

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

**ÇEŞİTLİ METALLERİN (Au, Ag ,Cu, Pd) ve METAL KALINLIĞININ GÖZENEKLİ
SİLİSYUM ESASLI HİDROJEN PİLİ PARAMETRELERİNE ETKİSİ**

SEVİNÇ YILDIRIM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

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

İSTANBUL, 2011

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

**ÇEŞİTLİ METALLERİN (Au, Ag ,Cu, Pd) ve METAL KALINLIĞININ GÖZENEKLİ
SİLİSYUM ESASLI HİDROJEN PİLİ PARAMETRELERİNE ETKİSİ**

SEVİNÇ YILDIRIM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

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

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEŞİTLİ METALLERİN (Au, Ag ,Cu, Pd) ve METAL KALINLIĞININ GÖZENEKLİ
SİLİSYUM ESASLI HİDROJEN PİLİ PARAMETRELERİNE ETKİSİ**

Sevinç YILDIRIM tarafından hazırlanan tez çalışması 13.06.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Çiğdem ORUÇ LUŞ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Çiğdem ORUÇ LUŞ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Işık KARABAY

Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Ercüment AKAT

Yeditepe Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2011-01-01YULAP02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez sürecimin her evresinde bilgi birikimini benimle paylaşmaktan vazgeçmeyen, deneysel çalışmalarında maddi ve manevi yanımda olan sevgili hocam Yrd. Doç. Dr. Çiğdem ORUÇ LUŞ'a çok teşekkür ederim.

Tezime olan katkılarından ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemediğinden dolayı sevgili hocam Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL'e çok teşekkür ederim.

Katıhal Laboratuvarındaki desteklerinden dolayı sevgili hocam Prof. Dr. Işık KARABAY'a ve sevgili hocam Dr. Fatih ONGÜL'e çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her koşulda bana destek veren, en zor anlarımda bana umut olan ve bugünlere gelebilme sebebim olan değerli annem Şerife YILDIRIM'a ve değerli babam Nurettin YILDIRIM'a sonsuz teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarında desteklerini her zaman gördüğüm Katıhal Elektronik Laboratuvarı ve Yüksek Vakum ve Düşük Sıcaklık Elektriksel Karakterizasyon Laboratuvarı çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Mayıs, 2011

Sevinç YILDIRIM

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xvi
ÖZET	xvii
ABSTRACT.....	xix
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	19
1.3 Hipotez.....	19
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİLER.....	21
2.1 Tek Kristal Silisyum	21
2.1.1 Silisyumun Tarihçesi.....	21
2.1.2 Silisyumun Kristal Yapısı	21
2.1.3 Silisyumun Kimyasal Özellikleri	22
2.1.4 Silisyumun Fiziksel Özellikleri	23
2.1.5 Silisyumun Elektriksel Özellikleri	24
2.1.6 Silisyumun Optik Özellikleri	28
2.1.7 Yarıiletkenlerde Difüzyon	33
2.1.8 Difüzyon Mekanizmaları.....	34
2.1.9 Aktivasyon Enerjisi ve Difüzyon Kuralları	36
2.1.10 Metal-Yarıiletken Kontaklar	39

2.2	Gözenekli Silisyum	44
2.2.1	Gözenekli Silisyumun Tarihçesi	44
2.2.2	Gözenekli Silisyumun Yapısı ve Özellikleri	45
2.2.3	Gözenekli Silisyumun Oluşum Mekanizması	46
BÖLÜM 3		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		50
3.1	Gözenekli Silisyumun Elde Edilmesi.....	50
3.2	Gözenekli Silisyum Filmlerin Karakteristiklerinin Belirlenmesi.....	51
3.2.1	Gözeneklilik ve Kalınlık Parametrelerinin Belirlenmesi.....	51
3.2.2	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	52
3.3	Tek Kristal Silisyum ve Gözenekli Silisyum Filmlerin Optik Ölçümleri	53
3.4	Tek Kristal Silisyumun Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi.....	54
3.4.1	İletkenlik Tipinin Belirlenmesi	54
3.4.2	Prob Yöntemleri ile Özdirenç Ölçümü	54
3.4.2.1	İki Probu Özdirenç Ölçümü	54
3.4.2.2	Dört Probu Özdirenç Ölçümü	55
3.4.3	Van der Pauw Yöntemiyle Özdirenç Ölçümleri	56
3.5	Metal (Au, Ag, Cu, Pd) / GS Schottky Eklemlerin Eldesi.....	58
3.6	Metal (Au, Ag, Cu, Pd)/ GS Eklemlerindeki Metallerin Özellikleri	60
3.7	Metal/ GS Eklemlerinin Elektriksel Karakteristiklerinin Ölçümü	63
BÖLÜM 4		
BULGULAR.....		65
4.1	Tek Kristal Silisyum ve Gözenekli Silisyum Filmlerin SEM Analizleri	65
4.2	Tek Kristal Silisyumun Elektriksel ve Optik Özellikleri	68
4.3	Gözenekli Silisyum Filmlerin Elektriksel ve Optik Özellikleri	69
4.4	Au-GS Eklemlerin Özellikleri	70
4.4.1	Au-GS Filmlerin SEM Analizleri.....	70
4.4.2	Au kalınlığının Au-GS Eklemlerinde Açık Devre Gerilimine Etkisi	72
4.4.3	Au kalınlığının Au-GS Eklemlerinde Kısa Devre Akımına Etkisi	75
4.4.4	Au-GS Eklemlerin I-V Karakteristikleri	76
4.4.5	Au-GS Eklemlerin Güç Yoğunluğuna Etkisi.....	79
4.5	Ag-GS Eklemlerin Özellikleri	79
4.5.1	Ag-GS Filmlerin SEM Analizleri.....	79
4.5.2	Ag kalınlığının Ag-GS Eklemlerinde Açık Devre Gerilimine Etkisi.....	81
4.5.3	Ag kalınlığının Ag-GS Eklemlerinde Kısa Devre Akımına Etkisi.....	83
4.5.4	Ag-GS Eklemlerin I-V Karakteristikleri.....	84
4.5.5	Ag-GS Eklemlerin Güç Yoğunluğuna Etkisi.....	86
4.6	Cu-GS Eklemlerin Özellikleri	86
4.6.1	Cu-GS Filmlerin SEM Analizleri.....	86
4.6.2	Cu kalınlığının Cu -GS Eklemlerinde Açık Devre Gerilimine Etkisi.....	88
4.6.3	Cu kalınlığının Cu -GS Eklemlerinde Kısa Devre Akımına Etkisi.....	90
4.6.4	Cu -GS Eklemlerin I-V Karakteristikleri.....	92

4.6.5 Cu -GS Eklemlerin Güç Yoğunluğuna Etkisi	94
4.7 Pd-GS Eklemlerin Özellikleri	94
4.7.1 Pd-GS Filmlerin SEM Analizleri.....	94
4.7.2 Pd kalınlığının Pd -GS Eklemlerinde Açık Devre Gerilimine Etkisi.....	96
4.7.3 Pd kalınlığının Pd -GS Eklemlerinde Kısa Devre Akımına Etkisi.....	98
4.7.4 Pd -GS Eklemlerin I-V Karakteristikleri.....	99
4.7.5 Pd -GS Eklemlerin Güç Yoğunluğuna Etkisi	101
BÖLÜM 5	
SONUÇ ve ÖNERİLER	104
KAYNAKLAR	107
ÖZGEÇMİŞ	110

SİMGE LİSTESİ

A	Alan
b, d	Kalınlık
B	Manyetik alan
C	Kapasitans
D	Difüzyon katsayısı
e	Elektronun yükü
E	Aydınlanma
E _a	Akseptör enerji düzeyi
E _d	Donor enerji düzeyi
E _g	Yarıiletkenin yasak bant genişliği
E _H	Hidrojenin iyonlaşma enerjisi, Hall alanının şiddeti
erf(z)	Gauss hata fonksiyonu
$\vec{F}$	Kuvvet
G	Difüzyonun aktivasyon enerjisi
h	Planck sabiti (6.62x10 ⁻³⁴ J.s), Yükseklik
I	Akım
I ₀	Sızıntı akımı
J	Akım yoğunluğu
k	Dalga vektörü
L ₀	Eklem kalınlığı
m _e [*] , m _h [*]	Elektronun ve deliğin etkin kütlesi
m _i [*]	İletkenlik bantında elektronların etkin kütlesi
m _v [*]	Değerlik bantında elektronların etkin kütlesi
n	Kırılma indisi, Elektronların yoğunluğu
p	Deliklerin yoğunluğu
P	Gözeneklilik
q	Yük
R	Yansıma katsayısı, Direnç
S	Diyod alanı
t	Zaman
T	Optik geçirgenlik, Mutlak sıcaklık
$\vec{v}$	Hız
V	Gerilim
α	Soğurma katsayısı

ε	Dielektrik sabiti
λ	Dalga boyu
ρ	Özdirenç
σ	İletkenlik
ν	Frekans
ϕ_m	Metalin iş fonksiyonu
ϕ_s	Yarıiletkenin iş fonksiyonu
ϕ_0	Yük nötrallik düzeyi
X_s	Yarıiletkenin elektron yakınlığı
Q_{ss}	Arayüzey yükleri
Q_{sc}	Uzay yükleri

KISALTMA LİSTESİ

FCs	Fuel Cells
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
GDL	Gas Difusion Layer
GS	Gözenekli Silisyum
HF	Hidroflorik Asit
LED	Light Emitting Diode
MEA	Membrane Electrode Assembly
MEMs	Micro Electro Mechanical Systems
PEM	Proton Exchange Membrane
PS	Porous Silicon
RH	Relative Humidity
SEM	Scanning Electron Microscope
μDMFC	Direct Methanol Fuel Cell
μDEFC	Micro Direct Ethanol Fuel Cells
μPEMFC	Micro Proton Exchange Membrane Fuel Cells
Voc	Açık Devre Gerilimi
Isc	Kısa Devre Akımı
ppm	Milyonda bir birim

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. 1 Mikro DEFC yapı tabanlı gözenekli silisyum için alternatif tasarımı	2
Şekil 1. 2 Gözenekli silisyum yapımı için üretim sürecinin şematik gösterimi.....	3
Şekil 1. 3 (a) Gözenek oluşum litografisi ve aşındırmasından sonra silisyum yüzeyinin SEM görüntüsü (b) Gözenekli silisyum örneğinin SEM kesit görüntüsü	4
Şekil 1. 4 Yakıt pilindeki zar elektrot topluluğunun (MEA) SEM kesit görüntüsü	4
Şekil 1. 5 Ölçüm düzeneğindeki AC empedans aralığı.....	5
Şekil 1. 6 Gözenekli silisyum ve Nafion 117 membranlarının proton iletkenliği (yatay çizgi)	5
Şekil 1. 7 Anodize olmuş (dolu noktalar) ve oksitlenmiş (boş noktalar) gözenekli silisyumun gözenekliliği.....	6
Şekil 1. 8 Farklı anodizasyon akım yoğunlukları kullanılarak üretilen gözenekli silisyumlu yakıt pilinin güç yoğunluğu eğrileri	6
Şekil 1. 9 Gözenekli silisyum membran süreci	7
Şekil 1. 10 Anodizasyondan sonra zarın FESEM kesit görüntüsü.....	8
Şekil 1. 11 (1) Aşılınmış GS yakıt pilinin güç yoğunluklarının I-V karşılaştırması (2) Nafionla doldurulmuş GS yakıt pilinin performanslarının karşılaştırılması	9
Şekil 1. 12 Üretim şeması	9
Şekil 1. 13 Gözenekli silisyum zarlarının mikroüretilmiş tabanı.....	10
Şekil 1. 14 Üretim şeması	10
Şekil 1. 15 Nanogözenekli yakıt pili için I-V alanı	11
Şekil 1. 16 Gözenekli silisyumun SEM fotoğrafı	12
Şekil 1. 17 Kuru havada 30SCCM oranında bir sıvının kullanılmasıyla elde edilen çeşitli gözenek boyutlarının μ PEMFC deneysel sonuçları.....	12
Şekil 1. 18 Belirli koşullar altında ve çeşitli boyutlarda gözenekler kullanılarak elde edilen μ DMFC deney sonuçları	13
Şekil 1. 19 Metal-GS-Si yapının farklı bağıl nem ortamlarındaki I-V karakteristiği	14
Şekil 1. 20 Hava ortamında Cu-GS-Si yapısının I-V karakteristikleri (1) %45 RH (2) %80 (3) saf hidrojen	15
Şekil 1. 21 Cu-GS yapısı için bağıl nemin bir fonksiyonu olarak nem gerilimi.....	15
Şekil 1. 22 Au-GS yapısının I-V karakteristikleri (1) oda koşullarında (T=300 K, 45%RH) ve (2) NaBH_4 içerisinde	16
Şekil 1. 23 Nem ortamında Au-GS yapısının ters yöndeki I-V karakteristikleri (1) %45 RH, (2) %70 RH, (3) 83% RH, (4) 90% RH ve (5) 99 % RH (T=300K).....	17

Şekil 1. 24	Au-GS-Si yapısının I-V karakteristikleri (1) hava (300 K, %45 RH) ve (2) H ₂ S (45 ppm).....	18
Şekil 1. 25	(a) I-V karakteristikleri ve karşılaştırma (b) yakıt olarak NaBH ₄ çözeltisi kullanılan Au-GS-Si pilinin güç yoğunluğu.....	18
Şekil 2. 1	Silisyum kristalinin yapısı	22
Şekil 2. 2	Silisyum atomu yapısı ve kovalent bağ yapısı.....	22
Şekil 2. 3	Silisyumun bant yapısı.....	24
Şekil 2. 4	(a) Sb atom yapısı (b) Sb katkılı n-tipi Si atom yapısı	25
Şekil 2. 5	(a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletken bant yapısı.....	26
Şekil 2. 6	(a) Bor' un atom yapısı (b) Bor katkılı p-tipi Si atom yapısı.....	26
Şekil 2. 7	Silisyum yarıiletkeninin yasak enerji bantı.....	28
Şekil 2. 8	Yalıtkan, yarıiletken ve iletken malzemelerin enerji bant diagramları.....	28
Şekil 2. 9	Germanyum (Ge), Silisyum (Si), Galyum Arsenik (GaAs) için enerji bant aralığının sıcaklığa bağlılığı	29
Şekil 2. 10	Yarıiletkenlerde temel soğurma spektrumu	31
Şekil 2. 11	Bir yarıiletkende doğrudan bant geçişi	32
Şekil 2. 12	Bir yarıiletkende dolaylı bant geçişi	33
Şekil 2. 13	Bir malzeme içindeki atomların hareketi	34
Şekil 2. 14	Atomların difüzyon mekanizmaları a) çift yerdeğiştirme b) halka yerdeğiştirme.....	34
Şekil 2. 15	Atomların difüzyon mekanizmaları a) arayer yerdeğiştirmesi b) boşluk yerdeğiştirmesi.....	34
Şekil 2. 16	Atomların karmaşık yerdeğiştirme mekanizması.....	35
Şekil 2. 17	Difüzyon için aktivasyon enerjisi.....	36
Şekil 2. 18	(1) Boşluk, (2) arayer ve (3) tane sınırları mekanizmaları ile hareket eden atomların difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağımlılığı.....	39
Şekil 2. 19	Kontaktan önce metal ve n-tipi yarıiletkene ait enerji-bant diyagramları ..	40
Şekil 2. 20	Kontaktan sonra oluşan metal-n tipi yarıiletken doğrultucu kontağın enerji bant diyagramı	41
Şekil 2. 21	Schottky diyodun akım-gerilim karakteristiği	43
Şekil 2. 22	$\Phi_m < \Phi_s$ durumu için metal/n-tipi yarıiletken omik kontağa ait enerji-bant diyagramı a) kontaktan önce, b) kontaktan sonra, c) ters besleme altında, d) düz besleme altında.....	44
Şekil 2. 23	(1) Gözenekli Silisyum tabakanın (2) tek kristal silisyum üzerinde şematik gösterimi	45
Şekil 2. 24	Gözenekli silisyumun oluşum mekanizması.....	47
Şekil 2. 25	a) GS üretim şeması b) anodik aşındırma esnasında gözenek yakınındaki kimyasal süreç c) gözenekteki ve işlenmemiş Si-GS arasındaki Si elektrolit geçişi için bant diagramı.....	49
Şekil 3. 1	Tek Kristal Silisyum.....	50
Şekil 3. 2	GS üretimi için elektrokimyasal anodizasyon işlemi.....	51
Şekil 3. 3	Taramalı Elektron Mikroskobunun (SEM) diyagramı.....	52
Şekil 3. 4	Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi	54
Şekil 3. 5	İki-problu yöntemle öz direnç ölçme devresi.....	55

Şekil 3. 6	Dört-prob yöntemiyle öz direnç ölçme devresi	56
Şekil 3. 7	Van der Pauw yöntemiyle öz direnç ölçümünde kontakların yerleştirilme	57
Şekil 3. 8	$f(R1/R2)$ düzeltme fonksiyonunun grafiği.....	58
Şekil 3. 9	Van der Pauw yönteminde öz direnç ölçümünde kullanılan örneklerin geometrik formları.....	58
Şekil 3. 10	Vakumda GS/Si üzerine metal kaplanması şematik gösterimi	59
Şekil 3. 11	YTÜ Fizik Bölümü Katıhal Elektronik Laboratuvarında bulunan elektron demeti Buharlaştırma Vakum Sistemi.....	59
Şekil 3. 12	Periyodik Cetvel	60
Şekil 3. 13	Metal-GS-Si Schottky eklemesindeki kontaklar.....	63
Şekil 3. 14	I V karakteristikleri için kullanılan devre şeması.....	63
Şekil 3. 15	YTÜ Fizik Bölümü Katıhal Elektronik Laboratuvarında bulunan akım gerilim karakteristiği ölçüm sistemi	64
Şekil 4. 1	Tek kristal Si yapının 5000 kat büyütmede (a) kesitten görünüm SEM resmi (b) üstten görünüm SEM fotoğrafı	65
Şekil 4. 2	%60.5 gözenekli GS/Si yapının kesitten görünüm SEM resimleri (a) 1000 (b) 5000 kat büyütmede	66
Şekil 4. 3	%60.5 gözenekli GS/Si yapının üstten görünüm SEM resimleri (a) 1000 (b) 2000 (c) 10000 kat büyütmede	67
Şekil 4. 4	Tek kristal silisyumun soğurma katsayısının enerjiyle değişim grafiği.....	68
Şekil 4. 5	%60.5 gözenekliliğe sahip GS filmlerin soğurma katsayılarının foton enerjisiyle değişimi.....	69
Şekil 4. 6	Au-GS eklem 200 nm Au kalınlığında kesitten görünüm SEM fotoğrafı ...	70
Şekil 4. 7	(a) Sağ taraf 200 nm Au film kalınlığı ve sol taraf Au-GS eklem 200 kat büyütmede (b) Sağ taraf 381.9 nm Au film kalınlığı ve sol taraf Au-GS eklem 200 kat büyütmede (c) 200 nm film kalınlığına sahip Au-GS eklem 1000 kat büyütmede (d) 381.9 nm film kalınlığına sahip Au-GS eklem 1000 kat büyütmede (e) 200 nm film kalınlığına sahip Au-GS eklem 5000 kat büyütmede ve (f) 381.9 nm film kalınlığına sahip Au-GS eklem 5000 kat büyütmede	71
Şekil 4. 8	Au-GS eklemdeki Au kalınlığı ile V_{oc} 'nin değişimi (1) hava (2) su.....	73
Şekil 4. 9	Tavlama süresinin açık devre gerilime etkisi ($T= 200^{\circ}C$).....	74
Şekil 4. 10	Au-GS eklemdeki Au kalınlığı ile I_{sc} 'nin değişimi (1) hava (2) su	75
Şekil 4. 11	Tavlama süresinin kısa devre akımına etkisi ($T= 200^{\circ}C$)	76
Şekil 4. 12	Au-GS-Si eklem (1) havada (2) 154.5 nm (3) 200 nm (4) 258.6 nm (5) 325.6 nm (6) 381.9 nm kalınlıklardaki I-V karakteristikleri	77
Şekil 4. 13	Au-GS-Si eklem 1000 kat büyütmede (1) havada (2) 154.5 nm (3) 200 nm (4) 258.6 nm (5) 325.6 nm (6) 381.9 nm kalınlıklardaki IV karakteristikleri	77
Şekil 4. 14	Au-GS-Si eklem 1000 kat büyütmede (1) havada (2) 154.5 nm (3) 200 nm (4) 258.6 nm (5) 325.6 nm (6) 381.9 nm kalınlıklardaki pencereleri.....	78
Şekil 4. 15	Au-GS-Si filminin farklı kalınlıklardaki güç yoğunlukları.....	78
Şekil 4. 16	Ag-GS eklem 1000 kat büyütmede (a) Sol taraf 353.2 nm Ag film kalınlığına sahip Ag-GS eklem ve sağ taraf GS 200 kat büyütmede (b) Sağ taraf 674.8 nm Ag film kalınlığına sahip	79

	Ag-GS eklemi ve sol taraf GS 200 kat büyütmede (c) 353.2 nm film kalınlığına sahip Ag-GS eklemi 1000 kat büyütmede (d) 674.8 nm film kalınlığına sahip Ag-GS eklemi 1000 kat büyütmede (e) 353.2 nm film kalınlığına sahip Ag-GS eklemi 5000 kat büyütmede ve (f) 674.8 nm film kalınlığına sahip Ag-GS eklemi 5000 kat büyütmede	80
Şekil 4. 18	Ag-GS eklemdeki Ag kalınlığı ile V_{oc} 'nin değişimi (1) hava (2) su	81
Şekil 4. 19	Tavlama süresinin açık devre geriline etkisi ($T= 200^{\circ}C$).....	82
Şekil 4. 20	Ag-GS eklemdeki Ag kalınlığı ile I_{sc} 'nin değişimi (1) hava (2) su.....	83
Şekil 4. 21	Tavlama süresinin kısa devre akımına etkisi ($T= 200^{\circ}C$)	84
Şekil 4. 22	Ag-GS-Si eklemi tavlamanın I-V karakteristiğine etkisi	84
Şekil 4. 23	Ag-GS-Si eklemının ters yöndeki akımın (1) havada (2) 119.5 nm (3) 145 nm (4) 176 nm (5) 216.2 nm (6) 265.7 nm (7) 326.5 nm (8) 382.6 nm kalınlıklarda IV karakteristikleri	85
Şekil 4. 24	Ag-GS-Si eklemının (1)havada (2) 119.5 nm (3) 145 nm (4) 176 nm (5) 216.2 nm (6) 265.7 nm (7) 326.5 nm (8) 382.6 nm kalınlıklarda pencereleri	85
Şekil 4. 25	Ag-GS filmlerin farklı kalınlıklardaki güç yoğunlukları	86
Şekil 4. 26	Cu-GS eklemının 531.1 nm Cu kalınlığında kesitten görünüm SEM fotoğrafı	87
Şekil 4. 27	(a) Alt taraf 298.7 nm Cu film kalınlığına sahip Cu-GS eklemi ve üst taraf GS 200 kat büyütmede (b) üst taraf 531.1 nm Cu film kalınlığına sahip Cu-GS eklemi ve alt taraf GS eklemi 200 kat büyütmede (c) 298.7 nm film kalınlığına sahip Cu-GS eklemi 1000 kat büyütmede (d) 531.1 nm film kalınlığına sahip Cu-GS eklemi 1000 kat büyütmede (e) 298.7 nm film kalınlığına sahip Cu-GS eklemi 5000 kat büyütmede ve (f) 531.1 nm film kalınlığına sahip Cu-GS eklemi 5000 kat büyütmede.....	87
Şekil 4. 28	Cu-GS eklemdeki Cu kalınlığı ile V_{oc} 'nin değişimi (1) hava (2) su	89
Şekil 4. 29	Tavlama süresinin açık devre geriline etkisi ($T= 200^{\circ}C$).....	90
Şekil 4. 30	Cu-GS eklemdeki Cu kalınlığı ile I_{sc} 'nin değişimi (1) hava (2) su.....	91
Şekil 4. 31	Tavlama süresinin kısa devre akımına etkisi ($T= 200^{\circ}C$)	92
Şekil 4. 32	Cu-GS-Si eklemi tavlamanın I-V karakteristiğine etkisi	97
Şekil 4. 33	Cu-GS-Si eklemının ters yöndeki akımın (1)havada (2) 180.1 nm (3) 197.9 nm (4) 243.7 nm (5) 298.7 nm (6) 370 nm (7) 450.6 nm (8) 531.1 nm kalınlıklarda IV karakteristikleri	93
Şekil 4. 34	Cu-GS-Si eklemının (1) havada (2) 180.1 nm (3) 197.9 nm (4) 243.7 nm (5) 298.7 nm (6) 370 nm (7) 450.6 nm (8) 531.1 nm kalınlıklarda pencereleri	93
Şekil 4. 35	Cu-GS filmlerin farklı kalınlıklardaki güç yoğunlukları	94
Şekil 4. 36	Pd-GS eklemının 216.2 nm Pd kalınlığında kesitten görünüm SEM fotoğrafı	95
Şekil 4. 37	(a) Sol taraf 216.2 nm Pd film kalınlığına sahip Pd-GS eklemi ve sağ taraf GS 200 kat büyütmede (b) Sol taraf 382.6 nm Pd film kalınlığına sahip Pd-GS eklemi ve sağ taraf GS eklemi 200 kat büyütmede (c) 216.2 nm film kalınlığına sahip Pd-GS eklemi 1000 kat büyütmede (d) 382.6 nm film kalınlığına sahip Pd-GS eklemi 1000 kat büyütmede (e) 216.2 nm	

	film kalınlığına sahip Pd-GS eklemi 5000 kat büyütmede ve (f) 382.6 nm	
	film kalınlığına sahip Pd-GS eklemi 5000 kat büyütmede.....	96
Şekil 4. 38	Pd-GS eklemdeki Pd kalınlığı ile V_{oc} 'nin değişimi (1) hava (2) su	97
Şekil 4. 39	Tavlama süresinin açık devre geriline etkisi ($T= 200^{\circ}C$).....	98
Şekil 4. 40	Pd-GS eklemdeki Pd kalınlığı ile I_{sc} 'nin değişimi (1) hava (2) su.....	98
Şekil 4. 41	Tavlama süresinin kısa devre akımına etkisi ($T= 200^{\circ}C$)	99
Şekil 4. 42	Pd-GS-Si eklemi tavlamanın I-V karakteristiğine etkisi	100
Şekil 4. 43	Pd-GS-Si eklemının ters yöndeki akımın (1) havada (2) 119.5 nm (3) 145 nm (4) 176 nm (5) 216.2 nm (6) 265.7 nm (7) 326.5 nm (8) 382.6 nm kalınlıklardaki I-V karakteristikleri	100
Şekil 4. 44	Pd-GS-Si eklemının (1) havada (2) 119.5 nm (3) 145 nm (4) 176 nm (5) 216.2 nm (6) 265.7 nm (7) 326.5 nm (8) 382.6 nm kalınlıklardaki pencereleri.	101
Şekil 4. 45	Pd-GS filmlerin farklı kalınlıklardaki güç yoğunlukları.....	101

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Silisyumun bazı fiziksel özellikleri.....	23
Çizelge 2. 2 Germanyum (Ge), Silisyum (Si), Galyum Arsenik (GaAs) için farklı sıcaklıklarda enerji bant aralıkları	29
Çizelge 2. 3 Silisyum için eğri oturtma parametreleri.	30
Çizelge 3. 1 Altın, Gümüş, Bakır ve Paladyum metallerinin bazı özellikleri.....	61
Çizelge 4. 1 Farklı metallerin elektriksel parametreleri..	102

ÇEŞİTLİ METALLERİN (Au, Ag, Cu, Pd) ve METAL KALINLIĞININ GÖZENEKLİ SİLİSYUM ESASLI HİDROJEN PİLİ PARAMETRELERİNE ETKİSİ

Sevinç YILDIRIM

Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Çiğdem ORUÇ LUŞ

Son yıllarda fosil yakıt kaynaklarının (kömür, petrol ve doğal gaz gibi) hızla tükenmesi ve oluşturdukları çevre kirliliği alternatif kaynak arayışlarını hızlandırmıştır. Alternatif enerji olarak doğal kaynaklar (Güneş, rüzgar, jeotermal ve hidroelektrik) düşünülmektedir. Hidrojen yakıt pilleri gelecekte enerji ihtiyacının karşılanmasında kullanılacak güvenli ve temiz araçlardır. Bu enerji ihtiyacının karşılanması için de ileri teknolojilerden olan hidrojen enerji sistemi kullanılabilir. Gözenekli silisyum hidrojen pili bu teknolojinin örneklerinden biridir. Bu tezde çeşitli metaller (Au, Ag, Cu, Pd) kullanılarak verimli Metal-Gözenekli silisyum (GS) esaslı hidrojen pili yapılması hedeflenmiştir. Gözenekli silisyum 1950'li yıllarda keşfedilmiş ve teknolojiye kullanılmaya başlanmıştır. Gözenekli silisyumun yüzeyinin toplam en geniş hali yaklaşık $10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ 'dür. Silisyum yasak enerji aralığının 1.1 eV dan gözenekli silisyumda 1-5 eV aralığına taşınabilmesi nedeniyle gözenekli silisyumun ilk kullanım alanı lüminesansla ilgili olmuştur (LED, laser yapımı). Daha sonraki çalışmalarda gözenekli silisyumun üzeri metallerle kaplanarak yapının diyot, sensör veya pil gibi kullanılabileceği görülmüştür.

Üzerinde pek çok çalışma halen devam etmektedir. Elektrokimyasal aşındırma (anodizasyon) ile üretilen gözenekli silisyumun (GS), aşındırma koşulları ve tek kristal silisyumun iletkenlik tipi, katkı konsantrasyonunun değiştirilmesi ile gözenek boyutlarının ayarlanabilir olması (mikrometre-nanometre) dikkat çekmektedir. Gözenekli silisyum yapının birim hacme düşen yüzeyi oldukça geniş ($\sim 800 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) ve yüzeyinin kimyasal aktivitesi yüksektir. Temelde silisyum üzerinde bir tür elektrolizle gözenekli silisyum elde edilir ve üzeri çeşitli metallerle kaplanarak Metal/GS/Si Schottky yapılar üretilir. Bu yapılar, hidrojen içeren farklı sıvılara daldırıldığında herhangi bir dış güç kaynağı olmaksızın potansiyel üretebilmektedir. Bu özelliği nedeniyle mini hidrojen pili olarak kullanılabilir.

Bu tezde çeşitli metaller (Au, Ag, Cu, Pd) kullanılarak ve farklı film kalınlıklarında kaplanarak gözenekli silisyum esaslı hidrojen pili elde edilmiştir. Bu metallerin ve film kalınlıklarının Metal-gözenekli silisyum esaslı hidrojen pilinin parametrelerine etkisi incelenmiş ve birbirleriyle karşılaştırılıp avantaj ve dezavantajları değeriendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Gözenekli silisyum, metal-gözenekli silisyum Schottky eklemi, hidrojen pili.

ABSTRACT

EFFECT of VARIOUS METALS (Au, Ag, Cu, Pd) and METAL THICKNESS on the POROUS SILICON –BASED HYDROGEN CELL PARAMETERS

Sevinç YILDIRIM

Department of Physics
MSc. Thesis

Advisor: Asist. Prof. Dr. Çiğdem ORUÇ LUŞ

In recent years, the speedy exhaustion of fossil fuels (coal, oil and natural gas etc..) and their environmental pollution, low energy yield speeded up the new energy sources. Nuclear and natural sources (Solar, wind, geothermal and hydroelectric) are thought as an alternative energy sources. Hydrogen Fuel Cells are clean, safe energy converting tools that are used for covering the energy needs in the future.

In this thesis; it is aimed to produce on efficient Metal-Porous Silicon (PS) based Hydrogen cell. Porous Silicon that was first discovered in 50's and introduced to the technological use still popular in many fields of science. The surface of porous silicon with the most extensive state of the total approximately $10^3 \text{ m}^2.\text{cm}^{-3}$. Porous silicon surfaces are covered with silicon hydride and silicon oxide. Due to wide dissemination of the inner surface of porous silicon, the surface bonds, the Si-H bonds, especially electrical, optical and photoluminescence regularity plays a major role. Porous silicon structure and composition of the diffusion of hydrogen and oxygen is often considered to be the cause of change. Porous silicon forbidden energy range from 1.1 eV, due to be carried porous silicon with a range of 1-5 eV have been related to the first field of use (LED, Laser-made). Later studies of silicon over porous metal coated diode structure, such as sensor or the battery was used. Basically, porous silicon is fabricated by the use of anodization on silicon. The fabrication of porous silicon (PS) by electrochemical etching is attractive because of the possibility of tuning the pore size (micrometer-nanometer), simply by choosing suitable etching conditions and the doping level of the wafer. PS has an extremely large surface-to-volume ratio (up to $800 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) and high chemical activity of the surface. Basically, porous silicon is fabricated by the use of anodization on silicon. Metal/PS/Si Schottky-type structures fabricated by metals evaporate on PS/Si structures. This structure gives potential when dipping in different hydrogen based liquids. By this feature it may be used as mini hydrogen cell.

In this thesis, various metals (Au, Ag, Cu, Pd) using a different film thicknesses and coated porous silicon-based hydrogen batteries were obtained. The metals in Porous Silicon-Based Metal-hydrogen battery parameters, the effect were examined, compared and evaluated for the advantages and disadvantages of each.

Key words: Porous silicon, metal-porous silicon Schottky contact, hydrogen cell.

GİRİŞ

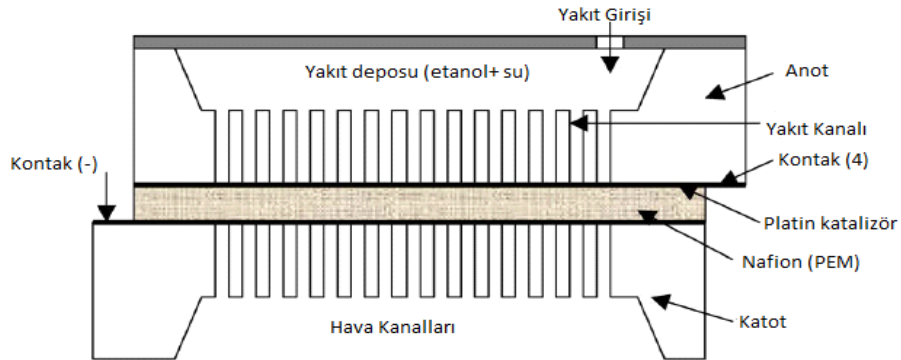
1.1 Literatür Özeti

Günümüzde, yakıt pili, üzerinde en çok çalışılan konulardan biridir. Birçok tip yakıt pili olmakla birlikte tipik olarak kullanılan elektrolit tipine göre sınıflandırılmaktadırlar. Polimer elektrolit zar (PEM) piller daha çok proton değiştirici zar olarak bilinen pillerin otomotiv uygulamalarında oldukça yol alınmıştır. PEM yakıt pilleri oldukça ince katmanların oluşturduğu sandviç yapılardır ve elektrodlar (anot, katot) ve polimer elektrolitin sıralanmasıyla oluşturulmaktadır. Birçok çalışmada PEM olarak polyperfluorosulfonic asit (Nafion®) kullanılmaktadır ve bu pilleri standart mikro elektronik tekniklerle üretmek oldukça güçtür [1].

Nafion® içeren organik-inorganik hibrid kompozit malzemeler (Nafion-silica, Nafion-borosiloxane, v.s.) proton iletim zarının (proton conducting membrane) yeni türüdür [2], [3]. Özellikle ayrıştırıcı membran malzeme kısmında yaklaşık 10 yıldır gözenekli silisyum denemeleri sürmektedir. Bu denemelerin pek çoğunda önce silisyum üzerinde gözenekli silisyum (GS) oluşturulur. Sonra GS silisyumdan çeşitli yöntemlerle ayrıştırılır (free standing porous silicon). Ya yüksek akım uygulanarak kopma sağlanır ya da silisyum kısmı asitle yok edilir. Asit veya Nafion® ile doldurulmuş gözenekli silisyum proton iletken zar olarak geliştirilmiştir [4]. Elde edilen GS yapı yakıt pilinin zar kısmına monte edilir. Yani GS yakıt pili düzeneğinin bir parçası olarak işlev görür. Bu yapı doğrudan metanol yakıt pillerinde (Direct methanol fuel cell (DMFC)) kullanılmıştır.

Aravamudhan (2005) ve arkadaşları, yakıt pilinin elektrotlarını makro gözenekli silisyum teknolojisini kullanarak üretmiştir. Gözenekli silisyum elektrodunun mikro gözeneklerinin kılcal davranışı pilin yönelimine bakılmaksızın pilin tepkime bölgelerine doğru yakıt pompalayacağını ve gözenekli elektrodun eğri yüzeyi boyunca kılcal itme basıncının gözenek çapının azalmasıyla artacağını göstermişlerdir. Gözenek boyutları yakıt pilindeki pompalama/ateşleme basıncını gerektirmiştir. Gözenekli silisyum elektrodu aktif bir dış yakıt pil ihtiyacını ortadan kaldırmıştır. Gözenekli silisyum yapıyı, mikro yakıt pil yığınının yapılmasında 115 membran Nafionla bütünleşmiş ve elektrotlardan oluşturmak için platin ile kaplamışlardır. 23 °C oda sıcaklığında yaptıkları pil performans testlerinde maksimum güç yoğunluğunu 8.1 mW/cm² ve açık devre gerilimini V_{oc} 260 mV olarak belirlemişlerdir. (yakıt miktarı 5 µL ve 8.5 M etanol çözeltisi).

Şekil 1.1’de gösterilen gözenekli silisyum yapısındaki 50µm derinlikli oyuğa sahip bir alternatif yapıyı ek bir yakıt deposu için tasarlamışlardır.

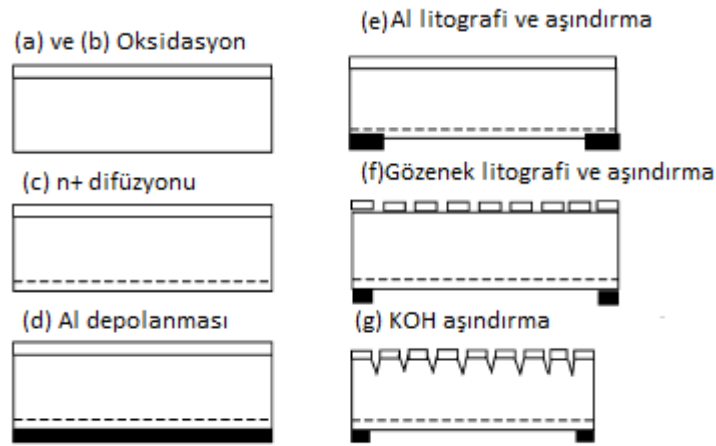


Şekil 1.1 Mikro DEFC yapı tabanlı gözenekli silisyum için alternatif tasarımı.

Gözenekli silisyum üretiminde, 25 Ω.cm dirençli, 250 µm iki tarafı parlatılmış bir n tipi silisyum tabakasını kullanmışlardır (Şekil 1.2a ve Şekil 1.2b). Tabakayı, ilk önce 300 nm oksit kalınlığında oksitlemişler ve arka tarafındaki oksidi daha sonra zımparalamışlardır (Şekil 1.2c).

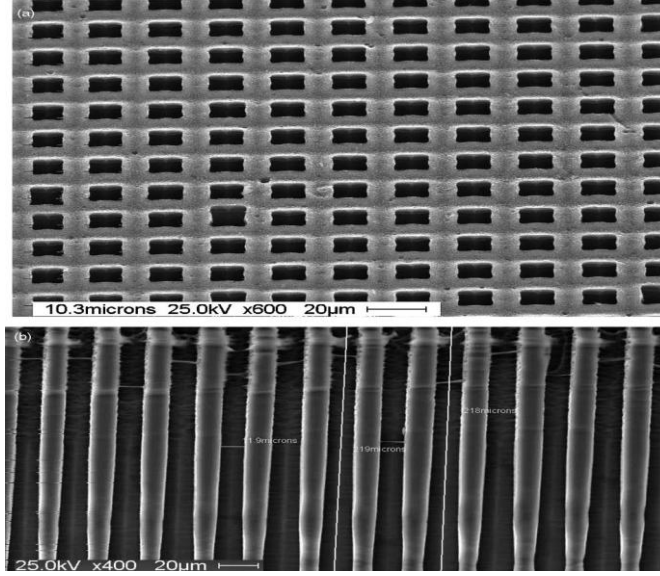
Katı bir kaynaktan meydana gelen n^+ difüzyonunun metal elektrotlu bir omik kontakın oluşmasıyla gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Difüzyondan sonra katkılı bölgenin direncinin $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ den az olduğunu açıklamışlardır (Şekil 1.2d). Anodun metal (Al) tabakasının arka tarafında depolandığını bildirmişlerdir. Bu metalin, anot halkasından aşındırıldığını ve örnek olarak hazırlandığını göstermişlerdir (Şekil 1.2f).

Tabakanın ön tarafındaki fotolitografiyi kullanarak gözenek oluşumu için bir maske hazırlamışlardır. Bu örneği, $20 \mu\text{m}$ lik bir alanda $10 \mu\text{m}$ lik karelerden oluşan oksidin içine aktarmışlardır. Oksidi, 10:1 tamponlanmış oksit aşındırma ile aşındırmışlardır.



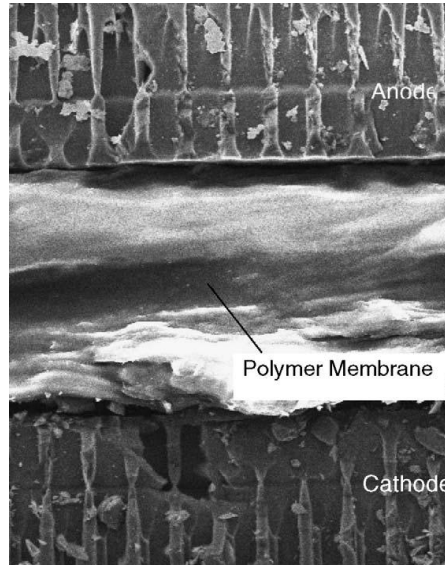
Şekil 1.2 Gözenekli silisyum yapımı için üretim sürecinin şematik gösterimi.

Şekil 1.3a'da gözenek başlama litografisinden ve aşındırmadan sonra silisyum yapısının SEM fotoğrafını göstermişlerdir. Yüzeydeki gözeneklerin kare biçimi gözenek oluşumunun aşındırmadan dolayı olduğunu açıklamışlardır. Gözenek boyutlarının ve dairesel gözeneklerinin oluşturduğu alanın zardaki yakıt miktarı ve kılcal basıncı kontrol etmek için uygun hale getirebileceğini bildirmişlerdir. Bu çalışmada; $10 \mu\text{m}$ çaplı ve $20 \mu\text{m}$ alanlı mikro kılcallar tasarlamışlar ve üretmişlerdir. Şekil 1.3b'de gözenekli silisyum yapısının son halinin SEM'deki kesit görüntüsünü göstermişlerdir. Gözenekli silisyum yapısının daha sonra hafifçe oksitlendiğini belirtmişlerdir.



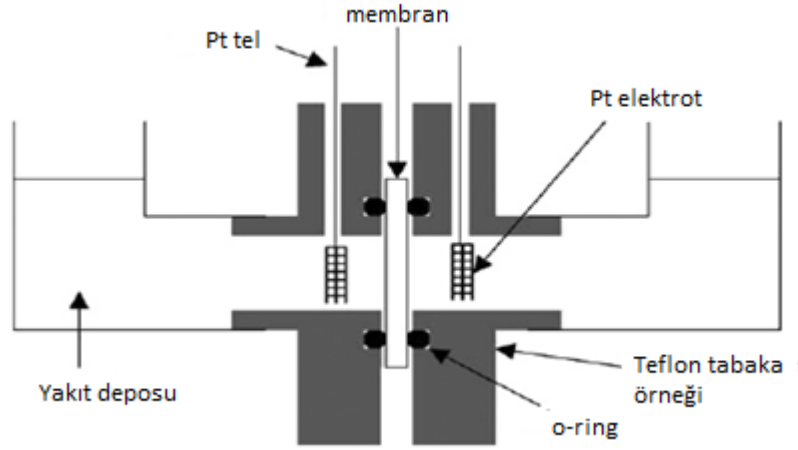
Şekil 1.3 (a) Gözenek oluşum litografisi ve aşındırmasından sonra silisyum yüzeyinin SEM görüntüsü (b) Gözenekli silisyum örneğinin SEM kesit görüntüsü.

Şekil 1.4’de zar elektrot topluluğunun (MEA) yakıt pil yapısındaki SEM kesit görüntüsünü göstermişlerdir. Bu yapının zar boyunca kırılma eğiliminde olduğu için ayrılarak bölündüğünü açıklamışlardır. Anot, katot, polimer elektrot açıkça şekilde gösterilmiştir. Farklı yüzeyler boyunca ayrılan tabakadan dolayı SEM’deki gözeneklerin eşit dağılımlı gözükmediğini ve polimer elektrolitte yırtık oluştuğunu gözlemlemişlerdir [5].



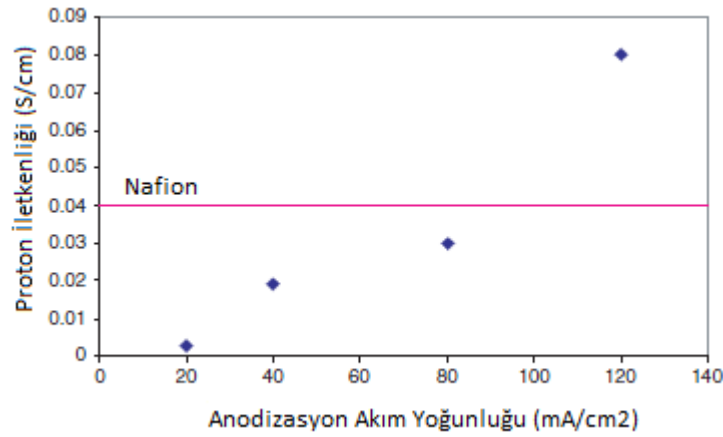
Şekil 1.4 Yakıt pilindeki zar elektrot topluluğunun (MEA) SEM kesit görüntüsü.

Chu (2007) ve arkadaşları, oda sıcaklığında 94 mW/cm^2 olarak elde edilen mikro yakıt pil tasarımlarının son gelişimlerini hazırlamışlardır. Ek olarak, bir süzme modelin asit yüklenmiş gözenekli silisyum zarlarındaki proton iletim mekanizmalarının anlaşılabilmesi için uygun olduğunu göstermişlerdir. Aygıtın bir VoltaLab PGS100 potansiyometre, bir cam yayılma hücresinde platin kaplı elektrotlar ve basit bir teflon içerdiğini Şekil 1.5’de göstermişlerdir. Zarın her iki tarafındaki sıvı deposu $8 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ile dolu olduğunu belirtmişlerdir.



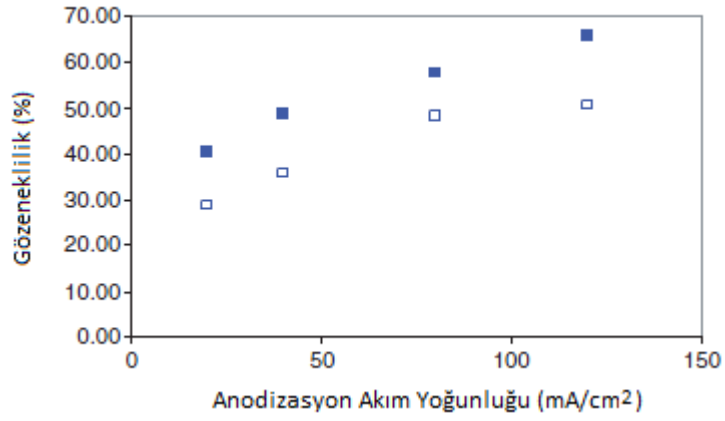
Şekil 1.5 Ölçüm düzeneğindeki AC empedans aralığı.

Şekil 1.6’da proton iletkenlik değerlerini göstermişlerdir.



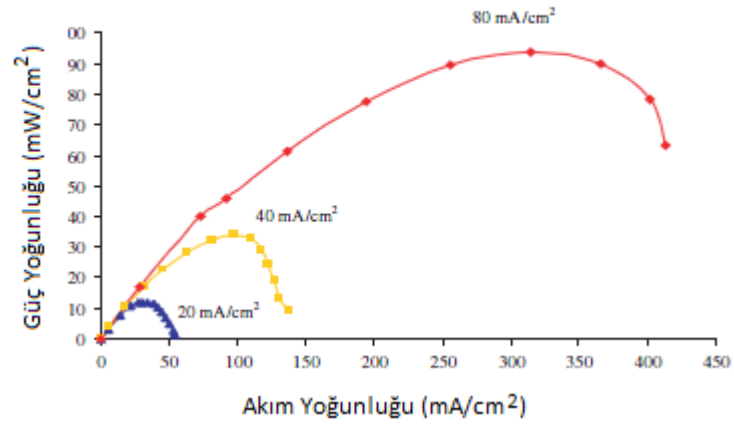
Şekil 1.6 Gözenekli silisyum ve Nafion 117 zarlarının proton iletkenliği (yatay çizgi).

Şekil 1.7’de gözenekliliğin anodizasyon akım yoğunluğu ile arttığını göstermişlerdir.



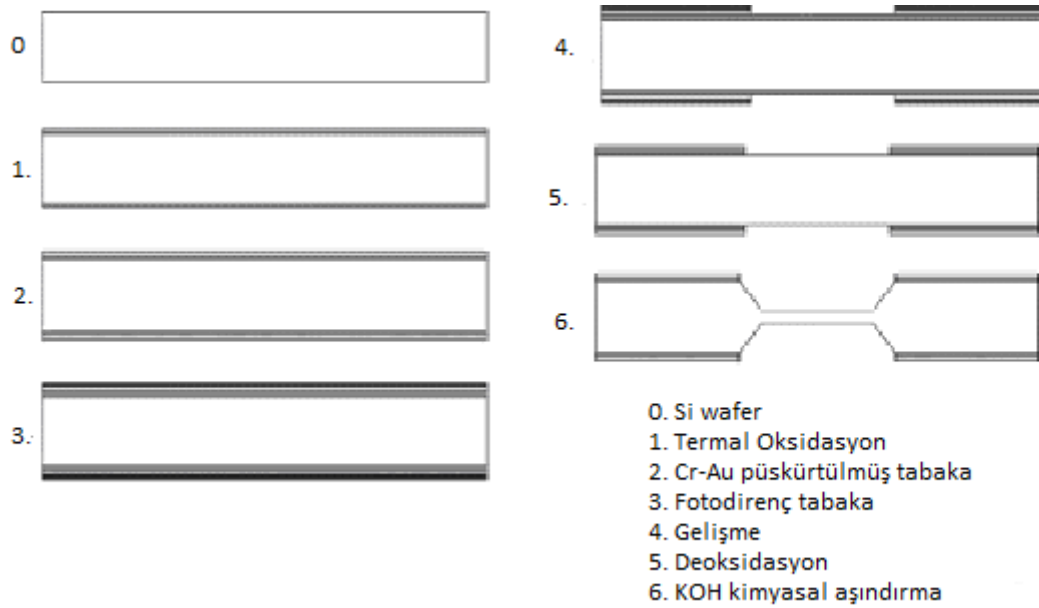
Şekil 1.7 Anodize olmuş (dolu noktalar) ve oksitlenmiş (boş noktalar) gözenekli silisyumun gözenekliliği.

Şekil 1.8’de anodizasyon akım yoğunluğunun güç yoğunluğuna nasıl etkidiğini göstermişlerdir [6].



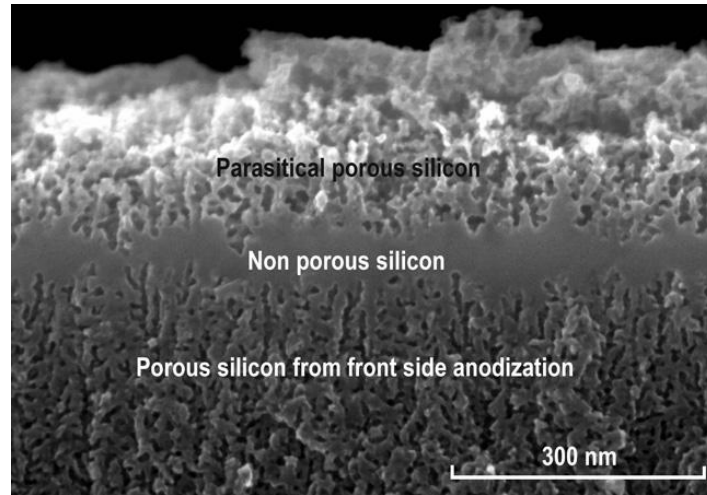
Şekil 1.8 Farklı anodizasyon akım yoğunlukları kullanılarak üretilen gözenekli silisyumlu yakıt pilinin güç yoğunluğu eğrileri.

Pichonat (2004) ve arkadaşları yaptıkları çalışmada gözenekli silisyum zar ile doldurulmuş bir Nafionun esaslı uygun yöntemler için yeni bir minyatür yakıt pilinin üretimini bildirmişlerdir. Bu tekniğin, kolay seri ve paralel bütünlük sağlayan silisyum gibi ve iyi bir proton ileten Nafion gibi avantajlara izin verdiğini belirtmişlerdir. Zarları, fosfor katkılı 0.016-0.024 Ω .cm dirençli n^+ tipli (100) yönelimli standart ıslak aşındırma yöntemli silisyum tabakalarından elde etmişlerdir (Şekil 1.9). Bu yöntemin, 6 adımdan oluşabileceğini belirtmişlerdir. Silisyum tabakasının (1.2 μ m kalınlıklı) ince termal oksidasyonu (adım 1), fotodirenç depolanması (adım 3), UV güneş ışınlarına uğramış fotolitografi maskesi ve uyarlanmış çözeltideki gelişme (adım 4), güneşlendirilmiş örneklerin deoksidasyonu (adım 5), ve sonra KOH aşındırma (adım 6). Bu yöntemle, silisyum oksit tabakası kullanılarak her kenarı elektriksel olarak yalıtılmış, gelecekteki yakıt pilindeki toplam akım ve anodizasyon süresince gözenekliliğin yerleşmesine izin veren silisyum oksit tabakası üzerine püskürtülmüş bir Cr-Au (Cr tabakası 15 nm kalınlıklı ve Au tabakası 800 nm kalınlıklı) tabakasını eklemişlerdir(adım 2). Zar kalınlıkları, ayarlayıcı süreç zamanı ve sıcaklığı kullanarak 40 μ m olarak belirlemişlerdir [7].



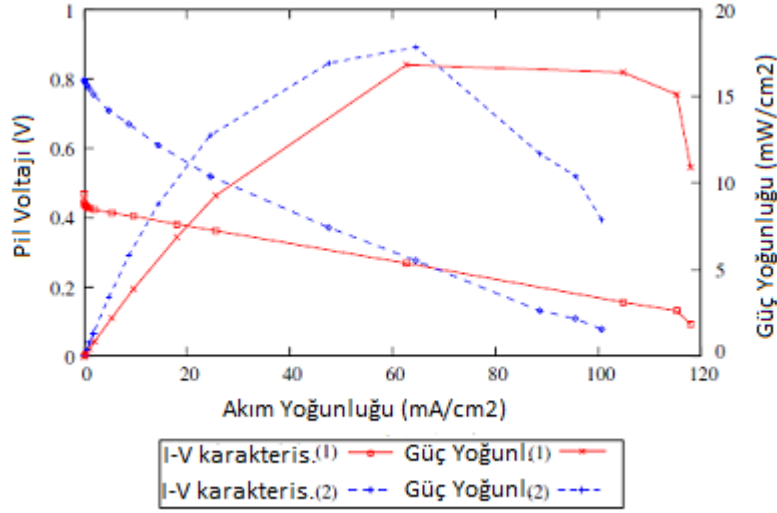
Şekil 1.9 Gözenekli silisyum zar süreci.

Pichonat (2006) ve arkadaşları Nafion gibi bir iyonomer yapısını taklit eden gözenekli silisyum zarın gözenek duvarlarına asit taşıyan moleküllerin kimyasal aşılmasından meydana geldiğini belirtmişlerdir. İnorganik, boyutsal olarak kararlı, gözenek boyutu, zarın gözenek yapısı ve aşırı moleküllerin yapısı gibi birçok elverişli parametrelili proton ileten zar elde etmişlerdir. Dahası, bir silisyum örneğinin kullanımı, metal püskürtme ve basit KOH ıslak aşındırma yöntemleri sayesinde zar aşındırma yöntemini içerebilen elektriksel kontaklar, gaz besleme, seri ve paralel bütünleşmenin avantajlarını sunmuşlardır. Şekil 1.10'da gösterildiği gibi iletkenlik ölçümleri kullanarak üretildiğini ve FESEM görüntülerine göre, bu anodizasyon süreci ile sadece birkaç kanalın tamamen açıldığını bildirilmişlerdir. Zarların arka tarafındaki ilk kanallar açıldığı zaman akımın bu açılan gözenekler boyunca ilerlediğini ve anodizasyonun bundan böyle diğer gözeneklere doğru devam ettiğini göstermişlerdir.



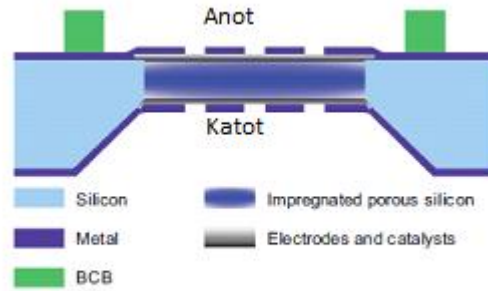
Şekil 1.10 Anodizasyondan sonra membranın FESEM kesit görüntüsü.

Gözeneklerin boyutları azalan yakıt pil gerilimi ile gözenekli zar boyunca gazın geçişini azaltmak için mümkün olduğunca küçük olması gerektiğini açıklamışlardır. Açık devre gerilimini 470 mV ve akım yoğunluğunu minimum şarjda yaklaşık olarak 120 mAcm^{-2} elde etmişlerdir (Şekil 1.11). Bu performansların tamamen H_2 ile sağlandığı sürece korunduğunu açıklamışlardır [8].



Şekil 1.11 (1) Aşılınmış GS yakıt pilinin güç yoğunluklarının I-V karşılaştırması (2) Nafionla doldurulmuş GS yakıt pilinin performanslarının karşılaştırılması.

Torres (2010) ve arkadaşları, mikro yakıt pili uygulamaları için silisyum tabanlı gözenekli zarları farklı yaklaşımlarla hazırlamışlardır. Bunların hepsinin bir proton değişim membranı gibi üretimi ve karakterize edilmesi son bir aygıtta doğru yönlendirmek için meydana getirmişlerdir. Mikro yakıt pili için önerilen yapının bir şemasını Şekil 1.12'de göstermişlerdir. Aygıtın temeli elektrokimyasal anodizasyon yöntemi kullanılarak izlenmiş yönsüz bir aşındırma yöntemi ile elde edilen gözenekli silisyum membranları olduğunu belirtmişlerdir.



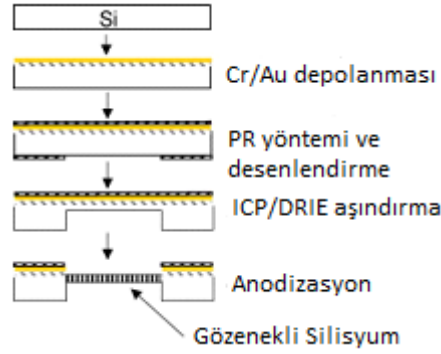
Şekil 1.12 Üretim şeması.

Gözenekli alan, proton değişim özelliklere sahip zarları sağlamak için Nafionun % 5 i ni emdirmişlerdir [9]. Gözenekli silisyum zar çiplerinin tüm tabakasını Şekil 1.13'de ki gibi göstermişlerdir.



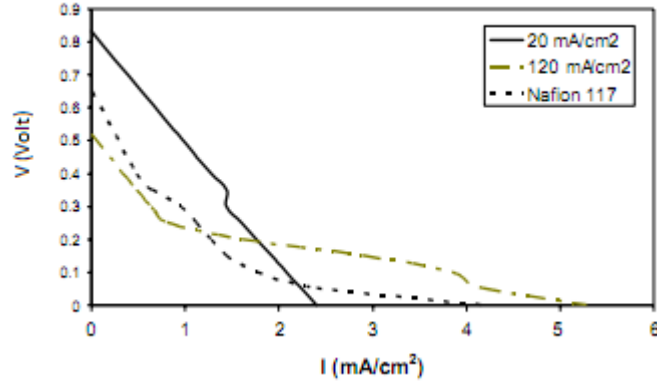
Şekil 1.13 Gözenekli silisyum zarlarının mikroüretilmiş waferi.

Gold (2004) ve arkadaşları 40-70 μm kalınlığa sahip nanogözenekli silisyum zarlarını üretmiş ve test etmişlerdir. Üretim şeması Şekil 1.14'de gösterilmiştir.



Şekil 1.14 Üretim şeması.

Nanogözenekli silisyumun proton iletkenlikleri 20 mA/cm^2 de anodize edilmiş örnekler için 0.0026 S/cm aynı zamanda 120 mA/cm^2 de anodize edilmiş zarlar için 0.080 S/cm ye kadar uzandığını belirtmiştir. Yakıt pil zar malzemesi olarak nanogözenekli silisyumun değerinin önemli testi gerçek yakıt pilindeki performansı ile belirlendiğini açıklamışlardır. Basit bir yakıt pili daha önceden tanımlanan ve sonuçlanan gerilim akım karakteristiklerinin ölçülmesiyle yapılabileceğini bildirmişler ve sonuçları Şekil 1.15'de göstermişlerdir [10].

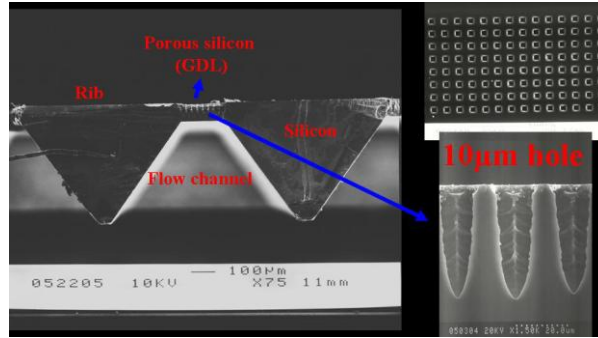


Şekil 1.15 Nanogözenekli yakıt pili için I-V alanı.

Yuan Lee (2007) ve arkadaşları mikro doğrudant metanol yakıt pili (μ DMFC) ve bir mikro proton değişim zarındaki (μ PEMFC) bir gaz difüzyonu olarak gözenekli bir silisyumun görev aldığını bildirmişlerdir. Pt katalizör iletkenliğini geliştirmek için gözenekli silisyumun içinde yüzeyinde depolandığını belirtmişlerdir. Pt katalizörlü gözenekli silisyum geleneksel gaz difüzyon tabakasında (GDL) yerini almıştır ve çubuğun üzerinde kalan Pt metali litografik süreçte bir mikro ısısal algılayıcı olarak kullanılmıştır. GDL nin gözenekli silisyum tarafından yenilendiğini ve μ DMFC ile μ PEMFC olarak kullanıldığını açıklamışlardır. Islak aşındırmayı, 200 μ m genişlikli ve 450 μ m derinlikli yakıt kanallarının verimi için 500 μ m kalınlıklı silisyum tabakanın üzerine uygulamışlardır. Üretilmiş yapıdaki gözenekler 10 μ m çapa sahip olduğunu ve yapının kalınlığını 50 μ m olarak bildirmişlerdir. Bundan dolayı, yakıt pilinin gaz difüzyon tabakalarını makro gözenekli silisyum teknolojisi kullanarak üretmişlerdir. Gözenekli silisyumu fotoelektrokimyasal gözenekli silisyum aşındırma yöntemiyle üretmişlerdir. Yakıt kanalının üst kısmı halojen lambadan gelen ışığa maruz bırakılmıştır. Gözenekli yapı yakıt kanalının altında üretilmiş, anodizasyon yöntemiyle hazırlanmış ve çubukta mikro ısısal algılayıcılar birleşmiştir.

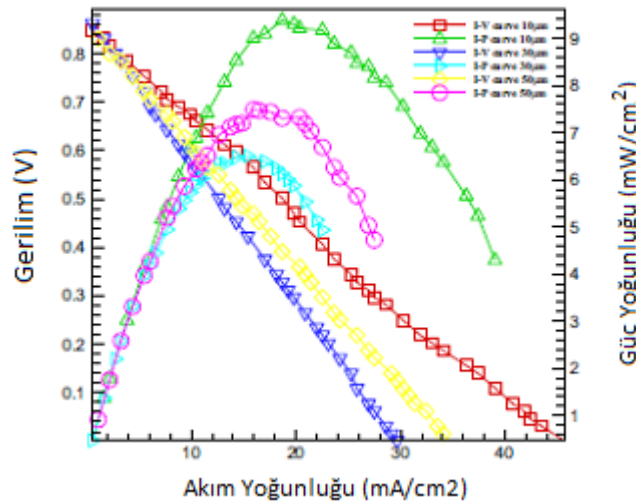
DeneySEL sonuçlar μ DMFC ve μ PEMFC nin maksimum güç yoğunluğunu 1.784 mW cm^{-2} ve 9.37 mWcm^{-2} olarak göstermiştir. 30 SCCM ve 2M metanol, 10 μ m boşluklar çeşitli nem oranları ve ısıtma sıcaklıklarında kullanılmıştır.

Bu çalışmada, silisyumun gözenek boyutları 10 μm , 30 μm , 50 μm olarak kullanılmıştır. Yakıt pilinin gaz difüzyon tabakası (GDL) farklı gözenek boyutlarındaki silisyumun 3 şekli ile yer değiştirmiştir. Gözenek boyutu 10 μm olan gözenekli silisyumu şekil 1.16'da gösterilen KOH kullanarak üretmişlerdir.



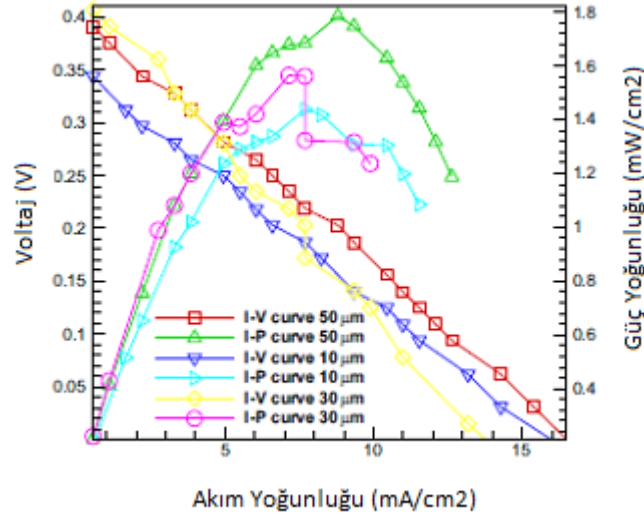
Şekil 1.16 Gözenekli silisyumun SEM fotoğrafı.

Şekil 1.17'de gösterildiği gibi 10 μm gözenek boşluklarında 502 mV da maksimum güç yoğunluğunu 9.37 mWcm^{-2} olarak bulmuşlardır.



Şekil 1.17 Kuru havada 30SCCM oranında bir sıvının kullanılmasıyla elde edilen çeşitli gözenek boyutlarının μPEMFC deneysel sonuçları.

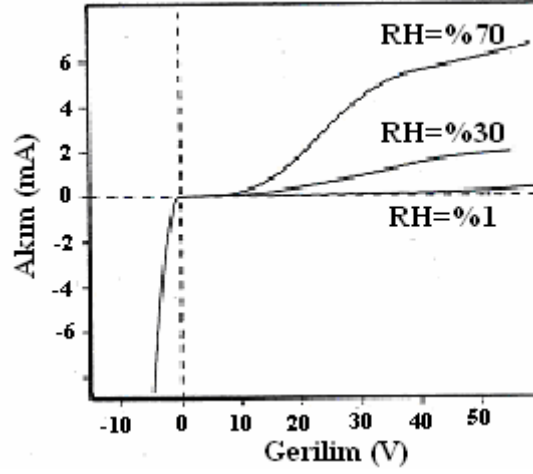
Şekil 1.18'de gösterildiği üzere, 50 μm gözenek boşluklarında 203 mV da maksimum güç yoğunluğunu 1.784 mWcm^{-2} olarak bulmuşlardır [11].



Şekil 1.18 Belirli koşullar altında ve çeşitli boyutlarda gözenekler kullanılarak elde edilen μ DMFC deney sonuçları.

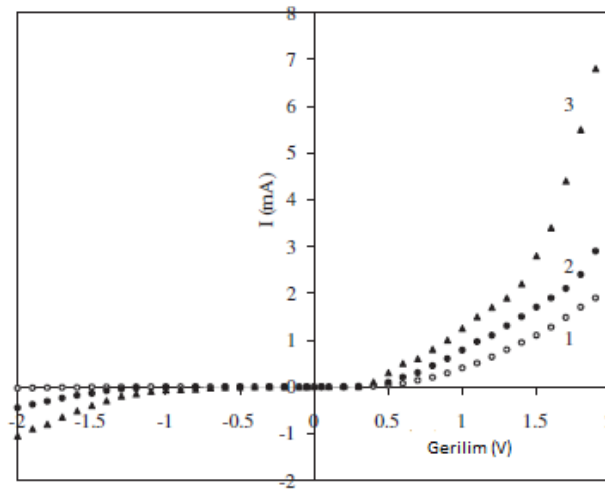
Dimitrov'un (1995) çalışmalarında metal-GS-monokristalik silisyumun akım-gerilim karakteristiklerinin analizi yapılmış, metal-GS eklemlerin, Schottky eklemlerine benzer davranışlar gösterdiği belirlenmiştir. Farklı bağıl nemlerde ters akım-gerilim karakteristiğinin keskin değiştiği gözlenmiştir.

Dimitrov (1995), metal-GS-Si üzerinde yaptığı çalışmalarda, bu yapının neme duyarlılık gösterdiğini keşfetmiş ve bu konu ile ilgili çalışmalarını ilerletmiştir. 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 2.19). Ayrıca yaptığı başka çalışmalarda aynı yapının benzer şekilde kapasitansının da neme duyarlı olduğunu söylemiştir [12].



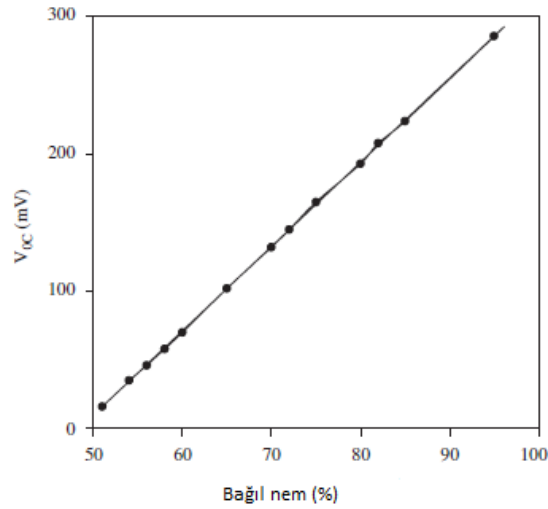
Şekil 1.19 Metal-GS-Si yapının farklı bağıl nem ortamlarındaki I-V karakteristiği.

Dzhafarov 2002 yılında yaptığı çalışmasında 295 K saf gaz ortamında, %80 ve %45 hava ortamındaki Cu-GS yapısının tipik I-V karakteristiklerini Şekil 1.20’de gösterdiği gibi açıklamıştır. Şekil 1.20’den görülmeye göre, ileri ve ters akımların bağıl nemin artmasıyla artacağını belirtmiştir. %80 bağıl nemdeki ileri ve ters akımların (± 2 V) %45 bağıl nemdekine oranla artacağını bildirmiştir. Nemde ya da hidrojen atmosferindeki ileri ve ters akımların artışı ($V > 0.5$ V) elektrik alanındaki hidrojen atomlarının iyonlaşmasından dolayı eklenen şarj edilmiş akımlara bağlı olmasından kaynaklandığını açıklamıştır. Şekil 1.20’de gösterilen tüm karakteristiklerin (0,0) noktasındaki geçişi gösterdiğini belirtmiştir. Cu-GS yapının I-V karakteristiklerinin davranışı bu yapının ideal Schottky eklem olmadığını ortaya çıkardığını açıklamıştır.



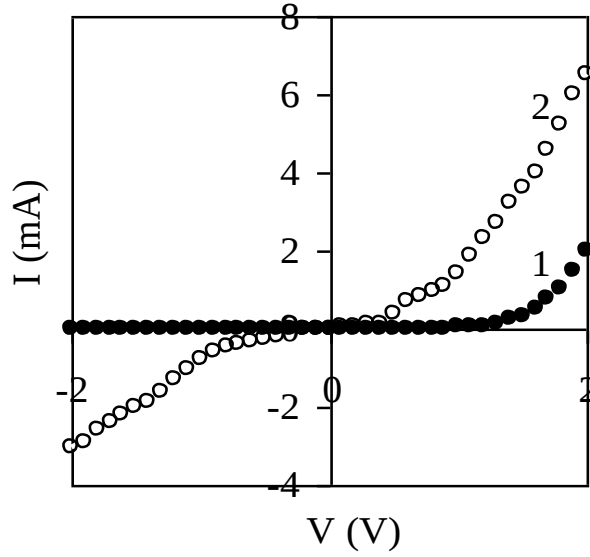
Şekil 1.20 Hava ortamında Cu-GS-Si yapısının I-V karakteristikleri (1) %45 RH (2) %80 (3) saf hidrojen.

Nem-gerilim etkisi, belirli nem altındaki Cu ve GS (ya da Si) için açık kontaklar arasındaki gerilimin üretiminin Cu-GS-Si ve Cu-GS yapılarının her ikisi için de ölçüldüğünü bildirmiştir. Bu etkinin bakır filmsiz (GS-Si) yapılarda gösterilmediğini açıklamıştır. Şekil 1.21’de Cu-GS gibi yapılardan birisi için bağıl neme bağlı gerilimi göstermiştir. Buradan görülene göre, nem gerilimi %50 den %90 a artan bağıl nem ile 30 mV dan 300 mV a yaklaşık olarak doğrusal bir şekilde arttığı gösterilmektedir. Cu-GS sensörünün nem duyarlılığı 6mV/%RH civarında olduğunu ve neme tepkime süresinin yaklaşık olarak 2-3 sn olduğunu açıklamıştır [13].



Şekil 1.21 Cu-GS yapısı için bağıl nemin bir fonksiyonu olarak nem gerilimi.

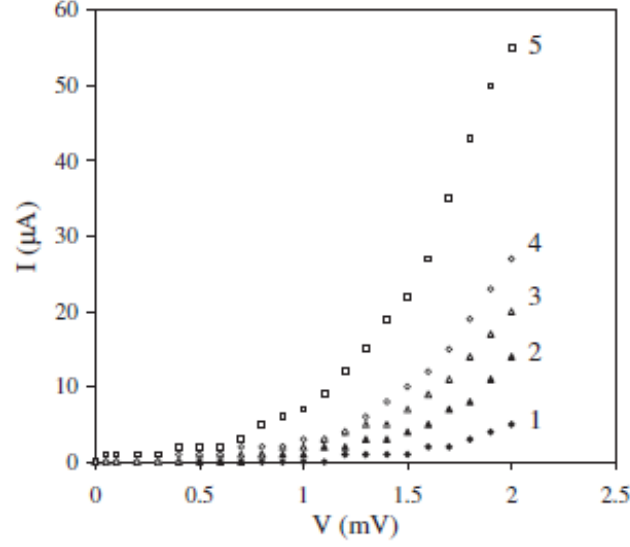
Dzhafarov 2003 yılında yaptığı çalışmasında normal hava ortamında ve NaBH_4 çözeltisindeki Au-GS yapısının I-V karakteristiklerinin doğrultucu özellikler gösterdiğini Şekil 1.22’de göstermiştir. Bununla beraber, NaBH_4 ileri beslemedeki akım havadaki ileri akımla karşılaştırıldığında artar iken, ters besleme altındaki (Au filmi üzerinde negatif polarite) akımın değerleri havadaki ters akımla kıyaslandığında NaBH_4 çözeltisi içerisine daldırılarak yaklaşık 115 kez, $V=-2\text{V}$) daha güçlü düzeye getirildiğini açıklamıştır. Karanlıkta, gün ışığında ve tungsten halojen lamba altındaki aydınlatmada (yaklaşık 300 mWcm^{-2}) Au-GS yapılarının I-V karakteristiklerinin ölçümünde ışığa duyarlılığının zayıf olduğunu göstermiştir.



Şekil 1.22 Au-GS yapısının I-V karakteristikleri (1) oda koşullarında ($T=300\text{ K}$, 45%RH) ve (2) NaBH_4 içerisinde.

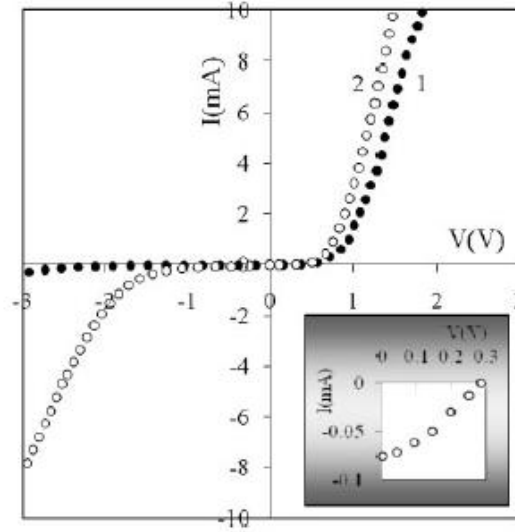
Bu etkinin, nem gerilim etkisine benzer olarak, nem oranı açılımı altında GS tabakası ve Au film kontakları arasındaki gerilim üretimini ve aynı zamanda NaBH_4 çözeltisi içine Au-GS yapısının daldırılması ile bulunduğunu açıklamıştır [14].

Dzhafarov 2004’de yapmış olduğu çalışmasında normal oda koşullarında (% 45 bağıl nem= 300 K) Au-GS yapıların I-V karakteristikleri doğrultucu özellikler gösterdiğini belirtmiştir. İleri beslemeler (Au filmi üzerinde pozitif polarite) altındaki akımın değerlerinin ters beslemedekinden çok büyük olduğunu açıklamıştır. Au-GS yapıların yanı sıra Ag-GS ve Cu-GS yapılarının doğrultucu karakteristiklerinin ortamdaki neme bağlı olduğunu bildirmiştir. Burada, ters I-V karakteristiklerinin ileri I-V karakteristiklerinden daha çok nem uyarma bağımlılığına sahip olduğunu göstermiştir. Şekil 1.23’de oda sıcaklığında, %99, %90, %83, %70, %45 hava ortamındaki Au-GS yapılarının tipik ters I-V karakteristikleri gösterilmiştir. Ters akımların artan bağıl nemle çok arttığını açıklamıştır. %99 bağıl nemdeki akımın değeri (2V için) %45 bağıl nemdeki ile karşılaştırıldığında arttığını belirtmiştir. GS-Si yapılarının (Au filmsiz) zayıf doğrultucu karakteristikleri ve zayıf nem duyarlılık özellikleri gösterdiğini açıklamıştır [15].



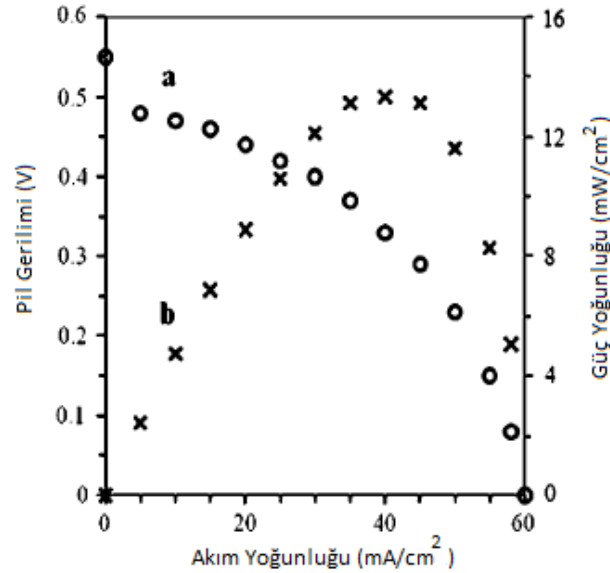
Şekil 1.23 Nem ortamında Au-GS yapısının ters yöndeki I-V karakteristikleri (1) %45 RH, (2) %70 RH, (3) 83% RH, (4) 90% RH ve (5) 99 % RH (T=300 K).

Dzhafarov 2008’ de yaptığı çalışmasında, Au-GS-Si yapının I-V karakteristiklerini (GS kalınlığı 10 μm , Au filminin yüzey alanı 0.04 cm^2) normal havada (300 K, %45 bağıl nem) ve H_2S gazının hazır bulunduğu ortamda çok iyi doğrultucu özellikler göstermiştir. Aynı zamanda, H_2S atmosferindeki ters besleme altındaki akımın (Au filmi üzerinde negatif polarite) H_2S in ileri besleme altında akımı havada 1.4 kez iken aynı zamanda, H_2S atmosferindeki ters gerilim altındaki akımın (Au filmi üzerinde negatif polarite) havadakinden 10^3 kat büyük olduğunu açıklamıştır. H_2S deki I-V eğrisinde (2) gösterilen kısım da Şekil 1.24’de gösterilmiştir. Açık devre gerilimini ve kısa devre akımını sırasıyla 300 mV ve 0.075 mA olarak bulmuştur. I_{sc} nin küçük değerinin Au-GS pilinin yüksek elektriksel iç direnci kullanmasına neden olduğunu açıklamıştır (yaklaşık $4 \times 10^5 \Omega$) [16].



Şekil 1.24 Au-GS-Si yapısının I-V karakteristikleri (1) hava (300 K, %45 RH) ve (2) H₂S (45 ppm).

Dzhafarov 2010 yılında yaptığı çalışmasında NaBH₄ (30 mg mL⁻¹) pili ile oda sıcaklığında çalışılmış Au-GS-Si pilinin akım gerilim güç karakteristiklerini Şekil 1.25’de gösterilmiştir. Akım gerilim karakteristiklerinden ve eğri polarizasyonundan açık devre gerilimi yaklaşık olarak 0.55 V ve maksimum güç yoğunluğu 13 mWcm⁻² olan pili bulmuştur.



Şekil 1.25 (a) I-V karakteristikleri ve karşılaştırma (b) yakıt olarak NaBH₄ çözeltisi kullanılan Au-GS-Si pilinin güç yoğunluğu.

1.2 Tezin Amacı

Tezin amacı, çeşitli metaller (Au, Ag, Cu, Pd) kullanılarak ve farklı film kalınlıklarında kaplanarak gözenekli silisyum esaslı hidrojen pili elde etmektir. Bu metallerin Metal-Gözenekli Silisyum Esaslı hidrojen pilinin parametrelerine etkisi incelenmiş ve birbirleriyle karşılaştırılarak artıları ve eksileri değerlendirilmiştir. Temel amaç pilin güç yoğunluğunu arttırmak ve kullanılabilir hale getirmektir.

Bu tezde n-tipi silisyum anodizasyon işlemine tabi tutularak gözenekli silisyum elde edilmiştir. Çeşitli metaller (altın, gümüş, bakır, paladyum gibi) kullanılarak ve farklı kalınlıklarda kaplanarak Metal/GS Schottky eklemler oluşturulmuştur. Bu eklemlerin hidrojen içeren sıvılarda pil karakteristikleri incelenmiştir. Ayrıca bu yapılar tavlanarak metallerin gözenekli silisyuma difüz etmesi sağlanmıştır. Bu koşulların, hidrojen pillerinde açık devre gerilimine, kısa devre akımına, pilin gücüne etkisi araştırılmıştır. Yukarıda açıklanan yöntemlerle pilin güç yoğunluğu arttırılmaya çalışılmış ve Metal/Gözenekli Silisyum hidrojen pilinin kullanılabilir bir pile dönüştürülmesine çaba harcanmıştır. Kapanacak olan bu dört metalin (Au, Ag, Cu, Pd) elektriksel özelliklere etkileri birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

1.3 Hipotez

Bu tezde n-tipi silisyum anodizasyon işlemine tabi tutularak gözenekli silisyum elde edilmiştir. Elde edilen gözenekli silisyum çeşitli metaller (altın, gümüş, bakır, paladyum gibi) kullanılarak ve farklı kalınlıklarda kaplanarak Metal/GS Schottky eklemler oluşturulmuştur. Bu eklemlerin hidrojen içeren sıvılarda pil karakteristikleri incelenmiştir. Ayrıca bu yapılar tavlanarak metallerin gözenekli silisyuma difüz etmesi sağlanmıştır. Bu koşulların, hidrojen pillerinde açık devre gerilimine, kısa devre akımına, pilin gücüne etkisi araştırılmıştır. Yukarıda açıklanan yöntemlerle pilin güç yoğunluğu arttırılmaya çalışılmış ve Metal/Gözenekli Silisyum hidrojen pilinin kullanılabilir bir pile dönüştürülmesine çaba harcanmıştır. Bilindiği üzere bakır (Cu) ucuzdur ancak hava ortamında zaman arttıkça oksijen bakırın derinliklerine varır ve film kalınlığının artmasıyla oksitlenme meydana gelir. Gümüş (Ag) iletkenliği bakımından bakırdan daha iyidir. Ama ekonomik yönden pahalı olan altın (Au) iletkenlik bakımından çok daha iyidir. Tezde kaplanacak olan dört metal daha ayrıntılı bir biçimde karşılaştırılarak güç yoğunluğuna olan etkileri araştırılmıştır.

Metal/GS/Si elektriksel açıdan incelendiğinde Schottky tipi kontak özelliği gösterir.

I. grup Metal/GS/Si Schottky tipli yapıların nem voltaik etkinin yanı sıra, hidrojen voltaik etki ve gaz sensörü özellikleri gösterdikleri yani nem, gaz ortamlarında (H_2S , CO) bir dış kaynaktan elektrik uygulanmasına gerek olmadan gerilim ürettikleri keşfedilmiştir. Benzer bir düşünce ile Metal/Gözenekli Silisyum/Silisyum sensörlerin hidrojen içerikli sıvıların içine yerleştirildiğinde güneş pillerindekine benzer olarak açık devre gerilimi (V_{oc}) ve kısa devre akımı (I_{sc}) oluşması nedeniyle yapının tek başına veya birkaç tanesinin seri bağlanarak oluşturacağı devre ile çok basit anlamda kolay üretilen bir pil elde edilmektedir. Metal-GS-Si hidrojen pili, yakıt pili ile karşılaştırıldığında kullandığı enerji kaynağı anlamında çok büyük fark gösterir. Yakıt pilinin elbette birçok türü vardır ancak genel anlamda yakıtı saf H_2 'dir. Hidrojen doğada saf halde bulunmaz bu nedenle önce başka bir enerji kaynağı ile elde edilmesi sonra da depolanması gerekir. Oysa Metal-GS-Si hidrojen pili, hidrojeni sudan kendisi ayırıştırır. Küçük H^+ iyonları Metal/Gözenekli Silisyum kısmındaki boşluklardan içeri girerek (+) yük birikimine ve Metal/Gözenekli Silisyum/Silisyum yapıda bir dipol oluşumuna neden olur. Yani enerji kaynağı doğrudan sudur. İkincil bir enerji kaynağına gerek yoktur.

2.1 Tek Kristal Silisyum

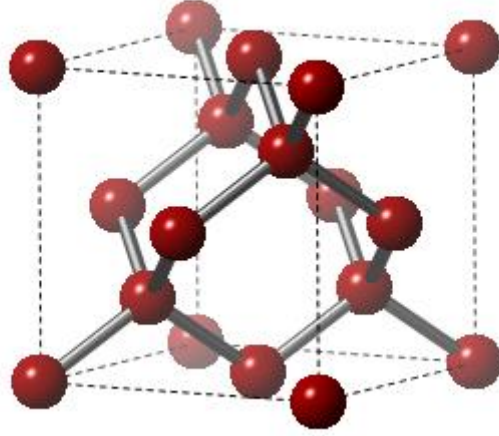
2.1.1 Silisyumun Tarihçesi

Günümüzde en çok bilinen ve kullanılan yarıiletken periyodik tablonun IV. grubunda yer alan ve enerji aralığı yaklaşık 1.10 eV olan silisyumdur (Si). Doğada serbest olarak değil, silisyum dioksit (SiO_2), çeşitli silikat ve aluminosilikat mineralleri şeklinde bulunmaktadır. İlk olarak 1826 yılında İsveçli kimyager Jakob Berzelius tarafından element olduğu fark edilmiştir. Dünyada bulunan elementler içinde oksijenden sonra ikinci sırayı alır. İlk silisyum dedektör 1935 yılında Ollie tarafından yapılmıştır. 1990 yılında silisyumdan elektrokimyasal yöntemle elde edilen, görünür bölgede fotolüminesans veren gözenekli silisyumun keşfiyle optik sistemlerde de kullanılmaya başlamıştır.

2.1.2 Silisyumun Kristal Yapısı

Saf kristal silisyum saydam olmayan koyu gri renkli, parlak, sert ve kırılgan bir yapıya sahiptir. Silisyum kristal ve kübik yapısı bakımından elmasa benzerlik gösterir ve yüzey merkezli kübik bir yapıya sahiptir. Elmas yapısında kristalleşen silisyumun örgü sabiti

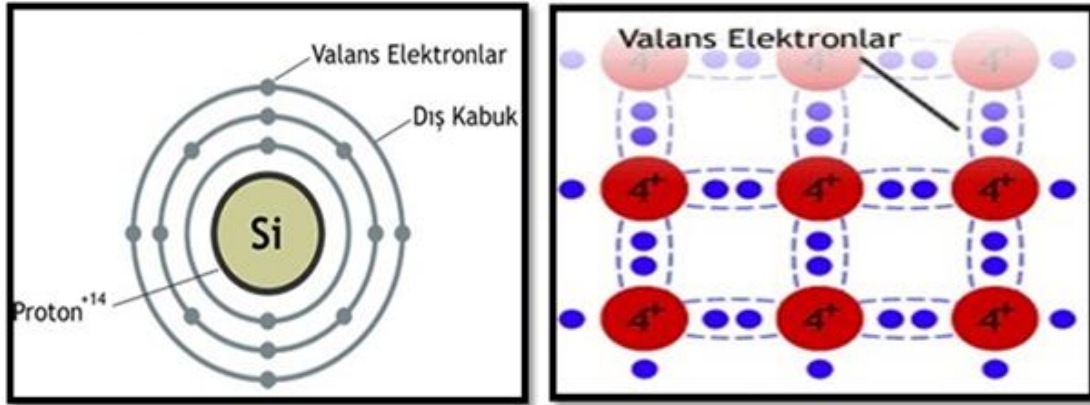
$a = 5.43 \text{ Å}$ 'dür (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Silisyum kristalinin yapısı.

2.1.3 Silisyumun Kimyasal Özellikleri

Periyodik tablonun IV. grubunda yer alan silisyumun atom numarası 14' tür. Elektron dizilişi $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ olduğundan dolayı değerlik bandında dört elektron bulunduran Si atomunun kovalent bağ yaptığı bilinmektedir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Silisyum atomu yapısı ve kovalent bağ yapısı.

2.1.4 Silisyumun Fiziksel Özellikleri

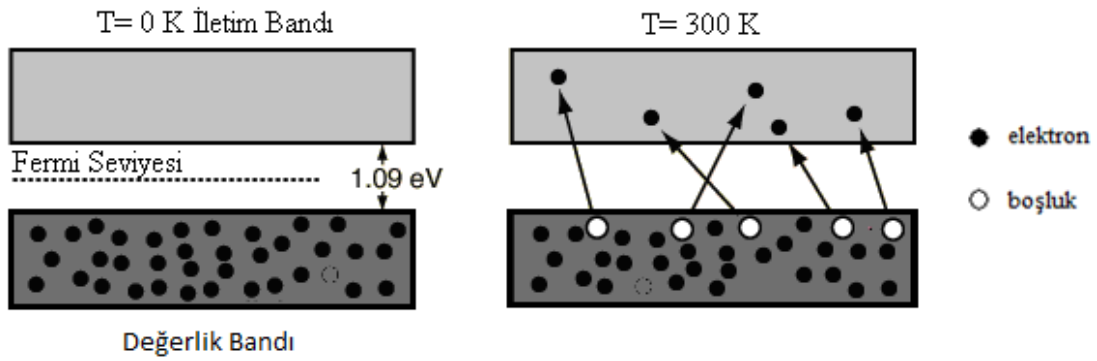
Silisyumun bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’ de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Silisyumun bazı fiziksel özellikleri.

Özellik	
Ergime noktası (°C)	1420
Kaynama Noktası (°C)	2355
Sertlik	6.5
Özgül ısı sığası (J/g.K)	0.7
Isıl iletkenlik (W/m.K)	150
Örgü parametresi (nm)	0.543
Yoğunluk (g/cm ³)	2.33
Yasak bant genişliği, 300 K (eV)	1.1
Elektronların mobilitesi, 300 K (cm ² /V.s)	1350
Deliklerin mobilitesi, 300 K (cm ² /V.s)	480
Özden yük taşıyıcılarının konsantrasyonu, 300 K (cm ⁻³)	1.5x10 ¹⁰
Dielektrik katsayısı	12
Kırılma indisi	3.9
Molar Hacmi	12.06 mL /mol
Özısı (300 K)	4.8 cal /mol °C
Buharlaştırma ısısı	71 kcal /mol
Buhar Basıncı (1000 °C)	1.33 x 10 ⁻⁵ Pa

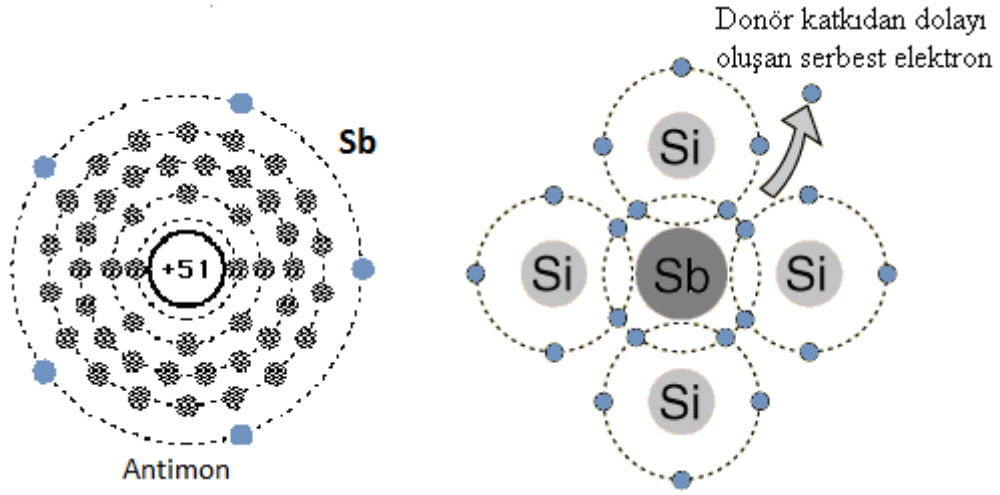
2.1.5 Silisyumun Elektriksel Özellikleri

Katı cisimler elektrik özelliklerine (özdirencine) göre; iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler olmak üzere üçe ayrılırlar. İletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalırken yarıiletkenlerde artmaktadır. $T = 0\text{ K}$ ’de iyi birer yalıtkandırlar (Şekil 2.3) ve elektriksel özdirençleri oda sıcaklığında 10^{-4} - 10^{10} (Ωcm) arasında değişmektedir [18]. İstenilen özelliklere sahip yarıiletken elde edebilmek için bazı katkı atomlarını yarıiletken malzemeye katkılamak gerekmektedir.



Şekil 2.3 Silisyumun bant yapısı.

Günümüzde en çok bilinen ve kullanılan yarıiletken Si atomu periyodik tablonun IV. grubunda yer aldığından periyodik tablonun 5. grup elementlerinden (As, Sb, P, N) biri ile katkıldığında, n-tipi Si elde edilir. 5. Grup elementlerinin son yörüngelerinde bulunan beş değerlik elektronu Si atomunun son yörüngesinde bulunan dört değerlik elektron ile kovalent bağ kurar, geriye kalan elektron ise katkı atomuna zayıf elektriksel kuvvet ile bağlıdır ve çok kolay iyonlaşır. Katkı atomu Si kristaline bir elektron vermiş olduğundan dolayı bu elektron örgü içinde serbest hareket edebilir. Elektron veren katkı atomu donör (verici), donör atomları ile katkılanmış Si ise n-tipi olur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 (a) Sb atom yapısı (b) Sb katkılı n-tipi Si atom yapısı.

Donör atomlarının yarıiletken içerisinde bulundukları enerji düzeyi yasak bant aralığında ve iletim bantı alt sınırı yakınındadır (Şekil 2.5a). n-tipi yarıiletkende donörün iyonlaşmasıyla değerlik bandında delik oluşmaz. Donör konsantrasyonuna bağlı olarak n-tipi yarıiletkende elektron konsantrasyonu delik konsantrasyonundan büyük olacağından, elektriksel iletkenlikte elektronların rolü daha fazla olacaktır. Bu nedenle n-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları (n) elektronlar azınlık yük taşıyıcıları (p) ise deliklerdir.

Donör enerji düzeyi E_d ,

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

bağıntısı ile verilir.

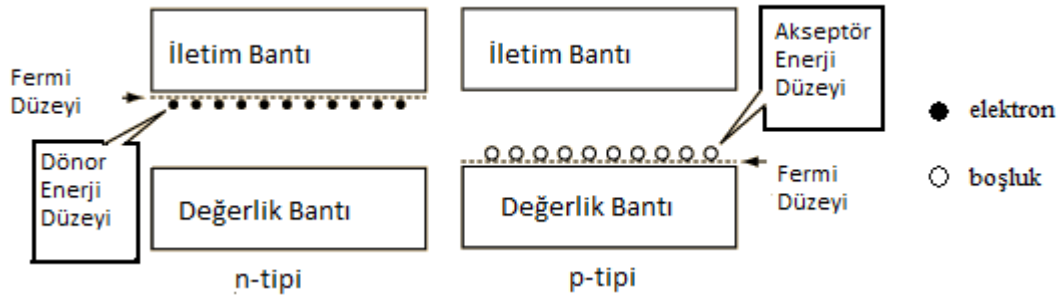
Burada ;

ϵ_r ; yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti,

m_e ; elektronun kütlesi,

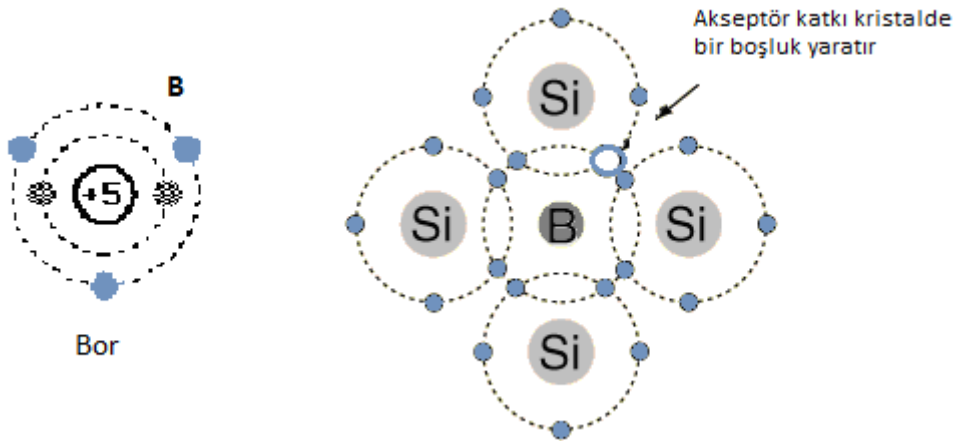
m_e^* ; elektronun etkin kütlesi,

E_H ; hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisidir (13.6 eV).



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

Si atomu periyodik tablonun IV. grubunda yer aldığından periyodik tablonun 3. grup elementlerinden (In, Ga, Al, B) biri ile katkıldığında, p-tipi Si elde edilir. 3. Grup elementlerinin son yörüngelerinde bulunan üç değerlik elektronu Si atomunun son yörüngesinde bulunan dört değerlik elektronundan üçü ile kovalent bağ kurar. 3. grup atomun bir elektron eksikliği olduğundan atomun elektron bağlarından biri boş kalır ve oluşan bu deliğe Si' dan kapılan bir elektron yerleşir. Böylece delik, elektronun yerine geçer. Katkı atomu Si kristalinden bir elektron almış olduğundan akseptör (alıcı) akseptör atomları ile katkılanmış Si atomu ise p-tipi olur (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 (a) Bor' un atom yapısı (b) Bor katkılı p-tipi Si atom yapısı.

Akseptör atomların yarıiletken içinde bulundukları enerji düzeyi, yasak bant aralığında ve değerlik bantı üst sınırı yakınındadır (Şekil 2.5b). p-tipi yarıiletkende akseptör atomunun değerlik bantından bir elektron koparmasıyla değerlik bantında delik oluşur ancak bu boşluğa karşılık iletim bantına bir elektron çıkmaz. Akseptör konsantrasyonuna bağlı olarak p-tipi yarıiletkende değerlik bantındaki delik konsantrasyonu iletim bantındaki elektron konsantrasyonundan büyük olacağından, elektriksel iletkenlikte deliklerin rolü daha fazla olacaktır. Bu nedenle p-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları (p) delikler, azınlık yük taşıyıcıları (n) ise elektronlardır [19].

Akseptör enerji düzeyi E_a ,

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

bağıntısı ile verilir.

Burada ;

ϵ_r ; yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti,

m_e ; elektronun kütlesi,

m_e^* ; elektronun etkin kütlesi,

E_H ; hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisidir (13.6 eV).

Bir yarıiletkende, elektriksel iletkenliğe elektron ve delikler birlikte katkıda bulunurlar.

$$\sigma = (ne\mu_e + pe\mu_h) \quad (2.3)$$

n ; elektronun yoğunluğu,

p ; deliklerin yoğunluğu,

μ_e ; elektronun mobilitesi,

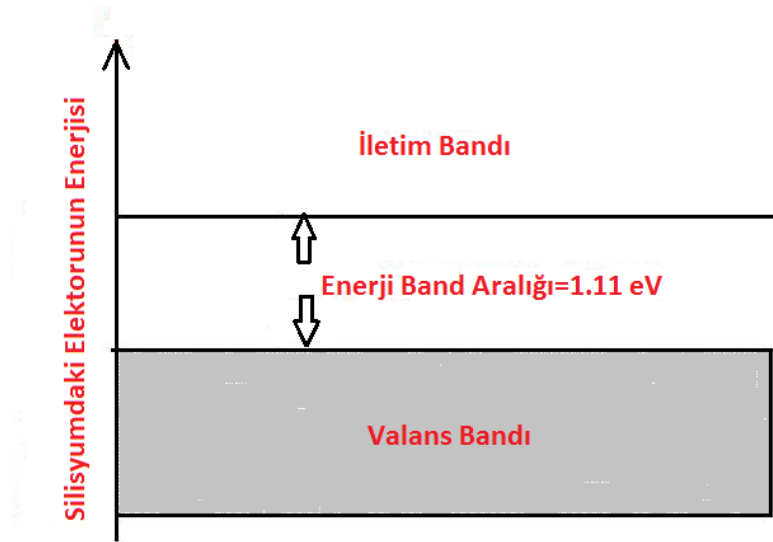
μ_h ; boşluğun mobilitesi,

e ; elektronun yükü,

σ ; iletkenliği olarak verilir.

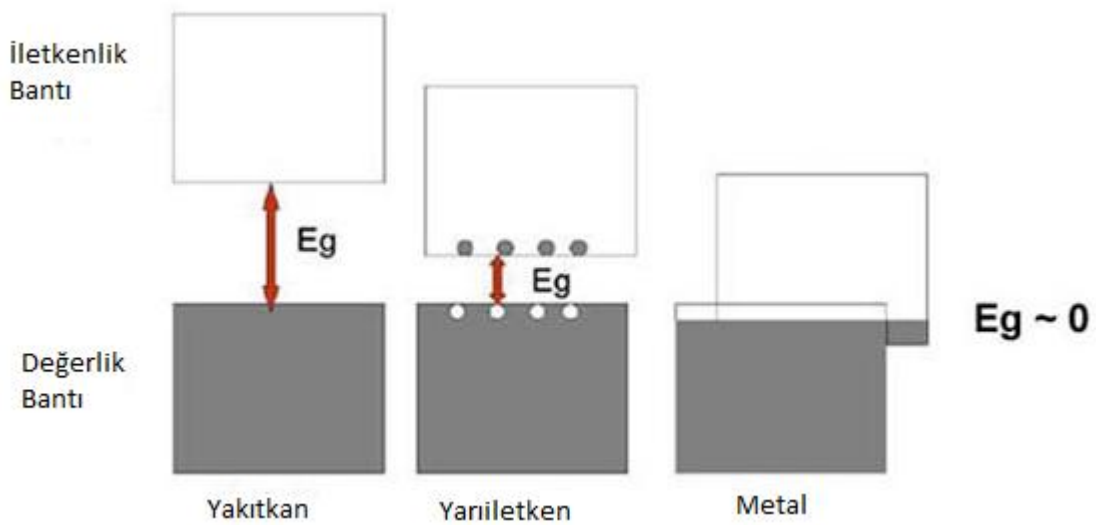
2.1.6 Silisyumun Optik Özellikleri

İletim bantının dip ve değerklik bantının tavan enerjilerinin farkı yarıiletkenin yasak enerji bant aralığı olarak bilinmektedir (Şekil 2.7).



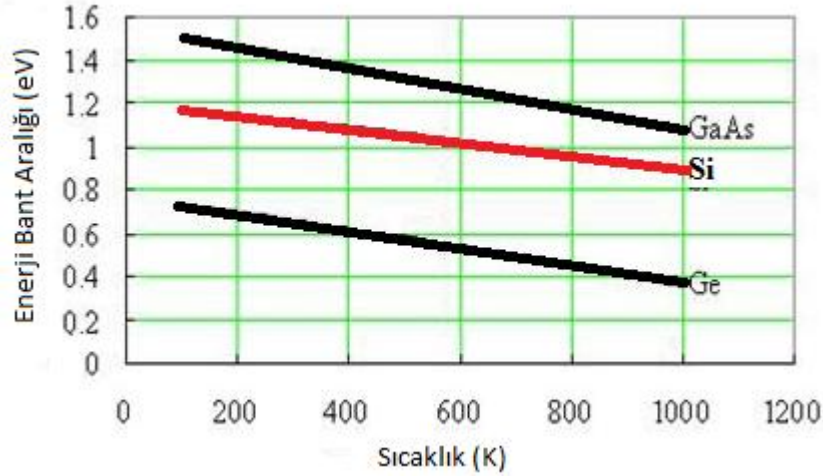
Şekil 2.7 Silisyum yarıiletkeninin yasak enerji bantı.

İyi iletkenlerde yüksek yük taşıyıcı yoğunluğu vardır, yalıtkanlarda ise yük taşıyıcı yoğunluğu hemen hemen sıfırdır. Yarıiletkenler teknolojik malzemelerin önemli bir grubunu oluştururlar ve yük taşıyıcı yoğunlukları, yalıtkanlarla iletkenler arasındadır. Şekil 2.8’de yalıtkan, yarıiletken ve iletken malzemelere ait bant diagramları verilmiştir.



Şekil 2.8 Yalıtkan, yarıiletken ve iletken malzemelerin enerji bant diagramları.

Yarıiletkenlerin bant aralıkları sıcaklık artkça azalma eğilimindedir (Şekil 2.9). Bunun nedeni ısı enerjisinin artmasıyla atomik titreşimlerin genliğın artması dolayısıyla atomların arasındaki aralığın büyümesidir. Bu etki malzemenin genleşme katsayısıyla ölçülür. Artmış olan atomlar arası uzaklık malzemedeki elektronlar tarafından görülen ortalama potansiyeli azaltır, böylece enerji bant aralığı azalmış olur.



Şekil 2.9 Germanyum (Ge), Silisyum (Si), Galyum Arsenik (GaAs) için enerji bant aralığının sıcaklığa bağılılığı.

Çizelge 2.2 Germanyum (Ge), Silisyum (Si), Galyum Arsenik (GaAs) için farklı sıcaklıklarda enerji bant aralıkları.

T (K)	Germanyum (eV)	Silisyum (eV)	Galyum Arsenik (eV)
300	0.66	1.12	1.42
400	0.62	1.09	1.38
500	0.58	1.06	1.33
600	0.54	1.03	1.28

Enerji bant aralığı E_g' nin sıcaklığa bağılılığı,

$$E_g(T) = E_g(0) - \left(\frac{\alpha T^2}{T + \beta} \right) \quad (2.4)$$

bağıntısı ile verilir.

Burada;

$E_g(0)$, α , β eğri oturtma parametreleri Silisyum için Çizelge 2.3' de verilmiştir [20].

Çizelge 2.3 Silisyum için eğri oturtma parametreleri.

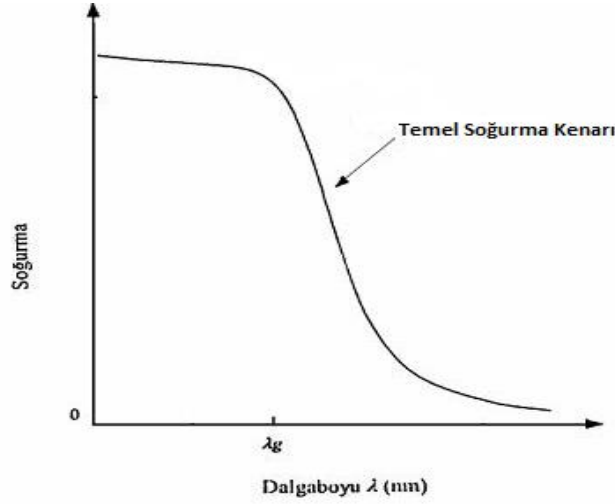
	Silisyum
$E_g(0)$ (eV)	1.166
α (meV/K)	0.473
β (K)	636

Yarıiletkenlerdeki temel soğurma olayında (Şekil 2.10), yarıiletken malzeme üzerine gelen bir fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan büyük olduğunda, bu foton yarıiletkenin değerlik bantındaki bir elektron tarafından soğurularak bir elektron-delik çifti oluşturulur. Böylece değerlik bantındaki bir elektron iletkenlik bantına geçer. Bir fotonun momentumu h/λ (λ : ışığın dalgaboyu), kristalin momentumu h/a (a , örgü sabiti) ile karşılaştırıldığında çok küçük olduğundan foton soğurma esnasında elektronun momentumu korunmalıdır. Verilen bir $h\nu$ foton enerjisi için soğurma katsayısı $\alpha(h\nu)$, elektronun ilk durumdan son duruma geçiş olasılığı P_{if} , ilk durumdaki elektron yoğunluğu n_i ve son durumdaki elektron yoğunluğu denklem

2.5'de verildiği gibi n_f ile orantılıdır.

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f \quad (2.5)$$

0 K'de katkısız yarıiletkenler için doğru olan bir durumda, kolaylık olması için tüm alt durumların dolu ve tüm üst durumların boş olduğu kabul edilmiştir [21].



Şekil 2.10 Yarıiletkenlerde temel soğurma spektrumu.

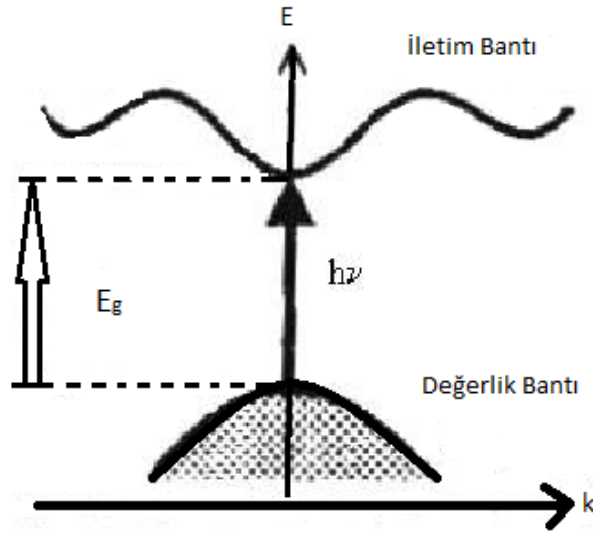
Değerlik bantındaki elektronun iletim bantına geçişi doğrudant ve indoğrudant geçişler olmak üzere 2 şekildedir.

a) Doğrudan Geçişler

Doğrudan bant yapılı yarıiletkenlerde iletkenlik bant kenarının en alt noktası ile değerlik bantının üst kenarı enerji momentum uzayında $\vec{k}=0$ değerinde bulunmaktadır. Doğrudan bant geçişinde değerlik bantında bulunan bir elektron, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya bu değerden daha büyük olan bir fotonu ($h\nu \geq E_g$) soğurarak iletkenlik bantına geçer. Bu geçiş sonrasında değerlik bantta bir delik meydana gelir. Geçiş sırasında elektronlar dalga vektörlerini değiştirmezler ve $\vec{k}=0$ 'da momentumu korunur. Doğrudan bant geçişinde eksiton oluşumu veya elektron-delik etkileşmesi ihmal edildiğinde, soğurma katsayısı α ile gelen fotonun enerjisi ($h\nu$) arasındaki ilişki,

$$\alpha = A \sqrt{h\nu - E_g} \quad (2.6)$$

bağıntısı ile verilmektedir. $\sqrt{h\nu - E_g}$ ifadesini sıfır yapan değer, yarıiletkenin yasak bant genişliğini vermektedir. Şekil 2.11'de doğrudan geçişli yarıiletkenlerdeki yasak bant aralığı verilmektedir.



Şekil 2.11 Bir yarıiletkenkte doğrudan bant geçişi.

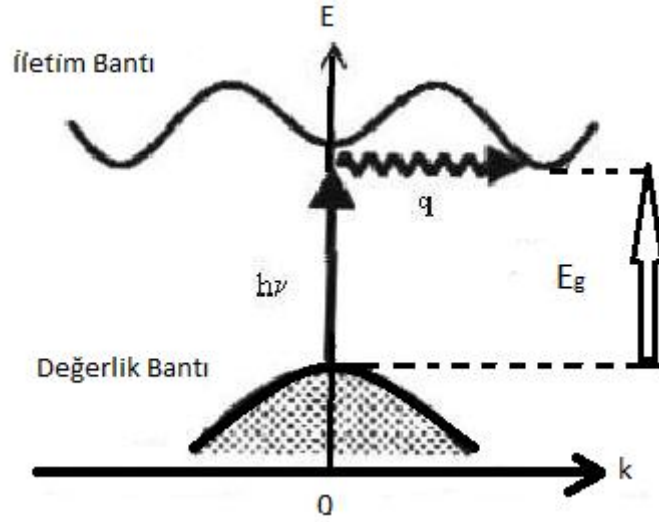
b) Dolaylı Geçişler

İndoğrudan bant geçişlerinde iletim bantının minimumu ile değerlik bantının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerine sahip olmadığından ($\Delta \vec{k} \neq 0$) elektron, değerlik bantının üst sınırından iletim bantının alt sınırına doğrudan (direk) geçiş yapamaz. Değerlik bantından iletim bantına bir elektronun momentumunu koruyarak geçiş yapabilmesi için bir fotonun soğurulması ve ardından da bir fononun salınması veya saçılması gerekir. Foton, elektronun iletim bantına geçebilmesi için yarıiletkenin yasak enerji aralığı değeri kadar ya da bu değerden daha büyük olan gerekli enerjiyi sağlarken, fonon bu geçişte momentum korunumu için gerekli momentumu sağlar.

Dolaylı bant geçişinde, soğurma katsayısı α ile gelen fotonun enerjisi ($h\nu$) arasındaki ilişki,

$$\alpha = B \left(h\nu - E_g \pm E_{fn} \right)^2 \quad (2.7)$$

bağıntısı ile verilmektedir. Burada, E_{fn} fononun enerjisidir. $\pm$ fononun soğurulması ve saçılması ile bağıntılıdır. $\left(h\nu - E_g \pm E_{fn} \right)^2$ ifadesini sıfır yapan değer, yarıiletkenin yasak bant genişliğini vermektedir. Şekil 2.12'de dolaylı geçişli yarıiletkenlerdeki yasak bant aralığı verilmektedir.

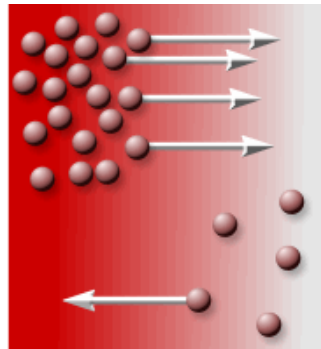


Şekil 2.12 Bir yarıiletkenkte dolaylı bant geçişi.

Silisyum dolaylı geçişli bant yapısına sahip olmasına karşın, GS doğrudant bant yapısına sahiptir. Canham, Lehmann ve Gosele' ye göre GS yapı, kristal Si üzerindeki küçük boşluklar olarak, yani bir tür kuantum kuyu şeklinde tanımlanmıştır. Kuantum kuyusundaki, iletkenlik bantındaki elektronlar ve değerlik bantındaki delikler potansiyel engelle sınırlandırılırlar. Bu sınırlandırma sonucunda değerlik bantından iletkenlik bandına en düşük enerjili optik geçişin enerjisi artar ve dolayısıyla bant aralığı büyür. Bu da gözenekli silisyumun doğrudant geçişli bant yapısına sahip olmasını ve bu nedenle oda sıcaklığında fotolüminesans vermesini destekler [22].

2.1.7 Yarıiletkenlerde Difüzyon

Difüzyon, herhangi bir maddenin moleküllerinin tek tek, bireysel ve rastgele hareketlerle derişim farkına bağlı olarak yoğun olarak bulundukları bir ortamdan daha az yoğun oldukları başka bir ortama doğru hareket etmesidir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Bir malzeme içindeki atomların hareketi.

En hızlı difüzyon gazlarda olup, bu olay sıvılarda daha yavaş gerçekleşir. Difüzyon katılarda da meydana gelebilir; bu, atomlara birbirlerinin çevresinde hareket edip yer değiştirme olanağını sağlayan kristal kafesi kusurlarından oluşur. Katılarda atomlar denge konumları çevresinde küçük genliklerle titreşirler. Bu atomların enerjileri aynı değildir. Atomların titreşim enerji dağılımı şu şekilde verilebilir:

$$N = N_t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.8)$$

Burada,

T: mutlak sıcaklık,

$$\rho = \frac{SV_{34}}{I_{12}} : \text{atomların toplam sayısı,}$$

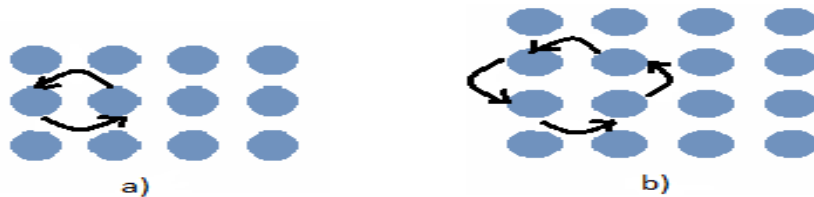
N: E enerjili atomların sayısıdır.

2.1.8 Difüzyon Mekanizmaları

Atomların kristaldeki bir denge konumundan diğerine atlamasıyla oluşan difüzyon mekanizmaları şunlardır;

a) Çift Yerdeğiştirme: İki komşu atomun doğrudan yerdeğiştirme olarak tanımlanır. En basit difüzyon mekanizmasıdır. Atomların bu tip hareketleri için kristal kusurlara gerek yoktur (Şekil 2.14a).

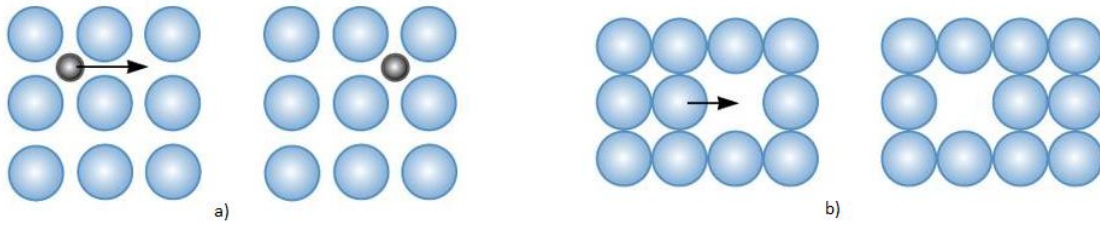
b) Halka Yerdeğiştirme: Halka şeklinde yerleşmiş dört atomun aynı anda hareketlenmesi ile yer değiştirme mekanizmasıdır. Bu tip mekanizmalarda her atom bir örgü parametresi uzaklığa atlamaktadır. Kristallerde bu tür hareketlerin oluşma ihtimali çok küçüktür (Şekil 2.14b).



Şekil 2.14 Atomların difüzyon mekanizmaları a) çift yerdeğiştirme b) halka yerdeğiştirme.

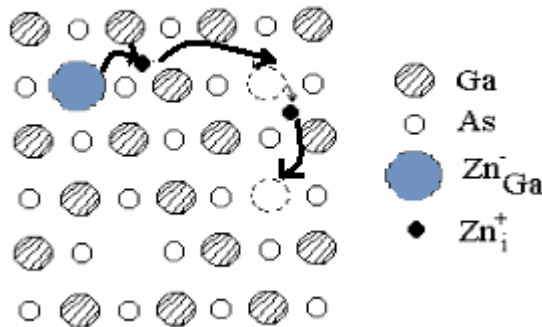
c) Arayer Yerdeğiştirmesi : Katkı atomlarının kristalin örgü yapısı arasındaki boşluklarda ilerlemesiyle oluşan mekanizmalardır. Yani, atomun bir arayer pozisyonundan komşu arayere atlamaları arayer yerdeğişmesi mekanizmasının temelidir. Bu mekanizma dokular arası difüzyon mekanizması olarak da bilinir (Şekil 2.15a).

d) Boşluk Yerdeğiştirmesi : Kristalin bir örgü noktasındaki atomun başka bir boş örgü noktasına geçmesidir. Bir atom yanındaki boşluğu doldurmak için kendi kafesindeki yerini terk eder, orijinal kafeste bir boşluk oluşturur. Difüzyon devam ettiğinde atomların ve boşlukların karşıt akımı söz konusudur (Şekil 2.15b).



Şekil 2.15 Atomların difüzyon mekanizmaları a) arayer yerdeğiştirmesi b) boşluk yerdeğiştirmesi.

e) Karmaşık (Dissosiyatif) Yerdeğiştirme : Boşluk ve arayer (dokular arası yerdeğişme) mekanizmalarının bileşimidir. Atom, örgü düğümünden arayer pozisyonuna geçer, arayer pozisyonları ile hareketinden sonra yeniden başka bir boşluğa geçer. Örnek olarak Şekil 2.16'da çinkonun (Zn) dissosiyatif yerdeğiştirme yöntemiyle GaAs yarıiletkeninde hareketleri gösterilmektedir.

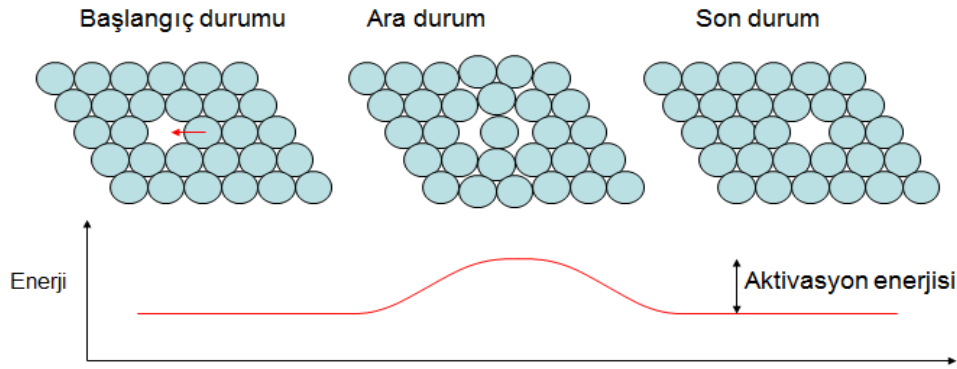


Şekil 2.16 Atomların karmaşık yerdeğiştirme mekanizması.

Ge ve Si gibi temel yarıiletkenlerde katkı atomlarının difüzyonu arayer (dokular arası) ya da boşluk mekanizması ile gerçekleşmektedir. GaAs, CdS, GaSe tipli yarıiletken bileşiklerde atomların difüzyon mekanizmaları daha karışıktır.

2.1.9 Aktivasyon Enerjisi ve Difüzyon Kuralları

Difüzyon için “aktivasyon enerjisi” kristal içindeki bir atomun bulunduğu noktadan başka bir noktaya sıçraması için gerekli olan enerjidir (Şekil 2.17). Arayer yerdeğişmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi boşluk tipi difüzyon mekanizması için gerekli olan enerjiden küçüktür: $Q(\text{arayer}) < Q(\text{boşluk})$. Çünkü boşluk oluşturmak için enerjiye gerek yoktur ve boşluk tipi difüzyon mekanizmasında örgü atomlarının bağları kırıldığı için aktivasyon enerjisi daha fazladır [24].



Şekil 2.17 Difüzyon için aktivasyon enerjisi.

Difüzyon Kuralları ilk defa 1855 yılında Adolf Fick tarafından verilmiştir ve bunlar difüzyonun birinci ve ikinci (veya Fick’in birinci ve ikinci) kuralları olarak tanımlanır [24].

1. Fick Kuralı: Bir malzeme içinde atomların yayılım hızı, birim zamanda birim düzlem alanı boyunca geçen atom sayısı olarak tanımlanan akı “ J ” ile ölçülebilir. 1. Fick kanunu net atom akısını açıklar ve

$$J = -D \frac{dN}{dx} \quad (2.9)$$

bağıntısıyla verilir. Burada,

J : Difüzyon akısı

D : Difüzyon katsayısı

dN/dx : Konsantrasyon gradyenti olarak verilir.

(-) işareti atomların akış yönünün, konsantrasyon gradyentinin küçüldüğü yönde gerçekleştiğini göstermektedir. Difüzyon katsayısı,

$$D = \alpha a^2 \nu \quad (2.10)$$

Şeklinde ifade edilir. Burada

α :kristal örgüsüne bağlı boyutsuz katsayısı

a : Örgü sabiti

ν : atomları ortalama atlama frekansıdır.

2.Fick Kuralı : Konsantrasyonun zamanla değişme hızının konsantrasyonun ikinci türevine bağlılığını göstermektedir. Eğer süreklilik denklemini 1.Fick kuralında (2.9) yerine yazarsak 2. Fick kuralını (2.12) elde etmiş oluruz.

$$\frac{dN}{dt} = - \frac{dJ}{dx} \quad (2.11)$$

$$\frac{dN}{dt} = D \frac{d^2 N}{dx^2} \quad (2.12)$$

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

$$N_{x,0} = 0 \quad (2.13)$$

$$N_{0,t} = N_0 \quad (2.14)$$

Bunların sonucunda 2.Fick denkleminin çözümü,

$$N_{x,t} = N_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2.15)$$

şeklindedir. Burada,

N_0 : örnek yüzeyindeki ($x=0$) sabit konsantrasyonu

$\text{erf}(z)$: Gauss hata fonksiyonudur ve

$$\text{erf}z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz \quad (2.16)$$

bağıntısıyla gösterilir.

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

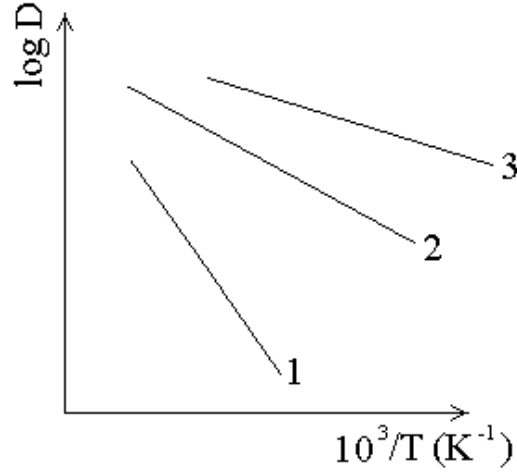
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{G}{kT}\right) \quad (2.17)$$

Burada,

G : Difüzyonun aktivasyon enerjisi,

D_0 : Atomların titreşim frekansı ve atlama mesafesi ile bağlı olan üstel fonksiyonun çarpanıdır.

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 2.18'de farklı mekanizmalar ile hareket eden atomların difüzyon katsayısının sıcaklığa bağlılığını göstermektedir [25].

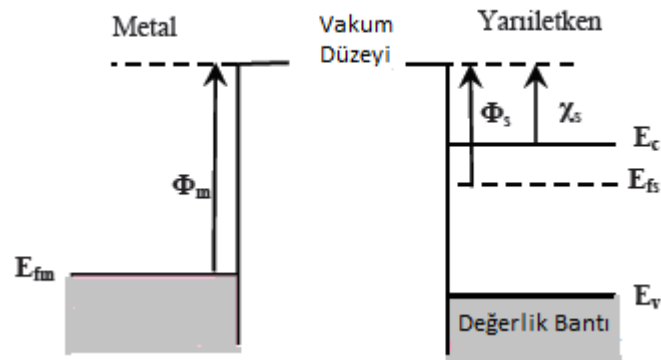


Şekil 2.18 (1) Boşluk, (2) arayer ve (3) tane sınırları mekanizmaları ile hareket eden atomların difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağımlılığı.

2.1.10 Metal-Yarıiletken Kontaklar

Metal, yalıtkan ve yarıiletken kristallerin iletkenlik özelliklerinin araştırılması, ancak, uygun kontakların kristallere uygulanması ile mümkündür. Kontak, iki maddenin en az dirençle, idealde ise, sıfır dirençle temas ettirilmesidir. İdeal kontak, yüzeylerin parlak, temiz ve pürüzsüz olmasına bağlıdır. İki iletken kontak haline getirildiği zaman aralarındaki yük alışverişinden sonra, yeni denge durumu meydana gelir ve her iki maddenin Fermi enerji düzeyleri eşitlenir. Oluşan yeni yük dağılımı nedeniyle kontak bölgesinde bir dipol tabakası meydana gelir. İki metalin kontak durumunda, bu dipol tabakası kontağın her iki tarafındaki yüzey yüklerinden oluşur. Oluşan bu kontak, elektronların her iki yönde serbestçe hareket edebilmeleri nedeniyle omik kontak olarak adlandırılır. Eğer, kontağı oluşturan maddelerden biri metal diğeri yarıiletken ise oluşacak kontak omik ya da doğrultucu olabilir. Doğrultucu kontak durumunda elektronlar bir yönde kolayca hareket ederken ters yöndeki geçişleri, kontakta oluşan bir potansiyel engeli nedeniyle zorlaşır. Bu durum her iki maddenin elektronik enerji-bant diyagramı ile yakından ilişkilidir. Bu olayı açıklamak için bir metal/*n*-tipi yarıiletken kontağın nasıl oluştuğunu dikkate alabiliriz. Oda sıcaklığında, yarıiletken içindeki bütün donörler iyonize olmuş olsunlar. Metalin iş fonksiyonu Φ_m , yarıiletkenin iş fonksiyonu Φ_s , yarıiletkenin elektron yakınlığı χ_s ve $\Phi_m > \Phi_s$ olsun. Kontakta önceki durumda, Şekil 2.19'da görüldüğü gibi, yarıiletkenin Fermi düzeyi metalin Fermi düzeyinden $\Phi_m - \Phi_s$ kadar yukarıdadır. Kontakta sonra, yarıiletkenin iş fonksiyonu metalin iş fonksiyonundan daha

küçük olduğundan, yarıiletkenin yüzeyinden metale elektronlar geçer ve geride iyonize olmuş donörler bırakırlar. Yük geçişi, yarıiletkenin Fermi düzeyi metalin Fermi düzeyi ile aynı seviyeye gelinceye kadar devam eder. Yani yarıiletkenin enerji düzeyleri Şekil 2.19'da görüldüğü gibi $(\Phi_m - \Phi_s)$ kadar alçalır. Sonuç olarak, kontakta bir dipol tabakası oluşur. Bu dipol tabakası nedeniyle yarıiletkenin yüzeyinde bir potansiyel engeli meydana gelir. Bu engel yüksekliği difüzyon potansiyeli cinsinden $eV_{dif} = (\Phi_m - \Phi_s)$ şeklinde ifade edilir. Yarıiletkenin iletkenlik bantındaki elektronlar metale geçerken bu engelle karşılaşır. Ayrıca, metal tarafındaki engel yüksekliği de $\Phi_b = (\Phi_m - \chi_s)$ kadardır.



Şekil 2.19 Kontakta önce metal ve *n*-tipi yarıiletkenin enerji-bant diyagramları.

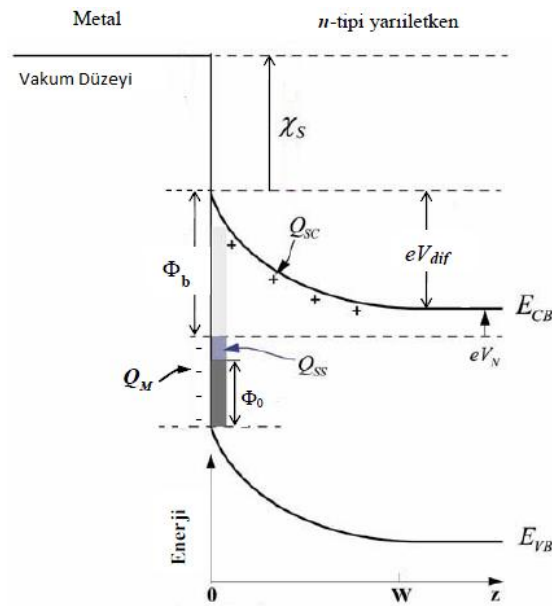
Şekil 2.20, termal dengedeki metal-*n* tipi yarıiletken doğrultucu kontağın enerji-bant diyagramını göstermektedir. Şekil 2.20'deki Φ_0 yük nötrallik düzeyidir. Φ_0' nın üstünde akseptör tipi arayüzey durumları ve altında donör tipi arayüzey durumları olduğu varsayılır. Mutlak sıfır sıcaklığında yük nötrallik düzeyinin üzerindeki arayüzey halleri boş ve altındakiler doludur. Boş akseptör düzeyleri nötr (yüksüz) ve dolu donör seviyeleri nötr olduğundan boş ve dolu donör seviyelerini ayıran bu seviyeye yük nötrallik düzeyi denir. Mutlak sıfır sıcaklığında, Fermi düzeyi Φ_0' in altında olduğu zaman bu iki seviye arasında net bir pozitif yük mevcuttur. Fermi düzeyi Φ_0' in yukarısında olursa bu iki seviye arasında net bir negatif yük mevcuttur. Yine, Şekil 2.20'deki Q_{ss} ve Q_{sc} , sırasıyla, arayüzey yüklerini ve uzay yüklerini temsil ederler. Kontakta yarıiletken tarafındaki pozitif yüklere, iyonize olmuş donörlerin neden olduğu ve yarıiletken içinde hareketsiz olmalarından dolayı, bunlara yüzey yükü olarak değil bir yük dağılımı olarak bakmak gerekir. Bundan dolayı metal-yarıiletken kontakta yüzey tabakası uzay yükü tabakası olarak adlandırılır. Kontaktaki potansiyel engelinden dolayı, yüzey tabakası engel tabakası olarak bilinir. Bu tabakanın *w* kalınlığı ve difüzyon

potansiyelinin değeri iyonize olmuş donörlerin konsantrasyonuna bağlıdır. Metal ve yarıiletken içindeki bazı elektronların ısı yolla kazandıkları enerji, elektronun potansiyel engelini aşmasına yetebilecek büyüklükte olduğu zaman kontakta eşit ve zıt yönde bir I_0 sızıntı akımı geçer, bu durumda net akım sıfırdır. Eğer yarıiletkene bir $-V$ gerilimi uygulanırsa, yarıiletken tarafında, iletkenlik bantı eV kadar yükseleceği için yarıiletkenden metale geçecek elektronlar için engel yüksekliği eV kadar azalacaktır. Fakat, metalden yarıiletkene geçen elektronlar için engel yüksekliği değişmez ve bu nedenle bu elektronların oluşturacakları akım da değişmez ve I_0 değerinde kalır. Bu durumda, oluşan net akım,

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.18)$$

bağıntısıyla verilir.

Dolayısıyla metalden yarıiletkene doğru akan akım $\exp(eV/kT)$ faktörü kadar artacaktır. I net akımı pozitifdir. Bu besleme durumuna ($V \gg kT/e$) düz besleme durumu denir. Yarıiletken tarafına $+V$ gerilimi uygulandığında iletkenlik bantı eV kadar alçalır ve yarıiletken tarafındaki engel yüksekliği eV kadar artar. Oluşan net akım $-I_0$ değerine yaklaşır. Bu beslem durumuna ($V \ll -kT/e$) ters besleme durumu denir.



Şekil 2.20 Kontakta sonra oluşan metal-n tipi yarıiletken doğrultucu kontakın enerji bant diyagramı.

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,

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (2.19)$$

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.

$$C = \frac{S \epsilon \epsilon_0}{L_0} \quad (2.20)$$

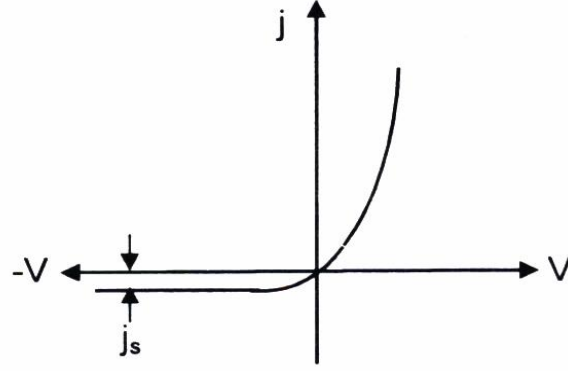
Burada L_0 hacimsel yüklü bölgenin veya eklemin kalınlığı şu şekilde verilir.

$$L_0 = \sqrt{\frac{2\phi_k \epsilon \epsilon_0}{en}} = \sqrt{\frac{2(\phi_m - \phi_s) \epsilon \epsilon_0}{e^2 n}} \quad (2.21)$$

Yukarıdaki iki denklemden, Schottky diyotun kapasitansı,

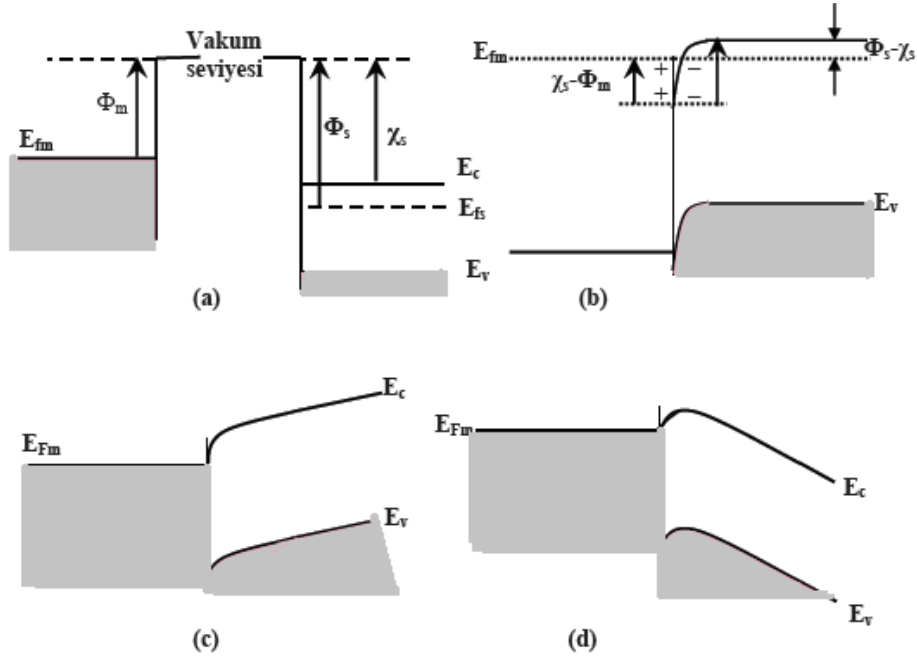
$$C = S \sqrt{\frac{en \epsilon \epsilon_0}{2\phi_k}} \quad (2.22)$$

bağıntısı ile verilir. S : diyotun alanıdır.



Şekil 2.21 Schottky diyodun akım yoğunluğu-gerilim karakteristiği.

$\phi_m < \phi_s$ için, kontakta önceki durumda, yarıiletkenin Fermi düzeyi metalin Fermi düzeyinden ($\phi_m - \phi_s$) kadar aşağıdadır. Metal ve yarıiletkenin kontakta önceki enerji-bant diyagramları Şekil 2.22.a'da görülmektedir. Kontakta sonra ısı denge durumunda, elektronlar metalden yarıiletkene doğru geride pozitif boşluklar bırakarak geçerler ve bu durumda yarıiletken yüzeyinin n -tipliliği artar. Yarıiletken yüzeydeki bu fazla elektronlar bir negatif yüzey yükü tabakası meydana getirirler. Yine metalden ayrılan elektronlar geride pozitif bir yüzey yükü tabakası meydana getirirler ve böylece kontak bölgesinde bir dipol tabakası oluşur. Bu durum, Şekil 2.22b'de görülmektedir. Eğer metal tarafına pozitif bir $+V$ gerilimi uygulanırsa bu durumda yarıiletkenden metale doğru akan elektronlar için bir engel yoktur ve elektronlar bu yönde kolayca hareket edebilirler (Şekil 2.22c). Eğer yarıiletken tarafına pozitif bir $+V$ gerilimi uygulanırsa, elektronların karşılaşacakları engel yüksekliği yine çok küçük olacaktır ve elektronlar kolayca metalden yarıiletkene doğru akacaklardır (Şekil 2.22d). Sonuç olarak böyle bir kontakta, elektronlar her iki yönde kolayca hareket edebilirler. Bu özellikteki kontaklara omik kontaklar denir. Omik kontakta bir $+V$ gerilimi uygulandığında, potansiyel bütün yarıiletken gövde boyunca dağılacaktır. Metale bir negatif $-V$ gerilimi uygulandığında, metalden yarıiletkenin iletkenlik bantına elektron geçişi olmasından dolayı bu kontaklara enjeksiyon kontakları da denir [26].



Şekil 2.22 $\phi_m < \phi_s$ durumu için metal/n-tipi yarıiletken omik kontağa ait enerji-bant diyagramı a) kontakdan önce, b) kontakdan sonra, c) ters besleme altında, d) düz besleme altında.

2.2 Gözenekli Silisyum

2.2.1 Gözenekli Silisyumun Tarihçesi

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 silisyumun, oda sıcaklığında fotoluminesans vermesi nedeniyle bir aday malzeme olarak elektronik aygıtların üretiminde kullanılması düşünülmektedir [27].

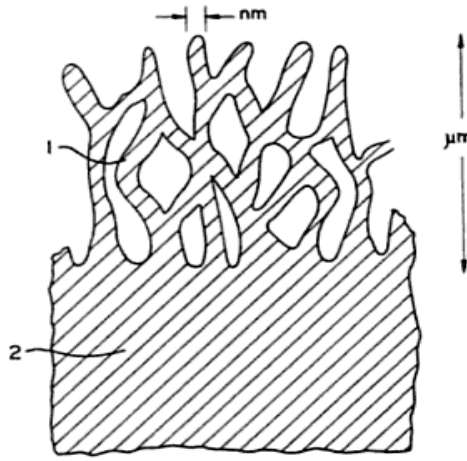
Dikkate değer bu eğilim, gözenekli silisyum hakkındaki araştırmaları arttırdı. Hidroflorik asit (HF) içinde elektrokimyasal aşındırma yöntemi ile (anodizasyon) elde edilen gözenekli silisyum, HF konsantrasyonu, sıcaklık, iletkenlik tipi, ışınlama ve anodizasyon zamanı, akım yoğunluğu gibi etkenler değiştirilerek incelendi. Bu etkenlerin, gözenekli silisyumun, hacmine, kalınlığına, gözenekliliğine ve fotoluminesansına nasıl yansıdığı araştırıldı [28].

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 [29].

2.2.2 Gözenekli Silisyumun Yapısı ve Özellikleri

Akım yoğunluğu, HF asit konsantrasyonu, aşındırma esnasında kullanılan aydınlatmanın varlığı veya yokluğu, özellikle katkılama tipi ve silisyumun öz direnci gözenekli tabakanın morfolojisini etkilemektedir. Anodizasyon sürecinde tek kristal silisyum içinde Şekil 2.23'deki gibi bir çeşit birbirine bağlı süngerimsi, yüzeyleri hidrojen ile kaplı sütunsu yapılar oluştuğu söylenebilir.



Şekil 2.23 (1) Gözenekli Silisyum tabakanın (2) tek kristal silisyum üzerinde şematik gösterimi [30].

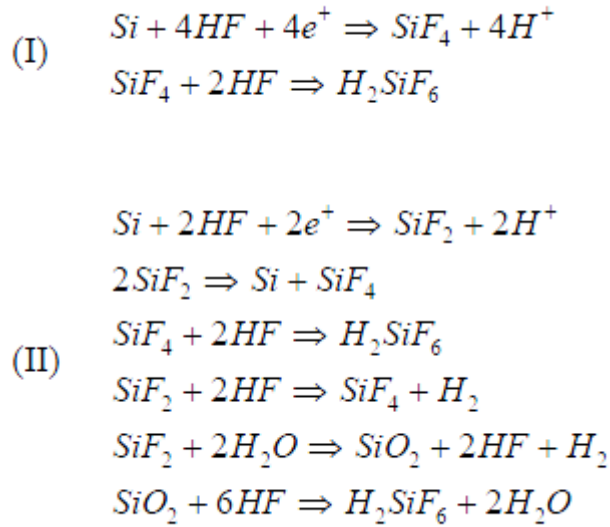
Zayıf katkılı p-tipi malzeme, süngerimsi bir gözenek yapısı oluşturma eğilimindedir; buna karşın, *n*-tipi ve yoğun katkılı *p*-tipi silisyum malzeme ağaç gibi ya da sütunsu özelliklerin ortaya çıkmasına neden olur. Gözeneklilik arttıkça, ışık yayımı genellikle daha etkin bir şekilde meydana gelir [31].

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 fotoluminesans spektrumu kontrol edilebilir [32].

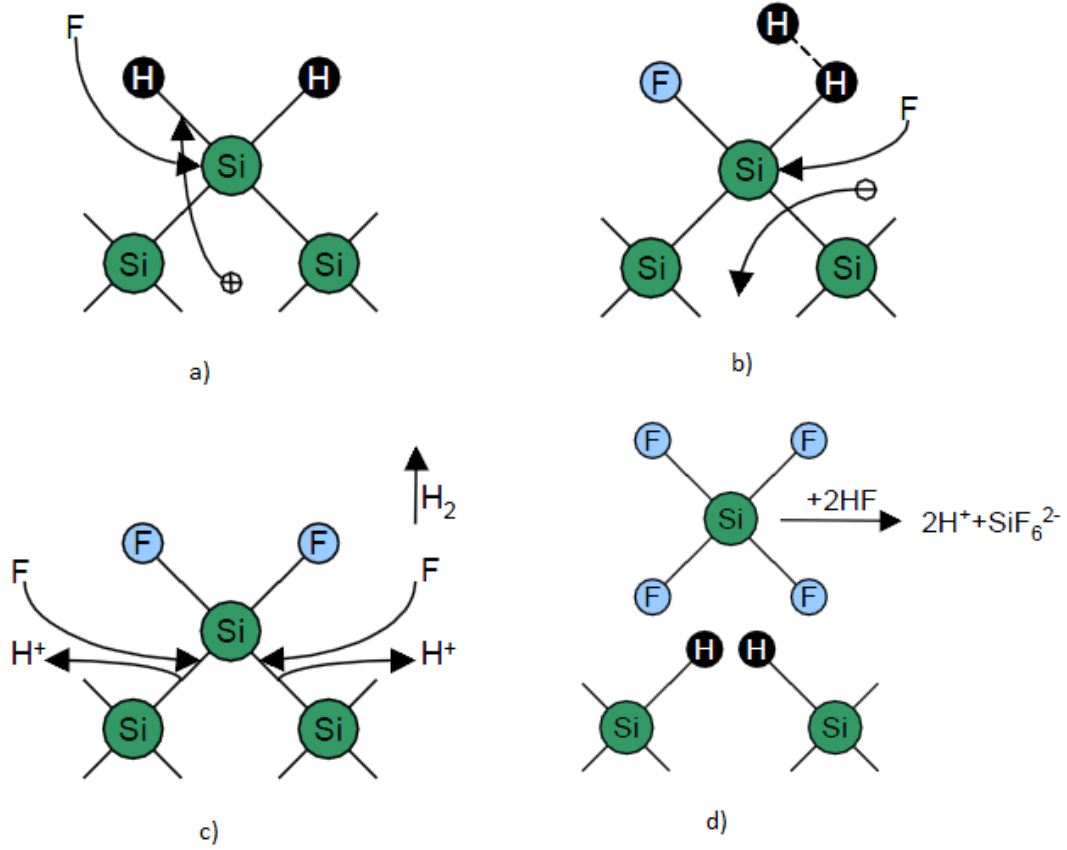
Gözenekli silisyumun yapısı, anodizasyon koşullarından başka özellikle silisyumdaki katkı konsantrasyonundan etkilenmektedir [28]. Çünkü katkı konsantrasyonu, uzay yükü tabakasının genişliğini ve elektrik alan şiddetini değiştireceğinden yapıyı etkileyebilmektedir.

2.2.3 Gözenekli Silisyumun Oluşum Mekanizması

GS tabakaların oluşum mekanizmasını anlamak için silisyumun HF çözeltisi içerisinde çözülme mekanizmasını bilmek gerekmektedir. Çözülme ile boşluk oluşma mekanizması Şekil 2.24'de verilmiştir. Nasır ve arkadaşları GS oluşum mekanizması için aşağıdaki reaksiyonları vermiştir [33].



Anodizasyon yöntemi ile elde edilen GS oluşum mekanizmasını açıklamayı amaçlayan Lehmann ve Gösele'ye göre anodizasyon başladığında F^- iyonları silisyum yüzeyindeki $Si-H$ bağlarına saldırır. Bunun sonucu olarak $Si-F$ bağları oluşur (Şekil 2.24a). Diğer F^- iyonları yüzeydeki öbür $Si-H$ bağlarına saldırarak bu bağı koparır ve H_2 molekülü oluşur (Şekil 2.24b). $Si-F$ grupları polarizasyona neden olur ve arka $Si-Si$ bağlarının elektron yoğunluğunu azaltır. Bu zayıflatılmış bağlara HF ve H_2O tarafından saldırılır ve SiF_4 molekülünün yüzeyden ayrılması ile yüzeyde tekrar hidrojen bağları ($Si-H$) oluşur (Şekil 2.24c, d). Yüzeyden ayrılan silisyum atomu geride atomik boyutta bir çukur oluşturur. Yüzey geometrisindeki bu değişiklikler elektrik alanının dağılımını değiştirir ve deşikler bu boşluğa transfer edilir. Böylece anodizasyon boyunca silisyum atomları bu boşluktan ayrılmaya devam eder ve gözenekli silisyum üretilmiş olur.



Şekil 2.24 Gözenekli silisyumun oluşum mekanizması.

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

a) Beale Modeli

Beale modelinin temelinde tek kristal silisyum yüzeyinde gözenekli silisyum filmin meydana gelebilmesi için silisyumun anot, platinin ise katot işlevi gördüğü anodizasyon sistemine uygulanan akımın dikkate alınması vardır. Bu model, elektrik alanıyla birlikte yüzeyde bölgesel düzensizliklerin meydana gelmesini ve p-tipi silisyumda Si-HF sisteminde oluşan kutuplanmanın kolaylıkla gerçekleşmesiyle birlikte oluşan boşluğun silisyumu aşındırmaya başlamasını açıklamaktadır. Buna karşın n-tipi Si için akım geçişinin yanı sıra aydınlatmanında

GS oluşumu üzerinde etkisi vardır. n -tipi ve p -tipi silisyumlardaki akım geçişi ve aydınlatma, yüzey bozuklukları ve bölgesel boşlukların oluşumuna neden olduğundan gözenekler büyümeye başlar. Bu büyüme yüzeyin düzgün olmayan çözünmesine yol açar ve böylece çözünme zinciri devam eder. Katı cisimlere uygun olmasıyla temel avantaj sağlayan Beale modeli aynı zamanda bant diyagramlarına ve Schottky bariyerlerine de uyumlu sonuçlar verir.

b)Difüzyonla Sınırlı Model

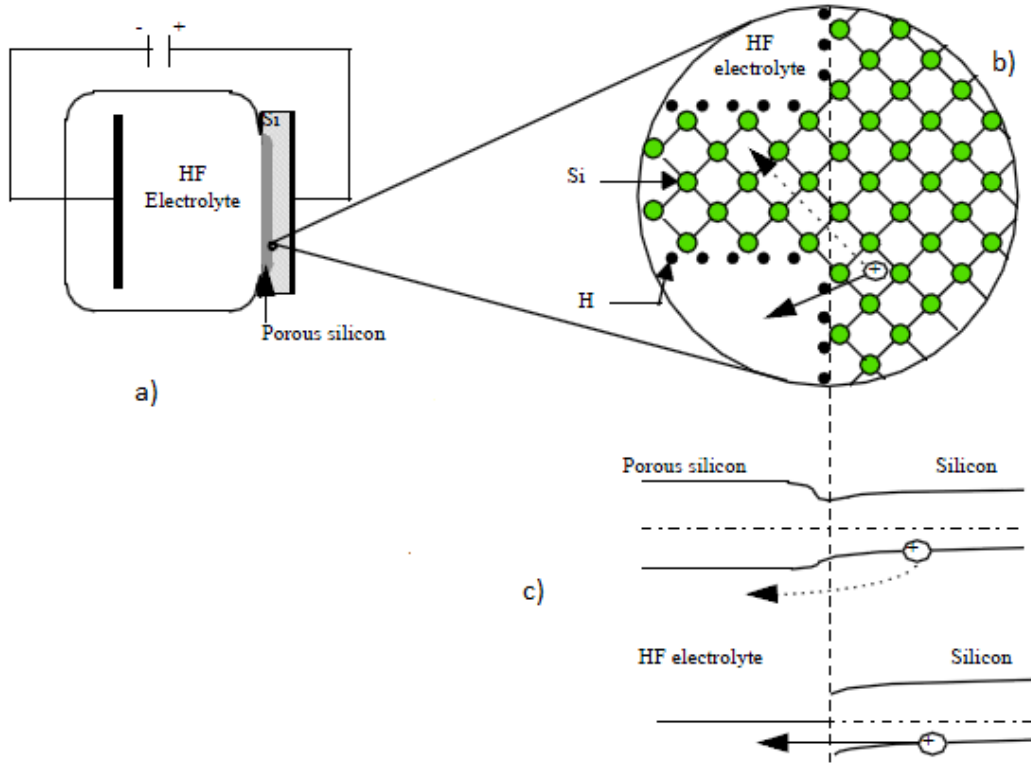
GS oluşumunu rastgele adımlar olarak tanımlayan Difüzyonla Sınırlı Modelde, gözenekler oluşurken boşluk silisyum yüzeyinin içine işler ve silisyum atomları ile oksitleşme tepkimesine girer. Bunu elektronların difüzyonla yüzeyden ayrılması izler. Bu hareketin doğası rastgele olduğundan dolayı, rastgele 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 [28]. Difüzyonla Sınırlı Modelin temel avantajı difüzyon fiziği ve elektrokimyasal olaylarla uyumlu olmasıdır.

c)Kuantum Sınırlama Modeli

Gözenekli silisyumun doğasını kuantum sınırlama modeli ile açıklayan Collins vd., (1997) gözenekli silisyumun yapısının, modele göre, kuantum noktalarından (quantum dot) meydana geldiğini belirtmiştir. İletkenlik bantındaki elektronlar bu nano-boyutlardaki potansiyel engelleri ile sınırlıdır. 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 fotoluminesans verdiğini açıklar. Geçiş enerjisinin giderek yükselmesi ile bu süreç gözenekli silisyumda boşluk üretimini durdurur ve üst limit belirlenir [31].

Şekil 2.25’de GS üretim hücresi ile gözenekteki ve gözeneğe yakın anodik aşındırmayla ilgili özel süreçlerin şeması gösterilmektedir. Model boşlukların silisyumun elektrokimyasal çözünme süreci için gerekli olduğu gerçeğine dayanır. Kuantum sınırlama olayından dolayı, GS’deki bant aralığı hacim silisyuma oranla arttığından boşluklar gözenekli tabakaya girmek için ek bir E_g enerjisine gerek duyarlar. E_g uygulanan gerilimden büyükse, gözenekli tabaka boşluklardan arınmış olur ve ileri derecede çözünme sona erer. E_g , nanokristallerin

boyutunun bir fonksiyonu olduğundan, gerilim oluşumunun artmasının bant aralığı enerjisinin artmasına ve gözenekli tabakadaki kristal boyutunun azalmasına neden olduğu sonucuna varılabilir. Bu süreç kendi kendine ayarlanabilir bir süreçtir. Kuantum sınırlama olayı nanokristallerin boyutunu sınırlar [34].

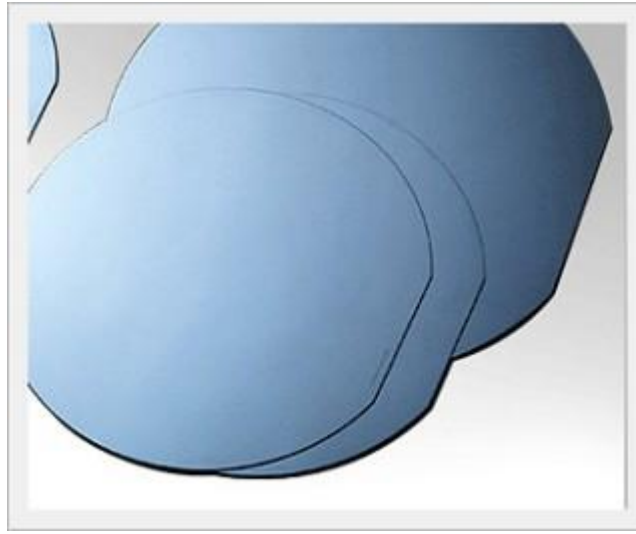


Şekil 2.25 a) GS üretim şeması b) anodik aşındırma esnasında gözenek yakınındaki kimyasal süreç c) gözenekteki ve işlenmemiş Si-GS arasındaki Si elektrolit geçişi için bant diagramı.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

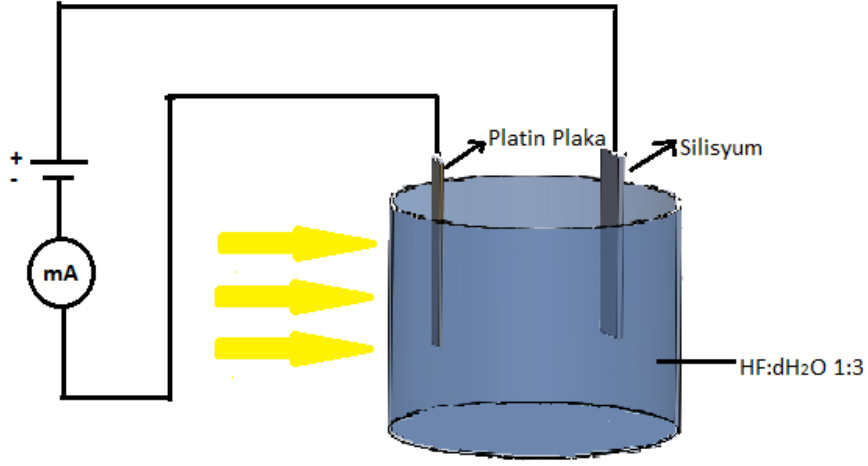
3.1 Gözenekli Silisyumun Elde Edilmesi

Gözenekli Silisyumun (GS) hazırlanmasında $1.25 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ öz dirençli, (111) yönelimine sahip Antimon (Sb) katkılı *n*-tipi tek kristal silisyumlar kullanıldı (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Tek Kristal Silisyum.

GS üretimi için kurulan düzeneklerde kullanılacak malzemeler hidroflorik (HF) asitine karşı kimyasal tepkime göstermemelidir. Bu yüzden elektrot olarak platin (Pt) kullanıldı. Pt katot olarak, *n*-tipi Si ise anot olarak seçildi ve uygun HF bazlı çözelti içerisinde birbirine paralel olacak şekilde batırıldılar (Şekil 3.2). Elektrotlar arasında akım kaynağı yardımı ile uygun bir akım yoğunluğu elde edildi.



Şekil 3.2 GS üretimi için elektrokimyasal anodizasyon işlemi.

Anodizasyon işlemi başlamadan önce; Si kristali sırasıyla etil alkol ve distile su ile temizlendi ve parlak yüzeyi ışık kaynağına doğru olacak şekilde düzeneğe yerleştirildi.

Elektrokimyasal anodizasyon işleminde;

- HF:dH₂O; 1:3 çözeltisi,
- 15 mA/ cm² akım yoğunluğu,
- n-tipi Si ile Pt elektrot arası uzaklık 1 cm,
- ışık kaynağı (50 W, 12 V halojen lamba) ile n-tipi Si arası uzaklık 8 cm,
- anodizasyon süresi 55 dakika

parametreleri kullanılarak homojen GS/Si yapılar elde edildi.

Optik ve gözenekli silisyum filmlerin (free-standing) elektriksel karakteristikleri için gözenekli silisyum filmlerini silisyum altlıktan ayırmak için anodizasyon akım yoğunluğu ani olarak 0.8-1 A/cm² değerine yükseltilerek elektrokimyasal cilalama yöntemi kullanıldı. Bu çalışmada, üretilen GS'lerin farklı kalınlıklarda ve farklı metallerle kaplanmasının hidrojen pillerine etkisi incelendi.

3.2 Gözenekli Silisyum Filmlerin Karakteristiklerinin Belirlenmesi

3.2.1 Gözeneklilik ve Kalınlık Parametrelerinin Belirlenmesi

Ortalama gözeneklilik, ağırlık ölçüm yöntemi kullanılarak belirlendi (% 60.5).

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100 \quad (3.1)$$

m_1 : elektrokimyasal anodizasyon işlemi öncesinde tek kristal Si altlığın kütlesi,

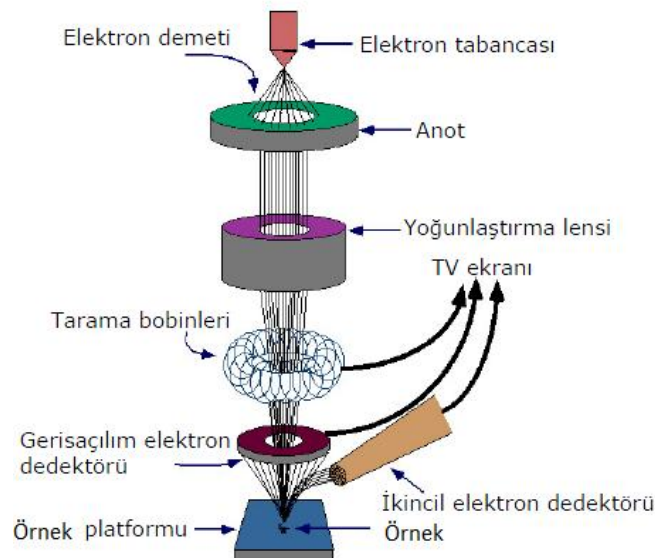
m_2 ; elektrokimyasal anodizasyon işlemi sonrası GS/Si yapının kütlesi,

m_3 ; elektrokimyasal cilalama ile GS film tek kristal Si' dan ayrıldıktan sonra Si altlığın kütlesidir.

Kütlelerin tartılma işlemi And HM-200 marka 0.1 mg duyarlıklı tartı ile gerçekleştirildi. GS filmlerin kalınlıkları ortalama 8-10 μm olarak bulundu.

3.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltilecek elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkanı sunar. Mikroskopta oluşturulan resimler, elektron demetinin malzeme ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ışımalar veya geri yansıyan elektronlar sayılarak oluşturulur (Şekil 3.3). Bu çalışmada, GS-Si ve metal-GS-Si eklemler hazırlanıp SEM (Scanning Electron Microscopy) "JEOL/JSM-6335F" aygıtı* kullanılarak düşük vakumda üstten ve kesitten SEM analizleri yapıldı.



Şekil 3.3 Taramalı Elektron Mikroskobunun (SEM) diyagramı.

* Tübitak Marmara Araştırma Merkezi.

3.3 Tek Kristal Silisyum ve Gözenekli Silisyum Filmlerin Optik Ölçümleri

Tek kristal Si ve GS filmlerin 300-1100 nm aralığında görünür bölge spektrumları incelendi. Bu ölçümler “UV/VIS Lambda 2S” Perkin Elmer Spektrometresi ile yapıldı. Tek kristal Si örnek görünür bölge spektrumunun alınması için öncelikle kimyasal inceltme işlemine tabi tutuldu. Tek kristal Si 0.4HF: 0.6HNO₃ karışımının içine atıldı ve reaksiyon Si gerekli kalınlığa gelince su ile seyreltilerek durduruldu. İncelen örneğin her iki yüzü kalından inceye doğru kullanılan zımpara tozları ile zımparalanarak inceltme tamamlandı. Daha sonra, önce 3µm ve sonra 1µm elmas pasta ile her iki yüzü parlatıldı ve alkolle yıkanarak temizlendi. Kalınlığı mikrometre yardımı ile 62 µm olarak ölçüldü. Ölçülen geçirgenlik spektrumu analiz edilerek tek kristal silisyumun yasak bant genişliği (2.6) formülü kullanılarak belirlendi.

GS filmlerin kalınlıkları parlatma işlemi için çok ince olduğundan dolayı optik spektrumları parlatma yapılmadan alındı ve aynı analizlerle yasak bant 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 ve

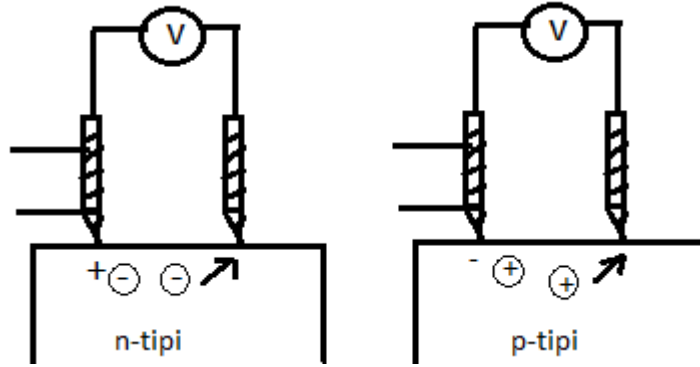
R : yansımaya katsayısıdır.

3.4 Tek Kristal Silisyumun Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Yarıiletken malzemelerin özdirenç ölçümleri için en çok iki problu, dört problu ve Van der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır.

3.4.1 İletkenlik Tipinin Belirlenmesi

Silisyumun iletkenlik tipi termoelektrik ölçüm yöntemi kullanılarak belirlendi. Bu yöntemde T_1 (200-300°C) ve T_2 (oda sıcaklığı) sıcaklıklarında iki prob kullanıldı. Elektronların sıcak bölgeden soğuk bölgelere difüzyonu sonucunda, n tipi yarıiletkenin daha sıcak bölgesinde pozitif yükler oluşmuştur ve bu bölgenin elektrik kutbunun pozitif olduğu voltmetre ile kaydedilmiştir (Şekil 3.4). p tipi yarıiletkende ise tersine, daha sıcak probun elektrik kutbu negatif olmaktadır [25].

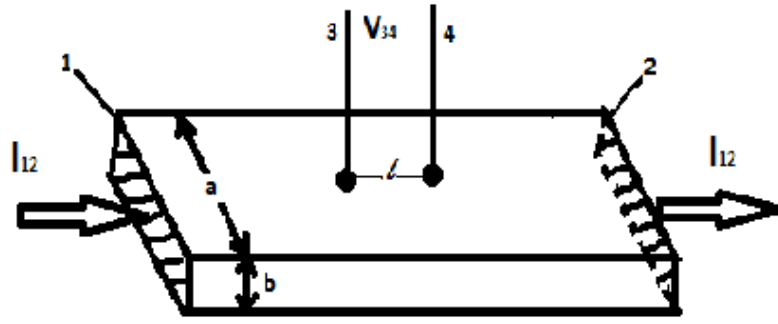


Şekil 3.4 Isıl EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi.

3.4.2 Prob Yöntemleri ile Özdirenç Ölçümü

3.4.2.1 İki Problu Özdirenç Ölçümü

Bu yöntemde kullanılan örneklerin düzgün dikdörtgen geometrik şekline ve sabit kesit alanına sahip olmaları gerekmektedir. Şekil 3.5 de gösterilen homojen örneğin iki karşı kenar yüzeylerinde (1 ve 2) akım için kullanılan omik kontaklar bulunmaktadır. Akım çizgileri üzerine 3 ve 4 küçük alanlı ℓ uzaklıktaki omik kontaklar gerilim ölçümleri (V_{34}) için yapılmaktadır.



Şekil 3.5 İki-problu yöntemle özdirenç ölçme devresi.

Homojen örneğin özdirenci,

$$\rho = \frac{2\pi l V_{23}}{I_{14}} \quad (3.4)$$

formülüyle hesaplanır.

Burada;

I_{12} : 1 ve 2 kontaklarından geçen sabit akım,

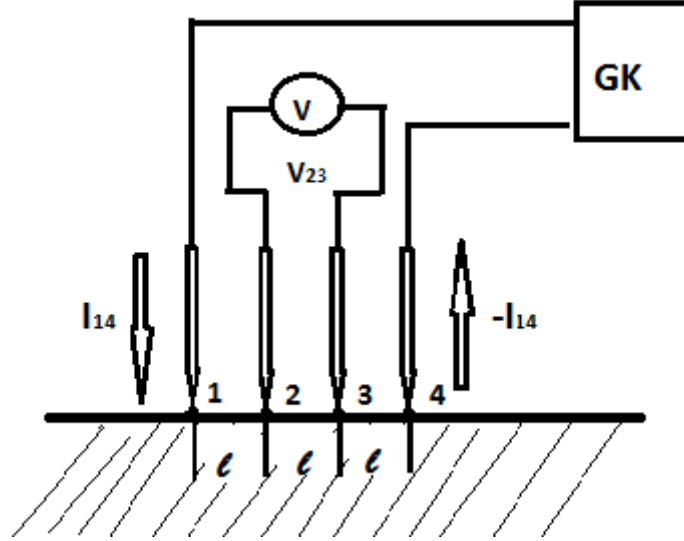
V_{34} : 3 ve 4 kontakları (probları) arası oluşan gerilim,

S : ab akımın yönüne dik olan örneğin kesit alanı,

l : 3 ve 4 gerilim probları arası uzaklıktır.

3.4.2.2 Dört Problu Özdirenç Ölçümü

Yarıiletkenlerin özdirenç ölçümlerinde en çok kullanılan yöntem dört problu yöntemdir. Bu yöntemde örnek şeklinin düzgünlüğüne ve kontaklarının tam omik oluşuna gerek duyulmamaktadır. Dört problu yöntemi kullanabilmek için, örneğin en az bir yüzeyi düzlemsel olmalı ve bu yüzeyin geometrik boyutları kontaklar sisteminin boyutlarından daha büyük olmalıdır. Şekil 3.6 da küçük alanlı dört kantağın örneğin düzlemsel yüzeyinde yerleşmesi gösterilmiştir.



Şekil 3.6 Dört-prob yöntemiyle özdirenç ölçme devresi

(GK güç kaynağıdır.)

Örneğin özdirenci;

$$\rho = \frac{2\pi l V_{23}}{I_{14}} \quad (3.5)$$

formülüyle hesaplanır.

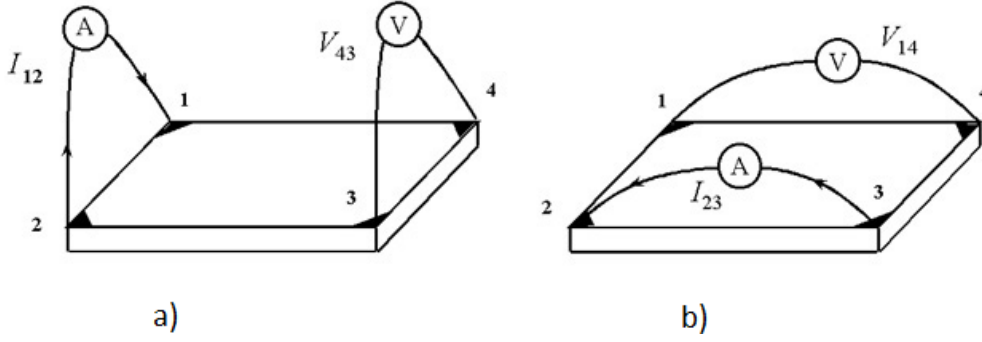
I_{14} : 1 ve 4 kontaklarından geçen sabit akım,

V_{23} : 2 ve 3 kontakları (probları) arası oluşan gerilim,

l : düzlemsel yüzeye yerleşen problemlerin arasındaki uzaklıktır.

3.4.3 Van der Pauw Yöntemiyle Özdirenç Ölçümleri

Van der Pauw yöntemi Şekil 3.7 de görüldüğü gibi; serbest formlu, örneğin geometrisine bağlı olmayan düzlemsel plaka şeklindeki örneklerin özdirençlerinin ölçümü için kullanılmaktadır.



Şekil 3.7 Van der Pauw yöntemiyle öz direnç ölçümünde kontaktların yerleştirilmesi.

Şekil 3.7 a daki gibi yerleştirilmiş kontaktlardan 1 ve 2 kontaktları arasından akım (I_{12}) geçirilip, 3 ve 4 kontaktları arasında gerilim farkı (V_{34}) ölçülür R_1 direnci;

$$R_1 = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (3.6)$$

formülüyle hesaplanır.

Şekil 3.7 b deki gibi yerleştirilmiş kontaktlardan 2 ve 3 kontaktları arasından akım (I_{23}) geçirilip, 1 ve 4 kontaktları arasında gerilim farkı (V_{14}) ölçülür R_2 direnci;

$$R_2 = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad (3.7)$$

formülüyle hesaplanır.

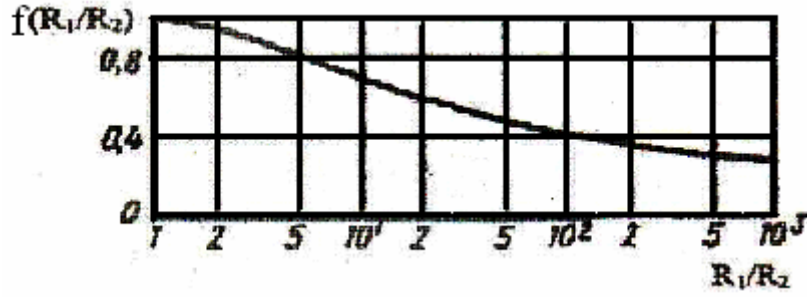
Van der Pauw yönteminin teorik bilgisine göre öz direnç;

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

formülüyle hesaplanır. Burada;

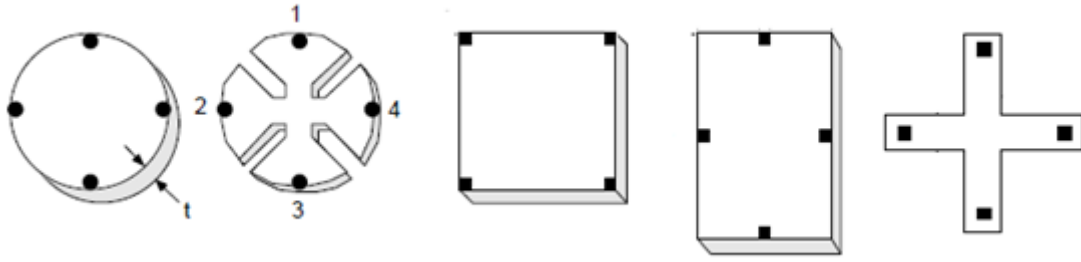
b : örneğin kalınlığı,

$f(R_1/R_2)$: düzeltme fonksiyonudur. Bu düzeltme fonksiyonunun grafiği Şekil 3.8 de gösterilmektedir.



Şekil 3.8 $f(R_1/R_2)$ düzeltme fonksiyonunun grafiği.

R_1/R_2 oranı birden çok az ($\leq 10\%$) 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 nedenle bu hataları ortadan kaldırmak için, özel geometrik formlu örnekler kullanılmalıdır (Şekil 3.9) [18].



Şekil 3.9 Van der Pauw yönteminde öz direnç ölçümünde kullanılan örneklerin geometrik formları.

3.5 Metal (Au, Ag, Cu, Pd) / GS Schottky Eklemlerin Eldesi

Hazırlanan GS/nSi altlıkların arka yüzeylerinde oluşan oksit tabaka zımparalandı ve üzerine iki nokta halinde direnç minimum olacak şekilde indiyum (In) kaplanarak kontak yapıldı. Bu işlemten sonra, silisyumun gözenekli yüzeyi elektron-demeti buharlaştırma tekniği ile vakum sisteminde farklı kalınlıklarda farklı metallerle (Au, Ag, Cu, Pd) kaplandı (Şekil 3.10). Kaplanan metallerin (Au, Ag, Cu, Pd) kalınlığı teorik olarak;

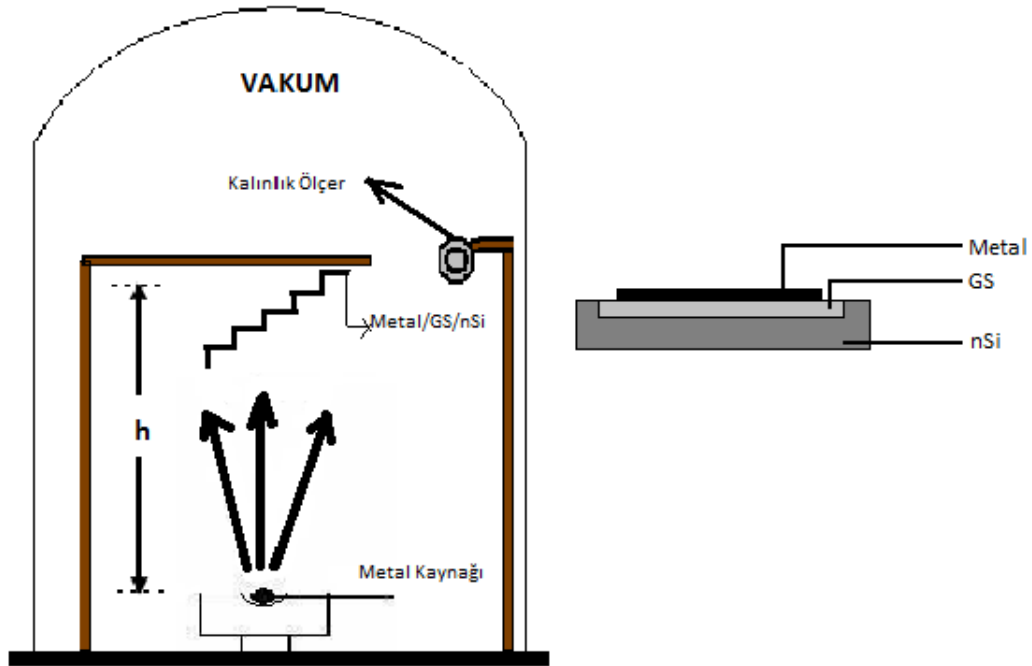
$$d = \frac{\Delta m}{2\pi h^2 \rho} \quad (3.9)$$

ifadesiyle hesaplandı. Burada,

Δm : buharlaştırılan metalin kütlesi,

ρ : metalin yoğunluğu,

h : metal kaynağın GS filme olan uzaklığıdır.



Şekil 3.10 Vakumda GS/Si üzerine metal kaplanması şematik gösterimi.

Bu işlem için Y.T.U Fizik Bölümü Katıhal Elektroniği laboratuvarındaki elektron demeti buharlaştırma vakum sistemi kullanıldı (Şekil 3.11).



Şekil 3.11 YTÜ Fizik Bölümü Katıhal Elektroniği Laboratuvarında bulunan elektron demeti Buharlaştırma Vakum Sistemi.

3.6 Metal (Au, Ag, Cu, Pd)/ GS Eklemlerindeki Metallerin Özellikleri

Metal /GS eklemlerini oluşturmak için kullanılan altın, gümüş, bakır ve paladyum metalleri için Şekil 3.12’ de periyodik cetvel verilmiştir.

Grup	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periyot	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
Lantanitler	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb				
Aktinitler	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No				

Periyodik cetvelde kimyasal seriler

Alkali metal	Alkalın	Lantanit	Aktinit	Geçiş metalleri
Metal	Metaloid	Ametal	Halojen	Soygaz

Şekil 3.12 Periyodik Cetvel.

Metal /GS eklemlerini oluşturmak için kullanılan altın, gümüş, bakır ve paladyum metallerinin temel, termodinamik, malzeme, elektromanyetik ve atomik özellikleri Çizelge 3.1 de verilmiştir.

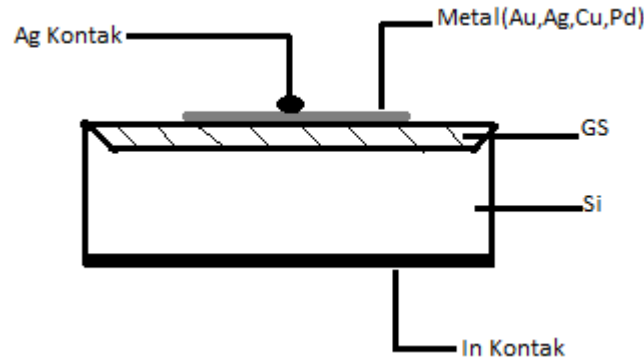
Çizelge 3.1 Altın, Gümüş, Bakır ve Paladyum metallerinin bazı özellikleri.

Temel Özellikler	Altın	Gümüş	Bakır	Paladyum
Sembol	Au	Ag	Cu	Pd
Atom Numarası	79	47	29	46
Elektron Dizilişi	[Xe] 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	[Kr] 5s ¹ 4d ¹⁰	[Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰	[Kr] 4d ¹⁰
Blok	d	d	d	d
Grup	11	11	11	10
Periyod	6	5	4	5
Atom Ağırlığı (g)	196.966569	107.8682	63.546	106.42
Termodinamik Özellikler				
Faz	Katı	Katı	Katı	Katı
Erime Noktası (°C)	1064.18	961.78	1084.62	1554.9
Kaynama Noktası (°C)	2856	2162	2927	2963
Füzyon Molar Isısı	12.5 kJ/mol	11.3 kJ/mol	13.1 kJ/mol	16.7 kJ/mol
Buharlaştırma Isısı (kJ/mol)	330	255	300	380
Özısı (J/(kgK))	129.1	235	384.4	240
Malzeme Özellikleri				
Yoğunluk (g/cm ³)	19.3	10.49	8.92	12.023
Sıvı yoğunluğu (g/cm ³)	17.31	9.32	8.02	10.38

Molar Hacim (cm ³ /mol)	10.2	10.283	7.124	8.851
Bulk Modülü (GPa)	220	100	140	180
Youngs Modülü (GPa)	78	83	130	121
Shear modülü (GPa)	27	30	48	44
Poisson Oranı	0.44	0.37	0.34	0.39
Ses Hızı (m/s)	1740	2600	3570	3070
Isıl Genleşme (K ⁻¹)	1.42 x 10 ⁻⁵	1.89 x 10 ⁻⁵	1.65 x 10 ⁻⁵	1.18 x 10 ⁻⁵
Isıl iletkenlik (W/(mK))	320	430	400	72
Elektromanyetik Özellikler				
Elektriksel tür	İletken	İletken	İletken	İletken
Özdirenç (Ωcm)	2.2 x 10 ⁻⁸	1.6 x 10 ⁻⁸	1.7 x 10 ⁻⁸	1 x 10 ⁻⁷
Elektriksel iletkenlik (S/m)	4.5 x 10 ⁷	6.2 x 10 ⁷	5.9 x 10 ⁷	1 x 10 ⁷
Manyetik Türü	Diamanyetik	Diamanyetik	Diamanyetik	Paramanyetik
Atomik Özellikleri				
Sembol	² S _{1/2}	² S _{1/2}	² S _{1/2}	¹ S ₀
Atomik Yarıçap (pm)	135	160	135	140
Kovalent Yarıçap (pm)	136	145	132	139
Van der Waals Yarıçap (pm)	166	172	140	163

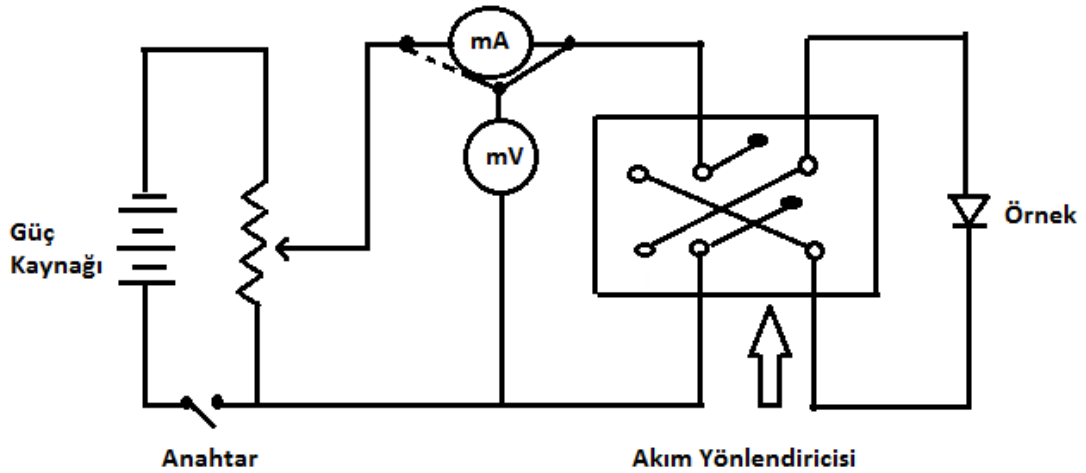
3.7 Metal/ GS Eklemlerinin Elektriksel Karakteristiklerinin Ölçümü

Hazırlanan GS/nSi altlıklara In kontak yapıldı ve gözenekli silisyum kısmı elektron-demeti buharlaştırma tekniği ile vakum sisteminde farklı metallerle (Au, Ag, Cu, Pd) farklı kalınlıklarda kaplandı. Kaplanan metallerin üzerine gümüş kontak yapılarak bu kontaklardan elektriksel ölçümlerde yararlanıldı (Şekil 3.13). Bu elektriksel ölçümler sonucunda I-V karakteristikleri, farklı ortamlarda V_{OC} açık devre gerilimi I_{SC} kısa devre akımı belirlendi.



Şekil 3.13 Metal-GS-Si Schottky eklemindeki kontaklar.

GS-Si, Metal-GS-Si gibi eklemlerin tümü için I-V karakteristiğinin belirlenmesinde aynı devre kullanılmıştır (Şekil 3.14). Akım ve gerilim ölçümlerinde 10^{-5} V ve 10^{-8} A hassasiyetindeki “Thurlby 1503” dijital multimetreler kullanıldı.



Şekil 3.14 I V karakteristikleri için kullanılan devre şeması.

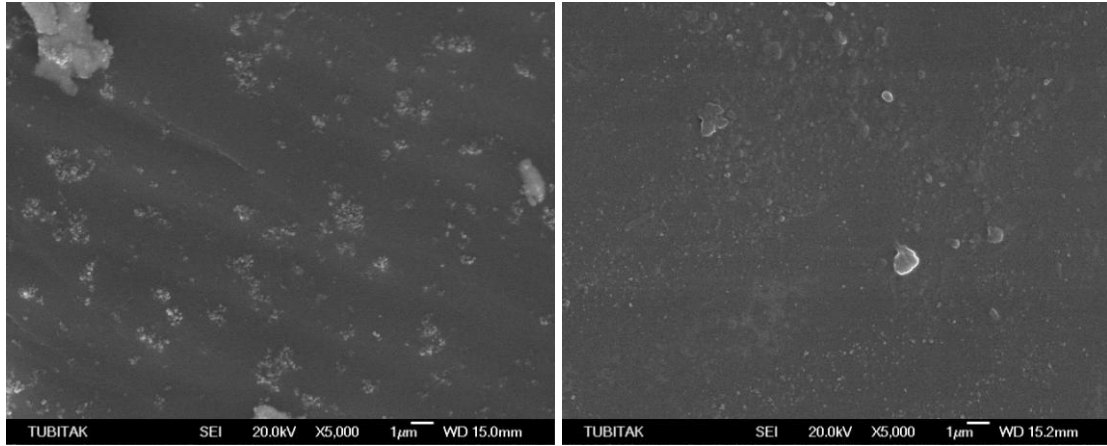
Şekil 3.15 da ise katıhal elektroniği laboratuvarında kullanılan sistemin resmi görölmektedir.



Şekil 3.15 YTÜ Fizik Bölümü Katıhal Elektroniği Laboratuvarında bulunan akım-gerilim karakteristiği ölçüm sistemi.

4.1 Tek Kristal Silisyum ve Gözenekli Silisyum Filmlerin SEM Analizleri

Oda sıcaklığında yapılan analizler (SEM) sonucunda *n*-tipi (Sb katkılı) silisyum örneğinin kesit ve yüzey görüntüleri Şekil 4.1a ve Şekil 4.1b’de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere bir kısım kusurlar ve pürüzler olsa da yapıda gözeneklilik yoktur.

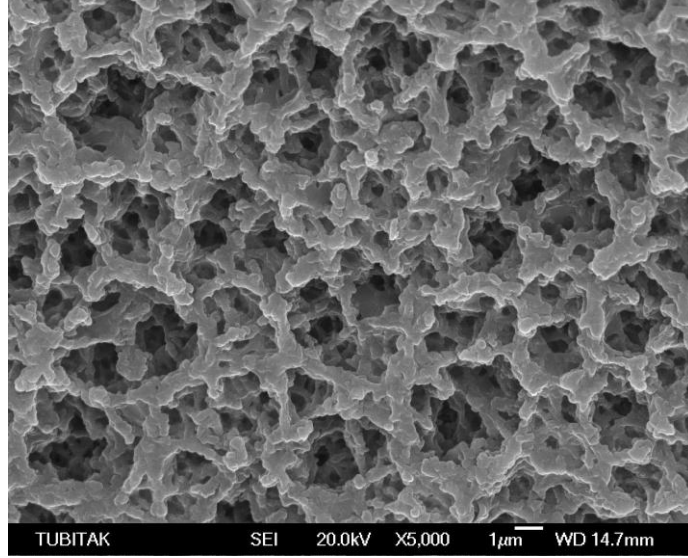


(a)

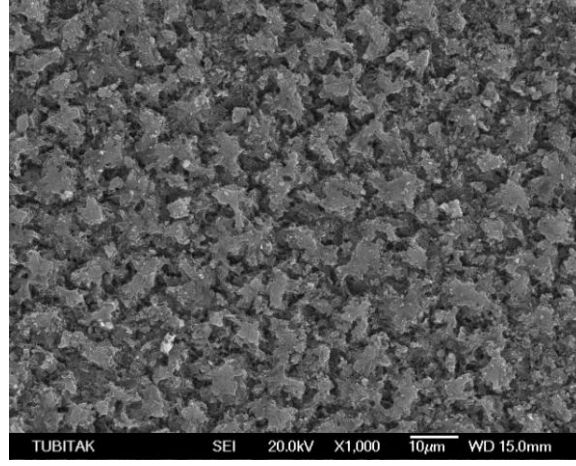
(b)

Şekil 4.1 Tek kristal Si yapının 5000 kat büyütmede (a) kesitten görünüm SEM resmi (b) üstten görünüm SEM fotoğrafı.

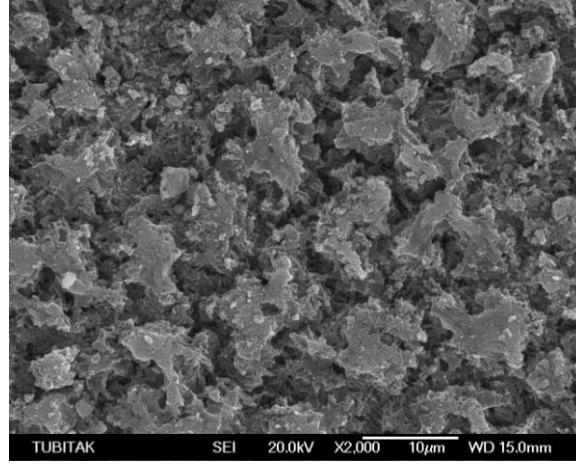
SEM analizi için $15\text{mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluklu, 1:3 HF:dH₂O çözeltisi kullanılarak ve Si ile ışık kaynağı arasındaki uzaklık 8 cm tutularak anodizasyon süresi 55 dakika olan örnekler (gözeneklilik % 60.5) hazırlandı. Bu örneklerin kesitten ve üstten SEM analizleri yapıldı. Kesit şekilden boşlukların bir tür örümcek ağına benzer ve oldukça homojen olduğu görülür (Şekil 4.2). Üstten görünümüne bakıldığında ise homojen sayılabilecek tepe ve çukurlardan oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.3a, b, c).



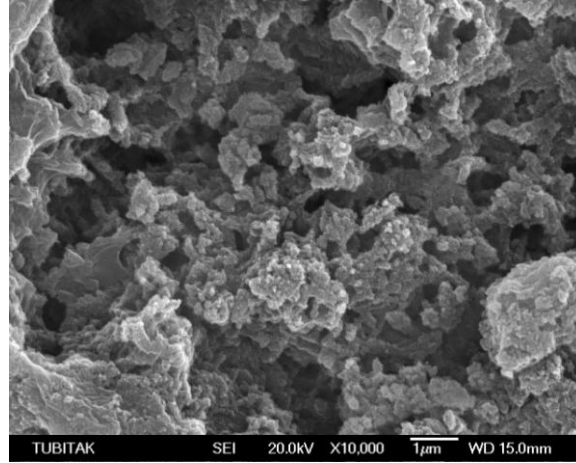
Şekil 4.2 %60.5 gözenekli GS/Si yapının kesitten görünüm SEM resimleri 5000 kat büyütmede.



(a)



(b)

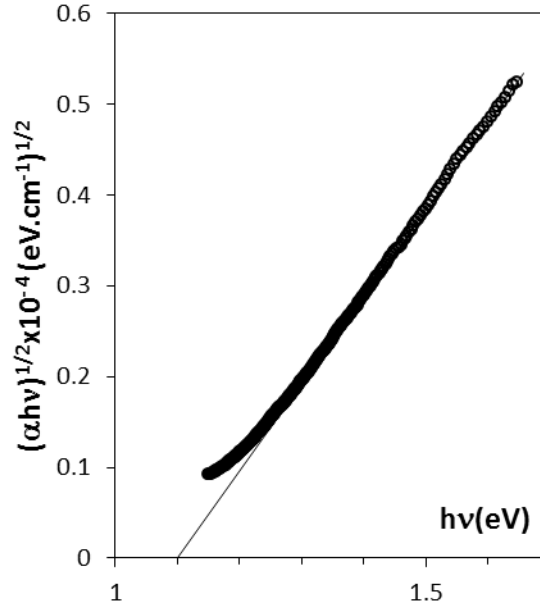


(c)

Şekil 4.3 %60.5 gözenekli GS/Si yapının üstten görünüm SEM resimleri (a) 1000, (b) 2000, (c) 10000 kat büyütmede.

4.2 Tek Kristal Silisyumun Elektriksel ve Optik Özellikleri

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.



Şekil 4.4 Tek kristal silisyumun soğurma katsayısının enerjiyle değişim grafiği.

Soğurma katsayısının $(\alpha^{1/2})$ karekökünün foton enerjisine $(h\nu)$ bağlı değişimi çizildi ve yapılan spektrum analizinde tek kristal silisyumun dolaylı bant yapısı gösterdiği belirlendi. Şekil 4.4’de görüldüğü gibi, eğrinin lineer kısmından alınan teğetin enerji eksenini kestiği noktanın enerjisi tek kristal silisyumun yasak bant genişliğini vermektedir. Grafik üzerinde de görüldüğü üzere kristal silisyumun yasak bant genişliği yaklaşık 1.1 eV olarak belirlendi.

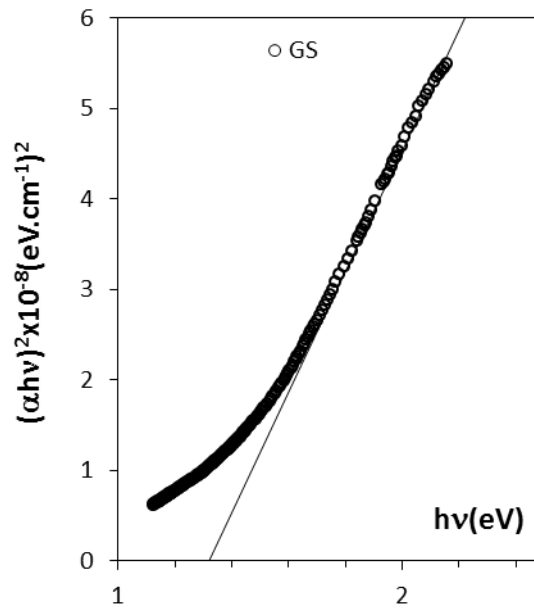
4.3 Gözenekli Silisyum Filmlerin Elektriksel ve Optik Özellikleri

Sabit akım yoğunluğu (15mA/cm^2), sabit aydınlatma ve sabit anodizasyon süre parametreleri altında elde edilen gözenekli silisyum filmin öz direnci $\rho=2.88 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$ olarak ölçüldü ve optik spektrum analizi incelendi. Şekil 4.5’den görüldüğü üzere gözenekli silisyumun yasak bant genişliği yaklaşık 1.32 eV olarak belirlendi. Gözenekli filmlerin soğurma katsayılarının foton enerjisine bağlılığının aşağıdaki formülle ifade edildiği gösterildi.

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

Burada, E_g , yasak bant genişliği, A bir sabittir.

Bu sonuca dayanarak, GS filmlerin doğrudan bant yapılı yarıiletken davranışı sergilediği bulundu.



Şekil 4.5 %60.5 gözenekliliğe sahip GS filmlerin soğurma katsayılarının foton enerjisiyle değişimi.

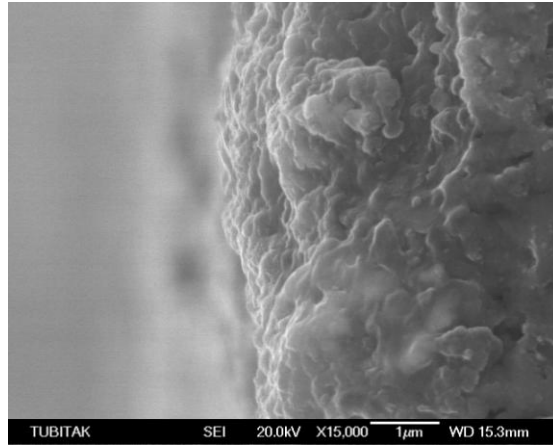
Oda ortamında GS filmlerin yasak bant genişliğinin tek kristal silisyumun yasak bant genişliğinden fazla olmasının nedeni, gözenekliliğin artması ile birlikte nanokristal yapının boyutlarının azalmasına bağlı olarak kuantum sınırlama modeline bağlandı.

4.4 Au-GS Eklemlerin Özellikleri

Bu kısımda Au-GS-Si eklemlerinin elektriksel karakteristikleri analiz edildi. Bu karakteristiklere hidrojen pillerinde açık devre geriliminin, tavlamanın, kısa devre akımının, pil gücünün etkisi incelendi. Eklemlerden yararlanılarak mini hidrojen pili önerildi.

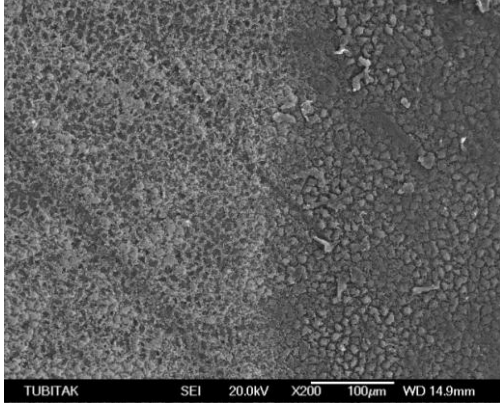
4.4.1 Au-GS Filmlerin SEM Analizleri

Au film kaplı gözenekli silisyumun kesitten görünüm SEM fotoğrafı karşılaştırıldı (Şekil 4.6). Şekil 4.6'da görünen gözenekli yapı üzerine Au filmi 200 nm kalınlıkta kaplandı. GS'nin kesit görüntüsü ile karşılaştırıldığında gözeneklerin metalle kapandığı ve Au filminin gözenekli silisyum üzerinde yüzeyin şeklini alarak yayıldığı ve gözenekleri kaplayarak kapattığı görüldü.

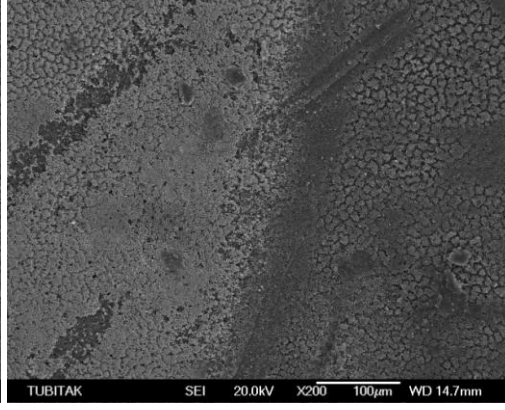


Şekil 4.6 Au-GS eklemin 200nm Au kalınlığında kesitten görünüm SEM fotoğrafı.

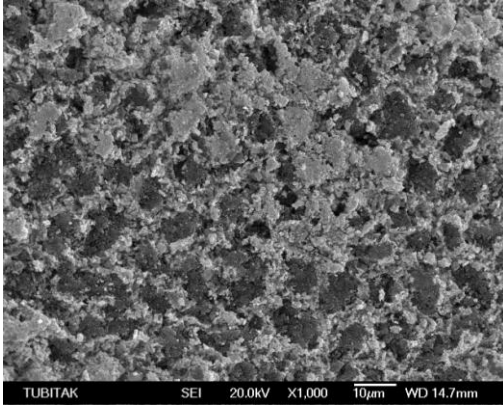
Şekil 4.7(a, b, c, d, e ve f)'de Au film kaplı gözenekli silisyumun farklı kalınlıklardaki üstten görünüm SEM fotoğrafları karşılaştırıldı. Au-GS ekleminde kaplama kalınlığının (200 nm) az olmasından dolayı gözeneklerin Au filmiyle kısmen örtüldüğü görülür. Bazı bölgeler özellikle tepelerin zirve noktaları Au ile kaplanmışken çukur bölgeler kaplanmamıştır. Au-GS ekleminde kaplama kalınlığının (381.9 nm) diğerine göre çok olmasından dolayı metal gözeneklere daha homojen kaplanmıştır. Hem tepelerin zirve noktaları hem de çukur bölgelerin büyük bir kısmı Au ile kaplanmıştır.



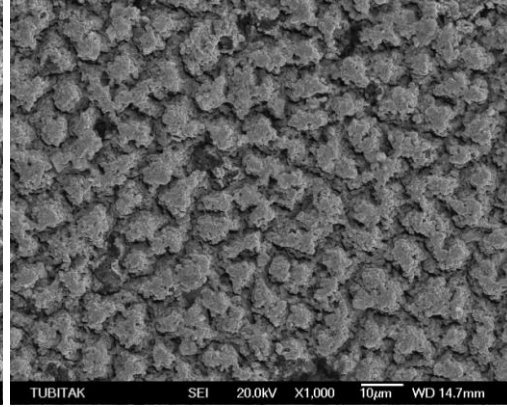
(a)



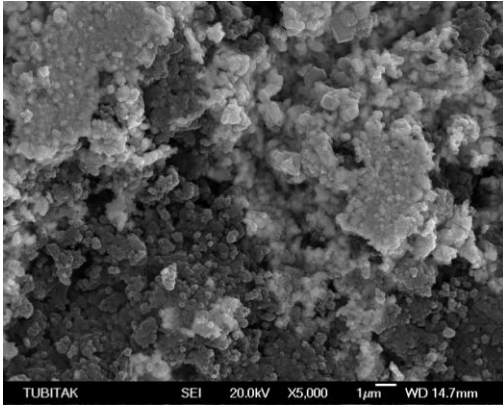
(b)



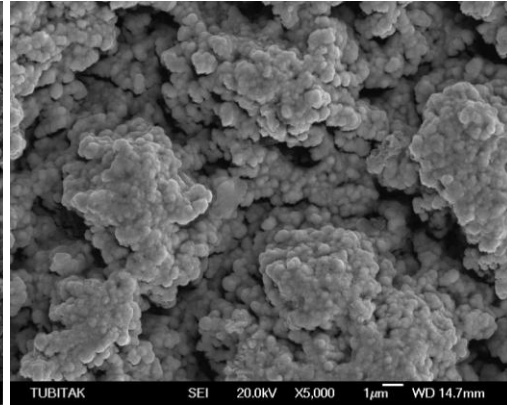
(c)



(d)



(e)



(f)

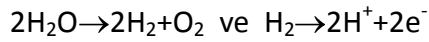
Şekil 4.7 (a) Sağ taraf 200 nm Au film kalınlığı ve sol taraf Au-GS eklemi 200 kat büyütmede (b) Sağ taraf 381.9 nm Au film kalınlığı ve sol taraf Au-GS eklemi 200 kat büyütmede (c) 200 nm film kalınlığına sahip Au-GS eklemi 1000 kat büyütmede (d) 381.9 nm film kalınlığına sahip Au-GS eklemi 1000 kat büyütmede (e) 200 nm film kalınlığına sahip Au-GS eklemi 5000 kat büyütmede ve (f) 381.9 nm film kalınlığına sahip Au-GS eklemi 5000 kat büyütmede.

4.4.2 Au kalınlığının Au-GS Eklemlerinde Açık Devre Gerilimine Etkisi

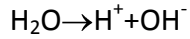
Au-GS-Si eklemının metal kısmı suya daldırıldığında eklemının iki kısmından alınmış kontaklar (bir kontak Au üzerinden, diğerk kontak Si üzerinden) arasında bir potansiyel fark oluşur. Bu bir açık devre gerilimidir ve devreden bir akım (kısa devre akımı) akar.

Metal/GS/Si eklemında su ortamında açık devre gerilimi oluşmasına neden olan mekanizma şu şekilde açıklanabilir;

Katalizör rolünü oynayan metal film üzerine gelen su molekülleri (H₂O) metal filminde parçalanır.



Veya diğerk bir reaksiyon da suyun proton (H⁺) ve OH⁻ iyonlarına ayrışmasıdır.



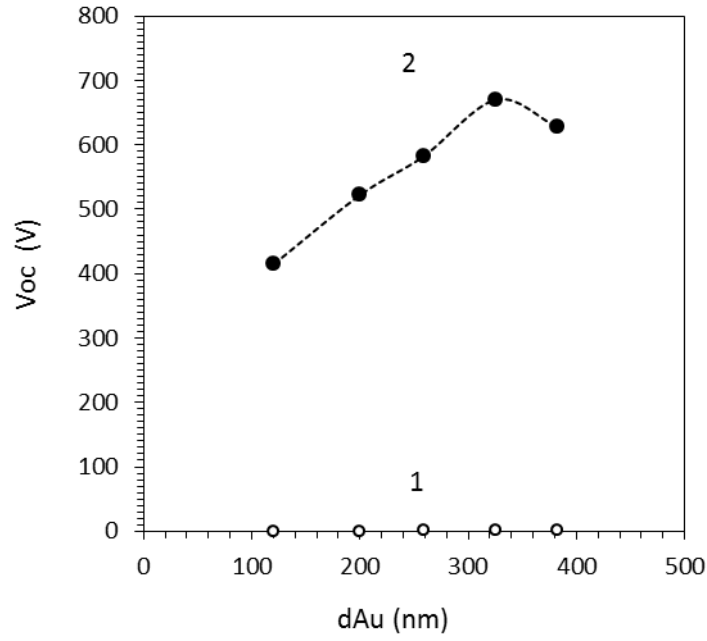
Her iki reaksiyonda da O₂ ve OH⁻ ye göre çok daha küçük boyutlu olan hidrojen iyonları metal filmden geçip Metal/GS ekleme ulaşır. Ekleme ulaşan hidrojen iyonları (protonları) donör gibi davranır, GS film boyunca protonların (H⁺) konsantrasyon gradyanını meydana getirerek sınır bölgesinde dipoller oluştururlar. Bu dipoller açık devre gerilimini meydana getirmektedirler .

Au-GS eklemında V_{oc} oluşturma mekanizması hidrojen iyonlarının (protonların) Au filminden Au-GS sınırına difüzyonu ile bağılı olduğundan, Au filmin kalınlığının V_{oc} 'ye etkisi incelenmiştir (Şekil 4.8). Bunu belirleyebilmek için GS yüzeyi üzerine çeşitli kalınlılarda Au kaplandı ve V_{oc} değişimi izlendi. Yapılan deneylerde kalınlığın V_{oc} 'ye etkisi olduğu gözlemlendi.

V_{oc} 'nin Au filmin kalınlığı ile değişiminin nedenleri:

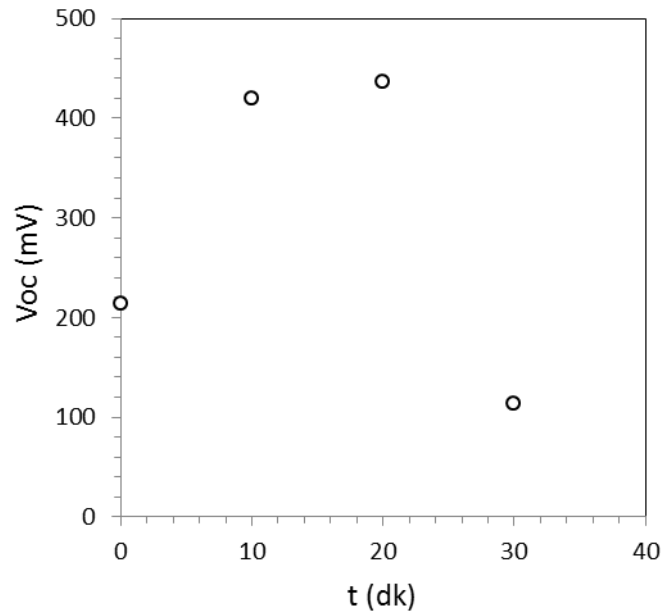
1. Au-GS-Si'nin yüzey SEM analizlerinde de görüldüğü gibi Au kalınlığı az filmler yüzeyin tamamına ve homojen olarak yayılamamıştır. Yukarıdaki mekanizmanın çalışması GS yüzeyinin Au kaplı olmasına bağılıdır. Bu nedenle az kalınlıklı filmlerde V_{oc} değerkleri daha düşüktür.
2. Film kalınlılığı arttıkça Au-GS yüzeyinin daha büyük bir kısmına ve daha homojen yayılır (SEM analizinde görülmektedir). Bu da daha çok hidrojen iyonunun oluşmasına ve Voc açık devre geriliminin değerklerinin yükselmesine neden olur.

3. Au metal filminin kalınlığı çok fazla arttığında da V_{oc} açık devre geriliminin düştüğü gözlenmiştir. Bu durumda Au film kalınlığı o kadar çok artmıştır ki GS'nin gözenek yapısı kaybolmaya başlamış ve protonların geçebileceği boşluklar azalmıştır. Bu nedenle çok kalın filmlerde açık devre gerilimi V_{oc} 'nin değerleri düşmeye başlamıştır.



Şekil 4.8 Au-GS eklemdaki Au kalınlığı ile V_{oc} 'nin değişimi (1) hava (2) su.

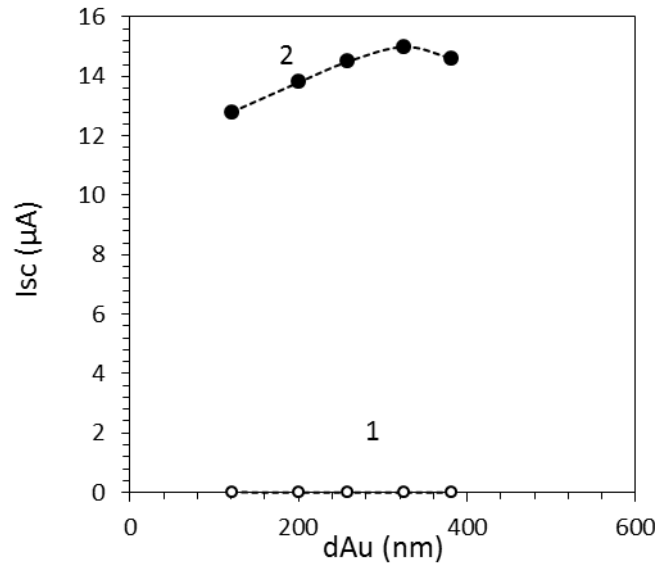
Au-GS-Si pilinin V_{oc} açık devre gerilimin yükseltilmesi için düşünölen bir diğör yol öörneklerin belirli sıcaklıklarda tavllanması oldu. Tavlama dan beklenen Au filminin GS yüzeyine difüzyonunu sağlamak ve yüzeyde homojenliğini arttırmaktı. Öörnekler hava ortamında 200 °C’de belirli sürelerle tavlandılar. Tavlama gerçekten de V_{oc} değörlerinde değışime neden oldu (Şekil 4.9). Tavlama lar 10’ar dakika ara ile tekrar edildiler. İlk tavlama da V_{oc} değörlerinin arttığı göröldü. Bunun sebebi Au’nun yüzeye daha iyi yayılması olmuştur. İkinci tavlama da değörlerde keskin değışim gözlenmemiştir çünkü ikinci tavlama yayılmayı daha fazla artıramamıştır. Üçüncü tavlama da ise değörler düşmeye başlamıştır. Hava ortamında, oksijenin havadan Au filmine difüzyonu sonucunda önce filmin yüzey bölgesinde AuO_2 oluşur. Zaman ilerledikçe oksijenin Au filmindeki difüzyonu, altının daha derin bölgelerine varır ve AuO_2 filmin kalınlığı zamanla artar. Havada tavlama süresinde Au filmin AuO_2 filmine dönüşmesi sonucunda hidrojen difüzyonu eklem yönünde engellenir. Bu nedenle açık devre gerilimi düşer. Tavlamanın etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için Au film kalınlığının $d_{Au} = 258.6$ nm olduğı durumda tavlamanın açık devre geriliminin zamanla değışimi Şekil 4.9’da gösterildi.



Şekil 4.9 Tavlama süresinin açık devre gerilimine etkisi ($T = 200$ °C).

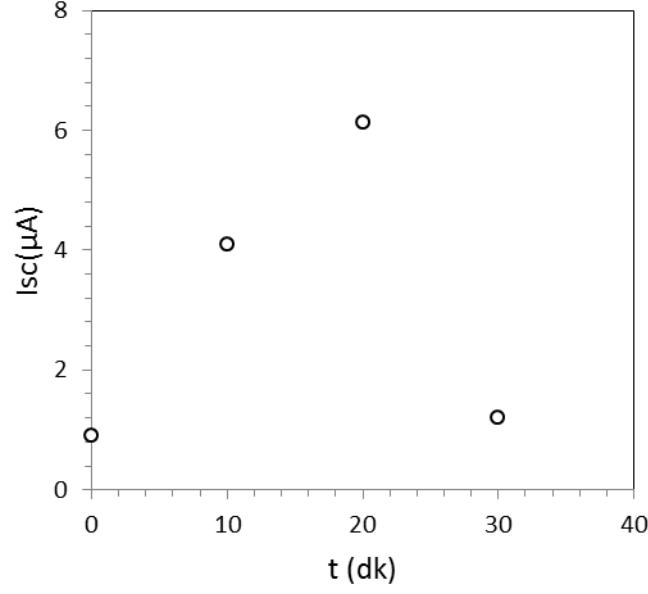
4.4.3 Au kalınlığının Au-GS Eklemlerinde Kısa Devre Akımına Etkisi

Au metalik film kalınlığının açık devre gerilimine etkisinin incelenmesinden sonra, bu çalışmada GS filmin Au metalik film kalınlığının kısa devre akımı üzerinde etkisi de araştırıldı. Bunun için farklı metal kalınlıklarına sahip olan filmler elde edildi ve oluşan eklemlerde I_{sc} ölçüldü (Şekil 4.10). Au film kalınlığının V_{oc} 'nin üzerindeki değişimine benzer bir değişim gözlenmektedir. I_{sc} kısa devre akımındaki değerlerin değişiminin nedenleri yukarıda V_{oc} değerlerinin değişimdeki sebeplerle aynıdır.



Şekil 4.10 Au-GS eklemlerinde Au kalınlığının I_{sc} nin değişimi (1) hava (2) su.

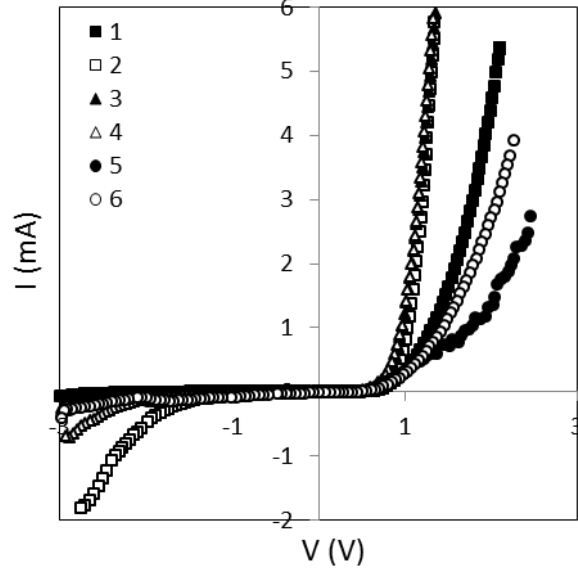
Au film kalınlığının V_{oc} 'nin üzerindeki tavlamanın etkisine benzer bir değişim gözlenmektedir (Şekil 4.11). Tavlamanın etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için Au film kalınlığının $d_{Au} = 258.6$ nm olduğu durumda tavlamanın kısa devre akımı üzerinde zamanla değişimi Şekil 4.11'de gösterildi.



Şekil 4.11 Tavlama süresinin kısa devre akımına etkisi ($T = 200^{\circ}\text{C}$).

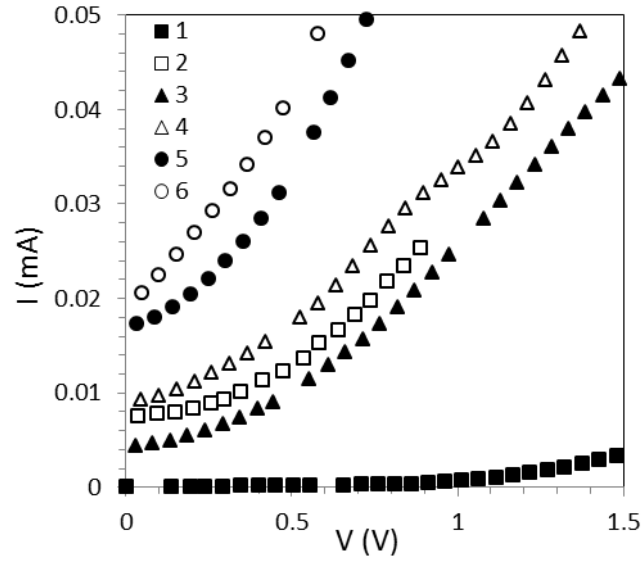
4.4.4 Au-GS Eklemlerin I-V Karakteristikleri

Au-GS eklemleri elde etmek için Bölüm 3.5’de ifade edildiği gibi GS-Si yapının üzerine elektron demeti yöntemiyle farklı kalınlıklarda Au filmi buharlaştırıldı. Buharlaştırma sırasında çok hızlı olan Au atomları, GS filmin içine kadar yerleşerek Au-GS eklemleri oluştururlar. Au film kalınlığı giderek artar ve gözenekler tamamıyla Au film ile kaplanır. Bu kaplanan Au tabaka, küçük hidrojen atomlarının geçişinde zar rolünü oynar ve nem duyarlılığı göstermeyen GS tabaka neme duyarlı Au-GS ekleme dönüşür. Şekil 3.13’de gösterildiği gibi Si ve GS yüzeylerine In kontağı, Au kaplı yüzeye ise Ag kontak yapılmıştır. Au-GS ekleminin I-V karakteristikleri oda koşullarında ve su ortamında incelenmiştir. Au-GS-Si eklemlerinin oda koşullarındaki I-V karakteristikleri tam olmasa da yaklaşık olarak Schottky eklem özelliği gösterirler (Şekil 4.12).



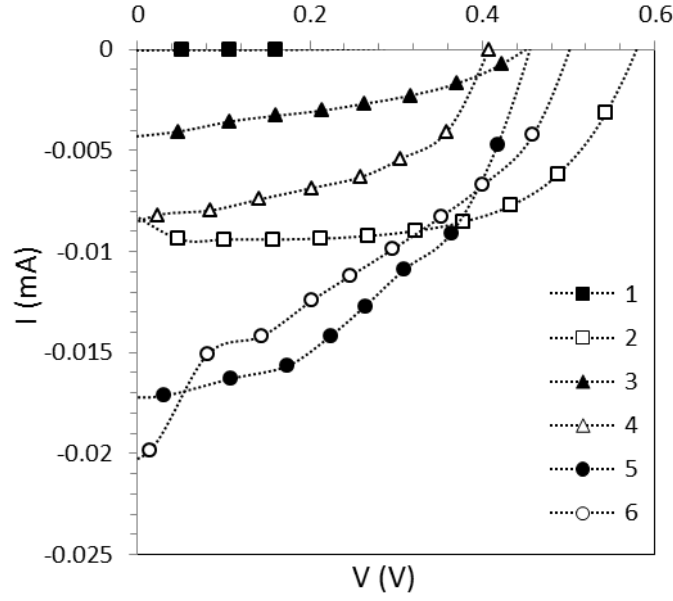
Şekil 4.12 Au-GS-Si eklemi I-V karakteristiğine etkisi.

Ters yöndeki akımda çok daha keskin artış görülür. Bu ortalama artış Şekil 4.13’de gösterilmiştir.



Şekil 4.13 Au-GS-Si ekleminin ters yöndeki akımın (1) havada, (2) 120.6 nm, (3) 200 nm, (4) 258.6 nm, (5) 325.6 nm, (6) 381.9 nm kalınlıklardaki I-V karakteristikleri.

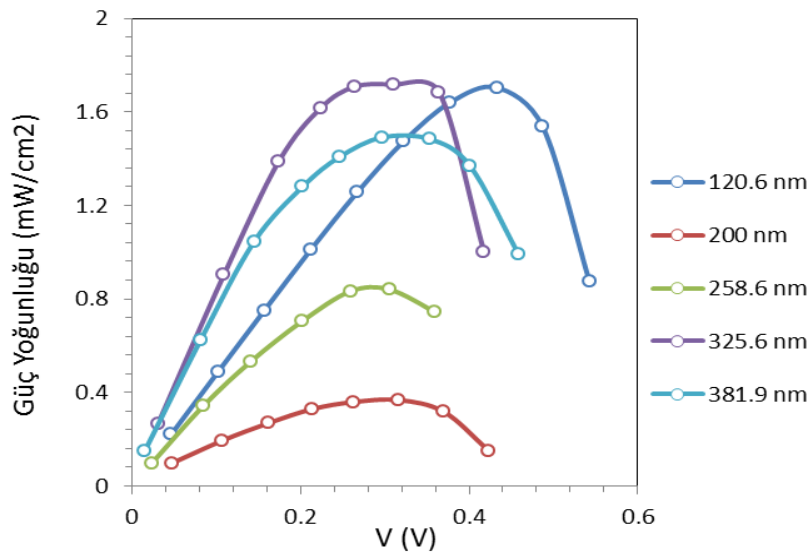
Au-GS-Si ekleminin su ortamındaki davranışı I-V davranışı ayrıntılı incelendiğinde orijin civarında güneş piline benzeyen penceler olduğu görülmüştür. Farklı kalınlılarda farklı penceler oluşmuştur. Bu pencereler (Şekil 4.14) verilmiştir.



Şekil 4.14 Au-GS-Si ekleminin (1) havada (2) 120.6 nm (3) 200 nm (4) 258.6 nm (5) 325.6 nm (6) 381.9nm kalınlıklardaki pencereleri.

4.4.5 Au-GS Eklemlerin Güç Yoğunluğuna Etkisi

Yukarıdaki tüm deneylerin amacı Au-GS-Si pilinin gücünü arttırmaktır. Gerçekten de deneyler çeşitli şekillerde güç yoğunluğunu arttırmıştır (Şekil 4.15). Au film kalınlığının az olduğu durumlarda güç yoğunluğu az olurken Au film kalınlığının çok olduğu durumda güç yoğunluğu artmaktadır. Ancak Au film kalınlığının aşırı kaplanması sonucunda gözeneklerin tıkanması yüzünden güç yoğunluğunun azaldığı görülmektedir.



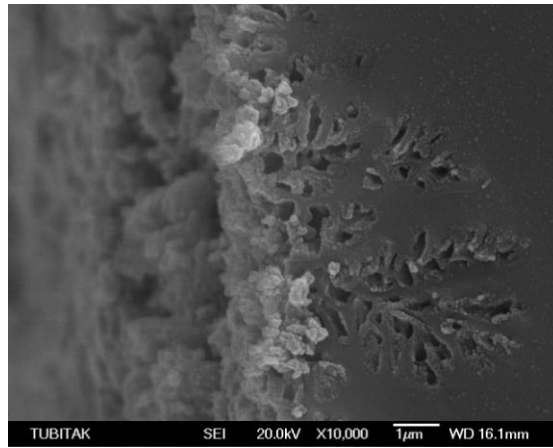
Şekil 4.15 Au-GS-Si filminin farklı kalınlıklardaki güç yoğunlukları.

4.5 Ag-GS Eklemlerin Özellikleri

Bu kısımda Ag-GS-Si eklemlerinin elektriksel karakteristikleri analiz edildi. Bu karakteristiklere hidrojen pillerinde açık devre geriliminin, tavlamanın, kısa devre akımının, pil gücünün etkisi incelendi. Eklemlerden yararlanılarak mini hidrojen pili önerildi.

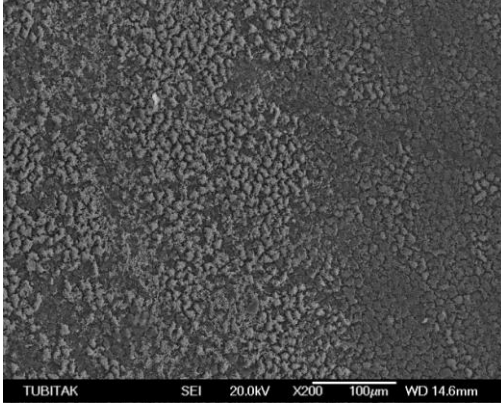
4.5.1 Ag-GS Filmlerin SEM Analizleri

Ag film kaplı gözenekli silisyumun kesitten görünüm SEM fotoğrafı Şekil 4.16'da gösterildi. Şekil 4.16'da görünen gözenekli yapı üzerine Ag filmi 353.2 nm kalınlıkta kaplandı. GS'nin kesit görüntüsü ile karşılaştırıldığında gözeneklerin metalle kapandığı ve Ag filminin gözenekli silisyum üzerinde yüzeyin şeklini alarak yayıldığı ve gözenekleri kaplayarak kapattığı görüldü

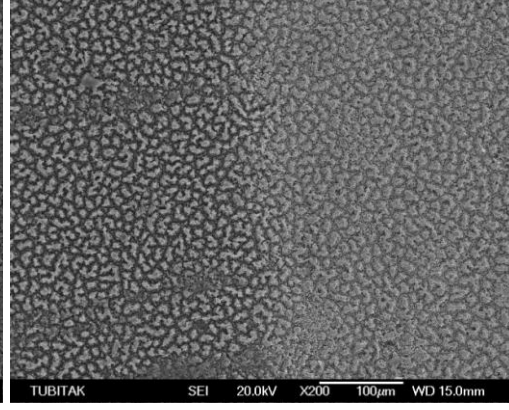


Şekil 4.16 Ag-GS ekleminin 353.2 nm Ag film kalınlığında kesitten görünüm SEM fotoğrafı.

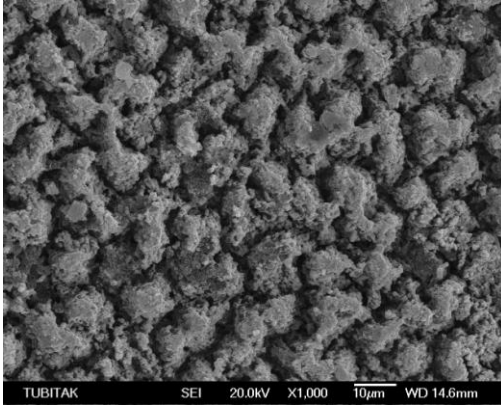
Şekil 4.17 (a, b, c, d, e ve f)'de Ag film kaplı gözenekli silisyumun farklı kalınlıklardaki ve farklı büyütmelerdeki üstten görünüm SEM fotoğrafları karşılaştırıldı. Ag-GS ekleminde kaplama kalınlığının (353.2 nm) az olmasından dolayı gözeneklerin Ag filmiyle kısmen örtüldüğü görülür. Bazı bölgeler özellikle tepelerin zirve noktaları Ag ile kaplanmışken çukur bölgeler kaplanmamıştır. Ag-GS ekleminde kaplama kalınlığının (674.8 nm) diğerine göre çok olmasından dolayı metal gözeneklere daha homojen kaplanmıştır. Hem tepelerin zirve noktaları hem de çukur bölgelerin büyük bir kısmı Ag ile kaplanmıştır.



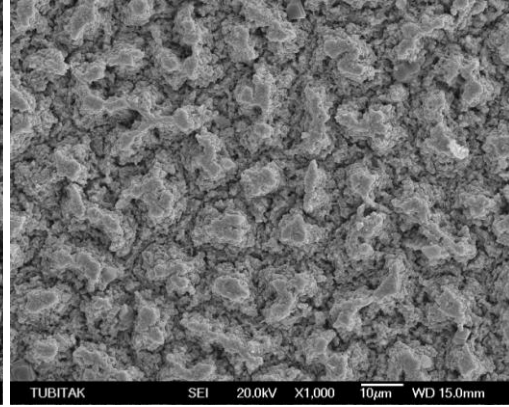
(a)



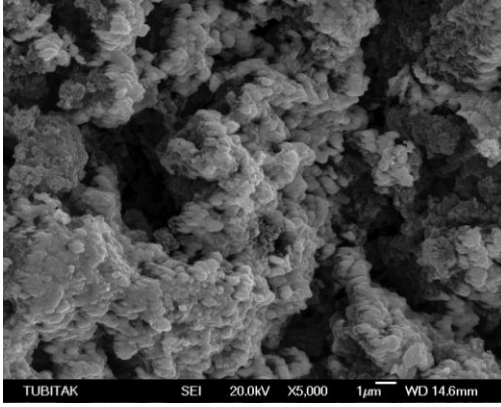
(b)



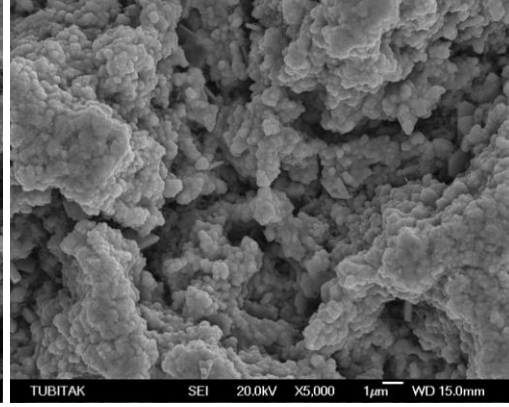
(c)



(d)



(e)

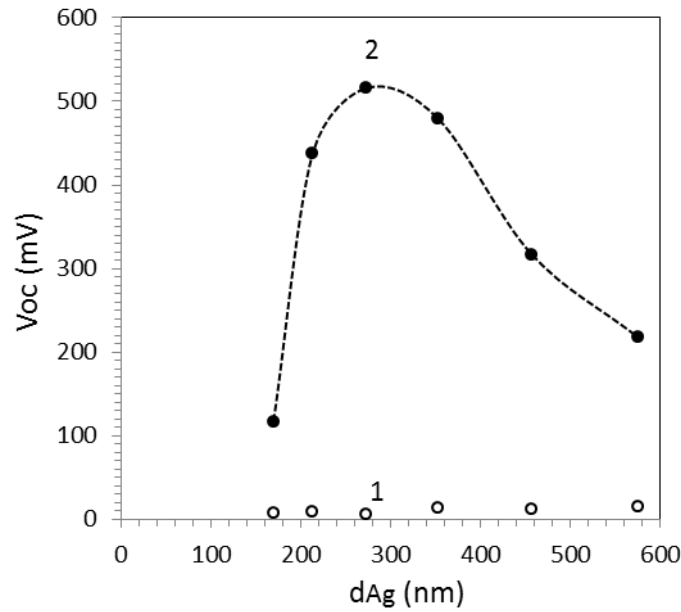


(f)

Şekil 4.17 (a) Sol taraf 353.2 nm Ag film kalınlığına sahip Ag-GS eklemi ve sağ taraf GS 200 kat büyütmede (b) Sağ taraf 674.8 nm Ag film kalınlığına sahip Ag-GS eklemi ve sol taraf GS 200 kat büyütmede (c) 353.2 nm film kalınlığına sahip Ag-GS eklemi 1000 kat büyütmede (d) 674.8 nm film kalınlığına sahip Ag-GS eklemi 1000 kat büyütmede (e) 353.2 nm film kalınlığına sahip Ag-GS eklemi 5000 kat büyütmede ve (f) 674.8 nm film kalınlığına sahip Ag-GS eklemi 5000 kat büyütmede.

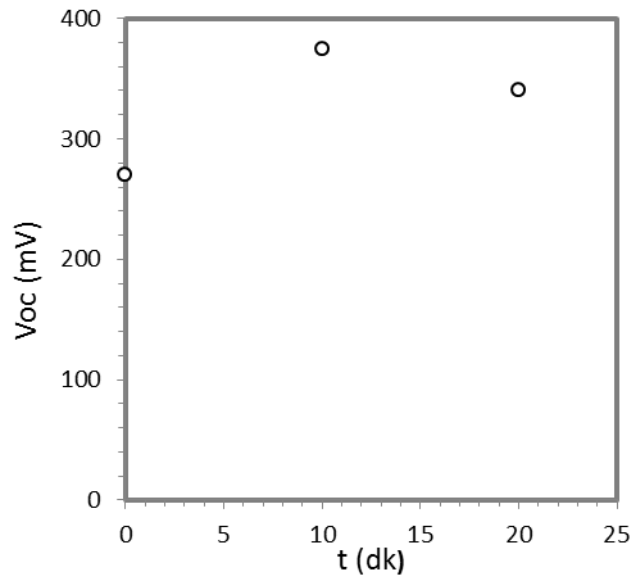
4.5.2 Ag kalınlığının Ag-GS Eklemlerinde Açık Devre Gerilimine Etkisi

Ag-GS-Si ekleminin metal kısmı suya daldırıldığında eklemin iki kısmından alınmış kontaklar (bir kontak Ag, diğer kontak Si üzerinden) arasında bir potansiyel fark oluşur. Bu bir açık devre gerilimidir ve devreden bir akım (kısa devre akımı) akar. Metal/GS/Si ekleminde su ortamında açık devre gerilimi oluşmasına neden olan mekanizma Au-GS-Si ekleminde anlatıldığı gibidir. Ag-GS ekleminde V_{oc} oluşturma mekanizması Au-GS eklemindeki gibi hidrojen iyonlarının (protonların) Ag filminden Ag-GS sınırına difüzyonu ile bağlı olduğundan, Ag filmin kalınlığının V_{oc} 'ye etkisi incelenmiştir (Şekil 4.18). Bunu belirleyebilmek için GS yüzeyi üzerine çeşitli kalınlılarda Ag kaplandı ve V_{oc} değişimi izlendi. Yapılan deneylerde kalınlığın V_{oc} 'ye etkisinin olduğu gözlemlendi.



Şekil 4.18 Ag-GS eklemindeki Ag kalınlığı ile V_{oc} 'nin değişimi (1) hava (2) su.

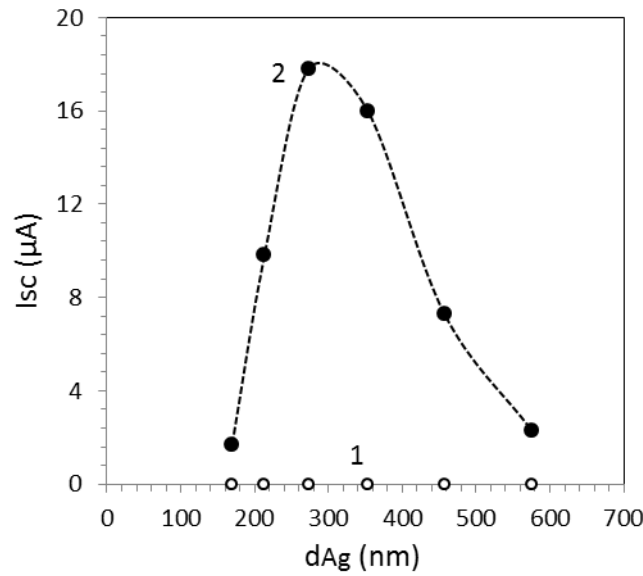
Ag-GS-Si pilinin V_{oc} açık devre geriliminin yükseltilmesi için düşünülen bir diğer yol örneklerin belirli sıcaklıklarda tavllanması oldu. Tavlamadan beklenen Ag filminin GS yüzeyine difüzyonunu sağlamak ve yüzeyde homojenliğini arttırmaktır. Örnekler hava ortamında 200°C 'de belirli sürelerle tavlандılar. Tavlama gerçekten de V_{oc} değerlerinde değişime neden oldu (Şekil 4.19). Tavlamlar 10'ar dakika ara ile tekrar edildiler. İlk tavlamada V_{oc} değerinin arttığı görüldü. Bunun sebebi Ag'nin yüzeye daha iyi yayılması olmuştur. İkinci tavlamada ise değerler düşmeye başlamıştır. Hava ortamında, oksijenin havadan Ag filmine difüzyonu sonucunda önce filmin yüzey bölgesinde AgO_2 oluşur. Zaman ilerledikçe oksijenin Ag filmindeki difüzyonu, gümüşün daha derin bölgelerine varır ve AgO_2 filmin kalınlığı zamanla artar. Havada tavlama süresinde Ag filminin AgO_2 filmine dönüşmesi sonucunda hidrojen difüzyonu eklem yönünde engellenir. Bu nedenle açık devre gerilimi düşer. Tavlamanın etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için Ag film kalınlığının $d_{\text{Ag}} = 457 \text{ nm}$ olduğu durumda tavlamanın açık devre gerilimi üzerinde zamanla değişimi Şekil 4.19'da gösterildi.



Şekil 4.19 Tavlama süresinin açık devre geriline etkisi ($T = 200^{\circ}\text{C}$).

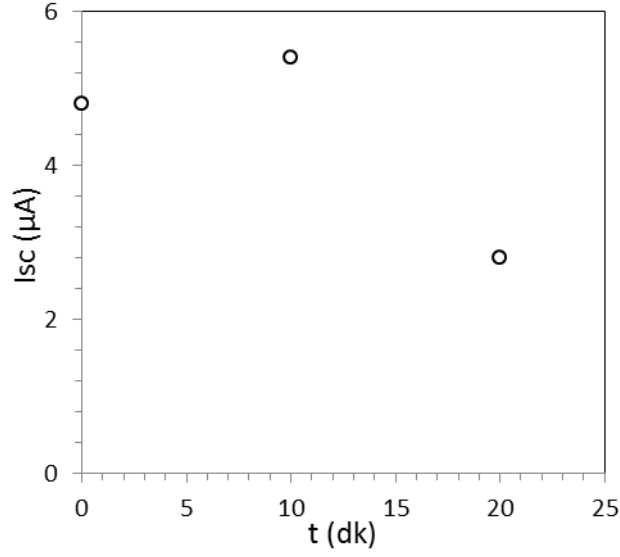
4.5.3 Ag kalınlığının Ag-GS Eklemlerinde Kısa Devre Akımına Etkisi

Ag metalik film kalınlığının açık devre gerilimine etkisinin incelenmesinden sonra, bu çalışmada GS filmin Ag metalik film kalınlığının da kısa devre akımı üzerinde etkisi de araştırıldı. Bunun için farklı metal kalınlıklarına sahip olan filmler elde edildi ve oluşan eklemlerde I_{sc} ölçüldü (Şekil 4.20). Ag film kalınlığının V_{oc} 'nin üzerindeki değişimine benzer bir değişim gözlenmektedir. I_{sc} kısa devre akımındaki değerlerin değişiminin sebepleri yukarıda V_{oc} değerlerinin değişimindekilerle aynıdır.



Şekil 4.20 Ag-GS eklemindeki Ag kalınlığı ile I_{sc} nin değişimi (1) hava (2) su.

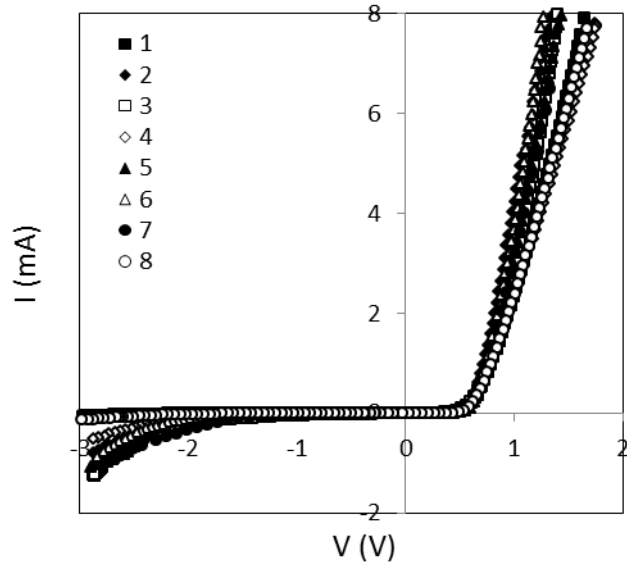
Ag film kalınlığının I_{sc} 'üzerindeki tavlamanın etkisinin V_{oc} 'nin üzerindeki tavlamanın etkisine benzer bir değişim gözlenmektedir (Şekil 4.21). Tavlamanın etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için Ag film kalınlığının $d_{Ag} = 457$ nm olduğu durumda tavlamanın kısa devre akımı üzerinde zamanla değişimi Şekil 4.21'de gösterildi.



Şekil 4.21 Tavlama süresinin kısa devre akımına etkisi ($T=200^{\circ}\text{C}$).

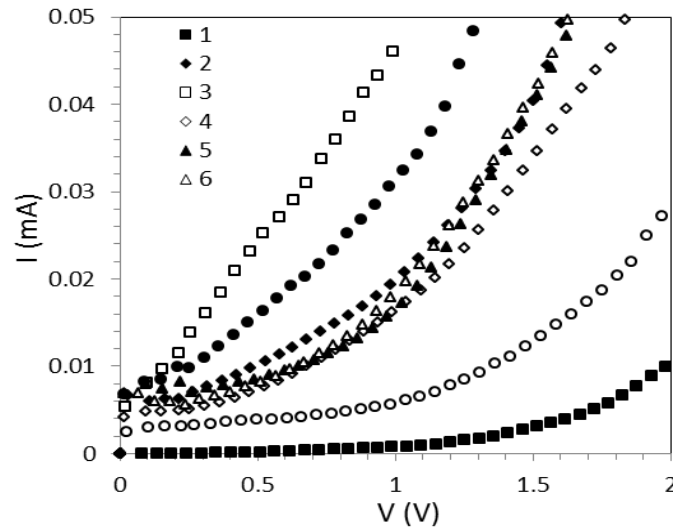
4.5.4 Ag-GS Eklemlerin I-V Karakteristikleri

Ag-GS eklemleri elde etmek için Bölüm 3.5’de ifade edildiği gibi GS-Si yapının üzerine elektron demeti yöntemiyle farklı kalınlıklarda Ag filmi buharlaştırıldı. Şekil 3.13’de gösterildiği gibi Si ve GS yüzeylerine In kontağı, Ag kaplı yüzeye ise Ag kontak yapılmıştır. Ag-GS ekleminin I-V karakteristikleri oda koşullarında ve su ortamında incelenmiştir. Ag-GS-Si eklemlerinin oda koşullarındaki I-V karakteristikleri tam olmasa da yaklaşık olarak Schottky eklem özelliği gösterirler (Şekil 4.22).



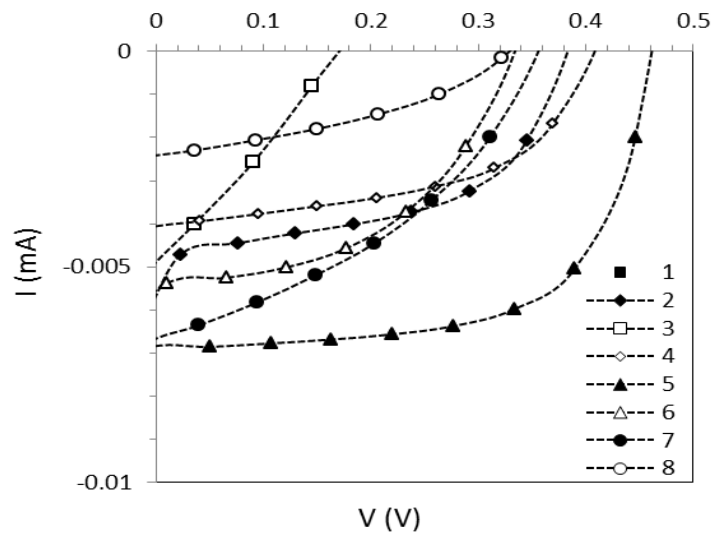
Şekil 4.22 Ag-GS-Si eklemi I-V karakteristiğine etkisi.

Ters yöndeki akımda çok daha keskin artış görülür. Bu ortalama artış Şekil 4.23’de gösterilmiştir.



Şekil 4.23 Ag-GS-Si ekleminin ters yöndeki akımın (1) havada, (2) 169.5 nm, (3) 213.2 nm, (4) 273 nm, (5) 353.2 nm, (6) 457 nm, (7) 575.4 nm, (8) 674.8 nm kalınlıklarda I-V karakteristikleri.

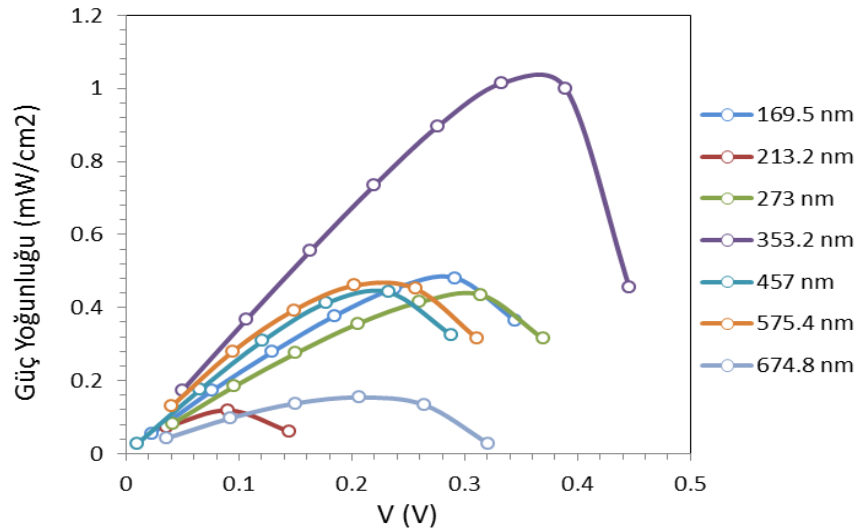
Ag-GS-Si ekleminin su ortamındaki I-V davranışı ayrıntılı incelendiğinde orijin civarında güneş piline benzeyen pencereler oluştuğu görülmüştür. Farklı kalınlılarda farklı pencereler oluşmuştur. Bu pencereler (Şekil 4.24) de verilmiştir.



Şekil 4.24 Ag-GS-Si ekleminin (1)havada, (2) 169.5 nm, (3) 213.2 nm, (4) 273 nm, (5) 353.2 nm, (6) 457 nm, (7) 575.4 nm, (8) 674.8 nm kalınlıklarda pencereleri.

4.5.5 Ag-GS Eklemlerin Güç Yoğunluğuna Etkisi

Yukarıdaki tüm deneylerin amacı Ag-GS-Si pilinin gücünü arttırmaktır. Gerçekten de deneyler çeşitli şekillerde güç yoğunluğunu arttırmıştır (Şekil 4.25). Ag film kalınlığının az olduğu durumlarda güç yoğunluğu az olurken Ag film kalınlığının çok olduğu durumda güç yoğunluğu artmaktadır. Ancak Ag film kalınlığının aşırı kaplanması sonucunda gözeneklerin tıkanması yüzünden güç yoğunluğunun azaldığı görülmektedir.



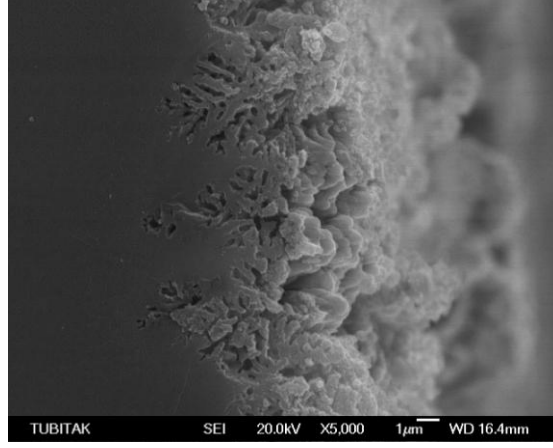
Şekil 4.25 Ag-GS filmlerin farklı kalınlıklardaki güç yoğunlukları.

4.6 Cu-GS Eklemlerin Özellikleri

Bu kısımda Cu-GS-Si eklemlerinin elektriksel karakteristikleri analiz edildi. Bu karakteristiklere hidrojen pillerinde açık devre geriliminin, tavlamanın, kısa devre akımının, pil gücünün etkisi incelendi. Eklemlerden yararlanılarak mini hidrojen pili önerildi.

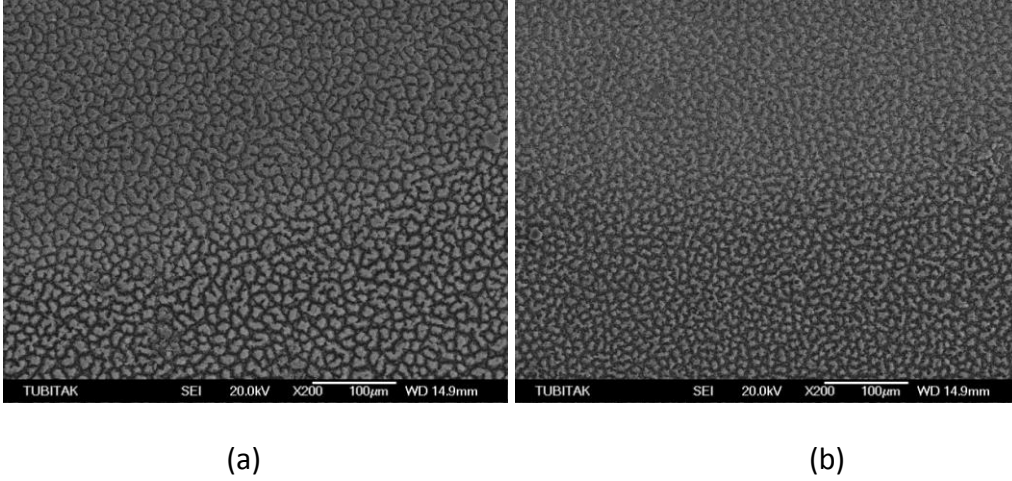
4.6.1 Cu-GS Filmlerin SEM Analizleri

Cu film kaplı gözenekli silisyumun kesitten görünüm SEM fotoğrafı Şekil 4.26'da gösterildi. Şekil 4.26'da görünen gözenekli yapı üzerine Cu filmi 531.1 nm kalınlıkta kaplandı. GS'nin kesit görüntüsü ile karşılaştırıldığında gözeneklerin metalle kapandığı ve Cu filminin gözenekli silisyum üzerinde yüzeyin şeklini alarak yayıldığı ve gözenekleri kaplayarak kapattığı görüldü.



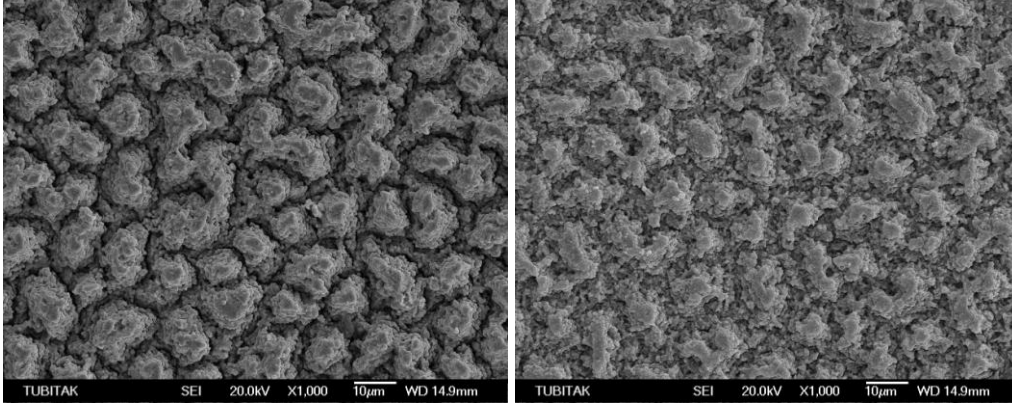
Şekil 4.26 Cu-GS eklemine 531.1 nm Cu kalınlığında kesitten görünüm SEM fotoğrafı.

Şekil 4.27 (a, b, c, d, e ve f)'de Cu film kaplı gözenekli silisyumun farklı kalınlıklardaki ve farklı büyütmelerdeki üstten görünüm SEM fotoğrafları karşılaştırıldı. Cu-GS eklemine kaplama kalınlığının (298.7 nm) az olmasından dolayı gözeneklerin Cu filmiyle kısmen örtüldüğü görülür. Bazı bölgeler özellikle tepelerin zirve noktaları Cu ile kaplanmışken çukur bölgeler kaplanmamıştır. Cu-GS eklemine kaplama kalınlığının (531.1 nm) diğerine göre çok olmasından dolayı metal gözeneklere daha homojen kaplanmıştır. Hem tepelerin zirve noktaları hem de çukur bölgelerin büyük bir kısmı Cu ile kaplanmıştır.



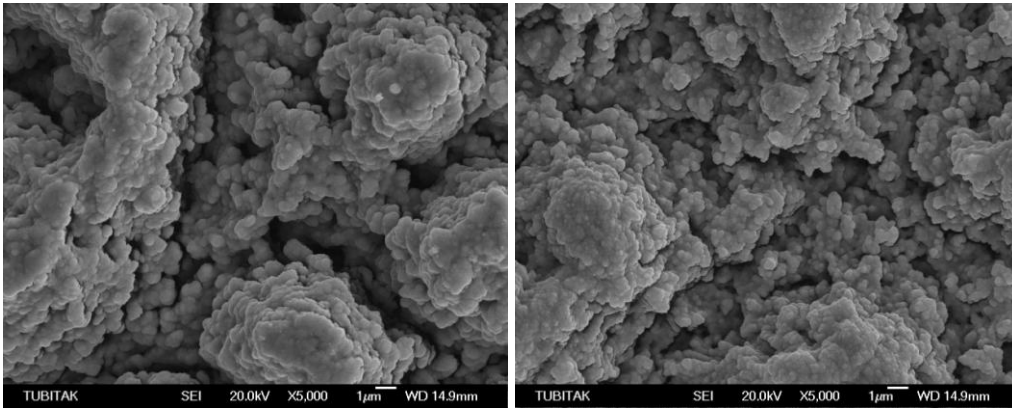
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

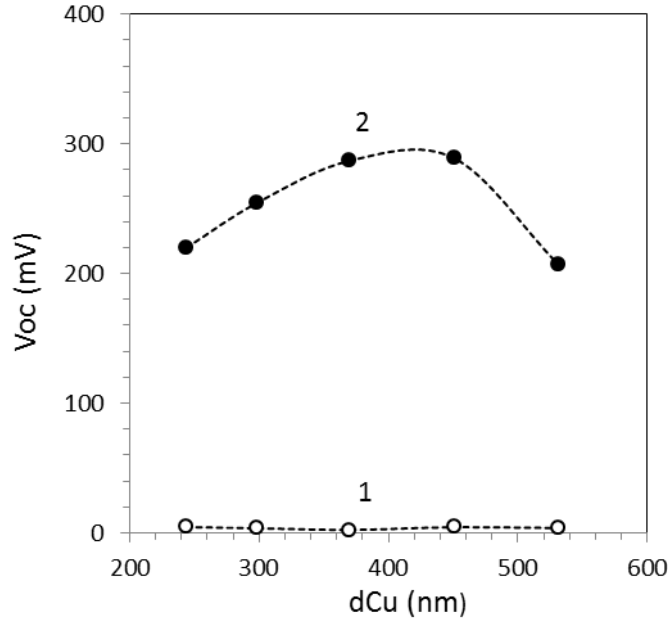
(f)

Şekil 4.27 (a) Alt taraf 298.7 nm Cu film kalınlığına sahip Cu-GS eklemi ve üst taraf GS 200 kat büyütmede (b) üst taraf 531.1 nm Cu film kalınlığına sahip Cu-GS eklemi ve alt taraf GS eklemi 200 kat büyütmede (c) 298.7 nm film kalınlığına sahip Cu-GS eklemi 1000 kat büyütmede (d) 531.1 nm film kalınlığına sahip Cu-GS eklemi 1000 kat büyütmede (e) 298.7 nm film kalınlığına sahip Cu-GS eklemi 5000 kat büyütmede ve (f) 531.1 nm film kalınlığına sahip Cu-GS eklemi 5000 kat büyütmede.

4.6.2 Cu kalınlığının Cu-GS Eklemlerinde Açık Devre Gerilimine Etkisi

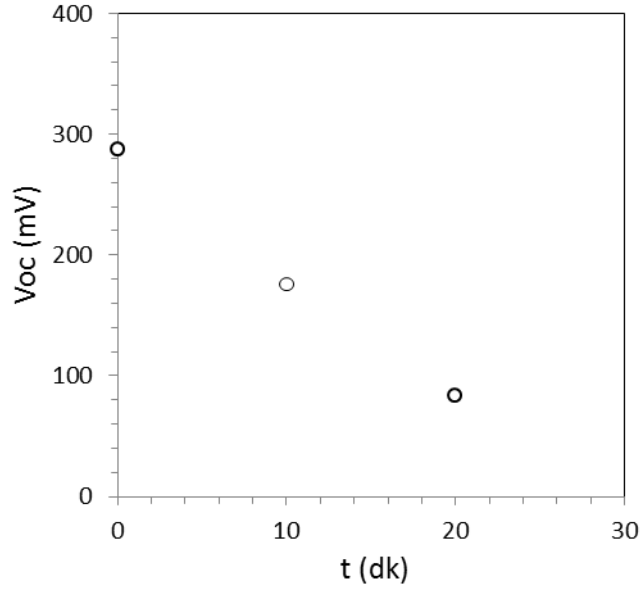
Cu-GS-Si eklemının metal kısmı suya daldırıldığında eklemın iki kısmından alınmış kontaklar (bir kontak Cu, diğer kontak Si üzerinden) arasında bir potansiyel fark oluşur, bu bir açık devre gerilimidir ve devreden bir akım (kısa devre akımı) akar. Metal/GS/Si eklemında su ortamında açık devre gerilimi oluşmasına neden olan mekanizma Au-GS-Si eklemında anlatıldığı gibidir. Cu-GS eklemında V_{oc} oluşturma mekanizması Cu-GS eklemındaki gibi hidrojen iyonlarının (protonların) Cu filminden Cu-GS sınırına difüzyonu ile bağılı olduğundan, Cu filminin kalınlığının V_{oc} 'ye etkisi incelenmiştir (Şekil 4.28). Bunu belirleyebilmek için GS

yüzeyi üzerine çeşitli kalınlıklarda Cu kaplandı ve V_{oc} değişimi izlendi. Yapılan deneylerde kalınlığın V_{oc} 'ye etkisinin olduğu gözlemlendi.



Şekil 4.28 Cu-GS eklemdaki Cu kalınlığı ile V_{oc} nin değişimi (1) hava (2) su.

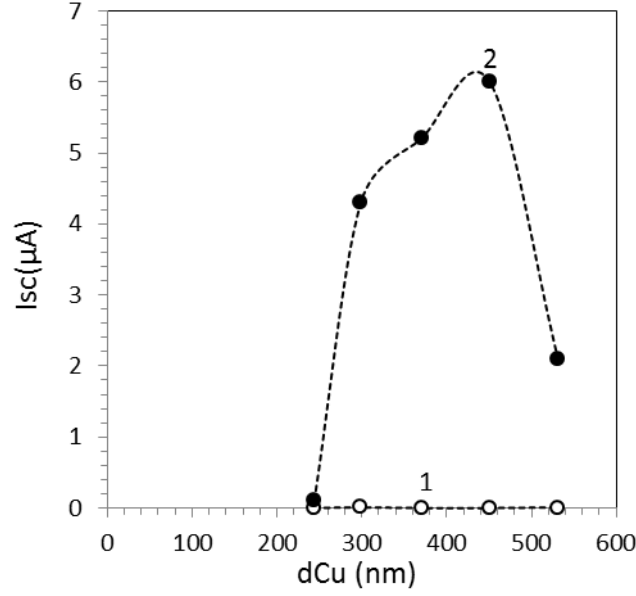
Cu-GS-Si pilinin V_{oc} açık devre gerilimin yükseltilmesi için düşünülen bir diğer yol örneklerin belirli sıcaklıklarda tavllanması oldu. Tavlama beklenen Cu filminin GS yüzeyine difüzyonunu sağlamak ve yüzeyde homojenliğini arttırmaktı. Örnekler hava ortamında 200 °C'de belirli sürelerle tavlандılar. Tavlamlar 10'ar dakika ara ile tekrar edildiler. Tavlama sonucunda V_{oc} değerlerinde düşme görüldü (Şekil 4.29). Bunun sebebi Cu metalinin çabuk oksitlenmesidir. Hava ortamında, oksijenin havadan Cu filmine difüzyonu sonucunda önce filmin yüzey bölgesinde CuO_2 oluşur. Zaman ilerledikçe 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. Şekil 4.29'dan da görüldüğü gibi tavlama deneyinde açık devre geriliminde bir azalma meydana gelmektedir. Bu da Cu-GS eklemi üzerinde Cu oksitleşme olayının çok yüksek olduğunu gösterir. Cu film kalınlığının $d_{Cu} = 370$ nm olduğu durumda tavlamanın açık devre gerilimi üzerinde zamanla değişimi Şekil 4.29'da gösterildi.



Şekil 4.29 Tavlama süresinin açık devre geriline etkisi ($T= 200^{\circ}\text{C}$).

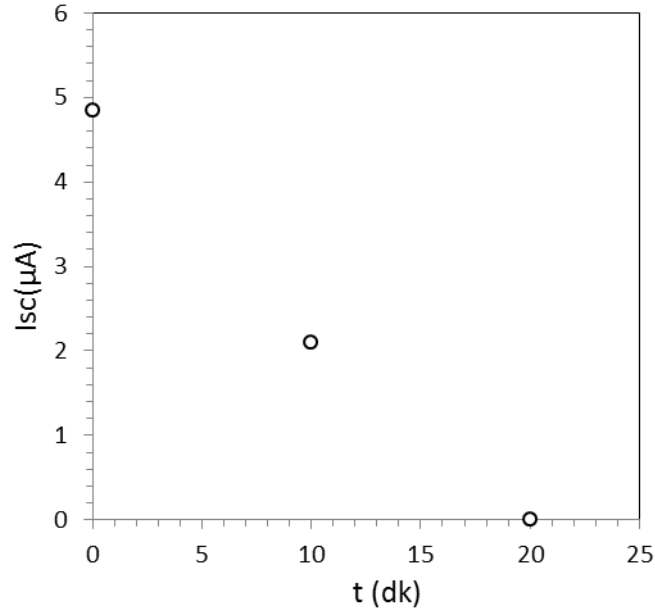
4.6.3 Cu kalınlığının Cu-GS Eklemlerinde Kısa Devre Akımına Etkisi

Cu metalik film kalınlığının açık devre gerilimine etkisinin incelenmesinden sonra, bu çalışmada GS filmin Cu metalik film kalınlığının da kısa devre akımı üzerinde etkisi araştırıldı. Bunun için farklı metal kalınlıklarına sahip olan filmler elde edildi ve oluşan eklemlerde I_{sc} ölçüldü (Şekil 4.30). Cu film kalınlığının V_{oc} 'nin üzerindeki değişimine benzer bir değişim gözlenmektedir. I_{sc} kısa devre akımındaki değerlerin değişiminin nedenleri yukarıda V_{oc} değerlerinin değişimdekilerle aynıdır.



Şekil 4.30 Cu-GS eklemdaki Cu kalınlığı ile I_{sc} nin değişimi (1) hava (2) su.

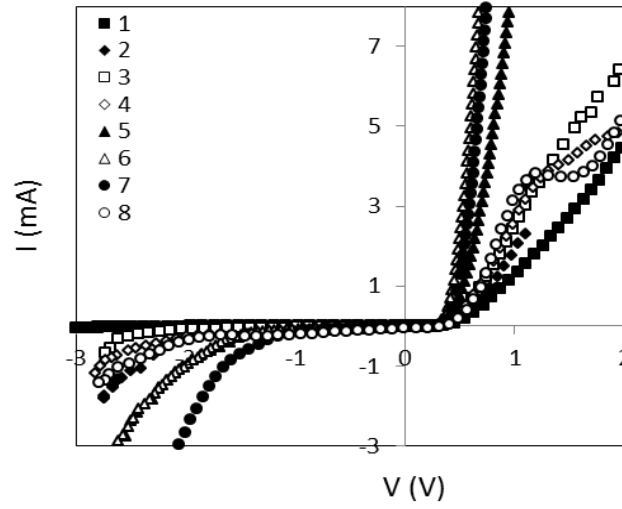
Cu film kalınlığının I_{sc} üzerindeki tavlamanın etkisi V_{oc} 'nin üzerindeki tavlamanın etkisine benzer bir değişim gözlenmektedir (Şekil 4.31). Cu metali çabuk oksitlenen bir metal olduğundan dolayı kısa devre akım değerlerinin zamanla düştüğü gözlenmiştir. Cu film kalınlığının $d_{Cu} = 370$ nm olduğu durumda tavlamanın kısa devre akımı üzerinde zamanla değişimi Şekil 4.31'de gösterildi.



Şekil 4.31 Tavlama süresinin kısa devre akımına etkisi ($T = 200^{\circ}C$).

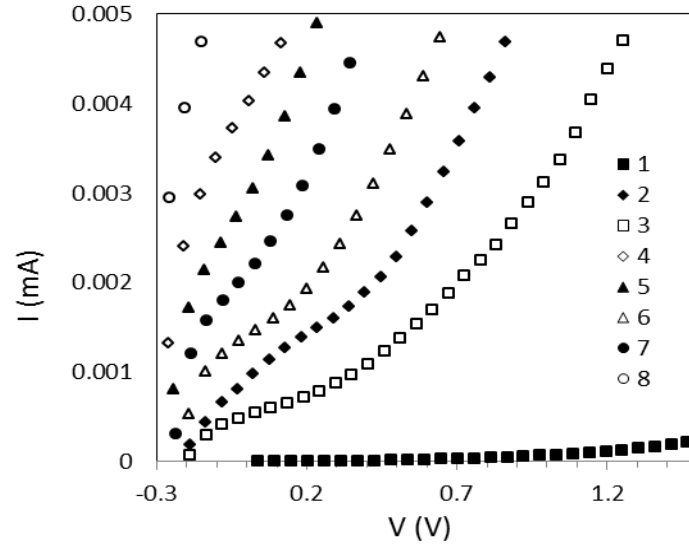
4.6.4 Cu-GS Eklemlerin I-V Karakteristikleri

Cu-GS eklemleri elde etmek için Bölüm 3.5’de ifade edildiği gibi GS-Si yapının üzerine elektron demeti yöntemiyle farklı kalınlıklarda Cu filmi buharlaştırıldı. Şekil 3.13’de gösterildiği gibi Si ve GS yüzeylerine In kontağı, Cu kaplı yüzeye ise Ag kontak yapılmıştır. Cu-GS ekleminin I-V karakteristikleri oda koşullarında ve su ortamında incelenmiştir. Cu-GS-Si eklemlerinin oda koşullarındaki I-V karakteristikleri tam olmasa da yaklaşık olarak Schottky eklem özelliği gösterirler (Şekil 4.32).



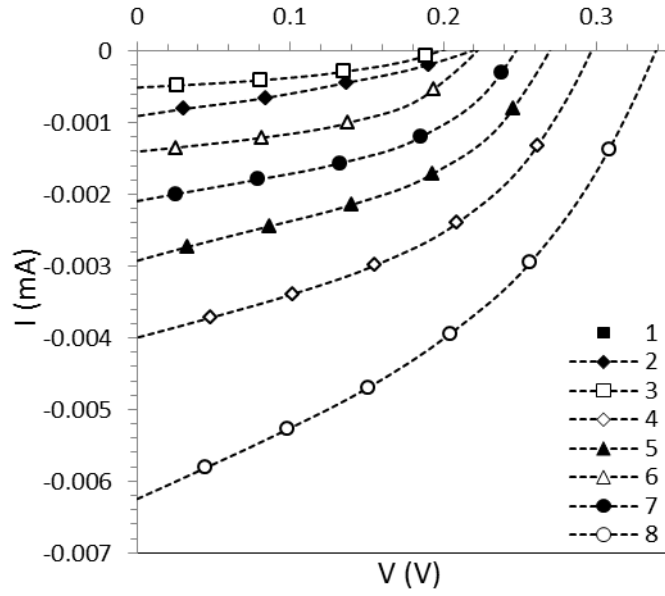
Şekil 4.32 Cu-GS-Si eklemi I-V karakteristiğine etkisi.

Ters yöndeki akımda çok daha keskin bir artış görülür. Bu ortalama artış Şekil 4.33’de gösterilmiştir.



Şekil 4.33 Cu-GS-Si ekleminin ters yöndeki akımın (1)havada, (2) 180.1 nm, (3) 197.9 nm, (4) 243.7 nm, (5) 298.7 nm, (6) 370 nm, (7) 450.6 nm, (8) 531.1 nm kalınlıklarda I-V karakteristikleri.

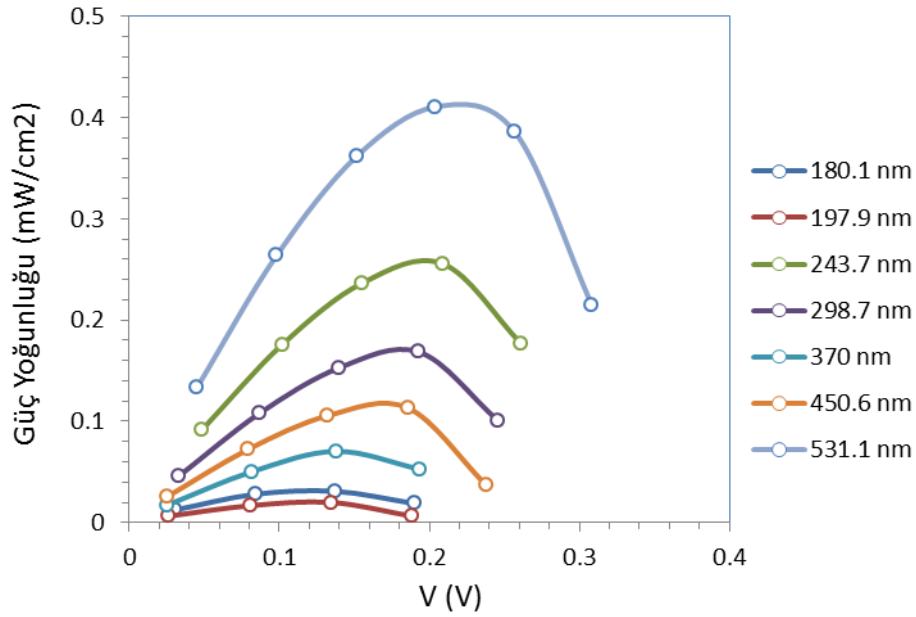
Cu-GS-Si ekleminin su ortamındaki davranışı I - V davranışı ayrıntılı incelendiğinde orijin civarında güneş piline benzeyen pencereler oluştuğu görülmüştür. Farklı kalınlıklarda farklı pencereler oluşmuştur. Bu pencereler (Şekil 4.34) verilmiştir.



Şekil 4.34 Cu-GS-Si ekleminin (1) havada, (2) 180.1 nm, (3) 197.9 nm, (4) 243.7 nm, (5) 298.7 nm, (6) 370 nm, (7) 450.6 nm, (8) 531.1 nm kalınlıklarda pencereleri.

4.6.5 Cu-GS Eklemlerin Güç Yoğunluğuna Etkisi

Yukarıdaki tüm deneylerin amacı Cu-GS-Si pilinin gücünü arttırmaktır. Gerçekten de deneyler çeşitli şekillerde güç yoğunluğunu arttırmıştır (Şekil 4.35). Cu film kalınlığının az olduğu durumlarda güç yoğunluğu az olurken Cu film kalınlığının çok olduğu durumda güç yoğunluğu artmaktadır. Ancak Cu film kalınlığının aşırı kaplanması sonucunda gözeneklerin tıkanması yüzünden güç yoğunluğunun azaldığı görülmektedir



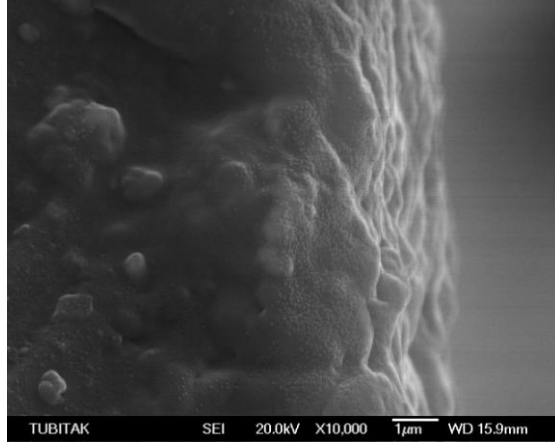
Şekil 4.35 Cu-GS filmlerin farklı kalınlıklardaki güç yoğunlukları.

4.7 Pd-GS Eklemlerin Özellikleri

Bu kısımda Pd-GS-Si eklemlerinin elektriksel karakteristikleri analiz edildi. Bu karakteristiklere hidrojen pillerinde açık devre geriliminin, tavlamanın, kısa devre akımının, pil gücünün etkisi incelendi. Eklemlerden yararlanılarak mini hidrojen pili önerildi.

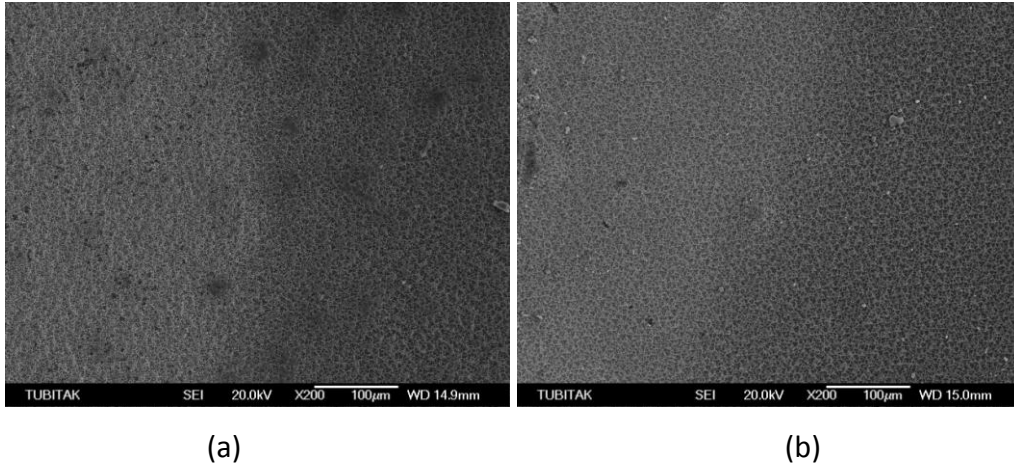
4.7.1 Pd-GS Filmlerin SEM Analizleri

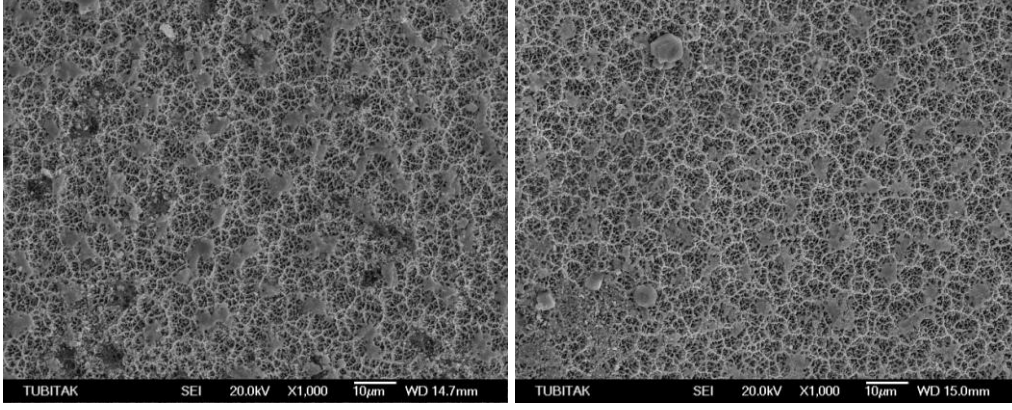
Pd film kaplı gözenekli silisyumun kesitten görünüm SEM fotoğrafı Şekil 4.36'da gösterildi. Şekil 4.36'da görünen gözenekli yapı üzerine Pd filmi 216.2 nm kalınlıkta kaplandı. GS'nin kesit görüntüsü ile karşılaştırıldığında gözeneklerin metalle kapandığı ve Pd filminin gözenekli silisyum üzerinde yüzeyin şeklini alarak yayıldığı ve gözenekleri kaplayarak kapattığı görüldü.



Şekil 4.36 Pd-GS eklemine 216.2nm Pd kalınlığında kesitten görünüm SEM fotoğrafı.

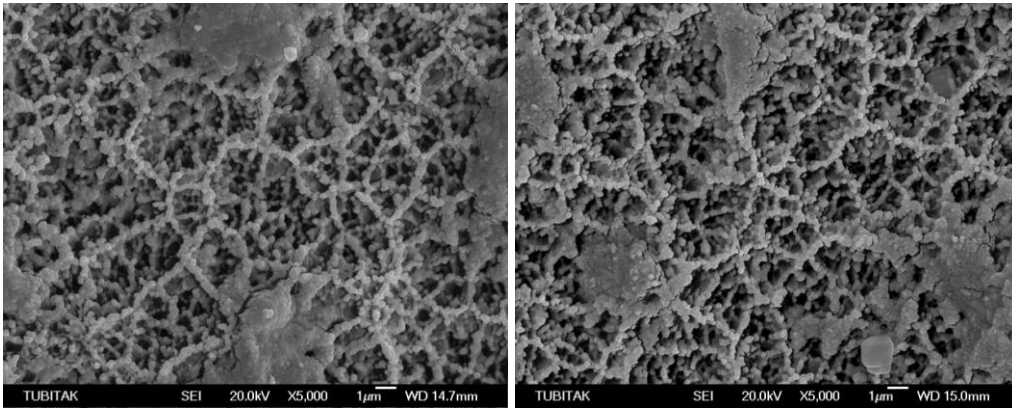
Şekil 4.37 (a, b, c, d, e ve f)'de Pd film kaplı gözenekli silisyumun farklı kalınlıklardaki ve farklı boyutlardaki üstten görünüm SEM fotoğrafları karşılaştırıldı. Pd-GS eklemine kaplama kalınlığının (216.2 nm) az olmasından dolayı gözeneklerin Pd filmiyle kısmen örtüldüğü görülür. Bazı bölgeler özellikle tepelerin zirve noktaları Pd ile kaplanmışken çukur bölgeler kaplanmamıştır. Pd-GS eklemine kaplama kalınlığının (382.6 nm) diğerine göre çok olmasından dolayı metal gözeneklere daha homojen kaplanmıştır. Hem tepelerin zirve noktaları hem de çukur bölgelerin büyük bir kısmı Pd ile kaplanmıştır.





(c)

(d)



(e)

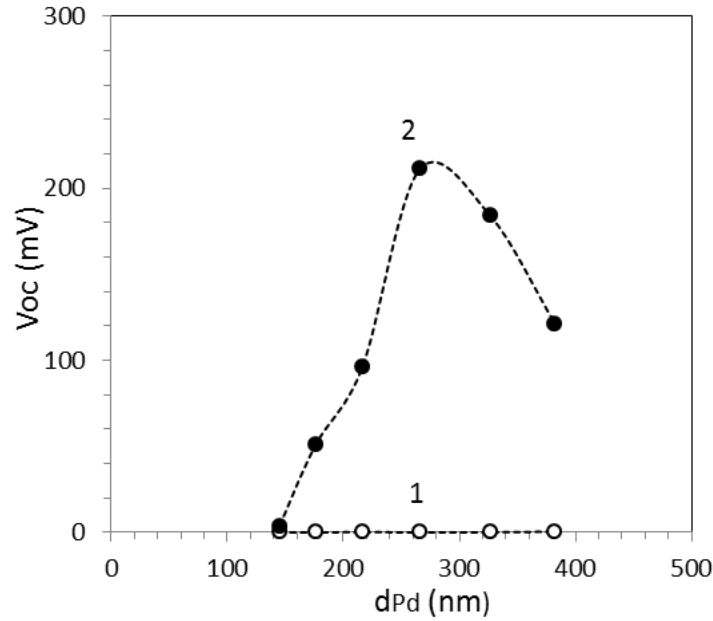
(f)

Şekil 4.37 (a) Sol taraf 216.2 nm Pd film kalınlığına sahip Pd-GS eklemi ve sağ taraf GS 200 kat büyütmede, (b) Sol taraf 382.6 nm Pd film kalınlığına sahip Pd-GS eklemi ve sağ taraf GS eklemi 200 kat büyütmede, (c) 216.2 nm film kalınlığına sahip Pd-GS eklemi 1000 kat büyütmede, (d) 382.6 nm film kalınlığına sahip Pd-GS eklemi 1000 kat büyütmede, (e) 216.2 nm film kalınlığına sahip Pd-GS eklemi 5000 kat büyütmede, ve (f) 382.6 nm film kalınlığına sahip Pd-GS eklemi 5000 kat büyütmede.

4.7.2 Pd kalınlığının Pd-GS Eklemlerinde Açık Devre Gerilimine Etkisi

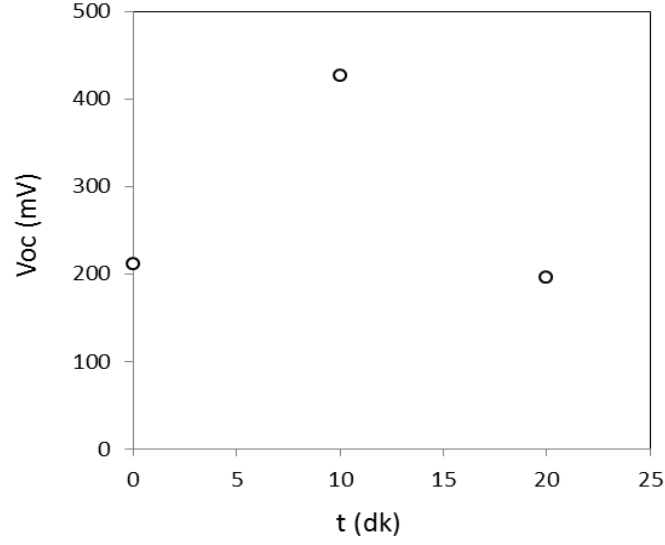
Pd-GS-Si eklemının metal kısmı suya daldırıldığında eklemın iki kısmından alınmış kontaklar (bir kontak Pd, diğer kontak Si üzerinden) arasında bir potansiyel fark oluşur. Bu bir açık devre gerilimidir ve devreden bir akım (kısa devre akımı) akar. Metal/GS/Si ekleminde su ortamında açık devre gerilimi oluşmasına neden olan mekanizma Au-GS-Si ekleminde anlatıldığı gibidir. Pd-GS ekleminde V_{oc} oluşturma mekanizması Au-GS eklemindeki gibi hidrojen iyonlarının (protonların) Pd filminden Pd-GS sınırına difüzyonu ile bağlı olduğundan, Pd filmin kalınlığının V_{oc} 'ye etkisi incelenmiştir (Şekil 4.38). Bunu belirleyebilmek için GS

yüzeyi üzerine çeşitli kalınlıklarda Pd kaplandı ve V_{oc} değişimi izlendi. Yapılan deneylerde kalınlığın V_{oc} 'ye etkisinin olduğu gözlemlendi.



Şekil 4.38 Pd-GS eklemdeki Pd kalınlığı ile V_{oc} 'nin değişimi (1) hava (2) su.

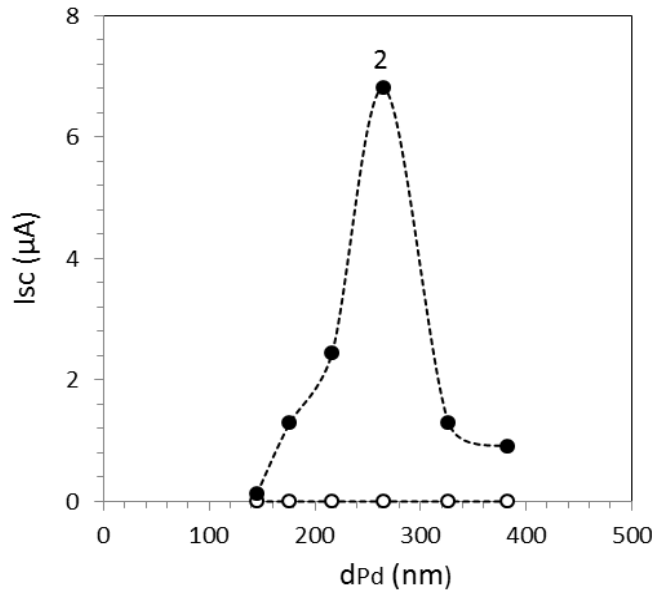
Pd-GS-Si pilinin V_{oc} açık devre geriliminin yükseltilmesi için düşünülen bir diğer yol örneklerin belirli sıcaklıklarda tavllanması oldu. Tavlamadan beklenen Pd filminin GS yüzeyine difüzyonunu sağlamak ve yüzeyde homojenliğini arttırmaktır. Örnekler hava ortamında 200 °C'de belirli sürelerle tavlандılar. Tavlama gerçekten de V_{oc} değerlerinde değişime neden oldu (Şekil 4.39). Tavlamlar 10'ar dakika ara ile tekrar edildiler. İlk tavlamada V_{oc} değerinin arttığı görüldü. Bunun sebebi Pd'nin yüzeye daha iyi yayılması olmuştur. İkinci tavlamada ise değerler düşmeye başlamıştır. Hava ortamında, oksijenin havadan Pd filmine difüzyonu sonucunda önce filmin yüzey bölgesinde PdO_2 oluşur. Zaman arttıkça oksijenin Pd filmindeki difüzyonu, paladyumun daha derin bölgelerine varır ve PdO_2 filmin kalınlığı zamanla artar. Havada tavlama süresinde Pd filmin PdO_2 filmine dönüşmesi sonucunda hidrojen difüzyonu eklem yönünde engellenir. Bu nedenle açık devre gerilimi düşer. Tavlamanın etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için Pd film kalınlığının $d_{Pd} = 265.7$ nm olduğu durumda tavlamanın açık devre geriliminin zamanla değişimi Şekil 4.39'da gösterildi.



Şekil 4.39 Tavlama süresinin açık devre gerilimine etkisi ($T = 200^{\circ}\text{C}$).

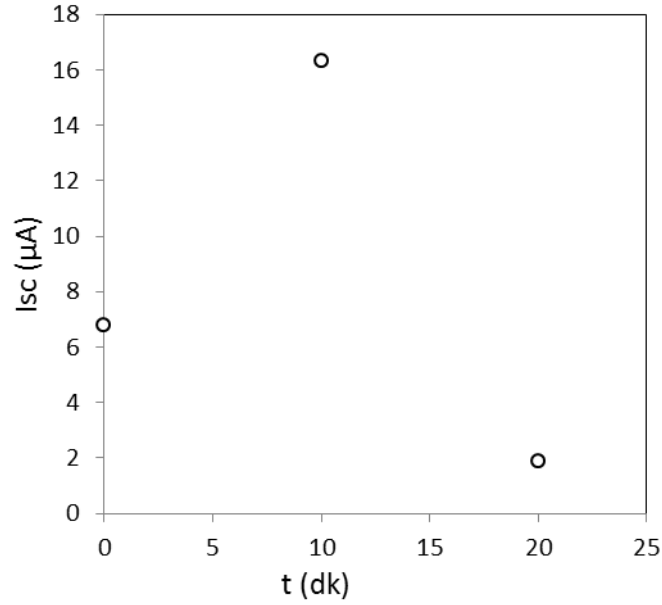
4.7.3 Pd kalınlığının Pd-GS Eklemlerinde Kısa Devre Akımına Etkisi

Pd metalik film kalınlığının açık devre gerilimine etkisinin incelenmesinden sonra, bu çalışmada GS filmin Pd metalik film kalınlığının da kısa devre akımı üzerinde etkisi araştırıldı. Bunun için farklı metal kalınlıklarına sahip olan filmler elde edildi ve oluşan eklemlerde I_{sc} ölçüldü (Şekil 4.40). Pd film kalınlığının V_{oc} 'nin üzerindeki değişimine benzer bir değişim gözlenmektedir. I_{sc} kısa devre akımındaki değerlerin değişiminin nedenleri yukarıda V_{oc} değerlerinin değişimdekilerle aynıdır.



Şekil 4.40 Pd-GS eklemdaki Pd kalınlığı ile I_{sc} 'nin değişimi (1) hava (2) su.

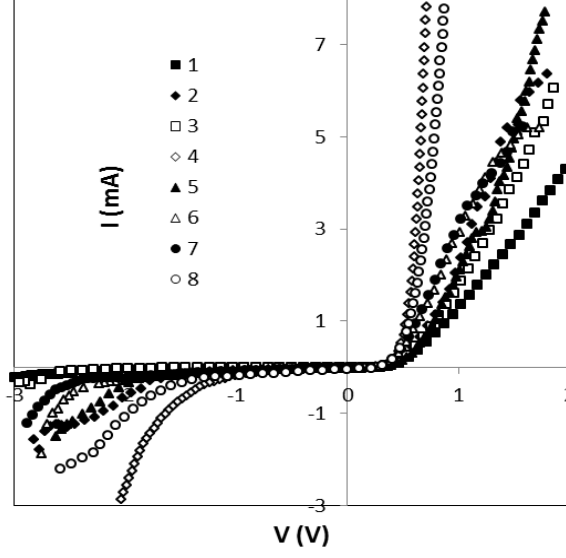
Pd film kalınlığının I_{sc} 'üzerindeki tavlamanın etkisi V_{oc} 'nin üzerindeki tavlamanın etkisine benzer bir değişim gözlenmektedir (Şekil 4.41). Tavlamanın etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için Pd film kalınlığının $d_{Pd}=265.7$ nm olduğu durumda tavlamanın kısa devre akımı üzerinde zamanla değişimi Şekil 4.41'de gösterildi.



Şekil 4.41 Tavlama süresinin kısa devre akımına etkisi ($T= 200^{\circ}C$).

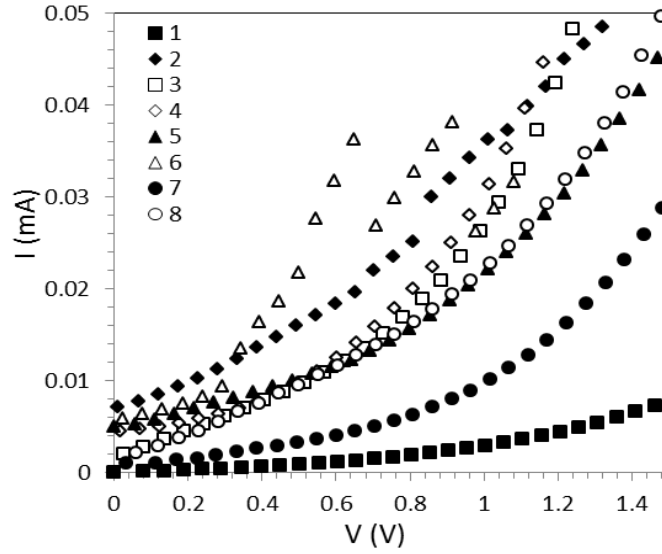
4.7.4 Pd-GS Eklemlerin $I -V$ Karakteristikler

Pd-GS eklemleri elde etmek için bölüm 3.5'de ifade edildiği gibi GS-Si yapının üzerine elektron demeti yöntemiyle farklı kalınlıklarda Pd filmi buharlaştırıldı. Şekil 3.13'de gösterildiği gibi Si ve GS yüzeylerine In kontağı, Pd kaplı yüzeye ise Ag kontak yapılmıştır. Pd -GS eklemının I-V karakteristikleri oda koşullarında ve su ortamında incelenmiştir. Pd -GS-Si eklemlerinin oda koşullarındaki I-V karakteristikleri tam olmasa da yaklaşık olarak Schottky eklem özelliği gösterir (Şekil 4.42).



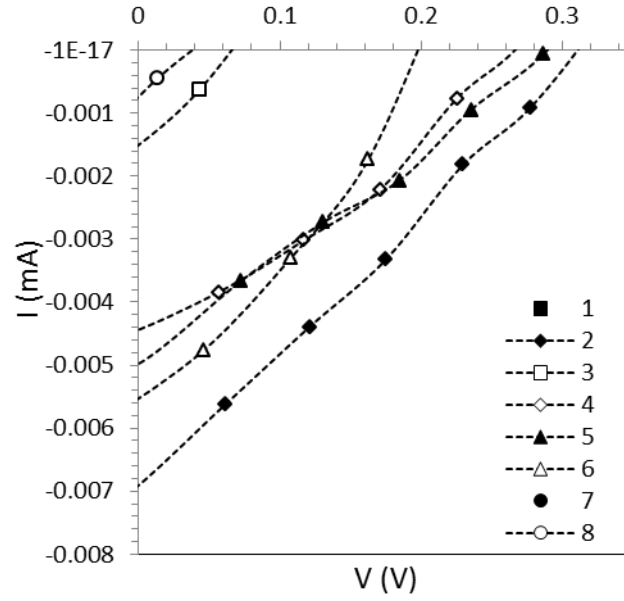
Şekil 4.42 Pd-GS-Si eklemi I-V karakteristiğine etkisi.

Ters yöndeki akımda çok daha keskin artış görülür. Bu ortalama artış Şekil 4.43’de gösterilmiştir.



Şekil 4.43 Pd-GS-Si eklemının ters yöndeki akımın (1)havada, (2) 119.5 nm, (3) 145 nm, (4) 176 nm, (5) 216.2 nm, (6) 265.7 nm, (7) 326.5 nm, (8) 382.6 nm kalınlıklardaki I-V karakteristikleri.

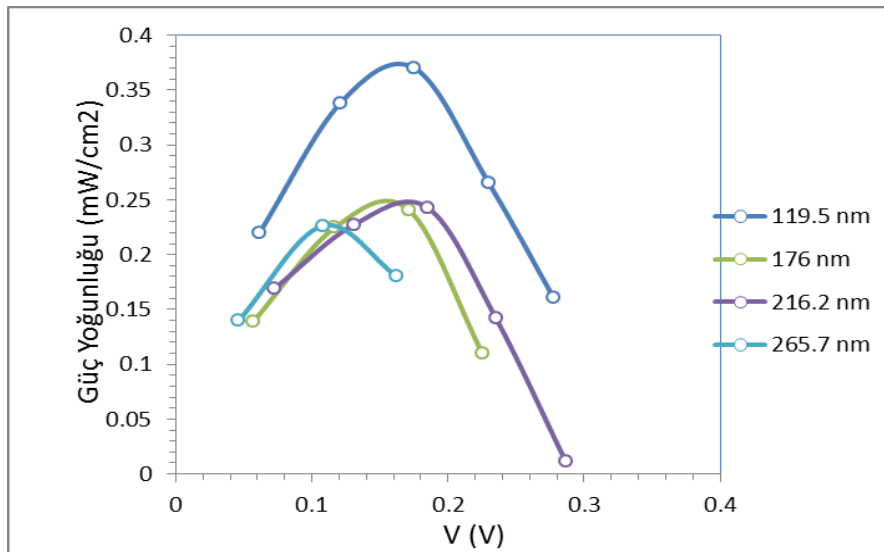
Pd-GS-Si eklemının su ortamındaki davranışı I-V davranışı ayrıntılı incelendiğinde orijin civarında güneş piline benzeyen pencereler oluştuğu görülmüştür. Farklı kalınlıklarda farklı pencereler oluşmuştur. Bu pencereler (Şekil 4.44) de verilmiştir.



Şekil 4.44 Pd-GS-Si ekleminin (1) havada, (2) 119.5 nm, (3) 145 nm, (4) 176 nm, (5) 216.2 nm, (6) 265.7 nm, (7) 326.5 nm, (8) 382.6 nm kalınlıklardaki pencereleri.

4.7.5 Pd-GS Eklemlerin Güç Yoğunluğuna Etkisi

Yukarıdaki tüm deneylerin amacı Pd-GS-Si pilinin gücünü arttırmaktır. Gerçekten de deneyler çeşitli şekillerde güç yoğunluğunu arttırmıştır (Şekil 4.45). Pd film kalınlığının az kaplandığı durumlarda güç yoğunluğu azalır iken Pd kalınlığının çok kaplandığı durumlarda ise güç yoğunluğu artmaktadır. Ancak Pd film kalınlığının aşırı kaplanmasıyla gözenekler tıklandığından güç yoğunluğu azalmaktadır.



Şekil 4.45 Pd-GS filmlerin farklı kalınlıklardaki güç yoğunlukları.

Farklı metallerin elektriksel parametreleri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizege 4.1 Farklı metallerin elektriksel parametreleri.

Metal	d (nm)	V _{oc} (mV)	I _{sc} (μA)	Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)
Au	326	670	15	2.00
Ag	273	500	17	1.82
Cu	450	300	6	0.36
Pd	265	230	7	0.29

Dört metal birbirleri ile karşılaştırıldığında Voc, Isc ve güç yoğunluğu değerleri genel olarak en yüksek olan metal altın (Au) metalidir. Au'nun iletkenliği daha yüksek ve havada oksitlenmesi daha yavaştır. Havada tavlama ile elektriksel değerlerin yükseldiği görülmüştür. En iyi metal kalınlığı ise yaklaşık 326 nm'dir. Bununla birlikte fiyat açısından Au oldukça pahalıdır.

Gümüş (Ag) metalinin elektriksel değerleri Au'nunkilerin biraz altındadır. İletkenliği iyidir ancak oksitlenmesi altınkinden daha fazladır. Havada tavlama ile değerler bir miktar yükselmiştir. Ancak yine de Au ile karşılaştırıldığında elektriksel değerler arasında büyük bir fark yoktur. En iyi metal kalınlığı Au'daki gibi yaklaşık 273 nm civarındadır.Fiyat açısından Au'dan daha ucuzdur.

Bakır (Cu) metalinin değerleri Au ve Ag'ninkilerden daha düşüktür. Aslında iletkenliği iyi sayılabilecek bir metal iken zamanla havada oksitlenme miktarı yüksektir. Havada tavlamalarda yüzeyde kalın bir oksit tabakası oluşturması nedeniyle elektriksel değerler hemen düşmüştür. Yine de havada tavlama yerine vakumda tavlama yapılabilirse elektriksel değerler kayda değer oranda yükselebilirler. En iyi metal kalınlığının yaklaşık 450 nm olduğu gözlenmiştir.

Paladyum (Pd) metali, Cu metali ile yaklaşık aynı elektriksel değerler taşır. Tavlama ile değerler bir miktar yükselmiştir. Ancak Pd de pahalı bir metal sayılabilir. En iyi metal film kalınlığının yaklaşık 265 nm olduğu gözlenmiştir.

Tüm bu verilerin ışığında Metal-GS-Si hidrojen pili için en uygun metalin gümüş olduğu söylenebilir. Gümüş (Ag) metalinin elektriksel değerleri altıninkilerin biraz altında olabilir ancak ekonomik yönden düşünmek gerekirse bu fark önemsenmeyecek kadar azdır.

SONUÇ ve ÖNERİLER

1- Gözenekli silisyum 15 mA/cm^2 lik akım yoğunluğu, 1:3 HF:dH₂O çözeltisi kullanılarak, ışık kaynağı ile Si arasındaki uzaklık 8 cm tutularak ve anodizasyon süresi 55 dakika olacak şekilde üretilmiştir. Bu koşullar altında üretilen GS'nin gözenekliliği yaklaşık % 60'tır. GS film kalınlığı ise ortalama 8-10 μm arasında değişmektedir. GS filmin özdirenci $\rho=2.88 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ olarak belirlenmiştir. Yapılan SEM analizinde homojen bir yapı olduğu görülmüştür. Geçirgenlik ölçümleri yasak enerji aralığı $E_g=1.32 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır.

2-Yukarıda tanımlanan koşullar altında üretilen GS üzerine Au metali çeşitli kalınlıklarda (100-500 nm) kaplanmış ve gerekli kontaklar alınmıştır. Film kalınlığının açık devre gerilimi (V_{oc}), kısa devre akımını (I_{sc}) ve güç yoğunluğunu değiştirdiği gözlenmiştir. Genel olarak tüm elektriksel parametreler Au film kalınlığından aynı şekilde etkilenmişlerdir. Az kalınlıklı filmlerde değerler daha düşük iken, film kalınlığı arttıkça GS yüzeyi daha iyi kaplandığından değerler yükselmiştir. Aşırı film kalınlığında ise artık gözenekler kapanmaya başladığından elektriksel değerler düşmeye başlamıştır. Bu etki Au-GS-Si yapının SEM analizlerinden de oldukça açık gözlenmiş ve desteklenmiştir. Au-GS-Si pilinin en iyi elektriksel değerleri; açık devre gerilimi V_{oc} yaklaşık 670 mV, kısa devre akımı I_{sc} yaklaşık 15 μA , güç yoğunluğu 2mW/cm^2 olarak bulunmuştur. En iyi film kalınlığı ise yaklaşık 326 nm olarak belirlenmiştir.

Altın (Au) metalinin GS üzerine dağılımını arttırmak için örnekler havada 200 °C'de belirli sürelerde tavlansmıştır. İlk 20 dakikada elektriksel değerler Au'nun GS yüzeyine difüz etmesiyle artmıştır. Ancak 30 dakikada yüzeyde oksit tabakası oluşmaya başladığında değerlerde düşme gözlenmiştir. Au-GS-Si pilinin I-V karakteristiği incelendiğinde film kalınlığının doğru ve ters akımda değişime neden olduğu gözlenmiştir. Değerler genel olarak artmıştır. Ancak ters akımdaki yükselme daha fazladır. Yine I-V karakteristiğinin orijin civarında incelenmesinde Au-GS-Si yapının güneş piline benzer pencereler oluşturduğu ve bu pencerelerin de yine Au film kalınlığı ile değiştiği gözlenmiştir.

3-Aynı koşullarda üretilen GS üzerine Ag metali çeşitli kalınlıklarda (150-600 nm) kaplanmıştır. Film kalınlığının elektriksel parametreleri etkilediği burada da benzer şekilde gözlenmiştir. Değerler önce artış, sonra düşüş gözlenmiş ve bu durum SEM analizi ile desteklenmiştir.

Ag metalinin en iyi elektriksel değerleri; açık devre gerilimi V_{oc} yaklaşık 500 mV, kısa devre akımı I_{sc} yaklaşık 17 μA , güç yoğunluğu 1.82 mW/cm² olarak bulunmuştur. En iyi film kalınlığı ise yaklaşık 273 nm olarak belirlenmiştir.

Ag metalinin GS yüzeyine yayılmasını sağlamak için örnekler havada 200 °C'de tavlansmıştır. Aynı Au'daki gibi burada da değerler önce yükselmiş sonra oksit tabaka nedeni ile düşme göstermiştir.

Ag-GS-Si yapının I-V karakteristiği incelendiğinde yine film kalınlığı ile doğru ve daha yüksek oranda ters akımda artışlar gözlenmiştir. Güneş piline benzer pencereler bu yapıda da gözlenmiştir.

4-Aynı koşullarda üretilen GS üzerine Cu metali çeşitli kalınlıklarda (200-500 nm) kaplanmıştır. Film kalınlığı elektriksel parametreleri etkilemiş ve SEM analizi ile desteklenmiştir. Cu metalinin en iyi değerleri; açık devre gerilimi V_{oc} yaklaşık 300 mV, kısa devre akımı I_{sc} yaklaşık 6 μA , güç yoğunluğu 0.36 mW/cm² olarak bulunmuştur. En iyi film kalınlığı ise yaklaşık 450 nm olarak belirlenmiştir.

Bakır (Cu) metali de havada 200⁰C'de tavlansmıştır. Ancak Cu metalinin yüksek oksitlenme eğilimi nedeniyle elektriksel parametreler ilk tavlamadan itibaren düşüş göstermiştir. I-V karakteristiği diğer metallere benzer şekilde artış göstermiş ve pencere yapısı burada da oluşmuştur.

5- Aynı koşullarda üretilen GS zerine Pd metali çeşitli kalınlıklarda (100-450 nm) kaplanmıştır. Film kalınlığının elektriksel parametrelerine etkisi diğer metallere benzer şekilde gözlenmiştir ve SEM analizi yapılmıştır. Pd metalinin en iyi elektriksel parametreleri; açık devre gerilimi V_{oc} yaklaşık 230 mV, kısa devre akımı I_{sc} yaklaşık 7 μA , güç yoğunluğu 0.29 mW/cm² olarak bulunmuştur. En iyi film kalınlığı ise yaklaşık 265 nm olarak belirlenmiştir.

Paladyum (Pd) metali de havada 200 ⁰C'de tavlansmıştır. Burada da Au ve Ag'deki gibi önce artış sonra düşüş göstermiştir. I-V karakteristiği incelendiğinde doğru ve ters akımda artış gözlenmiş ve pencere karakteristiği bu metalde de saptanmıştır.

6-Dört metal birbiri ile karşılaştırıldığında en iyi elektriksel parametrelerin altına (Au) ait olduğu söylenebilir. Sonra gümüş (Ag), bakır (Cu) ve paladyum(Pd) şeklinde bir sıralama yapılabilir (Au> Ag> Cu> Pd gibi).

7-Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde Metal-GS-Si hidrojen pili için en uygun metalin Ag metali olduğu söylenebilir. Çünkü elektriksel parametreleri Au'dan çok az farklıdır ve ekonomik açıdan Au metalinden daha ucuzdur. Vakumda tavlama gibi yöntemlerle de elektriksel parametreler yükseltilebilir. Ayrıca (1x1x0.04)(cm³) boyutlarından oluşan örnekler seri ve paralel bağlanarak daha güçlü ve verimli hidrojen pili olarak kullanılabilirler. Su yerine başka hidrojen içerikli sıvılar (eşme suyu, distile su, etanol, metanol, deniz suyu, şekerli su, benzin, KOH, H₃BO₃, Na₂B₄O₇.5H₂O, NaBH₄ v.b) kullanılarak da pilin elektriksel parametreleri arttırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] R.F. Service, Science, 296 (2002) 1222
- [2] M. Miyare, J.S. Wainright, R.F. Savinell ve J.Electrochem. Soc., 148 (2001) A898.
- [3] H. Suzuki, Y. Yoshida, M.A. Mehta, M. Watanabe ve T. Fujinami, Fuel Cells, 2 (2002) 46.
- [4] N. Gyoko, I. Naohiro, Y. Jingrong ve T. Koji, Electrochemistry, 73 (2005) 939.
- [5] Aravamudhan S., Rahman A. ve Bhansali S., (2005). "Porous silicon based orientation independent, self-priming micro direct ethanol fuel cell", Sensors and Actuators, 10.1016/j.sna.2005.03.069.
- [6] Chu, K., Shannon, M. ve Masel, R., (2007). "Porous silicon fuel cells for micro power generation", Journal of Micromechanics and Microengineering, 10.1088/0960-1317/17/9/S06.
- [7] Pichonat, T., Gauthier-Manuel, B. ve Hauden, D., (2004). "A new proton-conducting porous silicon membrane for small fuel cells", Chemical Engineering Journal, 10.1016/j.cej.2004.01.019.
- [8] Pichonat, T. ve Gauthier-Manuel, B., (2005). "Development of porous silicon-based miniature fuel cells", Journal of Micromechanics and Microengineering, 10.1088/0960-1317/15/9/S02.
- [9] Herrero-Torres, N., Santander, J., Sabate, N., Cane, C., Trifonov, T., Rodriguez, A. ve Alculbilla, R., (2010). "A monolithic micro fuel cell based on a functionalized porous silicon membrane"
- [10] Gold, S., Chu, K., Lu, C., Shannon, M. ve Masel, R., (2004). "Asid loaded porous silicon as a proton exchange membrane for micro-fuel cells", Journal of Power Sources, 10.1016/j.jpowsour.2004.03.084.
- [11] Lee, C., Lee, S., Huang, R. ve Chuang, C., (2007). "Integration of the MicroThermal Sensor and Porous Silicon as the Gas Diffusion Layer for Micro Fuel Cell", International Conference on Nanotechnology.
- [12] Dimitrov, D.B., (1995). "Current-Voltage Characteristics of Porous-Silicon Layers", Physical Review B, 51,(3):1562-1566.

- [13] Dzhafarov, T., Omur Can, B., Oruc, C. ve Allahverdiev, Z., (2002). "Hydrogen sensing characteristics of Cu-PS-Si structures", Journal Of Physics D: Applied Physics, S0022-3727(02)54393-X.
- [14] Dzhafarov, T., Oruc Lus, C., Aydin, S. ve Cingi, E., (2003). "Metal/Porous Silicon Schottky Diode Structures As Sensors".
- [15] 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.
- [16] Dzhafarov, T., Oruc Lus, C. ve Aydin, S., (2008). "Porous Silicon-Based Gas Sensors and Miniature Hydrogen Cells", Japanese Journal of Applied Physics, 10.1143/JJAP.47.8204
- [17] Dzhafarov, T., Oruc Lus, C., Aydin, S., Caliskan, M., ve Yesilkaya, S.S., (2010). "Au/Porous silicon-based sodium borohydride fuel cells", International Journal Of Energy Research, 10.1002/er.1680.
- [18] Caferov, T., (2000), Yarıiletken Elektronik, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul.
- [19] Ceylan, N., (2005). Metal-Yalıtkan-Yarıiletken Yapıdaki Gözenekli Silisyum Güneş Pillerinin Elektriksel Karakteristikleri, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- [20] Karabay, I., (2010, Güz). Yarıiletkenler Fiziği Ders Notları, YTÜ, İstanbul.
- [21] Akaltun, Y., (2006). Cdse, Znse Ve Cdxzn1-Xse Yarıiletken İnce Filmlerinin Sılar Tekniği ile Büyütülmesi Yapısal, Optik Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [22] Kılınç, T., (2006). Zn_{1-x} Fe_xS İnce Filmlerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- [23] Fırat Üniversitesi, Katılarda Difüzyon, perweb.firat.edu.tr/personel/yayinlar/fua_44/44_26345, 11 Nisan 2011.
- [24] Keles, Ö., İstanbul Teknik Üniversitesi, web.itu.edu.tr/ozgulkeles/dersler/MalzemeBilimi_05_2010, 11 Nisan 2011.
- [25] Caferov, T., (1998). Yarıiletken Fiziği-1, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul.
- [26] Doğan, H., (2006). Isıl Olarak Tavllanmış Ni/N-Gaas/In Schottky Diyotların Deneysel Karakteristiklerinin Engel İnhomojenlik Modeline Göre Belirlenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [27] Canham, L.T., (1990). "Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers", Appl. Phys. Lett., 57(10): 1046-1048. [28] Karabay, I., (2010, Güz). Yarıiletkenler Fiziği Ders Notları, YTÜ, İstanbul.

- [28] Smith, R.L.ve Collins, S.D., (1992). Porous Silicon Formaton Mechanisms, Journal Appl. Phys., 71:R1-21.
- [29] Tsai, C., vd., (1991). Appl. Phys. Lett., 59:2815.
- [30] Lehmann, V. and Gösele, U., (1991). Porous Silicon Formation, A Quantum Wire Effect, Appl. Phys. Lett., 58: 856-858.
- [31] Collins, R.T., Fauchet, P.M. ve Tischler, M.A., (1997). "Porous Silicon: From Luminescence to LEDs", Physics Today. 50(1): 24-31.
- [32] Kanemitsu, Y., (1995). Light Emission From Porous Silicon and Related Materials, Physics Reports, 263: 1-91. [33] Tsai, C., vd., (1991). Appl. Phys. Lett., 59:2815.
- [33] Nasır, M. I., 1994. Elemental Analysis of Metalised Porous Silicon Using Nuclear Techniques, PhD Thesis, School of Physics and Space Research, The University of Birmingham, UK.
- [34] Lus, O.Ç., (2004). Metal (Cu, Au) gözenekli silisyum eklemlerin elektriksel özellikleri, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Sevinç YILDIRIM
Doğum Tarihi ve Yeri: 07.10.1986 Bulgaristan
Yabancı Dili: İngilizce
E-posta: sevinc7yildirim@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Lisans	Fizik	Trakya Üniversitesi	2009
Lise	Fen-Matematik	Edirne Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011	Yıldız Teknik Üniversitesi	Öğrenci Asistan

YAYINLARI

Bildiri

1. Ç. Oruç Luş, E. Aşçı, **S. Yıldırım**, "Effect of Anodization Conditions on Metal-Porous Silicon Direct Hydrogen Fuel Cell", Materials Science & Technology, Houston, USA, 2010.

Proje

1. Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi 2011-01-YULAP02.