSi/GS yapısının freestanding yöntemiyle gözenekli kısmının ayrılması ile incelendi. Bu ölçümler “UV/VIS Lambda 2S” Perkin Elmer Spektrometresi ile yapıldı. Optik geçirgenliği ve bant yapısı incelendi.

3.7 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi

Örnek yüzeyi görüntüleme tekniği JSM – 5410LV Scanning Microscope cihazı ile incelendi. Numune yaklaşık 10^{-4} Pa vakumda yüzey üzerine yüksek enerjili odaklanmış elektronların gönderilmesiyle gelen elektronlar ile örnek yüzeyi arasındaki etkileşmenin sinyalleri inceleyerek resme dönüştürür. Sinyal birkaç şekilde elde edilebilir. İkincil

elektronlar, x ışınlarını ve geri saçılmış elektronlar ile görüntü oluşumu sağlanır. Örnek yüzeyinden gelen birincil elektronlar haricinde ikincil elektronlar ve x ışınları ile elde edildiğinden yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilir. Yüksek enerjiye sahip elektronlar örnek atomlarının dış yörüngesindeki elektronlar ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar örnek yüzeyi hakkında bilgi taşır (Auger spektroskopisi). Yörüngedeki elektronlar ile girişim sonucunda yörüngeden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları örnek yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanır. Bu elektronlar ikincil elektronlar olarak isimlendirilir. Sintilatörler ile elektronlar ile görüntüsü sinyale çevrilir. İkincil elektronlar yüzeyin 10nm veya daha düşük derinlikten geldiği için örnek yüzeyinin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsü elde edilmesinde kullanılır. Örnek üzerine gelen e^- demeti, örnek atomları ile elastik girişimlerde gerçekleştirir (yaklaşık 400nm). Bu girişimlerde elektronların numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılırlar. Ve geri saçılmış elektronlar silikon dedektörler ile görüntü haline getirilir.

SEM ile yapılacak incelemede numuneler organik ve inorganik olarak ayrılır. İnorganik numunelerde kendi içerisinde metal ve metal olmayanlar olarak ayrılır. Metal numuneler iletken oldukları için yüzeye kaplama yapılmadan incelenebilir. Metal olmayan numunelerde numune yüzeyi en fazla 20nm olmak üzere altın veya karbon kaplandı.

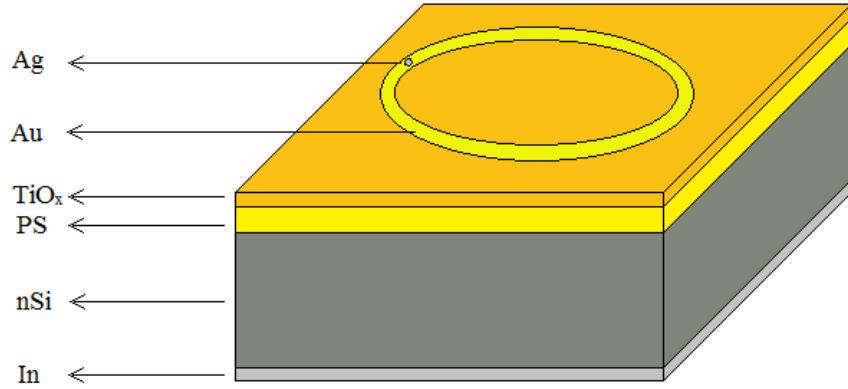
GS/nSi ve TiO_2 /GS/nSi yapıların yüzey görüntüsü elde edildi. SEM resimlerinden gözenekli silisyum filmin kalınlığı ve yüzeyin görüntüsü incelendi. Ve diğer ölçüm tekniğiyle elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldı. Gözeneklerin ortalama yarıçapları tespit edildi.

3.8 Metal/GS ve Metal/ TiO_2 /GS Eklemlerinin Elektriksel Karakteristiklerinin Ölçümü

3.8.1 GS/nSi ve TiO_2 /GS/nSi Eklemlere Omik Kontakların Hazırlanması

Yarıiletken aygıtların, elektriksel karakteristiklerinin ölçülebilmesi için omik kontaklar hazırlandı. Omik kontaklar alınırken elektriksel karakteristiği schottky diyot karakteristiği gösterecek şekilde alındı. İyi bir kontağın varlığından söz edebilmemiz

için, kontağın yapıya iyi tutunması, yeteri derinliğe nüfuz etmesi ve kontak alınan malzemenin istenen yüzeyle sınırlandırılması gereklerini sıralayabiliriz.



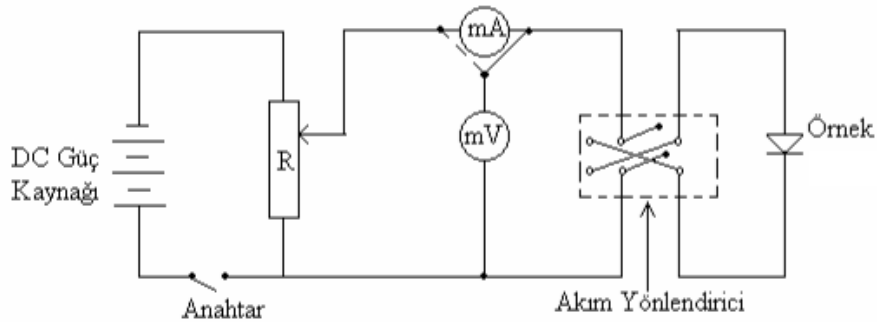
Şekil 3.6 Hazırlanan örneğin resimsel gösterimi

Hazırlanan yapı doğrultma özelliğine sahiptir. Doğrultma derecesi akımın doğru ve ters yöndeki değerlerinin oranları ile belirlenir. Omik kontak için ideal doğrultma katsayısı 1'dir.

Yapı hazırlandıktan sonra farklı ortamlarda akım-gerilim eğrileri, açık devre gerilimi V_{oc} ve kısa devre akımı I_{sc} değerleri belirlendi. GS/nSi, TiO_2 /GS/nSi ve referans almak için TiO_2 /nSi, nSi yapılarının akım gerilim karakteristikleri incelendi.

3.8.2 Akım-Gerilim Karakteristikleri

Hazırlanan yapıların akım gerilim karakteristiği karanlık, oda, aydınlık (15watt'lık tungsten lamba), nem ortamında ve hidrojen içeren sıvılarda incelendi. GS/nSi ve TiO_2 /GS/nSi yapıların akım gerilim karakteristiği bu şekilde çeşitli ortamlarda incelenerek örneklerin ortamlardaki davranışı elde edildi.

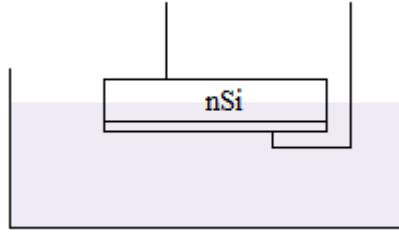


Şekil 3.7 Akım-Gerilim ölçüm şeması [21]

Yukarıda ölçüm şeması gösterilmiştir. Doğru yönde ve ters yönde örnekteki gerilim değerlerine karşılık akım değerleri incelendi. Örnekler devreye yerleştirildikten sonra, karanlık; bir kutu yardımı ile oda; gündüz oda şartlarında, aydınlık: örnek yüzeyi tungsten lamba ile aydınlatılarak, nem; örneğin sadece yüzeyi distile su buharına maruz kalacak ve sabit duracak şekilde hazırlanan düzenekte, hidrojen içeren sıvılarda ise sadece örnek yüzeyi sabit duracak şekilde sıvı ile temas ettirilerek ölçümler alındı.

3.9 Metal/GS/nSi ve Metal/TiO₂/GS/nSi Yapıların NH₃ Sıvılarda Elektriksel Karakteristiklerinin Ölçümü

Amonyak ile belirli oranlarla distile su (dH₂O), ağzı kapatılabilen ve temiz bir şişe içerisinde manyetik karıştırıcı yardımı iyice karıştırıldı. Örneklerin, belirli oranlarla çeşitli NH₃:dH₂O karışımlarında alınan kontaklar vasıtasıyla, akım gelirim karakteristiği akım gerilim düzeneği yardımı ile ölçüldü. Ölçüm alınırken örneğin sadece metal kaplı yüzeyi sıvı ile temas ettirildi.

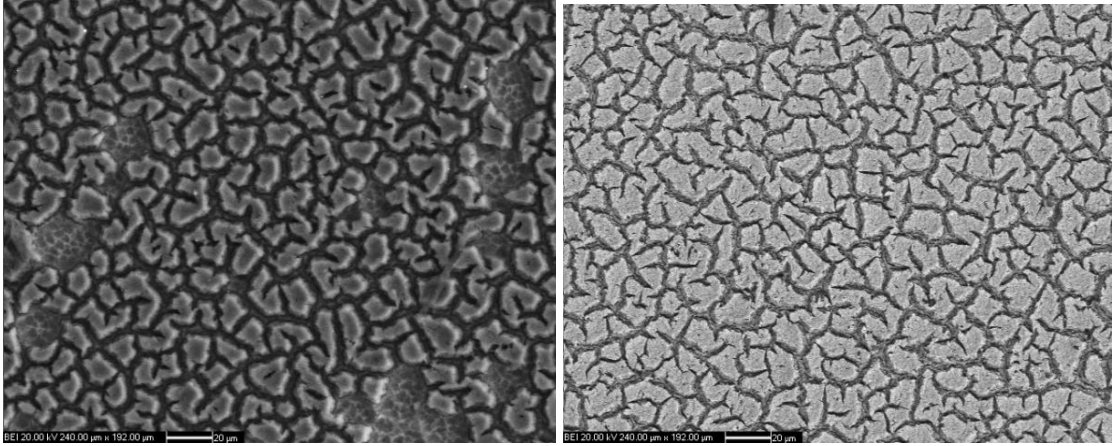


Şekil 3.8 NH₃-dH₂O konsantrasyonlarında ölçüm alınması

Örnekler başka konsantrasyonla oluşturulan NH₃:dH₂O çözeltisi için her ölçümden sonra dH₂O ile sıvı ile temas ettirilen yüzey iyice temizlendi ve sıvı tamamen uçana kadar beklendi.

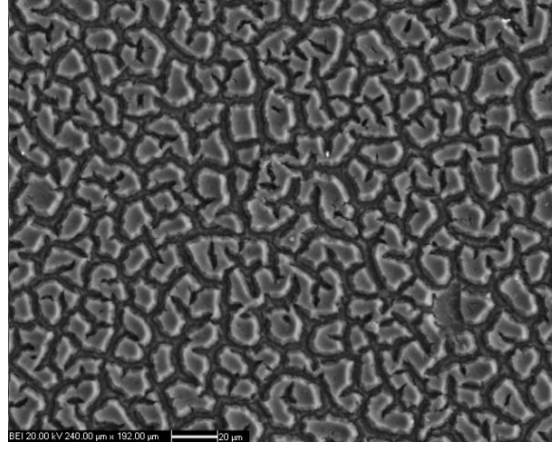
BULGULAR VE TARTIŞMA**4.1 Gözenekli Silisyum ve Gözenekli Silisyum/TiO₂ Filmlerin SEM Analizleri**

Bölüm 3’te anlatılan şekilde taramalı elektron mikroskobu ile yapılan yüzey analizleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir. SEM analizi için 15mA/cm² akım yoğunluklu ve 30 dakika elektrokimyasal anodizasyon süreli gözenekli silisyum örnekler hazırlandı.



a)

b)



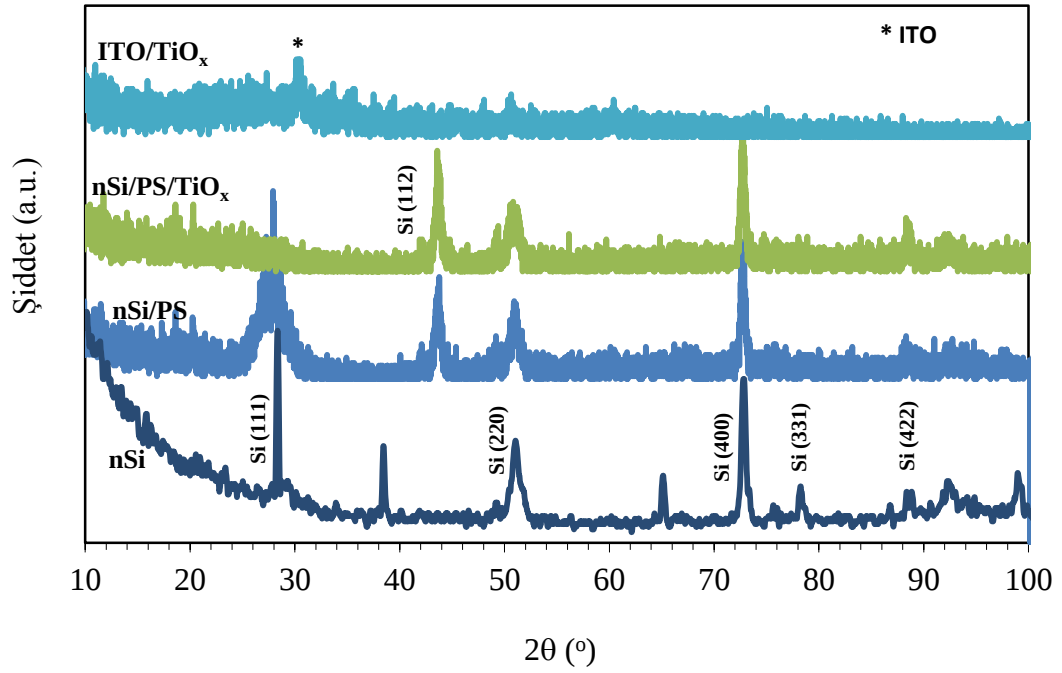
c)

Şekil 4.1 (a) Gözenekli Silisyum, (b) Gözenekli Silisyum/Altın (Au) ve (c) Gözenekli Silisyum/ TiO_2 yüzeylerinin SEM görüntüleri.

Şekil 4.1 de GS, Au/GS ve TiO_2 /GS yüzeylerin SEM resimleri görülmektedir. Burada ardışık aydınlık ve karanlık bölgeler sırasıyla silisyum tepeleri ve gözenek boşluklarını göstermektedir. Au/GS yüzey üzerinde tüm tepe ve boşlukların Au ile kaplandığı görülmektedir. SEM görüntülerinde, TiO_2 kaplı GS yüzey TiO_2 kaplanmamış GS yüzeyine benzer görüntü vermekle birlikte TiO_2 kaplama nedeniyle silisyum tepe kenarlarında TiO_2 kaplanmamış resme göre beyazlıkların arttığı dikkati çekmektedir.

4.2 Silisyum, Gözenekli Silisyum ve Gözenekli Silisyum/ TiO_2 filmlerin Yapısal Özellikleri

Tek kristal silisyum, elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile hazırlanan gözenekli silisyum, TiO_2 kaplı gözenekli silisyum ve TiO_2 filmlerin yapısal özellikleri X-ışınları kırınım metodu ile incelendi. Şekil 4. Bu filmlerin X-ışınları kırınım desenlerini göstermektedir.

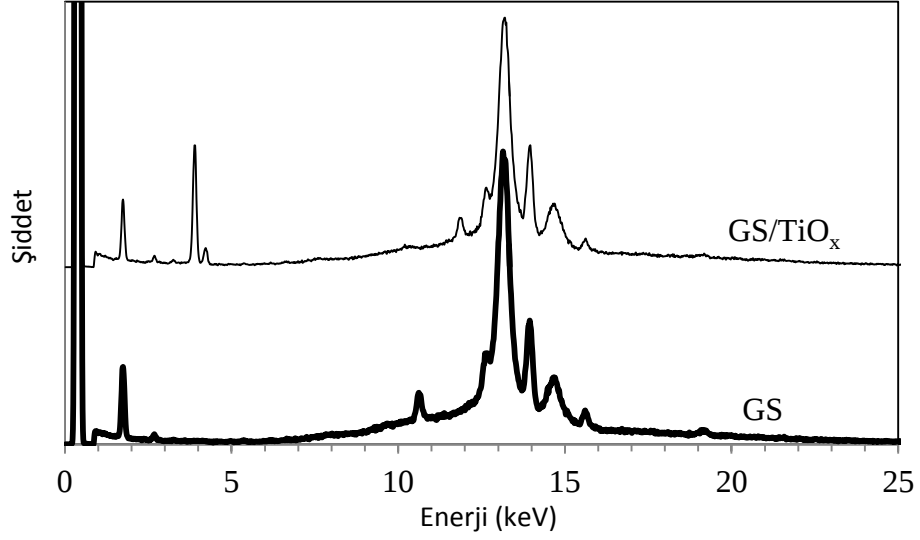


Şekil 4.2 (a) Tek kristal silisyum, gözenekli silisyum, gözenekli silisyum/TiO₂ ve TiO₂ filmlerin X-ışınları kırınım desenleri.

Şekil 4.2 tek Kristal silisyum altlık, Gözenekli silisyum tabaka (64% gözenekli) ve TiO₂ filmlerin xrd kırınım desenleri görülmektedir. Kırınım desenlerinden de görüldüğü gibi gözenekli silisyum tabakanın Kristal yapısı tek kristal silisyumun kristal yapısına çok benzemektedir. Silisyuma ait pikler ve yönelimleri grafik üzerinde gösterilmiştir. 39° ve 65° deki pikler SiC pikleri olduğu belirlenmiştir [10]. Gözenekli silisyumun Kristal örgü parametresinin (0.5528 nm) silisyum altlıktan (0.5456 nm) örgü parametresinden biraz büyük olduğu hesaplarla belirlenmiştir. Bu durum gözenekli silisyum oluşumundaki deformasyona bağlanmıştır. TiO₂ filmin amorf yapıda olduğu görülmüştür.

4.3 nSi/Gözenekli Silisyum ve nSi/Gözenekli Silisyum/TiO₂ yapıların XRF Yöntemiyle İncelenmesi

3. bölümünde anlatıldığı gibi, titanyum gözenekli silisyum üzerinde varlığının belirlenmesi için XRF yöntemi kullanıldı. Gözenekli silisyum ve TiO₂ film kaplı gözenekli silisyum 450 °C de 30 dakika tavlandı. Tavlamadan sonra örneğin yüzeyinden gelen XRF sinyalleri (SiK_{α1}, TiK_{α1} sırasıyla yaklaşık 1.89 ve 4.52 KeV) değerlendirildi (Şekil 4.3).

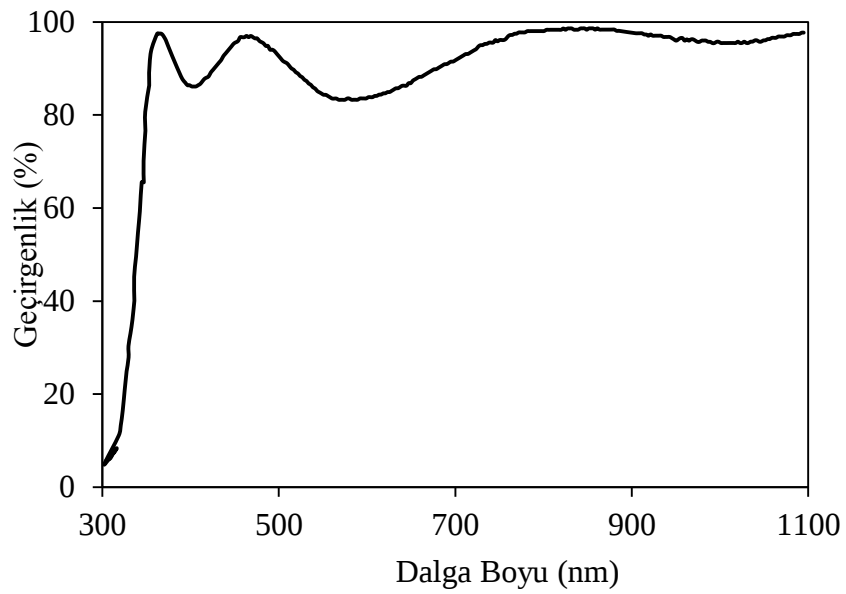


Şekil 4.3 GS ve TiO₂/GS yapıların XRF spektrumları.

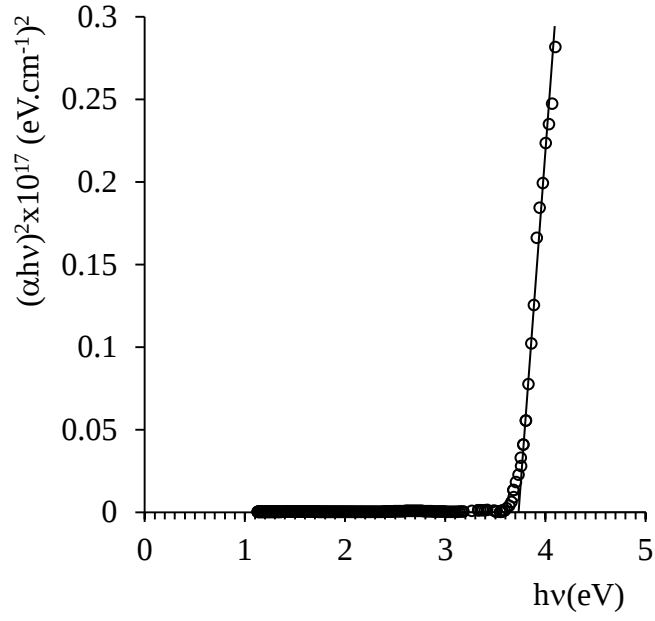
Spektrumdan da görüldüğü gibi TiO₂ kaplamadan önce TiKa-1 pikinin yokluğu kaplanma sonrasında özellikle belirlenen SiKa-1 pik şiddetinin azalması TiO₂ tabakanın varlığını göstermektedir.

4.4 Gözenekli Silisyum ve TiO₂ Filmlerin Optik Spektrumları

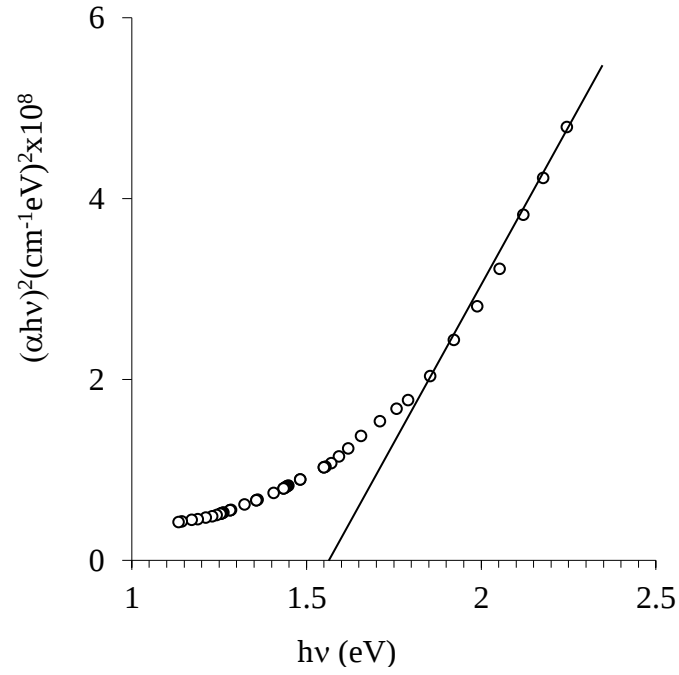
Bölüm 3. te bahsedildiği şekilde hazırlanan ve 64% gözenekliliğe sahip olan GS filmlerin ve TiO₂ ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları alındı ve enerji band aralıkları incelendi.



Şekil 4.4 TiO₂ filmin geçirgenlik spektrumu.



Şekil 4.5 TiO₂ filmin soğurma katsayısının enerjiye bağlı değişimi



Şekil 4.6 GS filmin soğurma katsayısının enerjiye bağlı değişimi

TiO₂ ve GS filmlerin soğurma katsayılarının foton enerjisine bağlılığı aşağıdaki formülle ifade edildiği gösterildi (Şekil 4.4 ve Şekil 4.6).

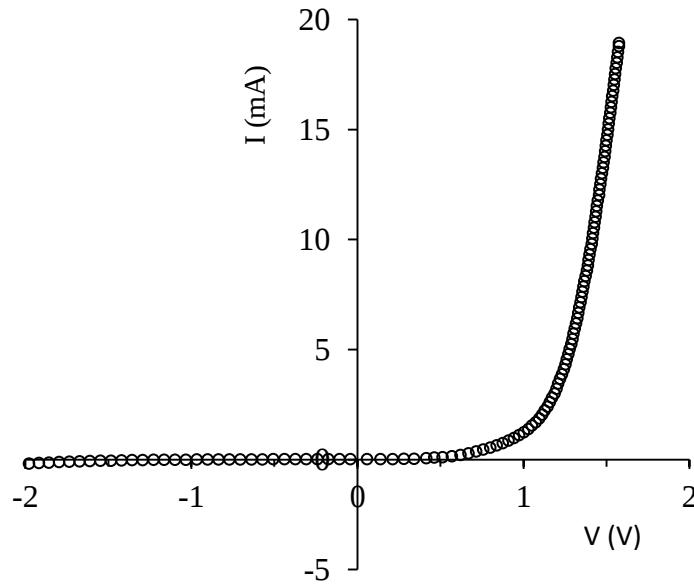
$$\alpha^2(h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (4.1)$$

Burada, E_g , yasak band genişliği, A bir sabittir. Bu sonuca dayanarak, TiO_2 ve GS filmlerin direkt band yapılı olduğu ve yasak band genişliklerinin sırasıyla, 3.8 eV ve 1.55 eV olduğu belirlendi.

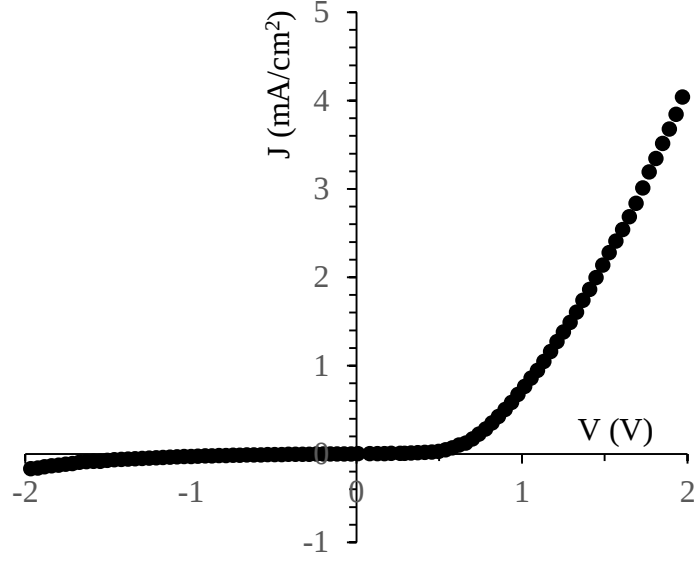
4.5 Au/Gözenekli Silisyum/nSi, TiO_2 /Gözenekli Silisyum/nSi ve Au/ TiO_2 /Gözenekli Silisyum/nSi yapıların Elektriksel Karakteristikleri

4.5.1 Oda Koşullarında Au/Gözenekli Silisyum/nSi, TiO_2 / Gözenekli Silisyum/nSi ve Au/ TiO_2 / Gözenekli Silisyum/nSi yapıların Elektriksel Karakteristikleri

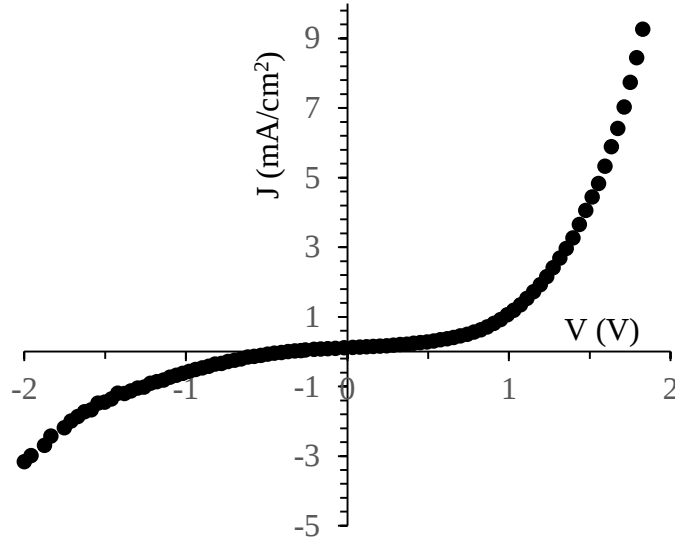
Bölüm 3.1’de bahsedilen yöntemle hazırlanan Au/Gözenekli Silisyum/nSi, TiO_2 /Gözenekli Silisyum/nSi ve Au/ TiO_2 / Gözenekli Silisyum/nSi normal oda şartlarında ($T=300K$, 40% RH), incelenmiştir.



Şekil 4.7 Au/GS/Si eklemi için normal oda şartlarında ($T=300K$, 40%RH) akım-gerilim karakteristiği.



Şekil 4.8 $\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$ eklemi için normal oda şartlarında ($T=300\text{K}$, $40\%\text{RH}$) akım-gerilim karakteristiği.

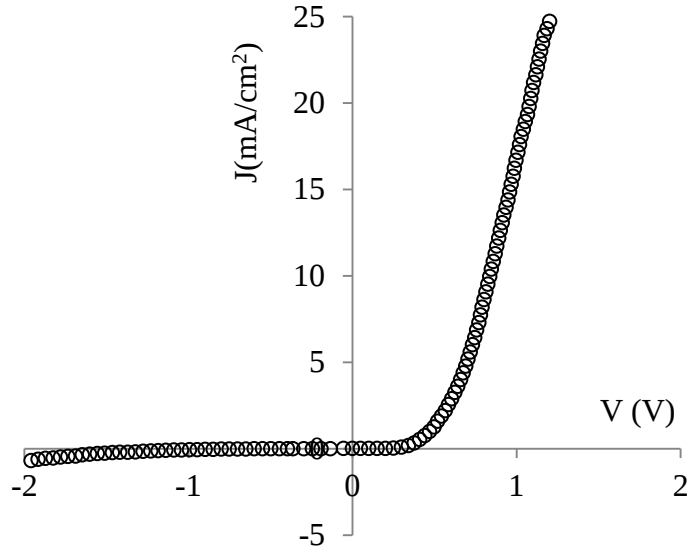


Şekil 4.9 $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$ eklemi için normal oda şartlarında ($T=300\text{K}$, $40\%\text{RH}$) akım-gerilim karakteristiği.

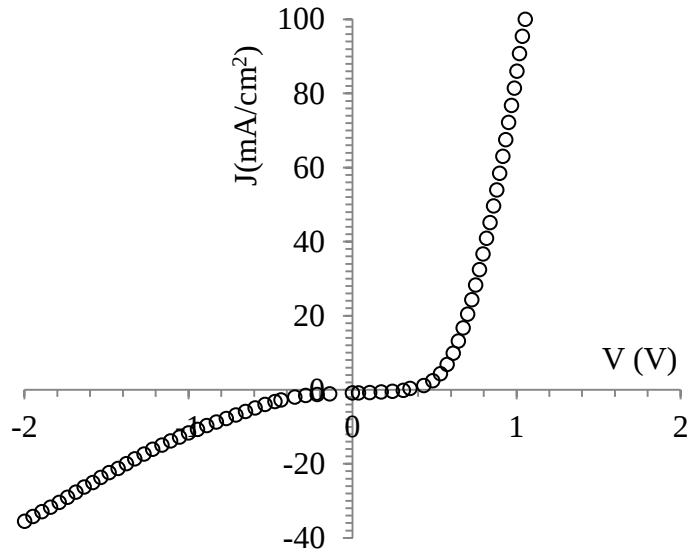
Tüm eklemlerin oda şartlarındaki akım-gerilim karakteristikleri Schottky eklem özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Eklemlerin akım gerilim karakteristiklerine ışın etkisi olmadığından diğer ölçümler oda şartlarında alınmıştır.

4.5.2 Amonyak Çözeltisi Yakıtı ile Gözenekli Silisyum/Silisyum Tabanlı Yakıt Pillerinin Elektriksel Karakterizasyonu

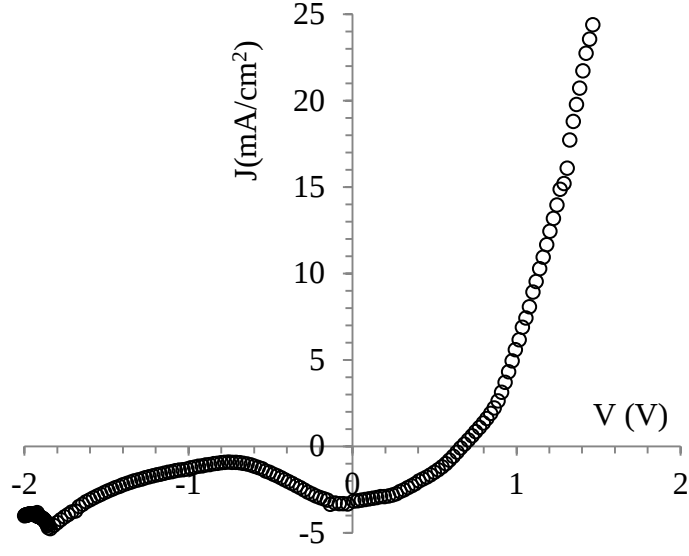
Bölüm 3.1’de bahsedilen yöntemle hazırlanan Au/TiO₂/nSi, Au/Gözenekli Silisyum/nSi, TiO₂/ Gözenekli Silisyum/nSi ve Au/TiO₂/ Gözenekli Silisyum/nSi yapının amonyak çözeltisi içinde (1:1 NH₃:dH₂O) (T=300K, 40% RH), oda ışığında incelenmiştir.



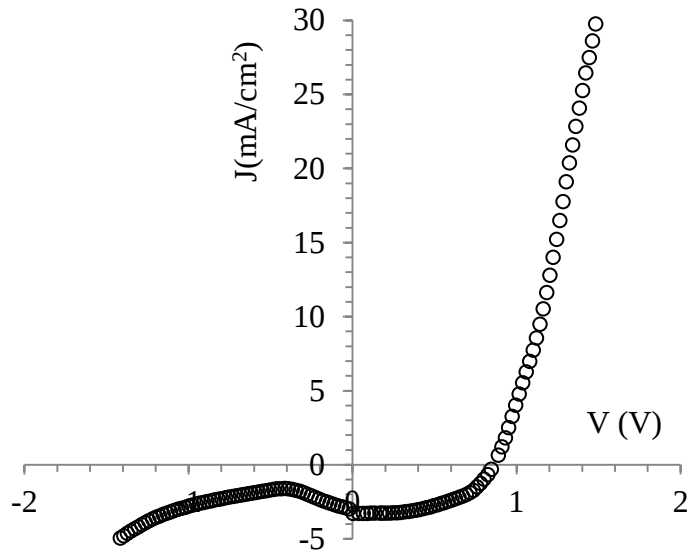
Şekil 4.10 Au/TiO₂/Si yapının amonyak çözeltisi içinde (1:1 NH₃:dH₂O) akım-gerilim karakteristiği.



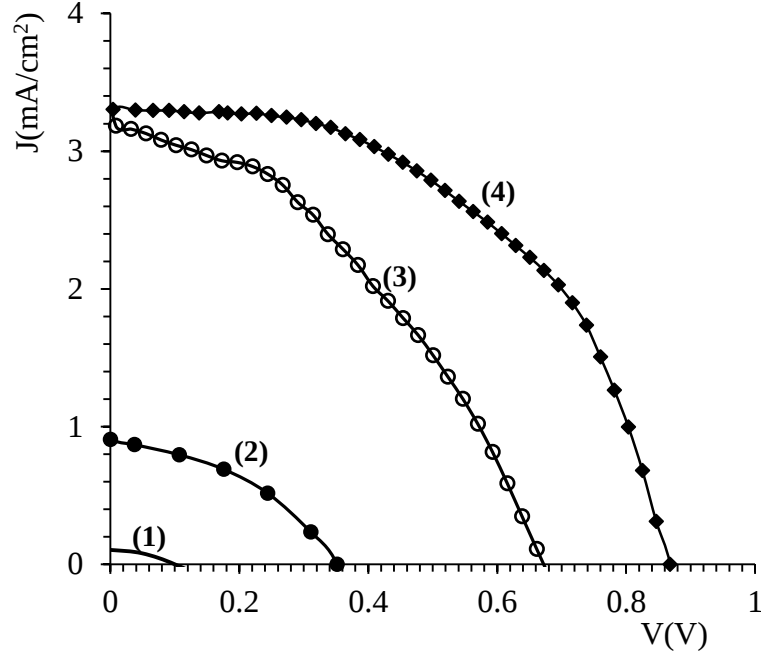
Şekil 4.11 Au/GS/Si yapının amonyak çözeltisi içinde (1:1 NH₃:dH₂O) akım-gerilim karakteristiği.



Şekil 4.12 $\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$ yapının amonyak çözeltisi içinde (1:1 $\text{NH}_3:\text{dH}_2\text{O}$) akım-gerilim karakteristiği.



Şekil 4.13 $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$ yapının amonyak çözeltisi içinde (1:1 $\text{NH}_3:\text{dH}_2\text{O}$) akım-gerilim karakteristiği.



Şekil 4.14 (1) Au/TiO₂/nSi, (2) Au/Gözenekli Silisyum/nSi, (3) TiO₂/ Gözenekli Silisyum/nSi ve (4) Au/TiO₂/ Gözenekli Silisyum/nSi yakıt pillerinin amonyak çözeltisi içinde (1:1 NH₃:dH₂O) açık devre gerilimi-kısa devre akım karakteristikleri

Farklı yapıli eklemlerin 50% amonyak sulu çözeltisinde ürettikleri açık devre gerilim ve kısa devre akımları Çizelge 4.1 de görölmektedir.

Çizelge 4.1 Au/TiO₂/nSi, Au/Gözenekli Silisyum/nSi, TiO₂/ Gözenekli Silisyum/nSi ve Au/TiO₂/ Gözenekli Silisyum/nSi yakıt pillerinin 1:1 NH₃:dH₂O ortamlarda açık devre gerilimleri (V_{oc}) ve kısa devre akımlarının (J_{sc}) değışimi.

Yapı	V _{oc} [mV]	J _{sc} [mA/cm ²]
Au/TiO ₂ /Si	100	0.10
	254	0.9
Au/GS/Si	351	0.90
TiO ₂ /GS/Si	665	3.18
Au/TiO ₂ /GS/Si	868	3.30

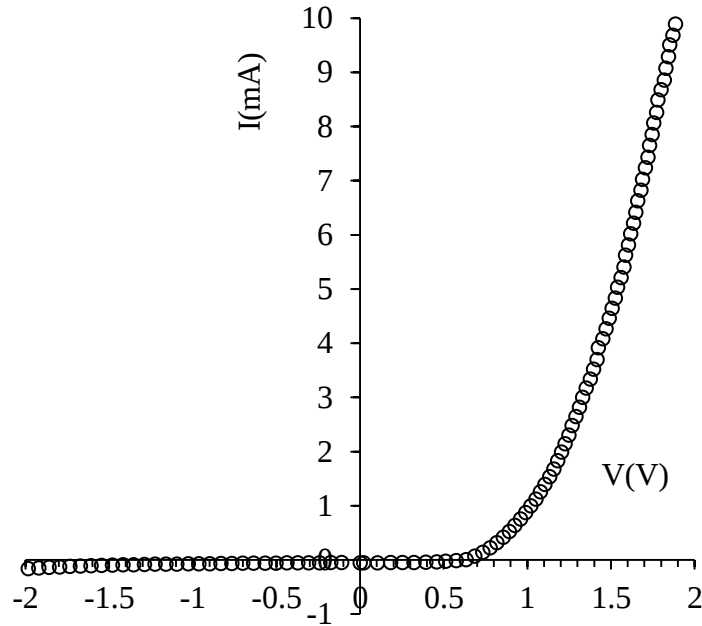
Şekil 4.16 da oda sıcaklığında 4 farklı yapıda üretilen yakıt pillerinin amonyak:dH₂O çözeltisindeki (%50), (1) Au/TiO₂/Si yapısında gözenekli silisyum tabaka olmadan, (2) Au/GS/Si ve (3) TiO₂/GS/Si hücrelerinin gözenekli tabaka ve yalnız bir katalizör ile (Au veya TiO₂ ayrı olarak) ve (4) Au/TiO₂/GS/Si hücresi iki katalizörlü yapılarının

akım yoğunluğu-voltaj karakteristiği görülmektedir. (3) $\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$ ve (4) $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$ hücreleri için kısa devre akım yoğunluğunun yaklaşık olarak aynı olduğu açıkça görülmektedir. Açık devre gerilimi bu hücreler için sırasıyla 0.67V ve 0.87V ve diğer $\text{Au}/\text{GS}/\text{Si}$ (0.35V) hücresinden çok fazladır. $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ yapısının ise gözenekli tabaka olmadan amonyak yakıtına hassasiyeti zayıftır.

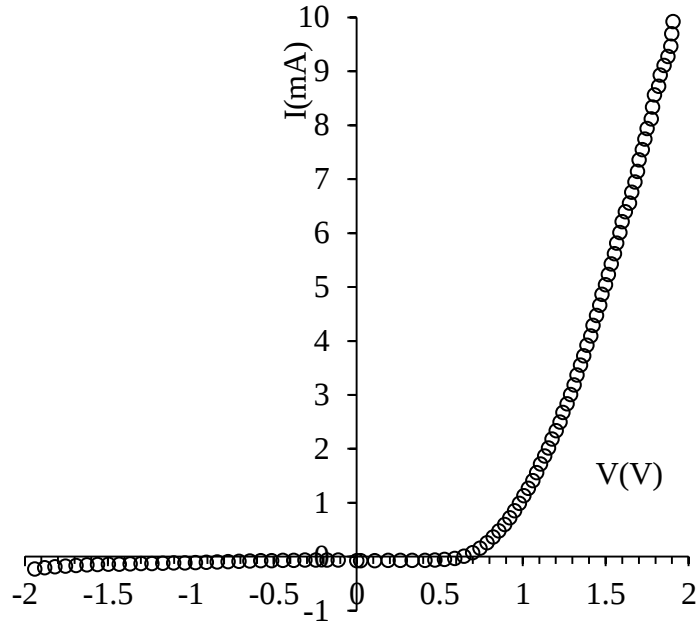
Böylece katalizör tabakasında altın (Au) ile birlikte TiO_2 tabakanın bulunmasının hücrelerin elektriksel parametrelerinin iyileşmesinde önemli rol oynadığı anlaşılmaktadır.

4.5.3 Farklı Konsantrasyonlu Amonyak çözeltisi içinde $\text{TiO}_2/\text{Gözenekli Silisyum/nSi}$ Yakıt Pillerinin Elektriksel Karakteristikleri

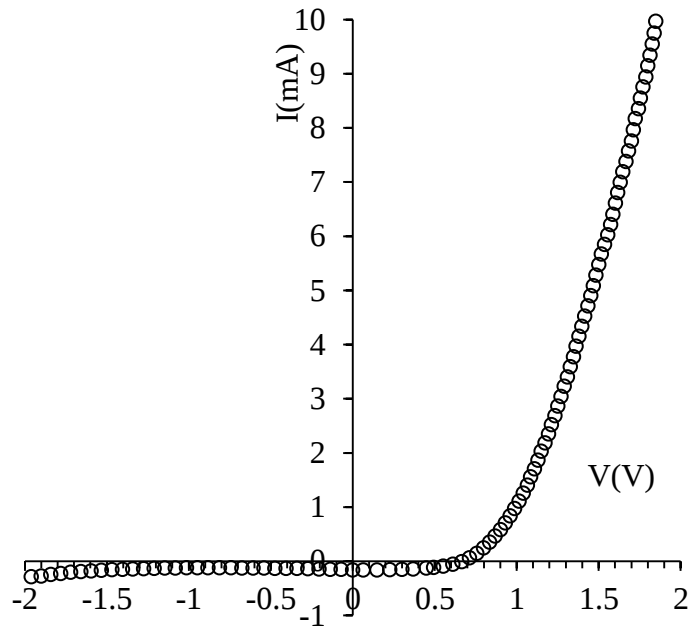
$\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$ hücrelerinin oda sıcaklığında farklı konsantrasyonlu amonyak sulu çözeltilerinde akım yoğunluğu-voltaj karakteristikleri şekil 4.17-4.22 grafiklerinde gösterilmiştir.



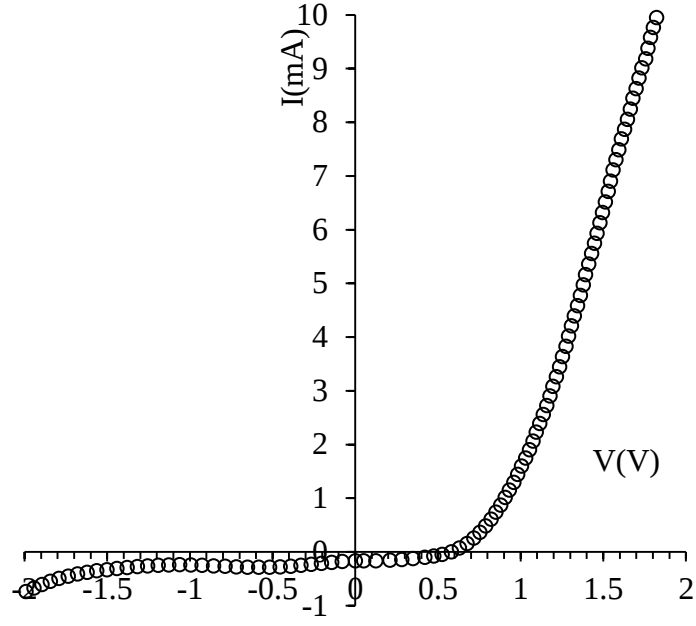
Şekil 4.15 $\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$ eklemi için dH_2O içinde ($T=300\text{K}$) akım-gerilim karakteristiği.



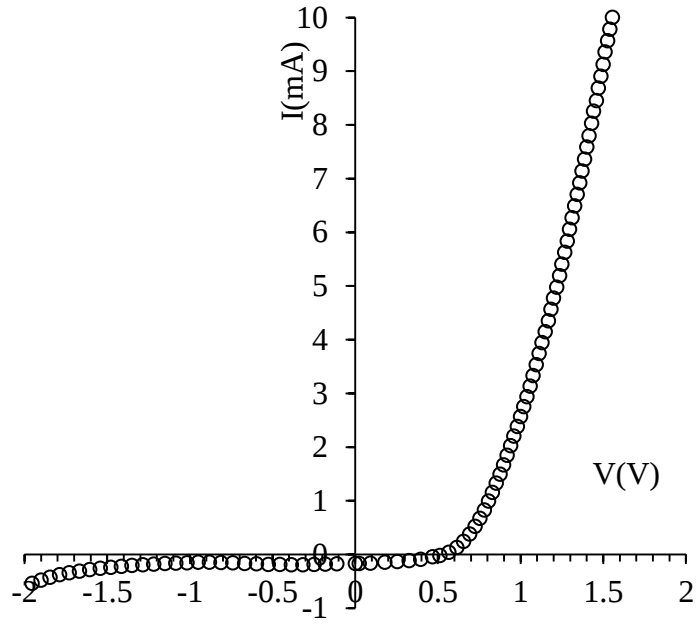
Şekil 4.16 $\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$ eklemi için %1 $\text{NH}_3:\text{dH}_2\text{O}$ içinde ($T=300\text{K}$) akım-gerilim karakteristiği.



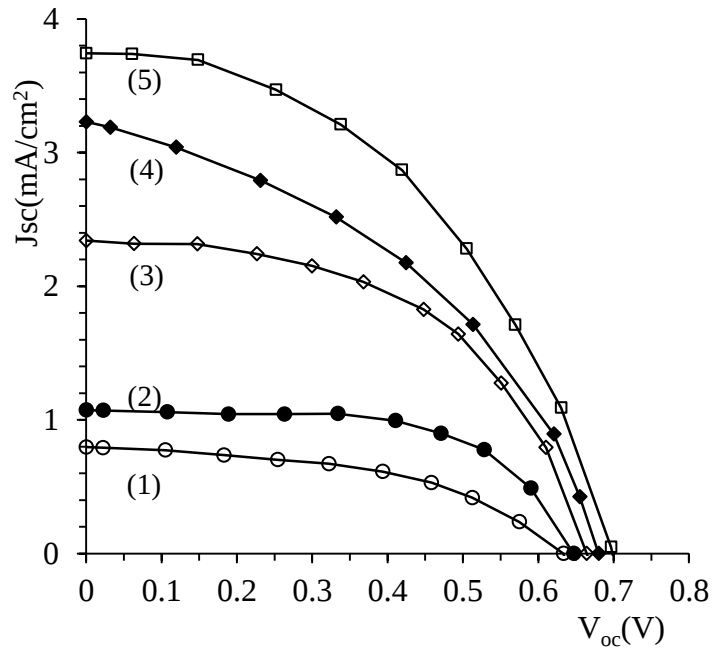
Şekil 4.17 $\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$ eklemi için %10 $\text{NH}_3:\text{dH}_2\text{O}$ içinde ($T=300\text{K}$) akım-gerilim karakteristiği.



Şekil 4.18 $\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$ eklemi için %20 $\text{NH}_3:\text{dH}_2\text{O}$ içinde ($T=300\text{K}$) akım-gerilim karakteristiği.



Şekil 4.19 $\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$ eklemi için %50 $\text{NH}_3:\text{dH}_2\text{O}$ içinde ($T=300\text{K}$) akım-gerilim karakteristiği.



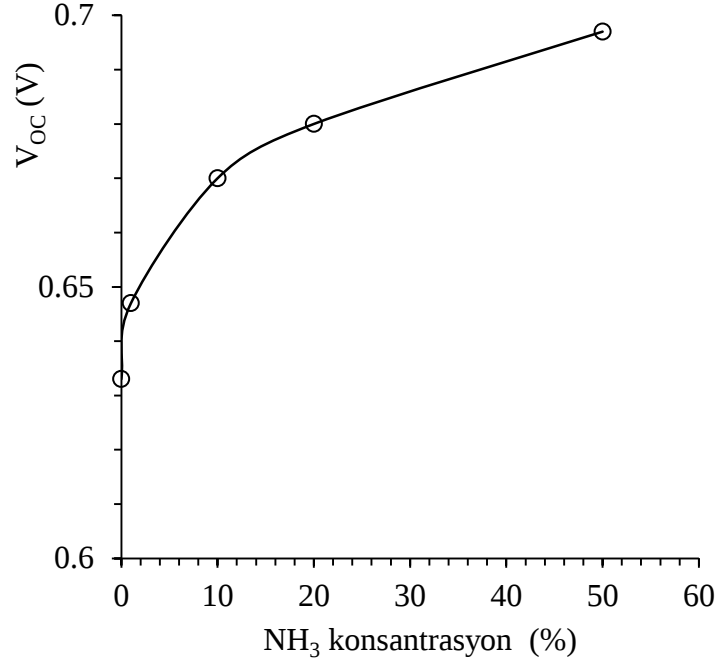
Şekil 4.20 TiO_2 / Gözenekli Silisyum/nSi yakıt pillerinin farklı konsantrasyonlu amonyak çözeltisi içinde açık devre gerilimi-kısa devre akım karakteristikleri

Çizelge 4.2 Au/ TiO_2 / Gözenekli Silisyum/nSi yakıt pillerinin farklı konsantrasyonlu $\text{NH}_3:\text{dH}_2\text{O}$ (0-50%) ortamlarda açık devre gerilimleri (V_{oc}) ve kısa devre akımlarının (J_{sc}) değişimi.

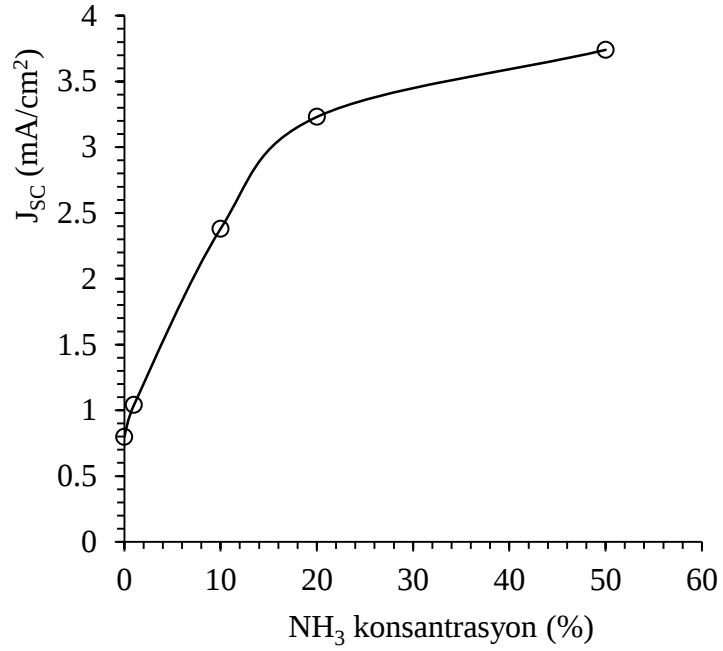
Amonyak oranı (%)	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]
0	633	0.797
1	647	1.04
10	670	2.38
20	680	3.23
50	697	3.74

Amonyak konsantrasyonunun 0-50% aralığında artarken, hem açık devre voltajı hem de kısa devre akım yoğunluğu amonyak konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı görülmüştür. Au/ TiO_2 /GS/Si hücreleri saf suyun yakıt olarak kullanılmasıyla da yakıt pili gibi davranmakta ve elektrik üretmektedir ($V_{oc}=0.63\text{V}$, $J=0.8\text{mA/cm}^2$). Au/ TiO_2 /GS/Si yakıt hücreleri Au/GS/Si hücrelerinde olduğu gibi direkt su yakıt pili karakteristiğini göstermektedir.

Şekil 4.21 ve şekil 4.22 sırasıyla amonyak konsantrasyonuna bağlı olarak $\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$ yakıt pillerinin açık devre gerilimi ve kısa devre akımı değişimleri görülmektedir.

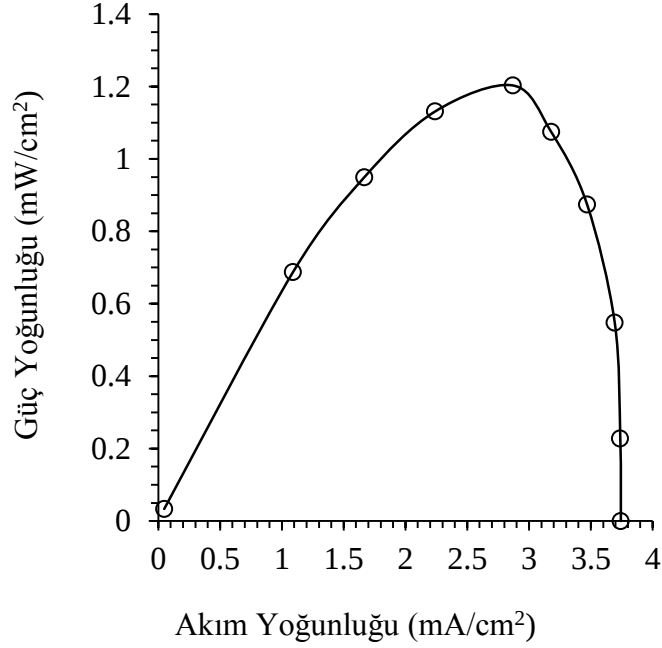


Şekil 4.21 $\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{nSi}$ yakıt pilinin açık devre geriliminin yakıt NH_3 konsantrasyonuna bağlı değişimi.



Şekil 4.22 $\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{nSi}$ yakıt pilinin kısa devre akımının yakıt NH_3 konsantrasyonuna bağlı değişimi.

Şekil 4.23 da $\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$ hücrelerinin 50% amonyak çözeltisi ile çalışma performansını göstermektedir. Oda sıcaklığında $\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$ hücrelerinin maksimum güç yoğunluğu ve açık devre gerilimi sırasıyla $1.2\text{mW}/\text{cm}^2$ ve 0.67 V tur.



Şekil 4.23 $\text{TiO}_2/$ Gözenekli Silisyum/nSi yakıt pilinin oda sıcaklığında 50% amonyak çözeltisi içinde maksimum güç yoğunluğu-kısa devre akım karakteristiği

Böylece birbirini izleyen deney sonuçları, oda sıcaklığında amonyak çözeltisi ile gözenekli silisyum tabanlı yakıt hücrelerinin elektriksel karakteristiklerinden;

- (a) $\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$, $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$ ve $\text{Au}/\text{GS}/\text{Si}$ hücreleri oda sıcaklığında doğrudan amonyak yakıt hücresi özelliği gösterdiği,
- (b) 0-50% aralığında amonyak konsantrasyonunun artışına bağlı olarak hücrelerin açık devre voltajı ve kısa devre akım yoğunluğunun arttığı,
- (c) TiO_2 tabakanın katalizör gibi davrandığı ve hücrelerin elektriksel parametrelerinin belirlenmesinde temel rol oynadığı,

$\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$ ve $\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$ hücrelerinin yakıt olarak 50% NH_3 çözeltisinde elektriksel parametrelerinin sırasıyla $V_{oc}=0.87\text{V}$, $J=3.3\text{mA}/\text{cm}^2$ ve $V_{oc}=0.67\text{V}$, $J=3.2\text{mA}/\text{cm}^2$ olduğu ve bu sonuçların altın ince filmin tek başına katalizör olarak kullanıldığı $\text{Au}/\text{GS}/\text{Si}$ hücrelerden ($V_{oc} = 0.35\text{ V}$, $J = 0.9\text{ mA}/\text{cm}^2$). çok daha yüksek olduğu,

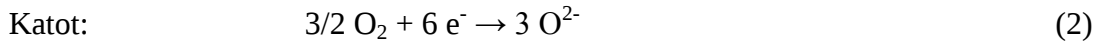
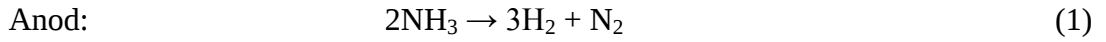
(d) Ayrıca oda sıcaklığında $\text{TiO}_2/\text{GS}/\text{Si}$ hücresinin yakıt olarak su ile ($V_{oc}=0.63\text{V}$, $J=0.8\text{mA}/\text{cm}^2$) elektrik akımı ürettiği ve doğrudan su yakıt hücresi olarak da çalıştığı sonuçlarına ulaşılmıştır.

Daha önce çalışma grubumuzun çalışmalarında [26] $\text{Au}/\text{GS}/\text{Si}$ pillerin direk hidrojen veya hidrojen içeren sıvıların yakıt olarak kullanıldığı duruma benzer şekilde, bu pillerde de elektrik üretim mekanizmasının benzer olduğunu düşünmekteyiz.

Bu çalışmada, $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Si}$, $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Si}$ veya $\text{Au}/\text{PS}/\text{Si}$ pillerde sırasıyla tek başına TiO_2 , Au/TiO_2 veya Au filmler katalitik anode görevi görmektedir. Gözenekli silisyum tabaka proton-iletim membranı ve PS/Si bozuk ve defektli ara yüzeyi katot rolü oynamaktadır.

Şekil 4.13 te $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Si}$ pilin $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Si}$ (3) ve $\text{Au}/\text{PS}/\text{Si}$ (2) pillere kıyasla en iyi sonucu göstermesi Au/TiO_2 katalizör filmin iki kat fazla proton üretimi yapmasına dayandırılmıştır.

Direkt amonyak yakıt pili için elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıda görülmektedir [27]:



Protonlar Au/TiO_2 , TiO_2 veya Au katalizör filmden geçerek ara yüzeye ulaşmakta elektronlar da dış devreyi dolanmaktadır. Daha sonra elektron proton hidrojeni oluşturmakta ve oksijenle birleşerek su molekülü tekrar oluşmaktadır.

$\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Si}$ direkt amonyak yakıt pilinde oluşan açık devre gerilimi 0.87 V oldukça yüksek olmakla birlikte kısa devre akımı literatürdeki yüksek sıcaklıkta çalışan direkt amonyak SOFC lara göre düşüktür [28], [29], [30]. Bunun nedeninin gözenekli silisyum katmanının düşük proton iletkenliği olabileceğini düşünmekteyiz. Bilindiği gibi gözenekli

silisyum süngerimsi bir yapıya sahiptir ve gözenek yüzeyleri Si-H ve Si-O bağları bulunmaktadır. Gözenekli silisyum yapıda proton iletimi Si-H bağlarının kırılması aracılığıyla gerçekleşmektedir. Burada grubumuzun önceki çalışmalarında belirlenen gözenekli silisyumda hidrojenin difüzyon katsayısını [31] kullanarak hesaplanan proton iletkenliğinin 12-15 mS/cm literatürde DMFC lerde kullanılan PEM katman Nafion membrane (yaklaşık 40 mS/cm) göre oldukça düşük olduğu görülmüştür [32].

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada gözenekli silisyum esaslı yakıt pillerinin verimliliğinin artırılması için TiO_2 tabakanın GS tabanlı pillere etkisi incelendi. $\text{Au/TiO}_2/\text{GS/Si}$ ve $\text{TiO}_2/\text{GS/Si}$ Schottky tip eklemlerin hazırlanma teknolojisi geliştirilmiştir. Ayrıca, gözenekli silisyum filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen en önemli sonuçlar şunlardır:

1. Tek kristal silisyum 64% gözenekliliğe sahip gözenekli silisyum ve TiO_2 kaplı GS filmlerin X-ışınları kırınım desenleri (XRD- X-ray diffraction) ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre, gözenekli silisyum filmlerin temelde kristal yapısının, tek kristal silisyumun yapısına sahip olduğu. Fakat, gözenekli silisyum filmlerin örgü parametresi tek kristal silisyumun parametresine nazaran daha büyük olduğu belirlenmiştir. Gözenekli silisyum filmlerin örgü parametrelerinin büyümesi gözeneklerin oluşumu esnasında oluşan deformasyonla izah etmek mümkündür.
2. 64% gözenekliliğe sahip gözenekli silisyum ve TiO_2 filmlerin optik soğurma spektrumlarından elde edilen yasak band genişliklerinin sırasıyla 1.55 ve 3.8 eV olduğu tespit edildi. Gözenekli silisyum filmin yasak band genişliğinin tek kristal silisyumdan fazla olduğu ve direk band yapılı olduğu sonucuna varılmıştır.

3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-Scanning electron microscopy) analizinden gözenekli silisyum, altın kaplı gözenekli silisyum ve TiO_2 kaplı gözenekli silisyum filmlerin yüzey morfolojisi incelendi ve TiO_2 kaplı gözeneklerde ki tepelerdeki rengin açıldığı gözlemlenmektedir. TiO_2 kaplı örnekler yüzeylerindeki düzelmeninde akım-voltaj karakteristiğine etkisi olduğu düşünülebilir.
4. Gözenekli silisyum ve TiO_2 kaplı gözenekli silisyum yapıların XRF yöntemiyle araştırıldı ve gözenekli silisyum üzerinde Ti atomlarının varlığı gösterilmiştir.
5. Au/GS/Si , $\text{TiO}_2/\text{GS/Si}$ ve $\text{Au/TiO}_2/\text{GS/Si}$ eklemlerin akım gerilim karakteristiklerinin analizinden Schottky tipli diyot karakteristiği gösterdikleri belirlendi.

Amonyak çözeltisi eklemlerin I-V karakteristiklerine etkisi ve yakıt pili davranışları belirlendi. Özellikle TiO_2/Si eklemin (GS film yokken) I-V karakteristiklerinde amonyak çözeltisine duyarlılığının çok zayıf olduğu tespit edilmiştir.

Böylece, hazırlık ve yeni tip Direkt Amonyak Yakıt Hücresi (DAFC) karakteristiği proton iletim tabakası olarak kullanılan TiO_2 veya Au/TiO_2 tabakası katalizör etkisi gibi davrandığı ve amonyak solüsyonunun da yakıt gibi davrandığı sonucuna varılmıştır. $\text{Au/TiO}_2/\text{GS/nSi}$ yakıt hücrelerinin oda sıcaklığındaki ölçümlerinde, açık devre voltajı 0.87V ve güç yoğunluğu 1.6 mW/cm^2 geliştirilmiş oldu. Araştırılan yakıt hücresi tipine ek olarak, oda sıcaklığında alınan ölçümlerde yakıt olarak su kullanıldığında da elektrik üretimi sağlandığı çalışma verilerinde elde edilmiştir. Elektrik üretim mekanizması ve gözenekli silisyum tabanlı hücrelerin performansını düzeltme yöntemi olarak kullanılabilir. Direkt Amonyum Yakıt hücresinin araştırılan yönleriyle DMFC ve SOFC ile karşılaştırıldığında; üretim ve kullanım kolaylığı, mikro gözenekli yapının düşük üretim maliyeti ve titanyum dioksit katalizör tabakalarının standart silisyum ile yapılan üretim süreçlerine kolaylıkla dahil olabilmesi ve oda sıcaklığında çalışması avantajları arasında gösterilebilir. Kullanılabilen uygulamalar için, gözenekli silisyum tabanlı DAFC yapılarının performansının daha fazla iyileştirilmesine hala ihtiyaç vardır.

KAYNAKLAR

- [1] Uhlir A., (1956), "Electrolytic Shaping of Germanium and silicon", Bell System Tech. J., 35:333-347.
- [2] L. Canham: Properties of Porous Silicon (INSPEC, DERA, Malvern, U.K, 1997) No. 18.
- [3] Smith, R.L ve Colins, S.D, (1992), "Porous Silicon Formaton Mechanisms", Journal Appl. Phys., 71:R1-21.
- [4] Lehman, V. ve Gösele, U., (1991), "Porous Silicon Formation A Quantum Wire Effects", Appl. Pyhs. Lett., 58:856-858.
- [5] Balagurov, L.A, Bayliss, S.C., Orlov, A.F., Petrova, E.A., Unal, B. ve Yarkin, D.G., (2001), "Electrical Properties of Metal/Porous Silicon/p-Si Structures Whit Thin Porous Silicon Layer", Journal of Appl. Phys., 90,8:4184-4190.
- [6] Faucaran, A., Pascal-Delnnoy, F.,Giani, A., Sackda, A., Combette, P., Boyer, A., (1997), "Porous Silicon Layers Used for Gas Sensor Applications", Thin Solid Films, 297:317-320.
- [7] Miktyaryan Z.H., et.al., "Current-Voltage and Low Frequency Noise Characteristics of Structures with Porous Silicon Layers Exposed to Different Gasses", (2007), Physica E, 160-163.
- [8] Arakelyan V.M., et.al (2007), "Hydrogen Sensitive Gas Sensor Based on Porous Silicon/TiO₂ Structure", Physica E 38,219-221.
- [9] Dimitrov, D.B., (1995), "Current-Voltage Characteristics of Porous-Silicon Layers", Physical Review B, 51,3:1562-1566.
- [10] Dzhafarov, T.D. ve Can, B., (2001), "Hydrogen-Simulated Changes of Proparties of Silver-Porous Silicon Interfaces", Surface Science, 482:1141-1144.
- [11] Dzhafarov T.D., Ömür B. C., Oruç Ç., Allahverdiev Z.A. (2002), "Hydrogen Sensing Characteristics of Cu-PS-Si Structures", Journal of Physics D: Applied Physics, 35:3122-3126.
- [12] T.D. Dzhafarov, Ç. Oruç, S. Aydın, (2004), "Humudity-Voltaic Characteristics of Au Porous Silicon Interfaces", Journal of Physics D: Applied Physics, 37:404-408.
- [13] T.D. Dzhafarov, S. Aydın Yuksel, C. Oruc Lus, "Porous Silicon Based gas Sensors and mini hydrogen cells", Japanese Journal of Applied Physics, 47(10):8204-8207, (2008).

- [14] S.E. Levis, et.al. (2005), Sensor. Actuator. B 110 54.
- [15] L. Haohao, et.al., Langmuir 20 (2004) 5104.
- [16] Y. Shimizu, N. Kuwano, T. Hyodo ve M. Egashira, (2002), Sensor. Actuator. B, 83:195.
- [17] Arakelyana V.M., Galstyana V.E., Martirosyana Kh.S., Shahnazaryana G.E., Aroutiouniana V.M. ve Soukiassian P.G., (2007), Hydrogen sensitive gas sensor based on porous silicon/TiO_{2-x} structure, Physica E 38 219–221.
- [18] Yongxiang Li, Wojtek Wlodarski, Kosmos Galatsis, Sayed Hassib Moslih, Jared Cole, Salvy Russo ve Natasha Rockelmann, (2002), Gas Sensing Properties Of P-type semiconducting Cr-doped TiO₂ Thin Films, Sensor and Actuators B 83 160-163.
- [19] Julija Sabataityte, Ilona Oja, Frank Lenzmann, Olga Volobujeva ve Malle Krunk, (2006), Characterization of nanoporous TiO₂ films prepared by sol–gel method, C. R. Chimie 9 708–712.
- [20] Ammonia as a Hydrogen Source for Fuel Cells: A Review, Denver Cheddie Additional information is available at the end of the chapter.
- [21] Süreyya Aydın Yüksel, (2010).Gözenekli Silisyum Esaslı Sensörlerin Hazırlanması ve İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [22] Çetin Arıkan (2010), İstanbul Üniversitesi Katıhal Fiziği Ders Notları.
- [23] Ayşe Erol (2010), İstanbul Üniversitesi Yarı İletken Ders Notları.
- [24] Serap Güneş (2011), Yıldız Teknik Üniversitesi Yarı İletken Elektronik Ders Notları.
- [25] Özge Tüzün (2005), Metal-Yalıtkan-Yarı İletken Yapıdaki Gözenekli Silisyum Güneş Pillerinin Elektriksel Karakteristikleri, Yüksek Lisans Tezi.
- [26] Dzhaferov T.D. ve Aydın Yuksel (2011), S. Nano-porous silicon-based mini hydrogen fuel cells. In: Manzanera M, editor. Alternative fuel. Rijeka, Croatia: Intech; p. 309-45.
- [27] Zamfirescu C ve Dincer I. 2008, J Power Sources; 185: 459.
- [28] Limin Z, You C, Weishen Y ve Liwu L. Chinese Journ Catal; 2007 28: 749.
- [29] Limin Z ve Weishen Y. (2008), J Power Sources; 179: 92.
- [30] Simons EL, Cairns EJ ve Surd DJ. Electrochem Soc; 1969 116: 556.
- [31] Dzhaferov TD, Can B., (2000), J Mater Sci Let; 19: 287.
- [32] Chu K, Shanon MA, Masel RI. J Micromech Microeng 2007; 17: S243.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mustafa AYDIN

Doğum Tarihi ve Yeri : 07.09.1989 İstanbul

Yabancı Dili : İngilizce

E-Posta : r nustafa@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Fizik	İstanbul Üniversitesi	2010

İŞ TECRÜBESİ

Hava Harp Okulu, Sivil Öğretim Görevlisi (2012-2014)

YAYINLARI

Makale

Bildiri

- 1) Mustafa AYDIN, Süreyya AYDIN YÜKSEL, T. D. DZHAFAROV, C. ORUCLUS, nSi/Porous Silicon/TiO_x/Au Structures for Direct Ammonia Fuel Cells, Poster Presentation, Turkish Physical Society 30Th International Pyhsics Congress, 2-5 September 2013, İstanbul, TURKEY
- 2) Mustafa AYDIN, S.AYDIN YÜKSEL, T. D. CAFEROV, Microporous Silicon for Direct Ammonia Fuel Cell, International Congress on Materials and Renewable Energy (MRE 2013), 1-3 July 2013, Athens, GREECE
- 3) Mustafa AYDIN, Süreyya AYDIN YÜKSEL, Porous Silicon - TiO₂ Based Hydrogen Cells, Turkish Physical Society 29Th International Pyhsics Congress, 5-8 September 2012, Bodrum, TURKEY
- 4) Mustafa AYDIN, S.AYDIN YÜKSEL, Ç.ORUÇ LUŞ, Effect of Porous Silicon Anodization Conditions on Electrical Parameters of Au/PS/nSi Schottky Diodes, Turkish Physical Society 28Th International Pyhsics Congress, 6-9 September 2011, Bodrum, TURKEY

Proje

TiO₂ Gözenekli Silisyum Eklemlerin Elektriksel Özellikleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri