

154367

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Metal (Cu, Au)-GÖZENEKLİ SİLİSYUM EKLEMLERİN
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ**

Yüksek Fizikçi Çiğdem ORUÇ LUŞ

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

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 19 Ekim 2004

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Tayyar CAFEROV (YTÜ)

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

Prof. Dr. Nurten ÖNCAN (İÜ)

Prof. Dr. Fatma TEPEHAN (İTÜ)

Prof. Dr. Çetin ARIKAN (İÜ)

İSTANBUL, 2004

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Gözenekli Silisyumun Yapısı ve Özellikleri	3
2.1.1 Gözenekli Silisyumun Hazırlanması	4
2.1.2 Gözenekli Silisyumda Fotolüminisans	6
2.2 Silisyumun özellikleri	7
2.3 Metal-Gözenekli Silisyum Eklemler	12
2.3.1 Metal-Yarıiletken Eklemleri	12
2.3.2 Yarıiletkenlerde Difüzyon	16
2.3.3 Metal-Gözenekli Silisyum Eklemlerin Özellikleri	20
2.3.4 Gözenekli Silisyum Sensörleri ve Pilleri	22
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	24
3.1 Gözenekli Silisyumun Elde Edilmesi ve Karakteristiklerinin Belirlenmesi	24
3.1.1 Gözeneklilik ve Kalınlık Ölçümleri	25
3.1.2 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi	25
3.2 Gözenekli Silisyum Filmlerin Optik Ölçümleri	26
3.3 Tek Kristal Silisyumun Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi	27
3.3.1 Van der Pauw Yöntemi ile Özdirenç Ölçümleri	27
3.3.2 Yük Taşıyıcıları Konsantrasyon Ölçümleri	29
3.4 Cu-GS ve Au-GS Schottky Eklemlerin Elde Edilmesi	30
3.5 Metal-GS Eklemlerinin Elektriksel Karakteristiklerinin Ölçümü	31
3.6 Metal-GS Eklemlerinin Pil Karakteristiklerinin Ölçümü	34
4. BULGULAR	35
4.1 Gözenekli Silisyumun Parametreleri	35

4.1.2	Gözenekli Silisyum Filmlerin SEM Analizi.....	38
4.1.3	GS-Si Eklemlerin I-V Karakteristikleri.....	39
4.2	Cu-GS Eklemlerin Özellikleri	40
4.2.1	Cu-GS Eklemlerin I-V Karakteristikleri.....	40
4.2.2	Cu-Gözenekli Silisyum Filmlerin SEM Analizleri.....	44
4.2.3	Bakır Kalınlığının Cu-GS Eklemlerin Açık Devre Gerilimine Etkisi	46
4.2.4	Tavlamanın Cu-GS Eklemlerinin Açık Devre Gerilimine Etkisi	47
4.2.5	Cu Difüzyonunun GS İnce Filmlerin Elektrik Özelliklerine Etkisi.....	49
4.2.6	Cu-GS Eklemlerin Neme Duyarlılık Karakteristikleri	51
4.2.7	Gözenekliliğin Cu-GS Eklemlerin Açık Devre Gerilimine Etkisi	53
4.2.8	Hidrojen İçeren Elektrolitlerde Cu-GS Eklemlerinin Pil Özellikleri	54
4.3	Au-GS Eklemlerin Özellikleri	56
4.3.1	Au-GS Eklemlerin I-V Karakteristikleri	56
4.3.2	Au-GS Eklemlerinde Neme Duyarlılık karakteristikleri	60
4.3.3	Altının Kalınlığının ve GS Filmin Gözenekliliğinin Au-GS Ekleminde Açık Devre Gerilimine Etkisi	62
4.3.4	Hidrojenin GS Filmlerinde Difüzyon Katsayısı	64
4.3.5	Hidrojen İçeren Elektrolitlerde Au-GS Eklemlerin Pil Özellikleri	68
5.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	74
KAYNAKLAR.....		77
ÖZGEÇMİŞ.....		80

SİMGE LİSTESİ

A	Alan
d	Kalınlık
B	Magnetik Alan
D	Difüzyon Katsayısı
e	Elektronun Yüğü
E _a	Akseptör Enerji Seviyesi
E _d	Donor Enerji Seviyesi
E _g	Yarıiletkenin Yasak Band Genişliğı
E _H	Hall Alanının şiddeti
$\vec{F}$	Kuvvet
h	Planck Sabiti (6.62x10 ⁻³⁴ J.s), Yükseklik
I	Akım
I _{sc}	Kısa Devre Akımı
J	Akım Yoğunluğu
J _{sc}	Kısa Devre Akım Yoğunluğu
k	Dalga Vektörü
m _e [*] , m _h [*]	Elektronun ve Deliğın Etkin Kütlesi
p	Deliklerin Konsantrasyonu
P	Gözeneklilik
q	Yük
R	Yansıma Katsayısı, Direnç
R _H	Hall Sabiti
t	Zaman
T	Optik Geçirgenlik, Mutlak Sıcaklık
$\vec{v}$	Hız
V	Gerilim
V _H	Hall Gerilimi
V _{oc}	Açık Devre Gerilimi
$\omega_{x,y,z}$	Kristal Boyutları
α	Soğurma Katsayısı
ϵ	Dielektrik sabiti
λ	Dalga Boyu
ρ	Özdirenç
μ	Mobilite
σ	İletkenlik
ν	Frekans

KISALTMA LİSTESİ

BN	Bağıl nem
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrometer
GS	Gözenekli Silisyum
LED	Light Emitting Diode
PEM	Proton Exchange Membranne
RH	Relative Humidity
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmission Electron Microscope
UV	Ultraviole



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Gözenekli silisyum yapının (a) üstten görünüşünün SEM fotoğrafı, (b) kesit görünüşünün SEM fotoğrafı (Kwon vd., 2003).	3
Şekil 2.2 Gözenekli silisyumun oluşum mekanizması (Lehmann ve Gösele, 1991).	5
Şekil 2.3 Silisyumun atom yapısı ve kovalent bağların gösterimi.	7
Şekil 2.4 Silisyum kristalinin yapısı (a, örgü parametresi).	8
Şekil 2.5 (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletken.	9
Şekil 2.6 (a) Donör ve (b) akseptör tipli yarıiletkenlerin band diagramları (Caferov, 1999).	10
Şekil 2.7 (a) Direkt ve (b) indirekt yarıiletkende yasak band aralığı yakınındaki band yapısının gösterimi (Collins vd., 1997).	10
Şekil 2.8 Monokristal silisyumun bant yapısı.	12
Şekil 2.9 Metal—n-tipi yarıiletken kontağın enerji bant diagramları: a) $\Phi_m > \Phi_s$ b) $\Phi_m < \Phi_s$ (Caferov, 2000).	13
Şekil 2.10 Metal—n-tipi yarıiletken doğrultucu kontağın enerji diagramı (a) denge durumunda, (b) ters yön gerilim uygulandığında, (c) doğru yön gerilim uygulandığında (Caferov 2000).	14
Şekil 2.11 Schottky diyodun akım-gerilim karakteristiği (Caferov, 2000).	15
Şekil 2.12 Atomların difüzyon mekanizmaları: (a) çift yerdeğiştirme, (b) halka yerdeğiştirme, (c) arayer, (d) vakansiyon ve (e) çinkonun GaAs'de dissosiyatif mekanizması (Caferov, 1998)	17
Şekil 2.13 (1) Boşluk, (2) arayer ve (3) tane sınırları mekanizmaları ile hareket eden atomların difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağlılığı (Caferov, 1988).	19
Şekil 2.14 Metal-GS-Si yapının farklı bağıl nem ortamlarındaki I-V karakteristiği, (Dimitrov, 1995).	21
Şekil 2.15 Tavlamamanın Metal-GS-Si yapının (a) iletkenliğine ve (b) kapasitansına etkisi (Yarkin, 2003).	22
Şekil 2.16 Gözenekli silisyum esaslı sensör (Foucaran vd., 1997).	23
Şekil 3.1 GS tabakanın Si yüzey bölgesinde elde edilmesi için kullanılan elektrokimyasal anodizasyon düzeneği.	24
Şekil 3.2 Van der Pauw yönteminde kontakların yerleştirilmesi (Caferov, 1998).	27
Şekil 3.3 $f(R_1/R_2)$ düzelme fonksiyonu grafiği (Caferov, 1998).	28
Şekil 3.4 Van der Pauw yönteminde öz direnç ölçümünde kullanılan örneklerin geometrik formları (Caferov, 1998).	28
Şekil 3.5 n-tipi yarıiletkende Hall olayı (Caferov, 1998).	29
Şekil 3.6 GS-Si yapının yüzeyine metal kaplamak için kullanılan vakum sistemi.	31
Şekil 3.7 Metal-GS-Si Schottky eklemesindeki kontaklar.	31
Şekil 3.8 Metal-GS (film)-Metal tabakanın kontak yapısı.	32
Şekil 3.9 I-V karakteristiklerinin elde edilmesinde kullanılan devre şeması (Can Ömür, 1999).	32
Şekil 3.10 Nem ortamında V_{oc} ölçümleri için kullanılan düzeneğin basit göstergesi.	34
Şekil 3.11 Metal-GS hidrojen pili.	34
Şekil 4.1 Gözenekli silisyum filmin kalınlığının anodizasyon süresi ile değişimi.	35
Şekil 4.2 Gözenekli silisyum filmin gözenekliliğinin, anodizasyon süresi ile değişimi.	36
Şekil 4.3 GS ince filmin yasak enerji aralığının belirlenmesi.	36
Şekil 4.4 GS filmin arka yüzeyinin fotoluminesans spektrumlarının sıcaklıkla değişimi.	37
Şekil 4.5 (a) Gözenekli silisyumun üstten görünüşü ve (b) kesit görünüşü.	38
Şekil 4.6 GS-Si eklem (1) normal havadaki (45% RH) ve (2) 80% RH'daki I-V karakteristiği (T=300 K).	39
Şekil 4.7 GS-Si eklem (1) karanlık ve (2) aydınlıktaki I-V karakteristiği (T=300 K).	40

Şekil 4.8 Cu-GS eklem (1) normal havadaki (45% RH) ve (2) 80% RH'daki I-V karakteristiği (T=300 K).....	41
Şekil 4.9 Cu-GS eklem (1) karanlık ve (2) aydınlıkta I-V karakteristiği (T=300 K).....	41
Şekil 4.10 Cu-Si eklem (1) normal havadaki (45% RH) ve (2) 80% RH'daki I-V karakteristiği (T=300 K).....	42
Şekil 4.11 Cu-Si eklem (1) karanlık ve (2) aydınlıkta I-V karakteristiği (T=300 K).....	42
Şekil 4.12 Cu-GS eklem (1) ters yöndeki akımının (1) normal havadaki (%45 bağıl nem) ve (2) % 80 bağıl nemdeki I-V karakteristiği (T=300 K).....	43
Şekil 4.13 Cu-GS eklemde doyma akımının sıcaklıkla değişimi (V=-1 V).....	43
Şekil 4.14 (a) Temiz gözenekli silisyumun ve (b) Cu filmi kaplı gözenekli silisyumun üstten görünüşleri.....	44
Şekil 4.15 (a) Gözenekli silisyumun ve (b) Cu-GS eklem kesit görünüşleri.....	45
Şekil 4.16 Cu-GS eklemdeki Cu kalınlığı ile V_{oc} 'nin değişimi (% 95 RH).....	46
Şekil 4.17 Havada tavlama ve hemen sonra 80% RH nemde V_{oc} 'nin ölçümü (1) T=60°C, (2) T=100°C, (3) T=150°C, (4) T=200°C (% 80 bağıl nemde).....	47
Şekil 4.18 Vakumda (P=1,3 Paskal) tavlama süresinin açık devre gerilimine etkisi (T=150°C, 80 % RH).....	48
Şekil 4.19 Cu filmdeki oksijen difüzyonu katsayısının sıcaklıkla değişimi.....	49
Şekil 4.20 Havada tavlama süresinin (T=80°C) GS filmin direncine etkisi.....	50
Şekil 4.21 Vakumda tavlama süresinin (T=80°C) GS filmin direncine etkisi.....	50
Şekil 4.22 Açık devre geriliminin nemli ortamdaki değişimi.....	51
Şekil 4.23 Tavlamanmış Cu-GS eklemde açık devre geriliminin zamanla değişimi (95 % RH).....	52
Şekil 4.24 Tavlamanmış Cu-GS eklemde açık devre geriliminin zamanla değişimi (95 % RH).....	52
Şekil 4.25 Cu-GS eklem kapasitansının bağıl nemle değişimi.....	53
Şekil 4.26 Gözenekliliğin Cu-GS eklemde açık devre gerilimine etkisi.....	54
Şekil 4.27 Cu-GS eklem çeşitli hirojen bileşikli sıvılardaki I-V karakteristikleri (1) hava, (2) sodyum borhidür ($NaBH_4$), (3) borik asit (H_3BO_3), (4) tinkalkonitte $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	55
Şekil 4.28 Au-GS eklem (1) normal havadaki (45% RH) ve (2) 80% RH'daki I-V karakteristikleri (T=300 K).....	57
Şekil 4.29 Au-GS eklem (1) karanlık ve (2) aydınlıkta I-V karakteristikleri (T=300 K).....	57
Şekil 4.30 Au-GS-Si eklem (1) normal havadaki (45% RH) ve (2) 80% RH'daki I-V karakteristikleri (T=300 K).....	58
Şekil 4.31 Au-GS-Si eklem (1) karanlık ve (2) aydınlıkta I-V karakteristikleri (T=300 K).....	58
Şekil 4.32 Au-GS eklem (1) ters yöndeki akımının (1) havadaki (45% RH), (2) 8% RH'daki I-V karakteristiği.....	59
Şekil 4.33 Au-GS eklemde doyma akımının sıcaklıkla değişimi (V= -1 V).....	59
Şekil 4.34 Au-GS eklemde açık devre geriliminin nemli ortamdaki değişimi.....	60
Şekil 4.36 Tavlamanmış Au-GS eklemde açık devre geriliminin zamanla değişimi (95% RH).....	61
Şekil 4.37 Nemli ortamda Au-Si eklem kapasitans değişimi.....	62
Şekil 4.38 Au-GS eklemdeki Au kalınlığı ile V_{oc} 'nin değişimi (%95 bağıl nemde).....	63
Şekil 4.39 Au-Si eklemde gözenekliliğin açık devre gerilimine etkisi.....	63
Şekil 4.40 Havada tavlama süresinin açık devre gerilimine etkisi (T=150°C) (% 80 bağıl nemde).....	64
Şekil 4.41 Au-GS-Si eklemde, açık devre geriliminin (70% RH) tavlama (323 K) süresi ile değişimi.....	65
Şekil 4.42 Au-GS-Si eklemde sıcaklığa bağlı hidrojen difüzyon katsayısı.....	66
Şekil 4.43 GS filmin FTIR spektrumundaki Si-H piki (1) 53% RH (oda şartları) ve (2) 85% RH (T= 293).....	67
Şekil 4.44 Au-GS-Au eklem FTIR spektrumundaki Si-H piki (1) 53% RH (oda şartları) ve	

(2) 85% RH (T= 293).	67
Şekil 4.45 Au-GS-Si eklemının hidrojen içeren çeşitli bileşikli sıvılardaki I-V karakteristikleri (1) hava, (2) borik asit (H_3BO_3), (3) tinkalkonitte $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ve (4) sodyum borhidrür ($NaBH_4$).	68
Şekil 4.46 Au-GS eklemının V_{oc} 'sinin altın film alanı ile değişimi (su içinde).	70
Şekil 4.47 Au-GS eklemının I_{sc} 'sinin altın film alanı ile değişimi (su içinde).	70
Şekil 4.48 $NaBH_4 + H_2O$ çözeltilerinin iletkenliği.	71
Şekil 4.49 Au-GS-Si eklemının V_{oc} 'sinin, ($NaBH_4 + H_2O$) çözeltilerindeki $NaBH_4$ konsantrasyonuna bağılılığı.	72
Şekil 4.50 Au-GS-Si eklemının I_{sc} 'sinin, ($NaBH_4 + H_2O$) çözeltilerindeki $NaBH_4$ konsantrasyonuna bağılılığı.	72
Şekil 4.51 Au-GS-Si eklemının kapasitansının, ($NaBH_4 + H_2O$) çözeltilerindeki $NaBH_4$ konsantrasyonuna bağılılığı.	73
Şekil 4.52 Çözeltideki ($H_3BO_3 + H_2O$) açık devre geriliminin sıcaklıkla değişimi.	73



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Silisyumun bazı özellikleri..... 8

Çizelge 4.1 Cu-GS-Si eklemının hidrojen içeren çeşitli ortamlardaki V_{oc} ve J_{sc} değerleri..... 56

Çizelge 4.2 Au-GS-Si eklemının hidrojen içeren çeşitli ortamlardaki V_{oc} ve J_{sc} değerleri..... 69



ÖNSÖZ

Çalışma disiplini ve azmini hayranlıkta izlediğim, bana doktora öğrencisi olma fırsatını veren çok değerli hocam Sayın Prof.Dr. Tayyar Caferov'a üzerimdeki emeği ve sabrı için en derin saygılarımla teşekkür ederim.

Akademik hayatımın başlamasında ve devamında büyük emeği olan ve desteğini her zaman hissettiğim sevgili hocam Yıldız Teknik Üniversitesi Rektörü Sayın Prof.Dr. Durul Ören'e gönülden teşekkür ederim.

Her türlü kolaylığı sağlayarak çalışmalarımı destekleyen değerli hocam Fizik Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr. Emel Çıngı'ya çok teşekkür ederim.

Beni yetiştiren ve her zaman yanımda olan Annem ve tüm Aileme özellikle teşekkür ederim.

Rahat ve huzurlu çalışabilmem için elinden gelen herşeyi yapan ve daima yanımda olan Sevgili Eşim H. Murat Luş'a sevgilerimle teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarında bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan Sayın Yrd. Doç. Dr. Birsal Can Ömür'e,

Birlikte çalıştığım değerli arkadaşım Arş. Gör. Süreyya Aydın'a,

Diğer Katıhal Grup arkadaşlarım, Arş. Gör. Serkis Yeşilkaya'ya, Arş. Gör. Murat Çalışkan'a, Arş. Gör. Nimet Yılmaz Canlı'ya ve Arş. Gör. Fatih Ongül'e,

Silisyum kristallerin teminini sağladığımız TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezine,

Ve SEM analizlerini gerçekleştirdiğimiz Y.T.Ü, Metalurji Müh. Bölümüne,

Teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Tek kristal n-tipi silisyum üzerinde, elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile gözenekli silisyum (GS) tabakaları elde edildi. Büyüme şartları (anodizasyon zamanı, akım yoğunluğu) değiştirilerek, öz direnci $4,5 \times 10^6 \Omega \text{cm}$, kalınlığı 3-20 μm , gözenekliliği % 35-85 aralığında olan GS tabakalar elde edildi. Si altlıklardan ayrılmış GS ince filmlerin optik soğurma spektrumu alınarak yasak enerji aralığı belirlendi (% 70 gözeneklilikte, $E_g=1,92 \text{ eV}$).

Elektron bombardımanı buharlaştırma yöntemi ile Cu-GS-Si ve Au-GS-Si eklemleri elde edildi. Cu-GS-Si ve GS-Si eklemlerin SEM analizleri yapıldı. Gözeneklerin koni biçiminde olduğu ve ortalama çaplarının 5-8 μm olduğu belirlendi. Eklemlerin ayrı ayrı (Cu(Au)-GS, Cu(Au)-Si ve GS-Si) farklı ortamlardaki (oda şartları, karanlık ve aydınlık, nem, H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaBH_4 çözeltilerine daldırılarak) akım-gerilim karakteristikleri incelendi. Cu-GS ve Au-GS eklemlerinin normal oda şartlarında (300K, 45% RH) potansiyel engel yükseklikleri sırasıyla $\Phi_B=0,24 \text{ eV}$ ve $\Phi_B=0,18 \text{ eV}$ olarak hesaplandı.

Nem ortamının Cu(Au)-GS eklemlerin akım-gerilim karakteristiklerine, açık devre gerilimine ve kapasitansına etkisi görüldü. Eklemdaki metal film kalınlığının (Cu, Au) ve GS tabakasının gözenekliliğinin nem ortamındaki uyarılan voltaja etkisi incelendi. Nem ortamında Cu(Au)-GS eklemlerinde açık devre geriliminin oluşması, hidrojenin (protonların) dışarıdan Cu(Au)-GS sınır bölgesine difüzyonu ve burada elektrik yüklerin ayrılması (potansiyel farkının meydana gelmesi) ile yorumlandı. Hidrojen difüzyonu ile V_{oc} (açık devre gerilimi)'nin oluşma mekanizması, GS ve Au-GS filmlerin kızıl ötesi soğurma spektrumları (FTIR) ile desteklendi. Cu(Au)-GS eklemlerindeki açık devre geriliminin hava ve nem ortamında zamanla değişimi ölçümlerinden hidrojenin ve oksijenin sıcaklığa bağlı difüzyon katsayıları hesaplandı. Hidrojen difüzyon katsayısının GS filmlerde 50-80°C aralığında nem ortamında (70% RH) $D=1,3 \times 10^{-2} \exp(-0,25/kT)$ olarak artışı gözlemlendi. Ayrıca bu çalışmada oksijen difüzyon katsayısının Cu filminde 60-200°C aralığında (80% RH) $D=5,2 \times 10^{-7} \exp(-0,44/kT)$ olarak değiştiği elde edildi.

Cu(Au)-GS eklemlerin yüksek duyarlılığa sahip (10 mV/% RH) nem sensörü gibi kullanımı önerildi. Bu nem sensörlerinin tepki zamanı 2-3 saniye olarak bulundu. Sensörlerin kararlılığı çalışma zamanına bağlı incelendi.

Benzer bir düşünce ile Cu(Au)-GS eklemleri hidrojen içeren farklı sıvılara (su, şekerli su, tuzlu su, etanol, metanol, H_3BO_3 , KOH, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaBH_4) daldırıldı, voltaj ve kısa devre akımı ürettiği gözlemlendi. Au-GS pillerin en yüksek voltaj ve akım değerleri, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($V_{oc}=550 \text{ mV}$, $I_{sc}=7 \text{ mA/cm}^2$) ve NaBH_4 ($V_{oc}=500 \text{ mV}$, $I_{sc}=24 \text{ mA/cm}^2$) çözeltilerine daldırıldığında gözlemlendi. Birkaç eklemin seri veya paralel bağlanması voltajın veya akımın artışına neden olur. Böylece Au(Cu)-GS eklemleri elektrik üretimi için hidrojen pili olarak çalışabilir.

Anahtar Kelimeler: Gözenekli silisyum, metal-gözenekli silisyum eklemler, nem sensörü, hidrojen pili.

ABSTRACT

Porous silicon (PS) was obtained by electrochemical anodization of single crystal silicon wafers of n-type. The PS layers with thickness of 3-20 μm , resistivity of $4.5 \times 10^6 \Omega\text{cm}$, porosity of 35-85 have been obtained by changing the growth conditions. Porous silicon has been separated from silicon substrated. Than, optic spectrum of free-standing PS layer was measured (for % 70 porosity, $E_g=1.92 \text{ eV}$).

Cu-PS-Si and Au-GS-Si junctions have been obtained by avaporating method with electron beam. Cu-PS-Si and PS-Si junctions were made SEM analysis. The porous of shape was observed as cone and avarage of porous size was measurement 5-8 μm . The current-voltage characteristics of Cu(Au)-GS, Cu(Au)-Si and GS-Si junctions was investigated one by one in some different conditions (in air, in the dark, in the light, in the humidity, H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaBH_4). Φ_B barrier hights of Cu-PS and Au-PS juctions have been calculated (for Cu 0.24 eV and for Au 0.18 eV) (300 K, 45% RH).

The effect of ambient humidity was examined on current-voltage characteristics, the open-circuit voltage (V_{oc}) and capacitance (C) in Cu(Au)-PS-Si junction. The effect of thickness of metal (Cu, Au) and effect of porosity of PS layer was investigated on the humidity sitimulated V_{oc} . The humidity sitimulated voltage generation is caused by the hydrogen ions (protons) diffusion on Cu(Au)-GS interfaces and electric charges are separated in this place than they cause potential difference. This diffusion of hydrogen mechanism was supported by Fourier Transform Infrared Spectroscopie (FTIR) analysis of PS and Au-PS films. The temperature dependence of diffusion coefficient of hydrogen and oxygen was calculated using V_{oc} -time data of Cu(Au)-PS junctions in humid ambient air. The diffusion coefficient of hydrogen increased as $D=1.3 \times 10^{-2} \exp(-0.25/kT)$ in 50-80°C temperature range (70% RH). Also the diffusion coefficient of oxygen increased as $D=5.2 \times 10^{-7} \exp(-0.44/kT)$ on Cu film in 60-200°C temperatures range.

The humidity-sensor is suggested used Cu(Au)-PS junctions (It has high sensitivity 10 mV/%RH). The response time of this sensor is 2-3 minutes. The stability of humidity-sensor was investigated with time dependence.

Similar experiments was performed in different hydrogen-containing solution (water, sugared water, salted water, ethenol, methanol, H_3BO_3 , KOH, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaBH_4). The maximum parameter of electricity for Au-PS cell is observed in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($V_{oc}=550 \text{ mV}$, $I_{sc}= 7 \text{ mA/cm}^2$) and NaBH_4 ($V_{oc}=500 \text{ mV}$, $I_{sc}= 24 \text{ mA/cm}^2$). If some junctions are connect by series or parallels, they have hight voltage or current. As a result, Au(cu)-PS junctions can be used the hydrogen cell for produse electricity.

Keywords: Porous silicon, metal-porous silicon junctions, humidity sensor, hydrogen-cell.

1. GİRİŞ

Gözenekli silisyum (GS), nanometre mertebesinde mikrometre mertebesine kadar değişen boyutlarda boşluklarla çevrelenmiş, silisyum bölgelerden oluşan bir ağıdır. Silisyumun hidroflorik asit içinde elektrokimyasal aşındırılması sırasında 1956'da keşfedildi (Uhlir, 1956). Gözenekli silisyum, oda sıcaklığında fotoluminesans vermesi nedeniyle bir aday malzeme olarak elektronik cihazların üretiminde kullanılması düşünülmektedir (Canham,1990).

Dikkate değer bu eğilim, gözenekli silisyum hakkındaki araştırmaları arttırdı. Hidroflorik asit (HF) içinde elektrokimyasal aşındırma yöntemi ile (anodizasyon) elde edilen gözenekli silisyum, HF konsantrasyonu, sıcaklık, iletkenlik tipi, ışınlama ve anodizasyon zamanı, akım yoğunluğu gibi etkenler değiştirilerek incelendi. Bu etkenlerin, gözenekli silisyumun, hacmine, kalınlığına, gözenekliliğine ve fotoluminesansına nasıl yansıdığı araştırıldı (Smith ve Collins,1992).

Gözenekli silisyumun yüzeyinin toplam en geniş hali yaklaşık $10^3 \text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ 'dür. Gözenekli silisyum yüzeyler silisyum hidrit ve silisyum oksitle kaplıdır. Gözenekli silisyumun içindeki geniş yüzeye yayılması nedeniyle, yüzey bağları, özellikle de Si-H bağları elektrik, optik ve fotoluminesans düzenliliğinde büyük bir rol oynar. Gözenekli silisyum yapının ve kompozisyonunun değişim sebebinin hidrojen ve oksijen difüzyonu olduğu sıkça düşünülür (Tsai vd., 1991).

GS kristal yapısının gözenekliliği, metal-GS eklemlerin gaz sensörleri gibi kullanılmasına yeni bir perspektif açar. Su buharının ortamda bulunması Si-Si ile Si-H bağlarının kırılmasına yada oluşmasına neden olur (Ogata vd., 1995). Balagurov vd. 1996 yılında yaptıkları çalışmalarda su buharının gözenekli silisyumun fotoluminesans spektrumunun üzerindeki etkisini analiz etmiştir. Gözenekli silisyum ile hidrojen dedektörü Polyhchuk vd., tarafından 1998'de önerilmiştir.

Yamana vd., tarafından 1990'da nemin etkisi ile Au-GS eklemlerinin I-V karakteristiklerinin değişimi gözlemlendi. Taliencio vd., 1995 yılında gözenekli silisyumun oksijen sensörü olarak kullanımını önerdi. Oksitlenmiş gözenekli silisyumun biyosensör gibi kullanılabilineceği yeni çıkarımlardandır (Motohashi vd., 1995).

Dimitrov'un (1994) çalışmalarında metal-GS-monokristalik silisyumun akım-gerilim karakteristiklerinin analizi yapılmış, metal-GS eklemlerin, Schottky eklemlerine benzer davranışlar gösterdiği belirlenmiştir. Farklı bağıl nemlerde ters akım-gerilim karakteristiğinin keskin değiştiği gözlenmiştir.

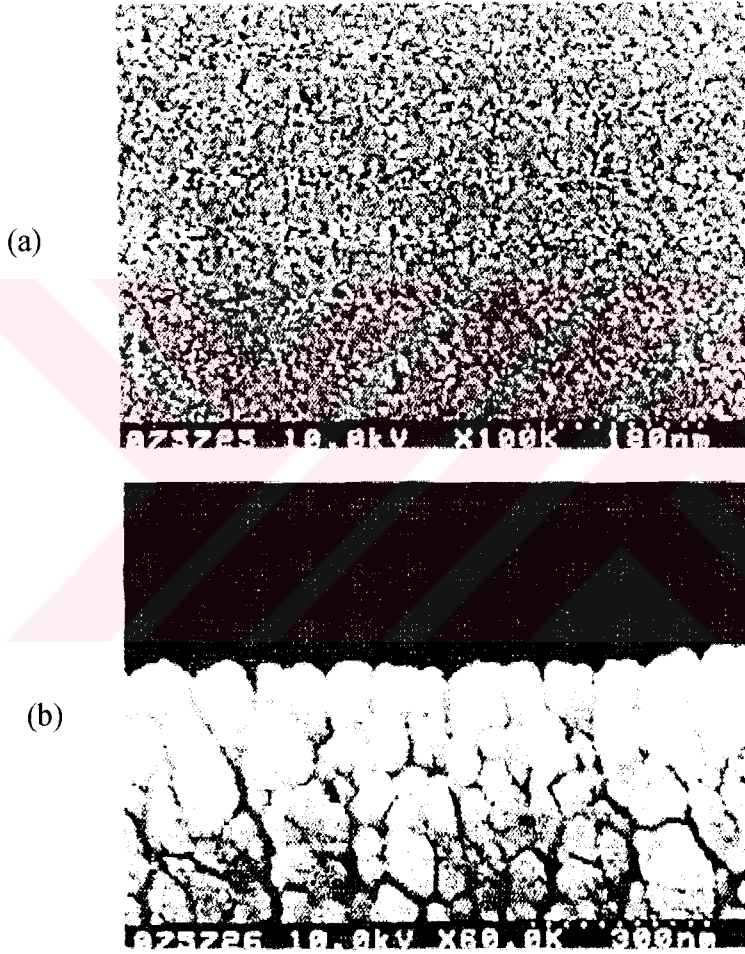
Yukarıdaki çalışmalarda, nem ortamının metal-GS eklemlerin elektriksel karakteristiklerine etkisi, dışarıdan voltaj uygulandığı durumda incelenmiştir. Dzhafarov vb., (2001) tarafından Ag-GS eklemlerinde nem ortamında açık devre geriliminin üretimi keşfedilmiştir. Cu ve Au'nun, Ag gibi periyodik cetvelin 1. grup elementleri olmasından dolayı, Cu-GS ve Au-GS eklemlerin de nem ortamında açık devre gerilimi üretmesi beklenmektedir. Bu çalışmanın amacı, Cu-GS ve Au-GS eklemlerinde nem ve hidrojen içeren başka farklı ortamlarda açık devre voltajının oluşmasını ve bu olayın mekanizmasını incelemektir. Ayrıca, Cu(Au)-GS eklemlerin nem sensörü ve hidrojen pili özellikleri araştırılmaktadır.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Gözenekli Silisyumun Yapısı ve Özellikleri

Gözenekli silisyum (GS) nanometre mertebesinde mikrometre mertebesine kadar değişen boyutlarda boşluklarla çevrelenmiş, silisyum bölgelerden oluşan bir ağıdır (Şekil 2.1). Silisyumun hidroflorik asit içinde elektrokimyasal aşındırılması sırasında 1956'da keşfedilmiştir (Uhlir, 1956).



Şekil 2.1 Gözenekli silisyum yapının (a) üstten görünüşünün SEM fotoğrafı, (b) kesit görünüşünün SEM fotoğrafı (Kwon vd., 2003).

Gözenekli silisyum, içinde boşluklar oluşturulmuş silisyum duvarlarının kristal zincirlerden meydana gelir. Boşluk geometrileri, anodizasyon akımına ve HF konsantrasyonuna bağlıdır. p-tipi gözenekli silisyumun süngere benzer bir yapısı vardır. Boşluklar düzgün birbirine bağlı ağ şeklindedir. n-tipindeki gözenekli silisyumda boşluklar sadece aydınlatma altında

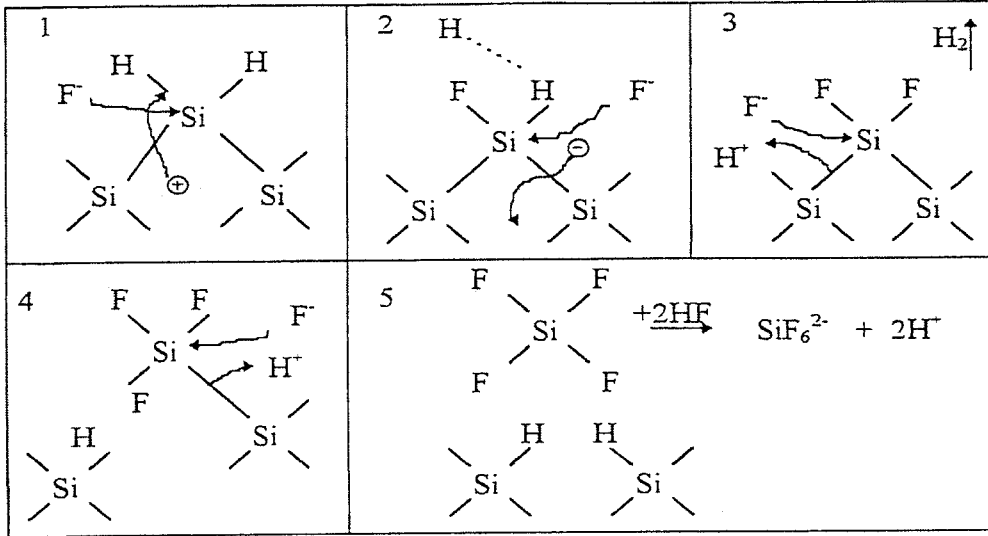
oluşurlar. Yüksek akım yoğunluklarında, boşluklar daha fazla genişler. Bu nedenle n-tipinde doğrusal boşluklar boru şeklinde meydana gelirler. Yüksek akımlarda silisyum aşındırılır ve elektroparlatmayla GS filmler Si altlıklardan ayrılabilir. (Jonh ve Sing, 1995).

Sistemden akım geçerken aydınlatma, yüzeyde bozulmalara ve gözenekli yapının oluşmasına neden olur. Aydınlatma altında nanokristallerin boyutu kontrol edilebilir ve n-tipi Si katman üzerinde gözenekli silisyum tabaka oluşturulur. Elektrokimyasal aşındırma sırasında aydınlatma dalgaboyu değiştirilerek, n-tipi gözenekli silisyum tabakadaki fotolumünisans spektrumu kontrol edilebilir (Kanemitsu, 1995).

GS tabakalarda boşluk şekilleri, derinliklerin her yerinde aynı değildir. p-tipi altlıklar üzerindeki GS'nin elektrokimyasal oluşumu sırasında, tabakaların mikroyapısı ve gözenekliliği derinlikle değişir. n-tipinde de yine aydınlatmanın oluşturduğu yüzey bozuklukları ile boşluk şekilleri düzensizdir (Smith ve Collins, 1993).

2.1.1 Gözenekli Silisyumun Hazırlanması

Gözenekli silisyumun nasıl meydana geldiğini anlayabilmek için HF asit içindeki elektrokimyasal anodizasyonu açıklamak gereklidir. Yüzeyde aşınma, silisyumun anodik kutuplanmasını sağlayacak bir potansiyel etkisi altında gerçekleşir. Aşınma, HF konsantrasyonuna bağlı kritik akım yoğunluğundan düşük akım yoğunluklarında gerçekleşir. GS'nin iç yüzeyi Si-H bağları ile kaplıdır. Çözünme ile boşluk oluşma mekanizması Şekil 2.2'de görülmektedir. 1-5 durumları F, H, Si, boşluklar ve elektronların tepkime sırasını ve işleyiş mekanizmalarını göstermektedir. Hidrojen bağları ile dolu olan Si yüzeyine bir boşluk geldiğinde flor iyonları tarafından bir akın oluşur ve Si-H bağı kırılarak Si-F bağı kurulur (Şekil 2.2-1). Bu kurulan bağdaki F'nin polarize etkisi ile başka bir F⁻ iyonu da yüzeye yaklaşır ve diğer H bağlarını kırar (Şekil 2.2-2). Olaylar zinciri devam ederken bu etkenler H₂ molekülünün oluşumuna neden olur ve oluşan H₂ molekülleri sistemi terk eder (Şekil 2.2-3). Si-F bağlarının oluşturduğu polarizasyondan dolayı Si-Si arka bağlarındaki elektron yoğunluğu azalır. Bu zayıflamış bağlara F⁻ konumlanır (Şekil 2.2-4). Bu durumda Si-F yoğunluğu artar ve SiF₆²⁻ + 2H⁺ tepkimesi oluşur (Şekil 2.2-5) (Lehmann ve Gösele, 1991).



Şekil 2.2 Gözenekli silisyumun oluşum mekanizması (Lehmann ve Gösele, 1991).

GS oluşumunu açıklamak için çeşitli modeller geliştirilmiştir. Bazı modeller Si-HF sisteminin deneysel koşullarla ilişkisini kuran çözünme mekanizması ile ilgilidir. Bazı modeller ise silisyum elektrolit sistemlerde elektrik alanın yeniden dağılımına dayanır. Kuantum sınırlamanın etkin olduğunu belirten modeller de vardır. Aşağıda bu modeller verilmektedir.

a) Beale modeli

Beale modelinin temel çatısı sistemden akım geçişi üzerine kuruludur (Beale, 1985). Si tabaka üzerinde GS'nin meydana gelebilmesi için sistemden bir akım geçmesi gerekir. Bu durumda Si anot, platin tel ise katot işlevi görür. Elektrik alanla birlikte yüzeyde bölgesel düzensizlikler meydana gelir. p-tipi silisyumda Si-HF sisteminde kutuplanma kolaylıkla gerçekleşir ve boşluk oluşumu başlar. Ancak n-tipi Si için sadece akım geçişi yeterli değildir. Aydınlatma ile gözenekler oluşturulabilir. Si'deki akım geçişi ve aydınlatma yüzey bozuklukları ve bölgesel boşlukların oluşumuna neden olur. Bu olay gözeneklerin büyümesini başlatarak yüzeyin düzgün olmayan çözünmesine yol açar. Çözünme zinciri devam eder.

Beale modelinin temel avantajı katı sistemlere uygun olmasıdır.

b) Difüzyonla Sınırlı Model

Difüzyonla Sınırlı Model, GS oluşumunu rastgele adımlar olarak tanımlar. Gözenekler oluşurken boşluk silisyum yüzeyinin içine difüz eder 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. HF konsantrasyonu ve uygulanan potansiyel, gözeneklilik sürecini kontrol eder (Smith ve Collins, 1992). Bu modelin temel avantajı difüzyon fiziği ve elektrokimyasal olaylarla uyumdur.

c) Kuantum Sınırlama Modeli

Gözenekli silisyumun doğası kuantum modeli ile de açıklanmıştır. Gözenekli silisyumun yapısı, modele göre, kuantum noktalardan (quantum dot) meydana gelir. İletkenlik bandındaki elektronlar bu nano-boyutlardaki potansiyel engelleri ile sınırlandırılır. Ancak bu potansiyel engeli aşabilecek kadar yüksek enerjiye sahip olan yük taşıyıcıları kristalde etkin olabilirler. Böylelikle en düşük enerjili elektron geçişinin enerjisi artar. Bu da gözenekli silisyumun neden oda sıcaklığında fotolüminesans verdiğini açıklar. Geçiş enerjisinin giderek yükselmesi ile bu süreç gözenekli silisyumda boşluk üretimini durdurur ve üst limit belirlenir (Collins, 1997). Bu model daha sonra yapılan birçok yayınla desteklenmiştir.

2.1.2 Gözenekli Silisyumda Fotolüminisans

Silisyumun yasak enerji bant aralığı 1,1 eV'dur ve bu durumda silisyumun görünür spektrumdaki fotolüminesansla ilgisi olmadığı açıktır. Gözenekli silisyum ile yapılan çalışmalarda ise oda sıcaklığında görünür spektrumda fotolüminesans gözlenmiştir. Gözenekli silisyumun yasak bant genişliğinin 1,1 - 2 eV aralığında değişim göstermesi oda sıcaklığında fotolüminesans meydana gelmesine neden olur. Hazırlama koşulları değiştirilerek elde edilen bu değişken bant aralığı, emisyon enerjisini kızıl ötesinden spektrumun mavi-yeşil kısmına kadar değiştirebilir (Lehmann ve Gösele, 1991).

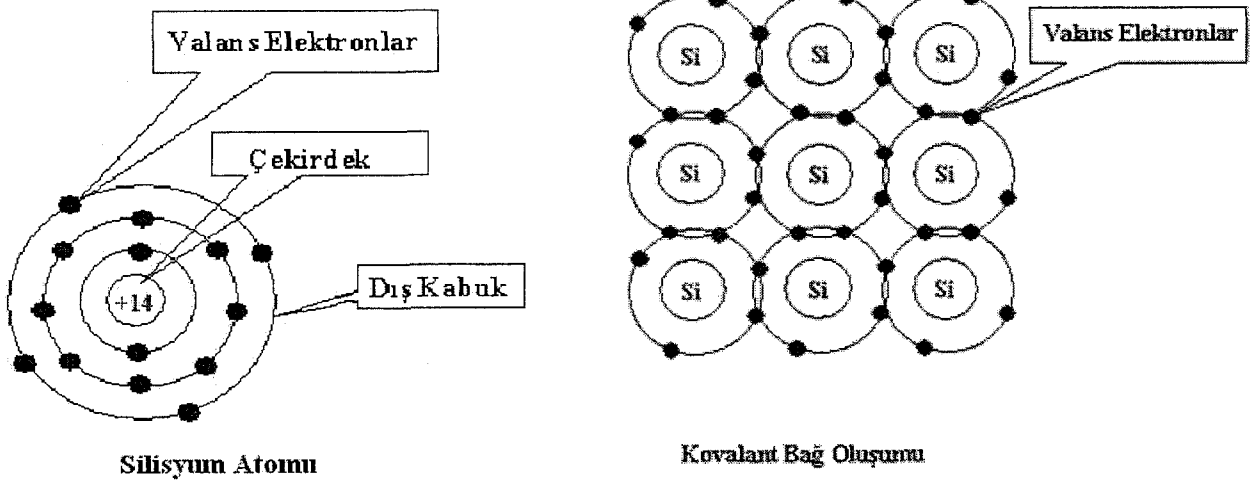
Canham da 1990 yılında yayınladığı makalesinde silisyumun bant aralığındaki bu değişiminden yararlanarak yüksek enerjide verimli, ayarlanabilir, oda sıcaklığında gözenekli silisyumdan ışık yayınımindan bahsetmiştir. Yine bu makalede gözenekli silisyum kuantum sınırlama modeline uygun küçük nanometre boyutlu kuyular olarak tanımlanmıştır.

Kanimetsu (1995), taşıyıcıların ışık üretiminin kristal silisyumun merkezinde olduğunu ve bu merkez aralığının kuantum sınırlanması ile değiştiğini söyler.

Bir diğer lüminesans çalışma konusu da LED'lerdir (ışık saçan diyotlar). Gözenekli tabaka üzerine ince metal elektrot kaplanması ile katıhal LED'ler elde edilmiştir. Aygıt karakteristikleri idealden uzaktır. Gözenekli silisyumdan LED üretiminin zorlukları açıktır. Bir fotolüminesans deneyinde, bir fotonun absorpsiyonu büyük bir olasılıkla kolaylıkla tekrar birleşebilecekleri bir nanokristal içinde elektron-boşluk çifti oluşturulur. Bir LED'de ise ışık emisyonu elektron ve boşlukların diyodun zıt tarafından tekrar birleşebilecekleri arınma bölgesine ulaşımını içerir. Bu taşıyıcıların gözenekli ortamda zahmetli bir yol izleyecekleri açıktır. Bu ulaşım mekanizması henüz açıklanamamıştır. LED'lerle ilgili son gelişmeler ümit vericidir. Yine yukarıdaki nedenlerden dolayı sanayide kullanımı için birçok zorluğun aşılması gereklidir (Olçayto,1998).

2.2 Silisyumun özellikleri

Günümüzde silisyum, elektronikte en çok kullanılan yarıiletkenlerdendir. Atom numarası 14 olup, kabuğundaki elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ 'dir. Bu yapıda her silisyum atomunun 4 valans elektronu komşu atomlarla kovalent bağ yapar (Şekil 2.3). Yarıiletken silisyumun elmas yapıya benzer tipteki kristal örgüsü kübik yapıya sahiptir (Şekil 2.4).

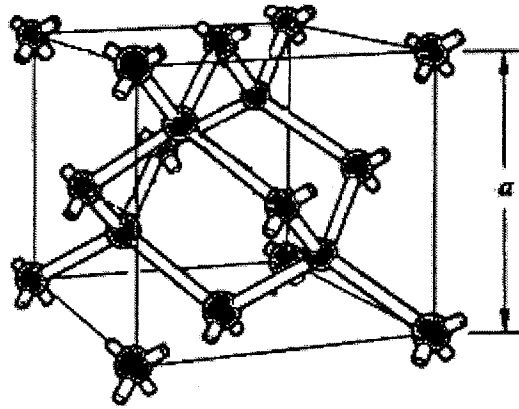


Şekil 2.3 Silisyumun atom yapısı ve kovalent bağların gösterimi.

Periyodik tablonun IV. grubunda yer alan silisyumun bazı özellikleri Çizelge 2.1' de verilmiştir.

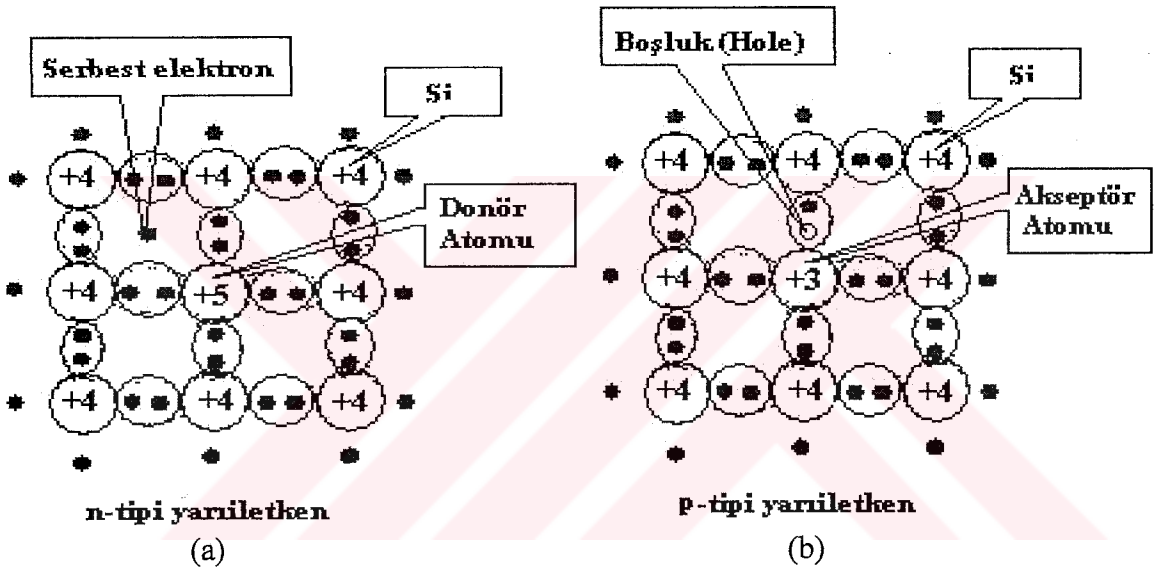
Çizelge 2.1 Silisyumun bazı özellikleri (Caferov, 2000).

Özellik	Değerler
Atomik Kütle	28,1
Ergime noktası (°C)	1420
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)	1500
Deliklerin mobilitesi, 300 K (cm ² /V.s)	480
Özden yük taşıyıcılarının konsantrasyonu, 300 K (cm ⁻³)	1,45x10 ¹⁰
Dielektrik katsayısı	12
Kırılma indisi	3,9
Elektron alınganlığı (eV)	4,01



Şekil 2.4 Silisyum kristalinin yapısı (a, örgü parametresi).

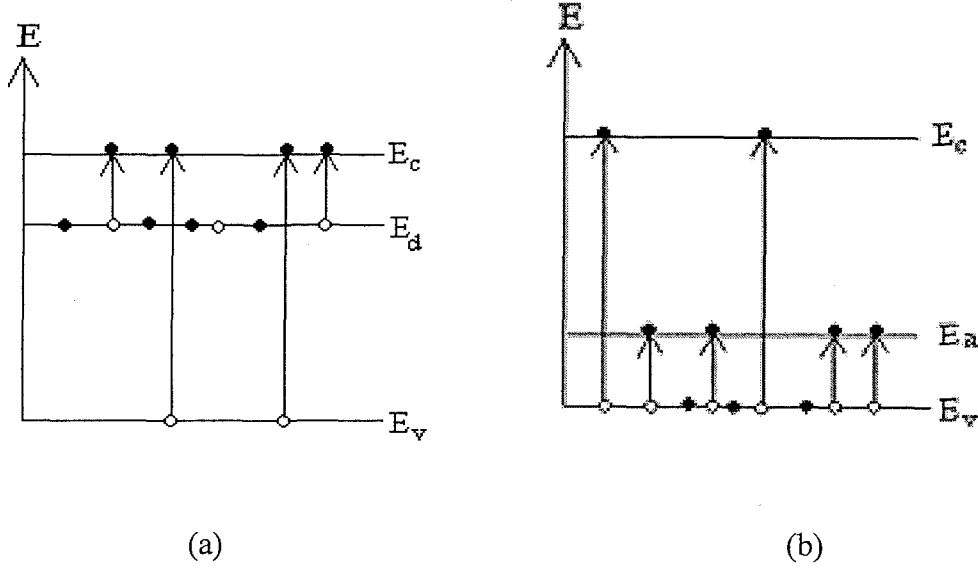
Si atomunun bir düğümüne P gibi periyodik cetvelin V. grup elementlerinden (As, Sb, N) biri katkılanmasıyla n-tipi Si elde edilir. Örneğin P atomu silisyum örgüsünü işgal ettiğinde elektronların dördü Si atomunun dört valans elektronu ile kovalent bağ kurar. Fosforun 5. elektronu ise katkı atomuna zayıf elektriksel kuvvet ile bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda 5. elektron P atomunun etrafında bulunur. Yüksek sıcaklıklarda ise P'nin etkisinden kurtulup serbest hareket edebilir. Katkı atomu elektron verdiği için donör, donör atomları ile katkılı Si ise n-tipi olur (Şekil 2.5 a). n-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar, azınlık yük taşıyıcıları ise deliklerdir. Donör tipli katkı, yarıiletkenin yasak bandının içinde izinli enerji düzeyinin oluşmasına yol açar (Şekil 2.6 a). Bu enerji düzeyi iletim bandının dibinden biraz aşağıya yerleşir.



Şekil 2.5 (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletken.

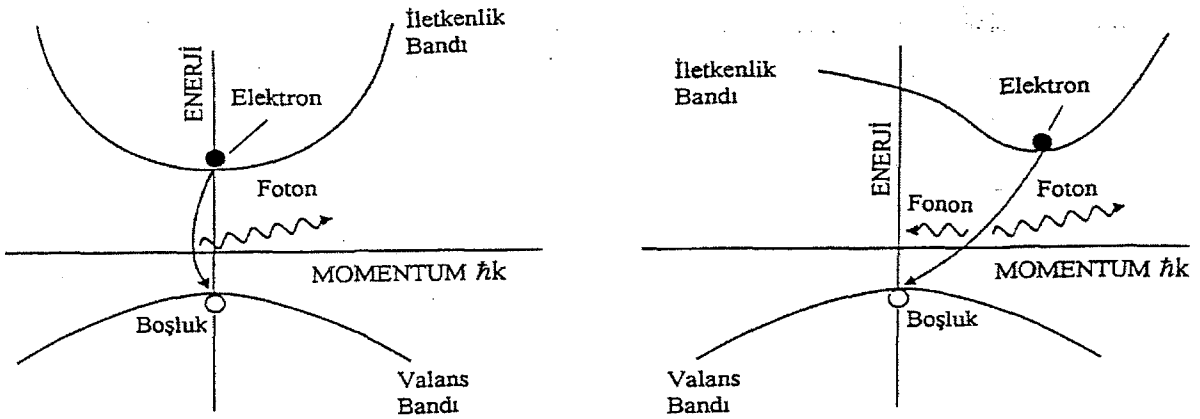
Si atomunun Ga gibi periyodik cetvelin III. grup elementlerinden (In, Al, B) biri ile katkılanmasıyla p-tipi Si elde edilir. Ga'nın son yörüngesinde üç valans elektronu bulunur. Bu elektronların üçü Si atomunun üç valans elektronu ile kovalent bağ kurar, ancak Ga atomunun bir elektron eksikliği vardır ve bu nedenle de atomun elektron bağlarından biri boş kalır. Ga'nın dolmamış bu bağına Si'den kapılan bir elektron yerleşir ve delik elektronun yerine geçer. Böylece Si atomunun valans bandında bir delik oluşur ve örgü içerisinde hareket eder. Yani katkı atomu Si kristalinden bir elektron almış olur. Katkı atomu elektron aldığı için akseptör, akseptör atomları ile katkılı Si ise p-tipi olur. (Şekil 2.5 b). p-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları delikler, azınlık yük taşıyıcıları ise elektronlardır.

Akseptör tipli katkı, yarıiletkenin yasak bandının içinde izinli enerji düzeyinin oluşmasına yol açar (Şekil 2.6 b). Bu enerji düzeyi valans bandından biraz yukarıya yerleşir.



Şekil 2.6 (a) Donör ve (b) akseptör tipli yarıiletkenlerin band diagramları (Caferov, 1999).

Yarıiletkenlerde optik soğurma elektronların valans bandında iletim bandına geçmesiyle meydana gelmektedir. Yarıiletkenlerde, bir foton ($h\nu$) soğurulduğunda elektron valans bandından iletim bandına geçer, serbest bir elektron ve bir boşluk oluşur. Soğurulan fotonun enerjisi en az malzemenin yasak enerji aralığı kadar olmalıdır. Geçişler iki tür olabilir. (a) Direkt Geçişler, (b) İndirekt Geçişler (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 (a) Direkt ve (b) indirekt yarıiletkende yasak band aralığı yakınındaki band yapısının gösterimi (Collins vd., 1997).

(a) *Direkt Geçişler*: Bu tür geçişte iletkenlik bandının en alt noktası ile valans bandın en üst noktası arasında $\mathbf{k}$ değerinde bir fark yoktur ($\Delta \vec{k} = 0$). Çünkü soğurulan fotonun dalga vektörü çok küçüktür. Bu durumda elektron-delik etkileşmesi ihmal edilirse, soğurma katsayısı (α) ile gelen fotonun enerjisi ($h\nu$) arasındaki ilişki,

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.1)$$

şeklindedir ve $(h\nu - E_g)^{1/2}$ ifadesini sıfır yapan değer, yarıiletkenin yasak band genişliğini verir ($\alpha=0$ ise $h\nu=E_g$ olur).

(b) *İndirekt Geçişler*: Bu tür geçişte iletkenlik bandının en alt noktası ile valans bandın en üst noktası arasında dalga vektörleri dolayısıyla soğurulma enerjileri farklıdır ($\Delta \vec{k} \neq 0$). Bu geçiş ancak hem fotonun soğurulması hem de fononun soğurulması yada saçılması ile gerçekleşebilir. Bu durumda soğurma katsayısı α ile gelen fotonun enerjisi ($h\nu$) arasındaki bağıntı,

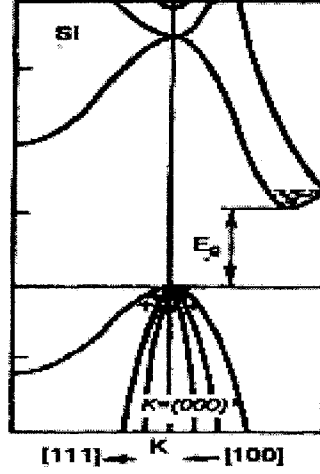
$$\alpha = B(h\nu - E_g \pm E_{fn})^2 \quad (2.2)$$

şeklindedir ve $(h\nu - E_g \pm E_{fn})^2$ ifadesini sıfır yapan değer, yarıiletkenin yasak band genişliğini ve fotonun enerjisini vermektedir. Burada E_{fn} : fononun enerjisidir.

Silisyum indirekt geçişli bant yapısına sahiptir ve Şekil 2.8'de her bant için üç $E(\vec{k})$ eğrisi ile gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, farklı kristalik doğrultular yönünde ([111] ve [100]) $E(\vec{k})$ eğrileri farklıdır. İletim bandının bir $E(\vec{k})$ eğrisi diğerlerinden daha küçük enerjili düzeylere yerleşmektedir. Bu kolun endüşük enerjili noktası iletim bandının dibi olarak tanımlanır. Silisyum valans bandın üç kolu vardır. Bunların maksimumları Brillion bandının merkezinde ($k=(000)$) yerleşmektedir. Valans bandın en büyük enerjisi ($k=(000)$) ve iletim bandın en küçük enerjisi Brillion bandının farklı noktalarına yerleşir.

Gözenekli silisyumun bant yapısı ise üzerinde çokça tartışılan bir konudur. Canham, Lehmann ve Gosele, GS yapıyı, kristal Si üzerindeki küçük boşluklar olarak, yani bir tür kuantum kuyu şeklinde tanımlamışlardır. Kuantum kuyusundaki, iletkenlik bandındaki elektronlar ve valans bandındaki boşluklar potansiyel engelle sınırlandırılırlar. Bu sınırlandırma sonucunda valans bandından iletkenlik bandına en düşük enerjili optik geçişin

enerjisi artar ve dolayısıyla band aralığı büyür. Bu da gözenekli silisyumun direkt geçişli bant yapısına sahip olmasını ve bu nedenle oda sıcaklığında fotolüminesans vermesini destekler (Collins vd., 1997).



Şekil 2.8 Monokristal silisyumun bant yapısı (Caferov, 1998).

2.3 Metal-Gözenekli Silisyum Eklemler

2.3.1 Metal-Yarıiletken Eklemleri

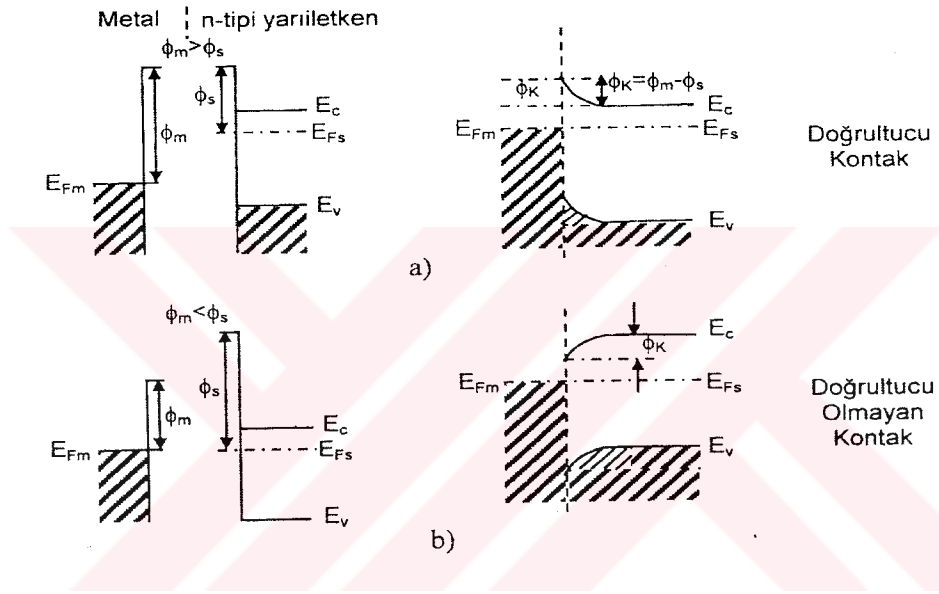
Elektronlar metal ve yarıiletkenler içinde iyonlar tarafından Coulomb elektriksel etkileşmeye maruz kalmaktadırlar. Bu nedenle kristalin içinde elektronların potansiyel enerjisi serbest elektronların potansiyel enerjisinden daha küçüktür. Kristalin içinden dışarıya atmak için elektronlara enerji transferi olmalıdır. Elektronu katı malzemenin içinden dışarıya atmak için gereken minimum enerjiye iş fonksiyonu (çıkış işi) denir. Yarıiletkenlerde termoiyonik çıkış işi ϕ_s , elektronu Fermi seviyesinden vakuma atmak için gereken enerji ile belirlenir. Yarıiletkenlerin çoğunun çıkış işi 1-6 eV arasında değişmektedir ve malzemenin kristalik yapısına bağlıdır. Metallerde iş fonksiyonu ve termodinamik çıkış işi üst üste gelir (ϕ_m).

Şekil 2.9'da $\Phi_m > \Phi_s$ için (Φ_m metalin çıkış işi ve Φ_s n-tipi yarıiletkenin termodinamik çıkış işi yada termodinamik iş fonksiyonudur) metal ve n-tipi yarıiletkenin ayırık (1a), temastaki (1b), durumu gösterilmiştir. Metal yarıiletkenle temasa geldiğinde, yarıiletkenin çıkış işinin metalin çıkış işinden küçük olması nedeniyle, elektronlar yarıiletkenden metale geçmektedirler. Böyle geçişlerin sonucunda metalde fazla negatif yük, yarıiletkenin yüzey bölgesinde ise fazla pozitif yüklü bölge meydana gelmektedir. Yarıiletkenlerdeki bu fazla pozitif yük birikmiş bölgeye arınma bölgesi denir. Yük geçişi elektrokimyasal potansiyelin eşit olmasına kadar, yani Fermi seviyesinin sistemin kalınlığı ile eşit olmasına kadar sürer. Elektron geçişleri

sonrasında yüzey bölgesinde enerji bandının eğimi oluşur. Bu tür eğimin değeri, metalin ve yarıiletkenin çıkış işlerinin farkı ile belirlenmektedir

$$\Phi_K = \Phi_m - \Phi_s \quad (2.3)$$

Burada $\Phi_K = e\phi_K$ kontak potansiyellerin farkıdır. Yarıiletkenlerin yüzey bölgesindeki elektron konsantrasyonu iç bölgedeki konsantrasyonundan daha azdır ve bu nedenle yüzey bölgesinin direnci daha büyüktür. n-tipi yarıiletkenin yüzey bölgesindeki bu tür tabaka engel tabakası olarak adlandırılır. Bandların yeteri kadar büyük eğimlerinde, engel tabakası, doğrultucu kontakların temelini oluşturmaktadır. Metal-yarıiletken doğrultucu kontaklar Schottky kontaklar olarak adlandırılırlar (Caferov 2000).



Şekil 2.9 Metal—n-tipi yarıiletken kantağın enerji bant diagramları: a) $\Phi_m > \Phi_s$ b) $\Phi_m < \Phi_s$ (Caferov, 2000).

Metalin çıkış işi n-tipi yarıiletkenin çıkış işinden daha küçük olduğunda ($\Phi_m < \Phi_s$) yarıiletkenin kontak bölgesinde enerji bandı aşağı eğilmektedir. Bu halde yarıiletkenin yüzey bölgesinde elektron konsantrasyonu daha büyük yani direnci daha küçük (iç bölgelere nazaran) olur. Yarıiletkenin yüzey bölgesinde meydana gelen küçük dirençli tabaka antiengel tabakası olarak tanımlanır. Bu tür tabakalar omik kontakların temelini oluşturmaktadır.

Doğrultucu metal-yarıiletken kontakların yada Schottky diyotların temel özelliği kontak direncinin dışarıdan uygulanan gerilime bağlılığıdır. Kontakta bir yönde kolayca akım geçer (doğru yön), ters yönde ise akım zayıf geçer. Metalden yarıiletkene elektronların geçişi için potansiyel engelin yüksekliği, kontak potansiyelinin farkı ve yarıiletkendeki Fermi seviyesinin enerjisi ile ($\Phi_b = e\phi_K - E_{Fs}$) (E_{Fs} yarıiletkenin Fermi seviyesi) belirlenir. Yarıiletkenden metala karşı yönde elektron geçişleri için, potansiyel engelin yüksekliği,

$$\Phi_K = e\phi_K \quad (2.4)$$

İle verilir. Denge durumunda elektron akışları metalden yarıiletkene ve karşı yönde aynıdır ve kontakta akım geçmemektedir (Şekil 2.10 a).

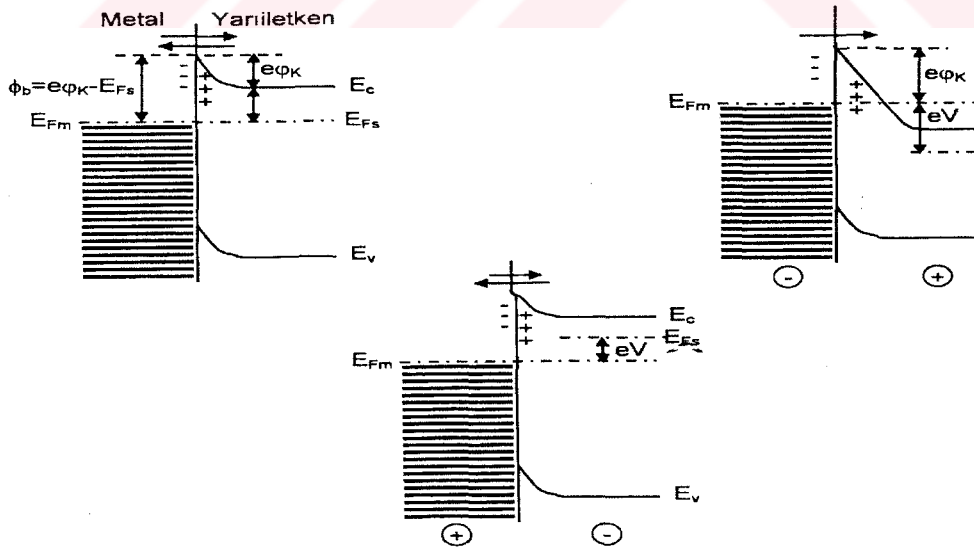
Şimdi yarıiletkene ters yönde kutuplanma uygulandığı (metale “-”) durumu göz önüne alalım (Şekil 2.10 b). Kontakın direncinin devrenin direncinden çok büyük olması nedeniyle, tüm uygulanan gerilim kontakın yarıiletken tarafında dağılmaktadır. Bu halde yarıiletken bandındaki enerji düzeyleri (eV) kadar aşağı kaymaktadır. Dışarıdan uygulanan ters yön geriliminin (V) etkisiyle yarıiletkenden metale geçen elektronlar için potansiyel engelinin yüksekliği,

$$e\phi(0) = e\phi_K - eV \quad (V < 0) \quad (2.5)$$

kadar artmaktadır.

Metal-yarıiletken kontakta, doğru yönde gerilim uygulandığında (metale “+”) olay değişmektedir (Şekil 2.10 c). Bu durumda, yarıiletkendeki tüm enerji seviyeleri, (eV) kadar üst yönde kayma vermektedirler. Sonuçta, yarıiletkenden metale geçen elektronlar için, potansiyel engelin yüksekliği azalmaktadır (Caferov 2000).

$$e\phi(0) = e\phi_K - eV \quad (V > 0) \quad (2.6)$$



Şekil 2.10 Metal—n-tipi yarıiletken doğrultucu kontakın enerji diagramı (a) denge durumunda, (b) ters yön gerilim uygulandığında, (c) doğru yön gerilim uygulandığında (Caferov 2000).

Isısal-iyonik emisyon modeline göre, Schootky diyotun akım-gerilim karakteristiği,

$$j = j_s \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.7)$$

ile verilir. Burada

$$j_s = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_B}{kT}\right) \quad (2.8)$$

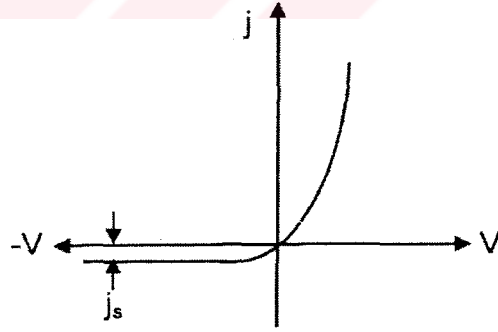
akımyoğunluğu, Φ_B metalden yarıiletken yönünde geçen elektronlar için potansiyel engel yüksekliğidir (Şekil 2.10 a) ve

$$A = \frac{m_n e k^2}{2\pi^2 \hbar^3} \quad (2.9)$$

Richardson sabitidir.

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 exponansiyel fonksiyon gibi değişmektedir (Şekil 2.11).

$$j = j_s \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) \quad (V>0) \quad (2.10)$$



Şekil 2.11 Schottky diyodun akım-gerilim karakteristiği (Caferov, 2000).

Schottky diyodu kapasitans özelliklerine sahiptir. Schottky diyoda dışarıdan gerilim uygulandığında, devrede ilk anda oluşan akımın etkisiyle, elektrik yükleri değişmektedir. Buradaki olaylar kondansatördeki olaylara benzer. Schottky diyodun kapasitansı, engel kapasitansı olarak adlandırılır. Diferansiyel engel kapasitansı,

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (2.11)$$

olarak verilir. Burada dQ engel bölgesindeki yük değişimi, dV uygulanan gerilimin değişimidir. Metal-yarıiletken yapı düzlemsel kondansatöre benzer. Bu nedenle Schottky kontağın kapasitansı aynı formülle elde edilebilir

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{L_0} \quad (2.12)$$

Burada L_0 hacimsel yüklü bölgenin veya eklem kalınlığı şu şekilde verilir.

$$L_0 = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0\phi_K}{en}} = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(\phi_m - \phi_s)}{e^2 n}} \quad (2.13)$$

Yukarıdaki iki denklemden, Schottky diyotun kapasitansı,

$$C = S \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 en}{2\phi_K}} \quad (2.14)$$

ile verilir. S : diyotun alanıdır.

2.3.2 Yarıiletkenlerde Difüzyon

Katılarda atomlar denge konumları etrafında küçük genliklerle titreşirler. Bu atomların enerjileri aynı değildir. Atomların titreşim enerji dağılımı şu şekilde verilebilir.

$$N = N_t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.15)$$

Burada T mutlak sıcaklık, N_t atomların toplam sayısı ve E enerjili atomların sayısı N 'dir.

Eğer kristallerde etkileşme sonucunda atom yüksek enerji kazanırsa bu atom komşu atomlarla bağını koparabilir. Yeni denge konumuna geçebilir. Zaman geçtikçe bu süreç tekrarlanmaktadır. Böylece atomların ısı enerjisi ile bir denge konumundan diğer denge konumuna atlaması difüzyon olarak adlandırılır.

Difüzyon çeşitli mekanizmalar ile gerçekleşebilir.

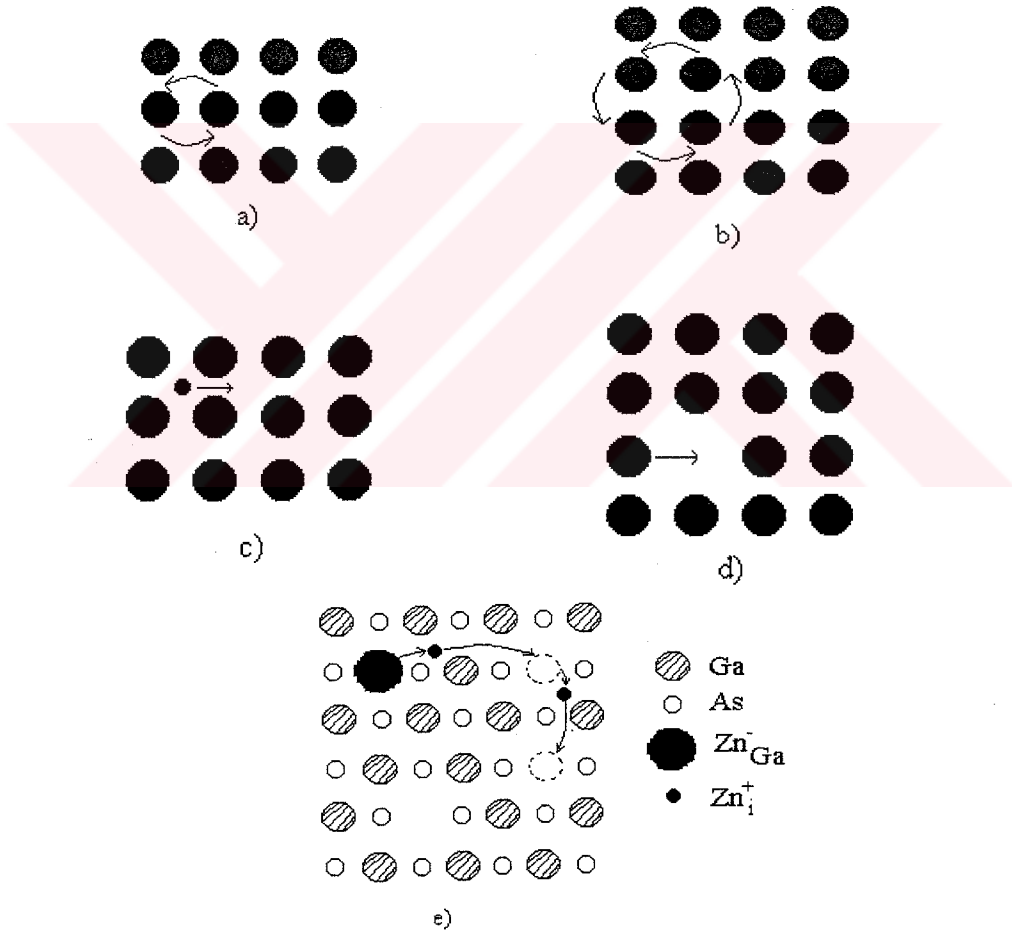
a) Çift yerdeğiştirmesi : İki komşu atomun direk yerdeğiştirmesi durumudur (Şekil 2.12 a).

b) Halka yerdeğiştirmesi : Halka şeklinde yerleşmiş dđrt atomun aynı anda hareketlenmesi ile yer değiştirmesi mekanizmasıdır (şekil 2.12 b).

c) Arayer yerdeğiştirmesi : Atomun bir arayer pozisyonundan diğer bir arayer pozisyonuna atlaması durumudur (şekil 2.12 c).

d) Vakansiyon yerdeğiştirmesi : Atomun bir vakansiyondan komşu vakansiyona geçmesi ile geręekleřir (şekil 2.12 d).

e) Karmaşık (dissosiyatif) yerdeğiştirme : Arayer ve vakansiyon yer değişimi mekanizmalarının birleşimidir. Atom, örgü düğümünden arayer pozisyonuna geçer. Arayer pozisyonları ile hareketinden sonra yeniden başka bir vakansiyona geçer (şekil 2.12 e).



şekil 2.12 Atomların difüzyon mekanizmaları: (a) çift yerdeğiştirme, (b) halka yerdeğiştirme, (c) arayer, (d) vakansiyon ve (e) çinkonun GaAs'de dissosiyotif mekanizması (Caferov, 1998).

Şimdi katılardaki difüzyon kurallarını göz önüne alalım.

1. Fick Kuralı : Difüzyonun 1. kuralı parçacıkların difüzyon akısı J (J , bir saniyede birim alandan geçen parçacıkların sayısıdır) ve onların konsantrasyon gradyenti $\frac{\partial N}{\partial x}$ ile (N , malzemenin birim hacminde yerleşen parçacıkların sayısıdır) bağlantısını göstermektedir

$$J = -D \frac{dN}{dx} \quad (2.16)$$

Bu denklem, difüzyonun birinci kuralı olarak tanımlanır. Atomların serbest difüzyon akışı, konsantrasyon gradyenti ile orantılıdır. Bu eşitlikte J difüzyon akışı, N atomların konsantrasyonu, D difüzyon katsayısıdır. (-) işareti atomların akış yönünün, konsantrasyon gradyentinin küçüldüğü yönde gerçekleştiğini göstermektedir. Difüzyon katsayısı,

$$D = \alpha a^2 v \quad (2.17)$$

şeklinde ifade edilir. Burada α kristal örgüsüne bağlı boyutsuz katsayıdır.

2. Fick Kuralı : Eşitlik (2.16)'daki süreklilik denklemi 1. Fick Kuralında (2.14) kullanılırsa, 2. Fick kuralını ifade eden (2.17) eşitliği elde edilir

$$\frac{\partial N}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (2.19)$$

(2.19) eşitliği konsantrasyonun zamanla değişim hızının, konsantrasyonun ikinci türevine bağlılığını göstermektedir.

2. Fick kuralının çözümleri başlangıç ve sınır şartlarına bağlıdır. Sabit konsantrasyonlu kaynaktan difüzyon için sınır şartları şunlardır

$$N(0,t) = N_0 \quad (2.20)$$

$$N(x,t) = 0 \quad (2.21)$$

ve 2. Fick denkleminin çözümü

$$N(x,t) = N_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2.22)$$

şeklindedir. (Caferov, 1998). Burada N_0 örnek yüzeyindeki ($x=0$) sabit konsantrasyon, $\text{erf}(z)$ Gauss hata fonksiyonudur

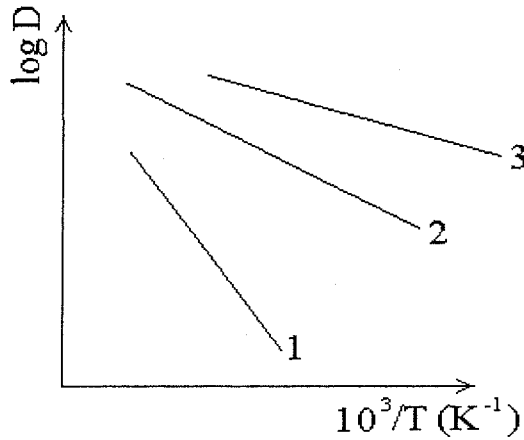
$$\text{erf } z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz \quad (2.23)$$

Difüzyon katsayısının sıcaklıkla bağıntısına Arrhenius eşitliği denir. Katılarda difüzyon katsayısı, Arrhenius kuralına uygun olarak değişim gösterir

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{G}{kT}\right) \quad (2.24)$$

Burada G difüzyonun aktivasyon enerjisi, D_0 atomların titreşim frekansı (ν) ve atlama mesafesi ile bağlı olan üstel fonksiyonun çarpanıdır.

Atomların difüzyon katsayısının sıcaklığa bağlılığı Şekil 2.13'de göstermektedir. Farklı mekanizma ile tek kristalde (1, 2) ve polikristalde (3) hareket eden atomların difüzyon katsayısının sıcaklığa bağlılığını göstermektedir. Difüzyon katsayısının en küçük değerleri ve en büyük aktivasyon enerjisi boşluk mekanizması ile hareket eden atomlar için gösterilmektedir. Tane sınırları ile difüzyona uğrayan atomlar en büyük D ve en küçük G parametrelerine sahiptir. Arayer yolları ile hareket eden atomlar için difüzyon parametreleri boşluk ve tane sınırları ile difüze olan atomların parametrelerinin arasında yerleşmektedir.



Şekil 2.13 (1) Boşluk, (2) arayer ve (3) tane sınırları mekanizmaları ile hareket eden atomların difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağlılığı (Caferov, 1998).

2.3.3 Metal-Gözenekli Silisyum Eklemlerin Özellikleri

Gözenekli silisyum ile ilgili yapılan ilk çalışmalar genellikle malzemenin yapısını ve oluşumunu anlamaya yöneliktir. Yasak enerji aralığının değişiminin keşfiyle fotoluminesansa ilgi arttı. 1990'lı yılda GS üzerine metal kaplanarak, metal-GS-Si eklemleri incelenmeye başlandı.

1995'de Simons ve arkadaşları n-tipi silisyum üzerine çeşitli metaller (Au-Al) kaplamışlardır. Bu metal-GS-Si yapıların akım yoğunluğu voltaj davranışlarını incelemişlerdir. Au-GS-Si yapının Schottky kontak gibi davrandığını, bariyer yüksekliğinin 0.75 eV olduğunu tespit etmişlerdir.

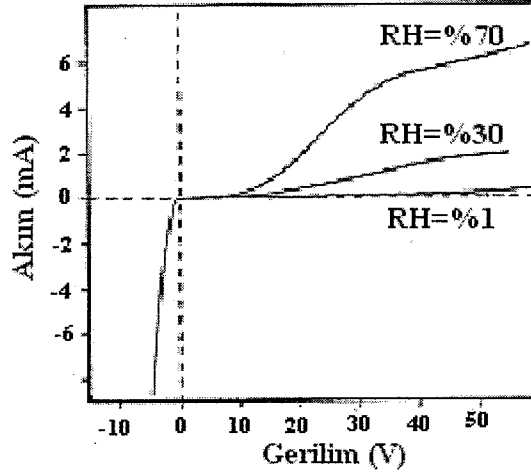
1998'de Maoleng ve arkadaşları yaptıkları BEEM (ballistic electron emission microscopy) çalışmalarında Au-GS yapıda bariyer yüksekliklerinin değişim gösterdiğini önermişler ve bu yüksekliklerin farklı bölgelerde 0.8- 1.1 eV aralığında değiştiğini belirtmişlerdir.

2001'de Balagurov ve arkadaşları metal-GS-Si üzerinde çalışmalar yapmışlar, farklı kalınlıklı GS tabakalarıyla ilgilenmişlerdir. Bu malzemelerin I-V karakteristiklerini incelemiştir. Malzemelere tavlama vererek I-V karakteristiklerindeki değişmelerini belirlemişlerdir.

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

Dimitrov (1995), *metal-GS-Si üzerinde yaptığı çalışmalarda, bu yapının neme hassasiyet gösterdiğini keşfetmiş ve bu konu ile ilgili çalışmalarını ileriletmiştir. Dimitrov genellikle metal-GS-Si yapının* I-V karakteristiği konusu üzerinde çalışmıştır. p-tipi silisyum üzerine, HF:etanol: distile su karışımı ile anodizasyonu gerçekleştirmiş 150 mA/cm'lik akı kullanmıştır. Bu yapıların nem ortamında I-V karakteristiklerini incelemiştir. I-V karakteristiklerinde, doğru yönden çok ters yön akımda neme duyarlılığın fazla olduğunu belirlemiştir (Şekil 2.14). Ayrıca yaptığı başka çalışmalarda aynı yapının benzer şekilde kapasitansının da neme duyarlı olduğunu söylemiştir.

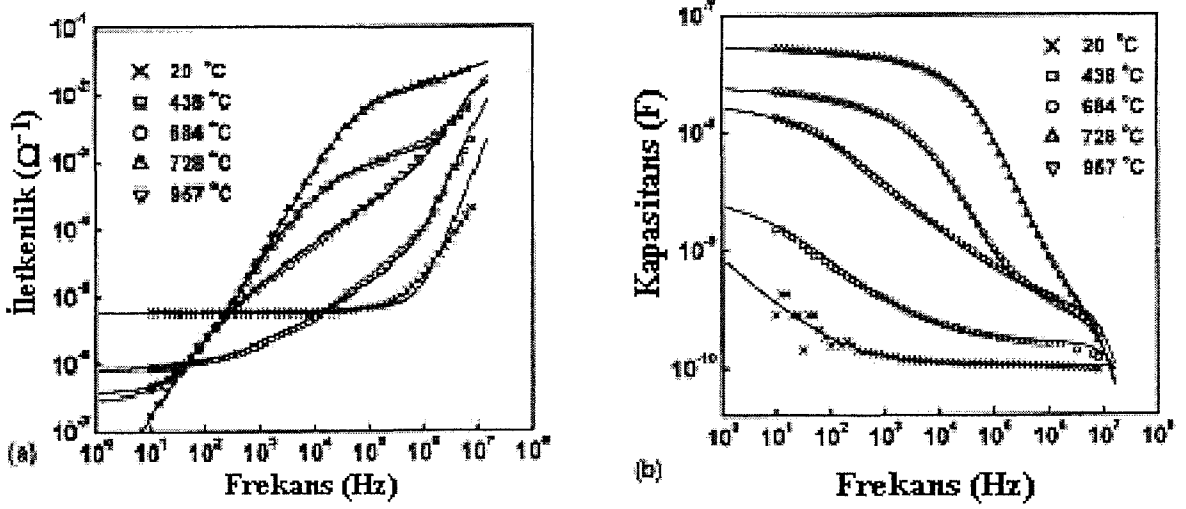
* Metalin cinsi makalelerde verilmemiştir.



Şekil 2.14 *Metal-GS-Si yapının farklı bağıl nem ortamlarındaki I-V karakteristiği, (Dimitrov, 1995).

Yarkin (2003), yaptığı çalışmalarda Metal-GS-Si yapıları* çeşitli sıcaklıklarda tavlayıp, neme duyarlılığın, direncin dolayısıyla iletkenliğin ve kapasitansın nasıl etkilendiğini incelemiştir. n-tipi silisyum kullanan Yarkin, yaklaşık % 60 gözenekliliğe sahip gözenekli silisyum kullanarak metal-GS-Si yapıyı elde etmiştir. Bu yapıları, 400-1000 °C sıcaklık aralığında 1:10 oksijen: argon ortamında tavlama işlemi yapmış ve değişimleri incelemiştir. Tavlama yapının oksitlenmesine neden olduğundan Yarkin, 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 tavlama işlemi yapılmamış örnekleri göre daha büyük olduğunu söylemiştir (Şekil 2.15 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 2.15 b).

* Metalin cinsi makalelerde verilmemiştir.



Şekil 2.15 Tavlamanın Metal-GS-Si yapının (a) iletkenliğine ve (b) kapasitansına etkisi (Yarkin, 2003).

2.3.4 Gözenekli Silisyum Sensörleri ve Pilleri

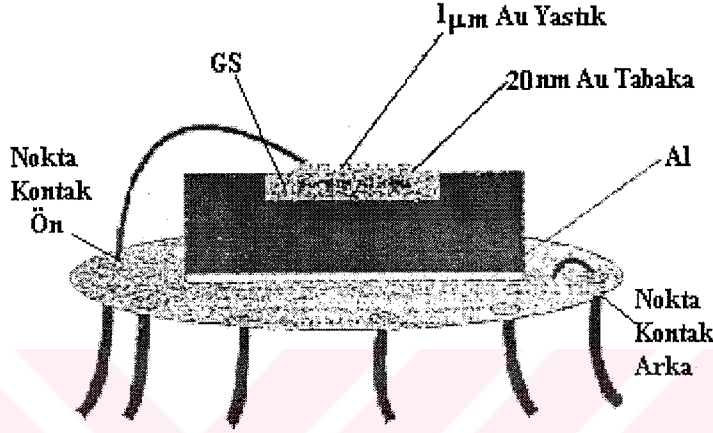
Dimitrov'un metal-GS-Si eklemine neme hassasiyeti konusunu gündeme getirmesinden sonra bu yapının sensör olarak kullanılabilirliği fikri bir çığ gibi büyüdü. Pek çok araştırmacı ilgisini bu konuya yönlendirdi. Böylelikle metal-GS-Si yapının, nem sensörü, gaz sensörü ve biyo sensör gibi kullanılması konusunda pekçok çalışma gerçekleştirildi.

Microsystems Center Breman GS esaslı nem sensörünü üretmiştir. $500 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ lik yapıya sahip gözenekli silisyum Au elektrotla kaplanmıştır. Belirli sıcaklık aralığında, nemli ortama konulan sensörün kapasitans ve permitivite değerlerinde değişiklik meydana gelir. Bu değişiklik nem miktarı ile doğru orantılıdır ve sensörün çalışma prensipini oluşturur.

Foucaran, benzer çalışmalarını 1997'de yayınladığı bir makale ile sundu. Makalede yine gözenekli silisyum esaslı yapı Au kaplanmış, yapının çeşitli ortamlardaki elektriksel özellikleri incelenmiştir. Sensörü (Şekil 2.16), etanol, aseton, nem ve N_2 gibi ortamlarda inceleyen Foucaran, yapının I-V karakteristiğini incelemiştir. Gözenekli silisyum esaslı yapının voltaj etkisindeki akım değerlerinde bu ortamlarda keskin değişimler göstermiştir. Konu hakkında iki model önerilmiştir: ilk model dipol momenti absorpsiyonunu öngörürken, ikinci model absorbe edilen moleküllerle yüzey arasında bir kimyasal reaksiyon olduğunu varsayar.

Das (2001), gözenekli silisyum esaslı sensör çalışmalarında iyileştirmeler hedeflemiştir. Bu nedenle GS yapının bazı özelliklerini değiştirerek daha etkin sensörler yapmak istemiştir.

Sensörde en etkin özelliğin gözeneklilik olduğunu farketmiş, gözenekli silisyumun elde etme yöntemlerini değiştirip gözenekliliğini arttırmış, deneylerini tekrarlamıştır. Gözenekliliği akım yoğunluğunu arttırarak, HF konsantrasyonunu değiştirerek elde etmiştir. Hazırladığı örneklerin nemli ortamdaki kapasitans değişimlerini ve çeşitli frekanslardaki direncini incelemiştir.



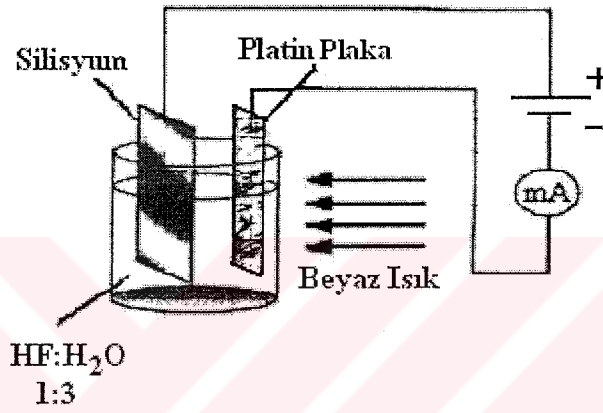
Şekil 2.16 Gözenekli silisyum esaslı sensör (Foucaran vd., 1997).

Günümüzde petrol, doğalgaz gibi kullanılan enerji kaynaklarının rezervleri bellidir. Her geçen gün tükenen bu kaynaklar, insanlığı başka enerji kaynakları aramaya yöneltmiştir. Bu nedenle daha temiz ve doğada bol bulunan hidrojen üzerinde çalışmalar hızla artmıştır. Hidrojenle çalışan PEM (Proton Exchange Membrane), üzerinde çokça çalışılan bir konudur. PEM hidrojen gazı ile çalışır. Hidrojen gazı, membrana geldiğinde H^+ iyonları (proton) olarak tutulur. Bu sırada açığa çıkan elektron, devreyi dolaşarak elektrik enerjisi üretir. H^+ iyonları, elektron ve havadan verilen oksijen birleşerek suya dönüşür. Ancak hidrojenin nasıl depolanacağı bu teknolojinin en önemli sorunudur. Gözenekli silisyum yapı PEM sistemi içinde yada hidrojen depolamak için kullanılmak istenmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Gözenekli Silisyumun Elde Edilmesi ve Karakteristiklerinin Belirlenmesi

Tek kristal, n-tipi, (111) yönelim ve $1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ öz dirençli (Sb katkılı) silisyumun $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$, 1:3 çözeltisi içerisinde, sabit akım yoğunluğunda elektrokimyasal anodizasyonu yoluyla aşındırılması sonucu GS elde edildi. Anodizasyon işleminin gerçekleştirilmesinde platin plaka ve n-tipi silisyum esaslı yapı nedeniyle beyaz ışık aydınlatması (75W, 12V holojen lamba) kullanıldı.



Şekil 3.1 GS tabakanın Si yüzey bölgesinde elde edilmesi için kullanılan elektrokimyasal anodizasyon düzeneği.

Elektrokimyasal anodizasyonda silisyum anot, platin ise katot görevi yapar (Şekil 3.1). Deneye başlamadan önce silisyum kristalinin parlak yüzeyi alkol ile temizlendi. Beyaz ışık parlak yüzeye doğru olacak şekilde kaba yerleştirildi. Deneylerde ışık kaynağı silisyum kristaline 8 cm uzaklıkta tutuldu ve örnekler yaklaşık olarak 15 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak elde edildi.

Anodizasyon işleminde akım yoğunluğu ani olarak $0.8\text{-}1 \text{ A/cm}^2$ 'ye yükseltilerek elektrokimyasal kimyasal cilalama yöntemi ile ince film GS (free-standing), Si altlıktan ayrıldı.

3.1.1 Gözeneklilik ve Kalınlık Ölçümleri

Gözeneklilik, kütle ölçüm yöntemi kullanılarak belirlendi.

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

Burada, m_1 , elektrokimyasal anodizasyon işlemi öncesinde tek kristal Si altlığın kütlesi, m_2 , elektrokimyasal anodizasyon işlemi sonrası GS-Si eklem kütlesi ve m_3 , elektrokimyasal cilalama ile GS film tek kristal Si'dan ayrıldıktan sonra Si altlığın kütlesidir. Tartma işlemi, And HM-200 marka 0.1 mg duyarlıklı terazi ile yapıldı. GS filmlerin kalınlıkları 0.001mm duyarlıklı "Starced Electronic Digital Micrometer 733 MEXRL-25" ile ölçüldü. Bu çalışmada GS filmlerin gözenekliliği % 35-85 ve kalınlıkları 3-20 μm aralığındadır.

3.1.2 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi

Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların örnek üzerine odaklanması ile elde edilir. Bu elektron demetinin örnek yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve örnek atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması sağlanır. Veriler sinyal güçlendiricilerden geçtikten sonra bir katot ışınları tüpü ile ekrana aktarılır. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip monitöre verilmektedir.

SEM üç temel kısımdan oluşur: i) *optik kolon kısmı*; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları örneğe doğru hızlandırmak için yüksek gerilim uygulanan anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondansör mercekleri, demeti örnek üzerine odaklamak için objektif merceği ve elektron demetinin örnek yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer alır. ii) *örnek haznesi*; örneğin yerleştirildiği hazne. iii) *görüntüleme sistemi*; elektron demeti ile örnek girişi sonucunda oluşan çeşitli elektronlar ve ışınları toplayan dedektör, bunların sinyal sağlayıcıları ve örnek yüzeyindeki elektron demetini görüntü ekranı ile senkronize tarayan magnetik bobinler bulunmaktadır. Ayrıca, örnek atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu örnekte karakteristik x-ışınları ve sürekli ışımlar da meydana gelebilmektedir. Karakteristik ışınlar, dalga boyu veya enerji dağılımlı x-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde örneğin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Bu yöntem Elektron Mikroskop Analizi olarak bilinir.

Bu çalışmada GS-Si ve metal-GS-Si eklemler hazırlanıp SEM* (Scanning Electron Microscopy) JSM – 5410LV Scanning Microscope cihazı kullanılarak düşük vakumda üstten ve kesitten SEM analizleri yapıldı. GS filmin kalınlığı ölçüldü ve diğer ölçüm tekniğiyle elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldı. Gözeneklerin ortalama yarıçapları tespit edildi. Cu filminin GS yüzeyindeki şekli alarak kaplandığı belirlendi.

3.2 Gözenekli Silisyum Filmlerin Optik Ölçümleri

Gözenekli silisyum tabaka elektro cilalama ile silisyum altlıktan ayrıldı. Bu yolla GS ince filmler elde edildi. GS ince filmlerin görünür bölge spektrumları 300-1100 nm aralığında incelendi. Bu ölçümler “UV/VIS Lambda 2S” Perkin Elmer Spektrometresi ile gerçekleştirildi. Yapılan analizlerle yasak band genişlikleri belirlendi.

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

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (3.2)$$

$\alpha d \gg 1$ ise

$$T = \frac{I}{I_0} = (1-R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (3.3)$$

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

Denklem (3.3) soğurma katsayısını hesaplamak için GS filmlerin yansıma katsayısının bilinmesi gereklidir. Bu nedenle önce gözenekli silisyum ince filmlerin kırılma indisi (n) belirlendi

$$\frac{1}{2nd} = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \quad (3.4)$$

* Y.T.Ü. Kimya-Metalürji Fakültesi.

Burada λ_1 ve λ_2 ardışık dalgaboylarının maksimum veya minimumlarıdır.

Daha sonra yansıtma katsayısı ise

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (3.5)$$

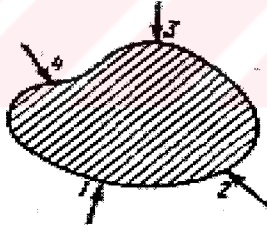
formülü kullanılarak hesaplandı. Bizim hesaplamalarımızda $R = 0.03$ olarak kullanılmıştır (Palma-Martin vd., 2001). Ayrıca bazı örnekler için GS filmlerin kalınlıkları, denklem (3.4) kullanılarak hesaplandı ($d=3-20 \mu\text{m}$).

3.3 Tek Kristal Silisyumun Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Van der Pauw yöntemi ve Hall ölçümleriyle tek kristal silisyumun özdirenci ve yük taşıyıcılarının konsantrasyonu oda sıcaklığında belirlendi.

3.3.1 Van der Pauw Yöntemi ile Özdirenç Ölçümleri

Van der Pauw yöntemi, serbest formlu, örneğin geometrisine bağlı olmayan düzlemsel plaka şeklindeki örneklerin özdirençlerinin ölçümü için kullanılmaktadır (Şekil 3.2) (Caferov, 1998).



Şekil 3.2 Van der Pauw yönteminde kontakların yerleştirilmesi (Caferov, 1998).

Önce 1-4 kontakları arasından akım (I_{14}) geçirilir ve 2-3 kontakları arasından gerilim farkı okunur (V_{23}) ve R_1 direnci formül (3.6)'den hesaplanır.

$$R_1 = \frac{V_{23}}{I_{14}} \quad (3.6)$$

Sonra, 1-2 kontakları arasından akım (I_{12}) geçirilerek 3-4 kontakları arası gerilim farkı (V_{34}) okunur ve R_2 direnci hesaplanır.

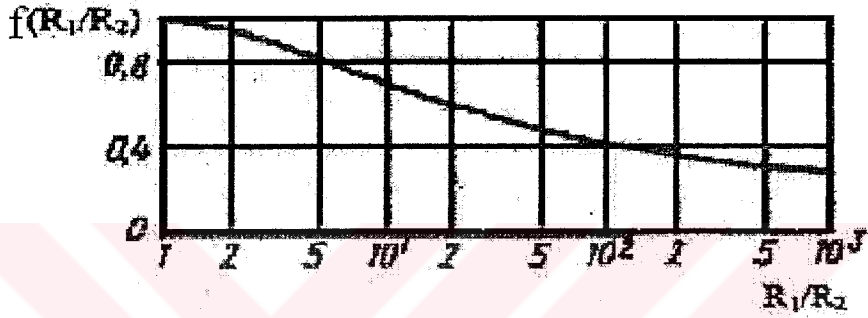
$$R_2 = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (3.7)$$

Van der Pauw teorisine göre öz direnç,

$$\rho = \frac{\pi b}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (3.8)$$

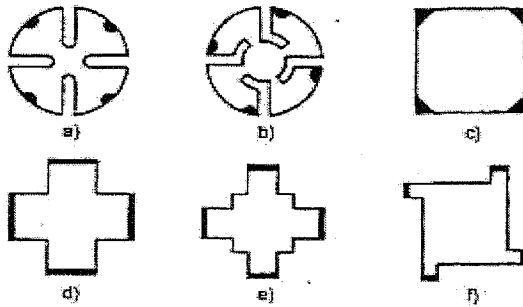
bağıntısı ile hesaplanır.

Burada b örneğin kalınlığı, $f(R_1/R_2)$ düzelme fonksiyonudur ve bu fonksiyonun grafiği Şekil 3.3' de verilmektedir.



Şekil 3.3 $f(R_1/R_2)$ düzelme fonksiyonu grafiği (Caferov, 1998).

R_1/R_2 oranı birden çok az ($\pm \%10$) farklı olduğu durumda, bu yöntemle örneklerin öz direnci yüksek doğrulukla ölçülmektedir. Kontakların alanı büyük ve örneğin kenarından düzlem yüzeyine doğru yayılırsa, ölçüm hatası artar. Bu sebepten dolayı bu hataları ortadan kaldırmak için, özel geometrik formlu örnekler kullanılmalıdır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Van der Pauw yönteminde öz direnç ölçümünde kullanılan örneklerin geometrik formları (Caferov, 1998).

3.3.2 Yük Taşıyıcıları Konsantrasyon Ölçümleri

1879 yılında Hall, altın örnekten akım geçirirken, aynı anda bir manyetik alana yerleştirdiğinde, örneğin iki zıt kenar yüzeyi arasında bir gerilim oluştuğunu keşfetmiştir (Şekil 3.5). Bu olay, Hall olayı olarak tanınır ve manyetik alanda hareket eden elektrik yüklerine Lorentz kuvvetinin etkisi ile ilgilidir. Lorentz kuvvetinin değeri,

$$\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (3.9)$$

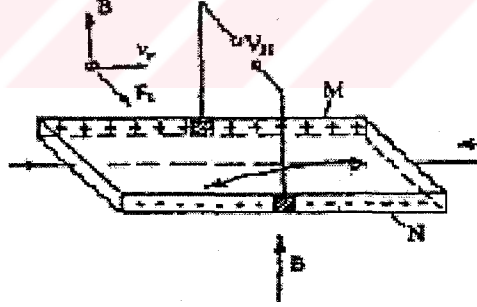
şeklindedir. Boşlukların hızı (v), manyetik indüksiyon vektörüne $\left(\vec{B}\right)$ dik olursa

$$F_L = e v B \quad (3.10)$$

yazılabilir. Hall alanı (E_H) ve Hall gerilimi (V_H) arasındaki ilişki denklem (3.14) ile belirlenir.

$$E_H = \frac{V_H}{b} \quad (3.11)$$

Burada b örneğin Hall alanı yönündeki boyutudur.



Şekil 3.5 n-tipi yarıiletkenlerde Hall olayı (Caferov, 1998).

n-tipi yarıiletkenlerde M ve N yüzeyler arası oluşan Hall gerilimi,

$$V_H = -\frac{1}{ne} \frac{IB}{b} \quad (3.12)$$

bağıntısı ile verilir.

$$V_H = R_H \frac{IB}{b} \quad (3.13)$$

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (3.14)$$

Hall sabitinin, Hall gerilimi ile ilişkisi,

$$R_H = \frac{V_H b}{IB} \quad (3.15)$$

ifadesi ile verilmektedir. Yani bir yarıiletken örneğin Hall sabitini (yük taşıyıcılarının konsantrasyonunu) bulmak için örnekten geçen akım, Hall gerilim manyetik indüksiyon ve örneğin kalınlığının ölçülmesi gerekmektedir.

Katkılı yarıiletkenler için, Hall sabiti, yük taşıyıcılarının konsantrasyonu ve mobilitesi,

$$R_H (cm^3 C^{-1}) = 10^8 \frac{V_H b}{IB} \quad (3.16)$$

$$n, p (cm^{-3}) = \frac{6.25 \times 10^{18}}{R} \quad (3.17)$$

$$\mu (cm^2 V^{-1} s^{-1}) = R \sigma \quad (3.18)$$

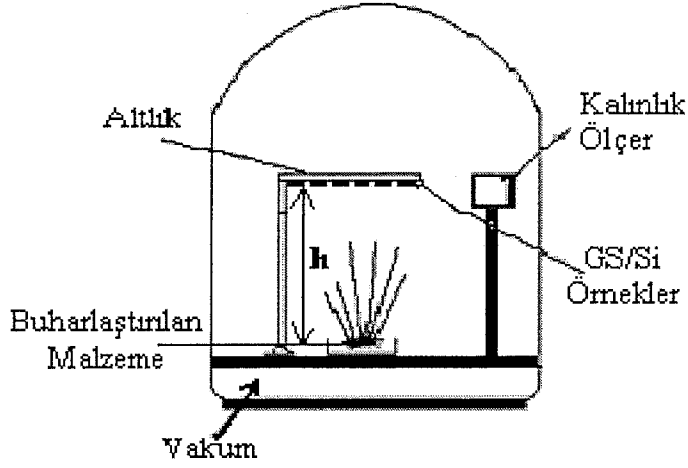
bağıntıları ile hesaplanır. Burada birimler V(mV), I(mA), b(cm), B(Gauss), $\sigma (\Omega^{-1} \cdot cm^{-1})$.

3.4 Cu-GS ve Au-GS Schottky Eklemlerin Elde Edilmesi

GS-Si edildikten sonra vakumda, elektron-demeti buharlaştırma yöntemi kullanılarak, vakum sisteminde (Şekil 3.6) GS filmlerin üzerine çeşitli kalınlıklarda metaller (Cu, Au) kaplandı. Filmlerin kalınlığı “ Deposition Controller (Inficon, Leybold)” cihazı ile buharlaştırma esnasında ölçüldü. Bazı deneylerde kaplanan metalin (Cu-Au) kalınlığı teorik olarak,

$$d = \frac{\Delta m}{2\pi h^2 \rho} \quad (3.19)$$

bağıntısı kullanılarak hesaplandı. Burada, Δm : buharlaştırılan metalin kütlesi, ρ : metalin yoğunluğu, h: metal kaynağın GS filme olan uzaklığıdır.

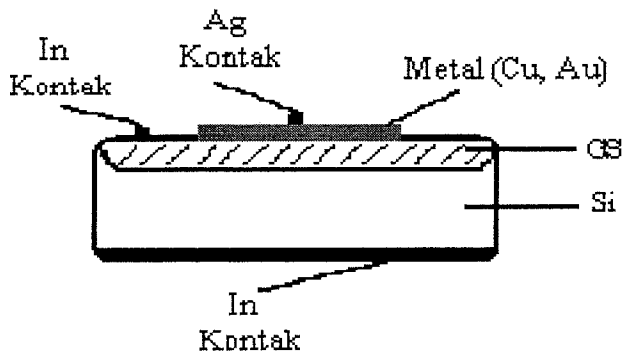


Şekil 3.6 GS-Si yapının yüzeyine metal kaplamak için kullanılan vakum sistemi.

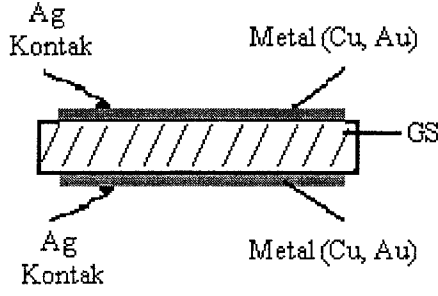
3.5 Metal-GS Eklemlerinin Elektriksel Karakteristiklerinin Ölçümü

Elektriksel ölçümlerin gerçekleştirilebilmesi için Şekil 3.7’de gösterildiği gibi silisyum yüzeye indiyum, GS yüzeyine nokta kontak indiyum ve metal kaplı yüzeye de gümüş kontak yapıldı. Bu kontaklardan yararlanılarak I-V karakteristikleri, farklı ortamlarda V_{oc} açık devre gerilimi I_{sc} kısa devre akımı belirlendi.

GS filmlerin öz direnci Van der Pauw yöntemi ile incelendi. Ayrıca Si altlıktan ayrılmış GS filmlerin akım-gerilim karakteristiklerini incelemek için kontakların gösterimi Şekil 3.8’de verilmiştir.

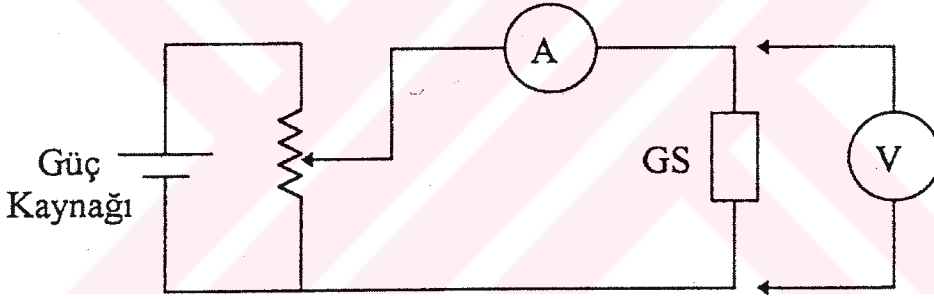


Şekil 3.7 Metal-GS-Si Schottky eklemindeki kontaklar.



Şekil 3.8 Metal-GS (film)-Metal tabakanın kontak yapısı.

GS-Si, Metal-GS-Si gibi eklemlerin tümünün I-V karakteristiğinin belirlenmesinde aynı devre kullanılmıştır (Şekil 3.9). Akım ve voltaj ölçümlerinde “Thur1by 1503” digital multimetre kullanıldı.



Şekil 3.9 I-V karakteristiklerinin elde edilmesinde kullanılan devre şeması (Can Ömür, 1999).

GS-Si ve Metal-GS-Si yapıların, oda şartlarında, nemli ortamda, karanlık ve aydınlıkta I-V karakteristikleri çizildi. Ters yöndeki doyma akımının sıcaklıkla değişimi ölçümü ile Φ_B engel yüksekliği belirlenmiştir. Bundan yararlanılarak ve (2.8) eşitliği kullanılarak Φ_B engel yüksekliği,

$$\Phi_B = 0.2 \text{tg} \alpha \text{ (eV)} \quad (3.20)$$

olarak elde edildi. $\text{tg} \alpha, [\log(I_s/T^2) - (10^3/T)]$ arasında çizilen eğrinin eğimidir.

Nem ortamında metal-GS eklemlerin elektriksel karakteristikleri Şekil 3.10'da gösterilen deney düzeneğinde ölçüldü.

Havadaki su buharı miktarı genellikle doymuş su buharından azdır ve bağıl nem olarak ifade edilir. Bağıl nem, birim hacimdeki (1 m^3) su buharı yoğunluğunun, doymuş su buharı yoğunluğuna oranıdır. Aşağıdaki kesir şeklinde ifade edilebilir

$$RH = \frac{\rho_{sb}}{\rho_{db}} \times 100 \quad (3.21)$$

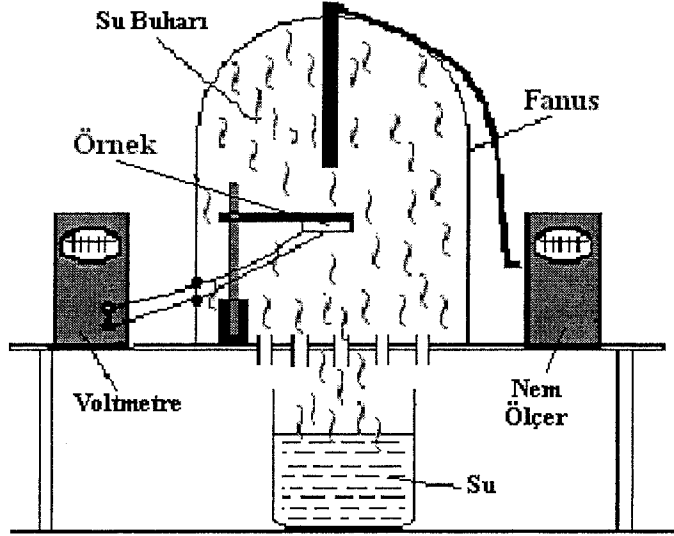
ρ_{sb} : anlık su buharı yoğunluğu, ρ_{db} ise doymuş su buharının yoğunluğudur. Hacimler aynı olduğundan bu ifade,

$$RH = \frac{m_{sb}}{m_{db}} \times 100 \quad (3.22)$$

olarak da yazılabilir. Burada, RH (relative humidity) bağıl nem, m_{sb} ve m_{db} sırasıyla su buharının ve doymuş su buharının kütleleridir.

Bağıl nem benzer şekilde anlık buhar basıncının doymuş buhar basıncına oranı olarak da ifade edilebilir. Anlık buhar basıncı, havadaki su buharının artışı ile yükselir. Havanın doymuş buhar basıncının temeli su yüzeyinin dengesi üzerine kurulmuştur. Yani eşit sayıda su molekülü buharlaşır ve yoğunlaşırsa doymuş buhar basıncı meydana gelir. Doymuş buhar basıncı sıcaklıkla da değişim gösterir.

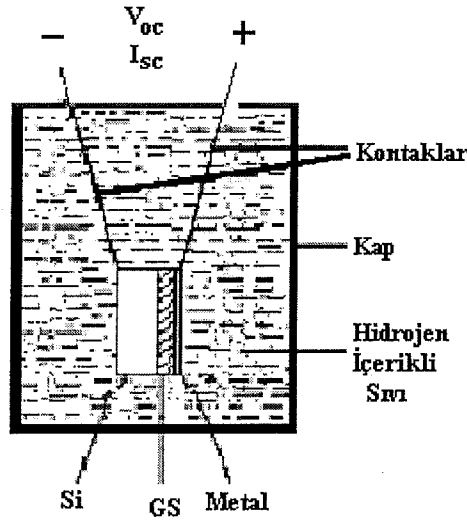
Deneylerimizde nemin I-V karakteristiğine, açık devre gerilimine V_{oc} , açık devre akımına I_{sc} etkisi belirlendi. Delikli bir yüzey üzerindeki bir fanusun içine örnek ve nem ölçer yerleştirildi. Alttan su kaynatılarak fanusun içine kontrollü su buharı girişi sağlandı (Şekil 3.10). Bağıl nem (% 35-100) ölçümü için “Extech-444701 Hygro-Thermometer” aleti, I-V karakteristikleri ve V_{oc} ölçümleri için “Thurlby 1503 digital multimeter” kullanıldı.



Şekil 3.10 Nem ortamında V_{oc} ölçümleri için kullanılan düzeneğin basit göstergesi.

3.6 Metal-GS Eklemlerinin Pil Karakteristiklerinin Ölçümü

Metal-GS-Si eklemler, Şekil 3.11’de görüldüğü gibi hidrojen içeren farklı çözeltilere yerleştirildi. Bu sıvılar içine yerleştirilen Schottky eklemlerin metal ve silisyum yüzeylerinden kontaklar yardımıyla teller alındı. Tellerin uçlarından potansiyel ve akım değerleri belirlendi.



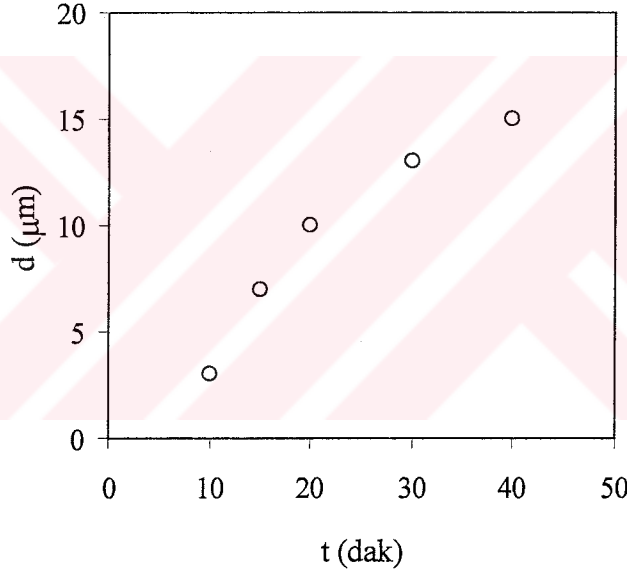
Şekil 3.11 Metal-GS hidrojen pili.

4. BULGULAR

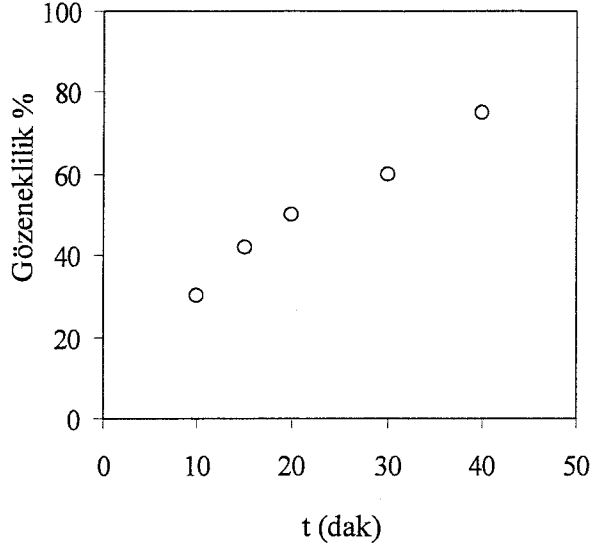
4.1 Gözenekli Silisyumun Parametreleri

Kullandığımız n-tipi tek kristal Si'un öz direnci $\rho=1.25 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ olarak ölçüldü. İletkenlik n-tipi olarak belirlendi. Yük taşıyıcılarının konsantrasyonu, $n=3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ve mobiliteleri $\mu=176.1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ olarak hesaplandı.

Gözenekli silisyumun önemli özelliklerinden bazıları kalınlığı ve gözenekliliğidir. Bu nedenle anodizasyon süresi değiştirilerek GS filmlerin kalınlık ve gözenekliliği incelendi. Bu özelliklerin anodizasyon zamanı ile doğru orantılı olarak değiştiği belirlendi (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2)

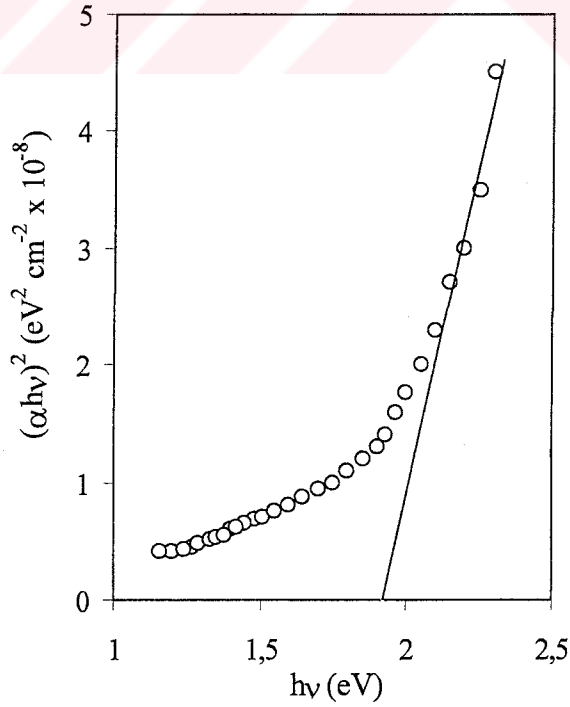


Şekil 4.1 Gözenekli silisyum filmin kalınlığının anodizasyon süresi ile değişimi.



Şekil 4.2 Gözenekli silisyum filmin gözenekliliğinin, anodizasyon süresi ile değişimi.

GS filmin yasak band aralığı ile ilgili bilgiler elde etmek için silisyum altlıktan ayrılmış GS filmlerin optik geçirgenlik spektrumları ölçüldü. Bu spektrumların birinden hesaplanan oda şartlarındaki ($T=300$ K, % 45 RH) soğurma katsayısının spektral dağılımı Şekil 4.3’de gösterilmektedir (gözeneklilik % 70). Eğrinin yüksek enerjili lineer kısmından $h\nu$ ekseninin kesildiği noktanın enerjisi GS ince filmin yasak band genişliğini vermektedir ($E_g=1,92$ eV).



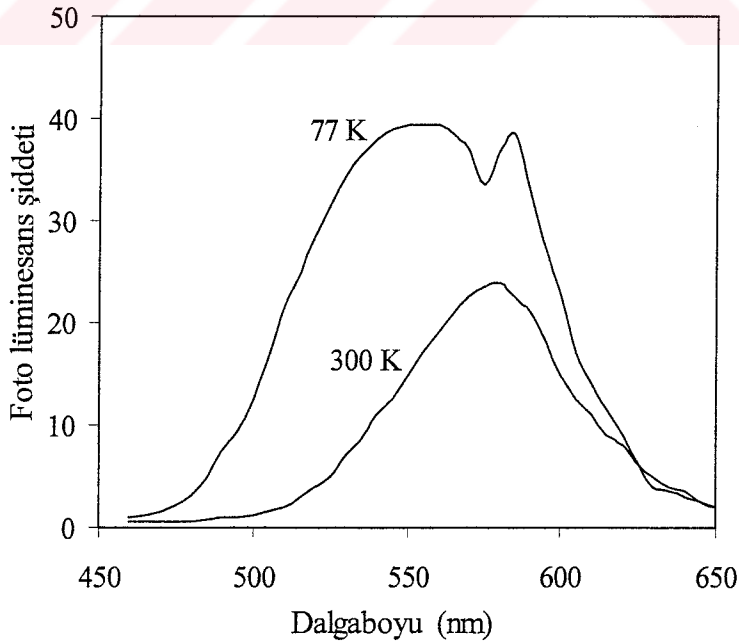
Şekil 4.3 GS ince filmin yasak enerji aralığının belirlenmesi.

4.1.1 Gözenekli Silisyumun Fotolüminesans Özellikleri

Si altlıkların ön yüzeyinde (platin elektroda karşı olan, ışınlanan yüzeyinde Şekil 3.1) GS filmin oluşması ile beraber, Si altlıkların karşı yüzeylerinde (direk ışınlanmamış) GS tabakası meydana gelmektedir.

Bu çalışmada GS filmin elde etme yönteminde Si altlıkların arka yüzeylerinde de GS filmlerin oluşması tespit edildi. Şekil 4.4’de arka yüzeydeki GS filmin fotolüminesans spektrumu gösterilmiştir. Oda sıcaklığında (300 K) ve sıvı azot sıcaklığında (77 K) lüminesans spektrumlarının maksimumları 2,13 eV ($\lambda=58,2 \mu\text{m}$) ve 2,25 eV ($\lambda=55 \mu\text{m}$) enerjilere karşılık gelmektedir. Eğer lüminesans mekanizması iletim bandı-valans bandı geçişleri ile gerçekleşirse, bu enerjiler GS filmin yasak bant aralıklarını karakterize eder. Ayrıca düşük sıcaklıklarda (77 K) yeni pik meydana gelmektedir ($h\nu=2,11 \text{ eV}$ ($\lambda=58,7 \mu\text{m}$)). Bu pikin oluşmasını GS yasak bandındaki enerji düzeyinin lüminesansa katkısı ile yorumlamak mümkündür.

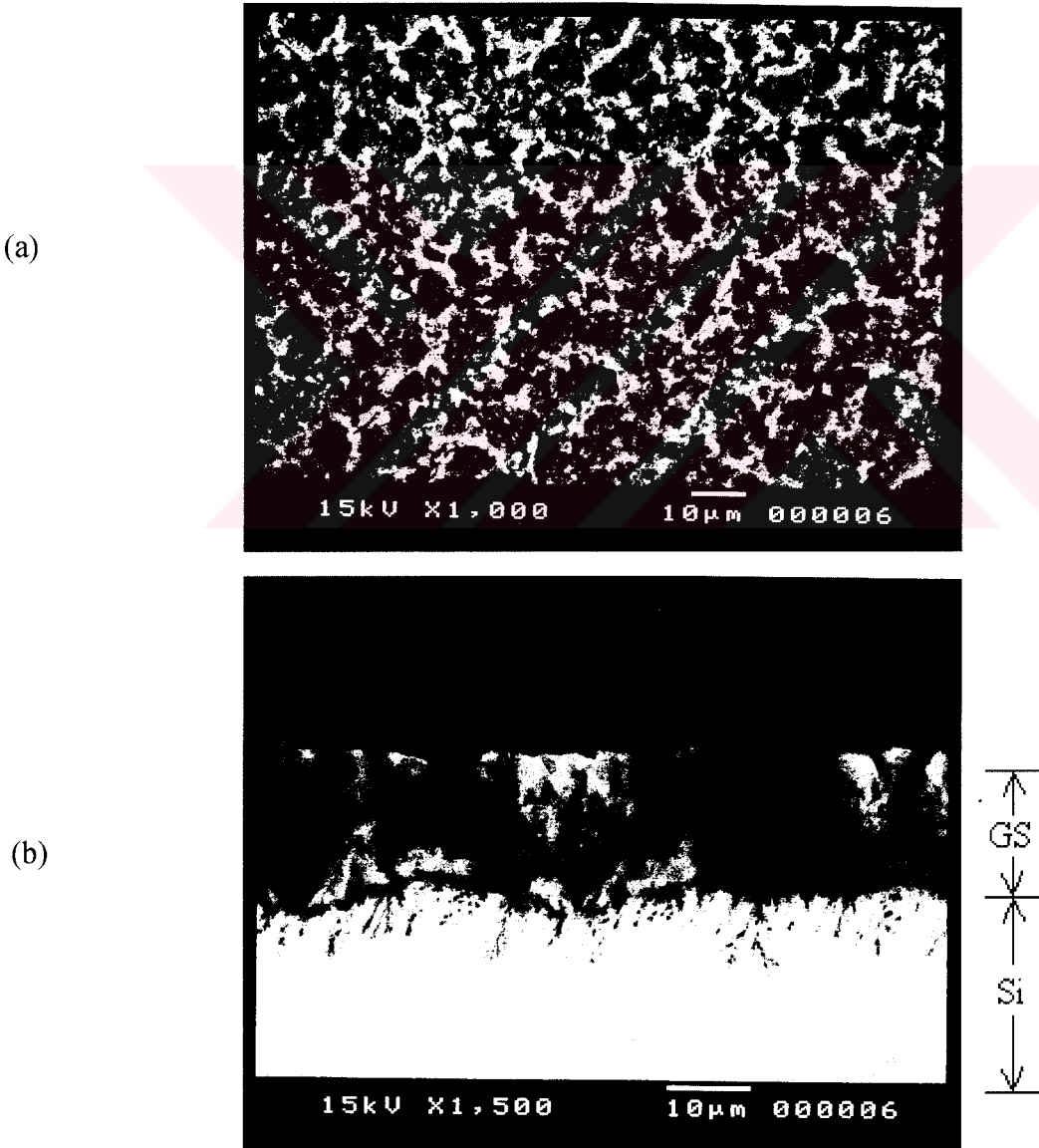
Anodizasyon süresince arka yüzey de beyaz ışık ile aydınlatıldığında bu yüzeyde de gözenekli silisyum oluşmasına neden olur. Bu bilgi bize çift yönlü fotolüminesans veren yapılar elde edebileceğini gösterir.



Şekil 4.4 GS filmin arka yüzeyinin fotolüminesans spektrumlarının sıcaklıkla değişimi.

4.1.2 Gözenekli Silisyum Filmlerin SEM Analizi

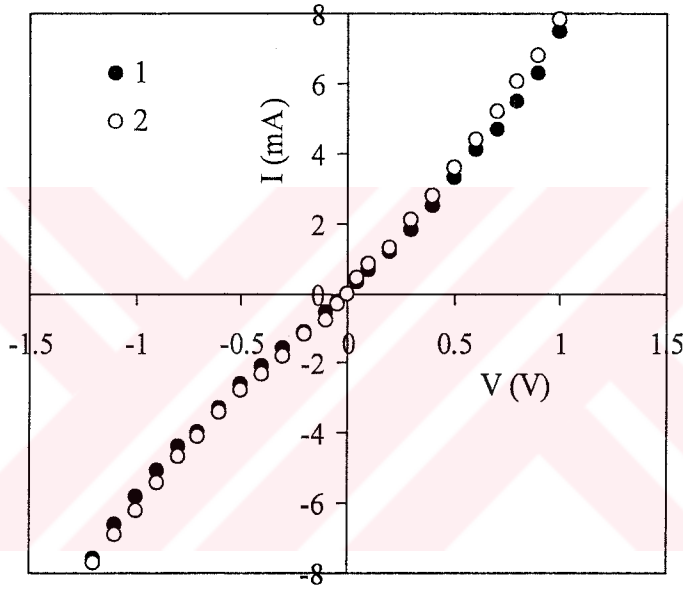
SEM analizi için $15\text{mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluklu ve 40 dakikalık örnekler (gözeneklilik % 75) hazırlandı. Bu örneklerin üstten ve kesitten SEM analizleri yapıldı. Üstten bakıldığında tepeler aydınlık çukurlar karanlık görülür (Şekil 4.5 a). Çukurların (gözeneklerin) ortalama çapı $5\text{-}8\text{ }\mu\text{m}$ olarak belirlendi. Kesit görünüm incelendiğinde ise daha önceki deneylerde mikrometre ile ölçülen GS ince film kalınlığıyla ($d \approx 16\text{ }\mu\text{m}$), örtüşen sonuçlarla karşılaşılır ($d \approx 17\text{ }\mu\text{m}$) (Şekil 4.5 b). Kesit şekilden boşlukların koniye benzediği görülür. Ayrıca GS-Si sınırında, Si altlığı yönelmiş (çiçek şeklinde) deformasyon bölgeleri görülmektedir.



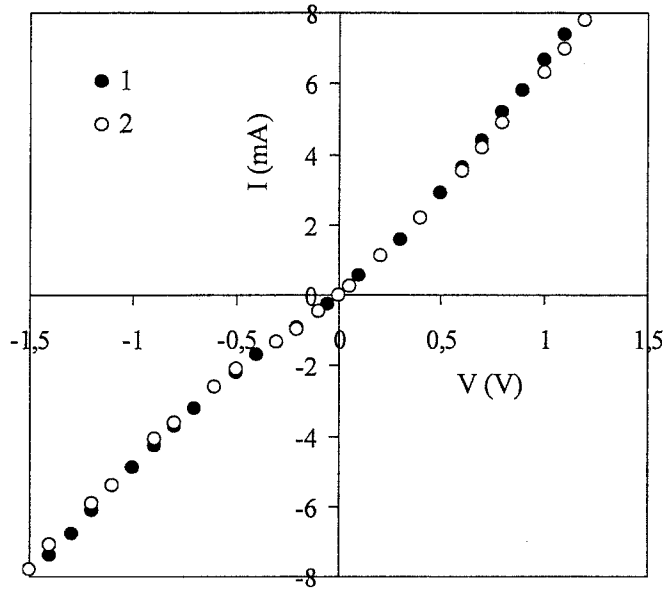
Şekil 4. 5 (a) Gözenekli silisyumun üstten görünüşü ve (b) kesit görünüşü.

4.1.3 GS-Si Eklemlerin I-V Karakteristikleri

Deneylerde genellikle anodizasyon süresi 30 dakika, akım yoğunluğu 15 mA/cm^2 ve gözenekliliği yaklaşık % 60 civarında olan gözenekli silisyum örnekler kullanıldı. Gözenekli silisyum ile alt silisyum tabaka arasında I-V karakteristiği incelendiğinde, omik kontak karakteristiği görülür (Şekil 4.6). GS tabakanın öz direnci $4,5 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ olarak hesaplandı. GS-Si eklemin, karanlıkta ve aydınlıkta (50 Wattlık halojen lamba) I-V karakteristiği incelendiğinde belirgin bir fark olmadığı gözlemlendi (Şekil 4.7). GS-Si eklemin, nemli ortamda da I-V karakteristiği incelendiğinde belirgin bir fark olmadığı gözlemlendi (Şekil 4.6). Başka bir deyişle GS-Si yapılar nem ortamına ve ışığa karşı duyarsızdırlar.



Şekil 4.6 GS-Si eklemin (1) normal havadaki (45% RH) ve (2) 80% RH'daki I-V karakteristiği (T=300 K).



Şekil 4.7 GS-Si eklem (1) karanlık ve (2) aydınlıktaki I-V karakteristiği ($T=300$ K).

4.2 Cu-GS Eklemlerin Özellikleri

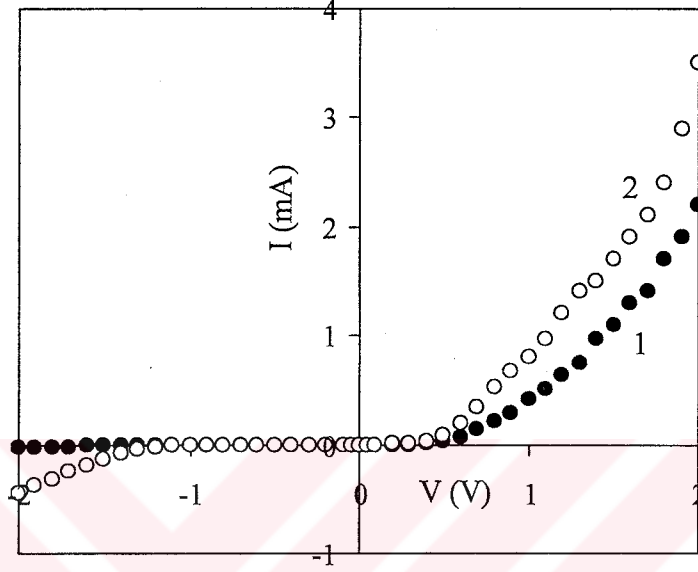
Bu kısımda Cu-GS ve Cu-GS-Si eklemlerinin elektriksel karakteristikleri analiz edildi. Bu karakteristiklere tavlamanın, ışığın, nemin ve başka ortamların etkisi incelendi. Sıcaklığa bağlı hidrojen difüzyon katsayısı hesaplandı. Eklemlerin özelliklerinden yararlanılarak nem sensörü ve mini hidrojen pili önerildi.

4.2.1 Cu-GS Eklemlerin I-V Karakteristikleri

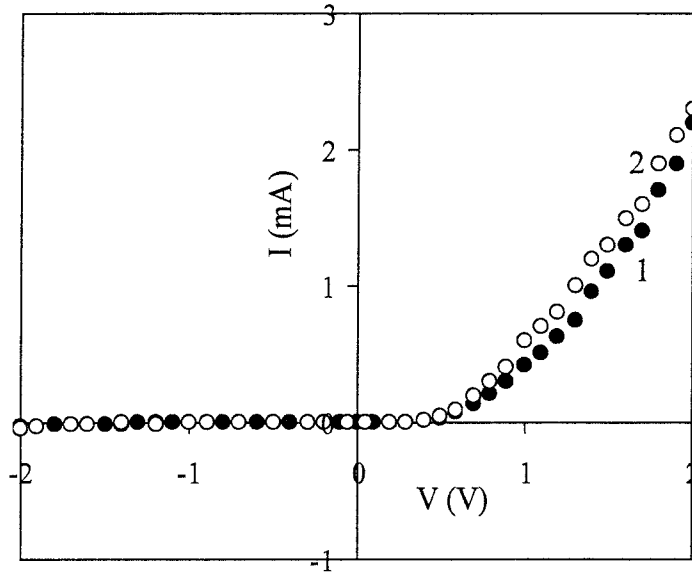
Gözenekli Silisyum-Silisyum eklem üzerine elektron beam yöntemiyle Cu buharlaştırıldı. Buharlaştırma sırasında çok hızlı olan Cu atomları, GS filmin içine kadar yerleşerek Cu-GS eklemleri oluştururlar. Cu film kalınlığı giderek artar ve gözenekler tamamıyla Cu film ile kaplanır. Bu kaplanan Cu tabaka, küçük hidrojen atomlarının geçişinde zar rolünü oynar ve nem duyarlılığı göstermeyen GS tabaka neme duyarlı Cu-GS eklem dönüşür. Şekil 3.7’de de gösterildiği gibi Si yüzeye ve GS yüzeyine In omik kontak, Cu kaplı metal yüzeye ise gümüş kontak yapıldı. Bu yolla Cu-GS ve Cu-Si yapıların I-V karakteristikleri ölçüldü.

Cu-GS ve Cu-Si eklemlerinin ikisinin de oda şartlarındaki I-V karakteristikleri tam olmasa da yaklaşık olarak Schottky eklem özelliği gösterir. Aydınlık ve karanlıkta pek bir fark olmadığı (Şekil 4.9, 4.11) ancak nem ortamında değişim görüldüğü açıktır (Şekil 4.8, 4.10). Cu filminin

kutbu (+) iken doğru yön voltajındaki akımın ters yön voltajından büyük olduğu görülür. Şekil 4.8 ve Şekil 4.10 için doğrulma katsayıları ($V=\pm 2$) sırasıyla $K=75$ ve $K=100$ 'dur. Bağıl nemde her iki yön için akımın arttığı gözlenir. Nemli ortamda (%80 RH), doğru yön akımındaki artış 1,5-2 kat iken ($V=2$ V için), ters yön akımındaki artış 10-15 kat olarak gözlenmiştir (Şekil 4.12).

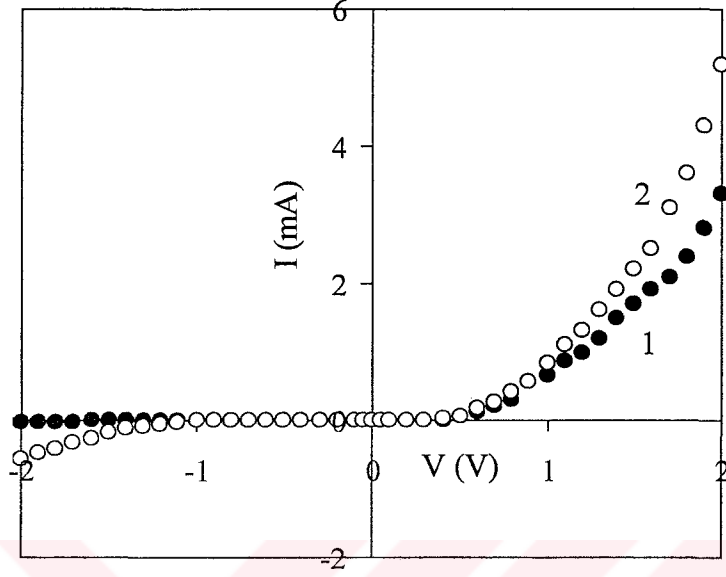


Şekil 4.8 Cu-GS eklem (1) normal havadaki (45% RH) ve (2) 80% RH'daki I-V karakteristiği ($T=300$ K).

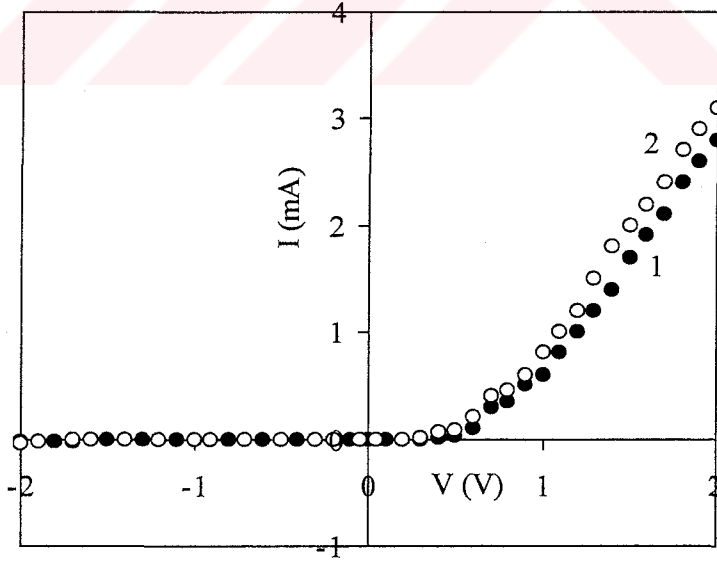


Şekil 4.9 Cu-GS eklem (1) karanlık ve (2) aydınlıkta I-V karakteristiği ($T=300$ K).

Nem ortamındaki akımların artışı, eklemlerin metalik (Cu, Au) filmler üzerinde su moleküllerinin parçalanması, hidrojenin iyonlaşması ve oluşan protonların iletkenliğe katkıda bulunması ile yorumlandı.

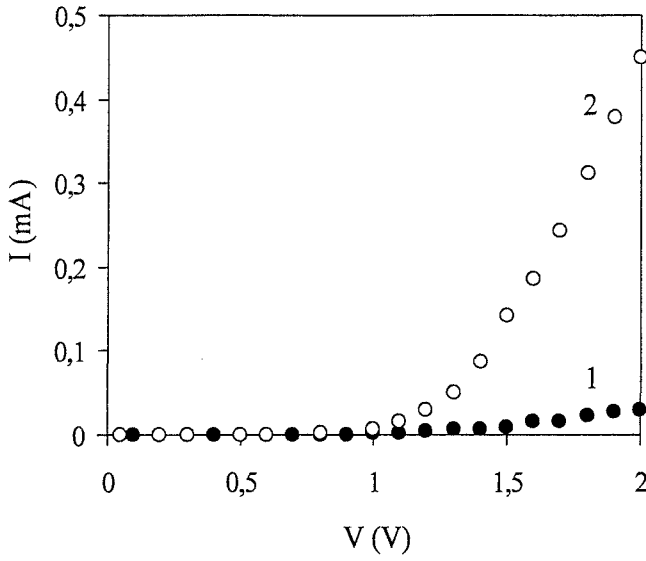


Şekil 4.10 Cu-Si eklem (1) normal havadaki (45% RH) ve (2) 80% RH'daki I-V karakteristiği (T=300 K).



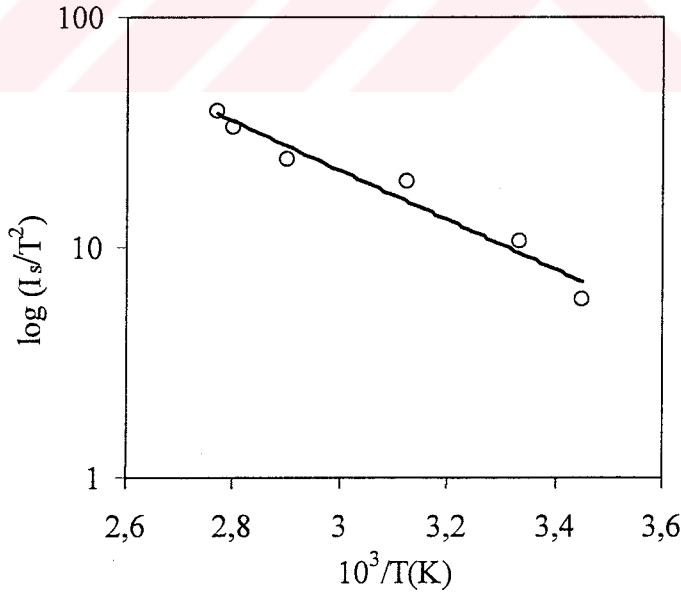
Şekil 4.11 Cu-Si eklem (1) karanlık ve (2) aydınlıkdaki I-V karakteristiği (T=300 K).

Dikkat çekici bir başka olay da nemli ortamın, Cu-GS ve Cu-Si eklemlerinin I-V karakteristiğinde daha etkili olması (Şekil 4.8, 4.10) ve GS-Si eklemlerde çok az etki göstermesidir (Şekil 4.6).



Şekil 4.12 Cu-GS eklemının ters yöndeki akımının (1) normal havadaki (%45 bağıl nem) ve (2) % 80 bağıl nemdeki I-V karakteristiği ($T=300$ K).

2. bölümde gösterildiği gibi Schottky diyotlarının I-V karakteristiklerinin ters yöndeki doyma akımı (I_s) eklemdeki potansiyel engel yüksekliği ile belirlenmektedir (Denklem 2.8). Denklem 2.8 kullanılarak, doyma akımının sıcaklıkla bağılılığı deneylerinden potansiyel engelin yüksekliği (Denklem 3.20) hesaplandı. Cu-GS eklemın farklı sıcaklıklarda (300-400 K) doyma akımı ($V = -1$ V) ölçüldü. Şekil 4.13’de doyma akımının sıcaklıkla değişimi verilmektedir.

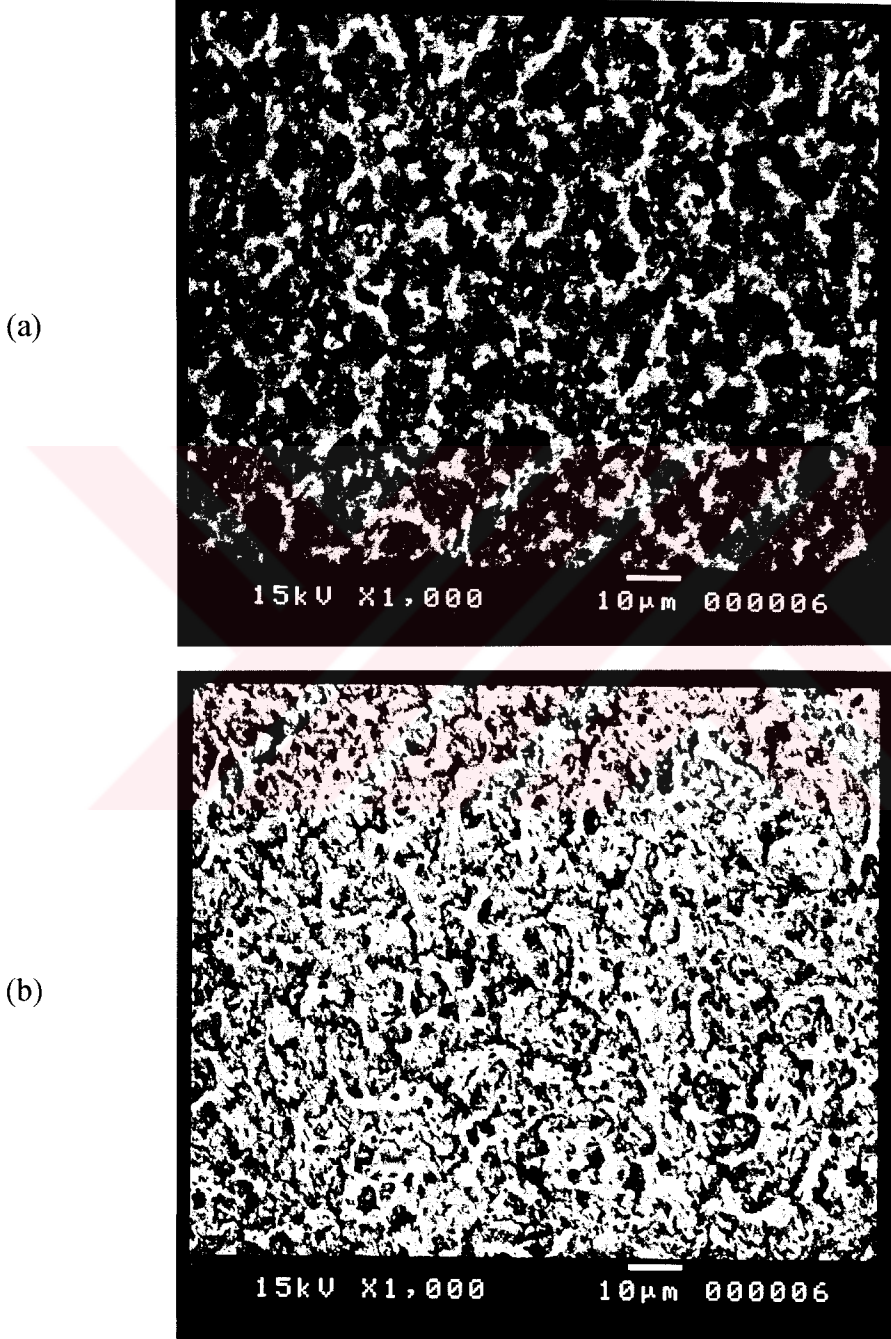


Şekil 4.13 Cu-GS ekleminde doyma akımının sıcaklıkla değişimi ($V=-1$ V).

Bu eğriden ve (3.20) bağıntısından engel yüksekliği, $\Phi_B = 0,24$ eV olarak hesaplandı.

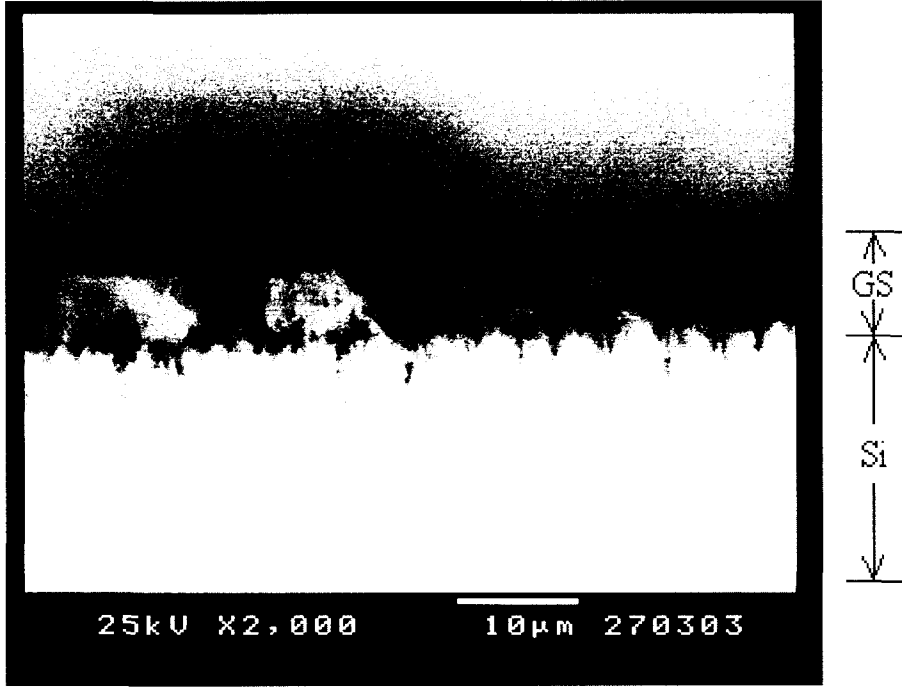
4.2.2 Cu-Gözenekli Silisyum Filmlerin SEM Analizleri

Gözenekli silisyum ile Cu film kaplı gözenekli silisyumun SEM fotoğrafları karşılaştırıldı (Şekil 4.14 a-b). Cu filminin gözenekli yapı üzerine yüzeyin şeklini alarak yayıldığı ve gözenekleri kaplayarak kapattığı görüldü (Şekil 4.15 a-b).

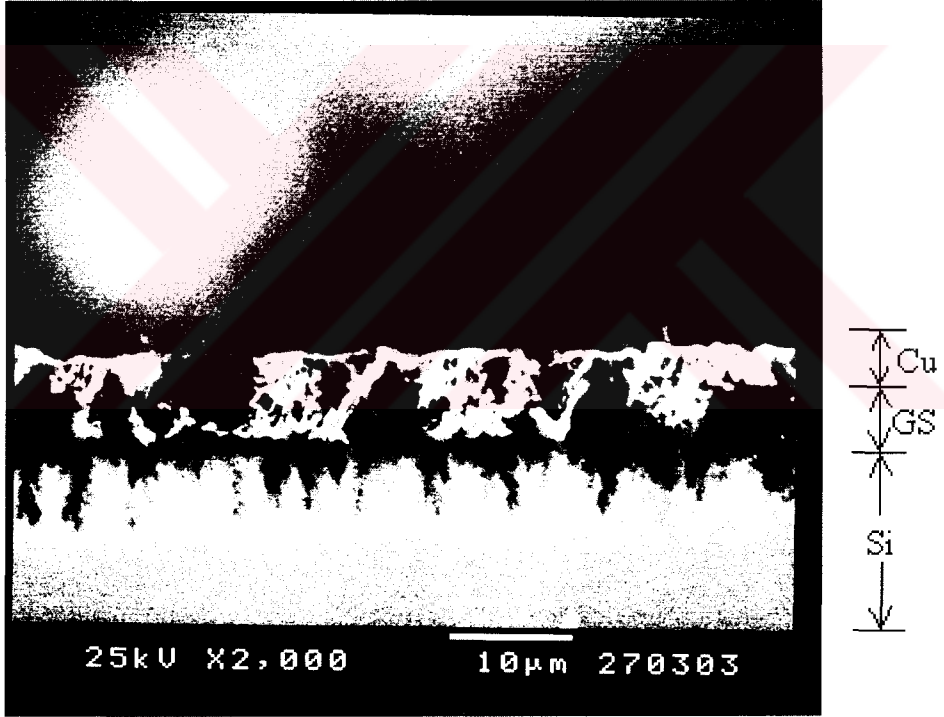


Şekil 4. 14 (a) Temiz gözenekli silisyumun ve (b) Cu filmi kaplı gözenekli silisyumun üstten görüşleri.

(a)



(b)

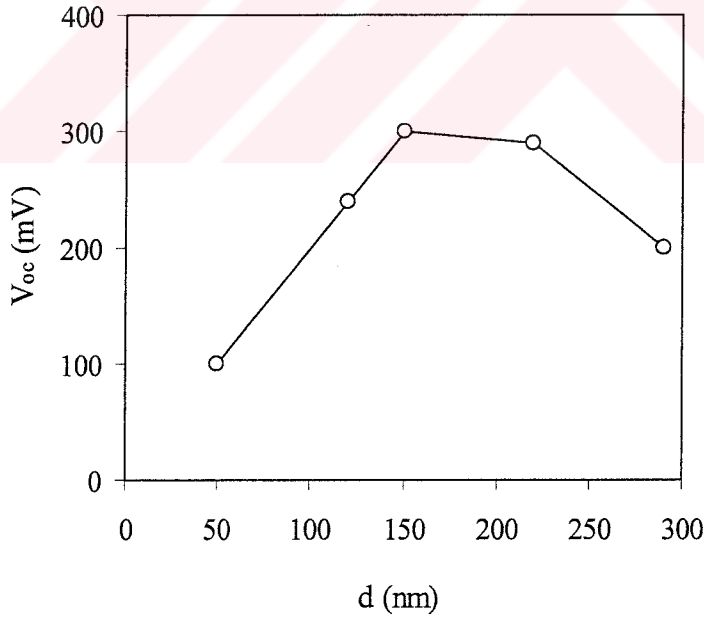


Şekil 4. 15 (a) Gözenekli silisyumun ve (b) Cu-GS eklemi kesit görünüşleri.

4.2.3 Bakır Kalınlığının Cu-GS Eklemlerin Açık Devre Gerilimine Etkisi

Cu-GS eklemlerinin neme (hava buharına) duyarlılık özellikleri, havadaki su moleküllerinin dolayısıyla suyun bileşenlerinin (oksijen ve hidrojen), bakır filminden geçmesi ve Cu-GS sınırına çabuk ulaşması ile bağlı olabilir. Bu bakımdan bakır filmin kalınlığının açık devre geriliminin oluşmasına etkisi incelenmiştir. Bunu belirleyebilmek için GS yüzeyi üzerine çeşitli kalınlılarda bakır kaplandı ve nemli ortamdaki (%95 bağıl nem) V_{oc} değişimi izlendi. Yapılan deneylerde Cu kalınlığının V_{oc} 'ye etkisi olduğu gözlemlendi (Şekil 4.16).

V_{oc} 'nin Cu filmin kalınlığı ile değişimi iki olayla sınırlıdır. 1. Katalizör rolünü oynayan polikristalik Cu filmin kalınlığı küçük olduğunda, bu filmin toplam yüzey alanı da küçüktür ve bu nedenle Cu-GS sınırına ulaşan protonların sayısı azdır. 2. Cu filmi kalın olduğunda protonların Cu-GS sınırına difüzyonu, bakır film ile engellenir. Sonuç olarak Cu katalizör kalınlığının ideal bir büyüklüğü vardır ve tüm deneysel çalışmalarda en iyi etkiyi sağlayan 150 nm kullanılmıştır (Dzhafarov vd., 2004).

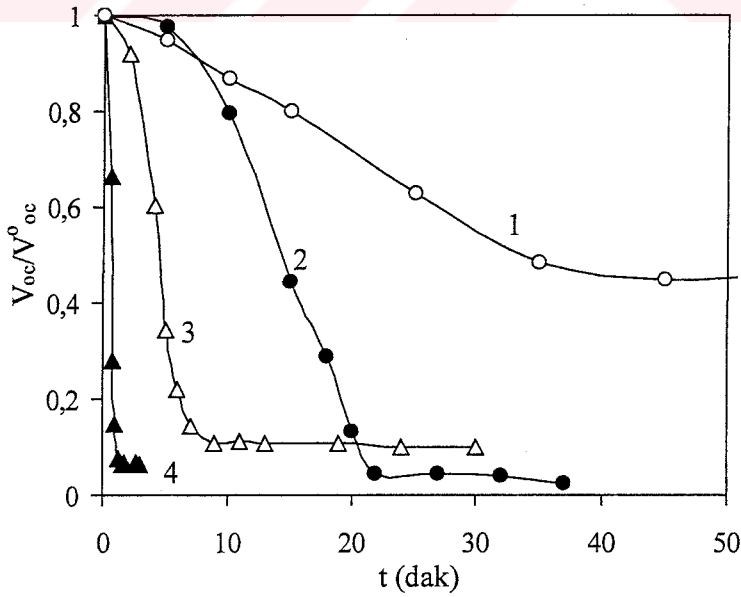


Şekil 4.16 Cu-GS eklemdaki Cu kalınlığı ile V_{oc} 'nin değişimi (% 95 RH).

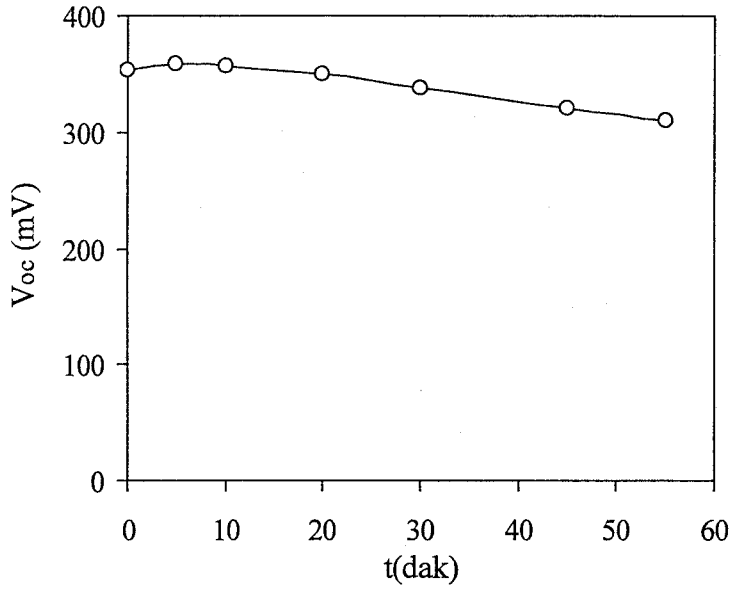
4.2.4 Tavlamanın Cu-GS Eklemlerinin Açık Devre Gerilimine Etkisi

Cu-GS ekleminde bakır tabaka üzerindeki, oksijen difüzyon katsayısının sıcaklığa bağlı değerini bulabilmek için tavlama deneyleri yapıldı. Cu-GS eklemi havada çeşitli sıcaklıklarda (60, 100, 150 ve 200°C) tavlanoarak V_{oc} değışimi incelendi. Tüm sıcaklık değeri için tavlama süresinde V_{oc} değeri (%80 bağıl nemde) düşüş gözlemlendi. Yüksek sıcaklıklarda V_{oc} değeri daha keskin düşüş olduğu belirlendi. V_{oc}/V_{oc}^0 'ın % 80 bağıl nemdeki grafiğı Şekil 4.17'de verildi. Burada V_{oc}^0 , $t=0$ için açık devre geriliminin değeri. V_{oc} 'nin tavlama süresiyle azalması, bakır filmin oksitlenmesi ile yorumlanabilir.

Hava ortamında, oksijenin havadan Cu filmine difüzyonu sonucunda önce filmin yüzey bölgesinde CuO_2 oluşur. Zaman arttıkça oksijenin Cu filmindeki difüzyonu, bakırın daha derin bölgelerine varır ve CuO_2 filmin kalınlığı zamanla artar. Havada tavlama süresinde Cu filmin CuO_2 filmine dönüşmesi sonucunda hidrojen difüzyonu eklem yönünde engellenir. Bu nedenle açık devre gerilimi düşer. Cu-GS filmin havada tavlama bu oksitlenme mekanizmasını desteklemek için deneyler vakum ortamında ($T=150^\circ C$, $P=1,3$ Paskal) tekrar edildi. Şekil 4.18'den de görüldüğü gibi vakumda tavlama deneyinde açık devre gerilimi çok az değişmektedir (Dzhafarov vd., 2002). Bu da vakumda Cu-GS eklem üzerinde Cu oksitlenme olayının çok düşük olduğunu gösterir.



Şekil 4.17 Havada tavlama ve hemen sonra 80% RH nemde V_{oc} 'nin ölçümü (1) $T=60^\circ C$, (2) $T=100^\circ C$, (3) $T=150^\circ C$, (4) $T=200^\circ C$ (% 80 bağıl nemde).



Şekil 4.18 Vakumda ($P=1,3$ Paskal) tavlama süresinin açık devre gerilimine etkisi ($T=150^{\circ}\text{C}$, 80 % RH).

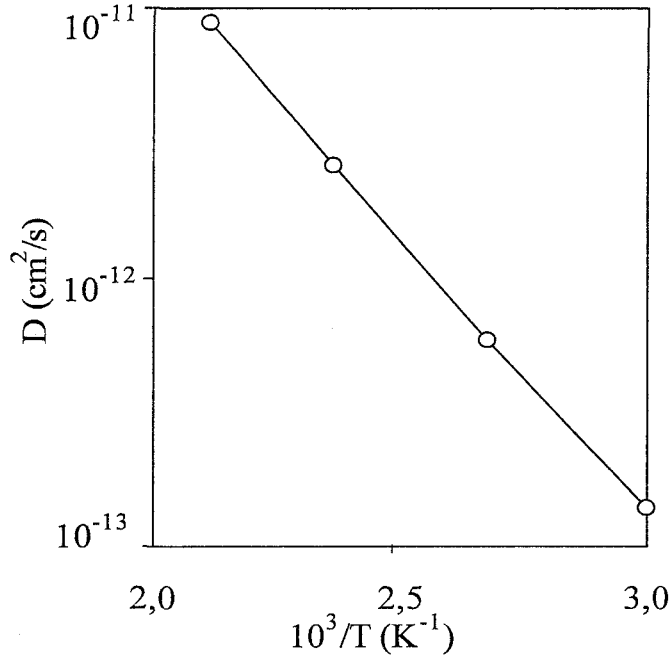
Farklı sıcaklıklarda havadaki tavlama süresine bağlı olarak (V_{oc} - t) grafiğinin verileri (Şekil 4. 17) kullanarak oksijenin Cu filmindeki difüzyon katsayısı aşağıdaki denklem ile elde edildi.

$$V_{oc} = C_d(Dt)^{-1/2} \quad (4.1)$$

Burada, D oksijenin Cu filmindeki difüzyon katsayısı, d Cu tabakasının kalınlığı ve C' 'de bir sabittir.

Bakır filmindeki oksijenin difüzyon katsayısının değişimi, 60 - 200°C sıcaklık aralığında aşağıdaki ifade ile verilmektedir (Dzhafarov vd., 2002)

$$D = 5.2 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{0.44\text{eV}}{kT}\right) \quad (4.2)$$



Şekil 4.19 Cu filmindeki oksijen difüzyonu katsayısının sıcaklıkla değişimi.

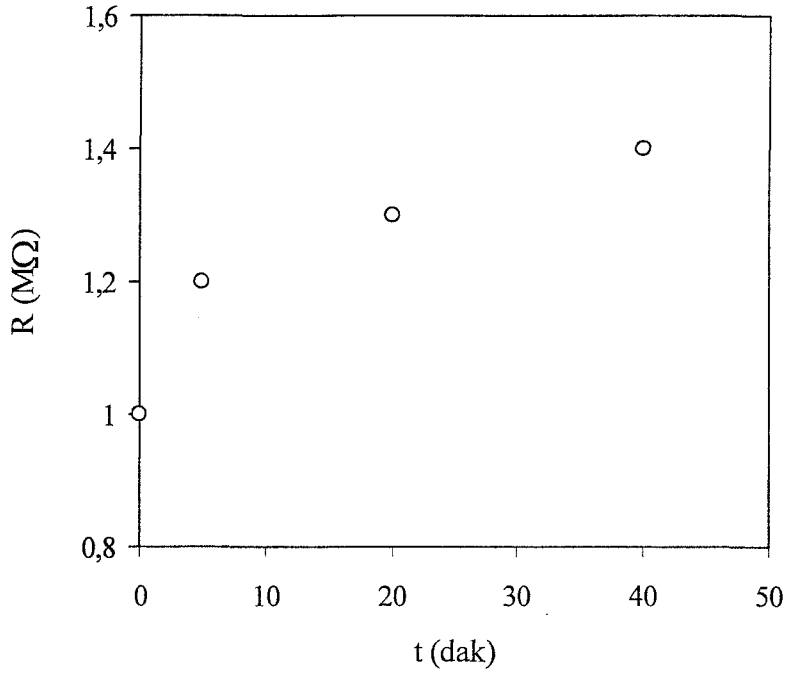
Şekil 4.19’da görüldüğü üzere, Cu filmindeki oksijen difüzyon katsayısı (60-200°C sıcaklık aralığında) $1,4 \times 10^{-13}$ ‘den $8,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ artmaktadır. Oksijen difüzyonunun aktivasyon enerjisinin küçük olması (0,44 eV), oksijenin Cu filminde tane sınırları boyunca hareketlenmesi ile yorumlanabilir.

4.2.5 Cu Difüzyonunun GS İnce Filmlerin Elektrik Özelliklerine Etkisi

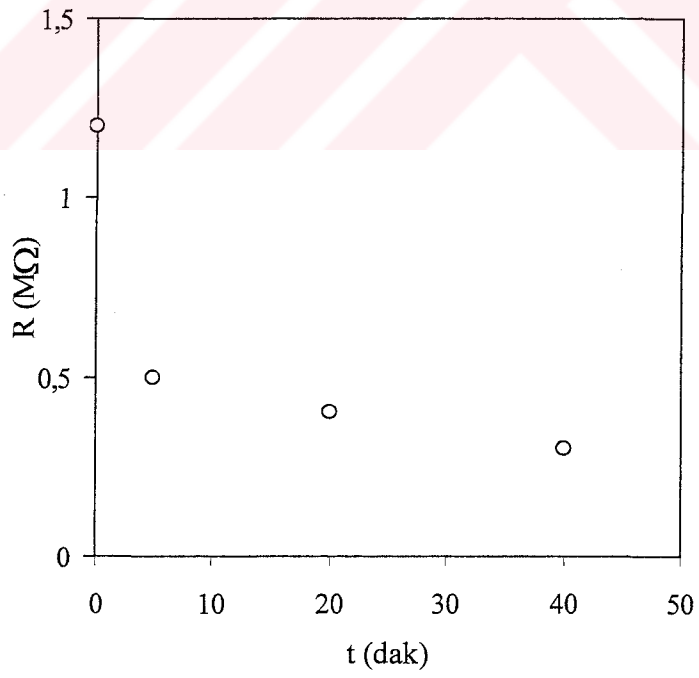
Cu-GS eklemlerin tavlama süresinde, bakırın GS filmlerine difüzyonu sonucunda filmlerin elektrik özellikleri değişebilir. Bu olayı incelemek için aşağıdaki deneyler yapıldı.

Si altlığın üzerinde GS filminin büyümesi sürecinde aniden akım yoğunluğunun artırılması sonucunda GS ince filmi elde edildikten sonra filmin her iki yüzeyine Cu filmleri kaplandı. Daha sonra havada veya vakumda tavlama yapıldı ($T=80^\circ\text{C}$) ve filmin direnci iki prob yöntemiyle ölçüldü.

Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de havada ve vakumda tavlama süresinin GS filmin direncine etkisi verilmektedir. Bu iki ortamdaki direncin zamanla farklı davranışını, havadaki tavlama oksijenin GS filmine difüzyonu ile yorumlamak mümkündür.



Şekil 4.20 Havada tavlama süresinin ($T=80^{\circ}\text{C}$) GS filmin direncine etkisi.

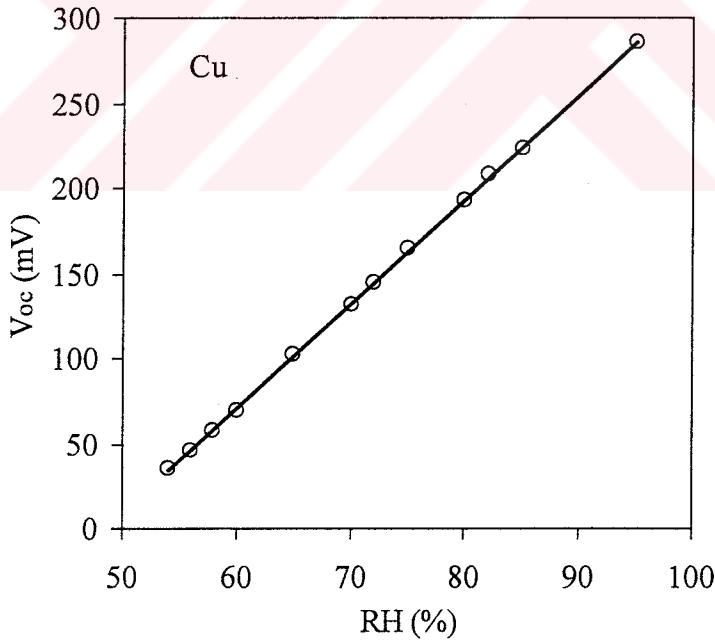


Şekil 4.21 Vakumda tavlama süresinin ($T=80^{\circ}\text{C}$) GS filmin direncine etkisi.

4.2.6 Cu-GS Eklemlerin Neme Duyarlılık Karakteristikleri

Yukarıda belirttiğimiz gibi Cu-GS eklemlerinde nem ortamında açık devre gerilimi uyarılmaktadır. Burada açık devre geriliminin bağıl nemle değişimi incelemelerinin sonuçları verilmektedir. Şekil 4.22'den görüldüğü gibi bağıl nem 55% RH'dan 95% RH'a arttıkça açık devre gerilimi yaklaşık lineer olarak 30 mV'dan 290 mV'a kadar artmaktadır. Cu-GS ekleminde açık devre geriliminin nem ortamında oluşmasının mekanizmasını aşağıdaki gibi ifade etmek mümkündür.

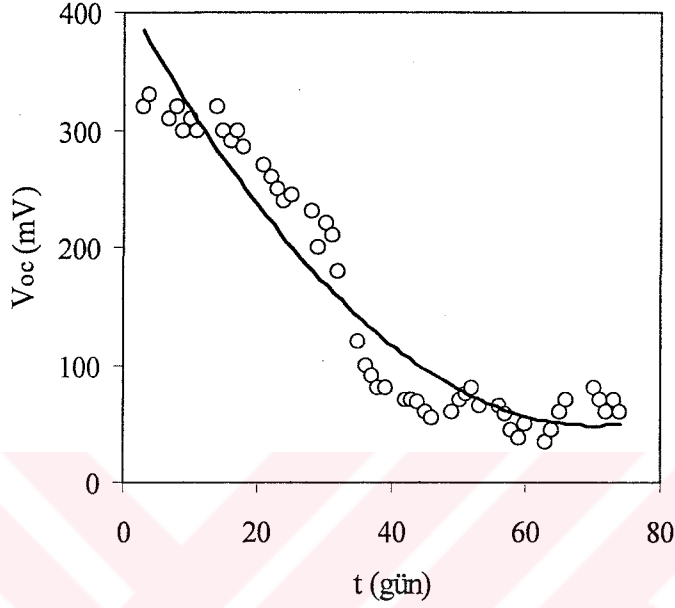
Katalizör rolünü oynayan Cu üzerine gelen su molekülleri (H_2O) iyonlara (H^+), elektronlara (e^-) ve oksijen moleküllerine ayrılır ($2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ ve $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$). Bir alternatif reaksiyon da suyun proton (H^+) ve OH^- iyonlarına ayrışmasıdır ($H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$). Her iki reaksiyonda da küçük boyutlu hidrojen iyonları Cu tabakadan geçip Cu-GS ekleme ulaşır, büyük boyutlu O_2 veya OH^- iyonları geçemez. Eğer hidrojen iyonları bir donör gibi davranırsa, GS film boyunca protonların (H^+) konsantrasyon gradyanı meydana gelir ve sonuçta sınır bölgesinde dipoller oluşturarak açık devre gerilimini meydana getirir (Dzhafarov vd., 2004).



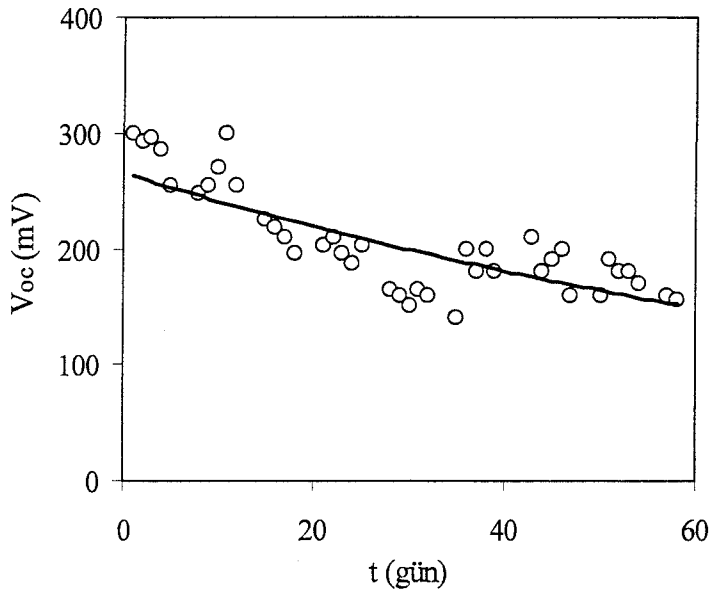
Şekil 4.22 Açık devre geriliminin nemli ortamdaki değişimi.

Cu-GS eklemlerin nem ortamında elektrik gerilimi üretiminden yararlanılarak bir tür nem sensörü önerilebilir. Ancak bazı problemler de mevcuttur. Cu-GS eklemin nemdeki açık devre geriliminin değeri zaman içinde değişim gösterir. Şekil 4.23 ve 4.24'da sırasıyla tavlınmamış

ve vakumda tavllanmış ($T=200^{\circ}\text{C}$, $t=20$ dak) Cu-GS eklemlerin açık devre geriliminin zamanla değişimi verilmektedir. Bu iki eğri karşılaştırıldığında tavlınmamış eklemin V_{oc} 'sinin azalma hızı daha büyüktür. Tavlınmış örnekteki V_{oc} 'nin zamana dayanıklılığını tavlama süresinde GS yüzeyindeki Si-O bağlarının doyması olarak yorumlamak mümkündür.

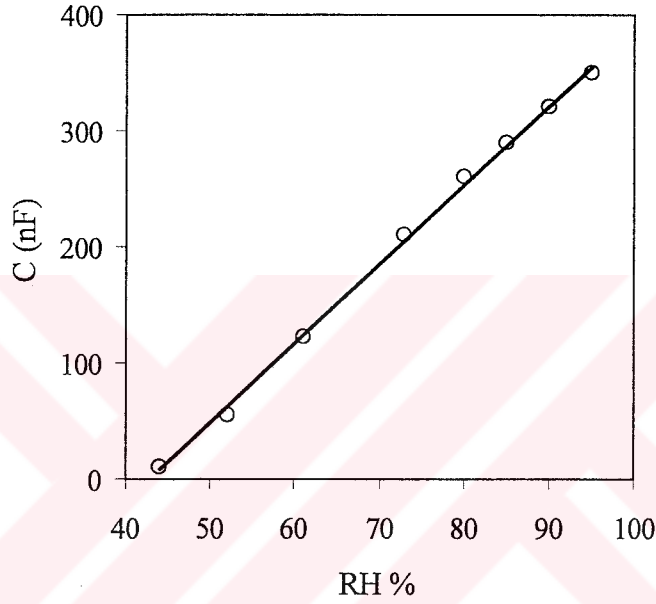


Şekil 4.23 Tavlınmamış Cu-GS ekleminde açık devre geriliminin zamanla değişimi (95 % RH).



Şekil 4.24 Tavlınmış Cu-GS ekleminde açık devre geriliminin zamanla değişimi (95 % RH).

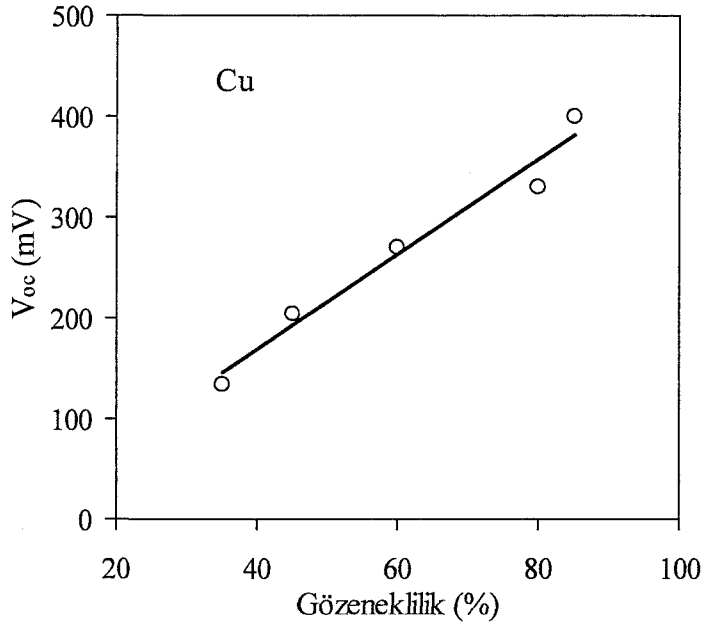
Literatür kısmında da bahsedildiği gibi nem sensörü ile ilgili bazı çalışmalarda kapasitans değişiminden yararlanılmıştır. Cu-GS eklemlerin kapasitansının nem ortamındaki değişimi hakkında literatürde bilgiler yoktur. Bu çalışmada nem ortamının Cu-GS eklemlerinin kapasitansına etkisi incelenmiştir. Nemli ortama yerleştirilen Cu-GS eklemlerde kapasitans değerleri keskin değişim göstermiştir. Şekil 4.25’den görüldüğü gibi kapasitansın bağıl nemle 50-350 nF aralığında ($f=1$ kHz) artışı gerçekleşmiştir. Nem ortamında kapasitansın artışı hidrojen iyonlarının difüzyonu sonucunda GS filmin dielektrik katsayısının değişimi ile yorumlamak mümkündür. Bu özelliklerinden de yararlanılarak nem sensörü önerilebilir.



Şekil 4.25 Cu-GS ekleminin kapasitansının bağıl nemle değişimi.

4.2.7 Gözenekliliğin Cu-GS Eklemlerin Açık Devre Gerilimine Etkisi

Yukarıda GS üzerindeki metal filmin kalınlığının, farklı ortamlarda tavlamanın Cu-GS eklemlerinin neme duyarlılığına etkisi incelenmiştir. Burada GS filminin gözenekliliğinin eklemlerin açık devre gerilimine etkisinin sonuçları verilmektedir. Deneyler, Şekil 4.26’da görüleceği üzere, GS filmlerinin gözeneklilikleri ile açık devre geriliminin doğru orantılı arttığını göstermiştir. Bu olayı gözeneklilik arttıkça GS filmin yüzey alanının artışı ile bağlamak mümkündür.

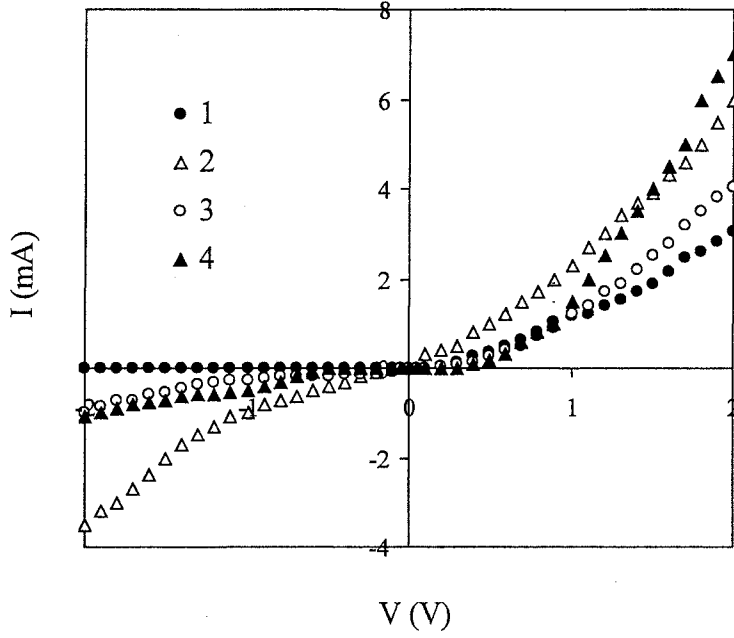


Şekil 4.26 Gözenekliliğin Cu-GS eklemlerin açık devre gerilimine etkisi.

4.2.8 Hidrojen İçeren Elektrolitlerde Cu-GS Eklemlerinin Pil Özellikleri

Dünyada genellikle fosil esaslı enerji kaynakları kullanılmakta ve bu kaynaklar hızla tükenmektedir. Bu enerji sorunu, bilimi sürekli olarak başka enerji kaynakları bulmaya yöneltmiştir. Güneş pilleri, nükleer enerji, rüzgar gücünden yararlanılan sistemler ve bunun gibi çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmada ise gözenekli silisyum esaslı pil geliştirilmeye çalışıldı.

Schottky kontağı gibi davranan metal-GS ekleminin nem hassasiyeti gösterdiğinden ve sensör gibi kullanılabileceğinden bahsedilmişti. Bu düşünceden yola çıkılarak hidrojen içeren sıvılar içinde Cu-GS eklemlerin I-V karakteristiklerinin değişimi ve V_{oc} üretiminin oluşması beklenebilir. Bu amaçla Cu-GS eklemlerin I-V karakteristikleri oda şartlarında ve hidrojen içeren farklı elektrolitlerde (H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, $NaBH_4$) incelendi (Şekil 4.27). Nemli ortamdaki I-V karakteristiğinde olduğu gibi çeşitli hidrojen içerikli bu sıvıların içinde de akım değerlerinde artış gözlemlendi. Doğru yöndeki akımlarda birkaç kat, ters yöndeki akımlarda ise 10-20 kat büyümeye gerçekleşmiştir.



Şekil 4.27 Cu-GS eklemnin çeşitli hirojen bileşikli sıvılardaki I-V karakteristikleri (1) hava, (2) sodyum borhidrür (NaBH_4), (3) borik asit (H_3BO_3), (4) tinkalkonitte $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Cu-GS eklemi çeşitli hidrojen içerikli sıvıların içine yerleştirilerek açık devre gerilimi V_{oc} , ve kısa devre doyma akısı J_{sc} (Kontak Alanı = $7.8 \times 10^{-3} \text{cm}^2$) belirlendi (Çizelge 4.1). Görüldüğü gibi $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ elektrolite yerleştirilen Cu-GS pili en yüksek 350 mV gerilim üretmektedir. Metal-GS eklemine bu pil karakteristiğinin Proton Exchange Membrane (PEM) olarak adlandırılan ve günümüzde üzerinde çokça çalışılan sisteme benzediği düşünüldü. Gözenekli silisyum üzerindeki metal kaplama (Cu veya Au) bir tür katalizör rolü oynar. Hidrojen içerikli moleküller, katalizör rolü oynayan metalik filmden geçerek hidrojen iyonları şeklinde Cu-GS sınırına doğru yayılırlar ve burada potansiyel farkı meydana getirirler. Bu hidrojen iyonlarının iletkenliğe katkısı nedeniyle de sıvı içindeki Cu-GS eklemnin akımında artış gözlenir.

Çizelge 4.1 Cu -GS eklemine hidrojen içeren çeşitli sıvılardaki V_{oc} ve J_{sc} değerleri.

	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)
Oda Şartları	2	0
Nem (95% RH)	180	0,025
Su	210	0,102
Benzin	200	0,128
Etanol	225	0,384
H ₃ BO ₃	300	1,282
Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	350	2,051

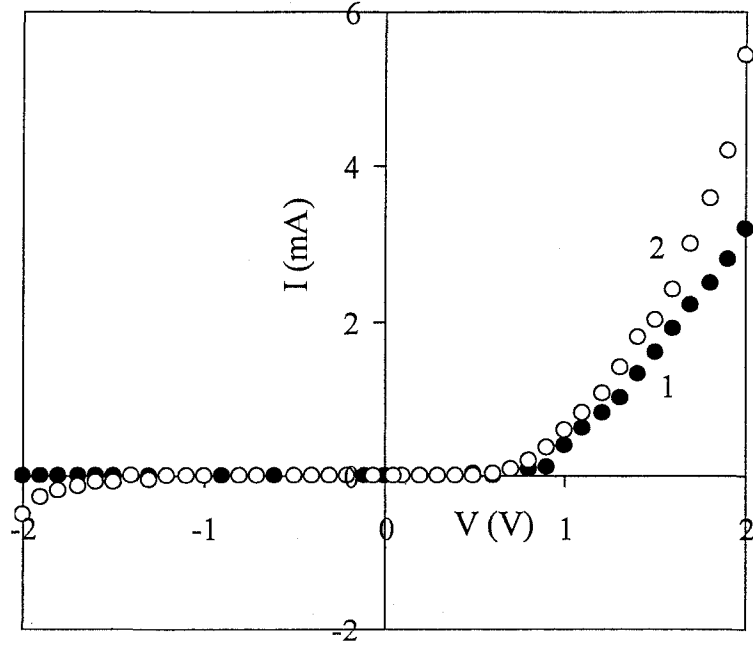
4.3 Au-GS Eklemlerin Özellikleri

Bu kısımda Au-GS-Si eklemlerinin elektriksel karakteristikleri analiz edildi. Bu karakteristiklere tavlamanın, ışığın, nemin ve başka ortamların etkisi incelendi. Sıcaklığa bağlı hidrojen difüzyon katsayısı hesaplandı. Eklemlerden yararlanılarak nem sensörü ve mini hidrojen pili önerildi.

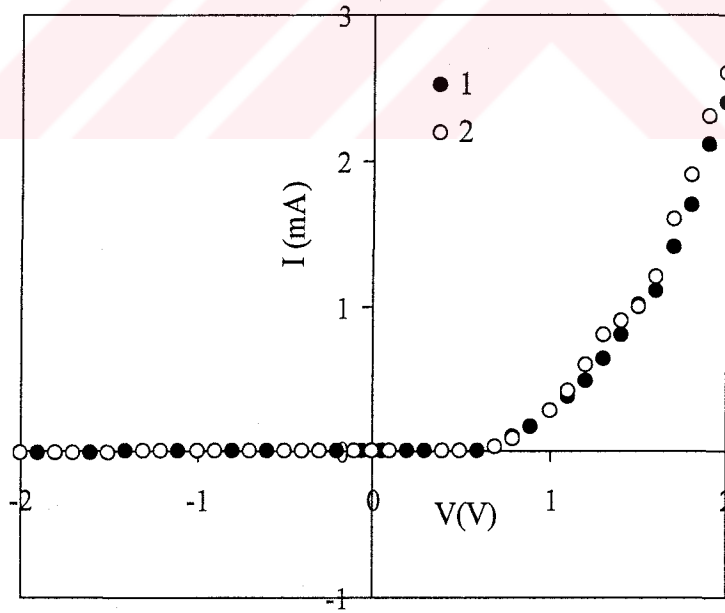
4.3.1 Au-GS Eklemlerin I-V Karakteristikleri

Au-GS eklemleri elde etmek için bölüm 3.4’de ifade edildiği gibi GS-Si yapının üzerine elektron beam yöntemiyle Au filmi buharlaştırıldı. Şekil 3.10’da gösterildiği gibi Si ve GS yüzeylerine In kontağı, Au kaplı yüzeye ise Ag kontak yapılmıştır. Au-GS eklemine I-V karakteristikleri oda şartlarında ve nemli ortamda karanlıkta ve aydınlıkta incelenmiştir.

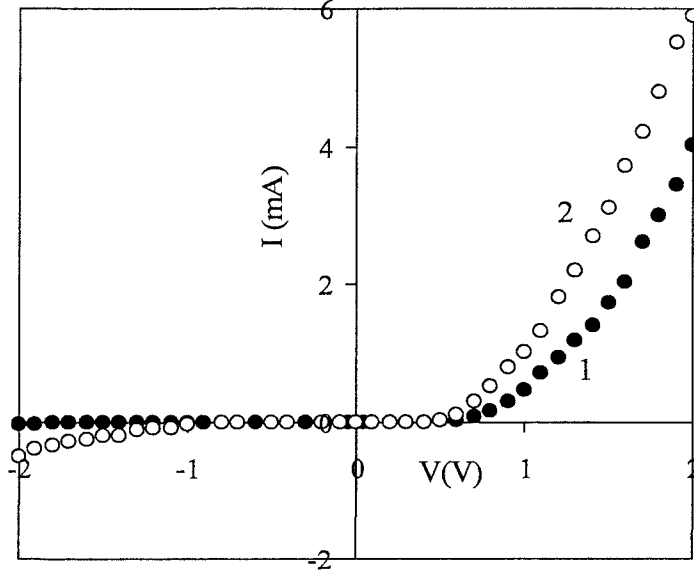
Au-GS ve Au-GS-Si eklemlerinin ikisinin de oda şartlarındaki I-V karakteristikleri tam olmasa da yaklaşık olarak Schottky eklem özelliği gösterir (Şekil 4.28, 4.30). Aydınlık ve karanlıkta pek bir fark olmadığı ancak nem ortamında değişim görüldüğü açıktır (Şekil 4.29, 4.31). Au filminin kutbu (+) iken doğru yön voltajındaki akımın ters yön voltajından büyük olduğu görülür. Bağlı nemde her iki yönde de akım değişimi gözlenir. Nemli ortamda (%80 RH), doğru yön akımdaki artış 1,5-2 kat iken, ters yön akımdaki artış 10-15 kat olarak gözlenmiştir.



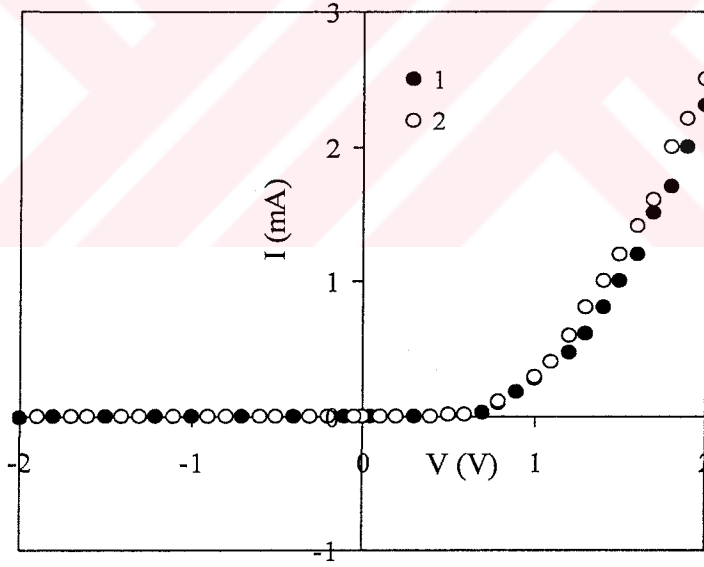
Şekil 4.28 Au-GS eklem (1) normal havadaki (45% RH) ve (2) 80% RH'daki I-V karakteristikleri ($T=300$ K).



Şekil 4.29 Au-GS eklem (1) karanlık ve (2) aydınlıkta I-V karakteristikleri ($T=300$ K).

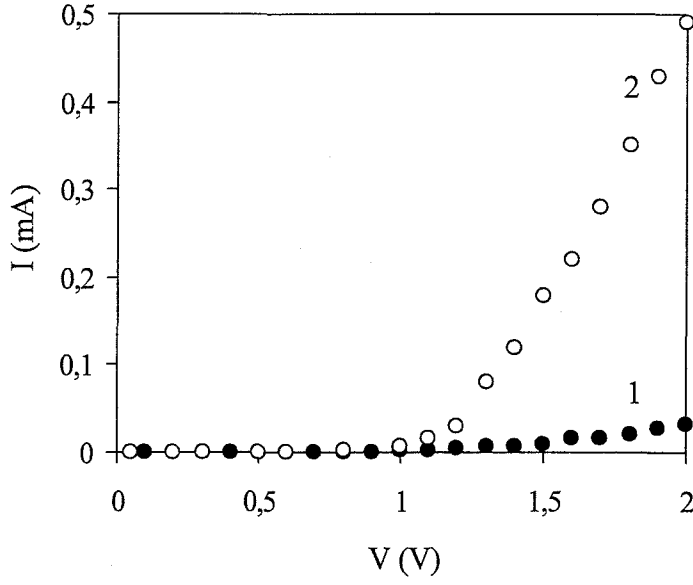


Şekil 4.30 Au-GS-Si eklem (1) normal havadaki (45% RH) ve (2) 80% RH'daki I-V karakteristikleri ($T=300$ K).



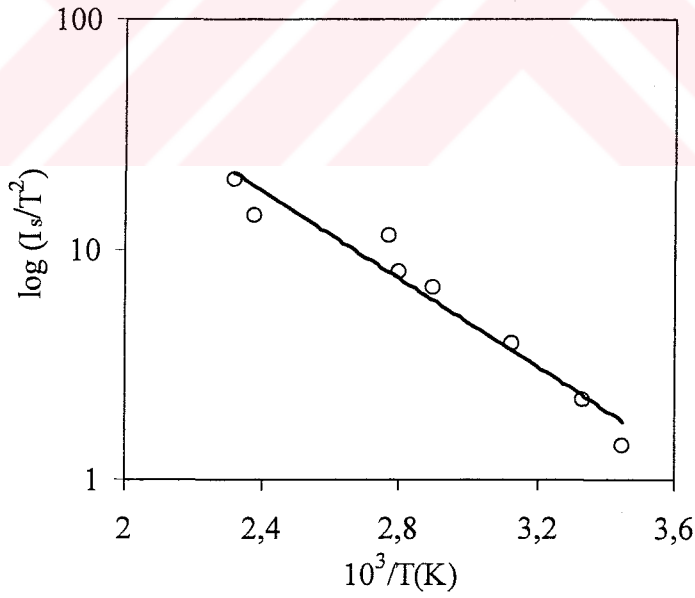
Şekil 4.31 Au-GS-Si eklem (1) karanlık ve (2) aydınlıkdaki I-V karakteristikleri ($T=300$ K).

Böylece ortamın nemi Au-GS eklemlerin I-V karakteristiklerine keskin etki gösterir, oysa ışığın etkisi çok azdır. Nemli ortamda ters yöndeki akımda çok daha keskin artış görülür. Bu ortalama 10-15 kat artış Şekil 4.32'de gösterilmiştir. Ayrıca Au-GS eklemdaki Schottky engel yüksekliği $V = -1$ V'daki doyma akımı için hesaplanmıştır.



Şekil 4.32 Au-GS eklemının ters yöndeki akımının (1) havadaki (45% RH), (2) 8% RH'daki I-V karakteristiği

Au-GS eklemındaki potansiyel engel yüksekliğini bulmak için ters yön akımın sıcaklığa bağılılığı 300-400 K aralığında incelenmiştir (Şekil 4.33).

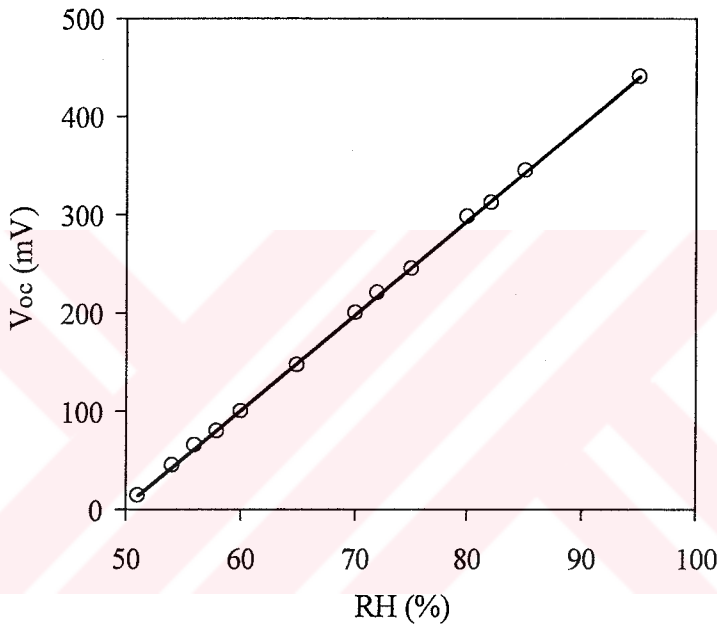


Şekil 4.33 Au-GS eklemінде doyma akımının sıcaklıkla değişimi ($V = -1$ V).

Şekil 4.33 ve (3.20) bağıntısından yararlanılarak engel yüksekliği, $\Phi_B = 0,18$ eV olarak hesaplandı.

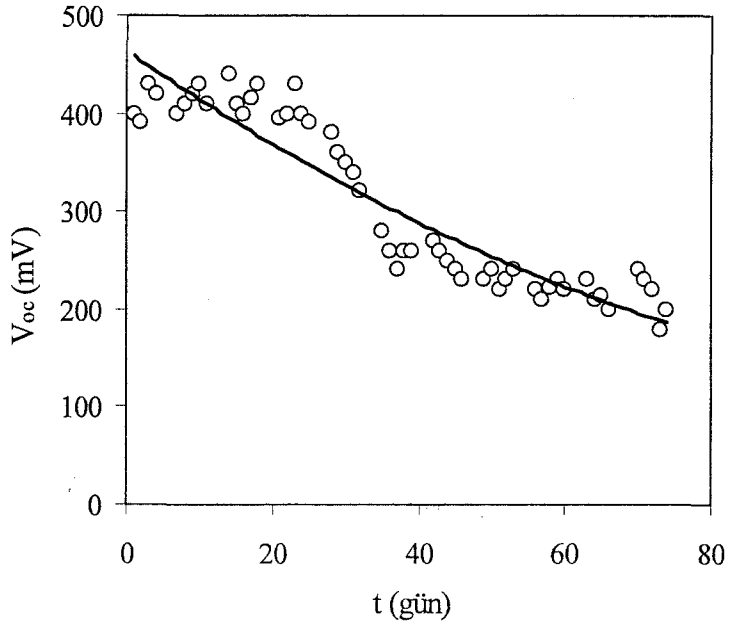
4.3.2 Au-GS Eklemlerinde Neme Duyarlılık karakteristikleri

Au-GS eklemlerinde, Cu-GS eklemlerinde olduğu gibi nem ortamında Au ve GS filmlerin arasında açık devre geriliminin (450 mV'a kadar) oluşması gözlemlendi. Değişim lineerdir ve artış %50 RH'dan % 95 RH'a kadar 30 mV'dan 450 mV'a kadar değişmektedir (Şekil 4.34). Au-GS eklemi, 10 mV/RH duyarlılığa sahip nem ölçer davranışı göstermektedir. Böyle nem ölçerlerin neme tepki zamanı yaklaşık olarak 2-3 saniye olarak ölçüldü. Au-GS eklemlerinde nem ortamında V_{oc} üretimi, Cu-GS eklemlerde olduğu gibi aynı mekanizma ile yorumlanabilir.

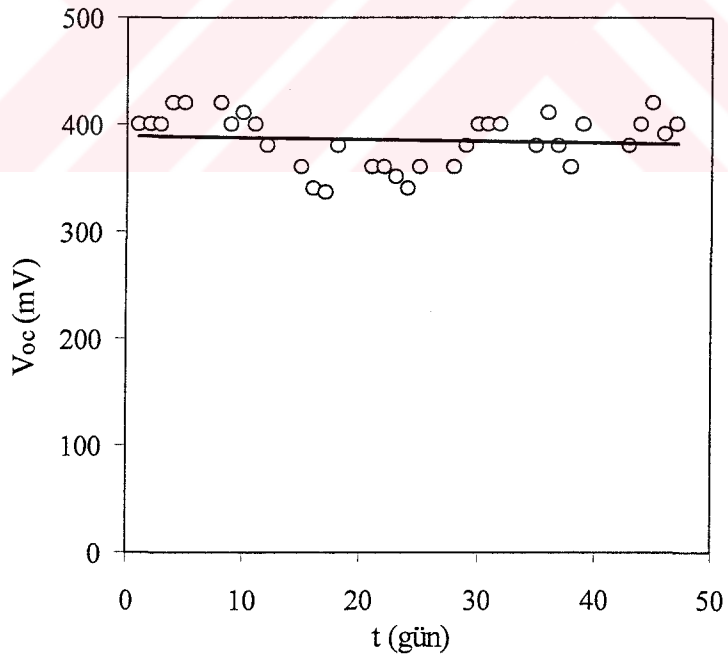


Şekil 4.34 Au-GS eklemde açık devre geriliminin nemli ortamdaki değişimi.

Au-GS eklem de, Cu-GS eklemde olduğu gibi bir tür nem sensörü olarak önerilebilir. Au-GS eklemde nemdeki açık devre geriliminin değeri zaman içinde değişim gösterir (Şekil. 4.35). Vakumda tavllanmış ($T=200^{\circ}\text{C}$, $t=20$ dak.) Au-GS eklemde V_{oc} 'sinin zamanla değişimi tavlansız eklemde göre daha azdır (Şekil 4.36). Böylece tavlansız Au-GS örneklerin dayanıklı parametrelere sahip olmasından dolayı nem sensörü gibi kullanılması daha uygundur. Au-GS yapıdaki V_{oc} değişimi, Cu-GS yapıya göre daha az gerçekleştiğinden nem sensörü için daha uygun bir eklemdir.

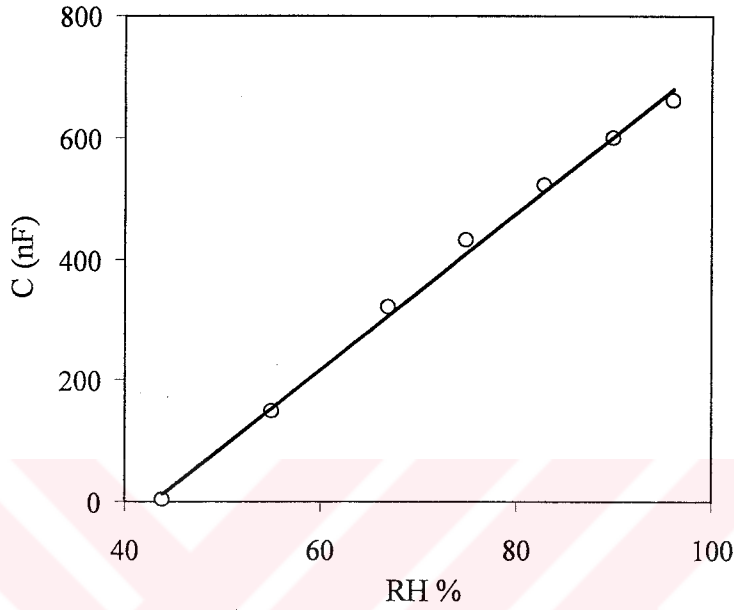


Şekil 4.35 Tavlanmamış Au-GS ekleminde açık devre geriliminin zamanla değişimi (95% RH).



Şekil 4.36 Tavlanmış Au-GS ekleminde açık devre geriliminin zamanla değişimi (95% RH).

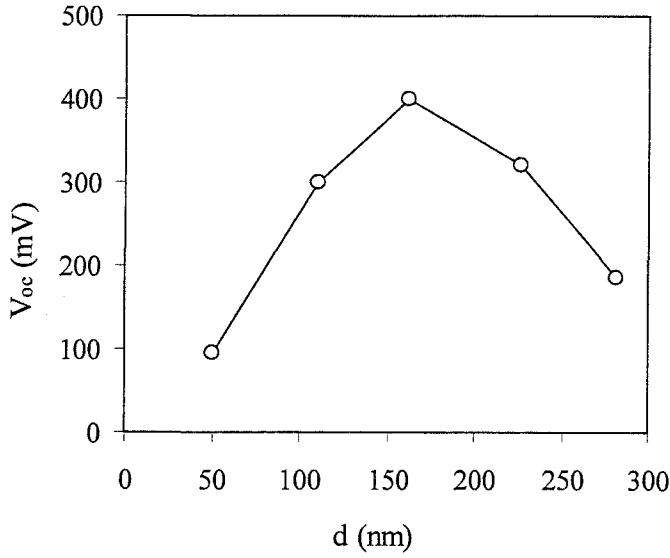
Au-GS eklemlerin kapasitansı, Cu-GS eklemleri gibi, neme duyarlılık özellikleri göstermektedir. Bu çalışmada nemli ortama yerleştirilen Au-GS yapılarda kapasitans değerleri keskin artış göstermiştir ($f=1\text{kHz}$) (Şekil 4.37). Au-GS eklemlerin nem ortamındaki kapasitans değişimi, Cu-GS eklemlerde olduğu gibi yorumlamak mümkündür.



Şekil 4. 37 Nemli oratamda Au-GS eklemin kapasitans değişimi.

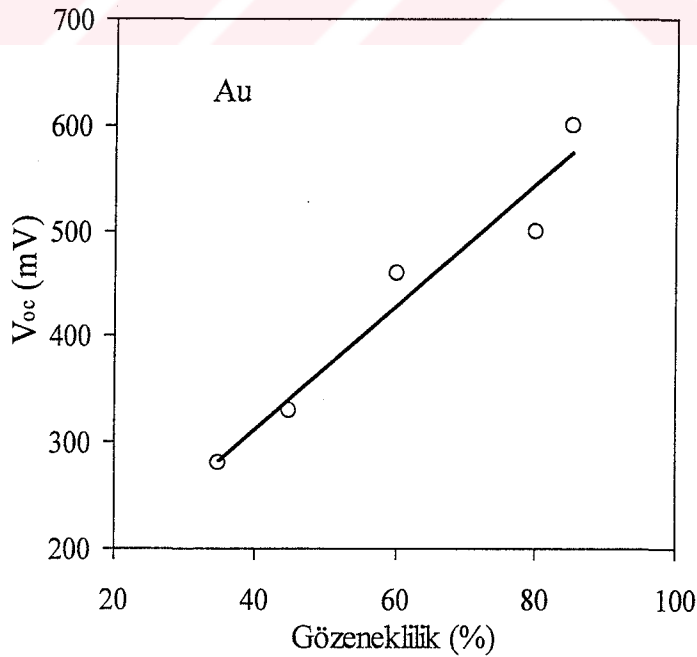
4.3.3 Altının Kalınlığının ve GS Filmin Gözenekliliğinin Au-GS Ekleminde Açık Devre Gerilimine Etkisi

Au-GS ekleminde V_{oc} oluşturma mekanizmasının, Cu-GS ekleminde olduğu gibi hidrojen iyonlarının (protonların) Au filminden Au-GS sınırına difüzyonu ile bağlı olduğundan, Au filmin kalınlığının V_{oc} 'ye etkisi incelenmiştir (Şekil 4.38). Bunu belirleyebilmek için GS yüzeyi üzerine çeşitli kalınlılarda Au kaplandı ve V_{oc} değişimi izlendi (95% RH). Yapılan deneylerde kalınlığın V_{oc} 'ye etkisi olduğu gözlemlendi. Bu etkinin mekanizması, Cu katalizöründe olduğu gibidir. Tüm deneysel çalışmalardaki örnekler için en yüksek etki olan kalınlık (160 nm) kullanıldı.



Şekil 4.38 Au-GS eklemdaki Au kalınlığı ile V_{oc} 'nin değişimi (%95 bağıl nemde).

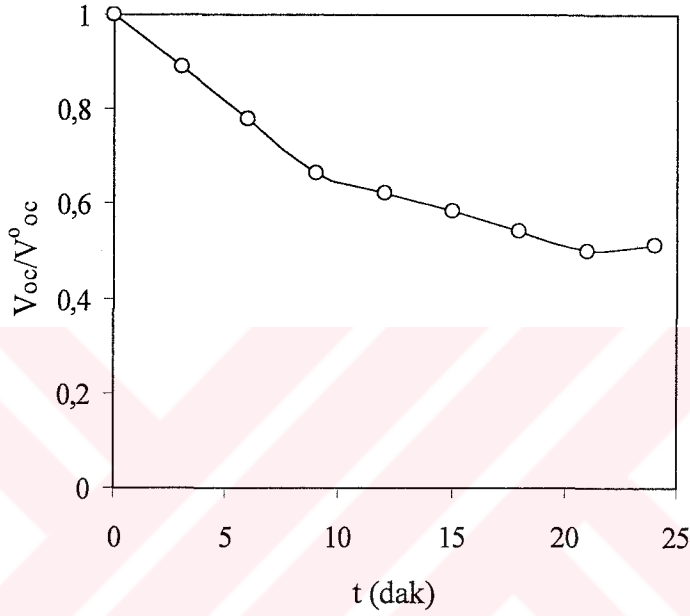
Au metalik film kalınlığının açık devre gerilimine etkisi incelemesinden sonra, bu çalışmada GS filmin gözeneklilik derecesinin açık devre gerilimine etkisi de araştırıldı. Bunun için farklı gözenekliliğe sahip olan filmler elde edildi. Filmlerin üzerine Au filmi kaplandı ve oluşan eklemlerde V_{oc} ölçüldü (Şekil 4.39). Şekilden görüldüğü gibi gözeneklilik arttıkça V_{oc} artmaktadır. Böylece, Au-GS eklemlerde daha büyük açık devre gerilimi elde etmek için, yani nem sensörünün duyarlılığını arttırmak için yüksek gözenekliliğe sahip filmlerin kullanılması önemlidir.



Şekil 4.39 Au- Si eklemda gözenekliliğin açık devre gerilimine etkisi.

4.3.4 Hidrojenin GS Filmlerinde Difüzyon Katsayısı

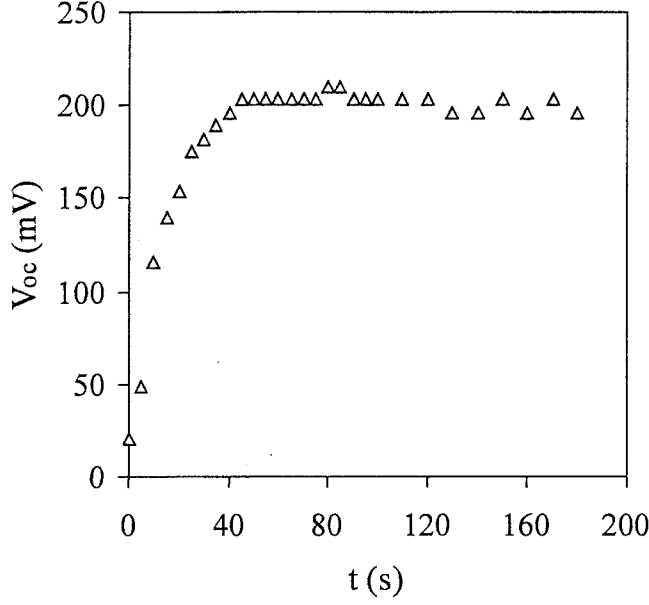
Hidrojen difüzyon katsayısını GS filmlerde incelemek için, farklı sıcaklıklardaki tavlama süresinin V_{oc} 'nin değişimine etkisi belirlendi. Au-GS-Si eklemi havada tavlandı ($T=150^{\circ}\text{C}$). Açık devre geriliminin tavlama ile değişimi (80% RH) incelendi. V_{oc}/V_{oc}^0 'ın % 80 bağıl nemdeki grafiği Şekil 4.40'da verildi.



Şekil 4.40 Havada tavlama süresinin açık devre gerilimine etkisi ($T=150^{\circ}\text{C}$) (% 80 bağıl nemde).

Au-GS eklemine atmosferdeki tavlama deneyleri sonucunda açık devre geriliminde keskin bir değişim gözlenmedi. Yani Cu-GS eklemine olduğu gibi yüksek oksitlenme söz konusu değildir.

Au-GS eklemindeki açık devre geriliminin nem ortamındaki doyma zamanı ve değişim verileri sıcaklığı bağılı olarak incelendi. Örneğin, 70% RH nem ortamında $T=353\text{ K}$ 'de bir Au-GS eklemine açık devre geriliminin zamanla değişimi ölçüldü (Şekil 4.41). 323-353 K sıcaklık aralığında ise doyma süresi Au-GS-Si yapıda 40 saniyeden 2 dakikaya kadar değişkenlik gösterir.



Şekil 4.41 Au-GS-Si eklemde, açık devre geriliminin (70% RH) tavlama (323 K) süresi ile değişimi.

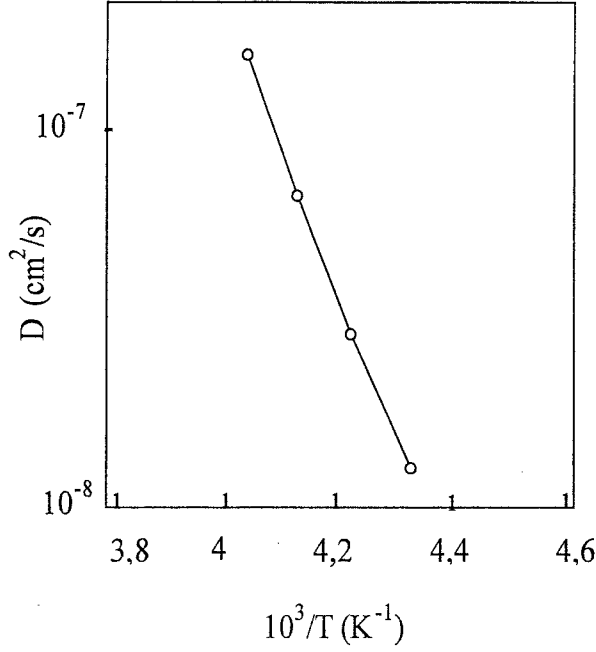
(V_{oc}-t) grafiğinden yararlanılarak GS üzerindeki hidrojen difüzyon katsayısı hesaplandı

$$D = cd^2 \left[\frac{dV_{oc}}{d(t^{-1})} \right]^{-1} \quad (4.3)$$

Burada d, gözenekli silisyumun kalınlığı ve c bir sabittir. 70% RH'da ve 323-352 K sıcaklık aralığındaki GS filmindeki hidrojen difüzyon katsayısı değişimi Şekil 4.42'de verilmiştir. Hidrojen difüzyon katsayısının sıcaklığa bağlı denklemi aşağıdaki gibidir

$$D = 1.3 \times 10^{-2} \exp \left(- \frac{0.25 eV}{kT} \right) \quad (4.4)$$

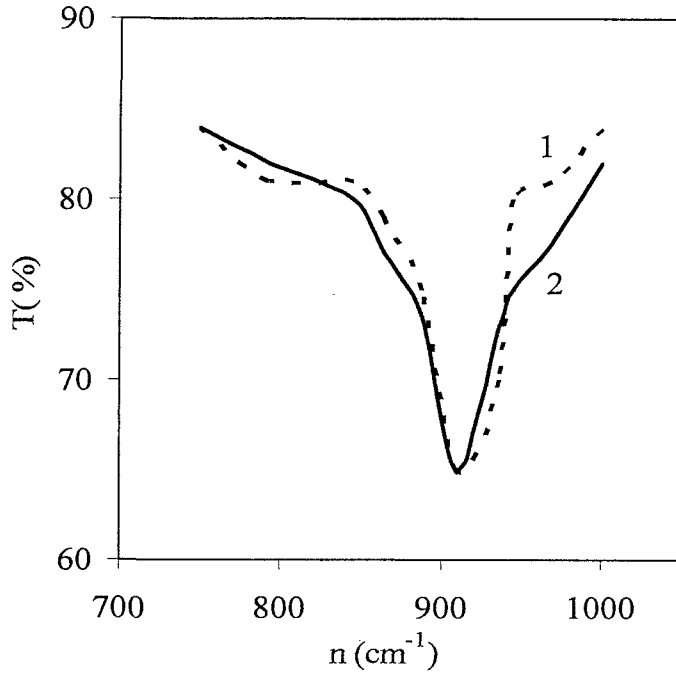
Au-GS ve Cu-GS eklemlerinde nem ortamında V_{oc}'nin oluşması, katalizör rolünü oynayan filmin yüzeyinde su moleküllerinin parçalanması ve hidrojen iyonlarının GS filmin içine doğru difüzyonu ile yorumlanmaktadır. Eğer bu yorum doğru ise, hidrojen difüzyonu sonucunda, Si-H bağlarının artması gözlenmelidir. GS filmindeki Si-H bağlarının sayısı ile ilgili bilgileri, GS filmlerin kızıl ötesi optik soğurma spektrumlarından elde etmek mümkündür. GS filmlerin optik soğurma spektrumlarında $\nu = 910 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu = 2120 \text{ cm}^{-1}$ piklerinin Si-H bağları ile ilgili olduğu bilinmektedir.



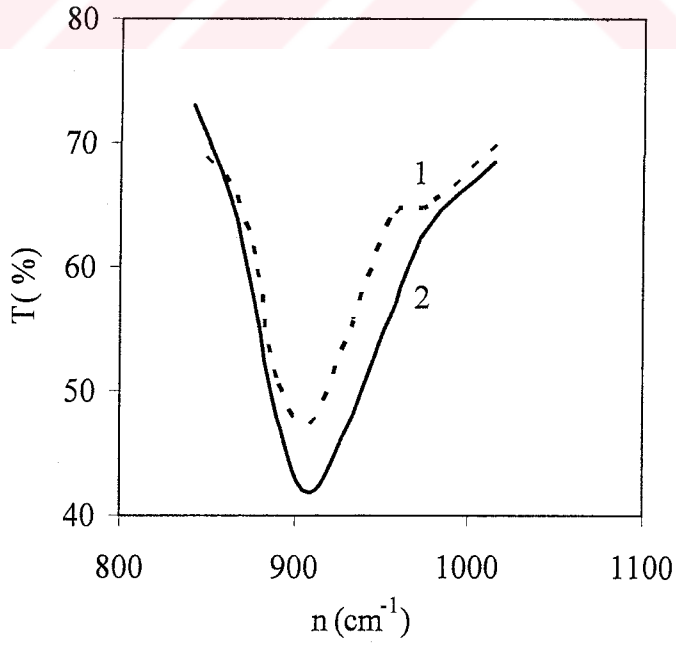
Şekil 4.42 Au-GS-Si eklemde sıcaklığa bağlı hidrojen difüzyon katsayısı.

Kızıl ötesi optik soğurma spektrumları (FTIR) incelemek için GS filmler hazırlandı. 1. tür GS filmlerin her iki yüzeyi açık kaldı. 2. tür GS filmlerin her iki yüzeyine Au filmleri (10 nm) kaplandı. Bu tür filmlerin oda şartlarında (53% RH) FTIR spektrumları ölçüldü. Daha sonra filmler nem ortamında (85% RH) 30 dakika tutuldu ve hemen filmlerin tekrar FTIR spektrumları ölçüldü.

Şekil 4.43’de görüldüğü gibi, 1. tür filmlerin (yüzeyleri açık) (Si-H) ile bağlı pikinin şiddetinde oda şartlarında (53% RH) ve nem ortamında (85% RH) değişim yok derecededir. Yüzeyleri altınla kaplı 2. tür film (Şekil 4.44), nem ortamına (85% RH) yerleştirildiğinde, Si-H pikinin şiddetinde artış gözlenmektedir. Yani altınla kaplı GS filminde, hidrojenin konsantrasyonu, temiz GS filmine göre, daha yüksektir. Başka değişle, bu olay, Au-GS-Au yüzeyine konan su moleküllerinin parçalanması ve GS filmin içine doğru difüzyonu ile yorumlanabilir. Bu da altın filminin katalizör gibi davrandığını gösterir.



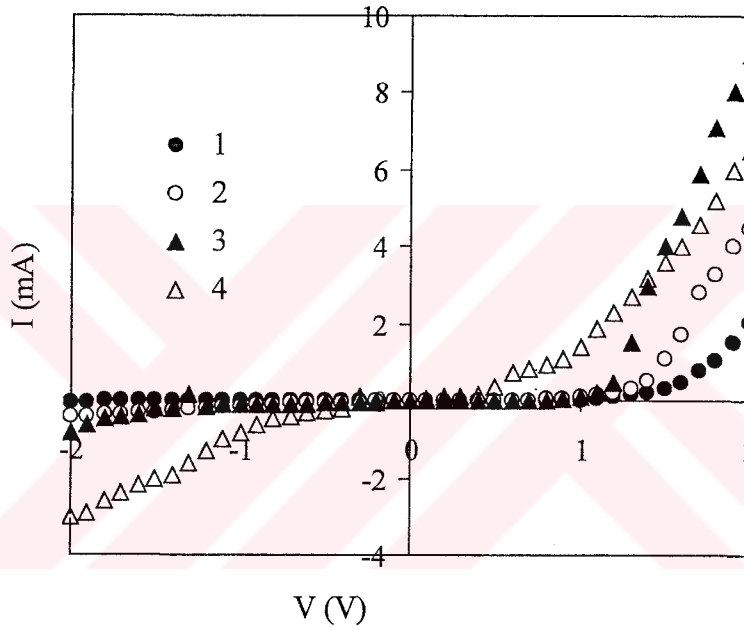
Şekil 4.43 GS filmin FTIR spektrumundaki Si-H piki (1) 53% RH (oda şartları) ve (2) 85% RH (T= 293).



Şekil 4.44 Au-GS-Au eklem FTIR spektrumundaki Si-H piki (1) 53% RH (oda şartları) ve (2) 85% RH (T= 293).

4.3.5 Hidrojen İçeren Elektrolitlerde Au-GS Eklemlerin Pil Özellikleri

Au-GS-Si eklemi, hidrojen içerkli sıvılar içine yerleştirilerek I-V karakteristiği, V_{oc} ve I_{sc} incelendi. Au-GS-Si ekleminin I-V karakteristiği, oda şartlarında (% 45 BN, $T = 300^{\circ}\text{C}$), su içinde, borik asitte (H_3BO_3), tinkalkonitte $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve sodyum borhidrür (NaBH_4) incelenmiştir (şekil 4.45). Bor bileşikli hidrojen içeren sıvıların içine yerleştirilen Au-GS-Si esaslı eklemin Au-GS kontakları arasında, doğru yön ve ters yönde artış vardır. Sodyum borhidrürde (NaBH_4) ise ters yön akımda keskin bir artış gözlemlendi.



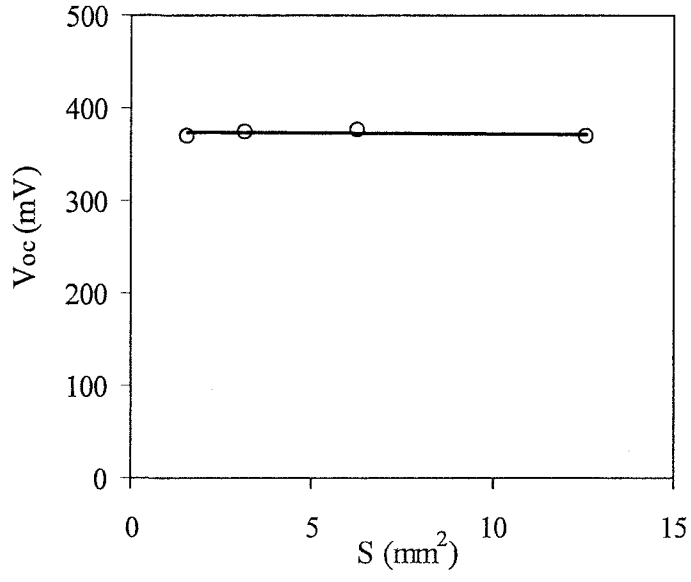
Şekil 4.45 Au-GS-Si ekleminin hidrojen içeren çeşitli bileşikli sıvılardaki I-V karakteristikleri (1) hava, (2) borik asit (H_3BO_3), (3) tinkalkonitte $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve (4) sodyum borhidrür (NaBH_4).

Au-GS-Si eklem hidrojen içerikli çeşitli sıvıların içine yerleştirilerek açık devre gerilimi V_{oc} ve açık devre doyma akısı J_{sc} belirlendi (Çizelge 4.1).

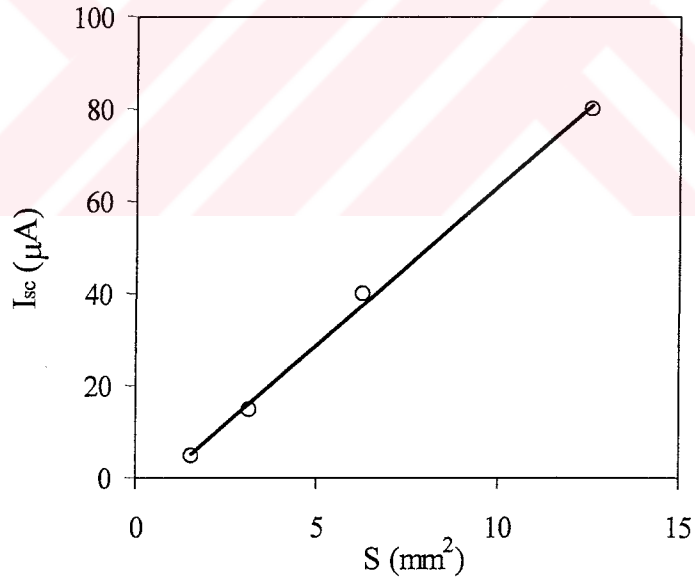
Çizelge 4.2 Au-GS-Si ekleminin hidrojen içeren çeşitli sıvılardaki V_{oc} ve J_{sc} değerleri.

	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)
Hava ortamı	3	0
Nemde (%95 BN)	350	0,06
Su	380	0,64
Aseton	390	0,89
Şekerli Su	390	1,02
Benzin	400	1,15
KOH	420	5,70
Etanol	440	1,02
Tuzlu Su	480	1,28
Metanol	480	1,28
H ₃ BO ₃	500	3,33
Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	550	6,66
NaBH ₄	500	24

Au kaplama alanının açık devre gerilimine etkisi incelendiğinde herhangi bir değişim olmadığı gözlemlendi (Şekil 4.46). Au-GS eklemdaki bariyer engel yüksekliği değişmediğinden, yüzey alanı açık devre gerilimini (V_{oc}) etkilemez. Bunun aksine, farklı Au alanlı Au-GS eklemler sıvı içine konduğunda kısa devre akımında (I_{sc}) lineer değişim gözlemlendi (Şekil 4.47).



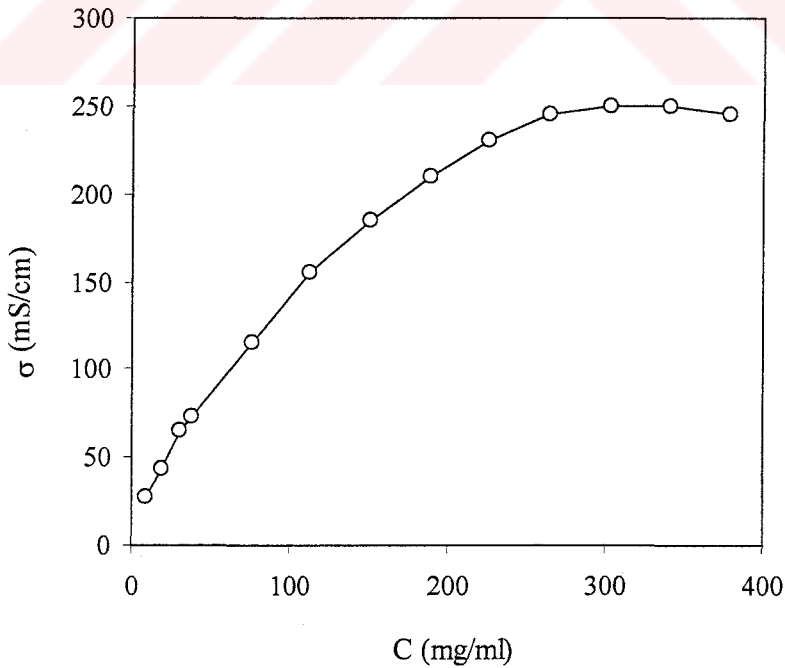
Şekil 4.46 Au-GS eklemin V_{oc} 'sinin altın film alanı ile değişimi (su içinde).



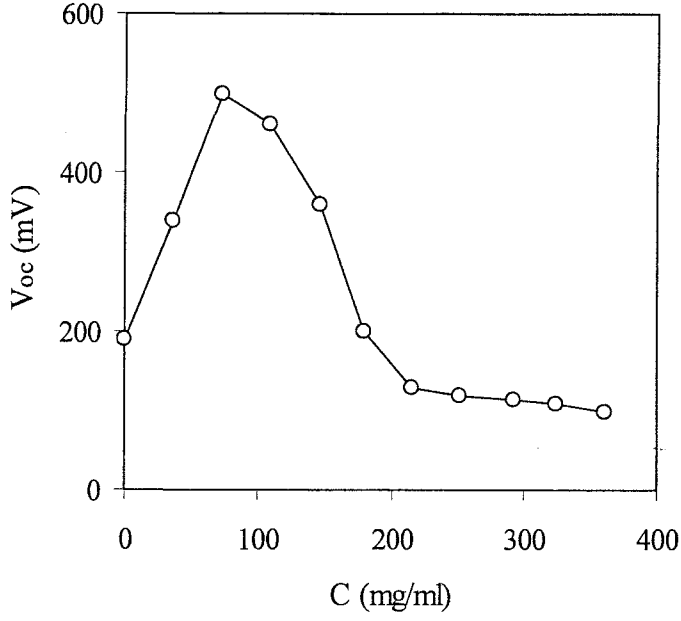
Şekil 4.47 Au-GS eklemin I_{sc} 'sinin altın film alanı ile değişimi (su içinde).

Metal-GS-Si eklemdaki bu pil karakteristiğinin, Proton Exchange Membrane (PEM) olarak adlandırılan ve günümüzde üzerinde çokça çalışılan sisteme benzediği düşünüldü. Gözenekli silisyum üzerindeki metal kaplama (Au) bir tür katalizör rolü oynar. Hidrojen içerikli moleküller, katalizör yüzeyden geçerek hidrojen iyonları (protonlar) şeklinde ekleme doğru yayılırlar ve ekleme ulaştıklarında eklem boyunca elektrik potansiyel farkı oluştururlar.

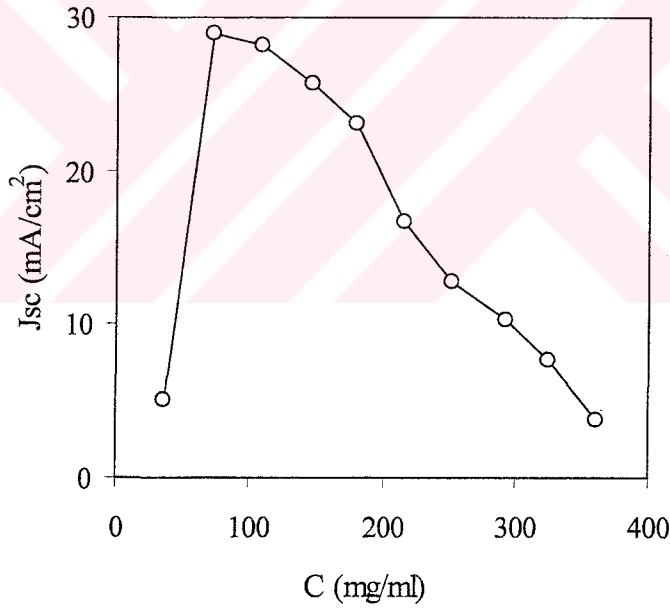
Pil çalışmalarına NaBH_4 ile devam edildi. Öncelikle NaBH_4 su ile çözülerek çeşitli konsantrasyonlardaki NaBH_4 çözeltilerinin iletkenliği “YSI 3200 Conductivity Instrument” kullanılarak ölçüldü. Şekil 4.48’den görüldüğü gibi NaBH_4 konsantrasyonu arttıkça, çözeltinin iyonsal iletkenliği de artar. NaBH_4 su ile karıştırıldığında $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$ ve $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ reaksiyonları meydana gelir. Bu durumda ne kadar çok H^+ iyonları (protonlar) ortaya çıkarsa iletkenlik o kadar artar. Böyle çeşitli konsantrasyonlardaki NaBH_4 çözeltisinin içinde Au-GS-Si ekleminin V_{oc} , I_{sc} ve kapasitans değerleri belirlendi (Şekil 4.49, 4.50 ve 4.51). V_{oc} ve I_{sc} değerlerinde önce bir miktar artma sonra düşüş gözlemlendi. Au-GS ekleminin NaBH_4 çözeltisine konulduğunda V_{oc} ve I_{sc} maksimum değerleri Şekil 4.49 ve 4.50’de görüldüğü gibi 70 mg/ml’lik konsantrasyonlu çözeltide oluşmaktadır. Bu sonuç hidrojen açığa çıkarken aynı zamanda ortaya çıkan NaBO_2 tuzunun gözenekleri tıkaması ile yorumlanabilir.



Şekil 4.48 $\text{NaBH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin iletkenliği.

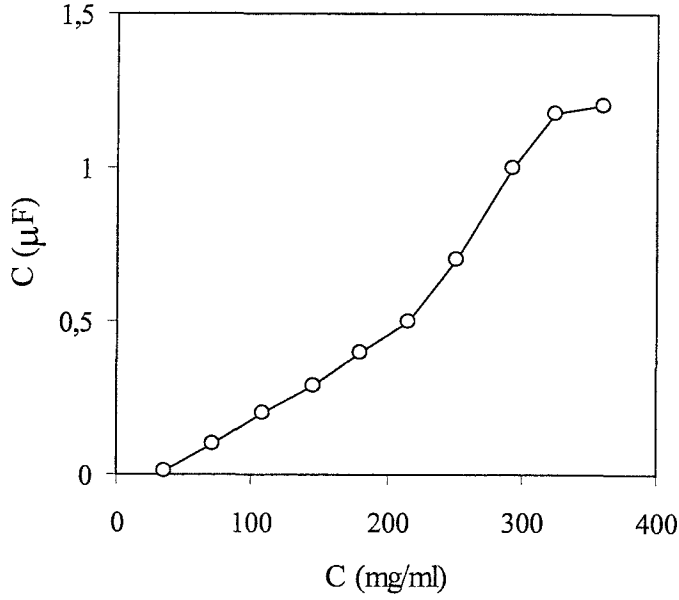


Şekil 4.49 Au-GS-Si eklemine V_{oc} 'sinin, $(NaBH_4+H_2O)$ çözeltilerindeki $NaBH_4$ konsantrasyonuna bağlılığı.



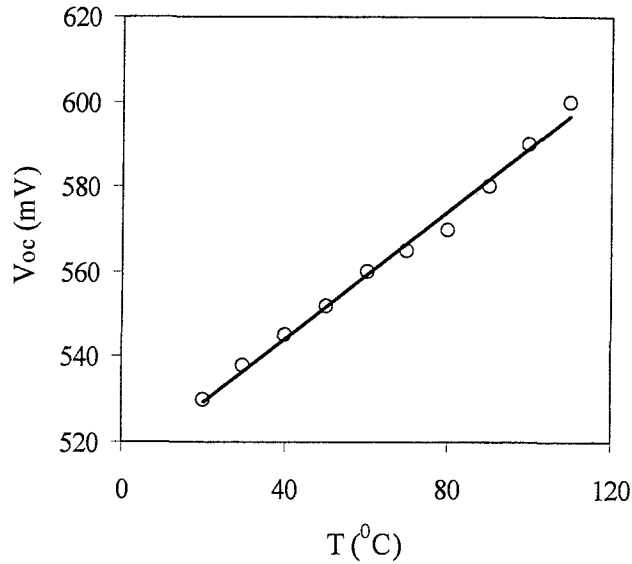
Şekil 4.50 Au-GS-Si eklemine I_{sc} 'sinin, $(NaBH_4+H_2O)$ çözeltilerindeki $NaBH_4$ konsantrasyonuna bağlılığı.

$NaBH_4$ çözeltisi içindeki Au-GS Si örneklerin üçlü seri bağlanmasından $V_{oc}=600$ mV ve $J_{sc}=14$ mA/cm² elde edilirken, paralel bağlanmasından $V_{oc}=300$ mV ve $J_{sc}=28$ mA/cm² elde edildi. Böylece Au-GS eklemler seri bağlandığında açık devre gerilimi ve paralel bağlandığında kısa devre akım yoğunluğunun artışı gözlenmektedir.



Şekil 4.51 Au-GS-Si eklemının kapasitansının, ($\text{NaBH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) çözeltilerindeki NaBH_4 konsantrasyonuna bağılılığı.

Çözeltinin sıcaklığının açık devre gerilimine etkisi incelendi. Şekil 4.52’de örnek olarak, H_3BO_3 esaslı çözelti sıcaklığının Au-GS eklemının V_{oc} ’ye etkisi gösterilmiştir. V_{oc} değerlerinin 293-393 K sıcaklık aralığında 530 mV’dan 600 mV’a yükseldiği gözlemlendi. Benzer bir yükselme açık devre akımında da gözlenmiştir. Bu olayı çözeltideki sıcaklıkla protonların sayısının artışı ile yorumlamak mümkündür.



Şekil 4.52 Çözeltideki ($\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) açık devre geriliminin sıcaklıkla değişimi.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Tek kristal n-tipi Si altlıklar ($\rho=1.25 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, $n=3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ve $\mu=176 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) üzerinde elektrokimyasal yöntemle gözenekli silisyum filmleri hazırlandı. Büyütme şartları değiştirilerek (akım yoğunluğu, zaman vb. gibi) 3-20 μm kalınlığında ve gözenekliliği (% 35-85) aralığında olan gözenekli silisyum filmleri elde edildi. Elektroparlatma yöntemiyle Si altlıklardan ayrılmış GS filmlerin elektrik ve optik özellikleri incelendi. GS filmlerin öz direnci yaklaşık $4,5 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ olarak ve optik yasak band aralığı $E_g=1,92 \text{ eV}$ (% 70 gözeneklilik) olarak belirlendi. GS filmlerin fotoluminesans spektrumu incelendi ($T= 77\text{K}$ ve $T= 300\text{K}$) ve kırmızı-turuncu bölgede (2,1-2,2 eV) şiddetli lüminesans gözlemlendi.

Elektron mikroskobu yüzey analizleri (SEM) sonucunda gözeneklerin boyutları (5-8 μm) olarak ölçüldü. Ayrıca gözeneklerin yaklaşık olarak koni şeklinde olduğu gözlemlendi. Gözenekli silisyum SEM fotoğrafları ile Cu film kaplı gözenekli silisyum fotoğrafları karşılaştırıldı. Cu filminin gözenekli yapı üzerine yüzeyin şeklini alarak yayıldığı görüldü.

Elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile Cu-GS-Si ve Au-GS-Si yapılar elde edildi. Bu yapıların ayrı ayrı Cu(Au)-GS, Cu(Au)-GS-Si ve GS-Si eklemlerinin akım-gerilim karakteristikleri, normal oda şartlarında, karanlıkta ve aydınlıkta, nem ortamında ve hidrojen içeren farklı elektrolitlerde araştırıldı. Metal içeren Cu(Au)-GS, Cu(Au)-GS-Si eklemlerin I-V karakteristikleri Schottky diyot davranışı gösterdiler. GS-Si eklemler ise omik özellikleri gösterdiler. Cu-GS ve Au-GS eklemlerdeki potansiyel engel yükseklikleri sırasıyla $\Phi_B= 0,24 \text{ eV}$ ve $\Phi_B= 0,18 \text{ eV}$ olarak ölçüldü. Cu(Au)-GS eklemlerinin akım-gerilim karakteristiklerinin ışığa duyarlı olmadıkları görüldü.

Nem ortamının Cu(Au)-GS eklemlerin akım-gerilim karakteristiklerine etkisi görüldü ve incelendi. Nemin ters yön akımlara etkisi, doğru yön akıma göre daha fazladır. Nem ortamında (80% RH) Au-GS eklem için doğru yön akımdaki artış 1,5-2 kat, ters yön akımdaki büyüme ise 10-15 kat olarak gözlemlendi. Nem ortamındaki akımların artışı, eklemlerin metalik (Cu, Au) filmler üzerinde su moleküllerinin parçalanması, hidrojenin iyonlaşması ve oluşan protonların iletkenliğe katkıda bulunması ile yorumlandı.

Cu-GS ve Au-GS eklemlerinde nem ortamında açık devre geriliminin oluşması gözlemlendi. Ortamın bağıl nemliliği arttıkça (40-85% RH) açık devre gerilimi büyümektedir (450 mV'a kadar Au-GS ve 300 mV'a kadar Cu-GS eklem için). Eklemdeki metal filmin kalınlığının (Cu, Au), eklemde nem ortamında üretilen voltaja etkisi incelendi ve maksimum V_{oc} 'ye denk gelen bakırın ve altının kalınlıklığı 150 nm olarak tespit edildi. Farklı gözenekliliğe sahip olan GS filmlerden hazırlanmış Cu(Au)-GS eklemlerinde gözeneklilik büyüdükçe (% 40'dan % 85'e kadar), nem ortamında üretilen voltajın değeri artmaktadır (130 mV'dan 400 mV'a kadar Cu-GS eklemde ve 270 mV'dan 600 mV'a kadar Au-GS eklemde).

Cu-GS ve Au-GS eklemlerin yüksek duyarlılığa sahip (10 mV/ % RH) nem sensörü gibi kullanımı önerildi. Sensörlerin kararlılığı çalışma zamanına bağlı olarak incelendi ve vakumda tavllanmış ($T=200^{\circ}\text{C}$, $t=20$ dak) Cu-GS ve Au-GS sensörleri, tavlınmamış sensörlere göre daha yüksek kararlılığa sahip oldukları gözlemlendi. Bu sensörler için V_{oc} 'nin zamanla azalma hızı sırasıyla 0,6 mV/gün (Au-GS) ve 3,3 mV/gün 'dür (Cu-GS) (Şekil 4.41 ve Şekil 4.26). Cu-GS sensörlerin daha az kararlılığı, bakır filmin nem ortamında zamanla oksitlenmesi ile yorumlandı. Bu nem sensörlerinin tepki zamanı 2-3 saniye olarak bulundu.

Cu-GS eklemlerindeki açık devre geriliminin hava ortamındaki zamanla değişimi ölçümlerinden, bakır filminde oksijenin difüzyon katsayısının $60-200^{\circ}\text{C}$ aralığında

$$D = 5,2 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{0,44}{kT}\right) \quad (4.2)$$

olarak ifade edildiği gözlemlendi.

Oksijen difüzyonunun aktivasyon enerjisinin (0,44 eV) küçük olmasından, difüzyon mekanizması, oksijenin polikristal bakır filminde tane sınırları hareketleri ile ilgilidir.

Hidrojenin difüzyon katsayısının gözenekli silisyum filmlerinde, nem ortamında (70% RH) $50-80^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında exponansiyel artışı gözlemlendi

$$D = 1,3 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{0,25}{kT}\right) \quad (4.4)$$

Cu(Au)-GS eklemlerinde nem ortamında voltajın oluşmasının sebebi hidrojen iyonlarının (protonların) difüzyonu ile ilgili mekanizmayla yorumlandı. Nem ortamında voltajın hidrojen ile ilgili oluşma mekanizması, gözenekli silisyum filmlerin kızıl ötesi optik soğurma spektrumları (FTIR) ile desteklendi. V_{oc} 'nin oluşma mekanizması şu şekilde tahmin edilebilir. Su molekülleri, katalizör rolünü oynayan Au(Cu) filmin yüzeyine konulduğunda parçalanırlar: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ ve $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$. Bu tepkimeler sonucunda oluşan protonlar Au(Cu)-GS sınırlarına hareketlenirler. Sonuçta sınır bölgelerinde elektrik dipoller ve elektrik potansiyel farkı (V_{oc}) oluşur.

Au-GS eklemleri hidrojen içeren farklı sıvılara daldırıldığında voltaj üretimi gözlenmiştir (su 380 mV, şekerli su 390 mV, KOH 420 mV, etanol 440 mV, tuzlu su 480 mV, metanol 480 mV, H_3BO_3 500 mV, $NaBH_4$ 500 mV ve $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ 550 mV,).

Nem sensörlerindeki gibi, bu olay çözeltideki hidrojenin etkisi ile meydana gelmektedir. Örnek olarak, Au-GS eklemi, $NaBH_4 + H_2O$ çözeltisine yerleştirildiğinde



tepkimesine uygun olarak hidrojen molekülleri meydana geliyor. Daha sonra bu moleküller Au-GS yüzeyine konulduğunda parçalanırlar ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$). Protonların eklemenin sınır bölgesine doğru difüzyonu sonucunda burada elektrik potansiyel farkı oluşur.

Birkaç Au(Cu)-GS eklemenin seri veya paralel bağlanmasının voltajın veya akımın artışına neden olduğu gözlemlendi. Böylece Au(Cu)-GS eklemleri hidrojeni yakıt olarak kullanarak, elektrik üretimi için (başka bir deyişle hidrojen pili gibi) çalışabilir.

KAYNAKLAR

- Abdullaev, G.B. ve Dzhafarov, T.D., (1987), Atomic Diffusion in Semiconductor Structures, Harwood Academic Publishers, New York.
- Aydin, S., (2003), Gözenekli Silisyum Filmlerin Optik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Balagurov, L.A., Bayliss, S.C., Orlov, A.F., Petrova, E.A., Unal, B., Yarkin, D.G., (2001), "Electrical Properties of Metal/Porous Silicon/p-Si Structures With Thin Porous Silicon Layer", Journal of Appl. Phys., 90,8:4184-4190.
- Bisi, O., Ossicini, S., Pavesi, L., (2000), Surface Science Reports, 38: 1-126.
- Baratto, C., Faglia, G., Sberveglieri, G., Boarino, L., Rossi, A.M., Amato, G., (2001), "Front-Side Micromachined Porous Silicon Nitrogen Dioxide Gas Sensor", Thin Solid Films, 391:261-264.
- 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.
- 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., 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., (2001), "Hydrogen-Stimulated Changes of Properties of Silver-Porous Silicon Interfaces", Surface Science, 482:1141-1144.
- Dzhafarov, T.D., Can Omur, B., Oruc C. ve Allahverdiev, Z.A., (2002), "Hydrogen Sensing Characteristics of Cu-PS-Si Structures", J. Phys. D: Appl. Phys., 35: 3122-3126.
- Dzhafarov, T.D., Oruc C. Oren, D., Cingi, E., Subasi, M., "Metal-Porous Silicon Humidity-Voltaic Cells and Gas Sensors", First Inter. Conf. On Technical and Physical Problems in Power Engineering, TPE 2002, 23-25 April 2002, Baku .
- Dzhafarov, T.D., Oruc C. ve Aydin, S., (2004), "Humidity-Voltaic Characteristics of Au-Porous Silicon Interfaces", J. Phys. D: Appl. Phys., 37, 3: 404-408.
- Dzhafarov, T.D., Aydin, S. ve Oruc, C., "Effect of Porosity on Optical and Electrical Properties of Free Standing Porous Silicon", 9-th International Conference on The Formation of Semiconductor Interfaces, ICFSI-9, September 15-19, 2003, Madrid

Dzhafarov, T.D., Oruc, C., Guven, G., "Humidity-Voltaic Properties of Metal-Porous Silicon Contacts", 9-th Internatinal Conference on The Formation of Semiconductor Interfaces, ICFSI-9, September 15-19, 2003, Madrid.

Dzhafarov, T.D., Oruc Lus, C., Aydin, S., Cingi, E. "Porous Silicon-Based Mini Hydrogen Cells", 4-th International Conference Porous Semiconductors-Science&Technology, PSST-4, March 14-15, 2004, Valencia, Spain.

Dzhafarov, T.D., Oruc, C., Can Omur, B., ve Allahverdiev, Z.A., "Metal-Porous Silicon Humidity Sensors", 9-th Internatinal Meeting on Chemical Sensors, İMCS 2002, 7-10 July 2002, Boston.

Dzhafarov, T.D., Oruc, C., Aydin, S., Cingi, E. ve Oren, D., "Porous Silicon Based Hydrogen Detectors", International Conference Quantum Particles, Fields and Strings-2, QPFS-2, September 10-15, 2003, Baku.

Dzhafarov, T.D., Çingı, E., Oruç, Ç. ve Aydın, S., "Gözenekli Silisyum Filmlerin Optik Özellikleri", Türk Fizik Derneği, 22.Fizik Kongresi, 11-14 Eylül, 2002, Isparta.

Dzhafarov, T.D., Oruç Luş, Ç., Çingı, E., "Metal-GS Hidrojen Pili", Türk Fizik Derneği, 22.Fizik Kongresi, 14-17 Eylül, 2004, Bodrum.

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

Ghosh, S., Hong, K., Lee, C., (2002), "Structural and Physical Properties of Thin Copper Films Deposited on Porous Silicon", Metariels Science&Engeneering B, 96:53-59.

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

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

Kittel, C., (1996), Katıhal Fiziğine Giriş, (Çen., B. Karaoğlu), Güven Yayıncılık, İstanbul.

Kwon., D.R., Ghosh, S., Lee, C., (2003), "Growth and Nucleation of Pores in n-Type porous Silicon and Related Photoluminescence", Metariels Science&Engeneering B, 103:1-8.

Lehmann, V. ve Gösele, U., (1991), "Porous Silicon Formation A Quantum Wire Effects", Appl. Phys. Lett., 58: 856-858.

Maolong Ke, Matthai, C.C., Pavlov, A., Laiho, R., (1998), "Schottky Barrier Height at the Au/Porous Silicon Interface", Appl. Surface Sci., 123:454-457.

Martin-Palma, R.J., Herrero, P., Martinenez-Duart, J.M., (1999), "TemStudy of Metallic Contacts to Nanostructured Silicon", NanaStructured Materials, 11,5:631-635.

Narducci,D., Bernardinello, P., Oldani, M., (2003), "Investigation of Gas-Surface Interactions at Self-Assembled Silicon Surfaces Acting as Gas Sensors", Appl. Surface Sci., 9812:1-6.

Olcayto, A.O., (1998), Gözenekli Silisyumda He-Ne Lazerlerin Yapısal Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü.

Ömür, B.C., (1999), Gözenekli Silisyumun Elektriksel ve Optik Özellikleri, Doktora Tezi, Y.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü.

Öztemel, S. (1999), Metal-GS Eklemlerin Elektriksel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü.

Rittersma, Z.M., Splinter, A., Bödecker, A., Benecke, W., (2000), "A Novel Surface-Micromachined Capacitive Porous Silicon Humidity Sensor", Sensors and Actuators B, 68:210-217.

Sasano, J., Murota, R., Yamauchi, Y., Sakka, T., Ogata, Y.H., (2003), "Re-Dissolution of Copper Deposited onto Porous Silicon in Immersion Plating", J. Of Electroanalytical Chemistry, 559:125-130.

Smith, R.L., Collins, S.D., (1992), "Porous Silicon Formation Mechanisms", Journal Appl. Phys., 71:R1-21.

Simons, A.J., Cox, T.I., Uren, M.J, Calcott, P.D.J., (1995), "The Electrical Properties of Porous Silicon Produced From n^+ Silicon Substrates", Thin Solid Films, 255:12-15.

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

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

INTERNET KAYNAKLARI

[1] www.mcb.uni-bremen.de

[2] www.planetanalog.com

[3] www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	24.11.1974	
Doğum yeri	Schrabenalhouse/D	
Lise	1988-1990	Bulancak Lisesi
Lise	1990-1991	Eyüp Lisesi
Lisans	1992-1996	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
Yüksek Lisans	1996-2000	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
Doktora	2000-2004	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü

Çalıştığı Kurumlar

1998-Devam Ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Araştırma Görevlisi
-------------------	--