

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GÖZENEKLİ SİLİSYUM ESASLI SENSÖRLERİN
HAZIRLANMASI VE İNCELENMESİ**

Yüksek Fizikçi Süreyya AYDIN YÜKSEL

**F.B.E. Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi: 11 Mart 2010

Tez Danışmanı: Prof. Dr. E. Durul ÖREN (YTÜ)

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Emel ÇINGİ (YTÜ)

Prof. Dr. Nurten ÖNCAN (İÜ)

Prof. Dr. Fatma Z. TEPEHAN (İTÜ)

Doç. Dr. Orhan ÖZDEMİR (YTÜ)

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTIMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖNSÖZ.....	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ.....	14
2. GENEL BİLGİLER	16
2.1 Tek Kristal Silisyumun Elektriksel ve Yapısal Özellikleri.....	16
2.2 Direk ve İndirek Yarıiletkenlerin Band Diyagramları.....	19
2.3 Difüzyon Kuralları ve Difüzyon Mekanizmaları.....	21
2.3.1 Yüzey Difüzyonu ve Mekanizması	23
2.4 Gözenekli Silisyum.....	24
2.4.1 Gözenekli Silisyumun Tarihsel Gelişimi.....	24
2.4.2 Gözenekli Silisyum Oluşturma Süreci ve Elektrokimyasal Aşındırmanın Temelleri.....	26
2.4.3 Gözenekli Silisyumun Oluşum Kimyası ve Gözenek Oluşumu.....	30
2.4.4 Gözenekli Silisyumun Oluşumuna Anodizasyon Koşullarının Etkisi.....	34
2.4.5 Gözenekli Silisyum Filmlerin Optik ve Lüminesans Özellikleri	41
2.5 Metal/Yarıiletken Kontaklar	47
2.5.1 Bariyer Oluşumu.....	47
2.5.2 İdeal Durum	47
2.5.3 Arınma Bölgesi	49
2.5.4 Diyot Özelliklerinin Akım-Gerilim Ölçümlerinden Bulunması.....	51
2.6 Metal/Gözenekli Silisyum Eklemlerin Özellikleri, Sensör ve Pil Uygulamaları ..	53
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	63
3.1 Gözenekli Silisyumun Elde Edilmesi ve Karakteristiklerinin Belirlenmesi	63
3.1.1 Gözenekli Silisyum Yapının Gözeneklilik ve Kalınlık Parametrelerinin Tayini ..	64
3.2 Ag/GS ve Au/GS Schottky Eklemlerin Elde Edilmesi.....	64
3.3 Metal/Si ve Metal/GS/Si Eklemlerin XRF ve XRD Yöntemleri ile Analizi	66
3.3.1 Örneklerin XRD yöntemi ile analizi.....	66
3.3.2 X- Işınları Flüoresans (XRF) Analizi	66
3.3.3 Silisyum ve Gözenekli Silisyuma I.Grup Metallerin (Cu, Ag, Au) Difüzyonunun XRF Yöntemi ile Analizi.....	67
3.4 Tek Kristal Silisyum ve Gözenekli Silisyum Filmlerin Optik Ölçümleri	69
3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	70
3.6 Metal/GS Eklemlerinin Elektriksel Karakteristiklerinin Ölçümü	71
3.6.1 Metal/GS Eklemlere Omik Kontakların Hazırlanması.....	71
3.6.2 Akım-Gerilim Karakteristikleri	72
3.6.3 Nem Ortamında Metal/GS/Si Elektriksel Karakteristiklerinin Belirlenmesi	73

3.6.3.1	Bağıl Nem.....	73
3.6.4	Metal/GS/Si Yapıların Hidrojen İçeren Sıvılarda ve Gaz Ortamlarında Elektriksel Karakteristiklerinin Ölçümü	75
4.	BULGULAR.....	77
4.1	Gözenekli Silisyumun Yapısal, Elektriksel ve Optik Parametreleri.....	77
4.1.1	Gözenekli Silisyumun Yapısal Özellikleri	77
4.1.2	Gözenekli Silisyum ve Metal/GS Yapıların SEM Analizleri.....	80
4.1.3	Gözenekli Silisyum Filmlerin Optik Özellikleri	81
4.2	Ag, Cu ve Au'nun Tek Kristal Silisyum ve Gözenekli Silisyumda Difüzyonu	83
4.2.1	Ag, Cu ve Au'nun Tek Kristal Silisyumda Difüzyonu	83
4.2.2	I. Grup Metallerin (Ag, Cu ve Au) Gözenekli Silisyum Filmlerinde Difüzyonu..	86
4.3	Ag Difüzyonunun Ag/Gözenekli Silisyum Sensörlerin Elektriksel Karakteristiklerine Etkisi	90
4.3.1	Nem Ortamında Ag/Gözenekli Silisyum Sensörlerin Elektriksel Karakteristikleri	90
4.3.2	Hidrojen İçeren Farklı Sıvıların İçinde Ag/Gözenekli Silisyum Sensörlerin Elektriksel Karakteristikleri.....	95
4.4	Metal/GS Sensörlerin Nem, Hidrojen Sülfür ve Karbon monoksit Gazlarına Duyarlılığı.....	99
4.5	Gözenekli Silisyum Esaslı Sensörlerde Hidrojenin Difüzyonu.....	110
5.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	115
	KAYNAKLAR.....	121

SİMGE LİSTESİ

A, S	Alan
d	Kalınlık
D	Difüzyon Katsayısı
e	Elektronun Yüğü
E _a	Akseptör Enerji Seviyesi
E _d	Donör Enerji Seviyesi
E _g	Yarıiletkenin Yasak Band Genişliğı
E _H	Hidrojenin İyonlaşma Enerjisi
h	Planck Sabiti (6.62x10 ⁻³⁴ J.s), Yükseklik
I	Akım
I _d	Doğru yön akımı
I _t	Ters yön akımı
J	Akım Yoğunluğu
k	Dalga Vektörü
m _e [*] , m _h [*]	Elektronun ve Deliğın Etkin Kütlesi
m _i [*]	İletkenlik Bandında Elektronların Etkin Kütlesi
m _v [*]	Valans Bandında Elektronların Etkin Kütlesi
n	Kırılma İndisi, Elektronların Konsantrasyonu
p	Deliklerin Konsantrasyonu
P	Gözeneklilik
q	Yük
R	Yansıma Katsayısı, Direnç
t	Zaman
T	Optik Geçirgenlik, Mutlak Sıcaklık
V	Gerilim
β	İdallik faktörü
ω _{x,y,z}	Kristal Boyutları
φ _b	Bariyer yüksekliğı
α	Soğurma Katsayısı
ε	Dielektrik sabiti
ε _r	Bağıl dielektrik sabiti
λ	Dalga Boyu
ρ	Özdirenç
μ	Mobilite
σ	İletkenlik
ω	Frekans

KISALTIMA LİSTESİ

FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılaltı Spektrometre
GS	Gözenekli Silisyum
RH	Bağıl Nem
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Elektron Mikroskobu
UV	Mor Ötesi
ppm	Milyonda bir birim
XRD	X-Işını Kırınımı
XRF	X-Işını Floresans
EDXRF	Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans
FWHM	Yarı Yüksekliğin Tam Genişliği
V_{oc}	Açık Devre Gerilimi
J_{sc}	Kısa Devre Akımı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Silisyum kristali için kovalent bağ yapısı gösterimi.	16
Şekil 2.2	Silisyum kristalinin yapısı.	17
Şekil 2.3	Yarıiletken malzeme için temel soğurma spektrumu.	19
Şekil 2.4	(a) Direk, (b) İndirek geçişli yarıiletkende yasak band aralığı yakınındaki band yapısının gösterimi.	20
Şekil 2.5	(1) Boşluk, (2) arayer ve (3) tane sınırları mekanizmaları ile hareket eden atomların difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağımlılığı (Caferov, 1998).	23
Şekil 2.6	(1) Gözenekli Silisyum tabakanın (2) tek kristal silisyum üzerinde şematik gösterimi (Lehman vd., 1991).	25
Şekil 2.7	1, 2 ve 6hr anodik aşındırma yapılmış p-tipi silisyumun oda sıcaklığında fotoluminesans spektrumu (Canham, 1990).	25
Şekil 2.8	Geleneksel anodizasyon hücresinin yandan şematik görünümü (Canham, 1997).26	
Şekil 2.9	Tek tanklı anodizasyon hücresinin yandan şematik görünümü (Canham, 1997).28	
Şekil 2.10	Çift tanklı anodizasyon hücresinin yandan şematik görünümü. (Canham, 1997).28	
Şekil 2.11	Hidroflorik asidin sulu çözeltisi içindeki katkılı (a) p ve (b) n- tipi silisyum için tipik akım gerilim karakteristiği (Collins, 1992).	29
Şekil 2.12	Lehman ve Gösele tarafından öngörülen silisyumun aşınma şeması (Lehman vd., 1991).	31
Şekil 2.13	Gözenekli Silisyumda gözenek oluşum mekanizması. (1) Başlangıçta silisyum yüzeyinde gelişi güzel oluşan gözenekler, (2) Gözeneklerin yönelimli büyümesi ve sınır tabakanın oluşumu, (3)Gözenek oluşumunun ileri safhası (Bisi vd., 2000).	32
Şekil 2.14	Gözenekli silisyumun elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafı (Bisi vd., 2000).36	
Şekil 2.15	İki farklı hidroflorik asit konsantrasyonu için akım yoğunluğuna bağlı olarak düşük katkılı p- silisyumdan ($\sim 1\Omega.cm$) oluşturulan gözenekli silisyumun gözenekliliğinin değişimi (Canham, 1997).	36
Şekil 2.16	İki farklı gözenekli silisyum kalınlığı için akım yoğunluğuna bağlı olarak düşük katkılı p- silisyumdan ($\sim 1\Omega.cm$) oluşturulan gözenekli silisyumun gözenekliliğinin değişimi. Hidroflorik asit konsantrasyonu, 35% (Canham,1997).	37
Şekil 2.17	Sabit akım yoğunluğu, hidroflorik asit konsantrasyonu (5%) ve sabit gözenekli silisyum kalınlığı ($d=1\mu m$) için akım yoğunluğuna bağlı olarak düşük katkılı p-silisyumdan ($\sim 1\Omega.cm$) oluşturulan gözenekli silisyumun gözenekliliğinin anodizasyon süresine bağlı olarak değişimi (Canham,1997).	38
Şekil 2.18	Sabit akım yoğunluğu ve hidroflorik asit konsantrasyonu için gözenekli silisyum tabakanın kalınlığının anodizasyon süresine bağlı değişimi (Canham, 1997).	38
Şekil 2.19	İki farklı hidroflorik asit konsantrasyonu için akım yoğunluğuna bağlı olarak gözenekli silisyumun gözenekliliğinin değişimi (Canham, 1997).	39
Şekil 2.20	Sabit akım yoğunluğu ve hidroflorik asit konsantrasyonu için gözenekli silisyum tabakanın kalınlığının anodizasyon süresine bağlı değişimi (Canham,1997).	40
Şekil 2.21	15% hidroflorik asit konsantrasyonu için akım yoğunluğuna bağlı olarak yüksek katkılı n^+ silisyumdan ($\sim 0.018\Omega.cm$) oluşturulan gözenekli silisyumun gözenekliliğinin değişimi (Canham, 1997).	40
Şekil 2.22	Tek boyutlu yarıiletken kuantum kuyusunun şematik gösterimi (Collins, 1997).43	
Şekil 2.23	Metal/yarıiletken kontakların enerji-band diyagramları. (a) Metal ve yarıiletken birbirinden ayrı iken, (b) Metal ve yarıiletken kontağa getirildiğinde. (c) Kontak mesafesi azalmış durumda iken, (d) Kontak mesafesi sıfır olduğu	

	durumda (Sze M. S., 2007).	48
Şekil 2.24	Vakum ortamında temiz yüzeyli metal için atom numarasına bağlı metal iş fonksiyonu (Sze M. S., 2007).	49
Şekil 2.25	Metal/n-tipi yarıiletken ve Metal/p-tipi yarıiletken kontakların farklı beslemeler altındaki enerji band diyagramları (a) Termal dengede, (b) doğru besleme altında, (c) ters besleme altında (Sze M. S., 2007).	50
Şekil 2.26	Schottky diyodun akım-gerilim karakteristiği (Caferov, 2000).	51
Şekil 2.27	Metal-GS-Si yapının farklı bağıl nem ortamlarındaki akım gerilim karakteristiği, (Dimitrov, 1995).	53
Şekil 2.28	Tavlamanın Metal-GS-Si yapının (a) iletkenliğine ve (b) kapasitansına etkisi (Yarkın, 2003).	54
Şekil 2.29	Gözenekli silisyum esaslı sensör (Foucaran vd., 1997).	55
Şekil 2.30	Farklı kalınlıklı gözenekli silisyum filmle hazırlanmış Au/GS/Si yapının oda şartlarında akım-gerilim karakteristiği (Foucaran vd., 1997).	56
Şekil 2.31	Au/GS/Si yapının farklı ortamlarda doğru yön akım-gerilim karakteristiği (Foucaran vd., 1997).	56
Şekil 2.32	Au/GS/Si yapının artan ve azalan nem oranıyla 2V için akım değerleri (Foucaran vd., 1997).	57
Şekil 2.33	(a) Pd/PS/n-Si, (b) Pd/PS/p-Si, (c) Pd/p-Si, (d) Pd/oksitlenmiş PS/p-Si, (e) Pd/SiO ₂ /p-Si sensörlerin iki ardıcıl durumda 600 ppm H ₂ konsantrasyonunda (20% O ₂ .80% N ₂) dinamik kontak potansiyel farkının değişimi (Polishchuk, vd., 1998).	58
Şekil 2.34	Gözenekli silisyum sensörün taslak resmi (Baratto vd., 2000).	59
Şekil 2.35	Au/GS/Si nem sensörünün resmi ve elektriksel kontak şematik gösterimi (Francia, vd., 2005).	59
Şekil 2.36	Au/GS/Si nem sensörünün zamana bağlı değişen nem (gri çizgiler) ile dinamik tepkisi (Francia, vd., 2005).	60
Şekil 2.37	Örneklerin elektriksel kontak yapısı (Rahimi vd., 2006).	60
Şekil 2.38	Örneklerin elektriksel kontak şeması (Mahmoudia vd., 2007).	61
Şekil 2.39	Ag/CH _x /PS/Si/Al yapının farklı tavlama sıcaklıkları için akım-gerilim karakteristiği (Mahmoudia vd., 2007).	61
Şekil 2.40	(a) Sensörlerin farklı sıcaklıklarda O ₂ gazına karşı verdikleri tepki ve (b) Sıcaklığa bağlı tepki ve iyileşme süreleri (Mahmoudia vd., 2007).	62
Şekil 3.1	Elektrokimyasal anodizasyon hücresi şematik gösterimi.	63
Şekil 3.2	Vakumda GS/Si üzerine metal kaplanması şematik gösterimi.	65
Şekil 3.3	Y.T.Ü Fizik Bölümü Katıhal Elektronik Laboratuvarında bulunan elektron demeti buharlaştırma vakum sistemi.	65
Şekil 3.4	X ışını-örnek etkileşmesi sırasında atom kabuklarında oluşan süreçlerin gösterilmesi (a) x-ışını enerjisinin soğurulması, (b) serbest elektronun dışarıya atılması, (c) karakteristik K _α ışınının oluşması.	67
Şekil 3.5	Y.T.Ü Fizik Bölümü Katıhal Elektronik Laboratuvarında bulunan Spectro MIDEX M EDXRF cihazı.	68
Şekil 3.6	Elmas pasta ile yüzeyden metal film çıkarılma öncesinde (a) metal/GS/Si, (b) metal/Si yapılar ve (c) elmas pasta ile yüzeyden metal film çıkarılma sonrasında tabakaların ayrılması.	68
Şekil 3.7	Y.T.Ü Fizik Bölümü Katıhal Elektronik Laboratuvarında bulunan UV/VIS Lambda 2S” Perkin Elmer spektrometresi.	69
Şekil 3.8	Optik ölçüm şeması.	69
Şekil 3.9	Yaklaşık omik kontakların akım-gerilim karakteristikleri, a) küçük doğrultmaya sahip omik kontak, b) direnci gerilime bağlı olan omik kontak (Caferov, 1998).	71

Şekil 3.10	Metal/GS/Si Schottky eklemi.....	72
Şekil 3.11	Örneklerin akım-gerilim karakteristiklerinin ölçüm devresinin şeması.....	73
Şekil 3.12	Y.T.Ü Fizik Bölümü Katıhal Elektronığı Laboratuvarında bulunan akım-gerilim karakteristiği ölçüm sistemi.....	73
Şekil 3.13	Nem deneyleri düzeneği.....	74
Şekil 3.14	Metal/GS/Si yapının farklı hidrojen içeren sıvılarda elektriksel özelliklerinin ölçülmesi için kullanılan sistemin şematik görünümü.....	75
Şekil 3.15	Au/GS/Si yapının hidrojen sülfür gazı ortamında elektriksel özelliklerinin ölçülmesi için kullanılan sistemin şematik görünümü.....	76
Şekil 4.1	(a) Tek kristal silisyum, (b) 30% gözenekliliğe sahip gözenekli silisyum ve (c) 45% gözenekliliğe sahip gözenekli silisyumun X-ışınları kırınım desenleri.	77
Şekil 4.2	(111) Si piki için gözenekli silisyum yapının X-ışınları kırınım desenleri, (1) Tek kristal silisyum, (2) 30% gözenekliliğe sahip gözenekli silisyum.....	78
Şekil 4.3	(111) Si piki için gözenekli silisyum yapının X-ışınları kırınım desenleri, (1) Tek kristal silisyum, (2) 45% gözenekliliğe sahip gözenekli silisyum.....	78
Şekil 4.4	Gözenekli silisyum filmin örgü parametresinin gözeneklilikle değişimi.....	79
Şekil 4.5	GS/Si yapının elektron mikroskobu (SEM) resimleri, (a-1) üstten görünüm, (a-2) Metal kaplı üstten görünüm (b-1) kesit görünüm, (b-2) Metal kaplı kesit görünüm.....	80
Şekil 4.6	Farklı gözenekliliğe sahip gözenekli silisyum filmlerin oda sıcaklığı ve 40% bağıl nem ortamında soğurma katsayılarının foton enerjisiyle değişimi, (1) 25% (2)32%, (3)46%, (4) 60%, (5) 72%, (6) 80% ve (7) 88%.....	81
Şekil 4.7	Gözenekli Silisyum filmlerin yasak band genişliğinin (oda sıcaklığı ve %40 bağıl nemde) gözenekliliğe bağlı olarak değişimi.....	82
Şekil 4.8	I. Grup metallerin (Cu, Ag ve Au) tek kristal silisyumdaki konsantrasyon dağılımı (T=150°C, 10 dk). (Kesintisiz çizgiler <i>erfc</i> -eğrileridir).....	84
Şekil 4.9	Tek kristal Silisyuma I. Grup metallerin (Cu, Ag ve Au) difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişimi, (1) Cu, (2) Ag ve (3) Au.....	85
Şekil 4.10	I.grup metallerin (Cu, Ag ve Au) gözenekli silisyumdaki konsantrasyon dağılımı (T=150°C, 10 dk).....	86
Şekil 4.11	Katkı atomlarının gözenekli silisyum hacmine ve yüzeyinde difüzyonunun şematik gösterimi.....	87
Şekil 4.12	Gözenekli Silisyumda I. Grup metallerin difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişimi (1) Cu, (2) Ag ve (3) Au.....	88
Şekil 4.13	Kızıl ötesi geçirgenlik spektrumu (FTIR), (a) tek kristal silisyum, (b) gözenekli silisyum.....	89
Şekil 4.14	Ag/GS/Si eklemnin oda şartlarında (T=300 K, 40% RH) akım-gerilim karakteristiği (1) karanlık ve (2) aydınlık.....	90
Şekil 4.15	Ag/GS/Si eklemi için normal oda şartlarında (T=300K, 40%RH) akım-gerilim karakteristiği (1) tavlama öncesi ve (2) tavlama sonrası (200°C, 10 dk.).....	91
Şekil 4.16	GS/Si eklemi için normal oda şartlarında (T=300K, 40%RH) akım-gerilim karakteristiği, (1) Karanlık, (2) Aydınlık.....	91
Şekil 4.17	Ag/GS/Si eklemnin normal oda şartlarında (T=300K, 40%RH) ters yön akım-gerilim karakteristiği (1) tavlama öncesi ve (2) tavlama sonrası (200°C, 10 dk.).....	92
Şekil 4.18	Ag/GS/Si eklemnin nem ortamında (95%RH, 300K) ters yön akım-gerilim karakteristiği (1) tavlama öncesi ve (2) tavlama sonrası (200°C, 10 dk.).....	92
Şekil 4.19	Ag/GS eklemnin açık devre geriliminin bağıl nem ile değişim grafiği, (1) tavlama öncesi ve (2) tavlama sonrası (200°C, 10 dk.).....	94
Şekil 4.20	Tavlansamış Ag/GS/Si eklemnin farklı sıvıların içinde doğru yön akım-gerilim karakteristiği, (1) normal oda şartlarında (40% RH), (2) 95% RH, (3) dH ₂ O	

	içinde, (4) deniz suyu içinde.	95
Şekil 4.21	Tavlanmamış Ag/GS eklemnin farklı sıvıların içinde ters yön akım-gerilim karakteristiği, (1) normal oda şartlarında (40% RH), (2) 95% RH, (3) dH ₂ O içinde, (4) deniz suyu içinde.	96
Şekil 4.22	Ag/GS/Si sensörün deniz suyu içinde açık devre geriliminin zamanla değişimi. (1) tavlanmamış ve (2) tavlanmış (200°C, 10 dk.).....	97
Şekil 4.23	Au/GS/Si eklemnin akım-gerilim karakteristiği, (1) normal oda koşullarında (T=300K, 40% RH), (2) nem (T=300K, 85% RH).....	100
Şekil 4.24	Au/GS/Si eklemnin ters yön akım-gerilim karakteristiği, (1) normal oda koşullarında (T=300K, 40% RH), (2) nem (T=300K, 85% RH).	100
Şekil 4.25	Au/PS/Si sensörde açık devre geriliminin bağıl nem ile değişimi.	101
Şekil 4.26	Au/GS/Si eklemnin akım-gerilim karakteristiği, (1) normal oda koşullarında (T=300K, 40% RH), (2) Karbon monoksit gaz ortamında (30 ppm).	102
Şekil 4.27	Au/GS/Si eklemnin ters yön akım-gerilim karakteristiği, (1) normal oda koşullarında (T=300K, 40% RH), (2) Karbon monoksit gaz ortamında (30 ppm).	103
Şekil 4.28	Au/GS/Si sensörde açık devre geriliminin karbon monoksit gaz konsantrasyonu ile değişimi.	103
Şekil 4.29	Au/GS/Si eklemnin akım-gerilim karakteristiği, (1) normal oda koşullarında (T=300K, 40% RH), (2) Hidrojen sülfür gaz ortamında (45ppm).....	104
Şekil 4.30	Au/GS/Si eklemnin akım-gerilim karakteristiği, (1) normal oda koşullarında (T=300K, 40% RH), (2) Hidrojen sülfür gaz ortamında (45ppm).....	105
Şekil 4.31	Au/GS/Si sensörde açık devre geriliminin hidrojen sülfür gaz konsantrasyonu ile değişimi.	106
Şekil 4.32	Au/GS/Si eklemnin ters yön akım-gerilim karakteristiği, (1) normal oda koşullarında (T=300K, 40% RH), (2) nem (300K, 85%RH), (3) Karbon monoksit gaz ortamında, (4) Hidrojen sülfür gaz ortamında.	107
Şekil 4.33	Au/GS/Si eklemnin oda (T=300K, 40% RH) ve hidrojen sülfür gazı ortamlarına (45 ppm) ardıcıl yerleştirme durumlarında açık devre geriliminin zamanla değişimi.	109
Şekil 4.34	Au/GS/Si sensörlerin açık devre gerilimlerinin bağıl nem ile değişimi (295K).111	
Şekil 4.35	Au/GS/Si eklemnin hava (T=295K, 40% RH) ve nem (T=295K, 90% RH) ortamlarına ardıcıl yerleştirme durumlarında açık devre geriliminin zamanla değişimi.	112
Şekil 4.37	Gözenekli silisyum yüzeyde hidrojenin efektif difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişimi (90%RH).	114

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Silisyum yarıiletkeninin bazı özellikleri.	17
Çizelge 2.2 IUPAC gözenek boyutunun sınıflandırılması (Bisi vd., 2000).	33
Çizelge 2.3 Gözenekli silisyum oluşumunda anodizasyon şartlarının gözenekli silisyum parametrelerine etkisi (Bisi vd., 2000).	41
Çizelge 4.1 Gözenekli silisyum filmlerin (111) Si piki için XRD desenlerinden elde edilen parametreler.	79
Çizelge 4.2 Gözenekli silisyum filmlerin kalınlık ve gözenekliliğe bağlı yasak band genişliği.....	82
Çizelge 4.3 Tavlanmış (200°C, 10 dk.) ve tavlanmamış Ag/GS eklemlerin 40% RH ve 95% RH (T=300K) ortamlarında elektriksel parametreleri.	93
Çizelge 4.4 Tavlanmamış ve tavlanmış (200°C, 10dk.) Ag/GS/Si sensörlerin nem ortamında ve hidrojen içeren farklı iletkenlikli ortamlarda açık devre gerilimleri (V_{oc}) ve kısa devre akımlarının (J_{sc}) değişimi.....	97
Çizelge 4.5 Au/GS/Si eklemlerin oda (T=300K, 40% RH), nem (300K, 85%RH), karbon monoksit (300K, 30ppm) ve hidrojen sülfür (300K, 45 ppm) gaz ortamlarında elektriksel parametreleri.	108

ÖNSÖZ

İyi bir araştırmacı olma ve bu yoldaki doktora tezimin hazırlanmasında bana yardımcı, destek ve en önemlisi örnek olan, bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, Sayın Prof. Dr. Tayyar CAFEROV ve Sayın Prof. Dr. E. Durul ÖREN'e çok teşekkür ederim.

Hocalarım, Sayın Prof.Dr. Emel ÇINGI, Prof. Dr. Nurten ÖNCAN ve Prof. Dr. Işık KARABAY'a varlıklarıyla bana güven verip, tecrübe ve bilgileriyle tezimin oluşmasındaki desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Doktora Tez savunmamda jüri olarak bulunan Sayın Prof. Dr. Fatma Z. TEPEHAN ve Sayın Doç. Dr. Orhan ÖZDEMİR'e zaman ayırıp tezimi okuyarak düzeltmeler yaptıkları ve değerli tavsiyeleriyle tezime katkıda buldukları için, çok teşekkür ederim.

Fizik Bölüm başkanımız hocam, Sayın Prof. Dr. Kubilay KUTLU'ya üzerimdeki hak ve emeklerinden dolayı, bölüm başkan yardımcılarımız, Yrd. Doç. Dr. Nursel CAN ve Yrd. Doç. Dr. Kutsal BOZKURT'a bize ayırdıkları zaman ve ilgileri için,

Sayın Doç. Dr. Serap GÜNEŞ'e hem dostluğu hem de tecrübesi ile bana destek olduğu için çok teşekkür ederim.

Araştırma grubu arkadaşlarım, Yrd. Doç. Dr. S.Serkis YEŞİLKAYA, Yrd. Doç. Dr. Çiğdem ORUÇ LUŞ, Öğr. Gör. Dr. Murat ÇALIŞKAN ve Arş. Gör. Fatih ONGÜL'e destekleri için çok teşekkür ederim.

Bölümümüzde beraber çalıştığım diğer tüm hocalarım ve arkadaşlarıma, çok teşekkür ederim.

Ayrıca, hayatım boyunca maddi manevi varlıklarını her an hissettiğim, kalbime, ruhuma ve karakterime kazandırdıkları her şey için, varlığımın bütünlüğü ve bu günlere gelmemin en temel nedenleri annem Şükran AYDIN ve babam Ali AYDIN'a, çok teşekkür eder, emeklerine layık olacağıma söz veririm.

Kardeşlerime, bana hayatın başka bir yönünü gösterdikleri, beni karşılıksız sevdikleri, önemsedikleri ve benimle hayatı paylaştıkları, başkalarıyla hayatı paylaşmayı öğrettikleri için çok teşekkür ederim.

Özellikle bu süreçte bende derin izler bırakarak ebedi yolculuğa çıkan, bir daha kokusunu duyamayacağım ablam, kardeşim Nuran AYDIN'a özlemimi ve üzüntümü dile getirmek isterim.

Yeğenlerime, bir taraftan yaşlandığımı hatırlatmalarına rağmen, bir yandan da "hala umut var" mesajını verdikleri için teşekkür ederim.

İnsanı insan gibi sevmek ve saygı duymaya ek olarak, her an ona baktığımda ruhunun sızladığını hissettiğin bir aşk olarak hayatımda var olan 02 Eylül 2006 ya kadar dostum ve o günden bu yana hem dostum, hem de hayat arkadaşım Barış YÜKSEL'e bana yaşam enerjisi verdiği için teşekkür eder, bir ömür yanında olacağıma söz veririm.

ÖZET

Gözenekli silisyum (GS), kristal yapılı, boşlukların nanometre/mikrometre boyutlu silisyum bir ağ ile çevrelenmiş ve geniş yüzey alanı ($\sim 10^3 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$) ile karakterize edilen, tek kristal silisyumdan elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile elde edilen bir malzemedir. Gözenek yüzeyleri, Si-H ve Si-O bağları ile kaplıdır. Bu bağlar, gözenekli silisyumun elektriksel, optik, lüminesans ve gaz sensörü özelliklerinin değişiminde önemli rol oynamaktadır. Yapının gözenekliliği, Metal/Gözenekli Silisyum/Silisyum yapıların gaz sensörü olarak kullanılmasına yeni bir bakış açısı kazandırmıştır.

Metal (Cu, Ag, Au)/GS/Si Schottky tipli yapıların nem voltaik etkinin yanı sıra, gaz (hidrojen sülfür, karbon monoksit) ve hidrojen içeren sıvı (çeşme suyu, distile su, etanol, metanol, deniz suyu, v.b) ortamlarında bir dış kaynaktan elektrik uygulanmasına gerek olmadan gerilim ürettikleri keşfedilmiştir.

Bu tarzdaki sensörlerin kararlılıkları gözenek yüzeyleri boyunca I. Grup metallerin difüzyonu ile belirlenmektedir. Metal/GS/Si yapıların hazırlanma aşamasında maruz kaldıkları ısı işlemlerde Cu, Ag ve Au'nun gözenekli silisyum yüzeyi boyunca difüzyonu ilk defa bu çalışmada incelenmiş ve metallerin GS yüzeyi boyunca difüzyonlarının tek kristal silisyumdaki hacim difüzyonlarına kıyasla çok büyük ($\sim 10^4$ - 10^5 kat) oldukları belirlenmiştir.

Au/GS/Si Schottky tipli yapıların oda sıcaklığında nem, karbon monoksit ve hidrojen sülfür gaz ortamlarında akım-gerilim karakteristikleri incelenerek, nem ve gaz atmosferlerinin Au/GS/Si, Au/GS yapılarıdaki akım gerilim karakteristiklerine etkidiği, özellikle ters yön akım-gerilim karakteristiklerinde belirgin farklılıklar oluşturduğu gözlenmiştir.

Au/GS/Si yapının nem, karbon monoksit ve hidrojen sülfür gaz ortamlarında 480mV'a kadar açık devre gerilimi ürettiği ve duyarlılık parametreleri sırasıyla yaklaşık, 9 mV/RH, 4 mV/ppm ve 2 mV/ppm olduğu belirlenmiştir. Açık devre gerilimi üretimi, Au/GS/Si yapının hem gaz sensörü hem de mini hidrojen yakıt pili olarak kullanılmasına imkân verdiği belirlenmiştir. Au/GS yapının hidrojen veya gaz uyarımı ile elektrik üretme mekanizması hidrojen yakıt pillerinde kullanılan proton değiştirici membran (PEM: Proton Exchange Membrane) çalışma mekanizması esas alınarak açıklanmıştır.

Anahtar Kelime: Gözenekli silisyum, gaz sensörü, karbon monoksit, hidrojen sülfür, mini hidrojen yakıt pili, yüzey difüzyon, hacim difüzyon.

ABSTRACT

PREPERATION and INVESTIGATION of POROUS SILICON BASED SENSORS

The crystalline structure of porous silicon (PS), prepared by electrochemical anodization method, presents a network of silicon in nanometer/micrometer size regions surrounded by void space with a very large surface-to-volume ratio (up to $10^3 \text{ m}^2/\text{cm}^3$). The pore surfaces are covered by silicon hydrides and silicon oxides. These bonds govern electrical, optical and luminescence properties as well as gas sensor. The porosity of the structure initiates a new perspective as gas sensor in the form of metal/PS structure.

Apart from the humidity voltaic effect, voltage can be produced without externally supplied within various gases ambient such as carbon monoxide, hydrogen sulphur and hydrogen containing liquids (water, distilled water, ethanol, methanol, and sea water) for metal (Cu, Ag or Au)/PS Schottky type structure. In other words, new type gas sensors on basis of metal/PS structures operate well without externally biased.

Stability of such sensors in operation depends on diffusion of metals along the pore surface, lied in Group I in periodic table. Mainly, this work discusses the Cu, Ag and Au diffusion along the surface of porous silicon under heat treatment for the first time. Diffusion coefficients of Cu, Ag and Au along PS surfaces are large by a factor of 10^4 - 10^5 compared with that of monocrystalline Si.

The current-voltage characteristics of the Au/PS/Si Schottky-type structures were investigated in humid, carbon monoxide and hydrogen sulphur gas ambient. It was found that the gas atmosphere influenced the current voltage characteristics of Au/PS/Si and Au/PS structures, particularly in the reverse currents.

The generation of the open-circuit voltage (up to 480mV) was observed at Au/PS junction within humid, carbon monoxide and hydrogen sulphur atmosphere. Quite high values of humidity, carbon monoxide and hydrogen sulphur sensitive parameters (about 9mV/RH, 4 mV/ppm and 2 mV/ppm, respectively) reveal the possibility of both the gas sensors and mini hydrogen fuel cells, based on Au/PS/Si structure. A mechanism of the gas-stimulated generation of the electricity in the Au/PS structures was discussed. Similarly, it was the same mechanisms as in (PEM: Proton Exchange Membrane) hydrogen fuel cells.

Keywords Porous silicon, gas sensor, carbon monoxide, hydrogen sulphur, mini hydrogen fuel cell, surface diffusion, volume diffusion.

1. GİRİŞ

Gözenekli silisyum (GS) ilk defa 1956 yılında Uhlir tarafından tek kristal silisyumun hidroflorik asit (HF) içinde elektrokimyasal aşındırma işlemi esnasında keşfedilmiştir. Bu malzeme nanometre mertebesinde mikrometre mertebesine kadar değişen boyutlarda boşluklarla çevrelenmiş, silisyum iskeletten oluşmakta ve yüksek yüzey alanı (yaklaşık $10^3 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) ile karakterize edilmektedir.

Seyreltik hidroflorik asit içinde tek kristal silisyumun anot ve platin (Pt) metalinin katot olarak kullanıldığı bir sisteme uygulanan potansiyel farkından yararlanılarak elektrokimyasal aşındırma (anodizasyon) ile elde edilen gözenekli silisyumun elektriksel, optik ve morfolojik karakteristikleri; anodizasyon sürecinde asit konsantrasyonu, sıcaklık, kullanılan tek kristal silisyumun iletkenlik tipi, katkı konsantrasyonu, aydınlatma, anodizasyon zamanı ve akım yoğunluğu gibi parametreler ile değişmektedir. Bu parametrelerin gözenekli silisyum malzemenin özelliklerine etkileri hem literatür hem de gurubumuz çalışmalarında araştırılmıştır (Aydın, 2003; Lus, 2004).

Silisyum elektronik ve yarıiletken uygulamalarda çok önemli yer teşkil etmesine karşın, indirek band yapılı olmasından dolayı optoelektronik uygulamalarda yer alamamaktadır. Ancak Canham tarafından 1990 yılında gözenekli silisyumun oda sıcaklığında görünür bölgede fotoluminesans göstermesi ile dikkati üzerine çekmesine ve yoğun araştırmaların başlamasına neden olmuştur. Bu açıdan bakıldığında, tek kristal silisyumdan gözenekli silisyumun elde edilmesi silisyum tabanlı bu malzemeyi optoelektronik uygulamalar için elverişli hale getirmiştir.

Lehmann ve Gösele (1991) gözenekli silisyum filmlerin yasak band genişliğinin tek kristal silisyumun yasak band genişliğine kıyasla fazla olduğunu, malzemenin optik geçirgenlik deneyleri ile göstermişlerdir. Yasak band genişliğinin tek kristal silisyumunkinden fazla olması ilk olarak kuantum sınırlama modeliyle açıklanmış olup, bu modele alternatif ve ek olarak birçok model sunulmuştur.

Gözenekli silisyum yüzeyler silisyum hidrit ve silisyum oksitle kaplıdır. Tsai vd., (1991) gözenekli silisyum yapının ve kompozisyonunun değişim sebebinin hidrojen ve oksijen difüzyonu olduğu savını ileri sürmüştür. Gözenekli silisyumun içteki geniş yüzeye yayılması nedeniyle, yüzey bağları, özellikle, Si-H ve Si-O bağlarının gözenekli silisyumun optik, elektrik ve gaz duyarlılığı özelliklerinin ayarlanmasında önemli rol oynadıkları bilinmektedir. Gözenekli silisyumun bu özellikleri ortam nemliliğine çok duyarlıdır. Dikkate değer bu eğilim, gözenekli silisyum hakkındaki araştırmaları arttırmıştır. Bu durum özellikle Metal-GS yapıların gaz sensörleri gibi kullanılmasına yeni bir bakış açısı kazandırmıştır.

Yamana vd., (1990) Au/GS eklemlerin akımının, bir dış kaynaktan gerilim uygulandığında, bağıl neme bağı olarak değiştiğini keşfetmişlerdir.

Dimitrov (1995) Metal/GS/Si yapının akım-gerilim karakteristiklerini incelemiş ve bu yapıların, Schottky tipli eklem özelliği gösterdiğini, ayrıca bağıl nem değişimi etkisiyle eklemlerin ters yön akım karakteristiklerinin keskin değiştiğini gözlemlemiştir.

Taliercio vd., (1995) gözenekli silisyumun etkili bir oksijen sensörü olarak kullanılabileceğini önerirken, Motohashi vd., (1995) okside olmuş gözenekli silisyum yapının biyosensör olarak kullanılabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Paladyum (Pd) kaplı gözenekli silisyum yapılar (Pd/GS) bir dış kaynaktan gerilim uygulanması ile hidrojen dedeksiyonunu sağlandığı Polishchuk vd., (1998) tarafından açıklanmıştır.

Dzhafarov vd., (2001, 2002, 2004) yıllarında Metal/GS eklemlerin bağıl nem artışı ile ters yön akımının ve dış kaynaktan gerilim uygulaması gerekmeksizin açık devre geriliminin (V_{oc}) artışı keşfetmişlerdir. Grubumuzca yapılan çalışmalarda Au/GS eklemlerin farklı hidrojen içeren sıvılarda açık devre gerilimi ürettiği de göstermiştir.

Bu çalışmanın amaçları;

A) I.Grup Metal/GS/Si Schottky tip yapıların hazırlanma aşamasında mağruz kaldığı ısıl işlemlerin meydana getirdiği metallerin gözenekli silisyum yüzeyi boyunca difüzyonunun ve bu etki ile yapıların elektrik karakterizasyonunda meydana gelen değişikliklerin incelenmesi,

B) n-tipi silisyumdan elde edilen gözenekli silisyum/silisyum yapılar kullanılarak oluşturulan Au/GS/Si yapıların nem ve farklı gaz (CO, H₂S) ortamlarında elektriksel karakteristiklerinin incelenmesi,

C) nem ve farklı gaz (CO, H₂S) ortamlarında Metal/GS/Si yapının duyarlılık mekanizmalarının araştırılması,

D) hidrojenin gözenekli silisyum esaslı sensörlerde difüzyonunun incelenmesi, şeklinde özetlenebilir.

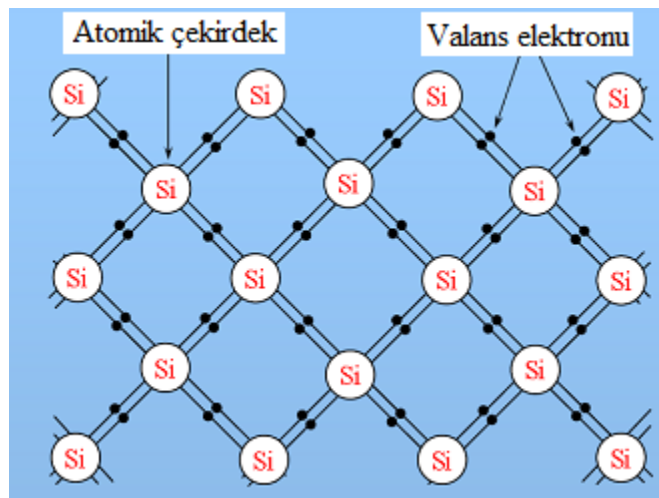
2. GENEL BİLGİLER

Çalışmamızın temel malzemesi olan gözenekli silisyumun ana malzemesi silisyumdur. Bu nedenle gözenekli silisyum özelliklerini tanımadan önce tek kristal silisyumun özelliklerini incelemekte fayda vardır.

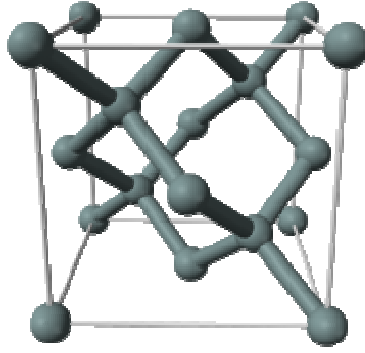
2.1 Tek Kristal Silisyumun Elektriksel ve Yapısal Özellikleri

Katı cisimler elektrik özelliklerine göre; iletken, yalıtkan ve yarıiletken olmak üzere üçe ayrılır. İletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalırken yarıiletkenlerde artmaktadır ve elektriksel öz dirençleri oda sıcaklığında 10^{-4} - 10^{10} (Ωcm) arasında değişmektedir. Günümüzde en çok bilinen ve kullanılan yarıiletken periyodik tablonun IV. grubunda yer alan ve enerji aralığı yaklaşık 1.10 eV olan silisyumdur (Si). İlk olarak 1823 yılında bulunmuştur. İlk silisyum dedektör 1935 yılında Ollie tarafından yapılmıştır. Du Pont (1939) tarafından yüksek saflıkta elde edilmiştir. Czochralski (1952) tarafından aynı isimli teknikle CZ tek kristal olarak üretilmiştir. 1952 yılına gelindiğinde ise silisyum ticari olarak geniş skalalı entegre devre ve cihaz yapımının 80% den fazlasında kullanılmaktaydı. 1990 yılında silisyumdan elektrokimyasal yöntemle elde edilen, görünür bölgede fotoluminesans veren gözenekli silisyumun keşfiyle optik sistemlerde de kullanılmaya başlamıştır.

Bu elementin atom numarası 14 olup, elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ 'dir. Bu konfigürasyondan da görüldüğü gibi valans bandında dört elektron bulunan silisyum atomu kovalent bağlanmayla karakterize edilir ve kristal yapısı elmas kübik yapıdadır (Şekil 2.1 ve Şekil 2.2).



Şekil 2.1 Silisyum kristali için kovalent bağ yapısı gösterimi.



Şekil 2.2 Silisyum kristalinin yapısı.

Silisyumun kristal yapısı Şekil 2.1’de ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Silisyum yarıiletkeninin bazı özellikleri.

Özellik	
Ergime noktası (°C)	1420
Kaynama Noktası (°C)	2355
Sertlik (Mohs)	6.5
Spesifik ısı kapasitesi (J/g.K)	0.7
Isıl iletkenlik (W/m.K)	150
Örgü parametresi (nm)	0.543
Yoğunluk (g/cm ³)	2.33
Yasak band genişliği, 300 K (eV)	1.1
Elektronların mobilitesi, 300 K (cm ² /V.s)	1350
Deliklerin mobilitesi, 300 K (cm ² /V.s)	480
Özden yük taşıyıcılarının konsantrasyonu, 300 K (cm ⁻³)	1.5x10 ¹⁰
Dielektrik katsayısı	12
Kırılma indisi	3.9

İstenilen özelliklere sahip yarıiletken elde edebilmek için bazı yabancı atomlar yarıiletken malzemeye katkılanmaktadır.

Silisyum atomuna periyodik cetvelin V. grup elementlerinden (As, Sb, P, N) biriyle katkılı olduğunda n-tipi silisyum elde edilir. V. grup elementlerin son yörüngelerinde beş valans elektronu bulunur. Bu elektronların dördü silisyum atomunun dört valans elektronu ile kovalent bağ kurar, kalan elektron ise katkı atomuna zayıf elektriksel kuvvet ile bağlıdır ve çok kolay iyonlaşır. Yani katkı atomu silisyum kristaline bir elektron vermiş olur ve bu elektron örgü içinde bağımsız hareket edebilir. Katkı atomu elektron verdiği için donör, donör atomları ile katkılı silisyum ise n-tipi olur. Donör atomlarının yarıiletken içinde buldukları enerji seviyesi, yasak band aralığında ve iletim bandı alt sınırı yakınındadır.

Donör enerji seviyesi E_d ,

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

bağıntısı ile verilir. Burada, ϵ_r ; yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti, m_e ; elektronun kütlesi, m_e^* ; elektronun etkin kütlesi ve E_H ; hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisidir (13.6 eV).

n-tipi yarıiletkende donörün iyonlaşmasıyla valans bandında delik oluşmaz. Donör konsantrasyonuna bağlı olarak n-tipi yarıiletkende elektron konsantrasyonu delik konsantrasyonundan büyük olacağından, elektriksel iletkenlikte elektronların rolü daha fazla olacaktır. Bu nedenle n-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları (n) elektronlar azınlık yük taşıyıcıları (p) ise deliklerdir.

Silisyum atomuna periyodik cetvelin III. grup elementlerinden (In, Ga, Al, B) biri katkılı olduğunda p-tipi silisyum elde edilir. III. grup elementlerin son yörüngelerinde üç valans elektronu bulunur. Bu elektronların üçü silisyum atomunun üç valans elektronu ile kovalent bağ kurar, ancak III. grup atomun bir elektron eksikliği vardır ve bu nedenle de atomun elektron bağlarından biri boş kalır. Bu delik diğer Si = Si bağlarından kapılan bir elektronla doldurulabilir ve delik elektronun yerine geçer. Böylece silisyum atomunun valans bandında bir delik oluşur ve örgü içerisinde III. grup elementten bağımsız olarak hareket eder. Yani katkı atomu silisyum kristalinden bir elektron almış olur. Katkı atomu elektron aldığı için akseptör, akseptör atomları ile katkılı silisyum ise p-tipi olur. Akseptör atomlarının yarıiletken içinde buldukları enerji seviyesi, yasak band aralığında ve valans bandı üst sınırı yakınındadır.

Akseptör enerji seviyesi E_a ,

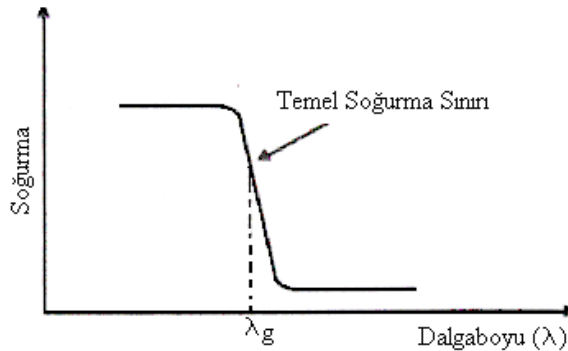
$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_h} \right) E_H \quad (2.2)$$

bağıntısı ile verilir. Burada, ϵ_r ; yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti, m_h ; deliğin kütlesi, m_h^* ; deliğin etkin kütlesi ve E_H ; hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisidir (13.6 eV).

p-tipi yarıiletkende akseptör atomunun valans bandından bir elektron koparmasıyla valans bandında delik oluşur ancak bu boşluğa karşılık iletim bandına bir elektron çıkmaz. Akseptör konsantrasyonuna bağlı olarak p-tipi yarıiletkende valans bandındaki delik konsantrasyonu iletim bandındaki elektron konsantrasyonundan büyük olacağından, elektriksel iletkenlikte deliklerin rolü daha fazla olacaktır. Bu nedenle p-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları (p) delikler, azınlık yük taşıyıcıları (n) ise elektronlardır.

2.2 Direk ve İndirek Yarıiletkenlerin Band Diyagramları

Yarıiletkenlerde soğurma oluşması birkaç mekanizma ile gerçekleşmektedir. Bunlardan en önemlisi, elektronların valans bandından iletim bandına geçmesiyle meydana gelmektedir. Bir elektron, yarıiletkene gelen elektromagnetik dalgadan bir foton ($h\omega$) soğurarak valans bandından iletim bandına geçtiğinde valans bandında bir delik oluşur. Yarıiletken malzeme üzerine düşen fotonun enerjisi en az malzemenin yasak band genişliği kadar olmalıdır. Şekil 2.3'te, yarıiletkenler için şematik soğurma spektrumu görülmektedir. Şekilden de anlaşıldığı gibi; $\lambda_{foton} < \lambda_g$ dalga boylu fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken, $\lambda_{foton} > \lambda_g$ dalga boylu fotonlar ise hemen hemen hiç soğurulmadan yarıiletken malzemeden geçerler. Bundan dolayı Şekil 2.3'te görülen bu iki bölgeyi ayıran sınır, temel soğurma sınırı olarak adlandırılır.

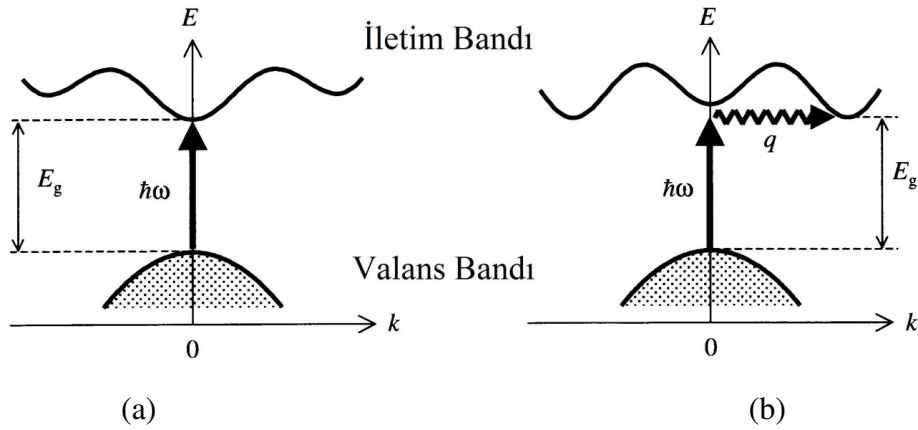


Şekil 2.3 Yarıiletken malzeme için temel soğurma spektrumu.

Temel soğurma sınırında, yarıiletkenin soğurduğu fotonun, valans bandındaki bir elektronu, yasak band genişliğini aşarak iletim bandına çıkarması iki şekilde olabilir:

- (1) Direk Geçişler
- (2) İndirek Geçişler

Şekil 2,4'te direk ve indirek geçişli yarıiletkenlerin band yapıları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4 (a) Direk, (b) İndirek geçişli yarıiletkende yasak band aralığı yakınındaki band yapısının gösterimi.

Direk bandlı yarıiletkenlerde elektron valans bandından iletim bandına dalga vektöründe veya momentumunda herhangi bir değişiklik olmadan geçer. Eğer yarıiletkenin band yapısı Şekil 2.4a'da gösterildiği gibi iletim bandının tabanı ile valans bandının tavanı aynı doğrultuda ($\vec{k}=0$) ise böyle yarıiletkenlere direk band geçişli yarıiletkenler denir. Bu enerji-momentum uzayında dalga vektörü değişiminin sıfır olması anlamına gelir ($\Delta\vec{k}=0$).

Direk band geçişinde eksiton oluşumu veya elektron-delik etkileşmesi ihmal edildiğinde, soğurma katsayısı α ile gelen fotonun enerjisi ($\hbar\omega$) arasındaki ilişki,

$$\alpha = A(\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (2.3)$$

şeklindedir.

$\alpha^2 - \hbar\omega$ grafiğindeki doğrusal bölgenin enerji eksenini kestiği nokta yarıiletkenin yasak band genişliğine karşılık gelmektedir.

İndirek yapılı yarıiletkenlerde (Şekil 2.4b) iletken bandı tabanı ile valans bandı tavanı k momentum uzayında farklı değerlerdedirler. Bu enerji momentum uzayında dalga vektöründeki değişimin sıfırdan farklı olması anlamına gelir ($\Delta\vec{k} \neq 0$). Bu geçişte enerji korunur ancak soğurulan fotonun momentumunun çok küçük olmasından dolayı, valans bandındaki bir elektronun iletim bandına geçebilmesi için, ortamdan bir fononun, kristaldeki örgü atomlarının titreşimi, soğurulması veya ortama yayılması gerekmektedir.

İndirek band geçişinde, soğurma katsayısı α ile gelen fotonun enerjisi ($h\omega$) arasındaki bağıntı,

$$\alpha = B(h\omega - E_g \pm q)^2 \quad (2.4)$$

ifadesi ile verilir. Burada, q fononun enerjisidir. \pm fononun soğurulması ve saçılması ile bağıntılıdır. $\alpha^{1/2}-h\omega$, grafiğindeki doğrusal bölgenin enerji eksenini kestiği nokta yarıiletkenin yasak band genişliğini vermektedir.

Tek kristal silisyum indirek band yapısına sahip iken (Şekil 2.4b), çalışmalarımızda gözenekli silisyum direk band yapıları olduğu keşfedilmiştir. Gözenekli silisyum yapının oda sıcaklığında görünür bölgede lüminesans vermesi direk band yapısıyla ilişkilidir.

2.3 Difüzyon Kuralları ve Difüzyon Mekanizmaları

Katılarda atomlar ısının etkisiyle denge konumları etrafında küçük genlikli titreşimler yaparlar. Sıcaklık arttıkça titreşimlerin genliği artar ve bazı atomlar komşu atomlarla bağlarını koparıp yeni bir denge konumuna geçebilirler. Bu süreç çok sayıda atom için tekrarlanabilir. Bu şekilde atomların ısı etkisiyle bir denge konumundan diğerine atlamalarına *difüzyon* denir. Dolayısı ile atomların malzeme içinde taşınması difüzyon olayı olarak tanımlanır. Eğer taşınan atomlar, saf malzemenin kendi atomları ise olay *özdifüzyon*, katkı atomları yarıiletkende hareket ederse *difüzyon* olarak adlandırılır.

Difüzyon kuralları Fick (1855) tarafından verilmiştir. 1. ve 2. Fick kuralı denilen temel iki kural vardır;

I. Difüzyon Kuralı (1. Fick Yasası) : Homojen katılarda atomların serbest difüzyon akısı, konsantrasyon gradyenti ile orantılıdır.

$$J = -D \frac{dN}{dx} \quad (2.5)$$

Burada, J atomların difüzyon akısı, N atomların konsantrasyonu, D difüzyon katsayısıdır. (-) işareti

atomların akış yönünün, konsantrasyon gradyentinin küçüldüğü yönde gerçekleştiğini göstermektedir.

Difüzyon katsayısı D,

$$D = \beta a^2 \nu \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilir. a: örgü parametresi, ν : atomların kristaldeki titreşim frekansı ve β bir sabittir. Difüzyon katsayısı atomların kristaldeki hareket hızıyla ilgilidir ve birimi cm^2/s dir.

II. Difüzyon Kuralı (2. Fick Yasası): Eşitlik (2.5)'teki süreklilik denklemini 1. Fick kuralına (Eşitlik 2.7) uygularsa, 2. Fick kuralını ifade eden (2.8) eşitliği elde edilir.

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (2.8)$$

Bu kurala göre konsantrasyonun zamanla değişim hızı, konsantrasyonun ikinci türevine bağlıdır. 2. Fick kuralının çözümleri başlangıç ve sınır şartlarına bağlıdır. Yarı sonsuz örneğe sabit konsantrasyonlu kaynaktan difüzyon

$$N(0, t) = N_0$$

$$N(x, t) = 0$$

bağıntıları ile verilir. 2. Fick denkleminin çözümü

$$N(x, t) = \left(1 - \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2.9)$$

şeklinde dir. Burada, N_0 örnek yüzeyindeki ($x=0$) sabit konsantrasyon, $\text{erf}(z)$ Gauss hata fonksiyonunu ifade eder.

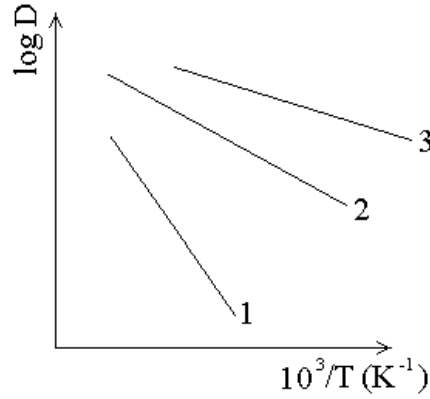
$$\text{erf } z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz \quad (2.10)$$

Katılarda difüzyon katsayısı, Arrhenius kuralına uygun olarak sıcaklıkla eksponansiyel değişim gösterir. Eşitlik (2.11) Arrhenius bağıntısıdır

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{G}{kT}\right) \quad (2.11)$$

Eşitlikteki G , difüzyonun aktivasyon enerjisini, D_0 ise üstel fonksiyon çarpanını ifade etmektedir (Caferov, 1998).

Şekil 2.5'te farklı mekanizmalar ile hareket eden atomların difüzyon katsayısının sıcaklığa bağlılığını göstermektedir.



Şekil 2.5 (1) Boşluk, (2) arayer ve (3) tane sınırları mekanizmaları ile hareket eden atomların difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağlılığı (Caferov, 1998).

2.3.1 Yüzey Difüzyonu ve Mekanizması

Geçmiş yıllar boyunca bilim çevresi gümüşün öz difüzyonu hakkında çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalar, düşük sıcaklıklarda radyoaktif gümüşün polikristal gümüş içine giriciliğinin tek kristal içine giriciliğinden çok daha hızlı olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklıklarda ise her iki yapıda da giricilik oranları birbirine yakın neredeyse eşit olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda polikristal yapıya giriciliğin yüksek olması tane sınırları boyunca (GB) difüzyonu ile yorumlanmaktadır. Halbuki düşük sıcaklıkta difüzyon sürecinin temellerin yeterli bir biçimde açıklayamamaktadır.

Kristal katılarda difüzyon hacimsel, tane sınırlarından ve yüzey difüzyonu olarak üç farklı şekilde meydana gelebilir: birincisi kristal yapının iç kısmına doğru, ikincisi polikristallerin ara yüzeylerindeki düzensizlikler boyunca ve sonuncusu tek ve polikristallerin yüzeylerinde meydana gelir. Hacimsel öz difüzyon bölüm 2.3'te Fick yasaları ile bahsedilmiştir.

Bahsedilen üç difüzyon mekanizmasını karşılaştırmak için Langmuir'in yaptığı çalışmada tungsten içine ve yüzeyine toryum difüzyonu için aktivasyon enerjileri karşılaştırılmış ve $G_v=120\text{kcal/g atom}$, $G_{gb}=90\text{kcal/g atom}$, $G_s=60\text{kcal/g atom}$ olarak hesaplanmıştır.

Burada, G_v hacimsel difüzyonu, G_{gb} tane sınırları boyunca difüzyonu, G_s yüzeysel difüzyonu göstermektedir.

G_v ve G_s nin ve özellikle tane sınırları boyunca ve yüzey difüzyon için D_o katsayısının daha doğru belirlenebilmesi yüzey ve ara yüzey difüzyonu konuları hakkında şimdiye kadar yapılan çalışmalardan çok daha detaylı analizler gerektirmektedir. Analizin gelişimi, difüzyon malzemesinin ara yüzeyde adsorbsiyonunun sınırlandırılmamış olmasıyla özellikle özdifüzyon çalışmaları için önemli olmaktadır (Fisher, 1951).

2.4 Gözenekli Silisyum

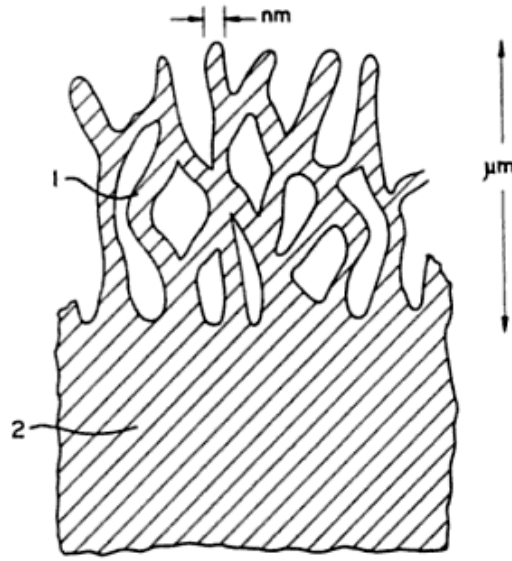
2.4.1 Gözenekli Silisyumun Tarihsel Gelişimi

Gözenekli Silisyum (GS), ilk kez 1956 yılında Uhlir tarafından hidroflorik asit içinde anodik gerilim altında tek kristal silisyum yüzeyinde oluşturulmuştur. Uhlir silisyumun elektriksel aşındırılmasıyla (parlatılmasıyla) ilgili olarak çalışırken uygulanan anodik akımın uygunluğu halinde silisyum yüzeyinde kahverengimsi bir tabaka oluştuğunu gözlemlemiş ancak bunu deneyleri için bir sorun olarak görmüştür. Daha sonra Turner (1958) bu tabakayı daha detaylı olarak araştırmış ve bu tabakaya “Gözenekli Silisyum” adını vermiştir.

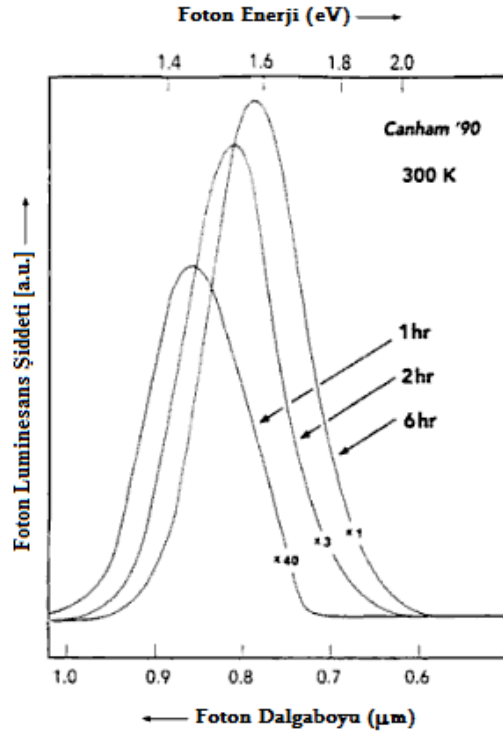
Gözenekli silisyum film tek kristal silisyumun hidroflorik asit tabanlı elektrolitlerle elektrokimyasal yöntemle aşındırılması ile oluşturulmaktadır. Silisyum yüzeyi, düşük pH'lı hidroflorik asit etkisiyle aşınmamaktadır, ancak silisyumun anot olarak kullanıldığı anodizasyon işleminde uygulanan potansiyel fark silisyumun aşındırılmasını sağlar. Bu sistemlerde silisyum anot gibi davranır ve katot olarak ise platin kullanılır. Anot ile katot arasında gerilim farkı oluşturulduğunda silisyum altlık üzerinde birkaç mikrometre kalınlığında gözenekli silisyum film oluşur. Birçok çalışmada gözenekli silisyumun yapısal ve elektriksel özelliklerinin üretim koşullarına bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Bu bağlamda anodizasyon sürecinde tek kristal silisyum içinde bir çeşit birbirine bağlı süngerimsi, yüzeyleri hidrojen ile kaplı sütunsu yapılar oluştuğu söylenebilir ve Şekil 2.6'da bu yapının şematik gösterimi verilmiştir.

1970-1980 yılları arasında gözenekli silisyum, geniş yüzey alanı, gözenekli silisyumun iç yüzeyi anodik aşındırma sonrasında tamamen hidrojenle kaplı olması, bununla birlikte havada oksidasyona oldukça duyarlılığı (çok hızlı oksitlenmesi), kimyasal sensör uygulamaları alanlarında ilgiyi üzerine çekmiştir.

Canham (1990) tarafından oda sıcaklığında gözenekli silisyumun güçlü görünür bölge fotoluminesansını ve dolayısıyla bu filmlerin yasak band genişliğinin silisyumun yasak band genişliğinden fazla olduğunu keşfetmiştir.



Şekil 2.6 (1) Gözenekli Silisyum tabakanın (2) tek kristal silisyum üzerinde şematik gösterimi (Lehman vd., 1991).



Şekil 2.7 1, 2 ve 6hr anodik aşındırma yapılmış p-tipi silisyumun oda sıcaklığında fotoluminesans spektrumu (Canham, 1990).

Şekil 2.7’de p-tipi silisyumdan anodizasyon yöntemiyle farklı sürelerde (1, 2 ve 6hr) aşındırılarak üretilen gözenekli silisyumun oda sıcaklığında fotoluminesans spektrumları görülmektedir. Bu çalışmada anodizasyon süresinin 1 saatten 6 saate artmasıyla birlikte gözenekli silisyum yapı

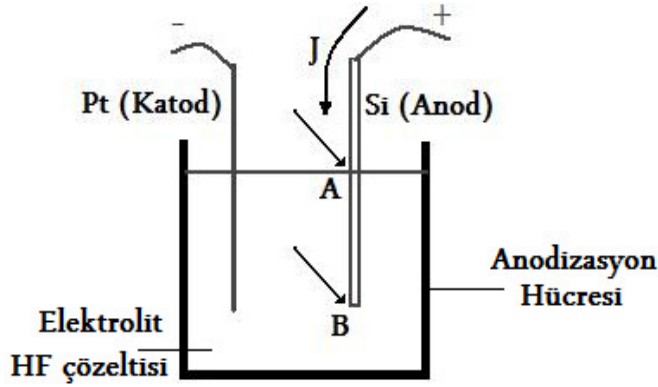
oluşumunda silisyum iskeletin daraldığı, gözeneklerin ise genişlediği gözlenmiştir.

Bu çalışmalardan sonra gözenekli silisyum ve gözenekli silisyum esaslı yapılara dayalı çalışmalar ilgi odağı olmuş ve kısa zamanda çok yol almıştır.

Gözenekli silisyum oluşumunun hidroflorik asit tabanlı çözelti içerisinde tek kristal silisyumun elektrokimyasal olarak aşındırılması ile gerçekleştiğinden daha önce bahsetmiştik. Bu bölümde gözenekli silisyum oluşma sürecini açıklamaya çalışacağız.

2.4.2 Gözenekli Silisyum Oluşturma Süreci ve Elektrokimyasal Aşındırmanın Temelleri

Gözenekli Silisyumun en önemli avantajı temel ve kolay uygulanabilir bir yöntem ile oluşturulmasıdır. Temel anodizasyon hücresi Şekil 2.8'de görülmektedir.



Şekil 2.8 Geleneksel anodizasyon hücresinin yandan şematik görünümü (Canham, 1997).

Burada anot olarak tek kristal silisyum, katot olarak platin (Pt) veya diğer hidroflorik aside dayanıklı iletken malzemeler, elektrolit olarak hidroflorik asit çözeltisi kullanılmakta ve dışarıdan bir gerilim uygulandığında anot ile katot arasında akım gözlenmektedir. Anodizasyon hücresi yapımında teflon gibi aside dayanıklı polimerler kullanılmaktadır.

Anodizasyon olarak adlandırılan bu sistemi oluşturan bileşenleri şimdi tek tek inceleyelim:

Elektrolit: Elektrolit olarak genellikle seyreltik hidroflorik asit çözeltisi kullanılmaktadır. Malzemenin ilk keşfinde hidroflorik asit seyreltmede de-iyonize veya yüksek saflıkta su kullanılmakla birlikte gözenekli silisyum oluşturmanın tarihsel gelişimi sürecinde farklı seyrelticilerin kullanılabileceği ileri sürülmüştür. Temiz silisyum yüzeyinin hidrofobik (su sevmeyen) olması nedeniyle hidroflorik asit sulu çözeltisine saf etanol katılarak silisyum yüzeyinin ıslanabilirliği artırılmıştır. Etanol ile hazırlanan çözeltiler gözenek oluşumu sırasında gözenek

içine sızarken, sulu hidroflorik asit çözeltisi gözenek içine sızamaz. Bu özellik gözenekli silisyum tabakasının derinde tekdüze ve homojen olması için çok önemli kabul edilmiştir.

Bunlara ek olarak anodizasyon sürecinde hidrojen gazı oluşumu meydana gelmektedir. Bu nokta gözenekli silisyum oluşumun kimyası bölümünde ayrıntılı olarak incelenecektir. Hidroflorik asit sulu çözeltisi kullanıldığında hidrojen gazı baloncukları silisyum yüzeye yapışırken etanol içeren veya sadece etanol ile seyreltilen hidroflorik asit çözeltisi kullanıldığında, bu baloncukların silisyum yüzeyinden uzaklaştıkları gözlenmiştir. Gözenekli silisyum oluşumuna sıcaklığın etkisini azaltmak veya en aza indirmek için, hidroflorik asit çözeltisine gliserol ekleyerek çözelti viskozitesi artırılmaktadır.

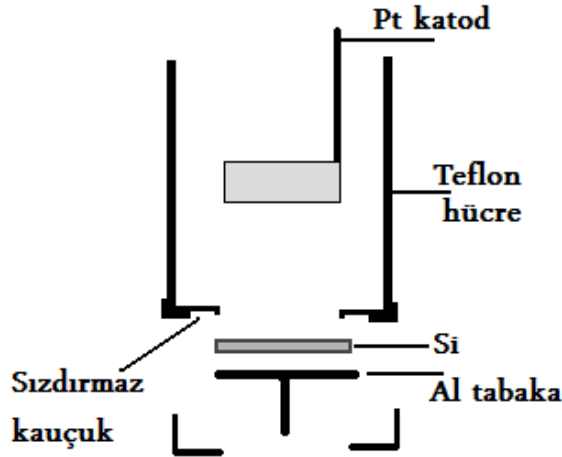
Potansiyel Farkı: Silisyum yüzeyinin aşınmasının kontrolünün diğer bir önemli bileşeni anodik akım veya potansiyeldir. Silisyum yüzeyi düşük pH'lı hidroflorik asit etkisiyle aşınmazken, silisyumun anot olarak kullanıldığı anodizasyon işleminde uygulanan potansiyel farkı silisyumun hidroflorik asit ile aşındırılmasını sağlar. Bu sistemlerde silisyum anot gibi davranır ve katot olarak platin kullanılır. Anot ile katot arasında gerilim farkı oluşturulduğunda Si altlık üzerinde gözenekli silisyum film oluşur. Anodizasyon süreci sonunda oluşan gözenekli silisyumun kalınlık, gözeneklilik gibi özelliklerinin düzenliliği, homojenliğini sağlamak için sabit tutulmaktadır.

Anodizasyon Hücreleri:

1.TİP: Şekil 2.8'de en temel anodizasyon hücresi görülmektedir. Bu hücrenin avantajı temel ve kolay uygulanabilir olmasıdır. Dezavantajı ise A ve B noktaları arasındaki potansiyel farkı nedeniyle oluşabilecek homojen olmayan yapılardır.

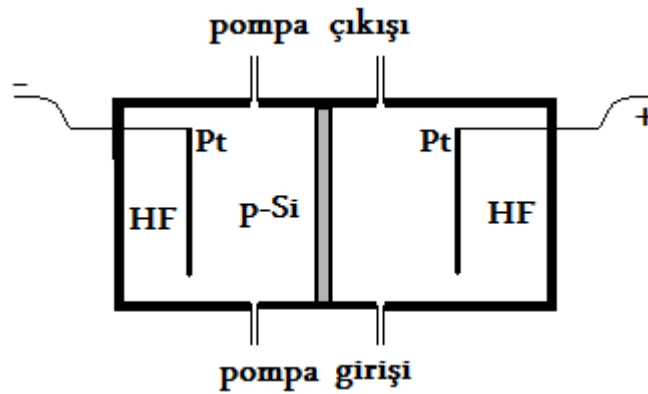
2.TİP: Şekil 2.9'da görülen anodizasyon hücresinin geleneksel hücreden (Şekil 2.8) farkı, tek kristal silisyum anodizasyon hücresinin tabanına yerleştirilmiş olması ve arka kontak olarak alüminyum (Al) tabaka kullanılmasıdır. Alüminyum tabaka düşük dirençli tek kristal silisyum için yeterli olurken yüksek dirençli silisyumun arka yüzeyine alüminyum kaplanmalı ve tavlanarak omik hale getirilmelidir. Kontakın omik olması, gözenekli silisyum yapının homojen olmasında çok önemlidir.

Gözenekli silisyum tek kristal silisyumun sadece elektrolit tarafına bakan yüzeyinde oluşmaktadır. Bu sistem gözeneklilik ve kalınlık parametrelerinin kontrolü açısından daha kolay uygulamaya sahip olması nedeniyle geniş çapta kullanılmaktadır.



Şekil 2.9 Tek tanklı anodizasyon hücresinin yandan şematik görünümü (Canham, 1997).

3.TİP: Şekil 2.10'da çift tank geometrili anodizasyon hücresi görülmektedir. Burada arka kontak görevini elektrolit görmektedir. Böylece oluşan gözenekli silisyum yapı metal kirliliğinden de arındırılmış olmaktadır. Tek kristal silisyum ile iki bölüme ayrılan hücrede iki geniş tabaka platinlerin biri anot biri katot olmak üzere simetrik olarak hidroflorik asit elektrolite daldırılmıştır. Elektrolit; kimyasal pompalar ile dolaştırılmaktadır ve bu sayede H₂ balonları silisyum yüzeyinden uzaklaştırılmaktadır. Aydınlatma gerektiren anodizasyon süreçlerinde anodizasyon hücresinin yapıldığı malzeme 15%'e kadar ışık geçirgen, hidroflorik aside dayanıklı pleksiglas kullanılarak problem çözülmektedir.

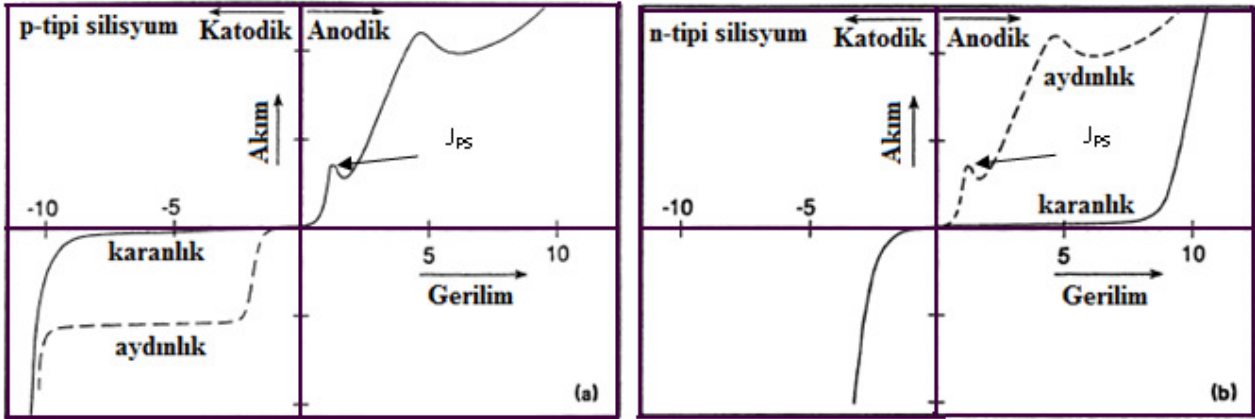


Şekil 2.10 Çift tanklı anodizasyon hücresinin yandan şematik görünümü. (Canham, 1997).

Elektrolit/Yarıiletken Akım Gerilim Karakteristiği: Son zamanlarda gözenekli silisyum çalışmalarında alternatif modeller kullanılmasına rağmen birçok çalışmada gözenekli silisyum oluşumunun elektrokimyasal akım-gerilim karakteristiğiyle ilgili olarak yarıiletken/elektrolit ara

yüzünün Schottky diyot modeliyle ilişkilendirmişlerdir. Bu modeli Collins vd., (1992) önermişlerdir. Silisyum elektrokimyasının temel bilgisi gözenek oluşumunun temelini oluşturmaktadır. Sulu çözelti içerisinde silisyuma potansiyel fark uygulandığında, ölçülebilir bir dış akım meydana gelir. Bununla birlikte, silisyum/elektrolit ara yüzeyinde akım geçişi olmadığı için elektronik akımdan iyonik akıma bir değişim olmaktadır. Bu anlamda, silisyum ara yüzeyinde spesifik bir redoks reaksiyonu meydana gelir. Potansiyel uygulanmasıyla gözenekli silisyum oluşumunun doğası olan kesin kimyasal reaksiyon başlar. Şekil-2.11'de hidroflorik asidin sulu çözeltisi içindeki katkılı n ve p-tipi silisyum için tipik akım gerilim karakteristiği görülmektedir.

Bazı önemli farklar dışında, yarıiletken/elektrolit ara yüzü için akım-gerilim eğrileri ideal Schottky diyot karakteristiği göstermektedir.



Şekil 2.11 Hidroflorik asidin sulu çözeltisi içindeki katkılı (a) p ve (b) n- tipi silisyum için tipik akım gerilim karakteristiği (Collins, 1992).

Şekil 2.11'de görüldüğü üzere ideal Schottky diyot karakteristiğinden farklı durumlar söz konusudur. Bunlar;

1. n ve p tipi silisyumun çoğunluk yük taşıyıcıları farklı olmakla birlikte ara yüzde meydana gelen kimyasal reaksiyon aynıdır.
2. Ters yön karanlık akımlar normal Schottky diyotta beklenen değerlerden yaklaşık üç kat fazladır.
3. Hem n hem de p-tipi silisyum katodik olarak kutuplanmış ve anot olarak görev yapmaktadır. Katodik reaksiyonun en önemli kısmı Si/HF ara yüzünde hidrojen gazı oluşumuyla birlikte suyun indirgenmesidir.

4. Silisyum aşındırma sisteminde anot olarak rol oynadığında yüzeyi çözünmektedir ve silisyum içine doğru derin boşluklar oluşur. Eğer anodik potansiyel belirli bir değerin (bu değer sınır akım değeri olarak bilinir (J_{PS})) üstüne çıkarsa silisyum yüzeyinden gözenekli silisyum film kopar ve silisyum yüzeyi elektro-cilalama olayı gerçekleşerek yüzey ayna görünümü alır.
5. Sınır akım değerini belirleyen küçük elektro cilalama piki (J_{PS}), Şekil-2.11'de görülmektedir. Anodik aşındırmada sistemdeki akım yoğunluğu (J) değeri, sınır akım yoğunluğu değerinin (J_{PS}) altında ise ($0 < J < J_{PS}$) gözenekli silisyum yapı tek kristal silisyum yüzeyinde oluşur. Ancak $J \geq J_{PS}$ ise silisyum yüzeyi cilalanır.
6. Sınır akım yoğunluğunun değeri, aşındırma parametreleri ve silisyum katkı konsantrasyonuna bağlıdır.
7. Silisyum yüzeyinde aşınma, boşluğun oluşturduğu kusurdan başladığı için n-tipi silisyum için gözlenen akım-gerilim karakteristiği, ancak anodizasyon sürecinde silisyum yüzeyinin aydınlatılması durumunda gözlenebilmekte yani gözenekli silisyum (Şekil 2.11-b) oluşmaktadır (Collins, 1992).

2.4.3 Gözenekli Silisyumun Oluşum Kimyası ve Gözenek Oluşumu

Silisyumun elektrokimyasal çözünmesi/aşındırılmasıyla ilgili birkaç farklı model bulunmakla birlikte bunların arasında gözenekli silisyum araştırmalarına katılan bilim adamlarının çoğunun kabul ettiği mekanizma bir boşluğun başlattığı gözenekli silisyumun oluşum mekanizmasıdır.

Gözenek oluşum süresince gerçekleşen yarı anodik reaksiyon

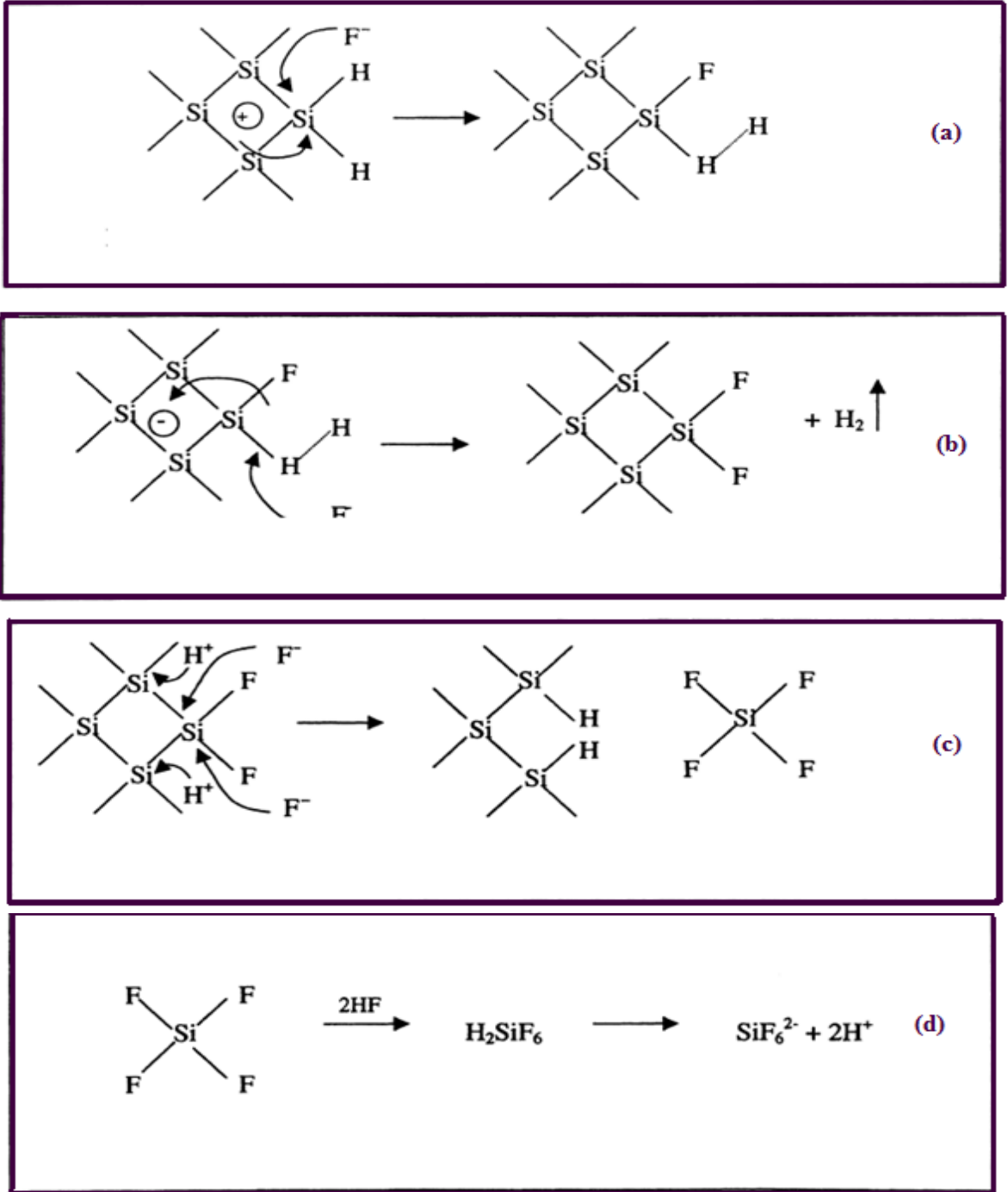


şeklinde yazılabilir. Reaksiyon sonunda kalan ürün H_2SiF_6 ve/veya bazen onun iyonize formu olmaktadır. Gözenek oluşumu süresince meydana gelen 4 silisyum elektronundan sadece ikisi yüzeyde yük transferine katılırken diğer ikisi de kararsız hidrojen oluşumuna katılmaktadır. Silisyum çözünme reaksiyonları için önerilen çeşitli modeller arasında Lehmann ve Gosele'nin önerdiği mekanizma çok daha fazla kabul görmüştür. Şekil 2.12'de görülen bu oluşum mekanizması adım adım değerlendirilirse;

Şekil 2.12-a Bir boşluğun silisyum yüzeyine gelmesiyle F^- iyonlarının silisyum yüzeyine gelme eğilimi artar ve Si-H bağlarını yıkararak Si-F bağı oluştururlar,

Şekil 2.12-b Si-F bağındaki florun polarize etkisinden dolayı başka F^- iyonları da silisyum yüzeyine gelir ve H_2 açığa çıkar,

Şekil 2.12-c,d Si-F bağlarının oluşturduğu indüklenmiş polarizasyondan dolayı Si-Si bağlarındaki elektron yoğunluğu azalır ve Si-F yoğunluğu artar ve $SiF_6^{2-} + 2H^+$ tepkimesi oluşur.

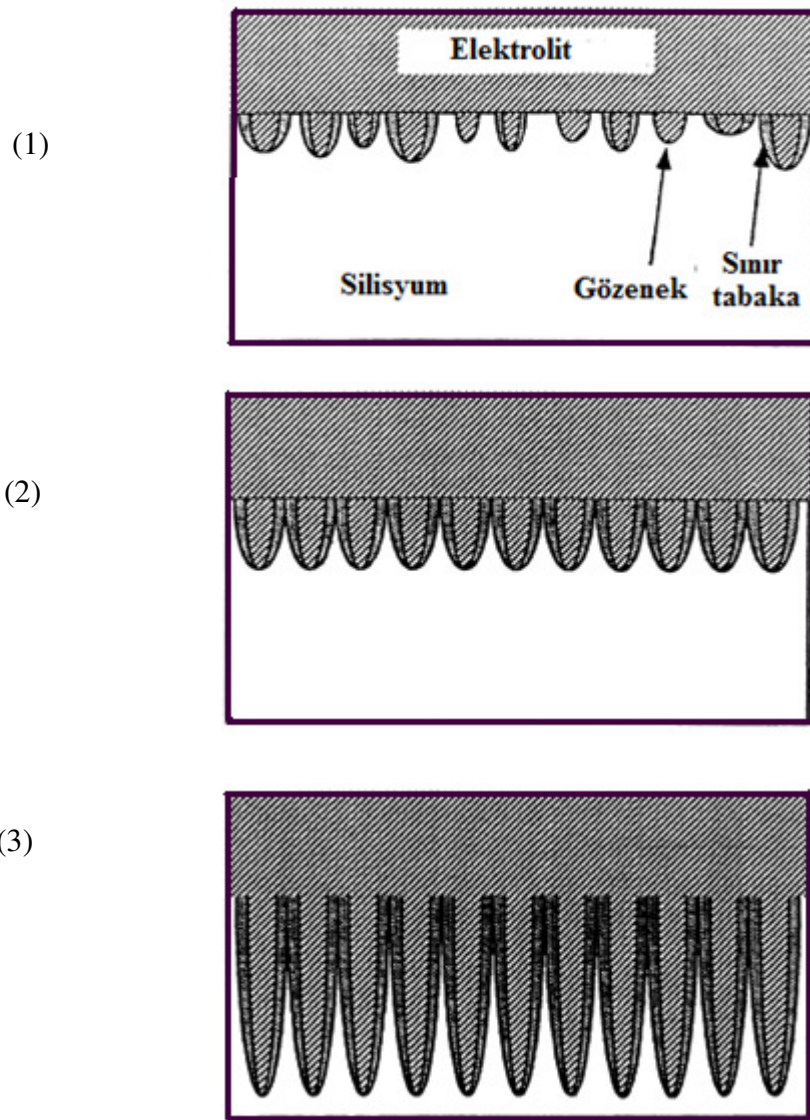


Şekil 2.12 Lehman ve Gösele tarafından öngörülen silisyumun aşınma şeması (Lehman vd., 1991).

Akım yoğunluğu kritik değerin üstüne çıkarsa, (free-standing) gözenekli silisyum filmi silisyum altlıktan kopmaktadır.

Düşük akım yoğunluklu rejimde, gözenekli silisyum oluşumunu incelersek;

- Si/elektrolit ara yüzünde yüzeydeki hareketli yük taşıyıcılarının tüketilmesiyle bir bölge oluşur (Şekil 2.13). Bu bölge katkısız silisyumla karşılaştırıldığında yüksek dirençlidir. Yüksek katkı n ve p- tipi silisyum için incedir. Katkı seviyesinin belirli bir durumuna kadar düşük katkı p-tipi silisyum için ise bu tabaka oluşmaz.



Şekil 2.13 Gözenekli Silisyumda gözenek oluşum mekanizması. (1) Başlangıçta silisyum yüzeyinde gelişen güzel oluşan gözenekler, (2) Gözeneklerin yönelimli büyümesi ve sınır tabakanın oluşumu, (3)Gözenek oluşumunun ileri safhası (Bisi vd., 2000).

- Gözeneklerin boyutu hem sınır bölgenin genişliği hem de yük transfer mekanizmasıyla ilişkilidir.
- Yüksek katkıli altlıkta (silisyum) yük transferinde yük tünellemesi baskındır ve sınır bölge genişliği gözenek boyutuna yansır, 10 nm civarında gözenek oluşumu gözlenir.
- Düşük katkıli silisyumda karanlıkta anodizasyon ile oluşan gözenekli silisyumda gözenek boyutu katkı yoğunluğuna bakmaksızın, yaklaşık 10-100 nm (mezo gözenek) aralığındadır. Aydınlatma altında ise gözenek boyutu katkı yoğunluğu ve anodizasyon şartlarına bağlıdır ve gözenek çapları 0.1-20 μm (makro gözenekli) aralığındadır.

Çizelge 2.2 IUPAC gözenek boyutunun sınıflandırılması (Bisi vd., 2000).

Gözenek Genişliği (nm)	Gözenek Tipi
≤ 2	Mikro
2-50	Mezo
>50	Makro

Gözenekli silisyum oluşumunu açıklamak için çeşitli modeller geliştirilmiştir. Bazı modeller Si-HF sisteminin deneysel koşullarla ilişkisini kuran çözünme mekanizması ile ilgili iken bir diğer model ise silisyum-elektrolit ara yüzeyinde elektrik alanın yeniden dağılımına dayanır. Kuantum sınırlamanın etkin olduğunu belirten modeller de bulunmaktadır. Aşağıda bu modeller açıklamalarıyla verilmektedir.

1. Beale modeli

Beale modelinde (Beale, 1985) tek kristal silisyum yüzeyinde de gözenekli silisyum filmin meydana gelebilmesi için silisyumun anot, platinin ise katot işlevi gördüğü anodizasyon sistemine uygulanan akım dikkate alınmıştır. Elektrik alanla birlikte yüzeyde bölgesel düzensizlikler meydana geldiği, p-tipi silisyumda Si-HF sisteminde kutuplanmanın kolaylıkla gerçekleştiği ve boşluk oluşumu ile silisyumun aşınmaya başlaması mekanizmayı açıklamaktadır. Yüksek katkıli n-tipi silisyumdan gözenekli silisyum oluşumu ancak akım geçişinin yanında aydınlatma ile birlikte mümkün olmaktadır. Her iki kristal tipi (n ya da p) için de yüksek gerilim gereklidir. Silisyumdaki akım geçişi ve aydınlatma, yüzey bozuklukları ve bölgesel boşlukların oluşumuna neden olur. Bu olay gözeneklerin büyümesini başlatarak yüzeyin düzgün olmayan çözünmesine yol açar ve çözünme zinciri devam eder.

Beale modelinin temel avantajı katı sistemlere uygun olmasıdır. Bu model aynı zamanda band diyagramlarına ve Schottky bariyerlerine uyumlu sonuçlar verir.

2. Difüzyonla Sınırlı Model

Difüzyonla Sınırlı Model, gözenekli silisyum oluşumunu rastgele adımlar olarak tanımlar. Gözenekler oluşurken boşluk silisyum yüzeyinin içine difüze olur ve silisyum atomları ile oksitleşme reaksiyonuna girer. Bunu elektronların difüzyonla yüzeyden ayrılması takip eder. Bu hareketin doğası rastgeledir ve rastgele boşlukların oluşumuna neden olur. Reaksiyon zinciri devam eder ve yüzeyde düzensiz çözünme ile birlikte gözenek oluşumu sürer. Hidroflorik asit konsantrasyonu ve uygulanan potansiyel, gözeneklilik sürecini kontrol eder (Smith ve Collins, 1992). Bu modelin temel avantajı difüzyon fiziği ve elektrokimyasal olaylarla uyumdur.

3. Kuantum Sınırlama Modeli

Bu modelde Collins vd., (1997) gözenekli silisyumun doğasını kuantum sınırlama modeli ile açıklamışlardır. Bu modele göre, gözenekli silisyumun yapısı kuantum noktalardan meydana gelmektedir. İletkenlik bandındaki elektronlar bu nano-boyutlardaki potansiyel engelleri ile sınırlandırılırlar. Ancak potansiyel engeli aşabilecek kadar yüksek enerjiye sahip olan yük taşıyıcıları kristalde etkin olabilirler. Böylece, en düşük enerjili elektron geçişinin enerjisi artar. Bu da gözenekli silisyumun oda sıcaklığında fotoluminesans göstermesini açıklamaktadır. Geçiş enerjisinin giderek yükselmesi ile bu süreç gözenekli silisyumda boşluk üretimini durdurur ve üst limit böylece belirlenir.

2.4.4 Gözenekli Silisyumun Oluşumuna Anodizasyon Koşullarının Etkisi

Gözenekli Silisyumun tüm özellikleri, gözeneklilik, kalınlık, gözenek çapı ve mikro yapısı, anodizasyon koşullarına bağlı olarak değişir.

Anodizasyon koşullarıysa;

- Hidroflorik asit konsantrasyonuna, hidroflorik asitin seyreltilmesi için kullanılan sıvının cinsine (distile su veya etanol ve bunların oranlı karışımları),
- Akım yoğunluğuna,
- Tek kristal silisyumun tipi ve direncine,
- Anodizasyonun süresine,
- Özellikle n-tipi silisyum için aydınlatmaya, Noguchi ve Suemuene, (1993) n-tipi silisyumda gözenekli tabakanın aydınlatma ile oluştuğunu bildirmiştir.
- Sıcaklığa,

- Ortamın nemine,
- Kurutma koşullarına, bağlıdır.

Yapılan çalışmalarda, yüksek hidroklorik asit konsantrasyonlu elektrolit kullanıldığında silisyum yüzeyinde daha düşük boyutlu gözenek ve gözenekliliğe sahip gözenekli silisyum yapı oluştuğu, anodizasyon süresi arttıkça gözenekli silisyum tabakanın kalınlığı arttığı gözlenirken, bununla birlikte gözenekli silisyum tabakanın derinlerinde anizotropinin de arttığı bildirilmiştir.

Gözeneklilik, gözenekli silisyum tabakanın oluşumu sürecinde yapılan kütle ölçümleriyle belirlenebilmektedir. Anodizasyon öncesi tek kristal silisyumun kütlesi (m_1), anodizasyon sonrası GS/Si yapının kütlesi (m_2) ve gözenekli silisyum tabakanın akım değeri artırılarak veya KOH/NaOH'a daldırılarak tek kristal silisyumdan ayılmasından sonra kalan tek kristal silisyumun kütlesi (m_3) ise gözeneklilik (P%),

$$P(\%) = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_3)} \quad (2.12)$$

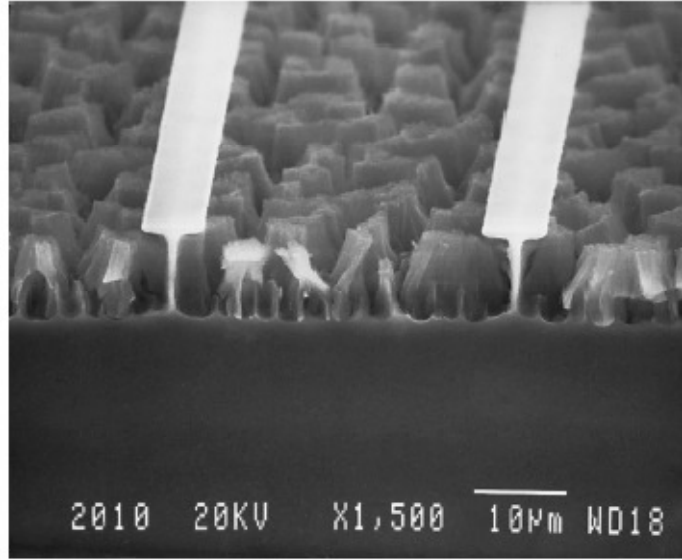
formülüyle

gözenekli silisyum tabakanın kalınlığı ise,

$$d = \frac{(m_1 - m_3)}{\rho \cdot S} \quad (2.13)$$

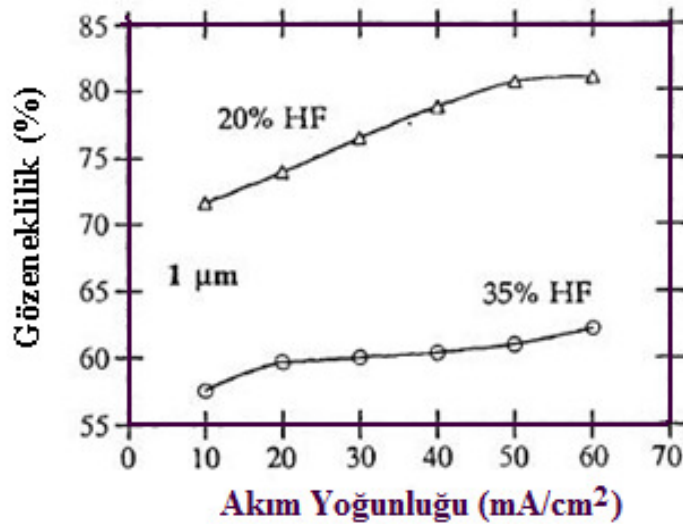
İfadesi ile belirlenmektedir. Burada ρ tek kristal silisyumun yoğunluğu, S tek kristal silisyumda koparılan gözenekli silisyum tabakanın yüzey alanıdır.

Gözeneklilik, makroskopik bir parametredir ve gözenekli silisyum filmler hakkında mikroskopik bir bilgi vermediği için tartışmalara açık olabilir. Bu nedenle SEM analizi çalışmalara açıklık getirmiştir. Literatür bilgileri, n-tipi silisyum malzeme kullanılarak hazırlanan gözenekli silisyum filmlerin gözenek boyutlarının p-tipine göre daha büyük olduğunu ve katkı konsantrasyonunun artmasıyla gözenekli silisyum yapıdaki boşlukların azaldığı söylenmektedir (Şekil 2.14). Ayrıca anodizasyon şartlarının, gözenekliliği değiştirdiği çeşitli yayınlarda SEM analizi ile gösterilmiştir (Smith ve Collins, 1992).



Şekil 2.14 Gözenekli silisyumun elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafı (Bisi vd., 2000).

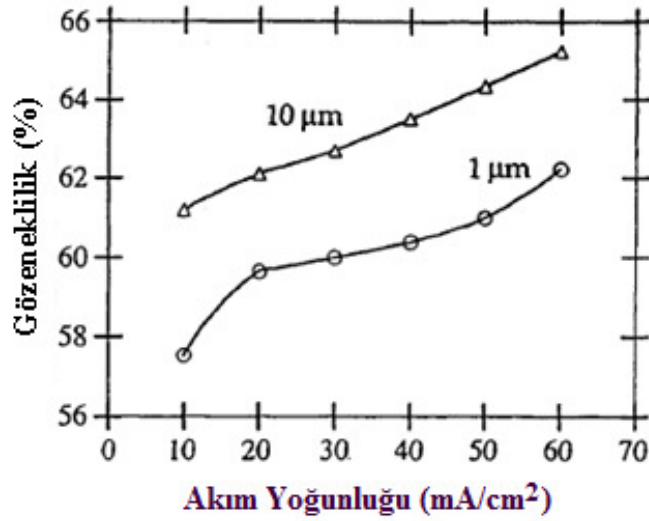
Önce Halimaoui, (1997) sonra Pavesi vd., (1997), yüksek ve düşük katkılı p-tipi tek kristal silisyumdan farklı hidroflorik asit konsantrasyonlarında elde edilen farklı akım yoğunluklu anodizasyon süreçlerinde akım yoğunluğu arttıkça gözenekliliğin arttığını belirlemişlerdir. Şekil 2.15'te düşük katkılı p- tipi silisyumda ($\sim 1\Omega.cm$) iki farklı hidroflorik asit konsantrasyonu için oluşturulan sabit kalınlıklı ($d=1\mu m$) gözenekli silisyumun gözenekliliğinin akım yoğunluğuna bağlı olarak değişimi görülmektedir.



Şekil 2.15 İki farklı hidroflorik asit konsantrasyonu için akım yoğunluğuna bağlı olarak düşük katkılı p- silisyumdan ($\sim 1\Omega.cm$) oluşturulan gözenekli silisyumun gözenekliliğinin değişimi (Canham, 1997).

Şekil 2.15'ten görüldüğü gibi $1\mu\text{m}$ kalınlığa sahip gözenekli silisyum tabaka için, farklı iki hidroflorik asit konsantrasyonunda, akım yoğunluğunun artmasıyla gözenekliliğin arttığı gözükmemektedir. Yine sabit bir akım yoğunluğu için hidroflorik asit konsantrasyonunun artmasıyla gözenekliliğin arttığı açıktır.

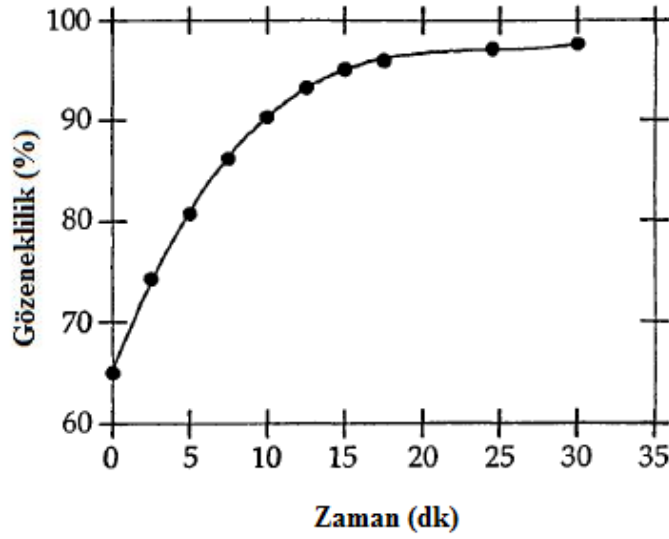
Gözenekli silisyum tabakanın kalınlığı değiştiğinde gözenekliliğinin akım yoğunluğuna bağlı değişimi çalışmada görülmektedir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 İki farklı gözenekli silisyum kalınlığı için akım yoğunluğuna bağlı olarak düşük katkılı p-silisyumdan ($\sim 1\Omega\cdot\text{cm}$) oluşturulan gözenekli silisyumun gözenekliliğinin değişimi. Hidroflorik asit konsantrasyonu, 35% (Canham,1997).

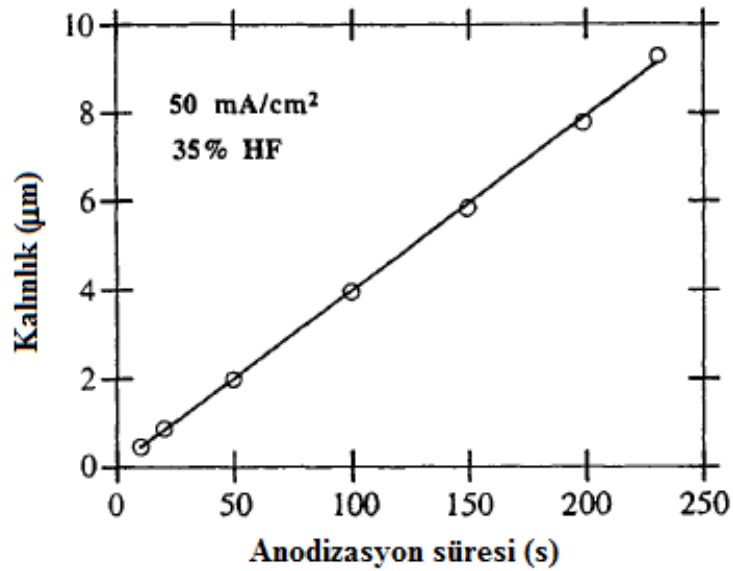
Düşük katkılı p-silisyumdan ($\sim 1\Omega\cdot\text{cm}$) sabit hidroflorik asit konsantrasyonu (5%) için oluşturulan sabit kalınlıklı ($d=1\mu\text{m}$) gözenekli silisyumun gözenekliliğinin anodizasyon süresine bağlı olarak değişimi Şekil 2.17'de görülmektedir.

Düşük katkılı p-silisyumdan ($\sim 1\Omega\cdot\text{cm}$) sabit hidroflorik asit konsantrasyonu (5%) için oluşturulan sabit kalınlıklı ($d=1\mu\text{m}$) gözenekli silisyumun gözenekliliğinin anodizasyon süresine bağlı olarak 15 dk ya kadar artmış bu süreden fazla sürelerde yaklaşık olarak sabit kalmıştır.



Şekil 2.17 Sabit akım yoğunluğu, hidroflorik asit konsantrasyonu (5%) ve sabit gözenekli silisyum kalınlığı ($d=1\mu\text{m}$) için akım yoğunluğuna bağlı olarak düşük katkılı p- silisyumdan ($\sim 1\Omega.\text{cm}$) oluşturulan gözenekli silisyumun gözenekliliğinin anodizasyon süresine bağlı olarak değişimi (Canham,1997).

Sabit akım yoğunluğu (50 mA/cm^2) ve hidroflorik asit konsantrasyonunda (35%) gravimetrik yöntemle belirlenen gözenekli silisyum tabakanın kalınlığının anodizasyon süresine bağlı olarak değişimi Şekil 2.18'de görülmektedir.

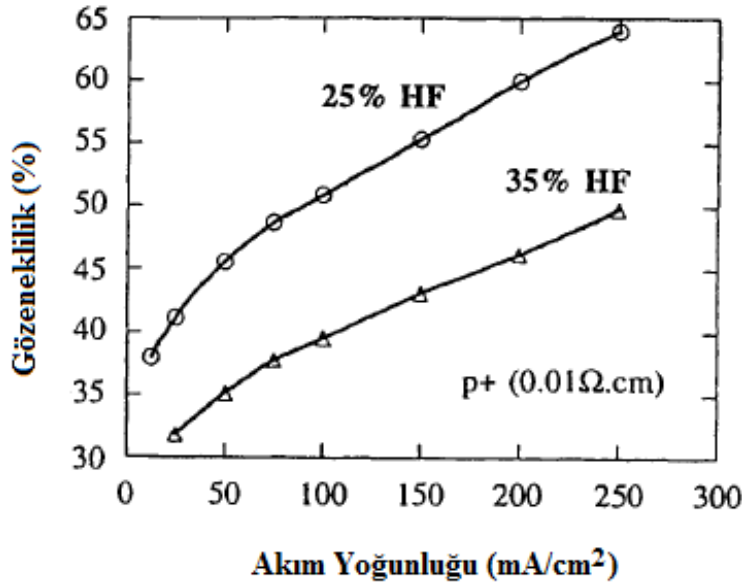


Şekil 2.18 Sabit akım yoğunluğu ve hidroflorik asit konsantrasyonu için gözenekli silisyum tabakanın kalınlığının anodizasyon süresine bağlı değişimi (Canham, 1997).

Şekilden de görüldüğü gibi anodizasyon süresi arttıkça gözenekli silisyum tabakanın kalınlığının doğrusal olarak arttığı görülmektedir.

Yüksek katkılı p⁺ silisyumdan (~0.01Ω.cm) iki farklı hidroflorik asit konsantrasyonu için oluşturulan gözenekli silisyumun gözenekliliğinin akım yoğunluğuna bağlı olarak değişimi Şekil 2.19'da görülmektedir.

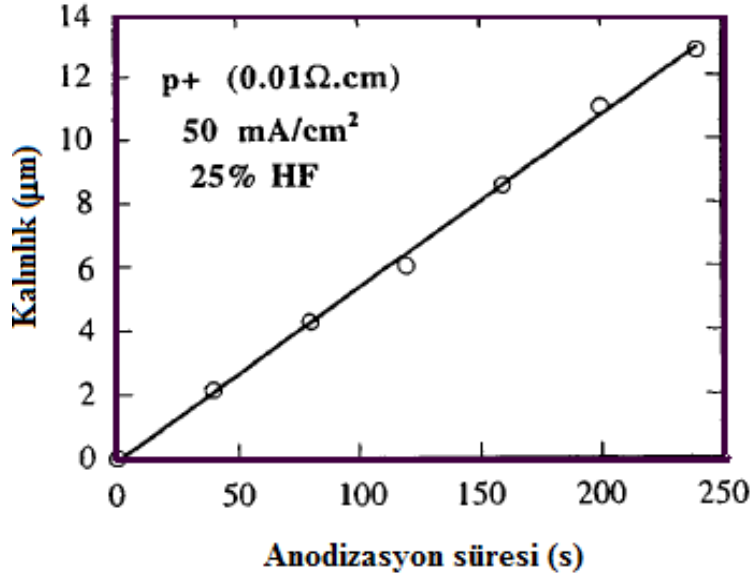
Anlaşılacağı üzere, her iki hidroflorik asit konsantrasyonunda akım yoğunluğu arttıkça gözeneklilik artmaktadır. Yine sabit bir akım yoğunluğu için hidroflorik asit konsantrasyonunun artmasıyla gözenekliliğin azaldığı görülmektedir.



Şekil 2.19 İki farklı hidroflorik asit konsantrasyonu için akım yoğunluğuna bağlı olarak gözenekli silisyumun gözenekliliğinin değişimi (Canham, 1997).

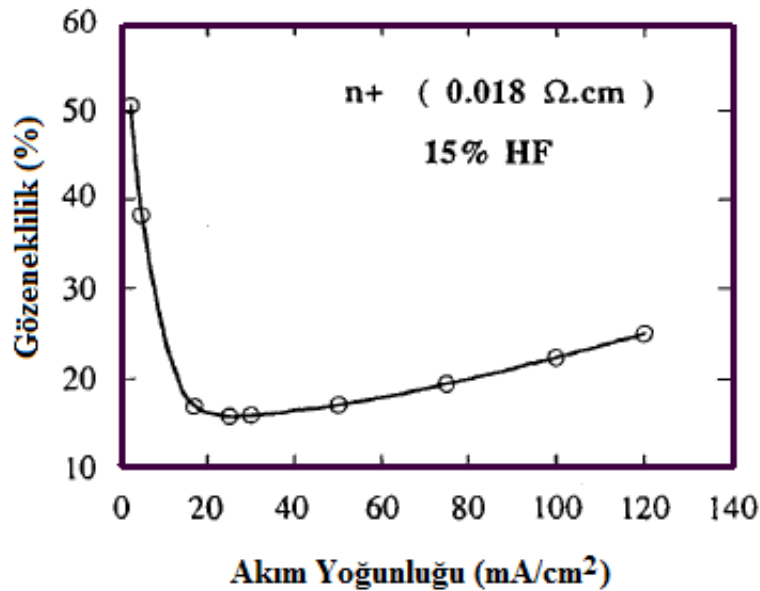
Şekil 2.20'de sabit akım yoğunluğu (50 mA/cm²) ve hidroflorik asit konsantrasyonunda (25%) gravimetrik yöntemle belirlenen gözenekli silisyum tabakanın kalınlığının anodizasyon süresine bağlı olarak değişimi görülmektedir.

Şekil 2.20'den de görüldüğü gibi anodizasyon süresi arttıkça gözenekli silisyum tabakanın kalınlığının lineer olarak arttığı görülmektedir.



Şekil 2.20 Sabit akım yoğunluğu ve hidroflorik asit konsantrasyonu için gözenekli silisyum tabakanın kalınlığının anodizasyon süresine bağlı değişimi (Canham,1997).

Şekil 2.21’de yüksek katkılı n⁺ silisyumdan (~0.018 Ω.cm) 15% hidroflorik asit konsantrasyonu için oluşturulan gözenekli silisyumun gözenekliliğinin akım yoğunluğuna bağlı olarak değişimi görülmektedir.



Şekil 2.21 15% hidroflorik asit konsantrasyonu için akım yoğunluğuna bağlı olarak yüksek katkılı n⁺ silisyumdan (~0.018Ω.cm) oluşturulan gözenekli silisyumun gözenekliliğinin değişimi (Canham, 1997).

Çizelge 2.3 Gözenekli silisyum oluşumunda anodizasyon şartlarının gözenekli silisyum parametrelerine etkisi (Bisi vd., 2000).

Bu parametrenin artması ile	Gözeneklilik	Aşınma oranı	Sınır akım değeri
HF Konsantrasyonu	Azalır	Azalır	Artar
Akım Yoğunluğu	Artar	Artar	-
Anodizasyon süresi	Artar	Sabit	-
Sıcaklık	-	-	Artar
Si katkı seviyesi (p-tipi)	Azalır	Artar	Artar
Si katkı seviyesi (n-tipi)	Artar	Artar	-

Örneğin, yüksek akım yoğunluklarında ve düşük hidroflorik asit konsantrasyonlarında, gözeneklerin daha fazla genişlediği ve n-tipi silisyum tek kristali üzerinde hazırlanan gözenekli silisyumun gözenekliliğinin lineer boru şeklinde olmaya eğilim gösterdiği John ve Singh tarafından (1995) benzetim metoduyla gösterilmiştir.

Yine başka bir çalışmada Collins vd., (1997) zayıf katkılı p-tipi silisyum ile yapılan gözenekli silisyum süngerimsi bir morfolojiye sahipken, n-tipi ve yoğun katkılı p-tipi silisyum ile yapılan gözenekli silisyumun sütunlar halinde gözeneklendiğini ve gözenekliliğin 50-90 % oranları arasında artmasıyla birlikte lüminesans şiddetinin arttığını göstermiştir.

Beale vd., (1985) farklı morfolojili gözenekli silisyum yapıları tek kristal silisyumun katkı tipi, hidroflorik asit konsantrasyonu, anodizasyon akım yoğunluğu gibi parametrelere bağlı olarak elde etmiş ve incelemiştir.

2.4.5 Gözenekli Silisyum Filmlerin Optik ve Lüminesans Özellikleri

Canham (1990) gözenekli silisyum filmlerin yasak band genişliğinin silisyumunkinden fazla olduğunu göstermiş ve yine Lehmann ve Gösele (1991) optik geçirgenlik spektrumu ile p-tipi Silisyum malzemeden oluşturulan gözenekli silisyum tabakanın yasak band genişliğinin 1.5 eV olduğunu belirlemiştir.

Kanemitsu (1995) gözenekli silisyumun optik özelliklerinin belirlenmesi için gözenekli silisyum filmlerin silisyum altlıktan ayrılmaları gerektiğini savunmuş ve (100) yönelimli, p-tipi, öz dirençleri 0.01-230 Ωcm aralığında değişen silisyum kristallerinden anodizasyon akım yoğunluğu 1-30 mA/cm^2 olan süreçlerden elde ettiği GS/Si yapıları akım yoğunluğunu 0.7 A/cm^2 ye yükselterek birbirinden ayırmış ve kalınlıkları 20-40 μm arasında değişen gözenekli silisyum ince filmleri $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ çözeltisinde yıkayarak elde etmiştir.

Chan vd., (1996) elde ettikleri GS/Si yapıları, anodizasyon akım yoğunluğu 0.5 A/cm^2 ye yükselttilerek birbirinden ayırmış ve kalınlıkları 10-180 μm ve gözeneklilikleri %33-75 aralığında olan gözenekli silisyum ince filmler elde etmişlerdir.

Gözenekli silisyum filmler UV ile aydınlatıldığında turuncu/kırmızı görünür. Farklı hazırlanmış gözenekli silisyum filmler için bu fotoluminesans karakteristikleri Tsai vd., (1991) yaptığı çalışmaya göre, genellenirse; Fotoluminesansın, spektrum bölgesinin 600-900 nm bölgesinde olduğu açıkça gözlenir. Fotoluminesans spektrum piki 750-800 nm arasında uzanır. Spektrum piklerinin yerleri örneklerin hazırlanması şartları ile az da olsa değişebilir, ancak bölge çok fazla değişmez. Spektrum biçimi yaklaşık çan eğrisidir. 300°C'ye kadar tavlama ile fotoluminesans kararlı kalır. Fotoluminesans 350-550°C aralığında tavlama etkisiyle keskin düşüş gösterir. Silisyum kolonların genişliğinin azalmasıyla spektrum maviye kayma gösterir. Fotoluminesans mekanizmasını açıklamak için birkaç model sunulmaktadır. Canham tarafından sunulan modele göre, elektron-delik çiftinin birleşerek ışık yaymasının nanometre boyutlu silisyum teller içinde olduğu ve gözenekli silisyum filmlerin yasak band genişliğinin kuantum sınırlama etkisi ile kristal silisyumunkinden daha fazla olduğu savunulmaktadır. Bu modelin Koch (1993) tarafından modifiye edilerek sunulduğu çalışmada, elektron-delik çiftinin nm boyutlu silisyum parçacıklarda foto-uyarılma ve rekombinasyonla ışık saçmanın silisyumun kendi yüzey durumları yoluyla olduğu kabul edilmektedir.

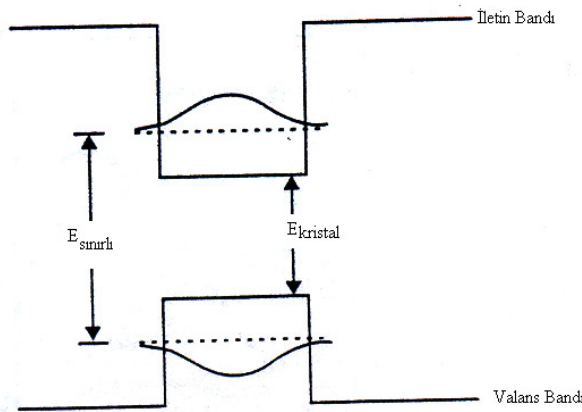
Üçüncü grup ise bir ve ikinci grubun sundukları modellerin kombinasyonu olan bir modeli savunmaktadır. Xu vd., (1999) gözenekli silisyum filmlerin optik soğurma değişimini havada ısı tavlama süreciyle ölçmüş ve yasak band genişliğindeki azalmayı Si-O bağlarının formasyonuna bağlamışlardır. Sagnes vd., (1993) gözenekliliğin % 45-79 aralığında değiştiği gözenekli silisyum filmlerin soğurma spektrumlarını ölçmüş ve gözenekliliğin artmasıyla spektrumların maviye kaydığını gözlemlemişlerdir. Bazı çalışmalarda (Brandt, vd., 1982, Tsai vd., 1991, Prokes vd., 1992) lüminesansa silisyumun kendi yapısal özelliklerinden ziyade, bazı özel SiH_x kompleksleri, polisilan veya SiO_2 gibi, lüminesans materyallerinin neden olduğu ileri sürülmüştür. Bir başka

çalışmada ise, Qin ve Jie, (1993) yük taşıyıcılarının uyarılmasının nm boyutlu silisyum parçacıklar içinde oluştuğunu ve SiO_x tabakalarının etrafındaki lüminesans merkezlerine (kusur ve katkılar) doğru foto uyarılmış taşıyıcıların transfer edildiğini kabul etmektedirler.

Özetle, gözenekli silisyumda görünür fotolüminesansın mekanizma ve temelini açıklamak için sunulan modeller üç ana gruba ayrılabilir. İlk grup lüminesans etkisinin nm boyutlu silisyumun kendi yapısal özelliklerine bağlarken, ikinci grup gözenekli silisyum yüzeylerindeki materyallerin yapısı ve kompozisyonları ile belirlenen, yüzey durumlarına bağlamıştır. Üçüncü grup ise bu iki modelin kombinasyonunu savunur.

Gözenekli silisyum yapıların fotolüminesans mekanizmasının açıklanabilmesi için sunulan birkaç farklı model aşağıda açıklanmıştır.

1. Kuantum Sınırlama Modeli: Canham (1990) tarafından verilen kuantum sınırlama modeli gözenekli silisyumun lüminesans mekanizmasını ilk açıklayan temel modeldir. Silisyum yasak band genişliği yaklaşık 1.10 eV olan, indirek band yapılı bir yarıiletken ve bu yüzden görünür bölgede ışık saçmaz. Fotolüminesans spektrumunu açıklamak için, yük taşıyıcılarının gözenekli silisyum tellerde hapsoldükleri düşüncesi önerilmiştir. Bu düşünceye göre, gözenekli silisyum yapıdaki bu kuantum teller içerisindeki yük hapsi, yapının band aralığını tek kristal silisyumunkinden direk rekombinasyonların olabileceği şekilde arttıracaklarını savunulmaktadır. Şekil 2.22’de, bir yarıiletken kuantum kuyusu şeması gösterilmektedir. İletkenlik bandındaki elektronlar ve valans bandındaki delikler potansiyel engeller ile sınırlandırılmıştır. Bu nedenle en düşük enerjili optik geçişin enerjisi artmıştır. Yani bu, malzemenin yasak band genişliği artmış demektir.



Şekil 2.22 Tek boyutlu yarıiletken kuantum kuyusunun şematik gösterimi (Collins, 1997).

Etkin kütle yaklaşımı ile sınırlandırılmış enerji aralığı,

$$E_{sg} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2} \left[\frac{1}{\varpi_x^2} + \frac{1}{\varpi_y^2} + \frac{1}{\varpi_z^2} \right] \left[\frac{1}{m_i^*} + \frac{1}{m_v^*} \right] \quad (2.14)$$

verilmektedir.

Burada, E_{sg} sınırlı bölgenin yasak band genişliği, m_i^* iletkenlik, m_v^* ise valans bandlarında yük taşıyıcılarının etkin kütleleridir. $\varpi_x, \varpi_y, \varpi_z$ sınırlandırılmış bölgenin boyutlarıdır.

2. Siloxene Modeli: Siloxene bir Si:H:O tabanlı polimerdir ve gözenekli silisyumun anodizasyonu sırasında oluştuğu öne sürülmüştür. (111) düzlemlerinin her birinin bir diğeri üzerine yığılmasıyla oluşan bir tabaka formundadır. Seviyelerde valans elektronları H ve OH grupları ile doyurulur. Siloxene ve türevlerinin fotoluminesans özellikleri uzun zamandır bilinmektedir. Gözenekli silisyumun fotoluminesansının keşfinden hemen sonra siloxene ve türevleri Xu vd., (1992) gözenekli silisyum luminesans mekanizmasının temeli olarak sunulmuştur. Bunun nedeni, silisyum iskelet ile gözenekler arası ara yüzeyde bu komplekslerin oluşabilirliği ile gösterilmiş, gözenekli silisyumun kızıl ötesi geçirgenlik (FTIR) ve Raman spektrumunda fotoluminesans sinyal yerinin siloxeninkiyle benzerliği şaşkınlık yaratmıştır.

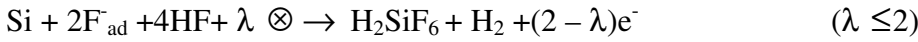
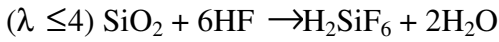
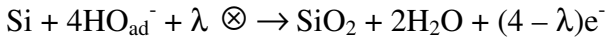
3. Silisyum Hidrid Kompleks Modeli: Bu model, gözenekli silisyum iskeletin yüzeyinde formlanmış hidrojen zengin (örneğin, Si-H, Si-H₂) grupların fotoluminesansa neden olduğunu önermektedir. Luminesans gözlemlerinde rekombinasyon merkezleri olarak görev alan bu gruplarda H bağlarının titreşimleri FTIR spektrumları ile gözlenmektedir. Joshi, (1995) yılında yapılan deneylerde uygun sıcaklıklarda hidrojenin gözenekli silisyumda Si-H ve Si-H₂ enerjilerinin değiştiği gösterilmiştir. Sıcaklık belirli bir sınırın üzerine çıkarıldığında hidrojen konsantrasyonunun azalması modelin dezavantajı olmakla birlikte gözenekli silisyum filmlerin yeniden hidroflorik asit elektrolite daldırılarak hidrojen zenginleştirildiği öne sürülmüştür. Allongue vd., (1995) hidrojenin silisyum altlıkla etkileşiminin, gözenek yapısı ve silisyumun aşındırma süreçlerinde önemli rol oynadığını ileri sürmüştür.

Kimura vd., (2001) de bu modeli destekleyen bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, farklı yönelimli silisyum altlıklarda gözenekli silisyum tabaka oluşumunun ilk aşaması araştırılmıştır. Buna göre, Si (100) üzerinde, SiH₂'nin taşınmasıyla sözü edilen monohidrid (SiH*) türün oluştuğu gözlenmiştir. Si (110)'da ise SiH*'nin taşınmasıyla SiH₂ yapının oluştuğu gözlenmiştir. Si (111)'in aşındırma sürecinde ise durum diğerlerinden farklıdır. Aşındırmanın ilk aşamasında

diğer hidrid türlerinin konsantrasyonunda bir azalma olmaksızın sadece SiH₂ yerleşmiştir. Çalışma, SiH*’ın aşınma oranının dihidrid türler kadar yüksek olduğunu göstermiştir.

Chen vd., (1999) tarafından verilen çalışmada n-tipi (111) yönelimli ve 0,005-0,01 Ωcm öz direçli silisyum altlıklarla hazırlanan gözenekli silisyum filmler üzerinde yapılan çalışmalara göre; düşük enerjili saçılmaların kuantum sınırlama modeli ve yüksek enerjili saçılmaların ise yüzey durum rekombinasyonlarından dolayı oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Bu yüzeydeki bileşimlerin ise Si-OH kompleksleri olduğu FTIR spektrumları ile belirlenmiştir. n-tipi gözenekli silisyumun optik özelliklerinin p-tipine göre daha kararlı olduğu gösterilmiştir.

Silisyumun anodik çözülmesini ise



denklemleri ile açıklamışlardır.

Burada, HO_{ad}⁻ ve F_{ad}⁻ adsorbe edilmiş iyonlar ⊗ ve e⁻ ise sırasıyla delik ve elektronu göstermektedir. Bu reaksiyon denklemlerine göre, n-tipi silisyumun aşındırılması çok zordur. Çünkü reaksiyon boşluğa ihtiyaç duyar. Bu problemin üstesinden gözenekli silisyum filmlerin elektrokimyasal anodizasyon ile oluşturulması esnasında silisyumun parlak yüzeyinin aydınlatılmasıyla boşluk yük taşıyıcıları oluşturularak gelinmiştir. Bunlara ek olarak birçok çalışmada optik geçirgenlik spektrumu yöntemi kullanılarak yasak band genişliğinin, gözeneklilikle değişimi incelenmiştir.

4. Hidrojenlenmiş Amorf Silisyum Modeli: Bu modele göre gözenekli silisyumun lüminesans vermesinin nedeni anodizasyon esnasında oluşan hidrojenli amorf fazdır (a-Si:H). Gerçekte bu yapı görünür bölgede fotolüminesans bandına sahiptir. Bu modele karşı yapılan TEM çalışmaları gözenekli silisyum yapıda çok az amorf silisyum yapı bulunduğunu ortaya koymuştur.

Xu vd.’nin (1999) yaptığı çalışma, gözenekli silisyum filmlerin optik ve elektriksel karakteristiklerinin gözenekliliğe bağlılığını dikkate alan çalışmalardan biridir. Sagnes vd., (1993) tarafından (100) yönelimli, yüksek ve düşük katkılı p-tipi silisyumdan hazırlanan gözenekli silisyum filmler üzerinde yapılan optik çalışmalarda; düşük enerjilerde gözeneklilik arttıkça, geçirgenliğin arttığı, gözenekliliğin artmasıyla birlikte kırılma indisinin azaldığı, geçirgenlik spektrumlarında gözenekliliğin artmasıyla birlikte yüksek enerjilere doğru açıkça bir kayma

gözlemlendiği ve bu kaymanın eşit gözenekli örnekler için, düşük katkılı p-tipi örnekte yüksek katkılı örneğe göre daha fazla olduğunu sunmuşlardır.

Xu vd., (1999) tarafından yapılan çalışmada, (111) p-tipi 0.015 Ωcm özdirençli silisyum kullanılarak hazırlanan gözenekli silisyum filmler silisyum altlıktan ayrılarak optik geçirgenlik spektrumları alınmıştır. Gözeneklilik %41'den %94'e artarken mavi bölgeye kayma gözlenmiştir. Aynı zamanda düşük enerjilerde geçirgenlik (T_0) gözeneklilikle birlikte artmıştır. Yine aynı çalışmanın sonuçlarından biri de kuantum sınırlama modelini destekleyen gözeneklilikle birlikte kırılma indisinde görülen azalmadır. Gözeneklilik %41, %79, %94 ve sırasıyla kırılma indisi 2.81, 1.46 ve 1.22 olarak,

$$T_0 = 2n/(n^2 + 1) \quad (2.15)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır.

Böylece, gözenekli silisyum filmlerin yasak band genişliğinin gözeneklilikle arttığı saptanmıştır. Aynı çalışma gözenekli silisyum filmlerin fotoluminesans şiddetinin de gözeneklilikle arttığını göstermiştir. Bu çalışmada yasak band genişliğinin 1.15-1.8 eV aralığında gözeneklilikle arttığını göstermiştir. Yapılan çalışmada düşük gözeneklilikte gözenekli silisyumun filmlerin indirek band yapısı gösterdiği ve % 80 üzerindeki gözeneklilikte lineer bölgenin uzatılmadığını ancak %94 gözeneklilikte direk band yapısına da uymadığını savunmuşlardır.

Xu vd., (2000) sundukları yayında, 200 °C ısı oksidasyon süresince gözenekli silisyum filmlerin optik soğurma spektrumlarının değişimini gözlemlemişlerdir. Deneylerde kullanılan gözenekli silisyum filmler yüksek ve düşük katkılı tek kristal silisyumdan elde edilmiştir. Deneylerinin sonuçlarında başlangıçta kırmızıya kayan geçirgenlik spektrumlarının, ısı oksidasyon süresince maviye kaydığını gözlemlemişlerdir. Gözenekli silisyum filmlerin yasak band genişliğinin kuantum sınırlama modeline dayanarak ısı oksidasyon süresince arttığı ve belirli bir ısı oksidasyon sonrasında Si:O bağlarının soğurumu nedeniyle azaldığı sonucuna varmışlardır.

2.5 Metal/Yarıiletken Kontaklar

Metal-yarıiletken doğrultucu sistemler ile ilgili sistematik bilgiler genelde Braun'a atfedilmiştir. Braun 1874'te nokta kontağın toplam direncinin uygulanan voltajın polaritesine bağlılığını bildirmiş ve bu ölçümleri yüzey durumları için detaylandırmıştır. 1904 yılında farklı formlarda nokta kontak doğrultmasının pratik uygulamaları üzerine çalışmalar başlamıştır. Wilson katıların band teorisi tabanında yarıiletkenlerin iletim teorisini formüle etmiş ve bu teori sonra metal yarıiletken kontaklara uygulanmıştır. 1938'de kimyasal tabakaların olmadığı durum için yarıiletkenin stabil uzay yüklerinden dolayı potansiyel engelin yükseldiğini ileri sürmüştür. Bu model "Schottky Bariyer" olarak anılmaktadır. Mott metal yarıiletken kontakların modellemesini yapmıştır ve bu teori Mott teorisi olarak bilinmektedir. Bu modeller Bethe tarafından 1942 yılında daha da geliştirilerek termoionik-emisyon model halinde sunulmuştur. Bu temel teori, metal yarıiletken kontakların tarihsel gelişimi ve cihaz teknolojisi 1957-2001 yılları arasında değişik çalışmalarda bulunmaktadır.

2.5.1 Bariyer Oluşumu

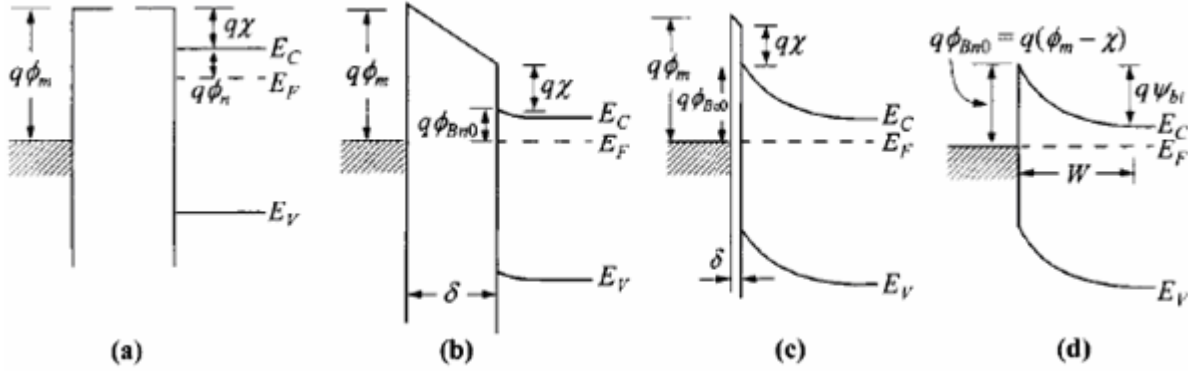
Bir metal ve yarıiletken bir araya getirildiğinde, metal-yarıiletken ara yüzeyde bariyer oluşur. Bu bariyer kontağın kapasitans davranışından dolayı akım iletimini kontrol eder. Bu bölümde temel enerji band diyagramlarında bariyer yüksekliğinin oluşumu ve bazı etkilerle bu bariyer yüksekliğinin değişimi incelenecektir. Kontakın ara yüzeyindeki bariyeri anlayabilmek için bazı parametreleri tanımlamakta fayda vardır.

2.5.2 İdeal Durum

Yüzey durumları ve diğer anomalilerin olmadığı durum için inceleyeceğiz. Şekil 2.23a'da birbirinden ayrı durumda iş fonksiyonu n tipi yarıiletkenden büyük metal ve n tipi yarıiletkenin enerji diyagramları görülmektedir. Eğer metal ve yarıiletken birbiriyle iletişime getirilirse, örneğin bir dış telle, yük yarıiletkenden metale akacak ve sistemde termal denge durumu gelişecektir. Her iki tarafta Fermi enerjileri eşitlenecek ve aynı seviyeye gelecektir. Metalin Fermi seviyesi ile karşılaştırılırsa, yarıiletken Fermi seviyesi iki malzemenin iş fonksiyonları farkına eşit miktarda düşüktür. İş fonksiyonu, vakum seviyesi ile Fermi seviyesi arasındaki enerji farkıdır. Metal için $q\phi_m$ olarak gösterilir ve $q(\chi + \phi_n)$ değerine eşittir. Burada $q\chi$ elektron alınganlığıdır ve iletim bandının tabanı (E_C) ile vakum seviyesi arasındaki farka eşittir. $q\phi_n$ ise iletim bandının tabanı ile Fermi seviyesi ($E_C - E_F$) arasındaki enerji farkına eşittir. İki iş fonksiyonu arasındaki potansiyel fark

$\phi_m - (\chi + \phi_n)$ kontak potansiyeli olarak bilinir. Metal-yarıiletken arasındaki boşluktaki δ kadar azalış elektrik artışına öncülük eder ve bundan dolayı negatif yükler metal yüzeyde toplanır.

Bu yükler yarıiletkenin fakirleşme bölgesindeki pozitif yükler ile denkleştir. Boşluk (δ) mesafesi atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir boyuta geldiğinde boşluk elektron için geçirgen hale gelir ve Şekil 2.23d’de görülen limit durum oluşur.



Şekil 2.23 Metal/yarıiletken kontakların enerji-band diyagramları. (a) Metal ve yarıiletken birbirinden ayrı iken, (b) Metal ve yarıiletken kontakta getirildiğinde. (c) Kontak mesafesi azalmış durumda iken, (d) Kontak mesafesi sıfır olduğu durumda (Sze M. S., 2007).

Bariyer yüksekliğinin limit değeri;

$$q\phi_{Bn0} = q(\phi_m - \chi) \quad (2.16)$$

olarak verilir.

Bariyer yüksekliği basitçe metal iş fonksiyonu ile yarıiletkenin elektron alınganlığı arasındaki farka eşittir. Diğer taraftan ideal kontaktaki metal ile p tipi yarıiletken için bariyer yüksekliği,

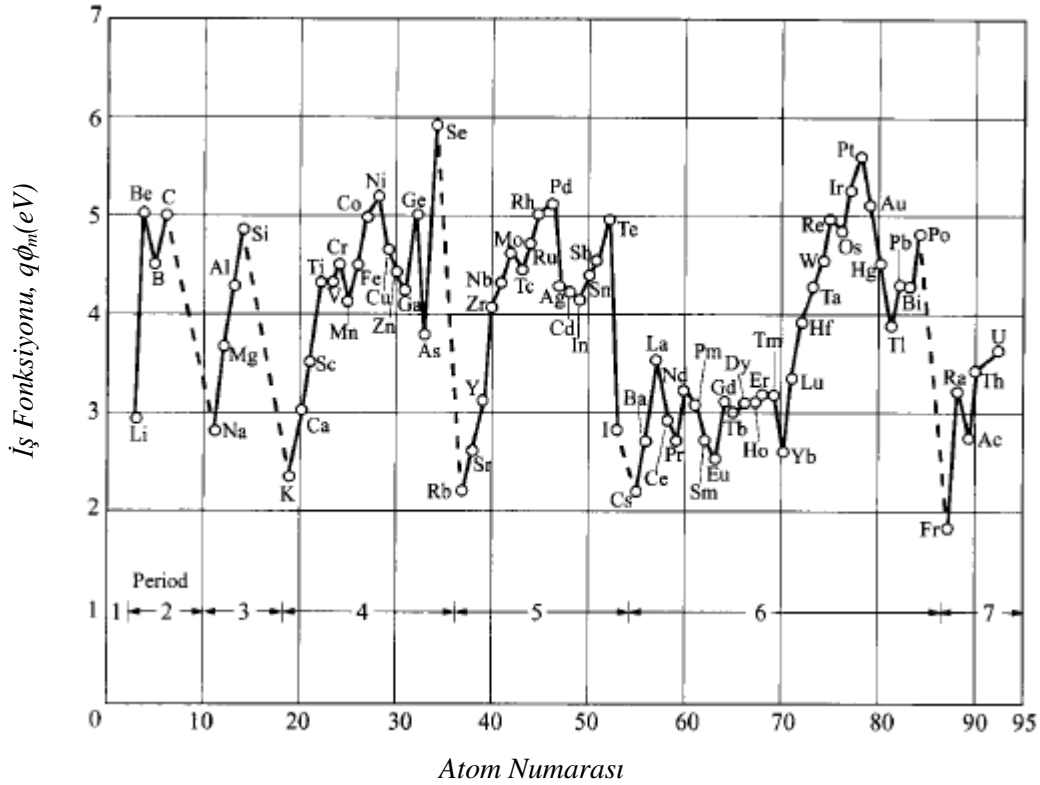
$$q\phi_{Bp0} = E_g - q(\phi_m - \chi) \quad (2.17)$$

ile verilir.

n-tipi ve p-tipi altlıkların bariyer yüksekliği toplamı,

$$q(\phi_{Bn0} + \phi_{Bp0}) = E_g \quad (2.18)$$

Basit ifadeler ile (1) ve (2) denklemleriyle verilen bariyer yüksekliği pratikte asla deneysel olarak gerçekleştirilemez. Metallerin $q\phi_m$ birkaç eV (2-6 eV) ve genelde yüzey kirliliğine çok duyarlıdır. Temiz yüzeyler için en güvenilir metal iş fonksiyonu değerleri Şekil 2.24’te verilmektedir.

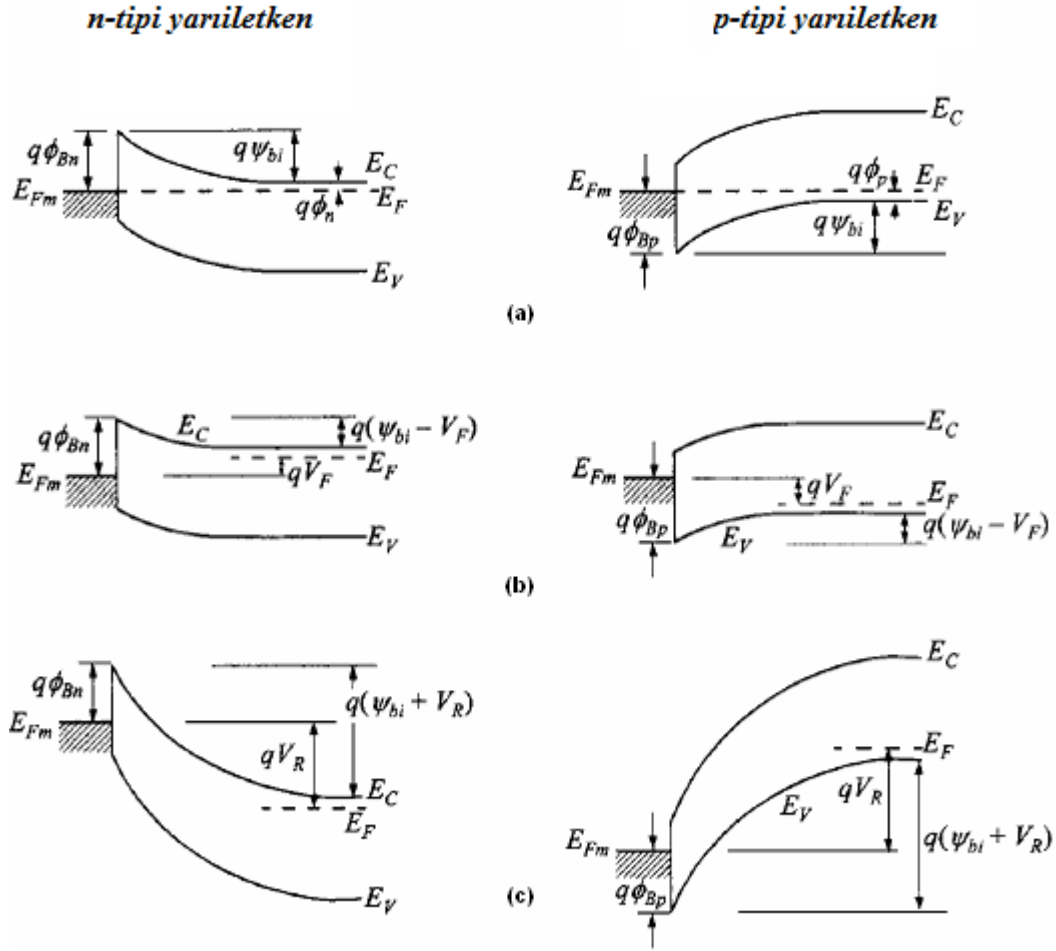


Şekil 2.24 Vakum ortamında temiz yüzeyli metal için atom numarasına bağlı metal iş fonksiyonu (Sze M. S., 2007).

Deneysel bariyer yüksekliği değerinin teorik bariyer yüksekliği değerinden sapmasının sebeplerini (1) kaçınılmaz bir ara yüzey bölgesi ($\delta \neq 0$, Şekil 2.23c) ve (2) ara yüzey durumlarının varlığı ile sınıflandırabiliriz.

2.5.3 Arınma Bölgesi

Metal, yarıiletken üzerine buharlaştırılırsa metal/yarıiletken yapı elde edilir. Denge durumunda, metal ve yarıiletken Fermi seviyeleri eşitlendiğinde, Şekil 2.25'teki durum oluşur. Şekilden de görüleceği üzere, oluşma potansiyeli (V_{bi}) ve bu potansiyele karşılık gelen arınma bölgesi mevcuttur. Bunların yansıra, metal ve yarıiletkenin iletim bandı arasındaki bariyer yüksekliği, diyot özelliğinin temel nedenidir. Hem n hem de p tipi metal/yarıiletken yapıların dışarıdan gerilim uygulanması sonucu enerji band diyagramlarının değişimi açıkça gösterilmiştir. Uygulanan gerilim ile arınma bölgesindeki değişim ve bunun sonucunda enerji bandlarındaki değişim eşitlik (2.19)'da verilmiştir.



Şekil 2.25 Metal/n-tipi yarıiletken ve Metal/p-tipi yarıiletken kontakların farklı beslemeler altındaki enerji band diyagramları (a) Termal dengede, (b) doğru besleme altında, (c) ters besleme altında (Sze M. S., 2007).

$$W_D = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{qN_D} \left(\varphi_{bi} - V - \frac{kT}{q} \right)} \quad (2.19)$$

$$|\xi(x)| = \frac{qN_D}{\varepsilon_s} (W_D - x) = \xi_m - \frac{qN_D x}{\varepsilon_s} \quad (2.20)$$

$$E_C(x) = q\phi_{Bn} - \frac{q^2 N_D}{\varepsilon_s} \left(W_D x - \frac{x^2}{2} \right) \quad (2.21)$$

Burada N_D donör yoğunluğu, ε_s silisyumunun elektriksel geçirgenliği, V uygulanan besleme voltajı, φ_{bi} oluşum voltajı, k Boltzman sabiti, T sıcaklık, q temel yükür. Eğer N_D fakirleşme bölgesinde sabit ise değeri $1/C_D^2$ nin gerilime (V) bağlı grafiğinin ($1/C_D^2=f(V)$) eğiminden hesaplanır.

2.5.4 Diyot Özelliklerinin Akım-Gerilim Ölçümlerinden Bulunması

Isısal-iyonik emisyon modeline göre; Schottky diyotun akım-gerilim karakteristiği,

$$j = j_s \left[\exp\left(\frac{eV}{\beta kT}\right) - 1 \right] \quad (2.22)$$

ifadesiyle verilir. Burada, J_s akım yoğunluğunu betimler ve

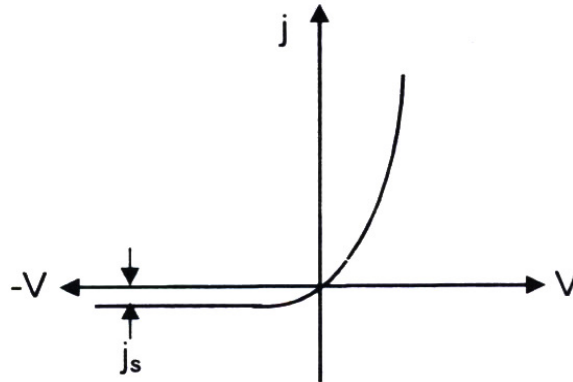
$$j_s = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_B}{kT}\right) \quad (2.23)$$

İlişkisi vardır. Eşitlik (2.23)'teki ϕ_B metalden yarıiletken yönünde geçen elektronlar için potansiyel engel yüksekliği, A Richardson sabitidir.

$$A = \frac{m_n e k^2}{2\pi^2 h^3} \quad (2.24)$$

Schottky diyoduna doğru yönde gerilim uygulandığında ($V>0$) yarıiletkenden metale geçen elektronlar için potansiyel engel yüksekliği, gerilimle azalmaktadır ve akım-gerilim karakteristiğinin doğru kolu ($V>0$) yaklaşık eksponansiyel fonksiyon gibi değişmektedir (Şekil 2.26).

$$j = j_s \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) \quad (V>0) \quad (2.25)$$



Şekil 2.26 Schottky diyodun akım-gerilim karakteristiği (Caferov, 2000).

$\ln(J)$ - V ile $\ln(J/J_s)$ - V grafikleri kullanılarak

$$\phi_b = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{A^* T^2}{J_s} \right) \quad (2.26)$$

bağıntısı ile engel yüksekliği,

$$\beta = \frac{e}{kT} \left(\frac{1}{\frac{d(\ln J / J_s)}{dV}} \right) \quad (2.27)$$

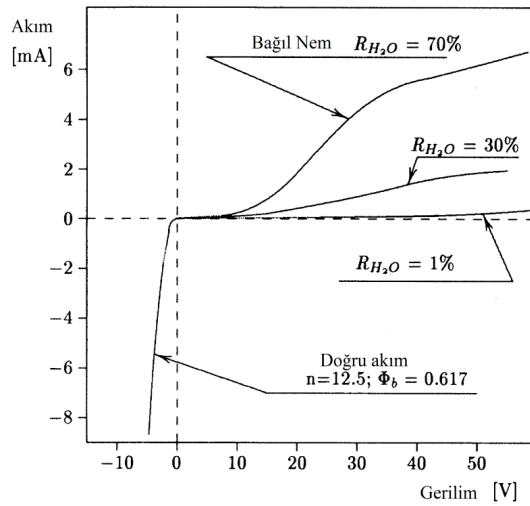
bağıntısından ise ideallik faktörü hesaplanır.

2.6 Metal/Gözenekli Silisyum Eklemlerin Özellikleri, Sensör ve Pil Uygulamaları

Gözenekli Silisyumun keşfinden sonra bu yeni malzemenin fiziksel özellikleri araştırmaları ilgi çekmeye başlamıştır. Yasak band aralığının değişebilirliği bilim dünyasının gözenekli silisyumun fotoluminesans çalışmalarına yöneltmiştir. Metal/Gözenekli Silisyum/Silisyum, Metal/Gözenekli Silisyum eklemleri ve uygulama alanları ilk olarak 1990'lı yıllarından itibaren incelenmeye başlanmıştır.

Simons vd., (1995) n-tipi silisyumdan üretilen GS/Si üzerine çeşitli metaller (Au-Al) kaplamışlar ve metal-GS-Si yapıların akım yoğunluğu voltaj karakteristiklerini incelemiştir. Al-GS yapının omik karakter gösterdiğini, Au-GS-Si yapının Schottky kontak gibi davrandığını, bariyer yüksekliğinin 0.75 eV olduğunu tespit etmişlerdir. Bununla beraber oluşturulan gözenekli silisyumun iletkenlik tipinin n tipi olduğunu göstermişlerdir.

Dimitrov, (1995) metal-GS-Si üzerinde yaptığı çalışmalarda, bu yapının neme hassasiyet gösterdiğini keşfetmiştir. Dimitrov genellikle metal-GS-Si yapının* I-V karakteristiği konusu üzerinde çalışmıştır. p-tipi silisyum üzerine, HF:etanol: distile su karışımı ile 150 mA/cm^2 'lik akım yoğunluğu kullanarak anadizasyonu gerçekleştirmiş ve Metal/GS/pSi yapılar elde etmiştir. Bu yapıların nem ortamında I-V karakteristiklerini incelemiş ve karakteristiklerde, doğru yönden çok ters yön akımda neme duyarlılığın fazla olduğunu belirlemiştir (Şekil 2.27). Ayrıca yaptığı başka çalışmalarda aynı yapının benzer şekilde kapasitansının da neme duyarlı olduğunu bildirmiştir.



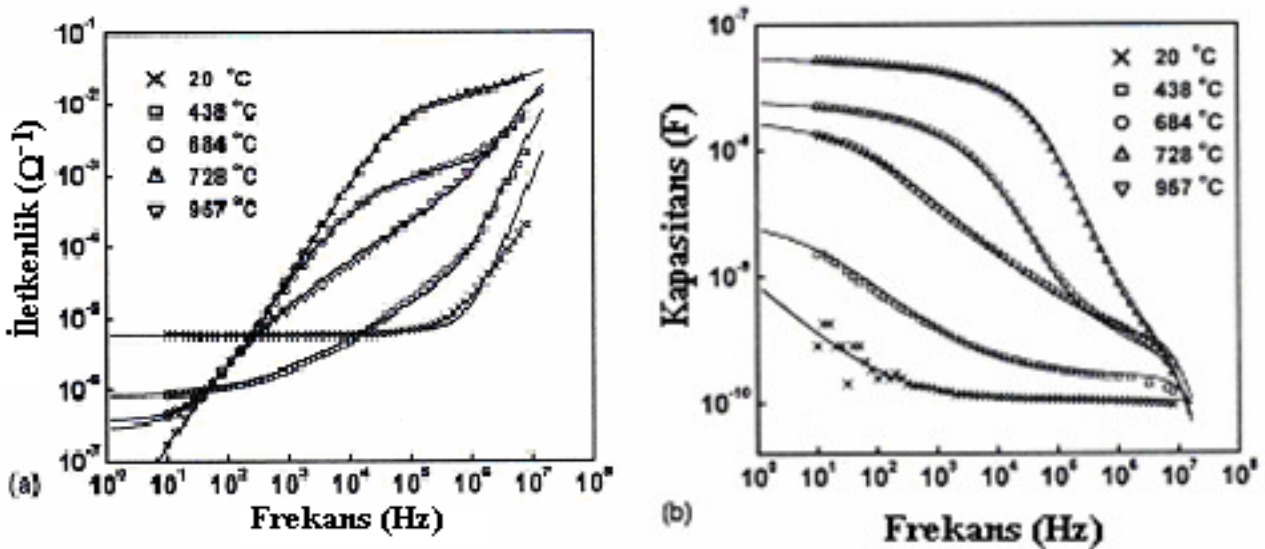
Şekil 2.27 Metal-GS-Si yapının farklı bağıl nem ortamlarındaki akım gerilim karakteristiği, (Dimitrov, 1995).

* Metalin cinsi makalelerde verilmemiştir.

Maolong vd., (1998) yaptıkları BEEM (Ballistic Electron Emission Microscopy) çalışmalarında Au-GS yapıda bariyer yüksekliklerinin değişim gösterdiğini önermişler ve bu yüksekliklerin farklı bölgelerde 0.8-1.1eV aralığında değiştiğini belirtmişlerdir. Balagurov vd., (2001) farklı kalınlıklı gözenekli silisyum tabakalarıyla oluşturdukları metal-GS-Si yapıların elektriksel özelliklerinin karakterizasyonu için farklı sıcaklıklarda aldıkları akım gerilim (I-V) karakteristiklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak kalınlığı 1mm'nin altında olana GS filmlerle oluşturulan metal-GS-Si eklemlerin karakteristiklerinin daha kalın GS filmlerle hazırlananlara göre farklılıklarının bulunduğu dikkat çekmişlerdir.

Dzhafarov vd., (2001) Ag-GS eklemlerde nem ortamında açık devre geriliminin (0,3 V'a kadar) oluşmasını keşfetmişler ve bu eklemlerin nem sensörleri özelliklerine sahip olduğunu göstermişlerdir.

Yarkın (2003), yaptığı çalışmalarda Metal-GS-Si yapıları* çeşitli sıcaklıklarda tavlayıp, neme duyarlılığın, direncin dolayısıyla iletkenliğin ve kapasitansın nasıl etkilendiğini incelemiştir. n-tipi silisyum kullanan Yarkın, yaklaşık %60 gözenekliliğe sahip gözenekli silisyumlar oluşturarak metal-GS-Si yapı elde etmiştir. Bu yapıları, 400-1000 °C aralığında 1:10 oksijen: argon ortamında ısıl işlem uygulamış ve değişimleri incelemiştir.



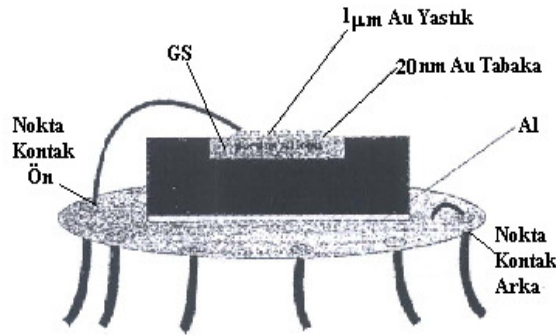
Şekil 2.28 Tavlamanın Metal-GS-Si yapının (a) iletkenliğine ve (b) kapasitansına etkisi (Yarkın, 2003).

* Metalin cinsi makalelerde verilmemiştir.

Tavlama yapının oksitlenmesine neden olduğundan deney sonuçlarını oksitlenmiş ve oksitlenmemiş yapı kelimelerini kullanarak açıklamıştır. Öncelikle oksitlenmiş tabakaların neme daha duyarlı olduğunu ve üzerlerinde daha çok suyu hapsedtiklerini bir çeşit kütle tartımı yöntemi ile belirlemiştir. Yine yaklaşık 1000 °C'de tavladığı örneklerin iletkenliğinin tavlınmamış örnekleri göre daha büyük olduğunu bildirmiştir (Şekil 2.28 a). Kapasitans ile ilgili çalışmalarında ise yine oksitlenmiş yapıların daha büyük kapasitans değerlerine sahip olduklarını ve en iyi değerlerin de küçük frekanslarda elde edilebildiğini göstermiştir (Şekil 2.28 b).

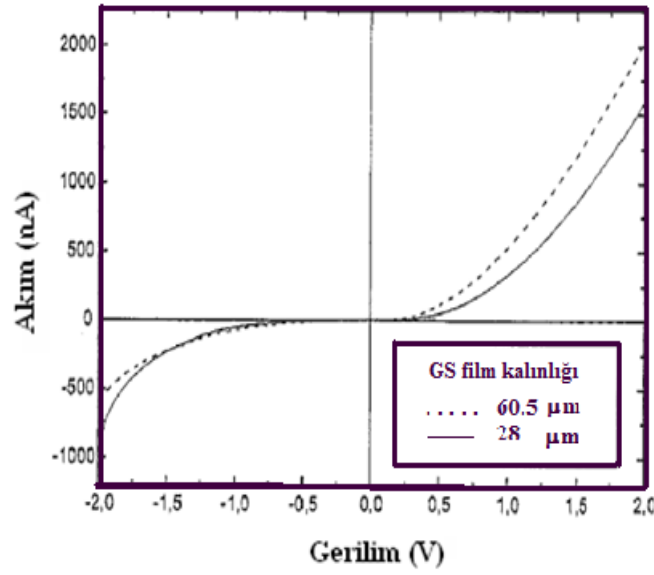
90'lı yıllarda metal/GS/Si eklemin elektriksel karakteristiklerinin belirlenmesi, diğer taraftan yapılan çalışmalarda malzemenin nem, gaz ve bazı biyolojik moleküllere karşı duyarlılığı ile metal/GS/Si eklemlerin sensör uygulamalarına ilgiyi arttırmıştır.

Foucaran vd., (1997) yaptıkları çalışmalarda 0.005 Ωcm öz dirençli p-tipi tek kristal silisyum üzerinde 20-40 mAcm^{-2} aralığındaki akım yoğunlukları ve farklı konsantrasyonlu HF (40%) etanol (98%) karışımları kullanarak yaptıkları anodizasyon işlemi ile farklı gözeneklilik ve kalınlığa sahip gözenekli silisyum filmler oluşturmuşlardır. Elde ettikleri GS/Si eklemden gözenekli silisyum yüzeyine 0.55 cm^2 alanlı, 20 nm kalınlıklı altın film buharlaştırarak Au/GS/Si yapısını oluşturmuşlar ve Au film ve altlık tek kristal silisyuma omik kontaklar yaparak yapının elektriksel karakteristiklerini belirlemiştir. Oluşturdukları cihazın şematik gösterimi Şekil 2.29'da verilmektedir.



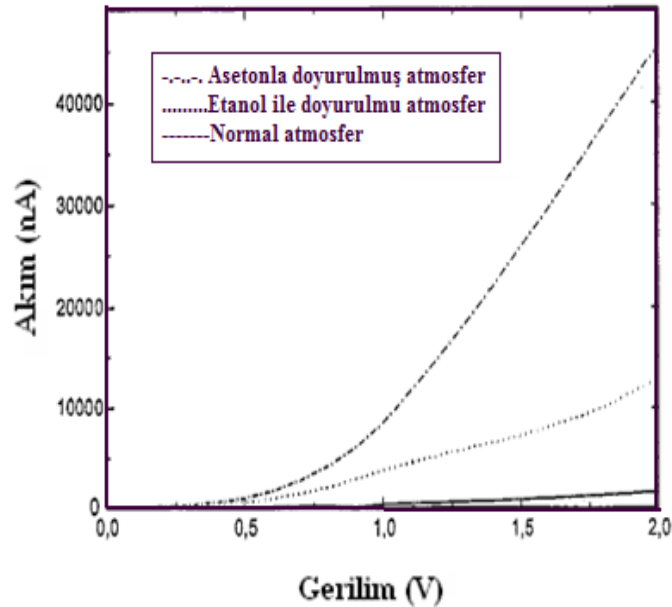
Şekil 2.29 Gözenekli silisyum esaslı sensör (Foucaran vd., 1997).

Oda sıcaklığında farklı kalınlıklı GS filmle oluşturulmuş Au/GS/Si yapının akım gerilim karakteristiğinde (Şekil 2.30) gözenekli silisyum filmin kalınlığının artmasıyla birlikte aynı gerilim değeri için hem ters hem de doğru yönde akımın arttığını gözlemlemişlerdir.



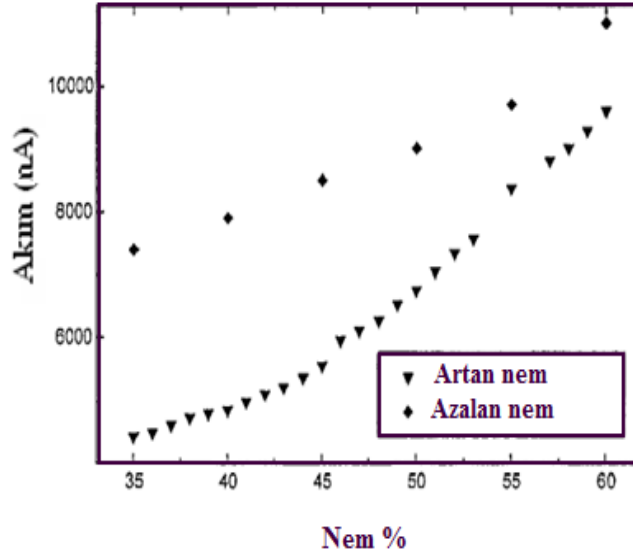
Şekil 2.30 Farklı kalınlıklı gözenekli silisyum filmle hazırlanmış Au/GS/Si yapının oda şartlarında akım-gerilim karakteristiği (Foucaran vd., 1997).

Yine normal oda şartları, etanol ve aseton buharı ortamlarında aldıkları akım-gerilim karakteristiklerinde (Şekil 2.31) gözenekli silisyum esaslı yapının voltaj etkisindeki akım değerlerinde bu ortamlarda keskin değişimler kaydedilmiştir.



Şekil 2.31 Au/GS/Si yapının farklı ortamlarda doğru yön akım-gerilim karakteristiği (Foucaran vd., 1997).

Farklı nem oranlı ortamda sabit gerilim (+2V) altında eklemenden ölçülen akım değerleri yüksek nem ortamına ve düşük nem ortamına doğru Şekil 2.32’de verilmektedir. Yapının tersinir bir süreçle neme duyarlılığının olduğu ve nem sensörü olarak kullanılabileceğini ileri sürmüşlerdir.

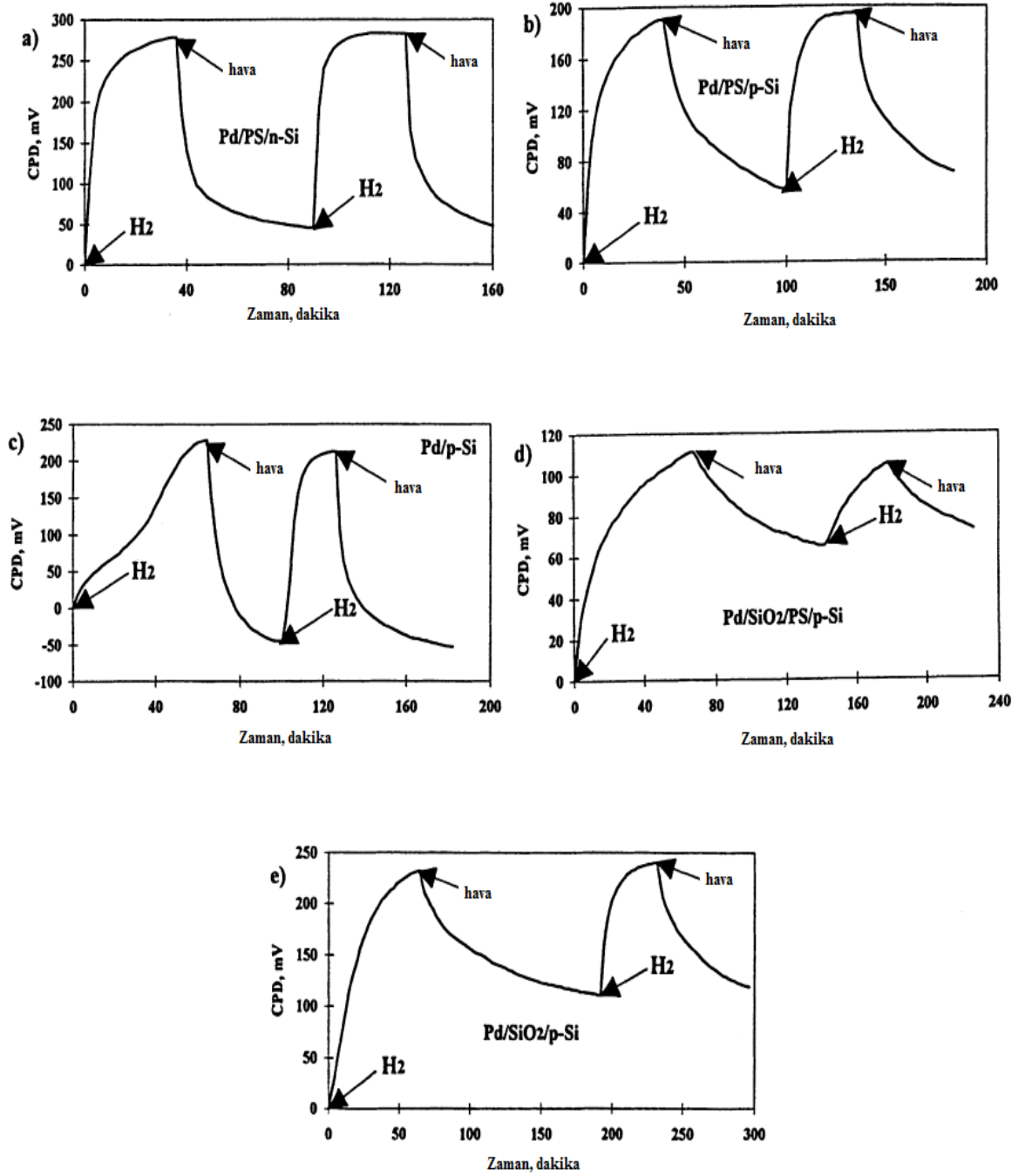


Şekil 2.32 Au/GS/Si yapının artan ve azalan nem oranıyla 2V için akım değerleri (Foucaran vd., 1997).

Çalışmada yarıiletken olan gözenekli silisyumun geniş aktif yüzeyi ile serbest yük taşıyıcılarını hapsediği, bu geniş aktif yüzeyin değişik ortamlara duyarlılığa sebebiyet verdiğini öne sürmüşlerdir. Duyarlılık mekanizması için iki model önermişler ve şöyle açıklamışlardır:

1. Gaz molekülleri ile yüzey durumları arasında herhangi bir kimyasal reaksiyon olmadığı, iletkenliğin artmasında gaz moleküllerinin tutunmasıyla birlikte ekstra bir akım oluşmasından dolayı gelişen bir fiziksel sürecin etkisi olduğunu öne sürmüşlerdir.
2. Gözeneklerin içinde adsorbe olan gaz molekülleri ile sarkık bağlar arasında kimyasal bir reaksiyon olduğunu ve bu bölgelerdeki oksitlenme ile bağların pasifize edilerek iletkenliğin artmasına sebebiyet verdiği düşünülmektedir.

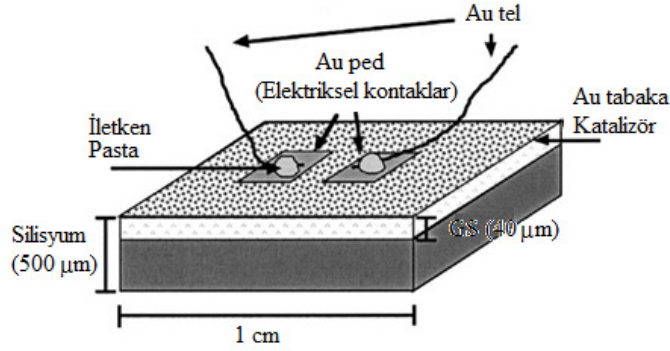
Gözenekli silisyum tabanlı hidrojen dedektörü Polishchuk vd., (1998) tarafından önerilmiştir. Bu çalışmada 4.5 Ω .cm öz dirençli n tipi ve p tipi tek kristal silisyumdan anodizasyon ile GS/Si eklemler üretilmiş ve Pd kaplanarak sensör oluşturulmuştur. Şekil 2.33’te Pd/PS/n-Si, Pd/PS/p-Si, Pd/p-Si, Pd/oksitlenmişPS/p-Si ve Pd/SiO₂/p-Si sensörlerin iki ardıcıl durum için 600ppm H₂ konsantrasyonunda kontak potansiyel farkı değişimi görülmektedir



Şekil 2.33 (a) Pd/PS/n-Si, (b) Pd/PS/p-Si, (c) Pd/p-Si, (d) Pd/oksitlenmiş PS/p-Si, (e) Pd/SiO₂/p-Si sensörlerin iki ardıcıl durumda 600 ppm H₂ konsantrasyonunda (20% O₂, 80% N₂) dinamik kontak potansiyel farkının değişimi (Polishchuk, vd., 1998).

Çalışma Pd/GS/p-Si yapının oda sıcaklığında 200-400 ppm H₂ konsantrasyon aralığında duyarlı ve iyileşme süresi birkaç on dakika olan bir sensör olduğunu ortaya koymuştur.

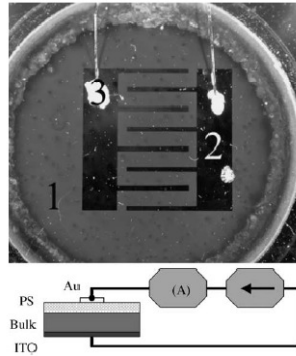
Baratto vd., (2000) gözenekli silisyumu n-tipi silisyumdan elektrokimyasal anodizasyonla üretip, altın katalizörü GS yüzeyine sıçratma yöntemi ile 4, 8, 15 ve 40-nm kalınlıklarda kaplanan çalışmada Şekil 2.34'te görülen cihazın iletkenliği oda sıcaklığında birkaç ppm NO₂ ve NO ölçülmüştür. Çalışmada altının katalizasyonu belirlenmiş ve GS yapının NO, CO, CH₄ ve metanol türevi gazlara duyarlılığı belirlenmiştir.



Şekil 2.34 Gözenekli silisyum sensörün taslak resmi (Baratto vd., 2000).

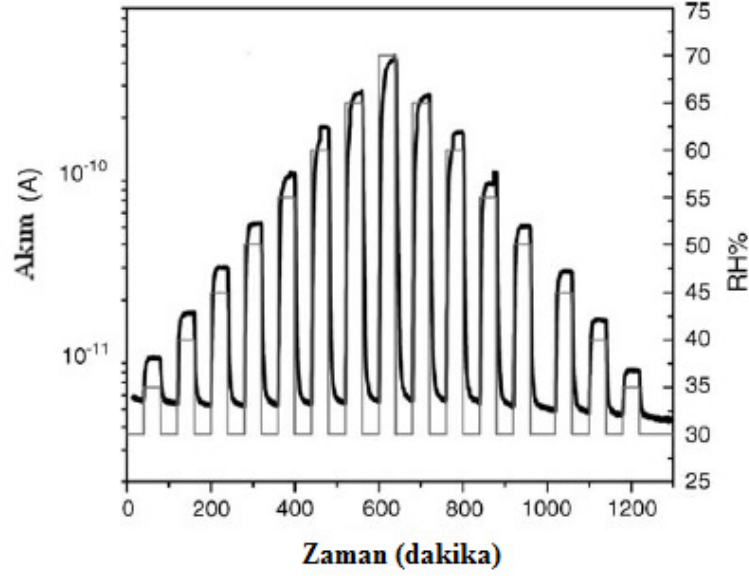
Das vd., (2001) gözenekli silisyum esaslı sensör çalışmalarında iyileştirmeler hedeflemiş ve bu nedenle gözenekli silisyum yapının bazı özelliklerini değiştirerek daha etkin sensörler yapmışlardır. Sensörde en etkin özelliğin gözeneklilik olduğunu fark etmiş, gözenekliliği anodizasyon akım yoğunluğunu artırarak, hidroklorik asit konsantrasyonunu değiştirerek farklı gözenekliliğe sahip gözenekli silisyum filmler elde etmişlerdir. Yapıların nemli ortamdaki kapasitans ve çeşitli frekanslardaki direnci değişimlerini incelemişlerdir.

Francia, vd., (2005) n-tipli 1Ω.cm dirençli tek kristal silisyumdan elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile GS/Si yapı oluşturulmuş, elde edilen örnekler N₂ ortamında kurutulmuş ve altın kontak alınarak, nem ortamında elektriksel duyarlılık ölçümleri yapılmıştır. Şekil 2.35'te grubun yaptığı sensörün resmi ve şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 2.35 Au/GS/Si nem sensörünün resmi ve elektriksel kontak şematik gösterimi (Francia, vd., 2005).

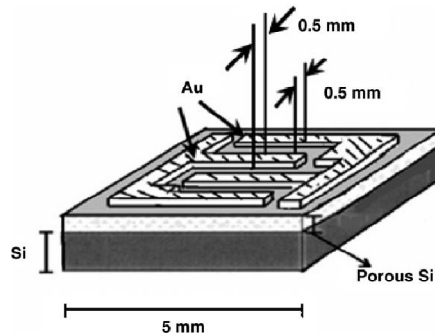
Şekil 2.36'da Au/GS/Si yapının farklı nem ortamlarında neme tepki grafiği görülmektedir. Cihazın tepki akım şiddetinin düşük olması dikkat çekmektedir.



Şekil 2.36 Au/GS/Si nem sensörünün zamana bağlı değişen nem (gri çizgiler) ile dinamik tepkisi (Francia, vd., 2005).

Yapılan deneylerde sensörün yaşlanmayla kararlılığı incelenmiştir. Sensör yaklaşık 40 dakikada maksimum cevabı vermiş nemin oda seviyesine düşürülmesiyle cihazın iyileşmesi yine yaklaşık 40 dakika sürmüştür (Şekil 2.36). Cihaz her başlangıç durumuna geri dönüş yaklaşık taban akım durumuna dönmekte olduğunu göstermişlerdir.

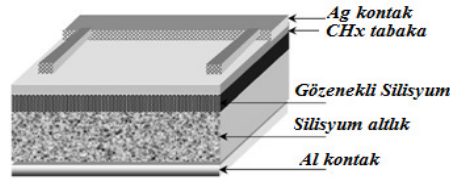
Rahimi vd., (2006) yaptığı çalışmada 0.02-0.05 Ωcm dirençli, p-tipi silisyum, HF (17.5%): metanol karışımı içinde sabit 85mAcm^{-2} akım yoğunluklu elektrokimyasal anodozizasyon sürecinde 5dk sürede gözenekli silisyum yapı oluşturulmuştur. Gözeneklilik parametresi kütle ölçme yöntemi ile belirlemiştir. Üzerine hidroklorik asit içinde paladyum klorür (PdCl_2) çözülüp paladyum (Pd) kimyasal olarak kaplanmıştır. Hazırlanan örneklerin şematik gösterimi Şekil 2.37'de gösterilmektedir.



Şekil 2.37 Örneklerin elektriksel kontak yapısı (Rahimi vd., 2006).

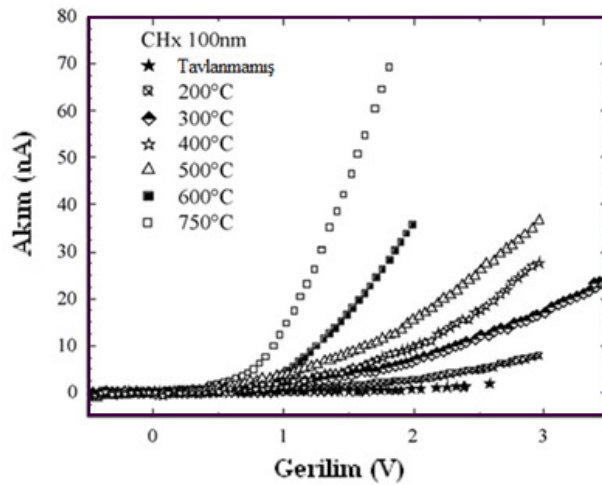
Elektriksiz kimyasal kaplama gözenekli silisyum yüzeyine Pd aşlamak için çok kullanışlı bir yöntemdir. SEM sonuçlarına göre Pd tuzunun konsantrasyonunun ve çözelti sıcaklığının artmasıyla Pd partiküllerinin boyutlarının arttığı gözlenmiştir. Hidroklorik asit konsantrasyonu artırarak Pd parçacıkların boyutları artırılmış ve yapıların hidrojene duyarlılığı ölçülmüştür. Farklı Pd parçacık kaplı Pd/GS/Si yapıların gaza farklı cevap süreleri verdiği görülmüştür. Partikül sayısı azaldıkça cevap süresi azalmış, yine artmasıyla arttığı gözlenmiştir.

Mahmoudia vd., (2007) yaptıkları çalışmada, $1\Omega\text{cm}$ dirençli, p-type Si(100), HF (48%): metanol karışımı içinde sabit 10mAcm^{-2} akım yoğunluklu elektrokimyasal anodizasyon sürecinde 10dk sürede gözenekli silisyum yapı oluşturulmuştur. Farklı kalınlıklı CH_x ince filmler RF (13.56 MHz) metan-argon karışımının plazma bozunumu ile gözenekli silisyum üzerine kaplanmış yine CH_x üzerine gümüş (Ag) kontaklar grid şeklinde kaplanmıştır. Elde ettikleri yapının şematik gösterimi Şekil 2.38'de görülmektedir. Oluşturulan Ag/ CH_x /PS/Si/Al yapı farklı sıcaklıklarda ($100\text{-}750^\circ\text{C}$) tavllanmış ve elektriksel ölçümler alınmıştır. Cihazın O_2 gazına duyarlılık ölçümleri vakum ortamında oda sıcaklığında ölçülmüştür.



Şekil 2.38 Örneklerin elektriksel kontak şeması (Mahmoudia vd., 2007).

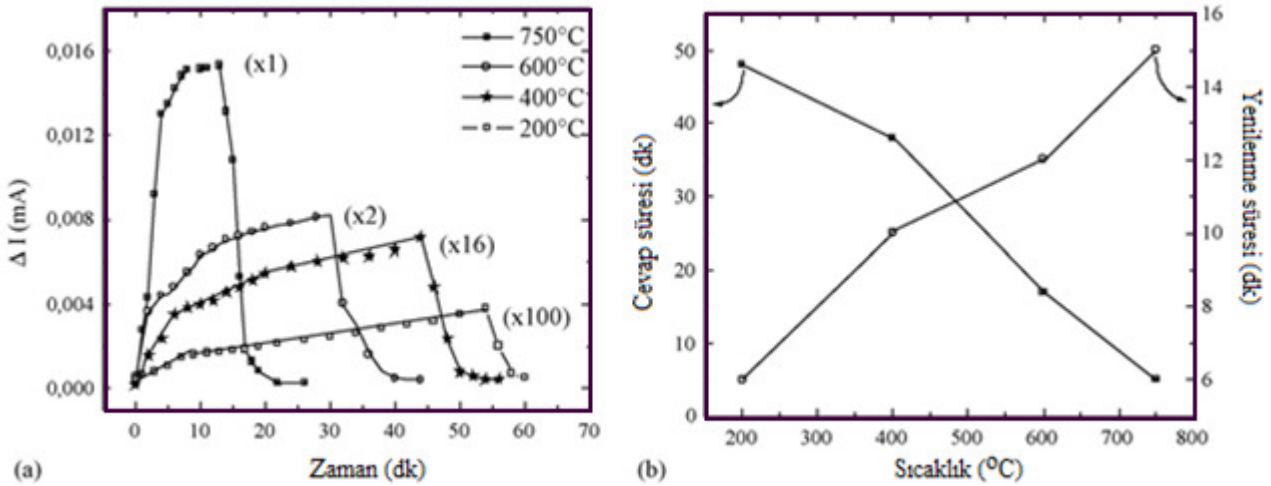
Farklı sıcaklıklarda tavllanmış 1cm^2 yüzey alanlı diyotun oda sıcaklığında karanlıkta alınan akım gerilim karakteristikleri Şekil 2.39'da görülmektedir.



Şekil 2.39 Ag/ CH_x /PS/Si/Al yapının farklı tavlama sıcaklıkları için akım-gerilim karakteristiği (Mahmoudia vd., 2007).

100nm CH_x ile kaplanmış örnekler için karanlıkta alınan akım-gerilim karakteristiklerinden doğrultma ve Schottky benzeri eklem özelliği görüldüğü ileri sürülmüştür. Bununla birlikte tavlama sıcaklığı $200^\circ C$ den $750^\circ C$ ye artarken, $CH_x/PS/Si$ yapının elektriksel karakteristiği iyileştiği bildirilmiştir. Bunun sebebi olarak tavlama sıcaklığının artmasıyla birlikte hem CH_x hem de Ag pastanın içe difüzyonuyla kontak yüzey alanının artması gösterilmektedir.

Şekil 2.40a'da oksijen gazı için oda sıcaklığında dinamik karakteristik eğrileri görülmektedir. Örnek $750^\circ C$ de tavlendiğinde oksijene duyarlılığın arttığı ve gaza cevap vere süresinin azaldığı görülmüştür. Ek olarak gaz ortamından çıkarılan cihazın yenilenme (başlangıca dönüş) süresinin oldukça uzun olduğu ve tavlama sıcaklığıyla birlikte yenilenme süresi arttığı belirlenmiştir (Şekil 2.40b). Ortamdaki oksijen gazı miktarı sıfıra indirildiğinde yenileme sürecinin çok fazla yavaşladığı gözlenmiş ve bu özellik diğer nano-boyutlu sensörlere benzer olduğu düşünülmüştür.



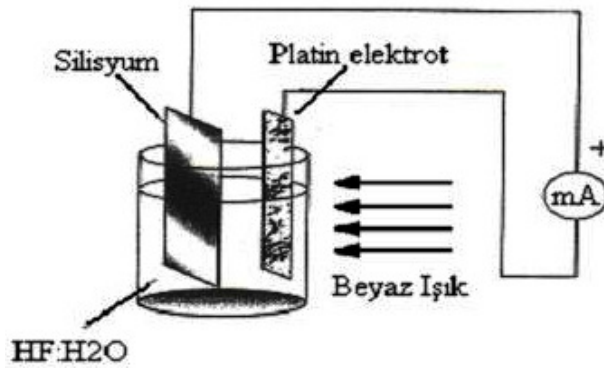
Şekil 2.40 (a) Sensörlerin farklı sıcaklıklarda O_2 gazına karşı verdikleri tepki ve (b) Sıcaklığa bağlı tepki ve iyileşme süreleri (Mahmoudia vd., 2007).

Literatürden verilen örneklerde görülmektedir ki özellikle iletkenlik tipi p olan silisyumla elde edilen gözenekli silisyum ile üretilen nem ve gaz sensörleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada da ise iletkenlik tipi n olan tek kristal silisyum ile üretilen Metal/GS/nSi yapıların nem ve gaz sensörleri üretilmiş ve bunların elektriksel karakteristikleri incelenmiştir. Metal/GS/nSi yapılarının nem ve gaz sensörü olarak kullanılabileceği hem de yakıt pili uygulamalarına değinilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Gözenekli Silisyumun Elde Edilmesi ve Karakteristiklerinin Belirlenmesi

Çalışmamızda GS/Si yapılar, n-tipi (Sb katkılı) (111) yönelim ve $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ öz dirençli tek kristal silisyum üzerinde HF:H₂O; 1:3 çözeltisi içerisinde, sabit akım yoğunluğu altında ve beyaz ışık aydınlatması eşliğinde (75W, 12V halojen lamba) elektrokimyasal anodizasyon yöntemiyle aşındırılması sonucunda elde edildi. Anodizasyon işleminin gerçekleştiği hücre Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1 Elektrokimyasal anodizasyon hücresi şematik gösterimi.

Şekilden de görüldüğü gibi silisyum anot, platin ise katot görevi üstlenmektedir. Anodizasyon işlemi başlamadan önce silisyum kristalinin bir yüzü parlatıldı ve hidrofobik silisyum yüzeyini hidrofilik yapmak için etanol ile temizlendi. Aydınlatma parlak yüzeye doğru olacak şekilde anodizasyon hücresine yerleştirildi. Deneylede n-Si ile Pt elektrot arası 1cm mesafede, ışık kaynağı ile silisyum kristali arası mesafe 10 cm tutuldu. 15 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 30 dk anodizasyon süresinde gerçekleştirildi. Optik ve gözenekli silisyum filmlerin (free-standing) elektriksel karakteristikleri için gözenekli silisyum filmlerini silisyum altlıktan ayırmak için anodizasyon akım yoğunluğu ani olarak $0.8-1 \text{ A/cm}^2$ yükseltılarak elektrokimyasal cilalama yöntemi kullanıldı. Bu çalışmada gözenekli silisyum filmlerin gözeneklilik, kalınlık, direnç ve yüzey morfolojileri (SEM) incelendi. Bundan başka, gözenekli silisyum filmlerin yasak band genişliğinin gözenekliliğe bağlılığı araştırıldı.

3.1.1 Gözenekli Silisyum Yapının Gözeneklilik ve Kalınlık Parametrelerinin Tayini

Ortalama gözeneklilik, kütle ölçüm yöntemi kullanılarak belirlendi (%20-88).

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (3.1)$$

Burada, m_1 : elektrokimyasal anodizasyon işlemi öncesinde tek kristal silisyum altlığın kütlesi, m_2 ; elektrokimyasal anodizasyon işlemi sonrası GS/Si yapının kütlesi ve m_3 ; elektrokimyasal cilalama ile gözenekli silisyum film tek kristal silisyumdan ayrıldıktan sonra silisyum altlığın kütlesidir. Kütleler, And HM-200 marka 0.1 mg duyarlıklı terazi ile tartıldı. Gözenekli silisyum filmlerin kalınlıkları (2.5-20 μm), 1 mikrometre duyarlıklı dijital elektronik mikrometre yardımı ile ölçüldü.

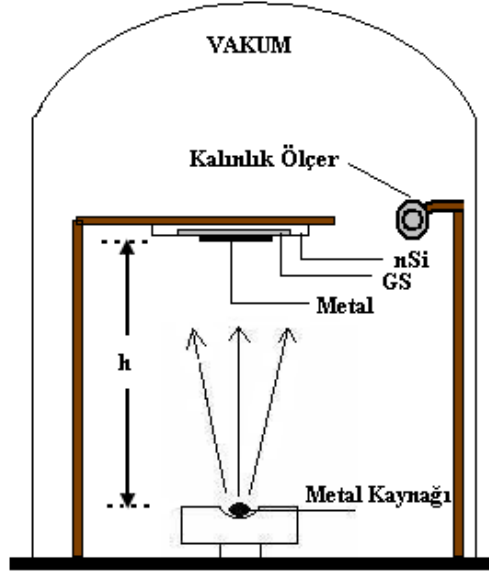
3.2 Ag/GS ve Au/GS Schottky Eklemlerin Elde Edilmesi

Bu çalışmada, hazırlanan GS/nSi altlıkların arka yüzeyi üzerine iki nokta halinde direnç minimum olacak şekilde indiyum yerleştirilerek sıcak bütün kontak yapıldı. Daha sonra silisyumun diğer yüzeyine elektron-demeti buharlaştırma tekniği ile vakum sisteminde istenen metal kaplandı (Şekil 3.2). Metal filmin kalınlığı “Deposition Controller, Inficon-Leybold” cihazı ile buharlaştırma esnasında ölçüldü. Y.T.U Fizik Bölümü Katıhal Elektroniği laboratuvarında kullanılan elektron demeti buharlaştırma vakum sistemi Şekil 3.3’te görülmektedir.

Ayrıca kaplanan metalin (Bakır (Cu), Altın (Au) ve Gümüş (Ag)) kalınlığı teorik olarak,

$$d = \frac{\Delta m}{2\pi h^2 \rho} \quad (3.2)$$

bağıntısı kullanılarak hesaplandı. Burada; Δm :buharlaştırılan metalin kütlesi, ρ : metalin yoğunluğu, h : metal kaynağın GS/nSi altlığa olan uzaklığıdır.



Şekil 3.2 Vakumda GS/Si üzerine metal kaplanması şematik gösterimi.



Şekil 3.3 Y.T.Ü Fizik Bölümü Katıhal Elektronik Laboratuvarında bulunan elektron demeti buharlaştırma vakum sistemi.

3.3 Metal/Si ve Metal/GS/Si Eklemlerin XRF ve XRD Yöntemleri ile Analizi

3.3.1 Örneklerin XRD yöntemi ile analizi

Tek kristal silisyum ve tek kristal silisyum yüzeyinde bölüm 3.1 de bahsedildiği gibi elektrokimyasal anodizasyon ile gözenekli silisyum yapılan GS/Si yapıların yapısal analizi “ Philips Pan Analytical X Pert Pro” ve “RigakuD/Max-IIIC” difraktometreleri ile ölçüldü¹. Bu analizde $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ dalga boyunda CuK_{α} ışını kullanıldı. Bu ölçümde yapısal analizde, düzlemler arası mesafe, (3.3) formülü ile bulundu. Bu denklemde, θ : yarıiletken örgü üzerine düşen X-ışını ile yarıiletkenin yüzeyi arasındaki açı, λ : yüzey üzerine düşen X-ışının dalga boyu, d: ise örgü düzlemleri arasındaki mesafe olup difraktometre tarafından $\pm 0,003 \text{ \AA}$ luk hata payı ile yapıldı.

Düzlemlere ait (h,k,l) miller indisleri belirlendikten sonra yapıya ait örgü parametresinin (a) belirlenmesinde,

Kübik yapı için,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.3)$$

bağıntısı kullanıldı. Bu çalışmada örgü parametresi $\pm 0.003 \text{ \AA}$ hata ile belirlendi.

Polikristal yapıdaki malzemelerdeki tanecik büyüklüğü Debye-Scherrer bağıntısı (3.4) ile belirlendi.

$$D = \frac{0,9\lambda}{d \cos(\theta)} \quad (3.4)$$

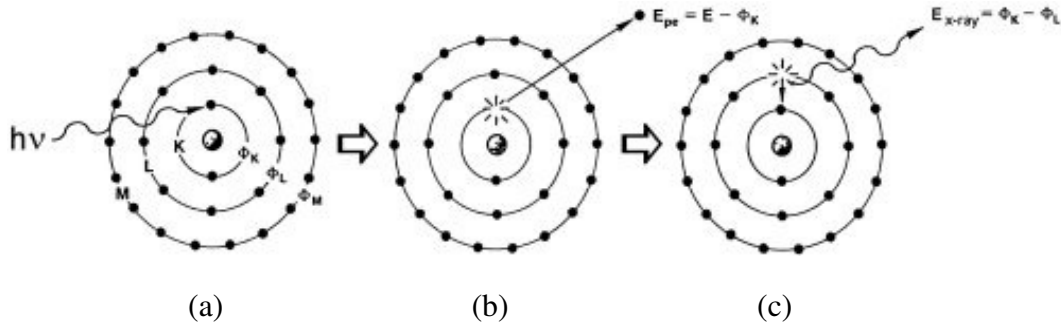
Burada λ ; X-ışının dalga boyu, d; ilgilenilen yapıya ait XRD pikin yarı yüksekliğinin tam açısal genişliğinin (FWHM) radyan cinsinden ifadesidir. θ ; ilgilenilen pikin Bragg yansıma açısıdır ve D; taneciklerin ortalama çapını vermektedir.

3.3.2 X- Işınları Flüoresans (XRF) Analizi

XRF ölçümünün temeli, malzeme üzerine gönderilen çok küçük alanlı (0,1mm) x-ışını demeti yardımıyla karakteristik x-ışını elde etmektir. Malzeme üzerine gönderilen X-ışınları, atomlarla etkileşerek en iç yörüngeden bir elektron koparır. Elektronun yerinde oluşan boşluk bir üst yörüngedeki elektron tarafından doldurulurken X-ışının flüoresansı gerçekleşir. Şekil 3.4'te

¹ Y.T.Ü Fen-Ed. Fak. Kimya-Metalürji Fakültesi

x-ışınlarının malzeme ile etkileşmesi ile oluşan süreçler gösterilmektedir. Yayınlanan x-ışının enerjisi, en iç yörüngedeki elektronun bağlanma enerjisine bağlıdır. Her atomun bağlanma enerjisi farklı olduğundan, XRF ölçüm yöntemi kullanılarak malzemeden saçılan karakteristik x-ışını spektrumları incelenip, örneğin yüzeyinin kompozisyonu ve katkı atomlarının konsantrasyonu hakkında bilgi elde etmek mümkündür.



Şekil 3.4 X ışını-örnek etkileşmesi sırasında atom kabuklarında oluşan süreçlerin gösterilmesi
(a) x-ışını enerjisinin soğurulması, (b) serbest elektronun dışarıya atılması, (c) karakteristik K_{α} ışınının oluşması.

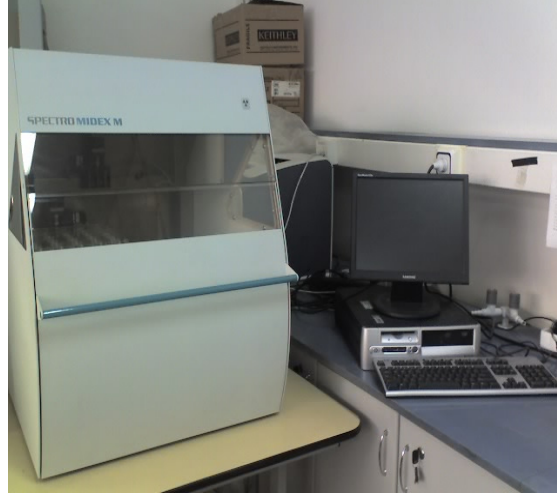
Böylece atomun (malzemenin) üzerine gelen X-ışının soğurulması ve elektronun L kabuğundan K kabuğuna geçmesi neticesinde, atomları karakterize eden K_{α} ışınların flüoresansı meydana gelmektedir. Oluşan K_{α} ışınların enerjisi sürece iştirak eden atomları karakterize ederek K_{α} pikin şiddeti atomların miktarını belirlemektedir. Bu çalışmada XRF yöntemi gözenekli silisyum ve silisyumda I. grup metallerin difüzyon deneylerinde kullanıldı.

3.3.3 Silisyum ve Gözenekli Silisyuma I.Grup Metallerin (Cu, Ag, Au) Difüzyonunun XRF Yöntemi ile Analizi

Silisyum ve gözenekli silisyum altlık üzerine kaplanan kalınlıkları yaklaşık 150 nm, yüzey alanları yaklaşık 0.36 cm^2 olan metal (Cu, Ag, Au) ince filmler elektron demeti buharlaştırma tekniği ile kaplanarak metal/Si ve metal/GS/Si yapılar elde edildi. Metal/Si ve metal/GS/Si yapıların kalınlıkları mikrometre ile ölçüldü. Tavlama öncesinde metal film üzerinden beş farklı noktadan XRF spektrumları Spectro MIDEX M EDXRF cihazı (Şekil 3.5) kullanılarak ölçüldü.

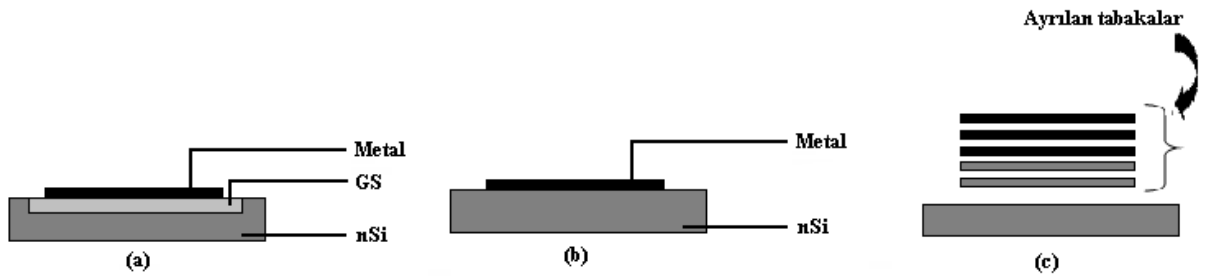
Metal/Si ve metal/GS/Si yapılar havada $100-250^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda, 10dk ısı olarak tavlandı ve metal atomlarının silisyum ve gözenekli silisyum örneklerine difüzyonu sağlandı. Silisyum ve gözenekli silisyum üzerinde kalan, difüze olmamış metal, metalin türüne göre, bakır, gümüş (Cu, Ag) için

seyreltik HNO_3 ve Altın (Au) film için ise $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ - 3:1 asit çözeltisi ile silindi ve kalan asit distile su ile yıkandı. Asitle temizleme işleminden yine silinen metal filmin bulunduğu bölgede daha önce belirlediğimiz koordinatlardaki noktalardan XRF spektrumu alındı.



Şekil 3.5 Y.T.Ü Fizik Bölümü Katıhal Elektronik Laboratuvarında bulunan Spectro MIDEX M EDXRF cihazı.

Daha sonra örnek yüzeyinden ardıcıl olarak elmas pasta kullanılarak ince filmler (0.1-1 mikrometre kalınlıklı) çıkarıldı (Şekil 3.7) ve her film çıkarma işlemi sonrasında XRF spektrumları ölçüldü. Kullandığımız metallerin (Cu, Ag ve Au) sırasıyla $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\text{Ag K}_{\alpha 1}$ ve $\text{AuL}_{\beta 1}$ XRF sinyallerinin şiddetleri kullanılarak Ag, Cu ve Au'nun tek kristal silisyum ve gözenekli silisyumda konsantrasyon dağılım profilleri ($\text{N}(\text{cm}^{-3})-x(\mu\text{m})$) belirlendi. Ardıcıl olarak çıkarılan film kalınlıkları her film çıkarma işlemi öncesi ve sonrasında örneğin kütlesi And HM-200 marka 0.1 mg duyarlıklı terazi ile ölçülerek kütleleri farkından hesaplandı.



Şekil 3.6 Elmas pasta ile yüzeyden metal film çıkarılma öncesinde (a) metal/GS/Si, (b) metal/Si yapılar ve (c) elmas pasta ile yüzeyden metal film çıkarılma sonrasında tabakaların ayrılması.

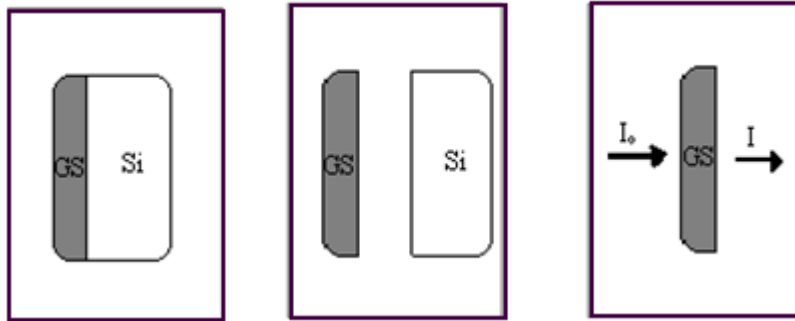
3.4 Tek Kristal Silisyum ve Gözenekli Silisyum Filmlerin Optik Ölçümleri

Tek kristal silisyum ve gözenekli silisyum filmlerin 300-1100 nm aralığında görünür bölge spektrumları incelendi. Bu ölçümler “UV/VIS Lambda 2S” Perkin Elmer Spektrometresi (Şekil 3.7) ile yapıldı.



Şekil 3.7 Y.T.Ü Fizik Bölümü Katihal Elektronik Laboratuvarında bulunan UV/VIS Lambda 2S” Perkin Elmer spektrometresi.

Gözenekli silisyum filmlerin kalınlıkları mikrometre ile ölçüldü. Optik spektrum yöntemi ile kullanılarak (Şekil 3.8) oda şartlarında (%40 RH), geçirgenlik spektrumu analiz edildi ve gözenekli silisyum filmin yasak band genişliği, (3.6) formülü kullanılarak belirlendi.



Şekil 3.8 Optik ölçüm şeması

d kalınlıklı örneğin geçirgenlik spektrumundan soğurma katsayısı (α) aşağıdaki formüllerle hesaplandı.

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (3.5)$$

$\alpha d \gg 1$ ise

$$T = \frac{I}{I_0} = (1-R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (3.6)$$

T: örneğin optik geçirgenliği, I_0 : örneğe gelen ışık şiddeti, I: örnekten çıkan ışık şiddeti, d: gözenekli silisyum filmin kalınlığı, α : soğurma katsayısı, R: yansıtma katsayısıdır.

İnce filmlerin kırılma indisi (n) girişim geçirgenlik spektrumundan belirlenir ve

$$\frac{1}{2nd} = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \quad (3.7)$$

formülü kullanılarak analiz edilir. Burada λ_1 ve λ_2 ardışık dalga boylarının maksimum veya minimumlarıdır.

Yansıtma katsayısı ise;

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (3.8)$$

formülü kullanılarak hesaplanır.

3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

GS/Si ve metal/GS/Si yapıların taramalı elektron mikroskobu “SEM² (Scanning Electron Microscopy) JSM – 5410LV Scanning Microscope” cihazı kullanılarak düşük vakumda üstten ve kesitten SEM analizleri yapıldı. SEM resimlerinden gözenekli silisyum filmin kalınlığı ölçüldü ve diğer ölçüm tekniğiyle elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldı. Gözeneklerin ortalama yarıçapları tespit edildi.

² Y.T.Ü Fen-Ed. Fak. Kimya-Metalürji Fakültesi

3.6 Metal/GS Eklemlerinin Elektriksel Karakteristiklerinin Ölçümü

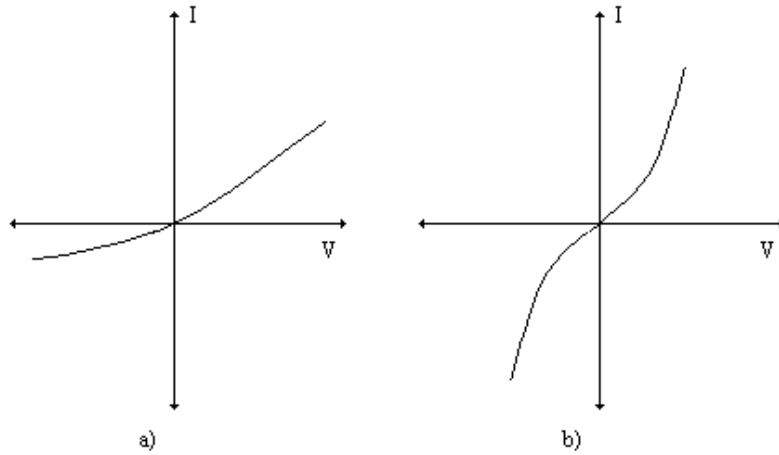
3.6.1 Metal/GS Eklemlere Omik Kontaktların Hazırlanması

Yarıiletken aygıtların, elektriksel karakteristiklerinin ölçümünde omik kontaktların önemi büyüktür ve uygun malzemeler kullanılarak farklı yöntemlerle malzemeye omik kontaktlar hazırlanır. İyi bir omik kontakta olması gereken özelliklerin başında iki omik kontak arasında alınan akım-gerilim karakteristiğinin doğrultucu özellik göstermemesi gerekmektedir, yani kontak direnci akım yönüne bağlı olmamalıdır. Diğer önemli özellikleri ise aşağıda sıralanmıştır.

- Kontak direnci akım şiddetine bağlı olmamalıdır.
- Kontak direnci yarıiletkenin direncinden çok küçük (en az bir merteye) olmalıdır.
- Kontakta akım geçerken gürültü olmamalıdır.
- Kontak malzemesi yarıiletkenle mekanik olarak iyi birleşmelidir.

Ayrıca kontak için metal seçilirken; n-tipi yarıiletkende kullanılan metalin çıkış işi, yarıiletkenin termodinamik çıkış işinden daha küçük olmalı ve metal, bu yarıiletkende donör özelliği göstermelidir. p-tipi yarıiletken için, metalin çıkış işi yarıiletkeninkinden daha büyük olmalı ve metal akseptör özelliği göstermelidir.

Kontaktlar yapıldıktan sonra yarıiletkenin elektrik özellikleri incelenebilir. Metal-yarıiletken kantağın akım-gerilim karakteristiği (Şekil 3.9) kantağın omikliğinin göstergesidir.



Şekil 3.9 Yaklaşık omik kontaktların akım-gerilim karakteristikleri, a) küçük doğrultmaya sahip omik kontak, b) direnci gerilime bağlı olan omik kontak (Caferov, 1998).

Eşitlik (3.9)'da verildiği gibi kontağa düşen gerilimin kontakta geçen akıma oranı omik kontakın direncini verir

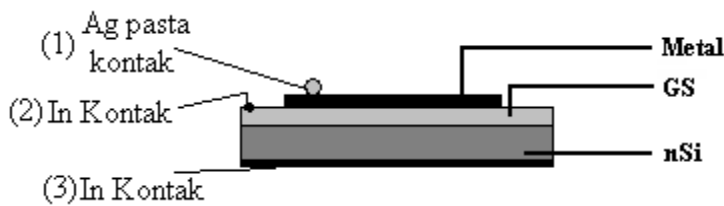
$$R = \frac{V}{I} \quad (3.9)$$

Kontağın direnci ne kadar az ise kontak o kadar iyi omik kontaktaır. Omik kontakın direnci onun alanına bağlıdır, bu nedenle farklı alanlı omik kontakların dirençlerini karşılaştırmada bu kontakların öz dirençleri kullanılmalıdır. Bu da kontağa düşen gerilimin kontakta geçen akım yoğunluğuna oranı ile verilir (Eşitlik 3.10) ve birimi (ohm.cm²)'dir.

$$\rho = \frac{V}{J} \quad (3.10)$$

Deneysel çalışmalarda tam lineer akım-gerilim karakteristikli metal-yarıiletken kontak yapmak zordur. Kontakın akım-gerilim karakteristiği lineer olmadığı takdirde kontakın doğrultma derecesi akımın doğru ve ters yönlerdeki değerlerinin oranı ile belirlenmektedir ve bu akımların oranı kontakın doğrultma katsayısı olarak tanımlanır. İdeal omik kontakın doğrultma katsayısı 1'dir.

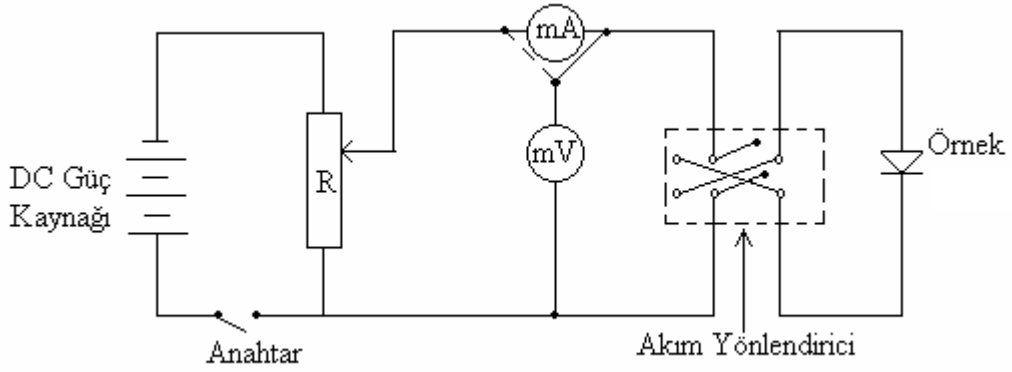
Elektriksel ölçümlerin gerçekleştirilebilmesi için Şekil 3.10'da gösterildiği gibi silisyum yüzeye indiyum, gözenekli silisyum ve metal kaplı yüzeylere de soğuk gümüş kontak yapıldı. Bu kontaklardan yararlanılarak farklı ortamlarda I-V karakteristikleri, açık devre gerilimi (V_{oc}), kısa devre akımı (I_{sc}) belirlendi. Metal/GS, GS/Si ve metal/Si eklemlerin I-V karakteristiklerinin ölçümlerinde sırasıyla 1-2, 2-3 ve 1-3 kontaklar kullanıldı.



Şekil 3.10 Metal/GS/Si Schottky eklemi.

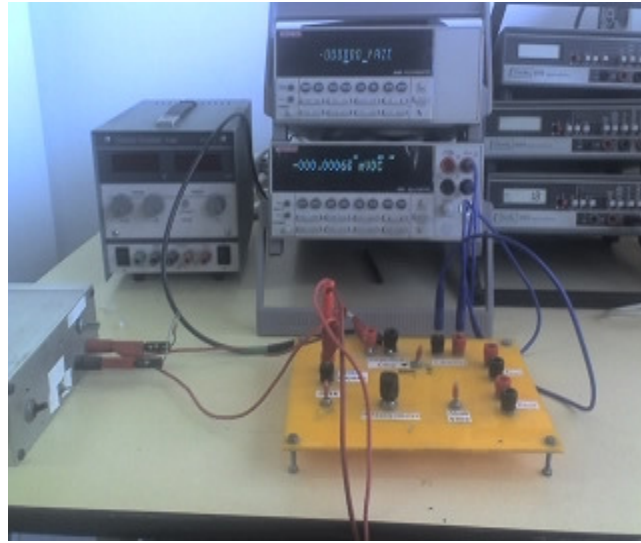
3.6.2 Akım-Gerilim Karakteristikleri

GS/Si ve metal/GS/Si yapıların akım-gerilim karakteristikleri, karanlıkta ve 50 Watt'lık tungsten lamba ile aydınlıkta (P=100 mW/cm²), nem ve değişik hidrojen içeren sıvılara daldırılarak oda sıcaklığında ölçüldü. Şekil 3.11'de akım-gerilim karakteristiklerinin ölçülmesinde kullanılan devrenin şeması ve Şekil 3.12'de ise katihal elektroniği laboratuvarında kullanılan sistemin resmi görülmektedir.



Şekil 3.11 Örneklerin akım-gerilim karakteristiklerinin ölçüm devresinin şeması.

Akım ve gerilim ölçümleri için 10^{-5} V ve 10^{-8} A hassasiyetindeki “Keithley” dijital multimetreler kullanıldı.



Şekil 3.12 Y.T.Ü Fizik Bölümü Katihal Elektronik Laboratuvarında bulunan akım-gerilim karakteristiği ölçüm sistemi.

3.6.3 Nem Ortamında Metal/GS/Si Elektriksel Karakteristiklerinin Belirlenmesi

3.6.3.1 Bağlı Nem

1 m^3 havadaki su buharının kütlesi mutlak nem olarak tanımlanır. Mutlak nem havadaki su buharının yoğunluğu ($\rho_{sb} (\text{gr}/\text{cm}^3)$) ile belirlenir. Kendi sıvısı ile dengede olan buhara, doymuş buhar denir. Doymuş buharın basıncı sıcaklığına ve kimyasal bileşimine bağlıdır. ($\rho_{db} (\text{gr}/\text{cm}^3)$)

Doymuş su buharının yoğunluğudur.

Bağıl nem (RH: Relative Humidity):

$$RH = \frac{\rho_{sb}}{\rho_{db}} \times 100 \quad (3.11)$$

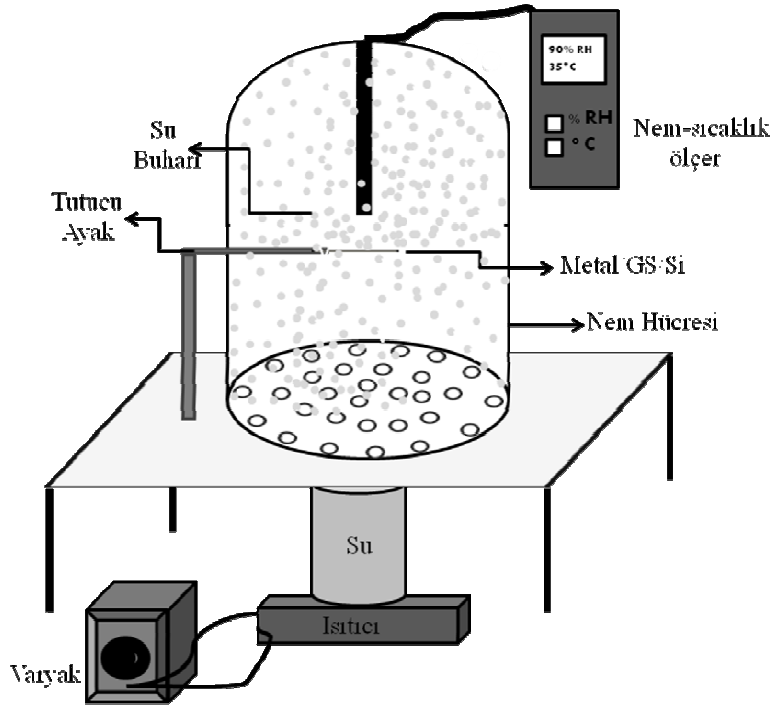
bağıntısı ile belirlenir.

$$RH = \frac{m_{sb}}{m_{db}} \times 100 \quad (3.12)$$

olarak da yazılabilir. Burada m_{sb} ve m_{db} sırasıyla su buharının ve doymuş su buharının kütleleridir.

Nem ortamında metal-GS eklemlerin elektriksel karakteristikleri Şekil 3.13'te gösterilen deney düzeneğinde ölçüldü.

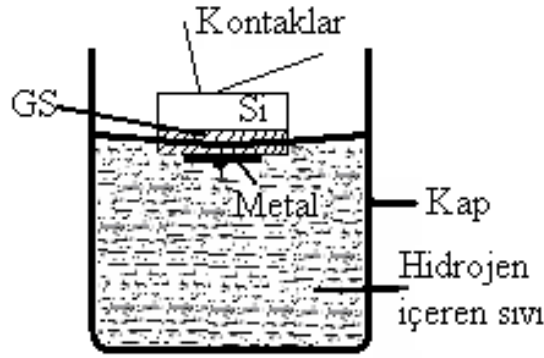
Deneylerimizde nemin I-V karakteristiğine, açık devre gerilimine, kısa devre akımına etkisi belirlendi. Delikli bir yüzey üzerindeki bir fanus içerisinde örnek ve nemölçer yerleştirildi. Alttan su kaynatılarak fanusun içine kontrollü su buharı girişi sağlandı (Şekil 3.13). Bağıl nem (% 35-99) ve sıcaklık ölçümü için "Extech-444701 Hygro-Thermometer" aleti, akım-gerilim karakteristikleri ve açık devre gerilimi ölçümleri için "Thurlby 1503 digital multimeter" kullanıldı.



Şekil 3.13 Nem deneyleri düzeneği.

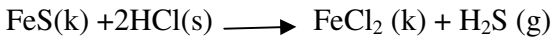
3.6.4 Metal/GS/Si Yapıların Hidrojen İçeren Sıvılarda ve Gaz Ortamlarında Elektriksel Karakteristiklerinin Ölçümü

Metal/GS/Si eklemler, Şekil 3.13'te gösterilen düzeneğe su yerine yanma reaksiyonu oluşturularak karbon monoksit (CO) ortamında, Şekil 3.14'te görülen düzenek farklı hidrojen içeren çözeltilerde ve Şekil 3.15'da görülen sistemde ise hidrojen sülfür (H₂S) gazı ortamına yerleştirilerek elektriksel ölçümleri alınmıştır. Bu sıvı, nem ve gaz ortamlarına yerleştirilen Schottky tip Metal/GS/Si eklemlerin metal ve silisyum yüzeylerinden omik kontaklar alındı ve yapıların açık devre gerilimi, kısa devre akımı ve akım-gerilim karakteristikleri ölçüldü. Sıvıların iletkenlikleri, 3200 Conductivity Instrument (YSI) cihazıyla, karbon monoksit ve hidrojen sülfür gaz konsantrasyonları BW Defender Multi-Gas dedektör ile ölçüldü.



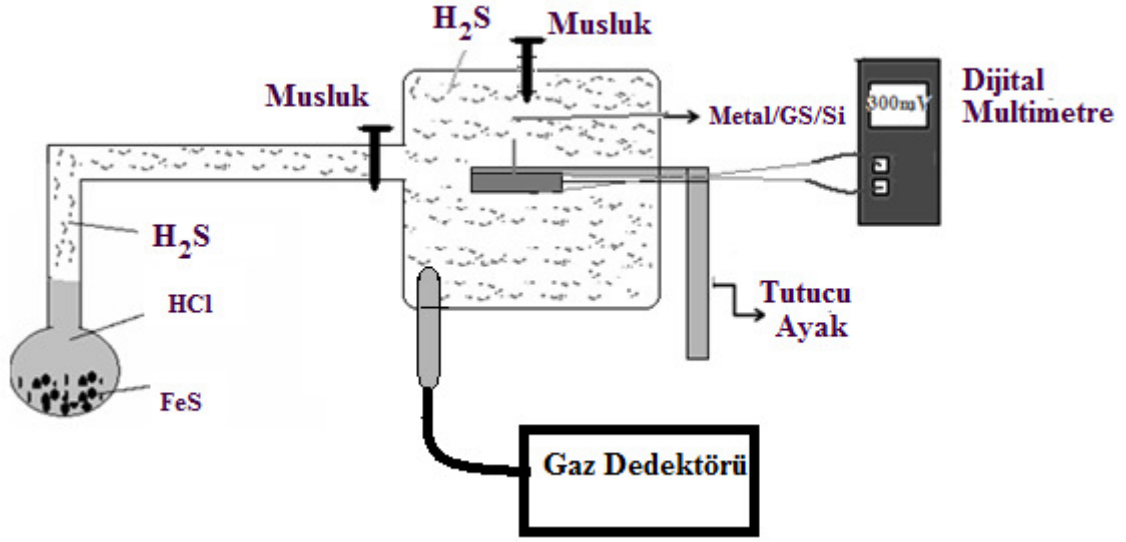
Şekil 3.14 Metal/GS/Si yapının farklı hidrojen içeren sıvılarda elektriksel özelliklerinin ölçülmesi için kullanılan sistemin şematik görünümü.

Eklemlerin I-V, V_{oc} ve J_{sc} karakteristiklerinin hidrojen sülfür (H₂S) gaz ortamında ölçülmesi için hidrojen sülfür (H₂S) aşağıdaki reaksiyon neticesinde elde edildi (Şekil 3.15).



Bu tepkimede oluşan hidrojen sülfür (H₂S) gazının konsantrasyonu (mM) demir sülfür (FeS) kütlesi ve hidroklorik asit (HCl) hacmi ölçülerek belirlendi.

Oluşan gaz kapalı bir kap içindeki Au/GS/Si yapının üzerine gönderildi sabit hacimde oda şartlarında sensörün duyarlılık ve elektriksel karakterizasyonu yapıldı.



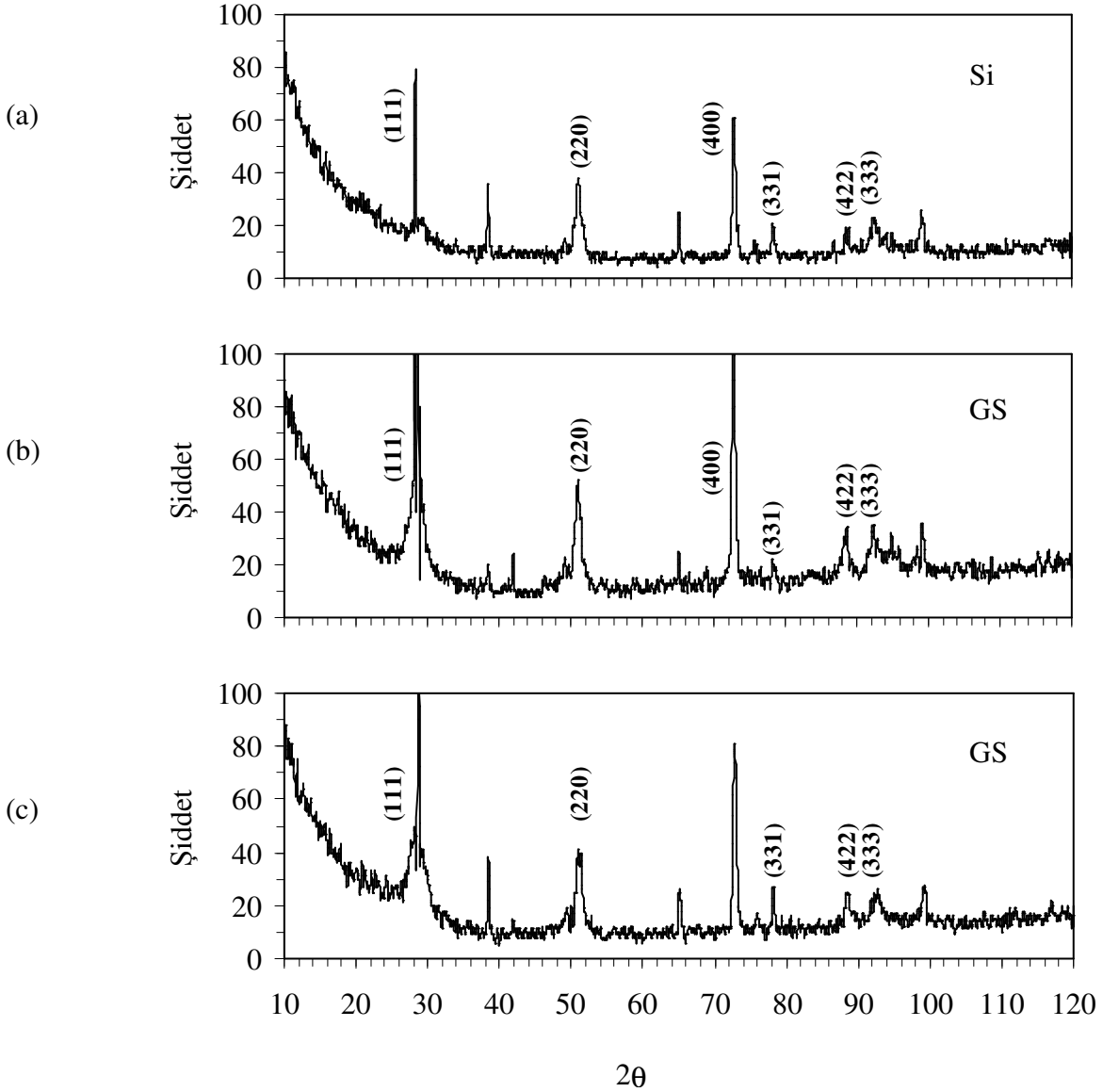
Şekil 3.15 Au/GS/Si yapının hidrojen sülfür gazı ortamında elektriksel özelliklerinin ölçülmesi için kullanılan sistemin şematik görünümü.

4. BULGULAR

4.1 Gözenekli Silisyumun Yapısal, Elektriksel ve Optik Parametreleri

4.1.1 Gözenekli Silisyumun Yapısal Özellikleri

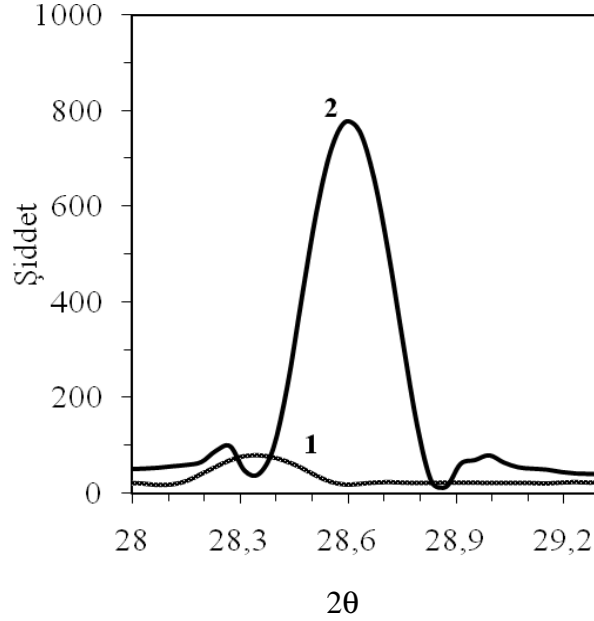
Elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile hazırlanan farklı kalınlık ve gözenekliliğe sahip filmlerin yapısal özellikleri X-ışınları kırınım metodu ile incelendi. Şekil 4.1 (a) tek kristal silisyumun, Şekil 4.1(b-c) ise farklı gözenekliliğe sahip filmlerin X-ışınları kırınım desenlerini göstermektedir.



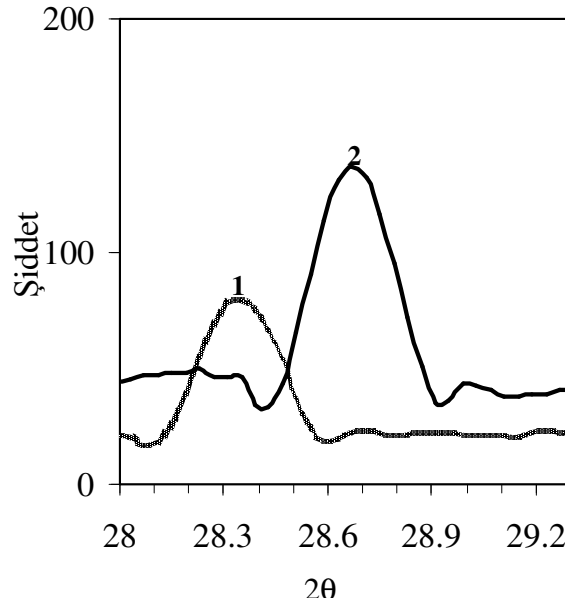
Şekil 4.1 (a) Tek kristal silisyum, (b) 30% gözenekliliğe sahip gözenekli silisyum ve (c) 45% gözenekliliğe sahip gözenekli silisyumun X-ışınları kırınım desenleri.

Bu şekilden görüldüğü gibi gözenekli silisyum filmlerin desenleri tek kristal silisyum desenlerine benzemektedir. Ancak gözenekli silisyum piklerinin 2θ açıları ve şiddetleri tek kristal silisyum parametrelerinden biraz farklıdır.

Şekil 4.2 ve 4.3'te Şekil 4.1'de gösterilen XRD desenlerinden (111) silisyum piki için tek kristal silisyum ve farklı gözenekliliğe sahip gözenekli silisyum yapıların XRD desenleri üst üste çizilmiştir.



Şekil 4.2 (111) Si piki için gözenekli silisyum yapının X-ışınları kırınım desenleri, (1) Tek kristal silisyum, (2) 30% gözenekliliğe sahip gözenekli silisyum.



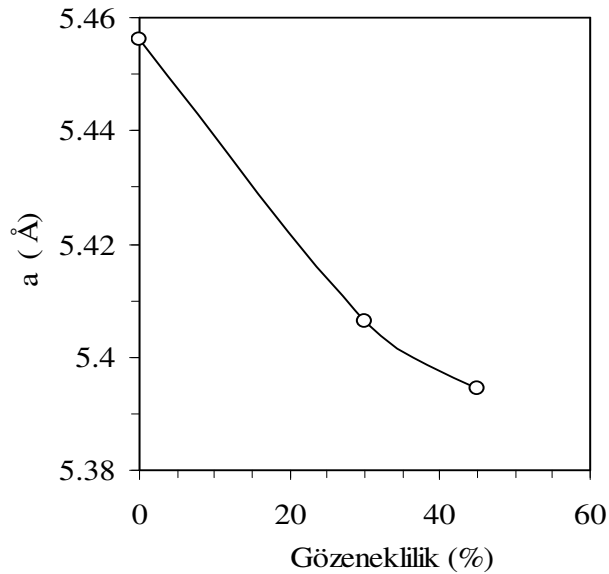
Şekil 4.3 (111) Si piki için gözenekli silisyum yapının X-ışınları kırınım desenleri, (1) Tek kristal silisyum, (2) 45% gözenekliliğe sahip gözenekli silisyum.

Silisyumun (111) pikinin gözenekli silisyum filmlerin gözenekliliğinin artmasıyla 2θ 'nın arttığı Şekil 4.3'te görülmektedir. Silisyum ve farklı gözenekliliğe sahip (30% ve 45%) gözenekli silisyum filmlerin (111) Si piki için Bölüm 3.4'de verilen formüller kullanılarak hesaplanan örgü parametreleri ve tanecik boyutları Çizelge 4.1'de görülmektedir.

Çizelge 4.1 Gözenekli silisyum filmlerin (111) Si piki için XRD desenlerinden elde edilen parametreler.

Örnek	Hazırlanma Süresi (dk.)	Gözeneklilik (%)	$2\theta(^{\circ})$	Düzlemler arası mesafe [Å]	Örgü Parametresi (Å)	FWHM [$^{\circ}2\theta$.]	d Tanecik boyutu (Å)
Si		0	28.3331	3.1500	5.456	0.2362	
GS	10	30	28.5984	3.1214	5.406	0.2755	331
GS	20	45	28.6632	3.1145	5.394	0.2362	386

Çizelge 4.1 deki veriler kullanılarak gözenekli silisyum yapının örgü parametresinin gözeneklilikle değişimi Şekil 4.4'te verilmiştir.

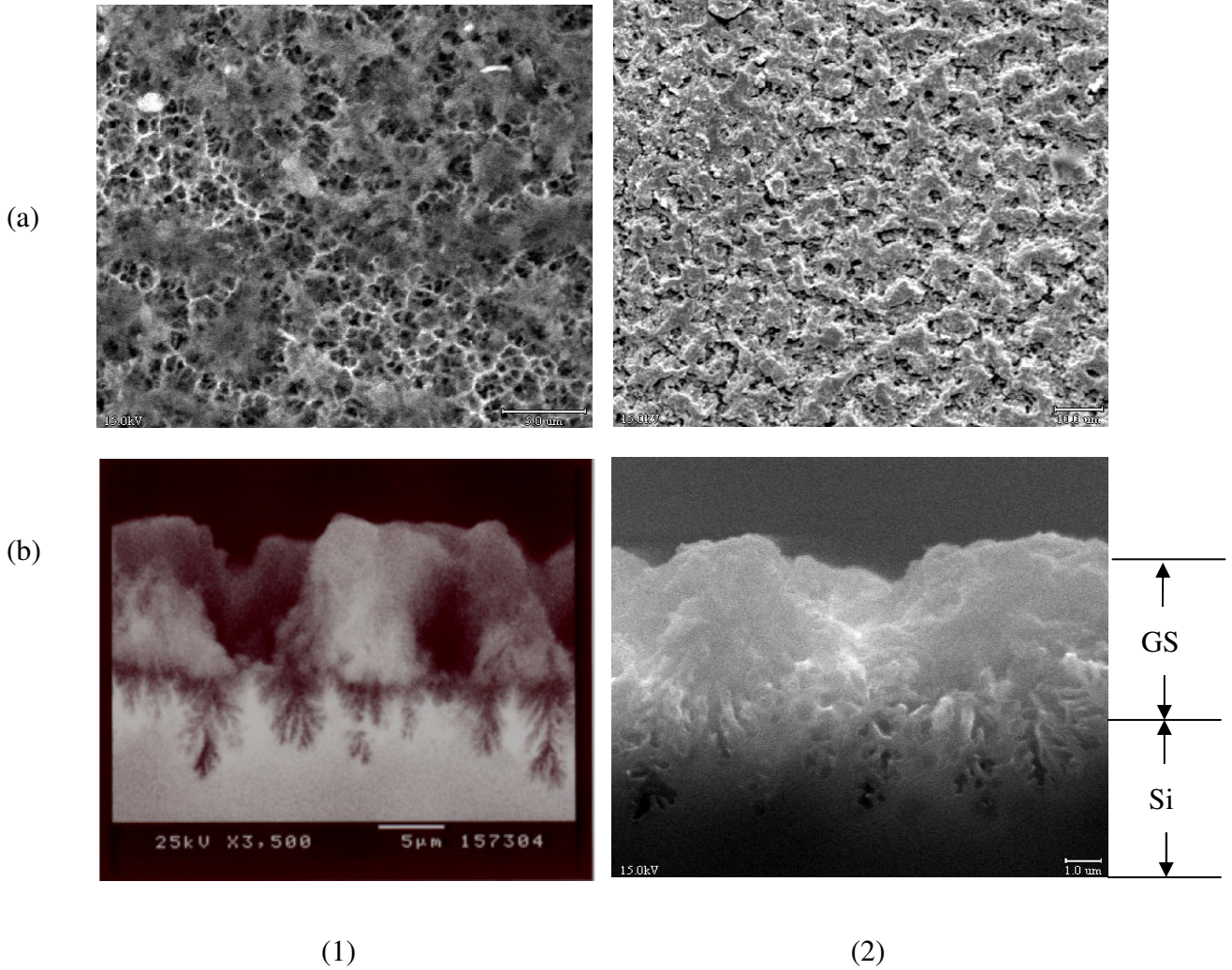


Şekil 4.4 Gözenekli silisyum filmin örgü parametresinin gözeneklilikle değişimi.

Böylece, yapılan X-ışınları kırınım (XRD) analizleri sonucunda elde edilen gözenekli silisyum yapıların tek kristal silisyum yapıya benzer bir kırınım deseni gösterdiği, örgü parametrelerinin gözeneklilikle azaldığı ve tanecik boyutunun kısmen arttığı gözlenmiştir.

4.1.2 Gözenekli Silisyum ve Metal/GS Yapıların SEM Analizleri

Oda sıcaklığında bölüm3'te anlatılan şekilde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılan yüzey analizleri Şekil 4.5'te gösterilmiştir. SEM analizi için 15mA/cm^2 akım yoğunluklu ve 30 dakika elektrokimyasal anodizasyon süreli 65% gözenekli silisyum örnekler hazırlandı. Bu örneklerin üstten ve kesitten SEM analizleri yapıldı. Üstten bakıldığında aydınlık yerler gözenekli silisyum yapıları, karanlık bölgeler ise gözeneklere karşılık gelmektedir (Şekil 4.5a-b). Şekil 4.5 a-1'de gözeneklerin ortalama çapı 1-1.5 μm olarak belirlendi. Şekil 4.7b kesit görünümü incelendiğinde ise gözenekli silisyum film kalınlığı yaklaşık 15 μm olduğu ve bu sonucun deneysel ölçümlerle uyduğu görülmektedir (Çizelge 4.2). Kesit şekilden boşlukların koniye benzediği ve GS/Si sınırında, silisyum altlığı yönelmiş kusurlu bölgeler görülmektedir.



Şekil 4.5 GS/Si yapının elektron mikroskobu (SEM) resimleri, (a-1) üstten görünüm, (a-2) Metal kaplı üstten görünüm (b-1) kesit görünüm, (b-2) Metal kaplı kesit görünüm.

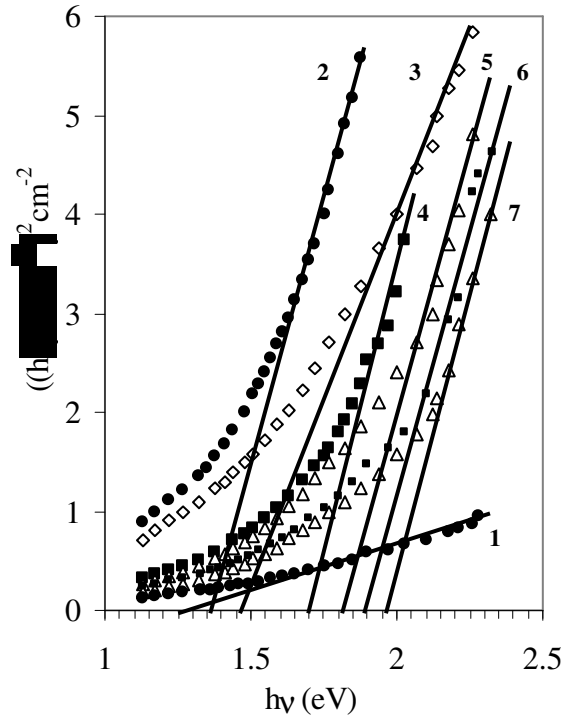
4.1.3 Gözenekli Silisyum Filmlerin Optik Özellikleri

Farklı kalınlık (2.5-20 μm) ve gözenekliliğe (25-88%) sahip bölüm 3.1'deki yöntemle elde edilen gözenekli silisyum filmlerin optik geçirgenlik spektrumları UV/VIS Lambda 2S (Perkin Elmer) spektrometresi ile oda şartlarında ($T=300\text{K}$, 40% RH) alındı ve soğurma katsayıları,

$$\alpha = \frac{1}{d_1 - d_2} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (4.1)$$

formülü ile hesaplandı. Burada d: gözenekli silisyum filmin kalınlığı, T: geçirgenlik ve α : soğurma katsayısıdır.

Şekil 4.6'da gözenekli silisyum filmlerin soğurma katsayısı spektrumları gösterilmektedir. Soğurma katsayısının (α^2) karesinin foton enerjisine (hv) bağlı değişimi (2.3) çizildi ve yapılan spektrum analizinde gözenekli silisyumun direk band yapısı gösterdiği belirlendi. Eğrinin lineer kısmından çizilen teğetin enerji eksenini kestiği noktanın enerjisi gözenekli silisyumun yasak band genişliğini vermektedir.

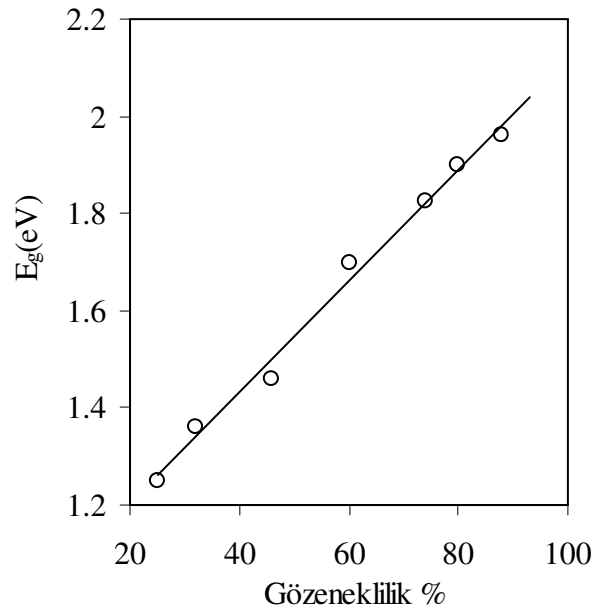


Şekil 4.6 Farklı gözenekliliğe sahip gözenekli silisyum filmlerin oda sıcaklığı ve 40% bağıl nem ortamında soğurma katsayılarının foton enerjisiyle değişimi, (1) 25% (2)32%, (3)46%, (4) 60%, (5) 72%, (6) 80% ve (7) 88%

Şekil 4.6'den elde edilen gözenekli silisyum filmlerin yasak band genişlikleri Çizelge 4.2'de ve yasak band genişliğinin gözeneklilikle değişimi Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 Gözenekli silisyum filmlerin kalınlık ve gözenekliliğe bağlı yasak band genişliği.

d (µm)	P %	E_g (eV)
2.5	25	1.25
4.5	32	1.36
8.0	46	1.46
12	60	1.70
15	72	1.83
17	80	1.90
20	88	1.96



Şekil 4.7 Gözenekli Silisyum filmlerin yasak band genişliğinin (oda sıcaklığı ve %40 bağıl nemde) gözenekliliğe bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.7'den de görüldüğü gibi gözenekli silisyum filmlerin yasak band genişlikleri gözeneklilikle lineer olarak, $E_g (eV) = 0.974 + 0.012 (P\%)$ kuralı ile artmaktadır. Böylece, normal oda şartlarında (T=300 K, %40 RH) filmlerin gözenekliliği arttıkça (%25-88) yasak band genişliklerinin lineer olarak arttığı (1.25–1.96 eV) gösterilmiştir.

4.2 Ag, Cu ve Au'nun Tek Kristal Silisyum ve Gözenekli Silisyumda Difüzyonu

Bu çalışmada Ag/GS ve Au/GS eklemlerin farklı gaz ve sıvılara duyarlılığı incelenmektedir. Metal/GS eklemler ve onlara omik kontak yapım süreçlerinde tavlama işlemine maruz kalmaktadırlar. I. Grup metaller (Ag, Cu ve Au) silisyumda büyük difüzyon katsayısına sahip olduklarından gözenekli silisyum yüzeyinden de içeri doğru hareketlenip, Metal/GS eklemin karakteristiklerini değiştirebilmesi mümkündür. Bu nedenle daha önce literatürde incelenmemiş olan I. Grup metallerin gözenekli silisyum filmlere difüzyonunun incelenmesinde fayda görülmüştür. Aşağıda gözenekli silisyum filmlerde I. Grup Metallerin difüzyon katsayıları onların tek kristal silisyumda difüzyonu ile karşılaştırmak için ilk önce bu katkıların tek kristal silisyumda difüzyonu incelenmiştir.

4.2.1 Ag, Cu ve Au'nun Tek Kristal Silisyumda Difüzyonu

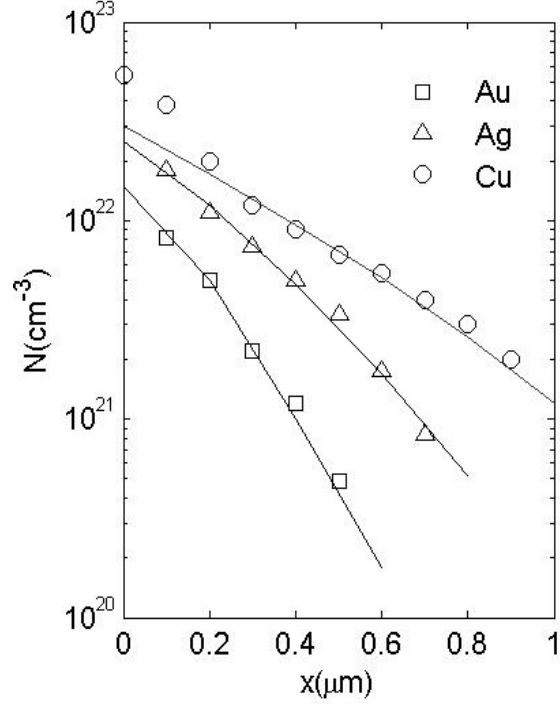
I. Grup metallerin (Cu, Ag ve Au) tek kristal silisyum ve gözenekli silisyuma difüzyonu incelemesinde Bölüm 3'te bahsedilen X ışınları flüoresans (XRF) tekniği kullanılmıştır. Tek kristal silisyum ve gözenekli silisyumda konsantrasyon dağılım profilleri için tek kristal silisyum ve gözenekli silisyum (65% gözeneklik) üzerine 150nm kalınlık ve 0.36 cm² yüzey alanlı metal filmler kaplanarak Metal/Si ve Metal/GS yapılar üretilmiştir. 100, 150, 200 ve 250°C sıcaklıklarda 10dk süreyle tavlama sonrası örnek yüzeyinden ardı ardına ince filmler çıkarılarak, her film çıkarma işlemi sonrasında enerji dağılımlı X ışınları flüoresans (XRF) spektrometresi MİDEX-M ile ölçülen CuK_{α1}, Ag K_{α1} ve AuL_{β1} XRF sinyallerinin şiddetleri kullanılarak belirlenmiştir. Ardıcıl olarak çıkarılan film kalınlıkları her film çıkarma işlemi öncesi ve sonrasında örneğin kütlesi ölçülerek kütleleri farkından hesaplanmıştır.

Sabit bir kaynaktan ($N(0,t) = N_o$, $N(x,0) = 0$) düzenli bir katkı difüzyonu neticesinde oluşan konsantrasyon dağılımı,

$$N(x,t) = N_o \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (4.2)$$

ile verilir. Burada $N(x,t)$ katkı konsantrasyonu, N_o numunenin yüzeyindeki ($x = 0$) katkı konsantrasyondur, D difüzyon katsayısı, t difüzyon süresidir.

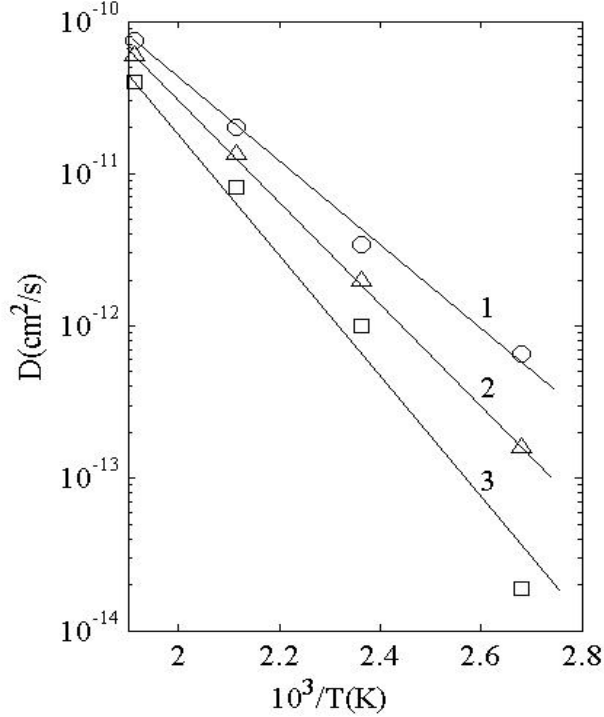
Şekil 4.8’de I. Grup metallerin (Ag, Cu, Au) tek kristal silisyumda konsantrasyon dağılımları 150°C, 10dk. için verilmiştir. Şekilde görülen kesintisiz çizgiler, (2.10) formülü ile belirlenen *erfc* eğrileridir.



Şekil 4.8 I. Grup metallerin (Cu, Ag ve Au) tek kristal silisyumdaki konsantrasyon dağılımı (T=150°C, 10 dk). (Kesintisiz çizgiler *erfc*-eğrileridir).

Şekil 4.8’den görüldüğü gibi deneysel veriler ile teorik hesaplama uyumludur. Cu, Ag ve Au için sırasıyla difüzyon derinliği (0.5-0.9 μm) azalmaktadır. Yani katkıların iyon çapları (sırasıyla 0.074<0.114<0.151 (nm)) arttıkça difüzyon derinliği azalmaktadır.

(4.2) formülü ile hesaplanan Cu, Ag ve Au'nun tek kristal silisyuma 100-250°C de difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağlı grafiği Şekil 4.9'da görülmektedir.



Şekil 4.9 Tek kristal Silisyuma I. Grup metallerin (Cu, Ag ve Au) difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişimi, (1) Cu, (2) Ag ve (3) Au.

Şekil 4.9'dan hesaplanan I. grup metallerin(Cu, Ag veAu) tek kristal silisyum hacmi içine difüzyon katsayılarının sıcaklıkla değişimleri;

$$D_v(\text{Cu})=1.1 \times 10^{-5} \exp(-0.54 \text{ eV}/kT) \quad (4.3)$$

$$D_v(\text{Ag})=2.4 \times 10^{-4} \exp(-0.67 \text{ eV}/kT) \quad (4.4)$$

$$D_v(\text{Au})=2.6 \times 10^{-3} \exp(-0.78 \text{ eV}/kT) \quad (4.5)$$

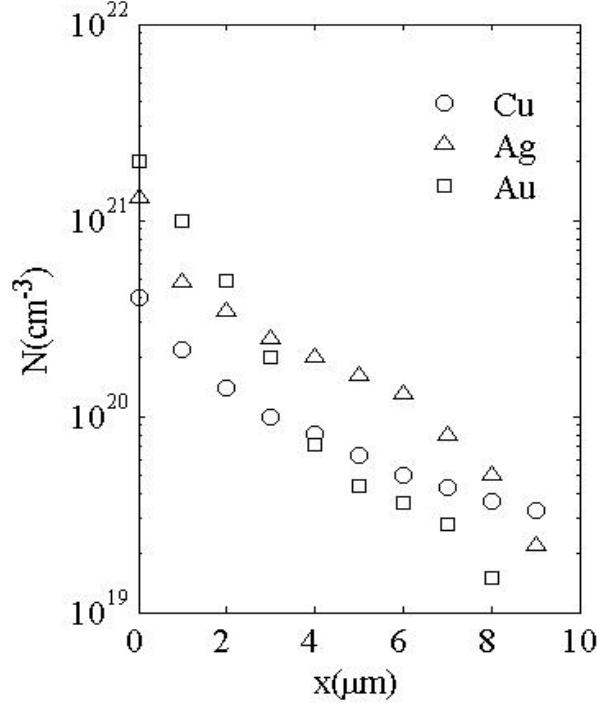
ifadeleri ile verilmektedir. Bu deneylerden, katkıların aktivasyon enerjisi ± 0.04 eV hata ile belirlenmiştir.

(4.3, 4.4 ve 4.5) formüllerinden görüldüğü gibi Cu, Ag ve Au katkıları için aktivasyon enerjileri sırasıyla, 0.54, 0.67 ve 0.78 eV tur Cu'dan Au'a doğru artmaktadır.

Cu, Ag ve Au katkıların iyonik çapları (sırasıyla $0.074 < 0.114 < 0.151$ (nm)) arttıkça aktivasyon enerjileri de artmaktadır.

4.2.2 I. Grup Metallerin (Ag, Cu ve Au) Gözenekli Silisyum Filmlerinde Difüzyonu

Cu, Ag ve Au'nun gözenekli silisyumda konsantrasyon dağılımı yine tek kristal silisyum için anlatılan teknikle yapılmıştır. Şekil 4.10'da I. Grup metallerin (Ag, Cu, Au) gözenekli silisyumda konsantrasyon dağılımları 150°C ve 10dk. için verilmiştir.



Şekil 4.10 I.grup metallerin (Cu, Ag ve Au) gözenekli silisyumdaki konsantrasyon dağılımı (T=150°C, 10 dk).

I. Grup metallerin (Ag, Cu, Au) gözenekli silisyum yüzeyi boyunca konsantrasyon dağılımları için difüzyon katsayılarının belirlenmesinde Fisher modeli (Fisher, 1951) kullanılmıştır. Katkı atomlarının hızla yüzeyde difüzyonu ile beraber daha yavaş yüzeyden silisyum içine doğru difüzyonu Fisher modelinin temelini oluşturmaktadır.

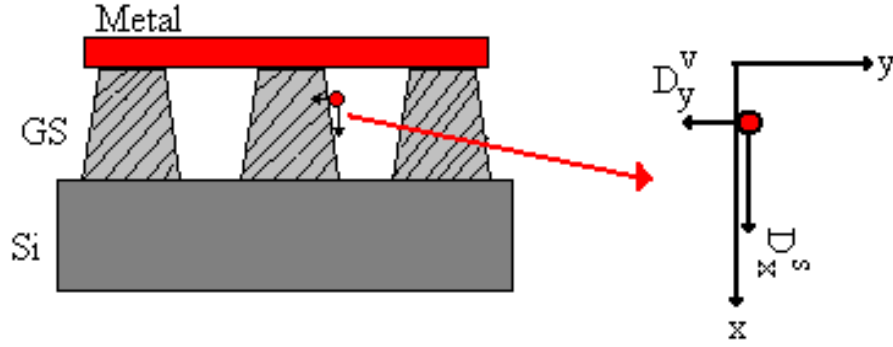
Yüzey difüzyonu yaklaşık olarak,

$$D_s = 0.56 \delta (D_v / t)^{0.5} \{d(\ln N) / dx\}^{-2} \quad (4.6)$$

formülü ile belirlenmektedir.

Burada, D_s ve D_v sırasıyla gözenek yüzeyi boyunca (y-ekseni boyunca) ve örnek hacmi içine (x-ekseni boyunca) difüzyon katsayıları, δ yüzey yakınındaki difüzyon tabakasının kalınlığı ($\sim 10^{-7}$ cm). Cu, Ag ve Au için hacim difüzyon katsayıları (D_v) bölüm 4.2.1 de verilen tek kristal silisyuma bu katkıların difüzyonu ile belirlenmiştir.

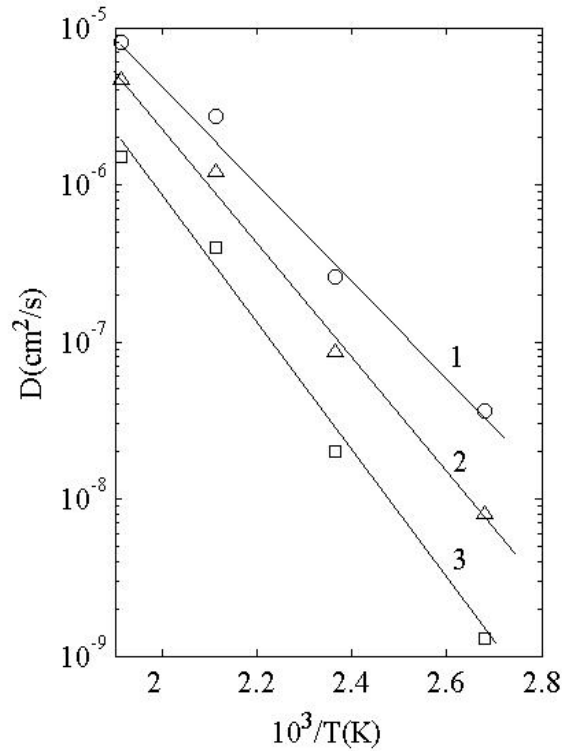
Gözenekli silisyum hacmi içine doğru (x -ekseni boyunca) katkı difüzyonuyla eş zamanlı olarak meydana gelen gözenekler boyunca (y -ekseni boyunca) yüzey difüzyonu oluşmaktadır. Gözenekli silisyum hacmine difüzyon yüzeysel difüzyondan küçüktür (Şekil 4.11). Şekilde D_x^s ve D_y^v sırasıyla yüzey difüzyon ve hacim difüzyon için difüzyon katsayılarıdır.



Şekil 4.11 Katkı atomlarının gözenekli silisyum hacmine ve yüzeyinde difüzyonunun şematik gösterimi.

Şekil 4.8 ve Şekil 4.10'dan görüldüğü gibi Cu, Ag ve Au'nun gözenekli silisyum yüzeyi boyunca difüzyon derinliği (8-10 μm), bu katkıların tek kristal silisyum hacmi içine girme derinliğinden (0.5-0.9 μm) daha büyüktür.

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi tek kristal silisyum hacmine difüzyondan farklı olarak gözenekli silisyum filmde bu katkıların konsantrasyon gradyenti, sırasıyla Au, Ag ve Cu için artmaktadır. Cu, Ag ve Au'nun gözenekli silisyum yüzeyi boyunca 100-250°C aralığında difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağlı grafiği Şekil 4.12'de görülmektedir.



Şekil 4.12 Gözenekli Silisyumda I. Grup metallerin difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişimi (1) Cu, (2) Ag ve (3) Au.

Cu, Ag ve Au'nun gözenekli silisyum yüzeyi boyunca difüzyon katsayılarının (D_s) sıcaklıkla değişimi, tek kristal silisyum hacmine difüzyon katsayıları (D_v) da kullanılarak formül (4.6) den hesaplanmıştır

$$D_s(\text{Cu}) = 7.8 \exp(-0.62\text{eV}/kT) \quad (4.7)$$

$$D_s(\text{Ag}) = 4.2 \times 10 \exp(-0.72\text{eV}/kT) \quad (4.8)$$

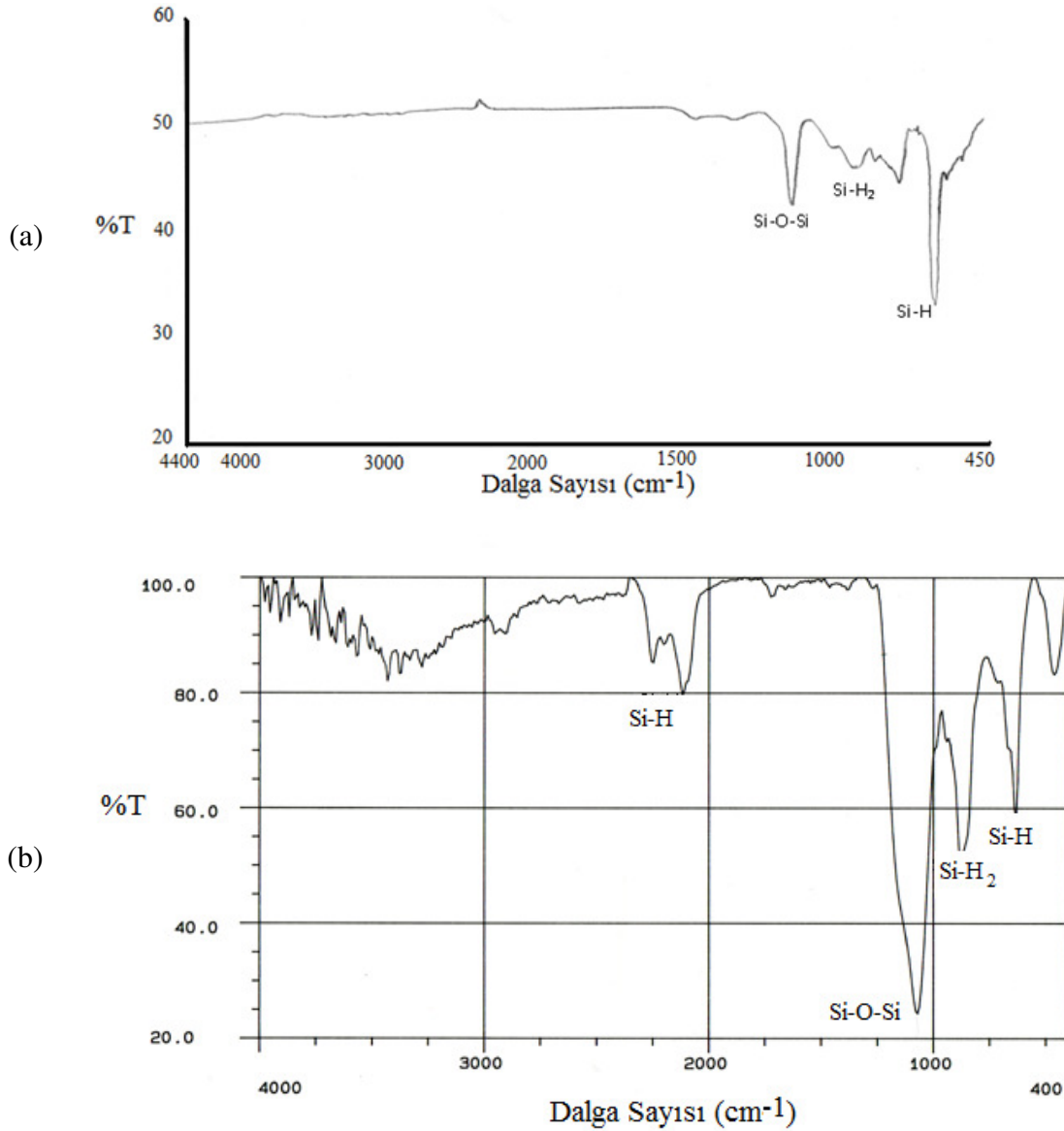
$$D_s(\text{Au}) = 1.2 \times 10^2 \exp(-0.81\text{eV}/kT) \quad (4.9)$$

(4.7, 4.8 ve 4.9) formüllerinden görüldüğü gibi Cu, Ag ve Au katkıları için aktivasyon enerjileri sırasıyla, 0.62, 0.72 ve 0.81 eV tur ve atom numara sırasına göre artmaktadır.

Cu, Ag ve Au'nun gözenekli silisyum ve tek kristal silisyum içinde aktivasyon enerjilerinin yakınlığının nedeni hem gözenekli silisyum yapının hem de silisyum yüzeyinin Si-O-Si bağlarıyla kaplı olmasıdır. Tek kristal silisyum yüzeyinde ve tek kristal silisyum altlıktan koparılmış (free-standing) gözenekli silisyum filmin FTIR geçirgenlik spektrumunda $\lambda=9 \mu\text{m}$ de şiddetli Si-O-Si titreşim bandı gözlenmektedir (Şekil 4.13). I. Grup metallerin (Cu, Ag ve Au) gözenekli silisyum yüzeyi boyunca difüzyonu için aktivasyon enerjisi Cu, Ag ve Au'nun komşu silisyum ve oksijen

atomlarıyla yaptığı bağların enerjileriyle belirlenmektedir. Bu yüzden tek kristal silisyumda Cu, Ag ve Au'nun difüzyonunun aktivasyon enerjileri bu komşu silisyum ve oksijen atomlarının bağlarını kırmakla sınırlıdır. Bu bağlamda, Cu, Ag ve Au'nun gözenekli silisyum ve tek kristal silisyum içinde aktivasyon enerjilerinin yakınlıklarını her iki materyalde de bulunan Si-O-Si bağlarıyla ilişkili olabileceğini düşünmekteyiz.

Böylece, Cu, Ag ve Au'nun gözenekli silisyum yüzeyi boyunca ve tek kristal silisyum hacmi içine sıcaklığa bağlı difüzyon katsayıları karşılaştırıldığında gözenekli silisyum yüzeyi boyunca difüzyon katsayılarının 10^4 - 10^5 kat büyük olduğu görülmektedir ve her iki materyal içinde aktivasyon enerjileri yaklaşık olarak eşittir (Dzhafarov vd., 2006).



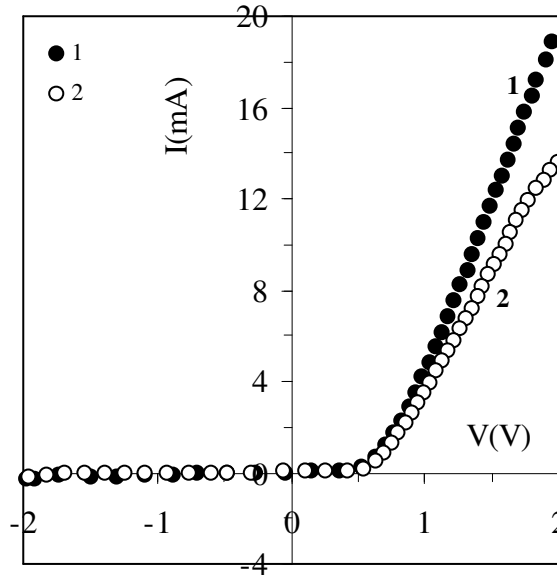
Şekil 4.13 Kızıl ötesi geçirgenlik spektrumu (FTIR), (a) tek kristal silisyum, (b) gözenekli silisyum.

4.3 Ag Difüzyonunun Ag/Gözenekli Silisyum Sensörlerin Elektriksel Karakteristiklerine Etkisi

4.3.1 Nem Ortamında Ag/Gözenekli Silisyum Sensörlerin Elektriksel Karakteristikleri

Bölüm 3.1’de bahsedilen yöntemle hazırlanan Ag/GS yapıların akım-gerilim karakteristikleri tavlama öncesi ve 200°C da 10 dk. tavlama sonrasında normal oda şartlarında (T=300K, 40% RH), nem ortamında (T= 300K, 95% RH), karanlıkta ve aydınlıkta incelenmiştir.

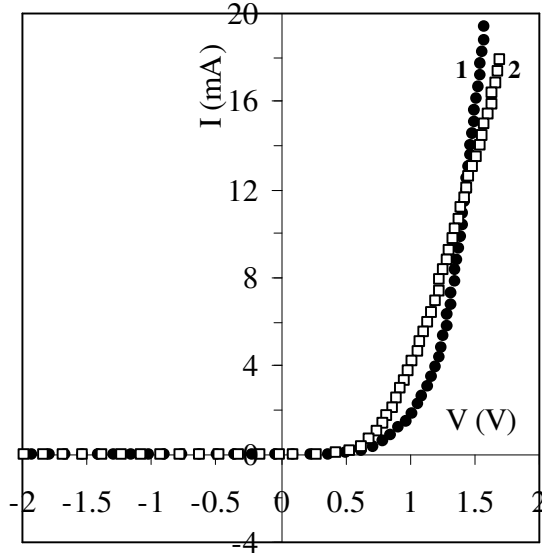
Şekli 4.14’te Ag/GS/Si eklemlerin tavlama öncesinde normal oda şartlarındaki karanlık ve aydınlık akım-gerilim karakteristikleri görülmektedir.



Şekil 4.14 Ag/GS/Si eklemin oda şartlarında (T=300 K, 40% RH) akım-gerilim karakteristiği (1) karanlık ve (2) aydınlık.

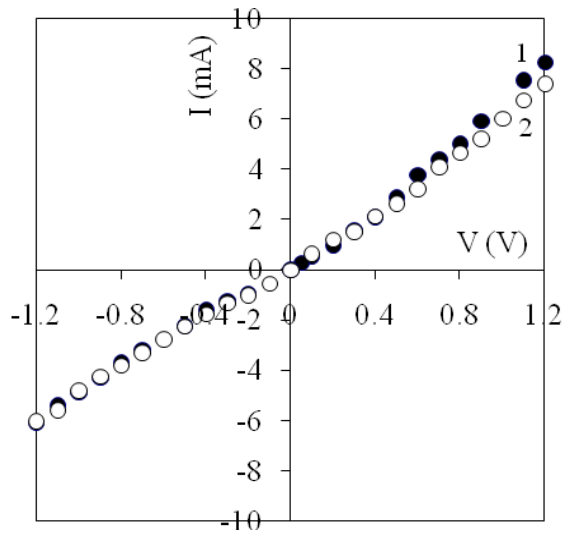
Ag/GS/Si eklemlerin oda şartlarındaki akım-gerilim karakteristikleri yaklaşık olarak Schottky eklem özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Eklemlerin akım gerilim karakteristiklerine ışığın etkisi olmadığından diğer ölçümler oda şartlarında alınmıştır.

Ag/GS/Si eklemlerin tavlama öncesi ve 200°C, 10dk. tavlama sonrası akım-gerilim karakteristikleri Şekil 4.15'te görülmektedir.



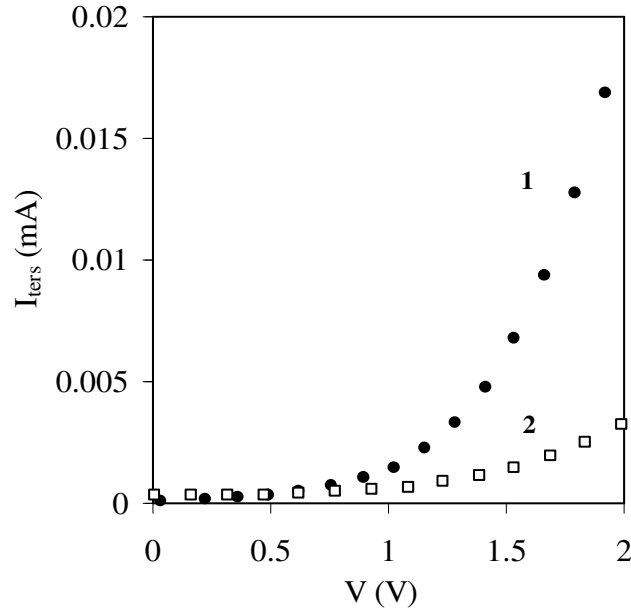
Şekil 4.15 Ag/GS/Si eklemi için normal oda şartlarında (T=300K, 40%RH) akım-gerilim karakteristiği (1) tavlama öncesi ve (2) tavlama sonrası (200°C, 10 dk.).

Ag/GS/Si eklemlerinde doğrultma ($\sim 10^2$) özelliği ile birlikte ısı işleme eklemlerin doğru yön karakteristiğinde değişim azdır. Gözenekli silisyum ile silisyum arasında doğrultma özelliğinin çok zayıf olduğuna dikkat edilmelidir (Şekil 4.16).



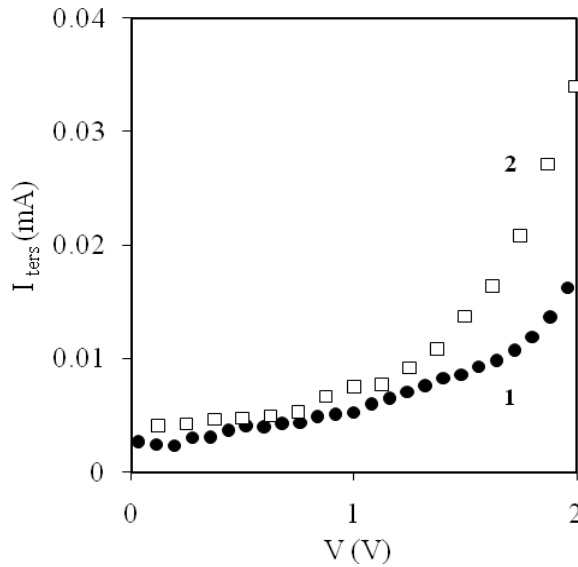
Şekil 4.16 GS/Si eklemi için normal oda şartlarında (T=300K, 40%RH) akım-gerilim karakteristiği, (1) Karanlık, (2) Aydınlik.

Şekil 4.17’de Ag/GS/Si eklemine tavlama öncesi ve sonrasında ters yön akım gerilim karakteristiği görülmektedir.



Şekil 4.17 Ag/GS/Si eklemine normal oda şartlarında (T=300K, 40%RH) ters yön akım gerilim karakteristiği (1) tavlama öncesi ve (2) tavlama sonrası (200°C, 10 dk.).

Şekil 4.17’den görüldüğü gibi oda koşullarında tavlama etkisiyle ters yön akımı da azalmaktadır. Ag/GS eklemine nem ortamında (300K, 95% RH) tavlama öncesi ve 200°C, 10 dk tavlama sonrasındaki ters yön akım gerilim karakteristikleri Şekil 4.18’de beraber görülmektedir.



Şekil 4.18 Ag/GS/Si eklemine nem ortamında (95%RH, 300K) ters yön akım gerilim karakteristiği (1) tavlama öncesi ve (2) tavlama sonrası (200°C, 10 dk.).

Şekil 4.18’de görülen %40 RH (oda koşulu) sonuçla karşılaştırıldığında nem ortamında (95% RH) ters yön akımının arttığı ve bu artışın tavlanmamış örneğe göre tavlanmış (200°C, 10 dk) örnekte daha fazla olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, oda koşullarında alınan (T=300K, 40% RH) ters yön akım-gerilim karakteristikleri orijinden geçtiği, buna karşın nem ortamında alınan ters yön akım-gerilim karakteristiklerinin orijinden geçmediği görülmektedir (Şekil 4.18). Bu anlamda, nem ortamındaki Ag/GS/Si eklemi, güneş ışınımı altındaki güneş piline benzer davranmaktadır. Ag/GS/Si eklemnin nem pili davranışı keşfedilmiştir. Ag/GS/Si eklemi nem ortamında Ag film ile silisyum kontakları arasında herhangi bir dış gerilim kaynağına ihtiyaç duymaksızın, gerilim (açık devre gerilimi, V_{oc}) üretmektedir (Nem-Voltaik etki).

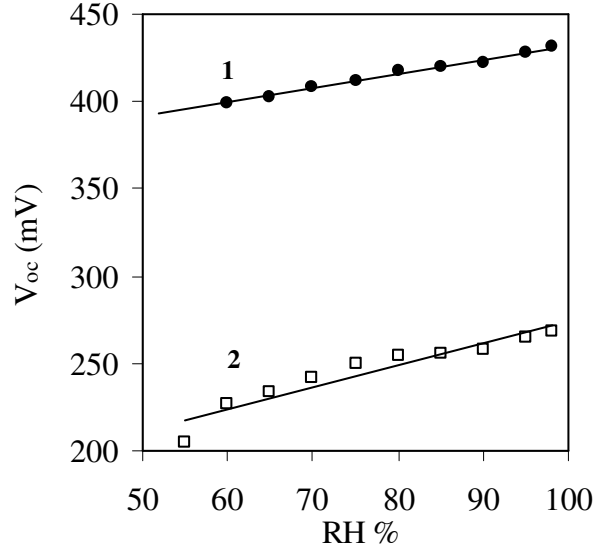
Ag/GS/Si eklem için akım-gerilim karakteristiklerinden bölüm 2.5’te verilen formüllerle hesaplanan elektriksel parametreler Çizelge 4.3 te görülmektedir.

Çizelge 4.3 Tavlanmış (200°C, 10 dk.) ve tavlanmamış Ag/GS eklemelerin 40% RH ve 95% RH (T=300K) ortamlarında elektriksel parametreleri.

İşlem	Ölçüm Koşulları	I_d/I_t	$I_t(2)/I_t(1)$	$\phi_b (eV)$	$J_s (A/cm^2)$	$R(Ohm)$	β
Tavlanmamış	(1)40%RH,300K	113	1.62	0.88	1.53×10^{-8}	539	3.67
	(2)95%RH,300K	131		0.55	6.74×10^{-3}	273	1.4
Tavlanmış (200°C,10 dk.)	(1)40%RH,300K	128	3	0.96	7.58×10^{-10}	254	1.94
	(2)95%RH,300K	70.6		0.8	3.1×10^{-7}	286	1.94

[I_d : doğru yön akım değeri, I_t : ters yön akım değeri, $I_t(1)$: Normal oda şartlarında ortamında ters yön akım değerini, $I_t(2)$: nem ortamında ters yön akım değerini, ϕ_b : eklemnin engel yüksekliğini, J_s : doyma akım yoğunluğunu, R: seri direncini, β : ideallik faktörünü göstermektedir.]

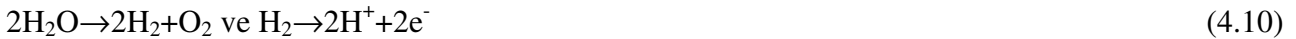
Şekil 4.19’da açık devre geriliminin bağıl neme bağlı olarak değişimi tavlama öncesi ve 200°C, 10 dk tavlama sonrası için verilmiştir. Tavlama ile V_{oc} değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Bununla birlikte GS/Si eklemi için nem ortamında açık devre gerilimi değeri oldukça küçüktür ($V_{oc} \sim 5-10\text{mV}$, 95% RH).



Şekil 4.19 Ag/GS eklemine açık devre geriliminin bağıl nem ile değişim grafiği, (1) tavlama öncesi ve (2) tavlama sonrası (200°C, 10 dk.).

Ag/GS/Si eklemine nem ortamında açık devre gerilimi oluşmasına neden olan mekanizma şu şekilde açıklanabilir,

Katalizör rolünü oynayan Ag üzerine gelen su molekülleri (H_2O) Ag filmde parçalanır.



Veya diğer bir reaksiyon da suyun proton (H^+) ve OH^- iyonlarına ayrışmasıdır



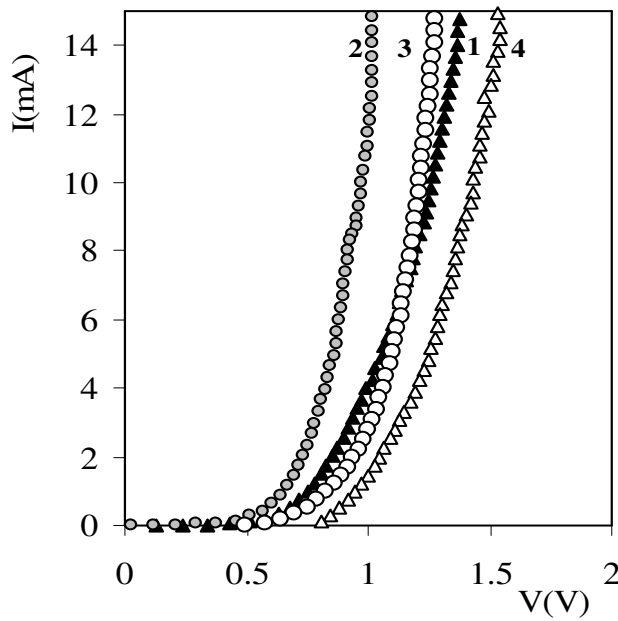
Her iki reaksiyonda da O_2 ve OH^- ye göre çok daha küçük boyutlu olan hidrojen iyonları Ag filmde geçip Ag/GS eklemeye ulaşır. Eklemeye ulaşan hidrojen iyonları (protonları) donör gibi davranır, gözenekli silisyum film boyunca protonların (H^+) konsantrasyon gradyanını meydana getirerek sınır bölgesinde dipoller oluştururlar. Bu dipoller açık devre gerilimini meydana getirmektedirler (Dzhafarov, 2004).

Böylece, ortam neminin Ag/GS/Si eklemelerin I-V karakteristiklerine keskin etki gösterdiği, oysa

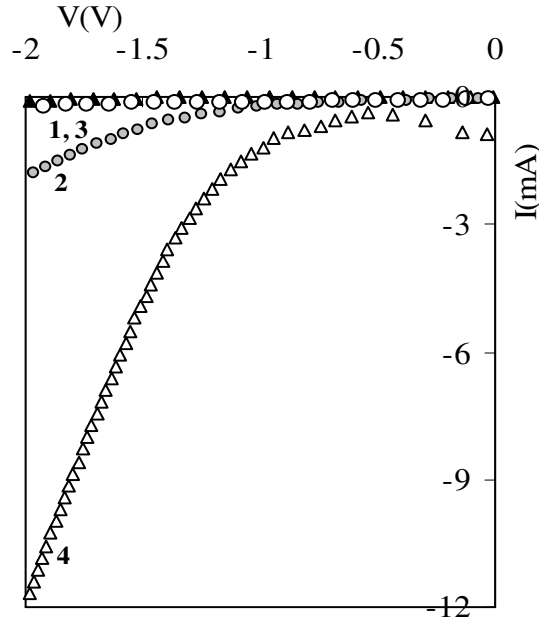
ışığın etkisi olmadığı gösterilmiştir. Ag/GS/Si ekleminde nem ortamında açık devre geriliminin (0.5V'a kadar) oluştuğu gözlenmiştir, yani Ag/GS/Si ekleminin nem sensörü olarak kullanılabilceği gösterilmiştir. Nemli ortamda tavllanmış örnekte tavlammamış örneğe göre ters yöndeki akımda artışın fazla olduğu, ayrıca tavlama ile engel yüksekliği arttığı ve doyma akımının azaldığı görülmektedir. Tavlama öncesi ölçümlere oranla tavlama ile açık devre gerilimi değerlerinin azaldığı gözlenmiştir.

4.3.2 Hidrojen İçeren Farklı Sıvıların İçinde Ag/Gözenekli Silisyum Sensörlerin Elektriksel Karakteristikleri

Tavlammamış Ag/GS/Si ekleminin farklı sıvılar (distile su, çeşme suyu, Boğaziçi deniz suyu, etanol ve metanol) içinde ölçülen akım-gerilim karakteristiği Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de sırasıyla doğru ve ters yön olarak verilmektedir.



Şekil 4.20 Tavlammamış Ag/GS/Si eklemin farklı sıvıların içinde doğru yön akım-gerilim karakteristiği, (1) normal oda şartlarında (40% RH), (2) 95% RH, (3) dH₂O içinde, (4) deniz suyu içinde.



Şekil 4.21 Tavlanmamış Ag/GS eklemnin farklı sıvıların içinde ters yön akım-gerilim karakteristiği, (1) normal oda şartlarında (40% RH), (2) 95% RH, (3) dH₂O içinde, (4) deniz suyu içinde.

Şekil 4.20’de görüldüğü gibi sıvıların doğru yön akım-gerilim karakteristiğinde etkisi zayıf, ancak özellikle deniz suyunda ters yöndeki akım artışı çok yüksektir.

Ag/GS/Si sensörler, farklı hidrojen içeren sıvıların içine daldırıldıklarında da açık devre gerilimi oluşturmaktadır. Bu oluşan açık devre gerilimleri, kısa devre akım yoğunlukları ve sıvıların iletkenlikleriyle birlikte Çizelge 4.4 te verilmiştir.

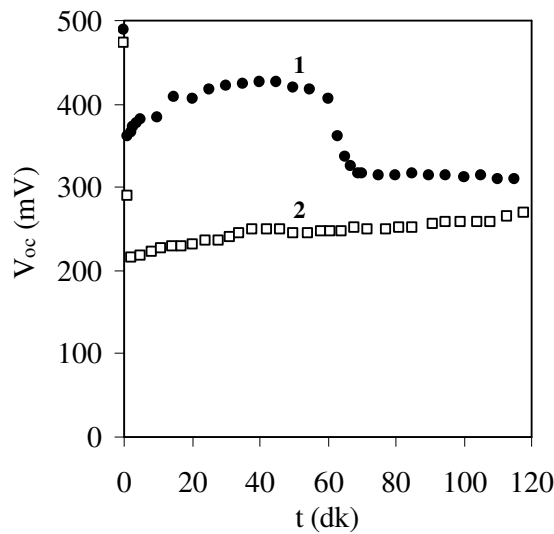
Hidrojen içeren sıvılardaki gerilim oluşma olayı tersinir bir süreçtir. Ag/GS/Si sensörler bahsedilen sıvılara daldırıldıklarında ve çıkarıldıklarında V_{oc} - I_{sc} üretmekle birlikte, Ag/GS/Si sensörler her daldırma işleminde aynı cevabı vermektedirler. Bununla birlikte, GS/Si yapı (Ag film yokken) V_{oc} - I_{sc} üretimi oldukça zayıftır.

Çizelge 4.4 Tavlanmamış ve tavlanmış (200°C, 10dk.) Ag/GS/Si sensörlerin nem ortamında ve hidrojen içeren farklı iletkenlikli ortamlarda açık devre gerilimleri (V_{oc}) ve kısa devre akımlarının (J_{sc}) değişimi.

Ortam	Sıvıların iletkenlikleri [mS/cm]	V_{oc} [mV]		J_{sc} [$\mu A/cm^2$]	
		Tavlanmamış	Tavlanmış	Tavlanmamış	Tavlanmış
Nem (95% RH)		430	270	6	9
Etanol	0.0095	254	159	3	4
Metanol	0.047	380	241	10	28
Distile Su	0.08	505	423	44	117
Çeşme Suyu	0.47	514	452	131	135
Deniz Suyu	48.4	559	434	256	437

Ag/GS/Si Schottky sensörlerde tavlamanın (200°C, 10dk.) etkisiyle açık devre gerilimlerinin azalırken, kısa devre akım yoğunluklarının arttığı Çizelge 4.4 de görülmektedir. Bununla birlikte sıvıların iletkenlikleriyle V_{oc} ve J_{sc} değerlerinin bu sıvılarda değişimi arasında da bir korelasyon bulunmaktadır. Bu korelasyon sıvıların iletkenliğinin artmasıyla gözenek yüzeylerinde depolanan yüklü parçacıkların (iyonların; H^+ -proton) konsantrasyonunun artması ile açıklanabilir.

Tavlanmış (200°C, 10 dk.) ve tavlanmamış Ag/GS/Si eklem deniz suyu içinde iken oluşan açık devre geriliminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.22’de görülmektedir.



Şekil 4.22 Ag/GS/Si sensörün deniz suyu içinde açık devre geriliminin zamanla değişimi. (1) tavlanmamış ve (2) tavlanmış (200°C, 10 dk.)

Şekil 4.22'den görüldüğü gibi tavlınmamış Ag/GS/Si sensörü için V_{oc} değerleri tavlınmış olana göre daha yüksek olmakla birlikte, tavlınmış Ag/GS/Si eklem için açık devre geriliminin zamanla değişiminin daha kararlı olduğu görülmektedir. Ag/GS/Si sensörlerin duyarlılık özelliklerinin tavlama sonrasında kararlılığını, Ag'nin gözenekli silisyum tabaka boyunca difüzyon derinliği artması ile birlikte Ag/GS kontak yüzeyinin artmasıyla yorumlanabilir. Ag'nin gözenekli silisyum tabakada 200°C, 10dk. için difüzyon uzunluğu Şekil 4.12 de gösterilen Ag'nin difüzyon katsayısı ($D = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) kullanılarak hesaplandığında yaklaşık 200µm civarında bulunur. Bu değer gözenekli silisyum film kalınlığından (2-20µm) çok daha büyüktür. Ag/GS/Si eklemlerin tavlama şartlarına göre değişim göstermekle birlikte, Ag atomları gözenek tabanlarına ulaşabilmektedirler.

Böylece, Ag/GS eklem nem ortamında ve farklı hidrojen içeren sıvıların içinde ölçülen akım-gerilim karakteristikleri üzerinde tavlamanın etkisi aşağıda listelenen deneysel veri sonuçları oluşturmaktadır:

- (1) Ag/GS/Si Schottky eklemler hem nem ortamında hem de hidrojen içeren sıvılarda (distile su, çeşme suyu, deniz suyu, etanol ve metanol) V_{oc} ve J_{sc} oluşturduğu (Çizelge 4.4), yani nem sensörü ve hidrojen pili özelliği göstermektedir.
- (2) GS/Si (Ag film yokken) eklemleri neme maruz bırakıldığında, ayrıca hidrojen içeren sıvılara daldırıldığında gerilim üretmediği gözlenmiştir.
- (3) Ag/GS/Si Schottky sensörlerin tavlama işlemi etkisiyle V_{oc} ve J_{sc} parametrelerinin değişimi ve kararlılığı (Şekil 4.22) belirlenmiştir.
- (4) Gerilim üretme sürecinin tersinir olduğu, nem ortamları ve hidrojen içeren sıvıların içine konulup çıkarılması süreçlerinde Ag/GS/Si sensörlerin V_{oc} ve J_s oluşturduğu, gözlenmiştir.

Ag/GS/Si sensörlerde (pillerde) nemli ortamlarda elektrik üretim mekanizması önceki çalışmalarımızda açıklanmış ve nem-voltaik etki olarak tanımlanmıştır (Dzhafarov vd., 2000; 2002; 2004).

Bu mekanizma aynı zamanda Ag/GS/Si pillerin farklı hidrojen içeren sıvılara daldırıldığında da elektrik üretmesinin nedeni olabileceğini düşünmekteyiz.

Ag/GS/Si pillerin Proton Exchange Membrane (PEM) yakıt pillerine benzer bir mekanizma ile (Norbeck, 1996; Ceraolo vd., 2003), Ag filmin katalitik anot ve gözenekli silisyum tabakanın elektrolit olarak rol oynadığını düşünmekteyiz. Gözenekli silisyum ile tek kristal silisyum (GS/Si) arasındaki oldukça kusurlu ara-yüzey bölgesi ise katot rolü üstlenmektedir. Ag katalizör filmde

hidrojenin parçalanması sonucu oluşan elektronlar dış devreyi dolanırken, protonlar gözenekli silisyum tabakadan geçerek katot bölgesine (GS/Si ara yüzeye) ulaşırlar. Su molekülleri ve oksijen GS/Si kusurlu ara yüzeyi boyunca kolayca nüfuz ederler ve burada protonlarla etkileşerek tekrar su moleküllerini meydana getirirler.

Sonuç olarak, yukarıdaki verilere dayanarak Ag/GS/Si yapıların hem nem sensörü hem de hidrojen pili olarak kullanılabilineceği, nem pilinin ürettiği elektrik akımının değerinin düşük olmasıyla birlikte (ki buna gözenekli silisyum filmin direncinin yüksek olması sebep olabilir) pillerin elektrik üretmek için bir dış elektrik kaynağına ihtiyaç duymamaları avantajıyla, belirlenmiştir (Dzhafarov vd., 2008).

4.4 Metal/GS Sensörlerin Nem, Hidrojen Sülfür ve Karbon monoksit Gazlarına Duyarlılığı

Çalışmamızın bu kısmında nem ve hidrojen sülfür ve karbon monoksit (H_2S ve CO) gaz ortamlarının Au/GS/Si ve Au/GS yapıların, elektriksel karakteristiklerine özellikle ters yön akım karakteristiğine etkileri incelenmiştir.

Gaz sensörlerinin çalışma prensipleri malzemenin gaz etkisiyle direnç veya kapasitansının değişimine bağlıdır. Gözenekli silisyum yapının büyük yüzey alanına ($800 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) sahip olması onun yüksek kimyasal aktivitesini de beraberinde getirmektedir. Malzemenin elektriksel ve optik özelliklerinin gaz ile uyarılması, genelde gaz moleküllerinin gözenek yüzeyi tarafından yakalanması nedeniyle iletkenliğinin veya dielektrik sabitinin değişmesi ile gerçekleşir. Bu malzeme çevresel, biyomedikal, kimyasal ve besin uygulamalarında dedeksiyon için yüksek duyarlılık ve düşük maliyetli gaz sensörleri tercih edildiği için çok büyük ilgi odağı olmuştur.

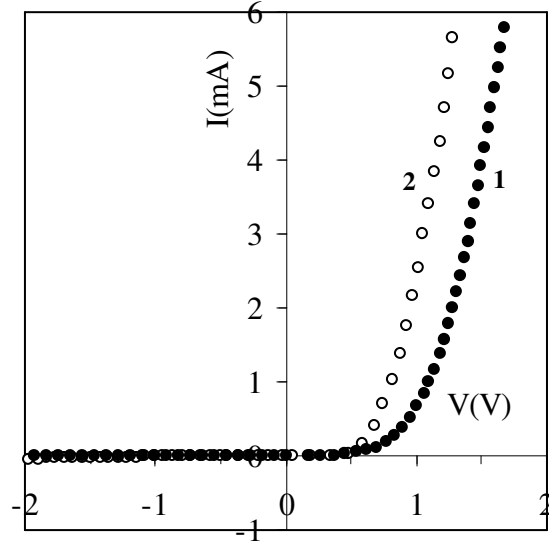
Birçok gaz sensörünün çalışması için bir dış kaynaktan elektrik enerjisi verilmesi gerekirken, Metal/GS/Si Schottky tipli yapı temelli yeni tip sensörlerin nem, gaz veya hidrojen içeren sıvılara duyarlılığı için dış kaynaktan elektrik enerjisi verilmesi gerekmemektedir (Dzhafarov vd., 2000; 2002; 2004).

Au/GS/Si yapıların karbon monoksit ve hidrojen sülfür gaz ortamlarındaki elektriksel karakteristiklerindeki değişimleri önceki çalışmalarımızda (Dzhafarov vd., 2004) bildirdiğimiz nem-voltaik etki ile karşılaştırmak ve ilişki kurmak için bu yapıların nem ortamlarında elektriksel ölçümleri de tekrarlanarak sonuçlar verilecektir.

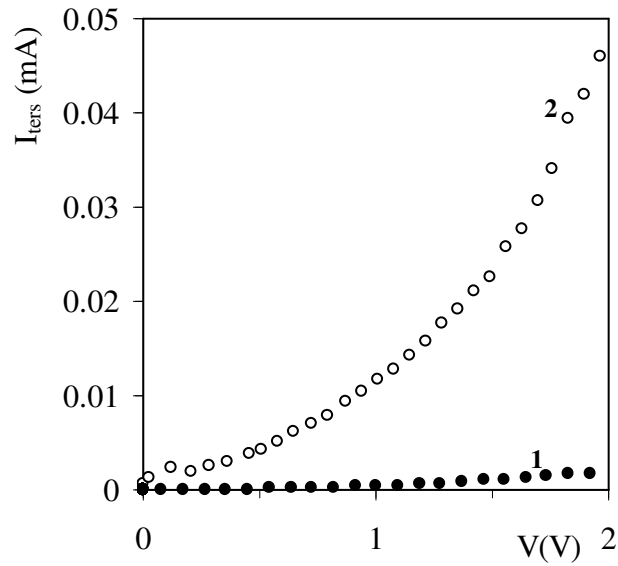
Bölüm 3.1’de anlatılan süreçle hazırlanan 65% gözenekliliğe sahip gözenekli silisyum film n-tipi ($\rho \sim 0.015 \Omega \cdot \text{cm}$) silisyum yüzeyinde elektrokimyasal anodizasyonla hazırlanmış ve üzerine kalınlığı

150 nm, alanı $\sim 0.28 \text{ cm}^2$ olan altın film kaplanmıştır. Altın, silisyum ve gözenekli silisyum üzerinden omik kontaklar alınarak Au/GS/Si yapının nem ve gaz ortamlarında elektriksel karakteristikleri incelenmiştir.

Şekil 4.23'te Au/GS/Si sensörün normal oda koşulları ($T=300\text{K}$, 40% RH) ve nem ($T=300\text{K}$, 85% RH) ortamında alınan sırasıyla akım-gerilim ve ters yön akım-gerilim karakteristikleri görülmektedir.



Şekil 4.23 Au/GS/Si eklemnin akım-gerilim karakteristiği, (1) normal oda koşullarında ($T=300\text{K}$, 40% RH), (2) nem ($T=300\text{K}$, 85% RH).

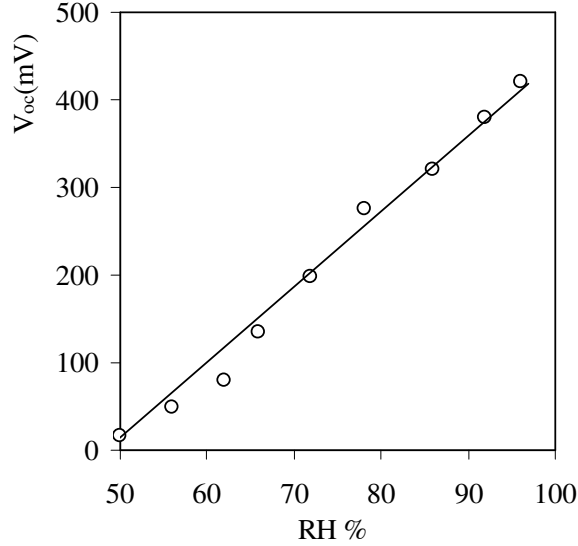


Şekil 4.24 Au/GS/Si eklemnin ters yön akım-gerilim karakteristiği, (1) normal oda koşullarında ($T=300\text{K}$, 40% RH), (2) nem ($T=300\text{K}$, 85% RH).

Şekil 4.23 ve 4.24'ten de görüldüğü gibi, nem ortamında ($T=300\text{K}$, $85\% \text{ RH}$) Au/GS/Si yapıların doğru yön karakteristiklerine çok etkilediği bunun yanı sıra ters yön akım-gerilim karakteristiklerinde akımda keskin artış yarattığı tespit edildi. Ters beslemede (Au film (-) kutup) nem ortamında akım değerleri, normal oda koşulları ($T=300\text{K}$, $40\% \text{ RH}$) altında hava ortamındaki ters akım değerleriyle karşılaştırıldıklarında nem ortamında hava ortamına kıyasla güçlü (~26 kat) artış olduğu belirlenmiştir.

Bununla birlikte, doğru beslemede (Au film (+) kutup) nem ortamında akım değerleri, normal oda koşulları ($T=300\text{K}$, $40\% \text{ RH}$) altında hava ortamındaki doğru yön akım değerleriyle karşılaştırıldıklarında nem ortamında hava ortamına göre 1.2 faktör ile değiştiği hesaplanmıştır.

Şekil 4.25'te Au/GS/Si sensörde açık devre geriliminin bağıl nem ile değişimi görülmektedir.



Şekil 4.25 Au/PS/Si sensörde açık devre geriliminin bağıl nem ile değişimi.

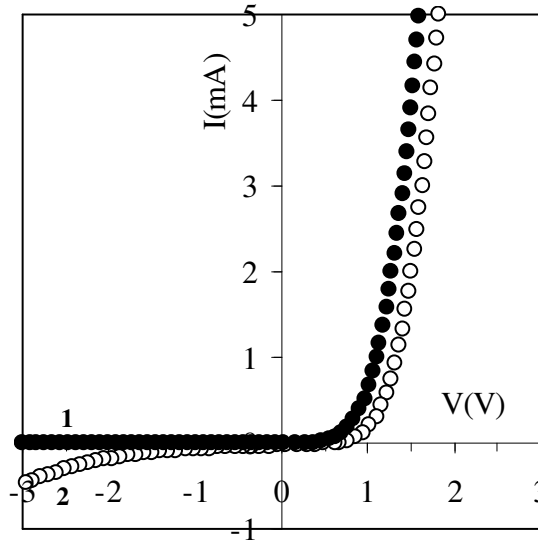
Şekilden de görüldüğü gibi değişim lineerdir ve bağıl nem 50% den 95% ye artarken, açık devre gerilimi 25mV 'tan 420 mV 'a kadar artmaktadır. Au/GS/Si yapıda nem ile açık devre gerilimi üretimi mekanizmasını nem-voltaik etki ile açıklamaktayız.

Au/GS/Si hücrede, Au film ve gözenekli silisyum tabakanın sırasıyla katalitik anot ve elektrolit rolü oynadığı proton exchange membrana benzer davranışını daha önceki çalışmamızda önerilmiştir (Basu, 2007). Gözenekli silisyum ile tek kristal silisyum arasında kalan oldukça kusurlu ara-yüzey bölgesi (GS/Si) ise katot rolü üstlenmektedir. Au katalizör filmde hidrojenin parçalanması ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) sonucu oluşan elektronlar dış devreyi dolanırken, protonlar gözenekli silisyum

tabakadan geçerek katot bölgesine (GS/Si ara yüzeye) ulaşırlar. Su molekülleri ve oksijen GS/Si kusurlu ara yüzeyi boyunca kolayca nüfuz ederler ve burada protonlarla etkileşerek tekrar su moleküllerini meydana getirmektedirler.

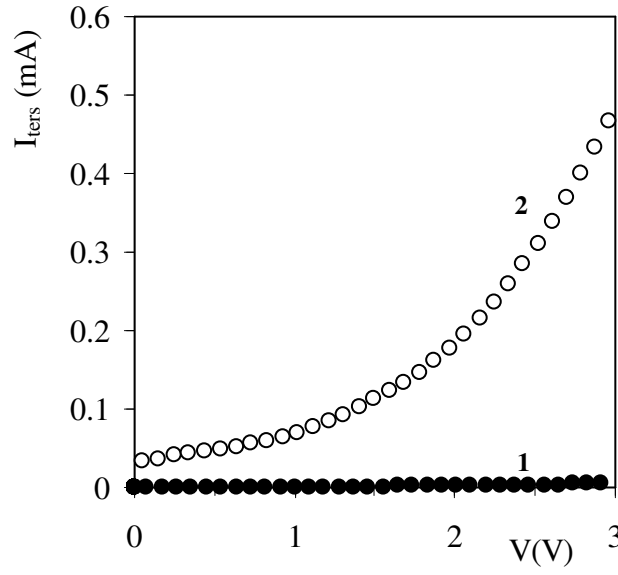
Au/GS/Si sensörün akım-gerilim karakteristikleri nem ortamındakine benzer olarak karbon monoksit ve hidrojen sülfür gaz ortamlarında da incelenmiştir.

Şekil 4.26 ve 4.27’de Au/GS/Si sensörün normal oda koşulları ($T=300K$, 40% RH) ve karbon monoksit, ($T=300K$, 30 ppm) ortamında alınan akım-gerilim ve ters yön akım-gerilim karakteristikleri görülmektedir.



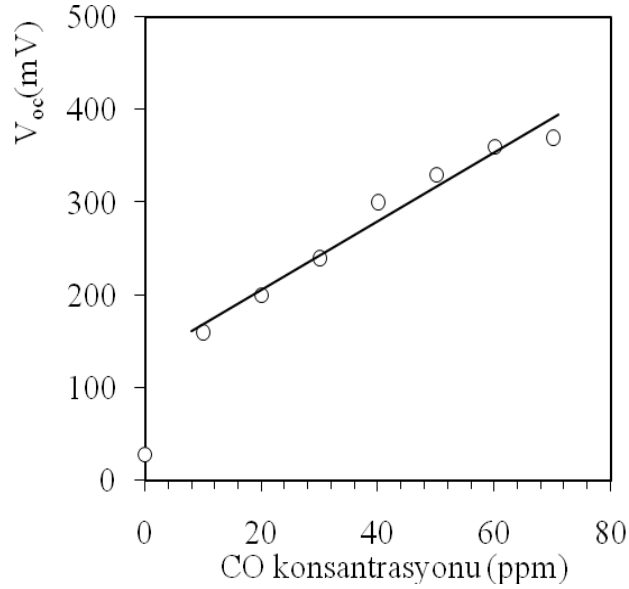
Şekil 4.26 Au/GS/Si eklemnin akım-gerilim karakteristiği, (1) normal oda koşullarında ($T=300K$, 40% RH), (2) Karbon monoksit gaz ortamında (30 ppm).

Şekil 4.26 ve 4.27’den da görüldüğü gibi, karbon monoksit gaz ortamında (30 ppm) Au/GS/Si sensörlerin doğru yön karakteristiklerine çok etkimeidiği bunun yanı sıra ters yön akım-gerilim karakteristiklerinde akımda keskin artış yarattığı tespit edildi. Ters beslemede (Au film (-) kutup) nem ortamında akım değerleri, normal oda koşulları ($T=300K$, 40% RH) altında hava ortamındaki ve nem ortamındaki ($T=300K$, 85% RH) ters akım değerleriyle karşılaştırıldıklarında karbon monoksit gaz ortamında güçlü ($\sim 10^2$ kat) artış olduğu görülmektedir. Bununla birlikte doğru beslemede (Au film (+) kutup) karbon monoksit gaz ortamında akım değerleri, normal oda koşulları ($T=300K$, 40% RH) altında hava ortamındaki doğru yön akım değerleriyle karşılaştırıldıklarında karbon monoksit gaz ortamında hava ortamına göre 3.4 faktör ile değişmektedir.



Şekil 4.27 Au/GS/Si eklemnin ters yön akım-gerilim karakteristiği, (1) normal oda koşullarında ($T=300K$, $40\% RH$), (2) Karbon monoksit gaz ortamında (30 ppm).

Şekil 4.28'de Au/GS/Si sensörde açık devre geriliminin karbon monoksit konsantrasyonu ile değişimi görülmektedir.



Şekil 4.28 Au/GS/Si sensörde açık devre geriliminin karbon monoksit gaz konsantrasyonu ile değişimi.

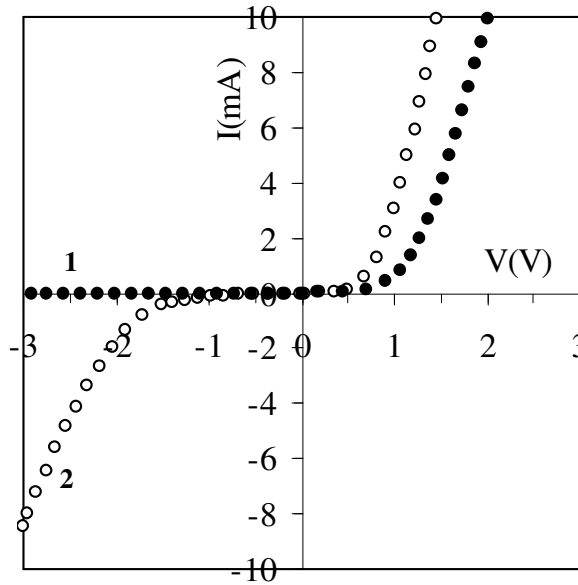
Şekilden de görüldüğü gibi değişim yaklaşık olarak lineerdir ve karbon monoksit konsantrasyonu 0 ppm den 70ppm'e artarken, açık devre gerilimi 28mV'tan 370 mV'a kadar artmaktadır.

Au/GS/Si yapının karbon monoksit gazına duyarlılık mekanizmasıyla ilgili olarak, ilk aşamada karbon monoksit gazının havadaki nemin su molekülleriyle etkileşmesi sonucu hidrojen oluşumu meydana geldiği (Kohl, 2001)

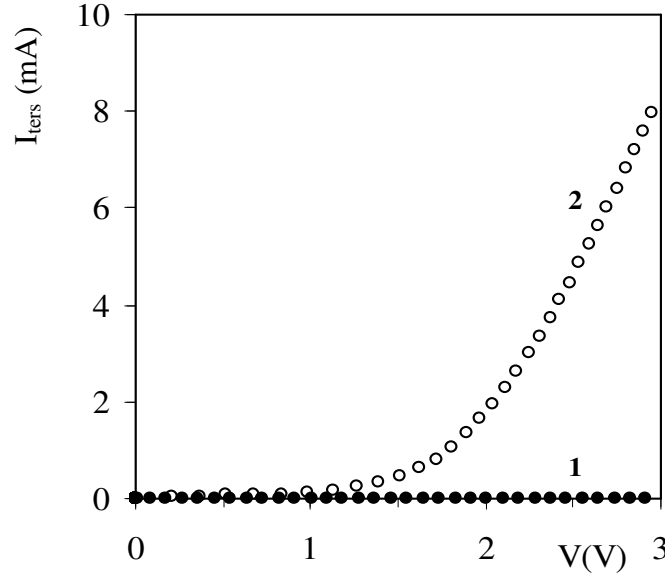


ve daha sonra gelişen olayların yukarıda bahsettiğimiz mekanizmayla geliştiğini düşünmekteyiz.

Şekil 4.29 ve 4.30'da sırasıyla Au/GS/Si sensörün normal oda koşulları ($T=300\text{K}$, 40% RH) ve hidrojen sülfür gaz ortamında (45 ppm) alınan akım-gerilim ve ters yön akım-gerilim karakteristikleri görülmektedir.



Şekil 4.29 Au/GS/Si eklemesinin akım-gerilim karakteristiği, (1) normal oda koşullarında ($T=300\text{K}$, 40% RH), (2) Hidrojen sülfür gaz ortamında (45ppm).



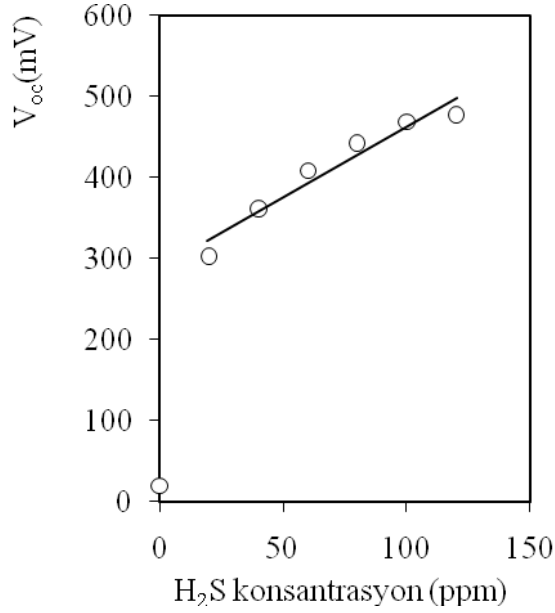
Şekil 4.30 Au/GS/Si eklemesinin akım-gerilim karakteristiği, (1) normal oda koşullarında (T=300K, 40% RH), (2) Hidrojen sülfür gaz ortamında (45ppm).

Bu ölçümler sonucunda Hidrojen sülfür gazının Au/GS/Si sensörlerin doğru yön karakteristiklerine çok etkilediği bunun yanı sıra ters yön akım-gerilim karakteristiklerinde akımda keskin artış yarattığı tespit edildi. Şekil 4.30'dan da görüldüğü gibi, ters gerilim altında (Au film (-) kutup) Hidrojen sülfür gaz ortamında akım değerleri, normal oda koşulları (T=300K, 40% RH) altında hava ortamındaki ters akım değerleriyle karşılaştırıldıklarında Hidrojen sülfür gaz ortamında hava ortamına kıyasla oldukça güçlü ($\sim 10^3$ kat) artış olduğu görülmektedir.

Hidrojen sülfür gazı ortamında Au/GS/Si sensörlerin akım-gerilim karakteristiklerinde (Şekil 4.29 ve 4.30) ters ve doğru yön akımlardaki artışlara ilgili olarak, bu etkinin Schottky tipli eklemesinin elektrik alanında hidrojenin iyonlaşması ile yük taşıyıcılarının sayısının artışıyla yorumlanabilir.

Bununla birlikte doğru gerilim altında (Au film (+) kutup) Hidrojen sülfür gaz ortamında akım değerleri, normal oda koşulları (T=300K, 40% RH) altında hava ortamındaki doğru yön akım değerleriyle karşılaştırıldıklarında Hidrojen sülfür gaz ortamında hava ortamına göre 1.4 faktör ile artmıştır.

Şekil 4.31’de Au/GS/Si sensörde açık devre geriliminin hidrojen sülfür gaz konsantrasyonu ile değişimi görülmektedir.



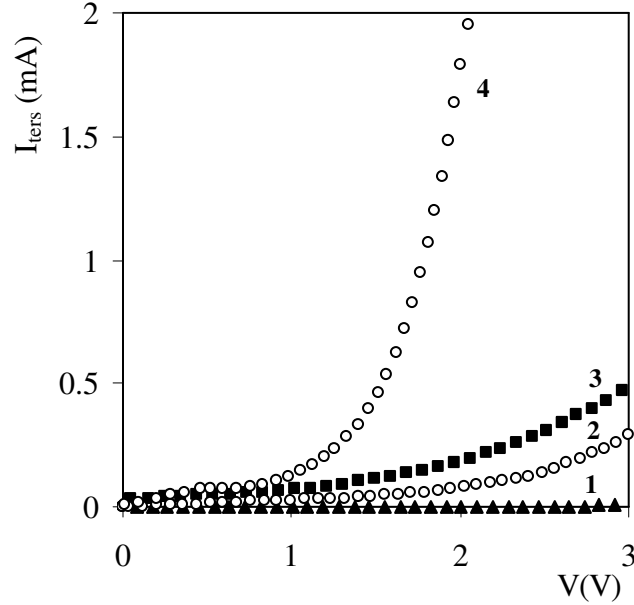
Şekil 4.31 Au/GS/Si sensörde açık devre geriliminin hidrojen sülfür gaz konsantrasyonu ile değişimi.

Şekilden de görüldüğü gibi değişim yaklaşık olarak lineerdir ve hidrojen sülfür konsantrasyonu 0 ppm den 120 ppm’e artarken, açık devre gerilimi 20mV’tan 480 mV’a kadar artmaktadır. Au film ve silisyum arasında hidrojen sülfür gaz ortamında gaz konsantrasyonuna bağlı olarak açık devre gerilimi üretimi grubumuzun daha önceki çalışmalarından da bilindiği üzere nem-voltaik etkiye benzer olarak açıklanabilir. Au/GS/Si yapı hidrojen sülfür gaz ortamına yerleştirildiği takdirde ise, elektrot reaksiyonu



İki reaksiyondan biri veya her ikisinin birden gözlenmesiyle proton oluşumu gerçekleştiğini ve yine bu aşama sonrasında gelişen olayların yukarıda bahsettiğimiz mekanizmayla benzer olduğu şeklinde yorumlamaktayız.

Şekil 4.32’de görülen Au/GS/Si sensörün normal oda koşulları ($T=300\text{K}$, 40% RH), nem (300K, 85%RH), Hidrojen sülfür (45ppm) ve karbon monoksit (30ppm) gaz ortamında alınan ters yön akım-gerilim karakteristiklerinin üst üste çizimi görülmektedir.



Şekil 4.32 Au/GS/Si eklemin ters yön akım-gerilim karakteristiği, (1) normal oda koşullarında ($T=300\text{K}$, 40% RH), (2) nem (300K, 85%RH), (3) Karbon monoksit gaz ortamında, (4) Hidrojen sülfür gaz ortamında.

Au/GS/Si sensörün normal oda koşullarıyla ($T=300\text{K}$, 40% RH) nem (300K, 85%RH), hidrojen sülfür (45ppm) ve karbon monoksit (30ppm) gaz ortamında alınan ters yön akım-gerilim karakteristikleri karşılaştırıldığında ters akımdaki en fazla artış hidrojen sülfür gazı ortamında görülmüştür.

Çizelge 4.5 ise Au/GS/Si eklemin oda sıcaklığında normal oda koşulları (T=300K, 40% RH), nem (300K, 85%RH), Hidrojen sülfür (45ppm) ve karbon monoksit (30ppm) gaz ortamlarında akım-gerilim karakteristiklerinden elde edilen elektriksel parametreleri göstermektedir.

Çizelge 4.5 Au/GS/Si eklemlerin oda (T=300K, 40% RH), nem (300K, 85%RH), karbon monoksit (300K, 30ppm) ve hidrojen sülfür (300K, 45 ppm) gaz ortamlarında elektriksel parametreleri.

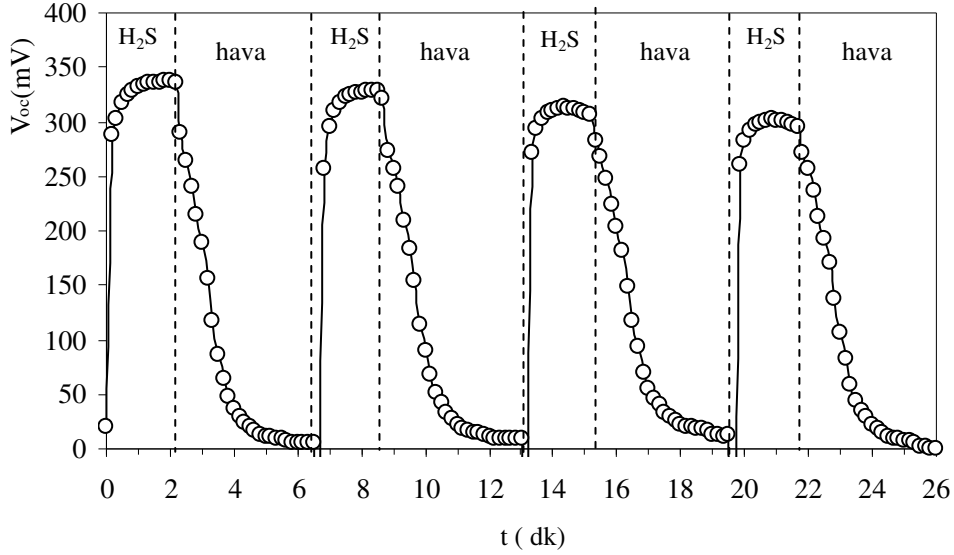
Ölçüm Koşulları	I_d/I_t	$I_t(x)/I_t(1)$	$\phi_b (eV)$	$J_s (A/cm^2)$	$R(Ohm)$	β
(1) 40%RH,300K	5041	1	0.83	1.13×10^{-7}	1512	2.48
(2) 85%RH, 300K	303.3	26.4	0.73	4.55×10^{-6}	393	2.97
(3) CO gazı, 300K	37.70	99.5	0.65	1.11×10^{-4}	4960	8.46
(4) H ₂ S gazı,300K	9.520	10 ³	0.65	1.23×10^{-4}	319	3.53

[I_d : doğru yön akım değeri, I_t : ters yön akım değeri, $I_t(1)$: Normal oda şartlarında ortamında ters yön akım değerini, $I_t(x)$: Farklı ortamlarda ters yön akım değerini, ϕ_b : eklemin engel yüksekliğini, J_s : doyma akım yoğunluğunu, R: seri direncini, β : ideallik faktörünü göstermektedir.]

Çizelgeden de görüldüğü gibi Au/GS/Si eklemlerin ters yön akım değerleri Hidrojen sülfür gazı ortamında normal oda şartlarındakine göre yaklaşık 10³ kat artış görülmüştür. Ayrıca Hidrojen sülfür ortamında Au/GS eklemin engel yüksekliği azalmakta, akım yoğunluğu artmaktadır.

Au/GS sensörlerin nem, karbon monoksit ve hidrojen sülfür gaz ortamlarında duyarlılıklarının sırasıyla yaklaşık olarak 9 mV/RH, 4 mV/ppm ve 2 mV/ppm olduğu belirlenmiştir.

Au/GS/Si sensörlerin hidrojen sülfür gazına duyarlılıkları incelemeleri için, Au/GS/Si sensör ardıcıl olarak hidrojen sülfür gazı ortamına yerleştirilen ve hava ortamına çıkarılan örneklerde zamana bağlı V_{oc} değişimi ölçülmüştür. Şekil 4.33 Au/GS/Si sensörlerin sırasıyla hidrojen sülfür gazı ve hava ortamlarında zamana bağlı açık devre gerilimi değişimleri görülmektedir.



Şekil 4.33 Au/GS/Si eklemin oda ($T=300K$, 40% RH) ve hidrojen sülfür gazı ortamlarına (45 ppm) ardıcıl yerleştirme durumlarında açık devre geriliminin zamanla değişimi.

Şekil 4.33'den görüldüğü gibi Au/GS/Si sensörlerin hidrojen sülfür (45ppm) gazına açık devre gerilimi için tepki süresi 60s olarak hesaplanmıştır.

Çalışmanın bu kısmında Au/GS Schottky tipi yapıların nem, karbon monoksit ve hidrojen sülfür gaz ortamlarında elektriksel karakteristiklerinin değişimi incelenmiş ve aşağıda listelenen deneysel veri sonuçları görülmüştür:

1. Au/GS yapıların nem, karbon monoksit ve hidrojen sülfür ortamlarına yerleştirilmeleri sonucu, ters yön akımı doğru yön akımından daha şiddetli olmakla birlikte hem ters hem de doğru akımda artış gözlenmiştir.
2. Au/GS yapıların nem, karbon monoksit ve hidrojen sülfür ortamlarına yerleştirilmeleriyle (480mV'a kadar) açık devre gerilimi ve kısa devre akımı oluşumu gözlenmiştir.
3. GS/Si (Au film yokken) yapılarda nem, karbon monoksit ve hidrojen sülfür ortamlarında elektrik üretimi gözlenmemiştir.
4. Açık devre gerilim değerlerinin bağıl nem, karbon monoksit ve hidrojen sülfür gaz konsantrasyonlarına bağlı olduğu belirlenmiştir.

5. Bu olayın tersinir bir süreç olduğu, yani Au/GS sensörün nem ve gaz ortamlarına sırasıyla yerleştirilmesi durumunda sensörün yanıt vermesi ve ortamlardan çıkarılmaları durumlarında iyileşmeleri (Şekil 4.33) gözlenmiştir.

Au/GS/Si Schottky-tipi yapıların nem, karbon monoksit ve hidrojen sülfür gaz ortamlarında gerilim üretmesi bu yapının gaz sensörü olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Dzhafarov vd., 2008).

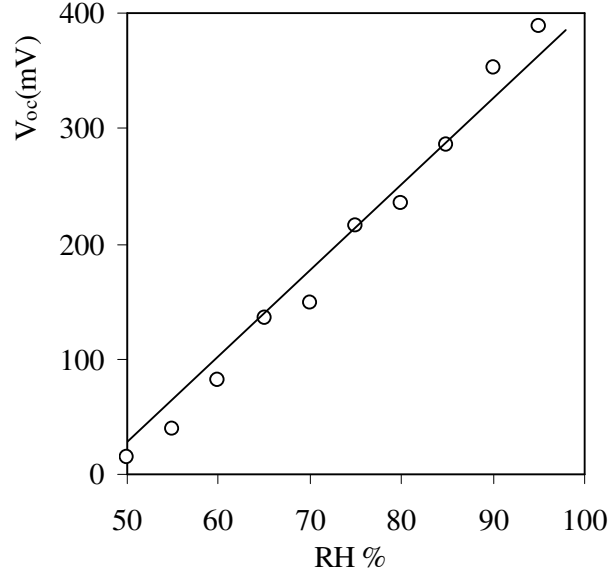
4.5 Gözenekli Silisyum Esaslı Sensörlerde Hidrojenin Difüzyonu

Gözenekli silisyum gözenekli yüzeyi sıcaklığın artmasıyla birlikte aktivasyonları da artan silisyum hibrid ve silisyum oksit molekülleriyle kaplıdır. Gözenek yüzeyi boyunca hidrojenin kolay adsorbsiyon, desorbsiyon ve taşınması gözenekli silisyum tabanlı hidrojen sensörü ve hidrojen yakıt pili üretimine izin vermektedir (Dzhafarov vd., 2001; 2002; 2004). Bu tip sensörlerin cevap verme ve yenilenme süreleri gözenek yüzeyi boyunca hidrojenin difüzyonuyla belirlenmektedir. Gözenekli silisyumda difüzyon nadir çalışılan konulardan biridir (Dzhafarov vd., 2000; 2006; 2008; Rettig vd., 2003). Çalışmamızın bu kısmında temel amacımız, metal/GS sensörlerde gözenekli silisyum yüzeyi boyunca hidrojenin difüzyon katsayısını belirlemektir.

GS/Si yapılar 65% gözenekliliğe ve yaklaşık olarak 10-20µm kalınlıklı gözenekli silisyum film n-tipi (111), ($\rho = 1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) silisyum yüzeyinde HF:dH₂O çözeltisi içinde, beyaz ışıkla aydınlatma altında elektrokimyasal anodizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır ve üzerine kalınlığı 150 nm, alanı ~0.28 cm² olan Altın (Au) film kaplanmıştır. Altın, silisyum (Si) ve gözenekli silisyum (GS) üzerinden omik kontaklar alınarak Au/GS/Si yapının Au ile gözenekli silisyum kontakları arası ürettiği açık devre gerilimi ve diğer elektriksel karakteristikleri farklı bağıl nem (50-95 %RH) ve farklı sıcaklık (295-363K) ortamlarında incelenmiştir.

Au/GS/Si yapılar nem ortamında Au film ve silisyum (veya gözenekli silisyum tabaka) kontakları arasında bir gerilim üretmektedir (nem-voltaik etki) (Dzhafarov vd., 2001; 2002; 2004). Bununla birlikte, bu gerilim nem ortamında GS/Si yapılarda GS ile Si arasında oldukça düşüktür (yaklaşık 10 mV, 95%RH).

Şekil 4.34'te Au/GS/Si sensörün açık devre geriliminin bağıl nem ile değişimi görülmektedir.



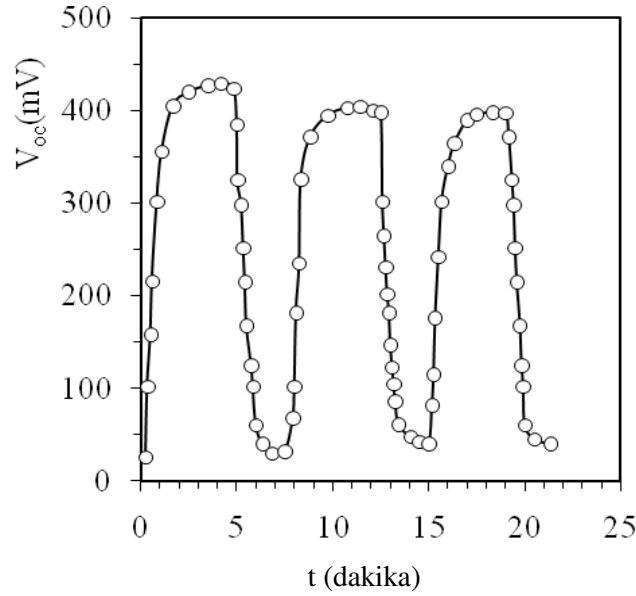
Şekil 4.34 Au/GS/Si sensörlerin açık devre gerilimlerinin bağıl nem ile değişimi (295K).

Şekilden de görüldüğü gibi bağıl nem 50%RH tan 95%RH artarken, açık devre gerilimi yaklaşık lineer olarak 20 mV'tan 400 mV'a arttığı gözlenmiştir. Au/GS/Si sensörün neme duyarlılığı grafikten 8.5 mV/ (%RH) olarak hesaplanmıştır.

Au/GS/Si sensörlerin açık devre gerilimlerinin tepki ve iyileşme süreleri ölçümleri peş peşe nem ortamına (90%RH) ve ardında oda ortamına (45%RH) çıkarılarak farklı (295-363K) sıcaklık aralığında tekrarlanmıştır.

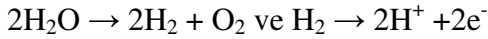
Şekil 4.35'te Au/GS/Si sensörün, 295K'de açık devre gerilimi üreterek neme (90 %RH) tepkisi ve nem ortamından oda ortamına çıkarıldığında iyileşme süreci zamana bağlı olarak görülmektedir

Au/GS/Si eklemine neme maruz bırakılmasıyla açık devre gerilimi yaklaşık 12 adım artmaktadır. Periyodik olarak değişen nemin 90RH% ve oda şartları (40 RH%) durumlarında eğri sırasıyla yaklaşık eksponansiyel artış ve azalış göstermektedir. Sensörün nem ortamına (90 RH%) konulduğunda açık devre gerilimi olarak neme cevap süresi ve nem ortamından çıkarıldığında başlangıç (sıfır konumuna) dönmesi için geçen süreler yaklaşık olarak eşittir.

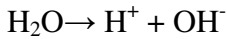


Şekil 4.35 Au/GS/Si eklemine hava ($T=295\text{K}$, $40\% \text{ RH}$) ve nem ($T=295\text{K}$, $90\% \text{ RH}$) ortamlarına ardıcıl yerleştirme durumlarında açık devre geriliminin zamanla değişimi.

Au/GS/Si eklemine nem ortamında elektrik üretmesinin mekanizmasının, 2007 yılında Basu, kitabında bahsettiği direkt etanol yakıt pili mekanizmasına benzer olarak açıklayabiliriz: Au film ve gözenekli silisyum tabaka sırasıyla katalitik anot ve elektrolit rolü görmektedirler. Polikristal altın katalizör film, su moleküllerini (H_2O), proton (H^+), elektron (e^-) ve oksijen gazı olarak ayrıştırmaktadır.



Diğer bir alternatif reaksiyonda ise, altın katalizör film yüzeyine gelen su molekülleri direk olarak proton (H^+) ve OH^- e ayrışması mümkündür.



Her iki reaksiyonda da küçük boyutlu protonlar altın katalizör filminden geçerek gözenekli silisyum yolu ile Au/GS ara yüzeyine difüze etmektedirler. Bununla beraber sıkı bağlı, büyük boyutlu O_2 ve OH^- molekülleri altın katalizör filmi geçemezler. Eğer, hidrojen gözenekli silisyum için donör katkı olarak kabul edilirse (Goryachev vd., 1998), görüşümüze göre, su (H_2O) molekülleri, Au katalizör film üzerine tutunup parçalanmakta, bu parçalanma sonucu oluşan hidrojen iyonu (proton), Au katalizör filmi geçip, gözenekli silisyum boyunca ilerleyerek, gözenek tabanında giderek artan H^+ iyonu gradyeni yani dipoller oluşturmakta ve dipoller arasında açık devre gerilimi meydana getirmektedirler.

Au/GS/Si yapıda hidrojenin difüzyon katsayısını belirlemek için yapının nem ortamına yerleştirilmesi (veya çıkarılması) durumunda gözenekli silisyum yüzeyden içeriye (veya dışarıya) doğru hidrojenin difüzyonu ile açık devre geriliminin artması (veya azalması) farklı sıcaklıklı ortamlarda zamana bağlı olarak ($V_{oc}-t$) ölçüldü (Şekil 4.36)

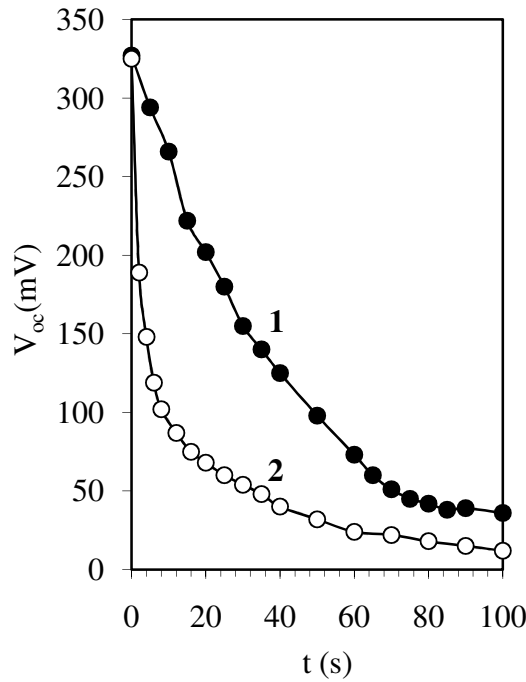
Hidrojenin gözenekli silisyumda efektif difüzyon katsayısı $V_{oc}-t$ eğrisinden (4.15) denklemi yardımıyla hesaplandı (Abdullayev and Dzhafarov, 1987).

$$D = Cd^2 [dV_r/d(t^{-0.5})]^2 \quad (4.15)$$

$$V_r = V_{oc}(t)/V_{oc}(0) \quad (4.16)$$

Burada d GS tabakanın kalınlığı ve C bir sabittir.

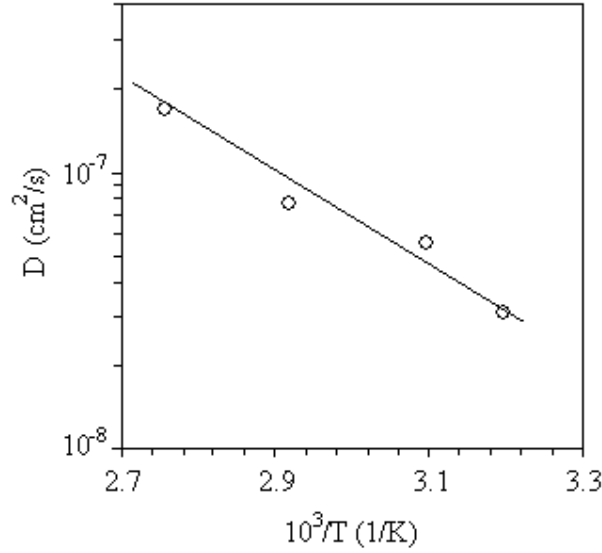
Şekil 4.36'da Au/GS/Si sensörün nem ortamından (90%RH) normal oda şartlarına (45%RH) çıkarılması ile açık devre gerilimindeki değişim farklı sıcaklık ortamları için görülmektedir.



Şekil 4.36 Au/GS/Si sensörlerin nem (90%RH) ortamından oda atmosferine (45%RH) çıkarılması ile zamana bağlı açık devre gerilimi değişimi eğrileri (1) 313K ve (2) 323K.

Au/GS/Si sensör nem ortamından çıkarılması sonrasında 313 ve 323 K de sırasıyla 8s ve 40s de açık devre gerilimi yaklaşık üç adımda düşmüştür.

Şekil 4.37’de 90%RH ve 313-363K sıcaklık aralığında denklem (4.15) kullanılarak belirlenen gözenekli silisyum yüzeyde hidrojenin efektif difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişim eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.37 Gözenekli silisyum yüzeyde hidrojenin efektif difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişimi (90%RH).

Gözenekli silisyum yüzeyde hidrojenin efektif difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişimi,

$$D = 9.2 \times 10^{-3} \exp(-0.34 \text{ eV}/kT) \quad (4.17)$$

olarak literatürde ilk olarak hesaplandı.

Bu deneylerde oda sıcaklığında altın katalizör filmin katalitik özelliği gösterilmiştir. Hidrojenin gözenekli silisyum yüzeydeki Si-H ağı yoluyla (Şekil 4.13(a)) difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisi 0.34 eV olarak belirlenmiştir.

Hidrojenin gözenekli silisyum yüzeyi boyunca difüzyonunu ardışık üç aşamadan oluştuğunu, bu aşamaların sırasıyla,

1-Si-H bağının parçalanması,

2-Hidrojen iyonunun gözenekli silisyum yüzeyde ilerlemesi,

3-Hidrojen iyonunun Si-H bağları tarafından tuzaklanması,

Şeklinde oluştuğunu düşünmekteyiz (Dzhafarov ve Aydın Yuksel, 2010).

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada gözenekli silisyum filmlerin ve gözenekli silisyum esaslı metal/GS Schottky tip eklemlerin hazırlanma teknolojisi geliştirildi. Ayrıca, gözenekli silisyum filmlerin yapısal, morfolojik, elektrik ve optik özellikleri incelenmiştir. Metal (Cu, Ag, Au)/GS eklemlerde I. Grup metallerin gözenekli silisyum filme difüzyonu 100-250°C aralığındaki sıcaklıklar için araştırıldı.

I. Grup metal/GS Schottky tip eklemlerin akım gerilim karakteristikleri normal oda şartlarında, nem gaz (CO, H₂S) ve farklı hidrojen içeren ortamlarda incelendi. Ag/GS eklemlerin akım gerilim karakteristiklerinin nem ve hidrojen içeren farklı ortamlara keskin duyarlılığı belirlendi ve bu I.grup metallerin (Cu, Ag, Au) difüzyonunun Metal/GS sensörlerin karakteristiklerine etkisi araştırıldı.

Bu çalışmada elde edilen en önemli sonuçlar şunlardır:

1. Farklı gözenekliliğe sahip gözenekli silisyum filmlerin (30% ve 45%) ve tek kristal silisyumun X-ışınları kırınım desenleri (XRD- X-ray diffraction) ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre, gözenekli silisyum filmlerin temelde kristal yapısı, tek kristal silisyumun yapısına sahiptir. Fakat gözenekli silisyum filmlerin örgü parametresi ($a=5.4064\text{Å}$, 30% ve $a=5.394\text{Å}$, 45% gözenekli silisyum için), tek kristal silisyumun parametresine nazaran ($a=5.4560\text{Å}$) daha küçüktür. Gözenekli silisyum filmlerin örgü parametrelerinin küçülmesini, gözeneklerin yüzeyinde Si-H ve Si-O kimyasal bağların (Şekil-4.13(b)) bulunması nedeniyle silisyum örgüsüne yerleşen silisyum atomlarının sıkışmasıyla izah etmek mümkündür.
2. Farklı gözenekliliğe (25%-80%) sahip gözenekli silisyum filmlerin optik soğurma spektrumlarından elde edilen yasak band genişliğinin $E_g=1.25 -1.96$ eV aralığında değiştiği tespit edildi. Gözenekli silisyum filmin yasak band genişliğinin tek kristal silisyumdan fazla olduğu ve direk band yapılı olduğu belirlendi.
3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-Scanning electron microscopy) analizinden gözenekli silisyum filmlerin yüzey morfolojisi incelendi ve gözeneklerin ortalama çapı yaklaşık olarak 1-2 μm (P=65%) olduğu, ayrıca GS/Si eklemlerin silisyum altlığın sınır bölgesinde örgüdeki kusurlarının oluşması gösterildi. Bunu nedeni, gözenekli silisyum filmin silisyum altlık yüzeyinde elde etme sürecinde, GS/Si sınırında oluşan elastik deformasyon olabileceği düşünüldü.

4. İlk defa gözenekli silisyum filmlerinde I. Grup metallerin (Cu, Ag, Au) difüzyon katsayısı 100-250°C sıcaklık aralığında XRF yöntemiyle araştırıldı. Fisher modeli kullanılarak Cu, Ag ve Au katkıların difüzyon katsayısı gözenekli silisyum filmlerine aşağıda verilen eksponansiyel olarak değiştiği gösterildi:

$$D_s(\text{Cu})=7.8 \exp(-0.62\text{eV}/kT)$$

$$D_s(\text{Ag})=4.2 \times 10 \exp(-0.72\text{eV}/kT)$$

$$D_s(\text{Au})=1.2 \times 10^2 \exp(-0.81\text{eV}/kT)$$

Cu, Ag ve Au katkıların aktivasyon enerjilerinin (sırasıyla 0.62eV, 0.72eV ve 0.81eV), bu katkıların iyonik yarıçaplarının değişimine uygun olarak (sırasıyla 0.074<0.114<0.151 (nm)) iyonik çapları arttıkça aktivasyon enerjileri artmakta olduğu belirlendi.

I. Grup metallerin gözenekli silisyum filmlerinde difüzyon katsayısının, kristal silisyumdaki difüzyonuna nazaran, yaklaşık olarak 10^4 - 10^5 defa daha büyük olduğu gösterildi. I. Grup metallerin gözenekli silisyum filmlerinde difüzyon mekanizması bu katkıların büyük hızla gözeneklerin yüzeyinde hareketi ile ve aynı anda, ancak daha yavaş hızla gözeneklerin yüzeyine dik yönde, yani silisyum sütunlarının içine doğru difüzyonu ile yorumlandı.

5. Ag/GS/Si eklemlerin akım gerilim karakteristiklerinin analizinden Schottky tipli diyot karakteristiği gösterdikleri belirlendi ve diyot parametreleri hesaplandı.

Nemin etkisiyle Ag/GS/Si eklemin I-V karakteristiğinin, özellikle ters yön akımının, keskin değişimi gösterildi. Ancak GS/Si eklemin (Ag film yokken) I-V karakteristiklerinde ne diyot özelliği ne de neme duyarlılık tespit edilmemiştir.

Ag/GS/Si eklemlerde nem-voltaik olayı gösterilmiş ve nem ortamının etkisiyle eklemin gümüş (Ag) ve silisyum uçları arasında 0.5V kadar (95 % RH) açık devre gerilim olduğu gösterilmiştir. Oluşan gerilimin, bağıl nemle (RH) lineer değişimi Ag/GS/Si eklemlerin nem sensörü olarak kullanılmasına imkân vermektedir. Nem-voltaik olayının fiziksel mekanizması, katalizör rolünü oynayan Ag filmine gelen su moleküllerinin parçalanması ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) ve hidrojenin iyonlaşması ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) ile oluşan hidrojen iyonlarını (protonların) gözenekli silisyum film boyunca difüzyonu ve sınır bölgesinde dipollerin oluşması ile yorumlandı.

6. Ag/GS/Si sensörlerin akım gerilim karakteristikleri neme duyarlılıkla beraber farklı hidrojen içeren sıvılara (distile su, çeşme suyu, deniz suyu, etanol ve metanol) duyarlılığı da gösterildi.

Ag/GS/Si sensörlerin bu sıvılara yerleştirildiğinde 380-560mV gerilim ürettiği ve bu sıvılar arasında sensörlerin akım gerilim karakteristikleri incelendiğinde en fazla deniz suyuna duyarlılık gösterdiği (560mV) ve deniz suyunun iletkenliğinin de bu sıvıların arasında en fazla olduğu belirlendi.

Ag/GS/Si sensörlerin tavlama neticesinde (200°C, 10dk) neme duyarlılık parametrelerinin kararlılığı gözlenmiş ve bu olgu Ag'nin gözenekli silisyum içine doğru difüzyonu ile yorumlanmıştır.

Ag/GS/Si sensörlerin farklı, hidrojen içeren sıvılara (distile su, çeşme suyu, deniz suyu, etanol ve metanol) duyarlılık mekanizması, yani sıvı ortamlarında sensörlerde elektriksel gerilimin oluşması, yukarıda bahsedilen Ag/GS/Si sensörlerin neme duyarlılık mekanizmasıyla açıklandı. Ayrıca, Ag/GS/Si eklemlerin nem ve farklı hidrojen içeren ortamlarda gerilim ve akım oluşturması, bu eklemlerden esasında nem (hidrojen) pilinin hazırlanmasına imkân vermektedir.

7. Bölüm 4.4 te Au/GS/Si sensörlerin nem, karbon monoksit ve hidrojen sülfür gazına duyarlılık karakteristikleri incelenmiştir.

Nem ortamının (T=300K, 85% RH) Au/GS/Si sensörlerin doğru yön karakteristiklerine çok fazla etkilediği bunun yanı sıra ters yön akım-gerilim karakteristiklerinde akımda keskin artış yarattığı tespit edildi. Ters gerilim altında (Au film (-) kutup) nem ortamında akım değerleri, normal oda koşulları (T=300K, 40% RH) altında hava ortamındaki ters akım değerleriyle karşılaştırıldıklarında nem ortamında hava ortamına kıyasla güçlü (~26 kat) artış olduğu görülmüştür.

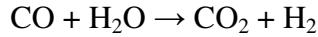
Metal/GS/Si yapıda nem ortamında açık devre gerilimi üretimi grubumuzun daha önceki çalışmalarından da bilindiği üzere nem-voltaik etki olarak açıklanmaktadır. Yaptığımız çalışmada, açık devre geriliminin bağıl nem ile değişiminin lineer olduğu ve bağıl nem 50% den 95% ye artarken, açık devre geriliminin 25mV'tan 420 mV'a kadar arttığı gösterilmiştir. Au/GS/Si yapıda nem ile açık devre gerilimi üretimi (nem-voltaik olayının), katalizör rolünü oynayan Au filmine gelen su moleküllerinin parçalanması ($2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$) ve hidrojenin

iyonlaşması ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$) ile oluşan hidrojen iyonlarının (protonların) gözenekli silisyum film boyunca difüzyonu ve sınır bölgesinde dipollerin oluşması ile yorumlandı.

Au/GS/Si sensörün akım-gerilim karakteristikleri nemdeki çalışmaya benzer olarak karbon monoksit ve hidrojen sülfür gaz (CO , H_2S) ortamlarında incelendi.

Au/GS/Si eklemlerin normal oda koşulları ($T=300K$, $40\% RH$) ve karbon monoksit gaz ortamında ($30ppm$) akım-gerilim karakteristiklerinin ters yön değerleri karşılaştırıldıklarında karbon monoksit gaz ortamında güçlü ($\sim 10^2$ kat) artış olduğu, bununla birlikte doğru gerilim altında (Au film (+) kutup) karbon monoksit gaz ortamında akım değerleri, normal oda koşulları ($T=300K$, $40\% RH$) doğru yön akım değerleriyle karşılaştırıldıklarında karbon monoksit gaz ortamında hava ortamına göre 3.4 faktör ile arttığı gösterildi.

Karbon monoksit gaz konsantrasyonuna bağlı açık devre gerilimindeki değişimin yaklaşık olarak lineer olduğu ve karbon monoksit konsantrasyonu 0 ppm den $70ppm$ 'e artarken, açık devre gerilimi $28mV$ 'tan $370 mV$ 'a kadar arttığı belirlendi. Au/GS/Si yapının karbon monoksit gazına duyarlılık mekanizması, ilk aşamada karbon monoksit gazının havadaki su molekülleriyle etkileşmesi sonucu hidrojen oluşumu meydana geldiği [7]

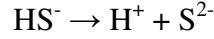
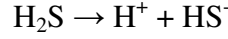


ve daha sonra gelişen olayların nem voltaik etki gerçekleşmesiyle açıklandı.

Hidrojen sülfür gazının Au/GS/Si eklemlerin doğru yön karakteristiklerine kıyasla, ters yön akım gerilim karakteristiklerini keskin etkilediği görüldü. Ters beslemede (Au film (-) kutup) hidrojen sülfür gaz ortamında akım değerleri, normal oda koşulları ($T=300K$, $40\% RH$) ters akım değerleriyle karşılaştırıldıklarında; hidrojen sülfür gaz ortamında hava ortamına kıyasla oldukça güçlü ($\sim 10^3$ kat) artış olduğu gösterilmiştir. Bununla birlikte doğru gerilim altında (Au film (+) kutup) hidrojen sülfür gaz ortamında akım değerleri, normal oda koşulları ($T=300K$, $40\% RH$) doğru yön akım değerleriyle karşılaştırıldıklarında hidrojen sülfür gaz ortamında hava ortamına göre 1.4 faktör ile değiştiği belirlenmiştir.

Hidrojen sülfür konsantrasyonuna bağlı olarak açık devre geriliminin değişimi yaklaşık olarak lineerdir ve hidrojen sülfür konsantrasyonu 0 ppm den $120 ppm$ 'e artarken, açık devre gerilimi $20mV$ 'tan $480 mV$ 'a kadar artmaktadır. Au film ve silisyum arasında hidrojen sülfür gaz ortamında gaz konsantrasyonuna bağlı olarak açık devre gerilimi üretimi grubumuzun daha önceki çalışmalarından da bilindiği üzere nem-voltaik etkiye benzer olarak açıklanabilir. Au/GS/Si yapı hidrojen sülfür gaz ortamına yerleştirildiği takdirde ise,

elektrot reaksiyonu



İki reaksiyondan biri veya her ikisinin birden gözlenmesiyle proton oluşumu gerçekleştiğini ve yine bu aşama sonrasında gelişen olayların yukarıda bahsettiğimiz mekanizmasıyla benzer olduğunu düşünmekteyiz.

Yine yapılan gaz sensörü duyarlılık parametreleri çalışmalarında, Au/GS/Si sensörlerin ardıcıl olarak hava ve hidrojen sülfür gaz ortamlarına yerleştirilerek V_{oc} -t ölçümlerinde sensörün hidrojen sülfür gazına tepki süresi 60s olarak hesaplanmıştır.

Genel olarak, Au/GS yapıların nem, karbon monoksit ve hidrojen sülfür ortamlarına yerleştirilmeleri sonucu, ters yön akımı doğru yön akımından daha şiddetli olmakla birlikte hem ters hem de doğru akımda artış gözlenmiştir. Ancak GS/Si (Au film yokken) yapılarda nem, karbon monoksit ve hidrojen sülfür ortamlarına elektrik üretimi gözlenmemiştir. Açık devre gerilim değerlerinin bağıl nem, karbon monoksit ve hidrojen sülfür gaz konsantrasyonlarına bağlı olduğu ve Au/GS sensörlerin nem, karbon monoksit ve hidrojen sülfür gaz ortamlarında duyarlılıklarının sırasıyla yaklaşık olarak 9 mV/RH, 4 mV/ppm ve 2 mV/ppm olduğu belirlenmiştir.

Yapıların nem, karbon monoksit ve hidrojen sülfür gaz ortamlarında etkilere cevap vermelerinin tersinir bir süreç olduğu, yani Au/GS sensörün nem ve gaz ortamlarına sırasıyla yerleştirilmesi durumunda sensörün yanıt vermesi ve ortamlardan çıkarılmaları durumlarında iyileşmeleri gözlenmiştir.

Böylece, Schottky-tip Au/GS/Si yapıların nem, karbon monoksit veya hidrojen sülfür gaz ortamlarında 480 mV'a kadar voltaj ürettiği görülmüştür. Bu veriler ışığında Au/GS/Si yapıların nem, karbon monoksit ve hidrojen sülfür gaz sensörleri olarak kullanılmasına izin verdiği ispatlanmıştır. Yeni tip gaz sensörlerinin çalışması için bir dış kaynaktan elektrik gerekmediğinden diğer tip gaz sensörlerine göre avantaj sağlamaktadır. Bununla birlikte bu yapılar hidrojen içeren veya üreten ortamlara yerleştirildiklerinde gerilim ürettikleri için Hidrojen yakıt pili olarak kullanılabilir. Diğer bir deyişle, Au/GS/Si yapıların hem gaz hem de mini hidrojen yakıt pili olduğu keşfedilmiştir.

8. Bölüm 4.5 te Au/GS/Si sensörlerde hidrojenin difüzyonu incelenmiştir. Au/GS/Si Schottky-tipli sensörlerde ortam sıcaklığına bağlı olarak nem ortamında neme tepki ve nem ortamından alındığında iyileşme sürecinde üretilen açık devre gerilimindeki değişim ele alınmıştır. Neme duyarlılık, su molekülünün Au katalitik filmde parçalanması ve ardından hidrojenin gözenekli yüzey boyunca difüzyonu ile meydana gelmektedir. Hidrojenin gözenekli silisyumda 313K ile 363K sıcaklık aralığında efektif difüzyon katsayısının, Au/Si/GS sensörlerin nem ortamından çıkarılarak iyileşme sürecinde ölçülen açık devre gerilimi eğrilerinden 3.1×10^{-8} den 1.7×10^{-7} cm^2/s ye arttığı hesaplanmıştır. Difüzyon mekanizmasının Si-H bağlarının parçalanması ve hidrojen iyonunun GS yüzeyinde göçü ile oluştuğu düşüncesi öne sürülmüştür.

KAYNAKLAR

Abdullaev, G.B. ve Dzhafarov, T.D., Atomic Diffusion in Semiconductor Structures, Harwood Academic Publishers, New York, (1987).

Allongue, P., Kieling, V. Ve Gerischer, H., (1995), *Electrochim. Acta*, 40: 1353.

Aydın, S., Gözenekli Silisyum Filmlerin Optik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, (2003).

Beale, M.I.J., Benjamin, J.D., Uren, M.J., Chew, N.G. ve Cullis, A.G., (1985), “An Experimental and Theoretical Study of The Formation and Microstructure of Porous Silicon”, *J. Cryst. Growth*, 73(3): 622-636.

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.

Baratto, C., (2000), Gold-catalysed porous silicon for NO sensing, *Sensors and Actuators B*, 68: 74–80.

Baratto, C., Faglia, G., Sberveglieri, G., Boarino, L., Rossi, A.M. ve Amato, G., (2001), “Front-Side Micromachined Porous Silicon Nitrogen Dioxide Gas Sensor”, *Thin Solid Films*, 391:261-264.

Basu S., (2007), *Fuel Science and Technology*, Springer, New York, p. 40.

Bisi O., Ossicini, S. ve Pavesi, L., (2000), *Surface Science Reports*, 38: 1-126.

Brandt, M.S., Fuchs, H.D., Stutzman, M., Weber, J. ve Carolona, M., (1982), *Solid State Commun.*, 81: 307.

Caferov, T., (1998), *Yarıiletken Fiziği-1*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Basım-Yayın Merkezi, İstanbul.

Caferov, T., (2000), *Yarıiletken Elektroniği*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Basım-Yayın Merkezi, İstanbul.

Canham L.T., (1990), “Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers”, *Appl. Phys. Lett.*, 57(10): 1046-1048.

Canham L., (1997), *Properties of Porous Silicon*, DERA, Malvern, UK.

Ceraolo, M., Miulli, C. ve Pozio, A., (2003), *J. Power Sources*, 113: 131.

Chan, M.H., So, S.K. ve Cheak, K.W., (1996), *J. Appl. Phys.* 79: 3273.

Chen, C.H. ve Chen, Y.F., (1999), *Solid State Commun.*, 111: 681-685.

Collins, R.T., Fauchet, P.M. ve Tischler, M.A., (1997), "Porous Silicon: From Luminescence to LEDs", *Physics Today*. 50(1): 24-31.

Das, J., Hossain, S.M., Chakraborty, S. ve Saha, H., (2001), "Role of Parasitics in Humidity Sensing by Porous Silicon", *Sensors and Actuators A*, 94: 44-52.

Dimitrov, D.B., (1995), "Current-Voltage Characteristics of Porous-Silicon Layers", *Physical Review B*, 51(3): 1562-1566.

Dzhafarov, T.D. ve Can, B., (2000), *J. Mater. Sci. Lett.*, 19: 287.

Dzhafarov, T.D. ve Can, B., (2001), "Hydrogen-Stimulated Changes of Properties of Silver-Porous Silicon Interfaces", *Surface Science*, 482:1141-1144.

Dzhafarov, T.D., Oruc, C. ve Aydin, S., "Humidity-Voltaic Characteristics of Au-Porous Silicon Interfaces", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, (2004), 37(3): 404-408.

Dzhafarov, T.D., Aydin, S. ve Oren, D., (2006), *Defect and Diff. Forum* 258-260: 107.

Dzhafarov, T.D., Aydin, S. ve Oren, D., (2008), *Sol. State Phenomena*, 131-133: 189.

Dzhafarov, T.D., Aydin Yuksel, S. ve Oruc Lus, C., (2008), Porous silicon based gas sensors and mini hydrogen cells, *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(10): 8204 – 8207.

Dzhafarov, T.D. ve Aydin Yuksel, S., (2010), Diffusion of hydrogen in porous silicon-based sensors", *Journal of Porous Media*, 13(2): 97-102.

Faucaran, A., Paskal-Delnoy, F., Giani, A., Sackda, A., Combette, P. ve Boyer, A., (1997), Porous Silicon Layers Used for Gas Sensor Applications, *Thin Solid Films*, 297:317-320.

Fisher, J.C., (1951), *J.Appl.Phys.*, 22:74.

Francia, G.D., Castaldo A., Massera, E., Nasti, I., Quercia, L. ve Rea, I., (2005), *Sensors and Actuators B* 111–112: 135–139.

Goryachev, D.N., Belyakov, L.V., Sreseli, O.M. ve Polisski, G., (1998), *Semiconductors*, 32: 529.

John, G.C. ve Singh, V.A., (1995), Porous Silicon: Theoretical Studies, *Physics Reports*, 263: 93-151.

Halimaoui A., (1994), *Surf. Sci. Lett. (Netherlands)*, 306: L550-4.

Joshi, A., (1995), MS report, IIT Kanpur, India.

Kanemitsu, Y., (1995), Light Emission From Porous Silicon and Related Materials, *Physics Reports*, 263: 1-91.

Kimura, Y., Kondo, Y. ve Niwano, M., (2001), *Appl., Surface Sci.*, 175-176: 157-162.

- Kittel, C., Katihal Fiziğine Giriş, (Çeviren: B. Karaoğlu), Güven Yayıncılık, İstanbul (1996).
- Kohl, D., (2001), J. Phys.D: Appl. Phys., 34: R125.
- Koch F., (1993), Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 298: 319.
- Lehmann, V. and Gösele, U., (1991), Porous Silicon Formation A Quantum Wire Effects, Appl. Phys. Lett., 58: 856-858.
- Lus, O.Ç., Metal (Cu, Au) gözenekli silisyum eklemlerin elektriksel özellikleri, Doktora Tezi, Y.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, (2004).
- Mahmoudia, B., The effect of annealing on the sensing properties of porous silicon gas sensor: Use of screen-printed contacts Be., (2007), Sensors and Actuators B 123: 680–684.
- Maolong, K., Matthai, C.C., Pavlov, A. ve Laiho, R., (1998), Schottky Barrier Height at the Au/Porous Silicon Interface, Appl. Surface Sci., 123:454-457.
- Narducci, D., Bernardinello, P. ve Oldani, M., (2003), Investigation of Gas-Surface Interactions at Self-Assembled Silicon Surfaces Acting as Gas Sensors, Appl. Surface Sci., 9812:1-6.
- Noguchi, N. ve Suemune, I., (1993), Luminescence Silicon Synthesized by Visible Light Irradiation, Appl. Phys. Lett., 62(12):1429-1431.
- Norbeck, J., Hydrogen Fuel for Surface Transportation, Warrendale, PA: Society of Automotive Engineers, (1996).
- Pavesi L. ve Dubos P., (1997), Semicond. Sci. Technol., 12: 570-5.
- Polishchuk, V., Souteyrand, E., Martin, J. R., vd., (1998), Analytica Chimica Acta, 375(3): 205-210.
- Prokes, S.M., Glembocki, Bermudes, V.M. ve Kaplan, R., (1992), Phys. Rev., B45:13788.
- Qin, G.G. ve Jie, Y.Q., (1993) Solid State Commun., 86: 559.
- Rahimi, F., (2006), Effective factors on Pd growth on porous silicon by electroless-plating: Response to hydrogen, Sensors and Actuators B 115: 164–169.
- Rettig, F., Moos, R. ve Plog, C., (2003), Sensors and Actuators, B93: 36.
- Sagnes, I., Halimaoui, G., Vincent, P. ve Badoz, A., (1993), Appl. Phys. Lett., 62: 1155.
- Simons, A.J., Cox, T.I., Uren, M.J. ve Calcott, P.D.J., (1995), The Electrical Properties of Porous Silicon Produced From n^+ Silicon Substrates, Thin Solid Films, 255:12-15.
- Smith, R.L. ve Collins, S.D., (1992), Porous Silicon Formation Mechanisms, Journal Appl. Phys., 71:R1-21.

Sze, M. S. ve Kwog K. N., Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, (2007).

Taliercio, T., Dilhan, M. ve Massone, E., (1995), Thin Solid Films, **255**: 310.

Tsai, C., vd., (1991), Appl. Phys. Lett., 59:2815.

Turner D.R., (1958), J. Electrochem. Soc. (USA), 105: 402 .

Uhlir, A., (1956), Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon, Bell System Tech. J., 35:333-347.

Yamana, M., Kashiwazaki, K., Kinoshita, A., Nakano, T., Yamamoto, M. ve Walton, C., (1990), J. Electrochem. Soc. **137** 2925.

Yarkin, D.G., (2003), Impedance of Humidity Sensitive Metal/Porous Silicon/n-Si Structures, Sensors and Actuators B, 107:1-6.

Xu, D., Guo, G., Gui, L., Tang, Y., Zhang, B.R. ve Qin, G.G., (1999), J. Phys. Chem B, 103:5468-5471.

Xu, D., Guo, G., Gui, L., Tang, Y., Qin, G.G., (2000), Pure Appl. Chem. 72: 237.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] www.hyperphysics.phy-astr.gsu.edu

[2] www.webelements.com

[3] www.reference.findtarget.com/search/Silicon/

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	13.05.1978	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1992-1995	Bayrampaşa Tuna Lisesi
Lisans	1995-2000	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
Yüksek Lisans	2001-2004	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
Doktora	2004-2010	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü

Çalıştığı Kurumlar

14-11-2001-Devam Ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
-------------------------	---

YÜKSEK LİSAN TEZİ: AYDIN, S., (2003), Gözenekli Silisyum Filmlerin Optik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Danışman; Tayyar CAFEROV, Y.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü.

SCI, SCI-EXPANDED ve ULUSLARARASI HAKEMLİ DERGİLERDE YAYINLANAN ÇALIŞMALAR:

1. T.D.Dzhafarov, S. Aydın Yuksel "Porous silicon-based direct hydrogen sulphide fuel cells", Journal of Nanotechnology and Nanoscience, Accepted, 2010.
2. T.D.Dzhafarov, C. Oruc Lus, S. Aydın Yuksel, S.Serkis Yesilkaya, M. Caliskan, "Au/Porous Silicon-based Sodium Borohydride Fuel Cells", Int. Journal of Energy Research, Accepted, 2010.
3. T.D.Dzhafarov, S.Aydın Yuksel, "Diffusion of hydrogen in porous silicon-based sensors", Journal of Porous Media, Vol.13, Issue:2, 2010.
4. T.D. Dzhafarov, F. Ongul, S. Aydın Yuksel, "Effect of indium diffusion on characteristics of CdS films and nCdS/pSi heterojunctions", Vacuum, Vol.84\2 - pp. 310-314, 2009.
5. T.D.Dzhafarov, S. Aydın Yuksel, C. Oruc Lus, "Porous silicon based gas sensors and mini hydrogen cells", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 47, No. 10: 8204 - 8207, 2008.
6. T.D. Dzhafarov, C. Oruc, S. Aydın, "Humidity-Voltaic Characteristics of Au Porous Silicon Interfaces", Journal of Physics D: Applied Physics, Vols.37, 404-408, 2004.

7. T.D.Dzhafarov, S.Aydin, D.Oren, "Effect of Diffusion of I Group Metal (Ag) on Characteristics of Metal/Porous Silicon Sensors", Solid State Phenomena, Vols. 131-133 pp. 189-194, 2008.
8. T.D.Dzhafarov, S.Aydin, D.Oren, "Diffusion of I Group Metals in Porous Silicon", Defect and Diffusion Forum, Vols. 258-260 pp.107-111, 2006.
9. Dzhafarov, T. Lus, O.C. Aydin, S. Cingi, E, "Metal/Porous Silicon Schottky Diode Structures as Sensors", MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, pages 113-120, VOL 915, 2006.
10. T.D.Dzhafarov, V.D.Novruzov, S.Aydin, M.Altunbas, D.Oren, M.Tomakin, "Photo-electronic properties of Cu-doped CdS thin films.", FIZIKA, Vol. X, 4, 2004.
11. T.D. Dzhafarov, C. Oruc, S. Aydin, E.Cingi, D.Oren, "Porous Silicon-Based Hydrogen Detectors", FIZIKA, Vol. IX, 3-4, 2003.

ULUSAL DERGİLERDE YAYINLANAN ÇALIŞMALAR:

1. T. CAFEROV, E. ÇINGİ, Ç. ORUÇ, S. AYDIN, "Gözenekli Silisyum Filmleri Optik Özellikleri", T.C. SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ, FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ, 8-2, 197-198, 2004.

ULUSLAR ARASI BİLDİRİLER:

1. T.D.Dzhafarov, C.Oruc Lus, S.Aydin, "Metal/Porous Silicon Schottky Type Hydrogen Fuel Cell", Ninth Grove Fuel Cell Symposium, UK, 2005.
2. T.D. Dzhafarov, S. Aydin Yuksel, A. Celik, "The Structural and Electrical Characteristics of Ni/Si Junctions", Türk Fizik Derneği 24. Uluslararası Fizik Kongresi, Malatya-Türkiye., 2007.
3. T.D. Dzhafarov, F. Ongul, S. Aydin Yuksel, "Effect of Thermal Annealing on Photovoltaic Characteristics of nCdS/pSi Heterojunctions", Türk Fizik Derneği 24. Uluslararası Fizik Kongresi, Malatya-Türkiye., 2007.
4. T.D.Dzhafarov, S. Aydin, "Development of porous silicon-based direct hydrogen sulphide fuel cells", E-MRS 2008 Spring Meeting, Symposium K, Strasbourg, France, pp, 2008.
5. T.D. Dzhafarov, S. Aydin, "Diffusion of hydrogen in porous silicon-based sensors", 4th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, Barcelona, Spain, 1-1, 2008.

ULUSAL VE ULUSLAR ARASI PROJELER

1. Prof.Dr. Tayyar CAFEROV, DPT, "Çeşitli Bileşiklerden Hidrojen Üretimi ve Yakıt Pili Geliştirilmesi–Bor’da Hidrojen Difüzyonunun Araştırılması", Serkis YEŞİLKAYA, Çiğdem ORUÇ, Murat ÇALIŞKAN, Süreyya AYDIN, Kamil KAHRAMANOV, (2003-devam ediyor).
2. Prof.Dr. Tayyar CAFEROV, Science & Technology Center in Ukraine (STCU) Grant no: 3819, Çiğdem ORUÇ LUŞ, Süreyya AYDIN YÜKSEL (2007-2009), (Co-lab).
3. Prof. Dr. Işık Karabay, BAPK, "SOL-GEL yöntemiyle elde edilen TiO₂ bazlı fotoelektrokimyasal yakıt pili üretimi", Çiğdem ORUÇ LUŞ, Süreyya AYDIN YÜKSEL, Fatih ONGÜL, (2009-devam ediyor).