KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÖZENEKLİ SİLİSYUMUN OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNE METALİZASYON KATKISININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS

Fizikçi Nazan CEYLAN

Anabilim Dalı: Fizik

Danışman: Doç.Dr. Kadir ESMER

Kocaeli, 2008

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÖZENEKLİ SİLİSYUMUN OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNE METALİZASYON KATKISININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS

Fizikçi Nazan CEYLAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 26 Mayıs 2008

Tezin Savunulduğu Tarih: 11 Temmuz 2008

Tez Danışmanı	Üye	Üye
Doç. Dr. Kadir ESMER	Prof. Dr. H. Yüksel Güney	Doç. Dr. Engin BAŞARAN
.....	.....	(.....)

KOCAELİ, 2008

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Kocaeli Üniversitesi Fizik Bölümü Yüksek Lisans programında hazırlamış olduğum "Gözenekli Silisyumun Optik ve Elektriksel Özelliklerine Metalizasyon Katkısının İncelenmesi" adlı tez çalışmamda öncelikle her türlü desteğinden dolayı danışman hocam Sayın Doç. Dr. Kadir ESMER' e teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamın tüm aşamalarında bana her konuda yardımcı olan, bilgisini, deneyimini benimle paylaşan hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ersin KAYAHAN' a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımızda, özellikle kontak işlemleri sırasında yardımcı olan hocam fizik bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Erdoğan TARCAN' a, deney malzemelerini temin ettiğimiz TÜBİTAK-UEKAE' ye, FTIR çalışmalarını yaptığım Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümü' ne, SEM görüntülerini aldığım G.Y.T.E.' ye teşekkürlerimi sunarım.

Her başarının arkasında olduğu gibi benim başarımın arkasındaki manevi desteklerim olan; hocam Yrd. Doç. Dr. Seda GÜNEŞDOĞDU SAĞDINÇ ve yüksek lisans öğrencisi sevgili arkadaşım Hacer PİR' e çok teşekkür ederim.

Son olarak hayatımın her anında destekçim olduğu gibi yüksek lisans eğitimim boyunca da yanımda olan, her şeyden çok değer verdiğim ve sevdiğim babam Mümin CEYLAN' a ve aileme teşekkürlerimi sunarım.

Nazan CEYLAN
Mayıs, 2008

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iii
TABLOLAR DİZİNİ iii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR v
ÖZET vii
ABSTRACT viii
1. GİRİŞ 1
2. SİLİSYUM 3
2.1 Giriş 3
2.2 Silisyumun Kristal Yapısı 3
2.3 Silisyumun Özellikleri 4
2.3.1 Silisyumun kimyasal özellikleri 4
2.3.2 Silisyumun fiziksel özellikleri 6
2.3.3 Silisyumun reaksiyonları 6
2.3.4 Elektriksel özellikleri 7
2.4 Gözenekli Silisyum 11
2.4.1 Gözenekli silisyum (g-Si) ve mikro yapısı 11
2.4.2 Gözenekli silisyumun elde edilmesi ve oluşum mekanizması 12
2.5 Gözenekli Silisyuma Metalizasyon Katkısı 166
2.5.1 Alkali metaller 17
2.5.2 Alkali metallerin fiziksel özellikleri 19
2.5.3 Alkali metallerin kimyasal özellikleri 19
3. MALZEME ve YÖNTEM 22
3.1 Gözenekli Silisyumun Üretimi 22
3.1.1 Anodizasyon işlemi 23
3.1.2 Metalizasyon işlemi 24
3.2 Gözenekli Silisyumun Optik Özelliklerinin İncelenmesi 26
3.2.1 Fotolüminesans ölçüm deney düzeneği 26
3.2.2 FTIR spektroskopisi incelemeleri 28
3.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi 28
3.3 Elektriksel Ölçümler 29
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 30
4.1 Gümüş (Ag) Katkılı g-Si Örneklerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi 30
4.2 Sodyum (Na) Katkılı g-Si Örneklerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi 35
4.3 Potasyum (K) Katkılı g-Si Örneklerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi 39
4.4 Lityum (Li) Katkılı g-Si Örneklerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi 43
4.5 Ag Katkılı g-Si Örneklerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi 46
5. SONUÇ 49
KAYNAKLAR 51
ÖZGEÇMİŞ 56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Elmas kristal yapısı ve dörtlü bağ düzeni (Kittel, 1996). 4
Şekil 2.2: Silisyumun atom yapısı (R.Nave, 2001). 5
Şekil 2.3: Silisyumun bant yapısı (R.Nave, 2001)..... 7
Şekil 2.4: (a) n-tipi yarıiletkenlerin bant yapısı, (b) p-tipi yarıiletkenlerin bant yapısı (R.Nave, 2001)..... 8
Şekil 2.5: Gözenekli silisyumun elektron mikroskobu görüntüsü (Collins ve diğ., 1997)..... 11
Şekil 2.6: (a) Gözenekli yapıda boşluk oluşumu, (b) Gözenekli yapıda gizli boşluk oluşumu (Gosele ve Lehmann, 1994). 15
Şekil 2.7: Gözenekli silisyum oluşumu için HF asit içindeki silisyum elektrotların çözünme mekanizması (Lehmann ve Gosele, 1991)..... 16
Şekil 3.1: g-Si üretim hücresi (Kayahan, 2003). 22
Şekil 3.2: PL ölçüm deney düzeneği resmi. 27
Şekil 3.3: g-Si üzerine alüminyum kaplamak için kullanılan vakum sistemi. 29
Şekil 4.1: g-Si ve Ag katkılı g-Si örneklerin SEM görüntüleri. 30
Şekil 4.2: g-Si ve Ag katkılı g-Si örneklerin FTIR spektrumları, [a] Referans, [b] 5 s Ag katkılı g-Si, [c] 30 s Ag katkılı g-Si, [d] 60 s Ag katkılı g-Si. 32
Şekil 4.3: g-Si ve Ag katkılı g-Si örneklerin PL spektrumları. 33
Şekil 4.4: g-Si ve Na katkılı g-Si örneklerin SEM görüntüleri. 35
Şekil 4.5: g-Si ve Na katkılı g-Si örneklerin FTIR spektrumları, [a] Referans, [b] 5 s Na katkılı g-Si, [c] 30 s Na katkılı g-Si, [d] 60 s Na katkılı g-Si. 37
Şekil 4.6: g-Si ve Na katkılı g-Si örneklerin PL spektrumları. 38
Şekil 4.7: g-Si ve K katkılı g-Si örneklerin SEM görüntüleri. 39
Şekil 4.8: g-Si ve K katkılı g-Si örneklerin FTIR spektrumları, [a] Referans, [b] 5 s K katkılı g-Si, [c] 30 s K katkılı g-Si, [d] 60 s K katkılı g-Si. 41
Şekil 4.9: g-Si ve K katkılı g-Si örneklerin PL spektrumları. 42
Şekil 4.10: g-Si ve Li katkılı g-Si örneklerin FTIR spektrumları, [a] Referans, [b] 5 s Li katkılı g-Si, [c] 30 s Li katkılı g-Si, [d] 60 s Li katkılı g-Si. 44
Şekil 4.11: g-Si ve Li katkılı g-Si örneklerin PL spektrumları. 45
Şekil 4.12: g-Si ve Ag katkılı g-Si örneklerin I-V karakteristiği. 48
Şekil 4.13: HF:Eth ile hazırlanan g-Si örneklerin I-V karakteristiği (Ait-hamouda ve diğ., 2003). 48

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1: Silisyumun iyonlaşma enerji değerleri 5
Tablo 2.2: Silisyumun fiziksel özellikleri. 6
Tablo 2.3: Silisyumun elektriksel özelikleri.....10
Tablo 2.4: Bazı alkali metallerin özellikleri. 18
Tablo 3.1: g-Si örneklerin metalizasyon türleri ve süreleri.....25
Tablo 4.1: g-Si ve Ag katkılı g-Si örneklerin PL spektrumlarına ait değerler. 33
Tablo 4.2: g-Si ve Na katkılı g-Si örneklerin PL spektrumlarına ait değerler. 38
Tablo 4.3: g-Si ve K katkılı g-Si örneklerin PL spektrumlarına ait değerler. 42
Tablo 4.4: g-Si ve Li katkılı g-Si örneklerin PL spektrumlarına ait değerler. 45

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

a	: Örgü sabiti
a.u.	: Keyfi birim
a-Si	: Amorf Silisyum
Å	: Angstron
Al	: Alüminyum
Ag	: Gümüş
$AgNO_3$	: Gümüş nitrat
c-Si	: Kristal Silisyum
DI	: Deiyonize
Eth	: Etil alkol
E_d	: Donör enerji seviyesi
E_a	: Akseptör enerji seviyesi
eV	: Elektrovolt
EH	: Hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisi
F	: Flor
Ge	: Germanyum
g-Si	: Gözenekli Silisyum
H	: Hidrojen
HF	: Hidroflorik asit
I	: Fotolüminesans şiddeti
IR	: İnfrared
J	: Akım yoğunluğu
JPS	: Maksimum akım yoğunluğu
K	: Potasyum
k	: Boltzmann sabiti
KNO_3	: Potasyum nitrat
Li	: Lityum
$LiNO_3$	: Lityum nitrat
m_e	: Elektronun etkin kütlesi
m_h	: Boşluğun etkin kütlesi
n	: Elektron yoğunluğu
Na	: Sodyum
$NaNO_3$	: Sodyum nitrat
N_2	: Azot
nm	: Nanometre
O	: Oksijen
p	: Boşluğun yoğunluğu
Pt	: Platin
PL	: Fotolüminesans
Si	: Silisyum
SiO_2	: Silisyum dioksit
T%	: Yüzde geçirgenlik
T	: Sıcaklık

UV	: Ultraviyole
µm	: Mikrometre
σ	: Öziletkenlik
ε_r	: Yarı iletkenin bağıl dielektrik sabiti
FWHM	: Yarı yükseklikteki tam genişlik
FTIR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
G.Y.T.E.	: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
K.O.U.	: Kocaeli Üniversitesi
L.E.D.	: Işık yayan diyot
M.M.S.	: Monolithic Miniature Spectrometer
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SMTN	: Spektrum maksimum tepe noktası
STM	: Taramalı Tünelleme Mikroskobu
TEM	: Tünelleme Elektron Mikroskobu
UEKAE	: Ulusal Elektronik ve Kriptoloji Araştırma Enstitüsü
YİTAL	: Yarıiletken Teknolojisi Araştırma Laboratuarı
X.R.D.	: X-Işını Kırınımı

GÖZENEKLİ SİLİSYUMUN OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNE METALİZASYON KATKISININ İNCELENMESİ

Nazan CEYLAN

Anahtar Kelimeler: Gözenekli Silisyum, Metalizasyon Katkısı, Fotolüminesans (PL), Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).

Özet: Gözenekli silisyum (g-Si) ince silisyum levhaların hidroflorik asit (HF) bazlı elektrolitte anodizasyonu ile elde edilebilir. g-Si' den oda sıcaklığında, görünür bölgede etkili lüminesans elde edilmesi, g-Si çalışmalarına olan önemi arttırmıştır. Bu çalışmada, g-Si üretmek için özdirenci 10-20 Ω.cm olan, (111) yönelimine sahip, bor (B) katkılı p-tipi silisyum kristalleri kullanılmıştır. HF:Eth (1:3) çözeltisinde 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve 30 dakika anodizasyon süresinde g-Si' ler üretilmiştir. Elde edilen g-Si' ler, farklı metal tuzu çözeltileriyle farklı sürelerde bekletilerek metalizasyon katkısı yapılmıştır. Referans g-Si ve metal katkılı g-Si örneklerin, farklı metalizasyon koşullarına bağlı olarak optik özellikleri, yüzey kimyasındaki yapısal değişimleri ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri, tüm örnekler için metal-g-Si etkileşmesinin gerçekleştiğini ve g-Si' nin yüzey morfolojisinin değiştiğini göstermiştir. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisinden ve fotolüminesansdan (PL) elde edilen spektrumların incelenmesinde, tüm örneklerde metalizasyon katkısının g-Si' nin PL şiddetini ve enerjisini etkilediği gözlenmiştir. Özellikle Ag katkılı g-Si örneklerde, hem fotolüminesans hem de elektriksel davranışları bakımından önemli sonuçlar elde edilmiştir.

INVESTIGATION OF ADDITIONS OF SOME METAL SALTS TO OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF POROUS SILICON

Nazan CEYLAN

Keywords: Porous Silicon, Metal salts addition, Photoluminescence (PL), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscope (SEM).

Abstract: Porous silicon (p-Si) was obtained by anodization of Silicon wafers in hydrocloric acid-based electrolyte. Realization of the effective luminescence from p-Si in the IR region at the room temperature has increased the importance of the studies on p-Si. In this study, boron (B) doped p-type silicon wafers with a resistivity of 10-20 Ω.cm and (111) orientation have been used to obtain p-Si. P-Si samples were fabricated using a current density of 10 mA/cm^2 under the period of 30 minutes anodization in HF:Eth (1:3) solution. The p-Si samples were added by various metal salts at different periods of time. As prepared and metal salts added p-Si samples were then investigated by means of optical, structural and electrical properties. Scanning Electron Microscope (SEM) images showed that interactions between p-Si and added metal salts have been realized causing a change on surface morphology. FTIR and PL spectroscopies explored that the intensity and energy spectra were affected by additions of metal salts to p-Si. Particularly some important results were obtained from PL spectra and electrical results of Ag metal salt added p-Si samples.

1. GİRİŞ

1950' lerden sonra yarıiletkenler üzerine yapılan çalışmalara paralel olarak, lambalı devre elemanlarının yerini diyot, transistor gibi yarıiletken devre elemanları almıştır. Yarıiletken düzeneklerin gelişmesinde en çok kullanılan germanyum (Ge) ve silisyum (Si) kristalleridir (Boylestad ve Nashelsky, 1994). Bu yarıiletken kristallere ısı ve ışık uygulanarak karakteristikleri değiştirilebilir ve bu sayede ısı ve ışığa duyarlı aletlerin yapımı önem kazanır (Canham, 1990).

Yarıiletken madde olan Si elementinin maliyetinin ucuz olması ve tabiatta bol bulunması nedeniyle, uygulamada daha çok ilgi görmektedir. Silisyumun yüksek oranda elektronik fonksiyonelliğe sahip olması, onu entegre devrelerin en temel malzemesi olmasının yanı sıra günümüz teknolojisinin mikroişlemcileri ve optoelektronik elemanları için de vazgeçilmez kılmaktadır. Ancak, hızla gelişen günümüz teknolojisi, özellikle mikro ve nano ölçekte yeni devre elemanlarının geliştirilmesini kaçınılmaz kılmaktadır.

Bu durum dikkate alındığında, araştırmaları oldukça eskiye dayanan silisyumun hidroflorik asit (HF) içinde elektrokimyasal aşındırılmasıyla keşfedilen gözenekli silisyum (g-Si) (Uhlir, 1956) ön plana çıkmaktadır. g-Si, birbirine bağlı ince silisyum bağlardan oluşan silisyum nano yapılar olup, oda sıcaklığında fotolüminesans (PL) vermesi özelliğinden dolayı, teknolojiye yeni devre elemanlarının kazandırılması umuduyla bu yapı üzerine çalışmaların hızla artmasına neden olmuştur (Canham, 1990). Ayrıca, silisyumun indirekt geçişli bir madde olması ve ışıma olayının görülmemesine karşın, g-Si yapılarda ışıma olaylarının gözlenmesi, gözenekli silisyum yapıların diyot ve sensör davranışının mümkün olabileceğini göstermektedir. g-Si' nin bu özellikleri üzerine son yıllarda bir çok çalışma yapılmaktadır (Bourenane ve diğ., 2007, Lapkin ve diğ., 2007, Huanca ve diğ., 2007, Rossi ve diğ., 2007).

g-Si' nin elde edilmesi sırasında, HF konsantrasyonu, sıcaklık, iletkenlik tipi, aydınlatma olup olmadığı, anodizasyon zamanı ve akım yoğunluğu gibi etkenlerin, gözenekliliği ve fotolüminesans davranışı etkilediği görülmüştür (Smith ve Collins,1992).

Elektriksel özellikleri bilinen silisyumun, gözenekli durumda oda sıcaklığında etkin bir şekilde görünür fotolüminesans yapabildiğinin gözlenmesi (Canham 1990), g-Si üzerine metalizasyon etkisine bağlı fotolüminesans verimliliği araştırmalarının başlamasına neden olmuştur. Yapılan çalışmalarda g-Si' ye bazı metal tuzu çözeltilerinin (örneğin gümüş ve bakır) katkısı incelenmiş ve bu örneklerin g-Si' nin PL şiddetini arttırdığı görülmüştür (Sasano ve diğ., 2003, Lu ve diğ., 2006, Hadjersi ve Gabouze, 2007).

Bu tez çalışmasında, farklı metal tuzu çözeltileri kullanarak değişen metalizasyon süresinin, g-Si' nin optik ve elektriksel özelliklerine etkisi incelenmiştir. Metalizasyon süresinin fotolüminesans şiddetine etkisi ve referans kontak/g-Si/kontak örnek ile kontak/metal-g-Si/kontak örneklerin, elektrik davranışının kullanım alanlarına yeni bir yaklaşım getirmesi hedeflenmiştir.

Bu tez çalışmasının genel kısımlarında; silisyumun özellikleri, g-Si üretimi ve özellikleri ile alkali metal tuzları ve metalizasyon katkısı anlatılmıştır. Malzeme ve yöntem bölümünde; g-Si örneklerin hazırlanması ve metalizasyon katkısının detayları ile örneklerin optik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan deney düzenekleri açıklanmıştır. Bulgular ve tartışma bölümünde; metalizasyon katkılı g-Si örneklerin PL şiddetinin dalga boyuna bağlılığının incelenmesi, gözeneklerin metalizasyon ile ilişkilerinin anlaşılması için yüzey morfolojisi (SEM), yüzeydeki kimyasal oluşumlar için Fourier Transform Infrared (FTIR) analizleri ve g-Si' nin elektriksel özellikleri için, akım-gerilim karakteristiği incelenmiştir. Sonuç bölümünde ise deneylerden elde edilen sonuçlarla literatürdeki sonuçlar karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

2. SİLİSYUM

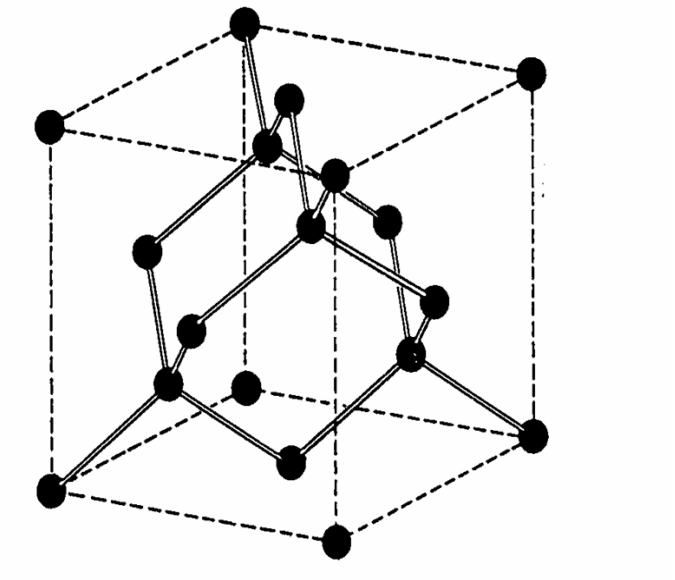
2.1 Giriş

Silisyum, önemli bir ametal elementtir. Doğada serbest olarak değil, silisyum dioksit (SiO_2), çeşitli silikat ve aluminosilikat mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Yıldızlarda, meteorlarda daha çok bulunan silisyum yerkabuğunun %25,7' si gibi büyük bir kısmını oluşturur. Dünyada bulunan elementler içinde oksijenden sonra ikinci sırayı alır. Hayvan iskeletlerinde, bitki dokularında, denizlerde yaşayan diatomların hücrelerinin duvar yapılarında da bulunur. İlk olarak 1826 yılında İsveçli kimyager Jakop Berzelius tarafından element olduğu fark edilmiştir.

Silisyum kolay işlenilebilirliği, (yarıiletken oluşu) katkılandığında elektriksel özelliklerinin kolay kontrol edilebilir oluşu, doğada bol miktarda bulunmasından dolayı mikroelektronikte en çok kullanılan malzemelerdendir.

2.2 Silisyumun Kristal Yapısı

Malzemeler, kristal yapı ve amorf yapı olmak üzere ikiye ayrılırlar. Kristal yapılar, belirli bir yerleşim düzeni içinde bir araya gelen atomların üç boyuttan en az biri yönünde tekrarı ile oluşurlar. Silisyum kristali; silisyum atomlarının birbiriyle kovalent bağ yaparak, her silisyum atomunun dört komşusu olacak şekilde oluşur. Si atomunun çapı 1.17 Å, iyonunun (Si^{+4}) çapı ise 0.39 Å'dır. Elmas yapısında kristalleşen silisyumun örgü sabiti a = 5.43 Å'dır. 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. Her köşede ve küpün her yüzün ortasında bir atom bulunur. Böyle bir atom bağının yapısı dört kenarlıdır. Her atom, buraya bağlanmış dört atomun belirlediği, dörtgen yüzeyinin ortasında bulunur. Küpün kenarları bir koordinat sistem ağı kurarlar, bu da kristalin iç yönünü belirlemeyi sağlar (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Elmas kristal yapısı ve dörtlü bağ düzeni (Kittel, 1996).

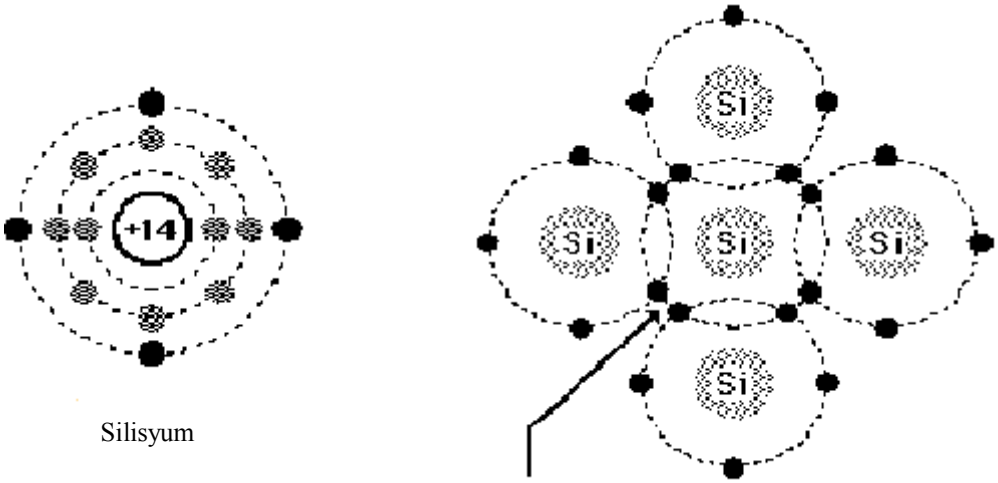
2.3 Silisyumun Özellikleri

2.3.1 Silisyumun kimyasal özellikleri

Silisyumun atom numarası 14 olup, periyodik cetvelin 4A grubunda yer alır. Elektron dağılımı;

Si: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$

şeklindedir. Saf silisyum 3A ve 5A gruplarındaki elementlerle katkılandıklarında, p tipi ve n tipi katkılı yarıiletkenleri oluşur ve elektriksel özellikleri büyük ölçüde değişir. Silisyum elementinin 3A grubu elementleriyle katkılanmasından p tipi silisyum, 5A grubu elementleriyle katkılanmasından n tipi silisyum elde edilir.



Şekil 2.2: Silisyumun atom yapısı (R.Nave, 2001).

Silisyumun elektron ilgisi; 133,6 kj/mol, elektronegatifliği Pauling birimine göre; 1,90, Sanderson elektronegatifliğine göre 2,14‘ tür.

Silisyumun iyonlaşma enerji değerleri Tablo 2.1’ de verilmektedir.

Tablo 2.1: Silisyumun iyonlaşma enerji değerleri (Baykut, 1979).

I. İyonlaşma Enerjisi	786,5 $kJ.mol^{-1}$
II. İyonlaşma Enerjisi	1577,1 $kJ.mol^{-1}$
III. İyonlaşma Enerjisi	3231,6 $kJ.mol^{-1}$
IV. İyonlaşma Enerjisi	4355,5 $kJ.mol^{-1}$
V. İyonlaşma Enerjisi	16091 $kJ.mol^{-1}$

2.3.2 Silisyumun fiziksel özellikleri

Silisyumun fiziksel özelliklerine ait değerler, Tablo 2.2' de verilmiştir.

Tablo 2.2: Silisyumun fiziksel özellikleri (Baykut, 1979).

Yoğunluğu	2,330 g/mL
Erime noktası	1410 °C (1683 K)
Kaynama noktası	2355°C (2628 K)
Molar hacmi	12,06 mL/mol
Öz ısı (300 °C)	4,8 cal/mol °C
Buharlaşma ısısı	71 kcal/mol
Isıl iletkenliği	0,20 cal/cm.s. °C
Atomlaşma entalpisi	456 $kJ.mol^{-1}$
Buhar basıncı, (1000°C)	$1,33\times10^{-5}$ Pa

2.3.3 Silisyumun reaksiyonları

Silisyumun parlak yüzeyi, silisyum oksit ile kaplanarak hava ile etkileşmesini engeller. 900 °C' da silisyum oksijen ile reaksiyona girerek silisyum oksidi oluşturur. Sıcaklık 1400 °C' a çıkarıldığı zaman ise havadaki azot (N_2) ile reaksiyona girer.

$$Si\,(k) + O_2\,(g) \rightarrow SiO_2\,(k) \quad (2.1)$$

$$2Si\,(k) + N_2\,(g) \rightarrow 2SiN\,(k) \quad (2.2)$$

$$3Si\,(k) + 2N_2\,(g) \rightarrow Si_3N_4\,(k) \quad (2.3)$$

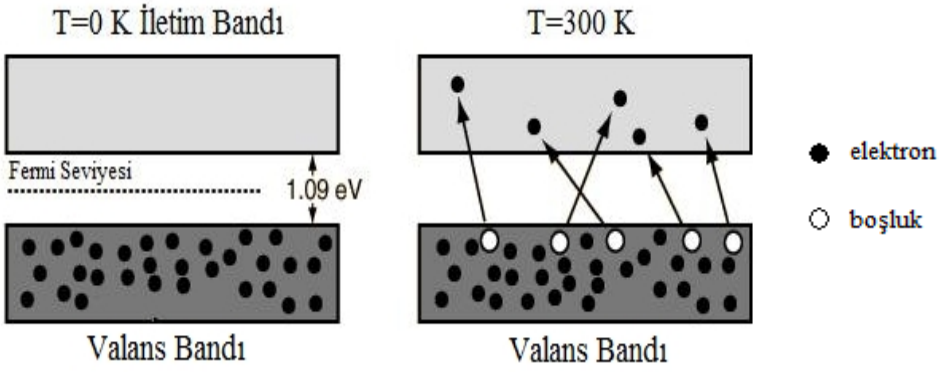
Silisyum, su ve su buharına karşı reaksiyon vermez.

Silisyum normal koşullar altında, asitler ile reaksiyon vermez. Sadece HF ile reaksiyon verir.

$$Si\,(k) + 6HF\,(aq) \rightarrow [\,SiF_6]^{2-}\,(aq) + 2H^+\,(aq) + 2H_2\,(g) \quad (2.4)$$

2.3.4 Elektriksel özellikleri

Katı cisimler elektrik özelliklerine göre; iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler olmak üzere üçe ayrılırlar. İletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalırken, yarıiletkenlerde artmaktadır. T= 0 K' de iyi birer yalıtkandırlar (Şekil 2.3) ve elektriksel özdirençleri oda sıcaklığında 10^{-4}-10^{10} (Ω.cm) arasında değişmektedir (Caferov, 2000). Günümüzde en çok bilinen ve kullanılan yarıiletkenlerin en önemlisi, periyodik tablonun IV. grubunda yer alan ve enerji aralığı yaklaşık 1,10 eV olan silisyumdur.



Şekil 2.3: Silisyumun bant yapısı (R.Nave, 2001).

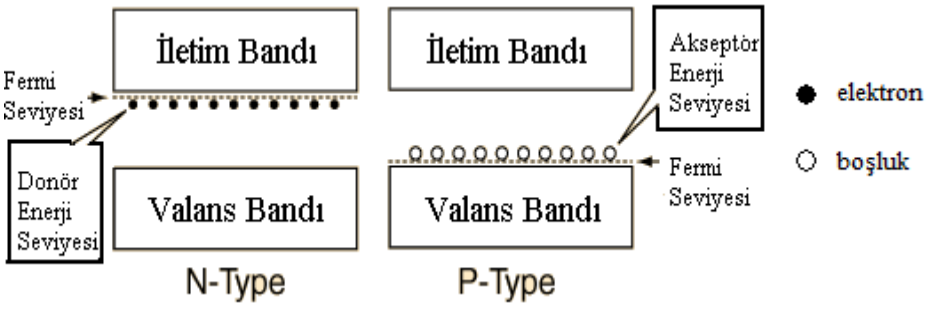
İstenilen özelliklere sahip yarıiletken elde edebilmek, bazı katkı atomları yarıiletken materyale katkılamak ile mümkün olmaktadır.

Si atomuna, periyodik cetvelin 5. grup elementlerinden (As, Sb, P, N) biri katkılandığında, n-tipi Si elde edilir. 5. grup elementlerin son yörüngelerinde beş valans elektronu bulunur. Bu elektronların dördü; Si atomunun dört valans elektronu ile kovalent bağ kurar, kalan elektron ise katkı atomuna zayıf elektriksel kuvvet ile bağlıdır ve çok kolay iyonlaşır. Yani katkı atomu, Si kristaline bir elektron vermiş olur ve bu elektron örgü içersinde bağımsız hareket edebilir. Katkı atomu elektron verdiği için donör (verici), donör atomları ile katkılı Si ise n-tipi olur. Donör atomlarının yarıiletken içerisinde bulundukları enerji seviyesi, Şekil 2.4 (a)' da görüldüğü gibi yasak bant aralığında ve iletim bandı alt sınırı yakınındadır.

Donör enerji seviyesi E_d;

$$E_d = \left(\frac{1}{\varepsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e}\right) E_H \tag{2.5}$$

bağıntısı ile verilir. Burada, ε_r; yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti, m_e; elektronun kütlesi, m_e^*; elektronun etkin kütlesi ve $E_H = 13{,}6$ eV hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisidir.



(a) (b)

Şekil 2.4: (a) n-tipi yarıiletkenlerin bant yapısı, (b) p-tipi yarıiletkenlerin bant yapısı (R.Nave, 2001).

n-tipi yarıiletkende donörün iyonlaşmasıyla, valans bandında boşluk oluşmaz. Donör konsantrasyonuna bağlı olarak n-tipi yarıiletkende elektron konsantrasyonu boşluk 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 boşlukladır.

Si atomuna, periyodik cetvelin 3. grup elementlerinden (In, Ga, Al, B) biri katkılandığında, p-tipi Si elde edilir. 3. grup elementlerin son yörüngelerinde üç valans elektronu bulunur. Bu elektronların üçü Si atomunun üç valans elektronu ile kovalent bağ kurar, ancak 3. grup atomun bir elektron eksiği vardır ve bu nedenle de atomun elektron bağlarından biri boş kalır. Bu delik, diğer Si = Si bağlarından kapılan bir elektronla doldurulabilir ve boşluk elektronun yerine geçer. Böylece Si atomunun valans bandında bir boşluk oluşur ve örgü içerisinde 3. grup elementten bağımsız olarak hareket eder. Yani katkı atomu Si kristalinden bir elektron almış olur.

Katkı atomu elektron aldığı için akseptör (alıcı), akseptör atomları ile katkılı Si ise p-tipi olur. Akseptör atomlarının yarıiletken içerisinde bulundukları enerji seviyesi, yasak bant aralığında ve valans bandı üst sınırı yakınındadır (Şekil 2.4 (b)) .

Akseptör enerji seviyesi E_a ;

$$E_a = \left(\frac{1}{\varepsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_h}\right) E_H \qquad (2.6)$$

bağıntısı ile verilir. Burada, ε_r; yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti, m_h; boşluğun kütlesi, m_h^*; boşluğun etkin kütlesi ve E_H = 13,6 eV hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisidir.

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

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

$$\sigma = (ne\mu_e + pe\mu_h) \qquad (2.7)$$

Burada n ve p, sırasıyla elektronun ve boşluğun yoğunluğunu gösterir. μ_e; elektronun mobilitesini, μ_h; boşluğun mobilitesini, e; elektronun yükünü, σ ise öziletkenliği temsil eder.

Saf yarıiletkenler oda sıcaklığında yalıtkandırlar, sıcaklıkla iletkenlikleri artar. Aynı zamanda örgü bozuklukları ve katkılama, bir yarıiletkenin elektrik özelliklerini son derece etkiler. Örneğin Si yarıiletkenine $1/10^5$ oranında Bor katıldığı zaman, saf

silisyumun oda sıcaklığındaki elektrik iletkenliği 10^3 kat artar. Silisyumun bazı elektriksel özellikleri Tablo 2.3' de verilmiştir.

Tablo 2.3: Silisyumun elektriksel özelikleri (Ferendeci, 1991).

Enerji bant aralığı, eV (25°)	1,21
$\frac{dE_g}{dT}$, (eV/K)	$-2,4\times10^{-4}$
Mobilite, (cm^2/V.s)	
Elektron	1500
Boşluk	600
İş fonksiyonu, (eV)	4,8
Dielektrik sabiti (K)	11,8
Yabancı atom iyonizasyon enerjisi, (eV)	
Bor	0,045
Arsenik	0,049
Fosfor	0,044

Saf silisyumda birim hacimde ($1/cm^3$) elektron ve boşluk yoğunlukları birbirine eşittir ve şu şekilde verilir;

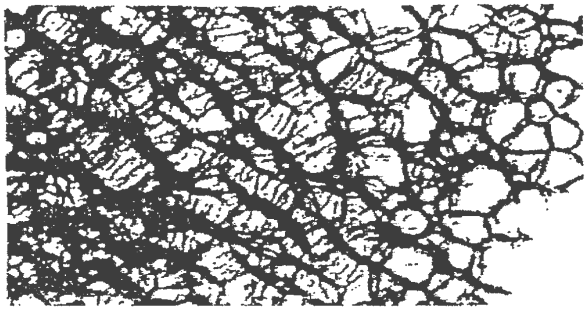
$$n_i = [1,5\times10^{33}\, T^3 \exp(1,21/kT)]^{1/2} \qquad (2.8)$$

bu eşitlikte kT (k: Boltzman sabiti, T; sıcaklık), eV cinsindendir (Kittel, 1996).

2.4 Gözenekli Silisyum

2.4.1 Gözenekli silisyum (g-Si) ve mikro yapısı

Bir gözenekli silisyum film tabakası, silisyum katman yüzeyinin elektrokimyasal anodizasyonu ile hazırlanır (Collins ve diğ., 1997).



Şekil 2.5: Gözenekli silisyumun elektron mikroskobu görüntüsü (Collins ve diğ., 1997).

Bilindiği gibi mikro yapı ve kristal yapı analizi için, X-Işını Kırınımı (X.R.D.) kullanılmaktadır. X-Işını Kırınımı analizine göre, g-Si tabakası tek kristal bir yapıya sahiptir ve orijinal silisyumun kristallografik oryantasyonu korunmaktadır. Bununla birlikte, elektron demeti kırınımı analizine göre de, sadece tabaka yüzeyi üzerinde bulunan polikristal silisyumlar görülmüştür (Nasır, 1994).

Gözenekli silisyumun lüminesans (ışık saçma) özelliği oldukça yeni bir gelişme ise de, gözenekli silisyum 1956' da silisyumun elektroparlatılması metotlarıyla ilgili bir çalışma esnasında keşfedildi (Uhlir, 1956). Gözenekli silisyumun yapısal-elektriksel özellikleri ve üretim koşulları arasındaki ilgi, daha sonra yapılan çalışmalarda kapsamlı bir şekilde incelendi. Buna göre; HF konsantrasyonu, aşındırma sırasında aydınlatma olup olmadığı, akım yoğunluğu, silisyumun katkılama tipi ve özdirencinin gözenekli tabakanın morfolojisini etkilemektedir (Smith ve Collins, 1992). Si nanokristallerinin boyut ve şeklinin hazırlama koşullarına bağlı olduğu Kanemitsu (1995) tarafından da bildirilmiştir. Ayrıca, gözenek yapısının Si katmanının tipine (n-tipi veya p-tipi) ve anodizasyon parametrelerine (HF asit

konsantrasyonu, akım yoğunluğu, aydınlatma v.s.) bağlı olduğunu belirtmiştir (Ömür, 1999).

2.4.2 Gözenekli silisyumun elde edilmesi ve oluşum mekanizması

Gözenekli silisyumun elektrokimyasal olarak elde edilmesinde platin-elektrot ve farklı oranlarda sulandırılmış HF-esaslı elektrolit kullanılır. Devreye sabit akım uygulanarak, anodizasyon işlemi yapılır. Anodizasyon işlemi sırasında, silisyumun yüzeyi zamanla aşınarak gözenekler oluşur (Canham, 1993). Üretim için kurulan devrede üretim hücresi olarak genelde HF ile tepkime vermeyen teflon kullanılır. Oluşan devreye gerilim uygulandığında, birkaç mikrometre kalınlığında gözenekli tabaka meydana gelir.

Farklı anodizasyon koşullarında elde edilen gözenekli silisyumlarda, değişik yapılar gözlenir. Değişen bu davranışların varlığı, silisyumun çözünme elektrokimyasından başka, bazı ilginç fiziksel süreçlerin işlediği görüşüne yol açtı. Gözenekli silisyumda görülen büyütme şekilleri, dengede olmayan büyütme olaylarında gözlenen elektrokimyasal çözünme ve dielektrik bozulma gibi olaylara benzer durumların söz konusu olduğunu ortaya koydu. Silisyumda gözenek büyütmesini açıklamak için öne sürülen modellerin çoğu, tam olarak çözünme kimyası ile ilgilenmez. Fakat gözenekli silisyumun morfolojisindeki anodizasyon koşullarının açıklanmasıyla ilgili, fiziksel tartışmalar getirmektedir. Çok sayıda çözünme mekanizmaları Smith ve Collins (1992) tarafından ileri sürülmüştür (Öztemel, 1999).

Düşük akım yoğunluklarında HF esaslı çözeltilerde silisyum katmanlarının anodizasyonu, yüzeye dik hareket eden oldukça küçük boşluk dizinlerinin üretiminde kullanılabilir. Gözenekli silisyumun, yüzeyinde oluşan gözeneklerin boyutları 1,5 nm ile 20 μm arasında değişmektedir ve bu gözenekler ince yollarla birbirleriyle bağlantılıdır (Herino, 1997). Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde 2 nm' den küçük gözenek çapı ve % 20-80 arasında gözeneklilik elde edilmiştir (Canham 1990). Hacimli silisyumun özdirencine ve anodizasyon koşullarına bağlı olarak mekanik özelliklerine göre; mikrogözenekli (gözenek genişliği < 20 Å),

mezogözenekli (gözenek genişliği 20-500 Å) veya makrogözenekli (gözenek genişliği > 500 Å) olarak üç ana grupta toplanabilir (Öztemel, 1999).

Homojen elektrotta elektrokimyasal tepkimelerle gözenekli yapının oluşması için temel koşullar; gözenekleri oluşturan kısımların aktif durumda, gözeneklerin iç kısımlarının ise pasif durumda olması gerekir. Boşlukların oluşmaya başladıkları kısımlar çözünmeyi sağlar. Silisyum elektrot, HF çözeltisi içinde çözünecektir. Gözeneklerden oluşan yüzey (gözeneklerin oluşturduğu tepelerin yan yüzeyleri) pasif olur. Yüzeyin aşınması, sadece üstte oluşan bir boşluğun çözünme reaksiyonuna girmesiyle oluşur. Bu da kimyasal reaksiyonun, elektrolitteki kütle transferinin sınırlı olmasını gerektirir. Gözenekli silisyum oluşurken, sisteme uygulanan akım yoğunluğu, maksimum akım yoğunluğu J_{PS}' den küçük olmalıdır. J_{PS}' nin üstündeki yoğunluklar için iyonik kütle transferi elektrotun fazla aşınmasına sebep olacaktır (Lehmann, 1993).

Akım yoğunluğu J_{PS}' den küçük olanlar için boşluklar yüzeyden iki türlü mekanizma ile tükenir.

1) Eğer yarıiletken elektrot bir elektrolitle bağlantılıysa, yüzeyde uzay yük taşıyıcılarının tükendiği bir bölge oluşur. Bu yarıiletken anot olarak kullanılırsa, yarıiletkenin tipine ve katkılanma miktarına göre yüzeyde oluşacak katman kalınlıkları şu şekilde olur:

a-) Düşük katkılanmış n-tipi silisyum kristali kullanılırsa, katman kalın (birkaç μm),
b-) Düşük katkılanmış p-tipi silisyum kristali kullanılırsa katman oluşmaz,
c-) Yüksek katkılanmış p-tipi veya n-tipi silisyum kristali kullanılırsa katman incedir.

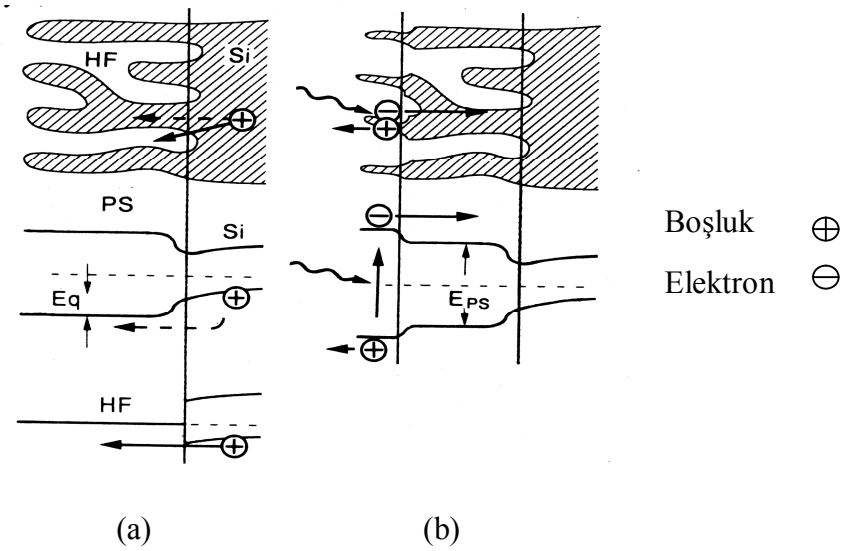
Gözeneklerin büyüklükleri, tükenen alanın genişliği ve yük taşıma mekanizması ile belli olur. Yüksek katkılanmış malzemelerde bu taşınma, yük taşıyıcılarının tünellemesiyle yapılır. Bu durumda gözenek büyüklüğü tükenme alanının ölçülerine bağlıdır ve 10 nm civarındadır. Orta derecede katkılanmış n-tipi malzeme kullanıldığında, yük taşıyıcıları oluşturulabilir. Katkılanma miktarından bağımsız olarak, gözenek boyutları 10-100 nm arasında değişir. Eğer deşikler n-tipi silisyumla

oluşturulurlarsa gözenek çapı 0,1μm ile 20 μm arasında değişir ve bu değişim ise katkılanma yoğunluğuna ve oluşum koşullarına bağlıdır (Lehmann, 1993).

2) Eğer yarıiletken parçacığın, telin ya da yüzeyin boyutları Bohr yarıçapının altında (birkaç μm) ise yüzeyde gözeneklerin oluşması beklenir. Bu durumda deşikler katkılanma yoğunluğuna bağlı olmaksızın oluşurlar.

Bu iki mekanizma birbirinden bağımsızdırlar. Birlikte bulunabilirler, her ikiside mikrogözenekli, mezogözenekli, makrogözenekli yapılar oluşturabilirler. Sadece mikrogözenekli yapıda, lüminesans ışıması görünür bölgededir. Bu nedenle yüzeyde oluşan yapıların mikrogözenekli yapıda olması istenir.

Mikrogözenekli silisyumun oluşmasında, elektrokimyasal çözünme süreci için Şekil 2.6 (a)' da gösterilen boşluklar gereklidir. Şekil 2.6 (a) gözeneklerle, kütlesel silikon arasındaki ara yüzeyi gösterir. Gözenekli silisyumun bant aralığı Şekil 2.6 (b)' deki gibidir. Boşlukların yüzeye gitmeleri için, E_q kadar bir ek enerjiye ihtiyaçları vardır. Eğer yüzeyin enerjisi, bu boşlukların eşik enerjisinden daha büyükse yüzey aşınır ve çözünme işlemi devam eder. Boşlukların koptuğu kısımlar pasif olur (Şekil 2.6 (b)). Boşluk için iki yol vardır. Boşluğun direkt geçmesi ya da gözenekli yapı içinden ilerlemesi beklenir. Bir boşluğun gözenekli yapıdan elektrolite girmesi için gereken enerji, boş kısma hemen gitmesi için gerekli olan enerjiden daha büyüktür. Bu yüzden boşluk, enerji bakımından en yakın ve en kısa yolu seçmek için boş kısma gitmeye çalışır. E_q, gözenek yapısını oluşturan mikro parçacıkların büyüklüklerini belirleyen bir fonksiyondur. Bunun sonucu olarak, oluşma eşik değerinde bir artış olduğunda, enerji bant aralığında da Şekil 2.6 (b)' nin alt kısmında gösterildiği gibi enerji değeri E_{PS} kadar artmıştır ve gözenekli katmandaki parçacık boyutu küçülmüştür (Lehmann, 1993). Mikrogözenekteki bant aralığındaki artışta ise optik soğurmada maviye doğru kayma olacaktır. Fotolüminesans eğrisinin en üst pikinde, maviye doğru bir kayma beklenmektedir. Gözenekli katmanın anodik bileşeninde ek boşluklar oluşursa, gözenekli yapının incelmesine sebep olacaktır. Şekil 2.6 (b)' de bu etkiyi göstermektedir (Şendil, 2001).

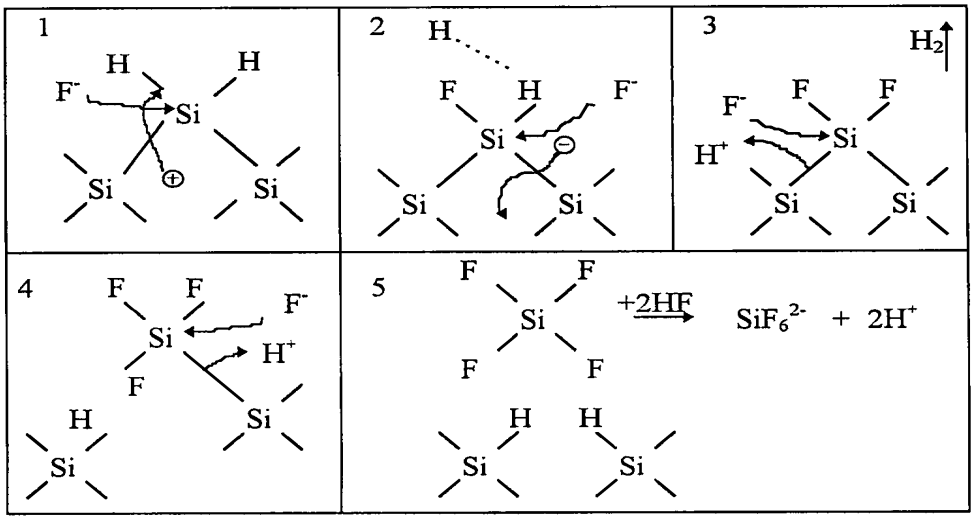


Şekil 2.6: (a) Gözenekli yapıda boşluk oluşumu, (b) Gözenekli yapıda gizli boşluk oluşumu (Gosele ve Lehmann, 1994).

Bir elektron ve boşluk çifti, mikrogözenekli yapıda uyarılmış fotonlar tarafından oluşturulur. Bu elektron uygulanan eşik değerine bağlı olarak kütlesel kısma doğru ilerlerken, boşluk elektrolite girer ve çözünmeye katılır. Bu ek incelme aydınlanmaya bağlı olarak, ışık emen bölgenin optik özelliklerinde belirli bir maviye kayma sağlar. Bu foton enerjileri ile ilgilidir (Vial ve Mihalcescu, 1993).

Gözenekli silisyumun nasıl meydana geldiğini anlayabilmek için; HF içindeki elektrokimyasal anodizasyonu açıklamak gereklidir. Yüzeyde aşınma, silisyumun anodik kutuplanmasını sağlayacak bir potansiyel etkisi altında gerçekleşir. Aşınma, HF konsantrasyonuna bağlı kritik akım yoğunluğundan düşük akım yoğunluklarında gerçekleşir. g-Si' nin iç yüzeyi Si-H bağları ile kaplıdır. Çözünme ile boşluk oluşma mekanizması Şekil 2.7' de görülmektedir. 1-5 durumları; flor (F), hidrojen (H), Si, boşluklar ve elektronların tepkime sırası ile işleyiş mekanizmalarını göstermektedir. Hidrojen bağları ile dolu olan Si yüzeyine bir boşluk geldiğinde, flor iyonları tarafından bir akım oluşur ve Si-H bağı kırılarak Si-F bağı kurulur (Şekil 2.7-1). Bu kurulan bağdaki F' nin polarize etkisi ile başka bir F^- iyonu da yüzeye yaklaşır ve diğer H bağlarını kırar (Şekil 2.7-2). Birbirini takip eden olaylar devam ederken bu etkenler, H_2 molekülünün oluşumuna neden olur ve oluşan H_2 molekülleri sistemi terk eder (Şekil 2.7-3). Si-F bağlarının oluşturduğu polarizasyondan dolayı, Si-Si

arka bağlarındaki elektron yoğunluğu azalır. Bu zayıflamış bağlara F^- atomları koordine olur (Şekil 2.7-4). Bu durumda Si-F yoğunluğu artar ve $SiF_6^{2-} + 2H^+$ tepkimesi oluşur (Şekil 2.7-5) (Lehmann ve Gosele, 1991).



Şekil 2.7: Gözenekli silisyum oluşumu için HF asit içindeki silisyum elektrotların çözünme mekanizması (Lehmann ve Gosele, 1991).

2.5 Gözenekli Silisyuma Metalizasyon Katkısı

Gözenekli silisyum üretiminin dışında, son yıllarda farklı metal tuzu çözeltilerinin etkisi de incelenmiştir (Sun ve diğ., 2005). Literatürde bu konuyla ilgili olarak gümüş (Ag), bakır (Cu) gibi bazı metal çözeltilerinin g-Si ile etkileşmesi incelenmiştir (Lu ve diğ., 2006). Üretilen g-Si örnekleri, gümüş nitrat ($AgNO_3$) çözeltisinde belirli sürelerde bekletilerek bu örneklerin optik ve yapısal özellikleri ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Hadjersi ve Gabouze, 2007). Gümüş nitrat tuzu dışında, diğer metallerinde g-Si ile nasıl etkileşme vereceği de incelenebilecek konular arasındadır. Bu nedenle bu çalışmada, farklı alkali metallerin tuz çözeltilerinin gözenekli silisyuma etkileri incelenmiştir.

2.5.1 Alkali metaller

Grup 1A elementlerinin son yörüngelerinde bir elektron vardır. Elementler bu bir elektronu kolaylıkla vererek, +1 değerlikli olurlar ve soygaz elektron yapısına ulaşırlar.

Grup içinde elementlerin atom yarıçapları, diğer gruplarda da olduğu gibi, yukarıdan aşağıya doğru inildikçe artar. Çünkü her periyotta yeni bir yörünge söz konusudur ve bu yörünge bir önceki yörüngeye oranla, çekirdekten daha uzaktadır. Yukarıdan aşağıya doğru inildikçe, artan atom yarıçapı ile birlikte atom numarası, dolayısıyla çekirdek yükü arttığından iyonlaşma enerjilerinin aşağıya doğru inildikçe artması beklenebilir. Ancak atom yarıçapının artma etkisi, çekirdek yükünün artma etkisinden daha büyük olduğu için, aşağıya doğru inildikçe iyonlaşma enerjileri azalır.

Bir elektronlarını kolaylıkla vererek soygazların elektron yapısına ulaştıklarından alkali metaller, aktif metallerdir. Grupta aşağıya doğru inildikçe elektron verme kolaylığı arttığından, aktiflikte artar. Standart yükseltgenme potansiyelleri, elementler içinde en yüksektir. Oksijene karşı ilgilerinin yüksek oluşu nedeniyle, sudan hidrojen açığa çıkarabilirler. İyonlaşma enerjileri ve elektronegatiflikleri diğer bütün elementlerden daha düşük olup bileşikleri iyoniktir, bu iyonikliğin derecesi grupta aşağıya doğru inildikçe artar. Hacim merkezli küp şeklinde kristal örgüsü oluştururlar. Örgü noktaları +1 değerli metal iyonlarıdır. Her atomun değerlik elektronları örgü sistemi içinde, eksi yüklü bir elektron denizi oluşturur. Bağlayıcı kuvvet, artı iyonlar ile elektronlar arasında etkin olan elektrostatik çekme kuvvetidir (Demir ve diğ., 2002).

Alkali metallerin tuzları, periyodik çizelgedeki diğer bütün metallerin tuzlarından daha kolay çözünür.

Tablo 2.4: Bazı alkali metallerin özellikleri (Demir ve diğ., 2002).

Özellikler	Lityum	Sodyum	Potasyum
Sembolü	Li	Na	K
Atom numarası	3	11	19
Atom ağırlığı	6,94	22,99	39,10
Elektron dizilişi	$(He)2s^1$	$(Ne)3s^1$	$(Ar)4s^1$
Ergime noktası, °C	180,5	97,8	63,7
Kaynama noktası, °C	1330	880	757
Yoğunluk (g/cm^3)	0,53	0,97	0,86
Yükseltgenme sayısı	1	1	1
Kovalent yarıçapı, ($\mathring{A}$)	1,23	1,54	2,03
Atom yarıçapı, ($\mathring{A}$)	1,55	1,90	2,35
1.İyonlaşma enerjisi, (kJ/mol)	519	496	418
2.İyonlaşma enerjisi, (kJ/mol)	7301	4569	3075
Elektronegatifliği	1,0	0,9	0,8
Ergime ısısı, (kJ/mol)	3,01	2,59	2,30
Buharlaşma ısısı, (kJ/mol)	135,9	100,9	79,1
Özgül ısısı, (J/g/°C)	3,31	1,23	0,71
Elektrik iletkenliği, ($mikroohm^{-1}$)	0,108	0,218	0,143
Standart indirgenme potansiyeli(volt), M^+/M	-3,04	-2,71	-2,92
Atom hacmi (w/d)	13,1	23,7	43,3

2.5.2 Alkali metallerin fiziksel özellikleri

Alkali metaller, elektriği ve ısıyı çok iyi iletmeleri ve yeni kesilmiş yüzeylerinin gümüş parlaklığında olmalarıyla tipik birer metaldirler. Ancak sertlikleri, ergime ve kaynama noktaları ile yoğunlukları, metallerin ortalama değerlerinden çok daha düşüktür. Her metalin son yörüngelerinde birer elektronun bulunması ve atom yarıçaplarının büyük oluşu nedeniyle, zayıf metalik bağlar oluşur. Bu nedenle yumuşak, düşük ergime ve kaynama noktalı elementlerdir. Ayrıca atom hacimlerinin diğer metallerin ortalama hacimlerinden daha büyük ve çekirdek yükleri diğer metallerinkinden daha az olması, birim hacminde daha az kütle bulunması demek olduğundan yoğunlukları da bulundukları periyottaki diğer elementlere oranla çok daha azdır.

1A grup elementleri yüksek sıcaklıklarda tek atomlu moleküller halinde bulunurken, kaynama noktalarının hemen üstünde % 1 oranında iki atomlu (diatomik) moleküller halinde (Li_2, Na_2, K_2, Rb_2, Cs_2 gibi) bulunur. Bu durum, alkali metallerin kovalent bağ yapabildiklerini gösterir (Demir ve diğ., 2002).

2.5.3 Alkali metallerin kimyasal özellikleri

1A grup elementleri içinde havadan en az etkileneni lityumdur. Lityum (Li) havada yavaşça, sodyum (Na) ve potasyum (K) ise hemen oksitlenerek yüzeyleri matlaşır. Sodyumun havadan etkilenmesi gözle görülebilir. Havanın oksijeni ile önce üzerinde ince bir oksit tabakası oluşur. Bu oksit, havadaki nem ile sodyum hidroksite ve daha sonra yine havadaki karbon dioksitle sodyum karbonata dönüşerek yüzeyde toz halinde toplanır.

Alkali metallerin hepsi soğuk suyla tepkimeye girerek hidrojen açığa çıkarır, aşağıya doğru inildikçe tepkime hızı artar. Tepkimeler ekzotermiktir. Potasyum, rubidyum ve sezyumun sudaki tepkimesi yanma şeklinde olur. Çünkü tepkimede açığa çıkan ısı, oluşan hidrojenin alev alması için yeterlidir. Tepkime sonunda metallerin hidroksitleri oluşur.

$$2M + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2 \quad (2.9)$$

1A grup elementlerinin elektronegatiflikleri, oksijen, kükürt, fosfor ve hidrojen gibi ametallerinkinden daha küçük olduğu için, bu elementlerle kolaylıkla tepkime verir. Potasyum bütün tepkimelerinde sodyuma benzer, ancak ondan daha çabuk tepkime verir (Demir ve diğ., 2002).

Lityum metali bıçak ile kesilebilecek kadar yumuşak bir metaldir. Yüzeyi parlaktır. Fakat havadaki oksijen ve nem ile teması sonucunda matlaşır. Havada yandığı zaman lityum oksit bazen de lityum peroksit bileşiğini oluşturur.

$$4Li(k) + O_2(g) \rightarrow 2Li_2O(k) \quad (2.10)$$

$$2Li(k) + O_2(g) \rightarrow 2Li_2O_2(k) \quad (2.11)$$

Lityum metalinin su ile yavaş reaksiyonunun sonucunda, renksiz lityum hidroksit çözeltisi ve hidrojen gazı oluşturur. Bu çözelti baziktir. Bu reaksiyon ekzotermik bir reaksiyondur. Bu nedenle dikkatli olunmalıdır.

$$2Li(k) + 2H_2O \rightarrow 2LiOH(aq) + H_2(g) \quad (2.12)$$

Lityum, seyreltik sülfürik asit ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek hidrojen gazı ve sulu Li(I) çözeltisini oluşturur.

$$2Li(k) + H_2SO_4(aq) \rightarrow 2Li^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + H_2(g) \quad (2.13)$$

Sodyum metali bıçak ile kesilebilecek kadar yumuşak bir metaldir. Yüzeyi parlaktır. Fakat havadaki oksijen ve nem ile teması sonucunda matlaşır. Havada yandığı zaman sodyum peroksit bazen de sodyum oksit bileşiğini oluşturur.

$$2Na(k) + O_2(g) \rightarrow 2Na_2O_2(k) \quad (2.14)$$

$$4Na(k) + O_2(g) \rightarrow 2Na_2O(k) \quad (2.15)$$

Sodyum metalinin su ile hızlı reaksiyonunun sonucunda, renksiz sodyum hidroksit çözeltisi ve hidrojen gazı oluşturur. Bu çözelti baziktir ve reaksiyon ekzotermik bir reaksiyondur.

$$2Na(k) + 2H_2O \rightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g) \quad (2.16)$$

Na seyreltik sülfürik asit ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek hidrojen gazı ve sulu Na(I) çözeltisini oluşturur.

$$2Na(k) + H_2SO_4(aq) \rightarrow 2Na^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + H_2(g) \quad (2.17)$$

Potasyum metali bıçak ile kesilebilecek kadar yumuşak bir metaldir. Yüzeyi parlaktır. Fakat havadaki oksijen ve nem ile teması sonucunda matlaşır. Havada yandığı zaman, potasyum peroksit oluşturur.

$$K(k) + O_2(g) \rightarrow KO_2(k) \quad (2.18)$$

Potasyum metalinin su ile hızlı reaksiyonunun sonucunda renksiz potasyum hidroksit çözeltisi ve hidrojen gazı oluşturur. Bu çözelti baziktir ve reaksiyon ekzotermik bir reaksiyondur.

$$2K(k) + 2H_2O \rightarrow 2KOH(aq) + H_2(g) \quad (2.19)$$

K seyreltik sülfürik asit ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek hidrojen gazı ve sulu K(I) çözeltisini oluşturur.

$$2K(k) + H_2SO_4(aq) \rightarrow 2K^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + H_2(g) \quad (2.20)$$

Atom numarası 47 olan gümüş (Ag); d-blok elementi olup geçiş metalidir. Gümüş metali normal koşullar altında havada karalıdır. Gümüş metali temiz su ile reaksiyon vermez. Gümüş metali sıcak, derişik sülfürik asit içerisinde çözünür. Ayrıca seyreltik ve derişik nitrik asit içerisinde de çözünür (Baykut, 1979).

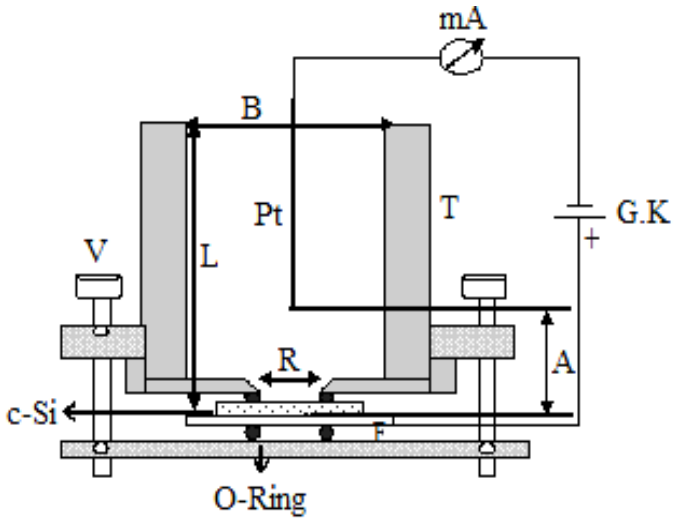
3. MALZEME ve YÖNTEM

3.1 Gözenekli Silisyumun Üretimi

Bu çalışmada, özdirenci 10-20 Ω.cm olan, (111) yönelimine sahip, bor (B) katkılı p-tipi silisyum kristalleri kullanılmıştır. Literatürdeki çalışmalarda birçok farklı örnek temizleme ve hazırlama işlemleri vardır. Aşağıdaki hazırlama işlemi bunlar içerisinde en etkin olanlardandır. Yapılan bu çalışmada anodizasyon işleminden önce, 15x15 mm boyutunda kesilen kristal silisyum (c-Si) pulları, aşağıdaki işlem sırasına göre hazırlanmıştır.

1) Etil alkol (Eth) ile durulama,
2) De iyonize su (DI su) ile durulama,
3) HF:DI su (1:20 hacimsel) çözeltisi içinde 30 dakika bekletilme,
4) De iyonize su ile birkaç dakika durulama.

Hazırlama işleminden sonra c-Si, Şekil 3.1' deki üretim tankına yerleştirilerek üretim aşamasına geçilmiştir.



Şekil 3.1: g-Si üretim hücresi (Kayahan, 2003).

A: Pt elektrot ile c-Si elektrot arasındaki mesafe (20 mm)
c-Si: Kristal Silisyum (elektrot)
B: Üretim hücresinin iç genişliği (30 mm)
F: Alüminyum folyo ve düz tabaka
G.K.: Güç kaynağı (güç kaynağı akım kaynağı olarak kullanılmıştır)
L: Üretim hücresinin boyu (70 mm)
mA: Ampermetre
Pt: Platin elektrot
R: g-Si oluşturulan çap (R= 11 mm, S ≅ 95 mm^2)
T: Teflon tank
O-Ring: HF asidine dayanıklı conta,
V: Vida (düzgün bir sıkıştırma için üçlü vida sistemi kullanılmıştır)

g-Si elde edilmesi için gerekli üretim tankları şekil olarak birbirilerinden farklı olmakla beraber, genel amaç çözeltiden geçecek bir akım yoğunluğunun oluşmasıdır. İstenilen amaca göre üretim tankı seçimi yapılır. Üretim tankıda de iyonize su ile durulanıp, ardından etil alkol ile durulanır.

3.1.1 Anodizasyon işlemi

Anodizasyon yöntemi ile g-Si üretimi için kurulan düzeneklerde, kullanılacak malzemeler HF' e karşı kimyasal reaksiyon göstermemelidir. Bundan dolayı g-Si üretiminde genellikle üretim tankı olarak; teflon, nalgn ya da polypropilen, elektrot olarak ise platin (Pt) kullanılır. Pt katot olarak, c-Si (tek kristalli silisyum pulları) ise anot olarak seçilir ve uygun HF bazlı çözelti içerisine birbirine paralel olacak şekilde batırılır. Elektrotlar arasında akım kaynağı yardımı ile uygun bir akım yoğunluğu elde edilir (Kayahan, 2003).

Anodizasyon işlemi ile ilgili olarak birçok farklı parametreler alınarak üretim yapmak mümkündür. Ancak yapılacak çalışmada alınan ölçüm değerlerinin karşılaştırılabilmesi için, bazı parametrelerin sabit tutulması gerekir. Bu nedenle yaptığımız bu çalışmada kullanılan c-Si tipi, anodizasyon süresi, akım yoğunluğu değeri, kullanılan çözelti ve çözeltideki hacim oranları sabit tutulmuştur. Temizleme

işlemi yapılan örnek teflon üretim hücresine (Şekil 3.1) yerleştirildikten sonra, HF:Eth (1:3) hacmindeki çözelti hücreye konuldu. 30 dakika 10 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğunda g-Si üretildi. g-Si üretim aşamasında, çözeltiden kabarcıklar halinde gaz çıkışı (H_2 gazı) gözlenmiştir, çözeltiye eklenen etil alkol bu kabarcıkların örnek yüzeyine yapışmasını engellemektedir. Anodizasyon süresince numune yüzeyinde ışık tayfı şeklinde renklenmeler gözlenmiştir. Bunun nedeni; HF içindeki elektrokimyasal anodizasyondan dolayı olduğu söylenebilir.

Üretimin hemen ardından, çözelti dökülerek, örnek de iyonize su ile durulandı. Durulama işleminden sonra örnek üzerindeki nemin kuruması için, 30 dakika vakumlu desikatörde bekletildi. Tüm örnekler için anodizasyon işlemi aynı olup hiçbir üretim koşulu değiştirilmemiştir.

Düzgün bir akım yoğunluğu sağlamak için, örneklerin arka mat yüzeyleri bazı çalışmalarda Ag, Al gibi metallerle kaplanmıştır. Deneysel çalışmalarımızda kullanılan g-Si' leri FTIR soğurma deneylerinde kullandığımız için, arkası herhangi bir metalle kaplanmamıştır. Bu tür uygulamalar literatürde de vardır (Chang ve diğ., 1999). Bunun yerine üretim tankına Al folyo ve düz tabaka yerleştirilmiştir.

3.1.2 Metalizasyon işlemi

Metalizasyon işlemi; anodizasyon işleminden sonra üretilen örneklerin hazırlanan metal tuzu çözeltilerinde, belirli süre bekletilerek yapılır. Aynı üretim koşullarında anodizasyon işlemi ile üretilen örnekler, farklı metallerin tuzlarında, farklı metalizasyon sürelerinde bekletilerek metalizasyon işlemi yapılmıştır. Metal tuzu olarak alkali metal olan Li, Na ve K nitrat tuzları ($LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3) ile geçiş metali olan gümüşün nitrat tuzu ($AgNO_3$) kullanılmıştır. Bu tuzların belirli molaritede çözeltileri hazırlanarak, üretilen gözenekli silisyumlar çözeltide farklı metalizasyon sürelerinde bekletilmiştir. Metalizasyon süreleri çok az olup, örnekler çözeltilere daldırılıp hemen çıkarıldıktan sonra de iyonize su ile hemen durulanmıştır. Ardından 60 °C' de 20 dakika, etüvde kurutmak için bekletilmiştir. Bu çalışma için 13 adet g-Si üretilmiş olup, Tablo 3.1' de üretilen bu örneklerin

metalizasyonunda kullanılan çözelti tipleri, çözelti molariteleri ve metalizasyon süreleri (g-Si örneklerinin metal tuzu çözeltilerinde bekleme süresi) verilmiştir.

Tablo 3.1: g-Si örneklerin metalizasyon türleri ve süreleri.

Çözelti Molaritesi	Çözelti Tipi	Metalizasyon Süresi
5 mol/mL	$LiNO_3$	5 s
5 mol/mL	$LiNO_3$	30 s
5 mol/mL	$LiNO_3$	60 s
5 mol/mL	$NaNO_3$	5 s
5 mol/mL	$NaNO_3$	30 s
5 mol/mL	$NaNO_3$	60 s
5 mol/mL	KNO_3	5 s
5 mol/mL	KNO_3	30 s
5 mol/mL	KNO_3	60 s
3 mol/mL	$AgNO_3$	5 s
3 mol/mL	$AgNO_3$	30 s
3 mol/mL	$AgNO_3$	60 s

Üretilen referans örneğe herhangi bir metalizasyon yapılmaksızın, sadece 30 dakika 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, HF:ETH (1:3) çözeltisinde anodizasyon işlemi yapılmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan c-Si pullar; TUBİTAK-UEKAE YİTAL Laboratuarı' ndan alınmıştır, aynı bölümde mekaniksel olarak kesilmiştir. g-Si üretiminin tamamı K.O.U. Fizik bölümü laboratuarlarında gerçekleştirilmiş ve kullanılan kimyasallar Fizik ve Kimya bölümü laboratuarlarından temin edilmiştir.

3.2 Gözenekli Silisyumun Optik Özelliklerinin İncelenmesi

3.2.1 Fotolüminesans ölçüm deney düzeneği

Klasik spektrometreler veya monokromatörler, ışığın dalga boylarına göre kırınım esasına göre çalışırlar. Spektrum elde etmek için yapı içinde bulunan ve kırınım yapan hareketli bileşenlerle (grating veya prizma), dalga boyu taraması yapmak gerekmektedir. Örneğin karakteristik spektrumunu kaydetmek için, çıkış yarığındaki bir detektörden faydalanılır. Buradaki mekaniksel hareket zaman alır ve ölçüm hatası yapma ihtimalini artırır (Henderson, 1989).

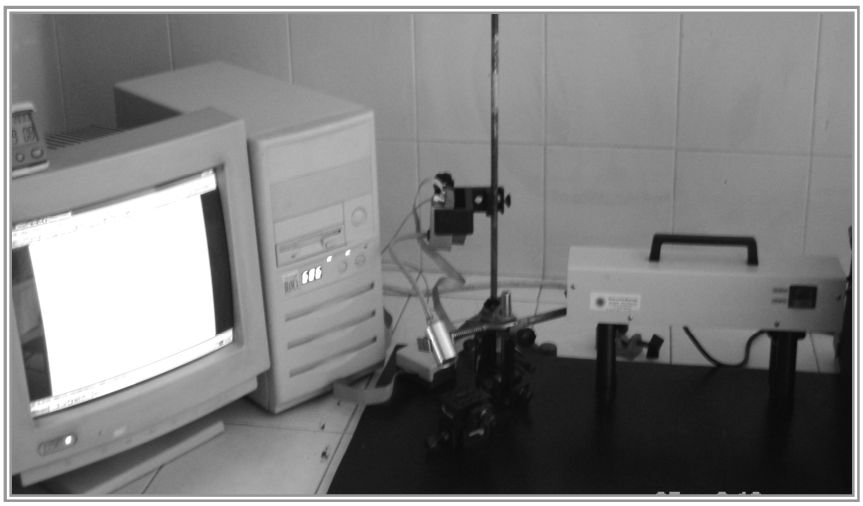
Birçok teknolojik veya bilimsel araştırmada, hızlı spektrum ölçümü ve dış etmenlerden etkilenmeyen spektrum alma teknikleri çok önemlidir. Bu sebepten dolayı son yıllarda diyot teknolojisinin gelişmesiyle, yeni nesil doğrusal diyot dizgeli (diyot array) spektrometreler üretilmeye başlanmıştır. Bir yarık önüne yerleştirilecek diyot dizgesi ile saniyeden daha kısa bir zamanda, tüm spektrumu eş zamanlı alabilecek bir yapı elde edilebilir. Bu düşünce ile PL ölçümleri için Carl Zeiss firmasının üretmiş olduğu, bir M.M.S. (Monolithic Miniature Spectrometer) modülü kullanılarak Şekil 3.2' de verilen düzenek tasarlanmıştır. Bu düzeneğin diğer PL ölçüm tekniklerinden üstünlükleri;

- Hızlı spektrum alma imkanı (305-1150 nm arasında,10-655 ms'de),
- Tekrar edilebilirlik ve güvenilirlik,
- Dalga boyu doğruluğu (0,3 nm),
- Yüksek hassaslık ($\approx 10^{13}$ sayma/Ws),

şeklinde sıralanabilir. Ayrıca PL ölçüm sisteminde bütün spektrometre bileşenleri bir bütünlük içinde verildiğinden, tekrar kalibrasyona gerek yoktur ve mekanik titreşimlere karşı duyarsızdır.

g-Si' den meydana gelen fotoışıma, merceklerden oluşan stabil toplayıcı sistem ile M.M.S. modülünün optik fiber girişine iletilir. Optik giriş olarak, özel tasarlanmış optik fiberler kullanılmıştır. Optik fiberden kırınım ağına (grating) iletilen PL

ışıması, burada kendini meydana getiren dalga boylarına göre kırınıma uğrayarak, detektör olarak kullanılan diyot dizgesinde elektriksel sinyale çevrilir. Spektrum dağılımının karşılığı olan anolog elektriksel sinyal, bir ara yüz ile sayısal sinyale çevrilerek bir yazılım yardımı ile bilgisayar ortamına aktarılır (Kayahan, 2003).



Şekil 3.2: PL ölçüm deney düzeneği resmi.

PL spektrum ölçümlerinin çevre aydınlanmasından etkilenmemesi için, karanlık ortama ihtiyaç vardır. Bu sebepten tüm PL spektrum ölçümleri, düzenlenen karanlık ortamda yapılmıştır. g-Si ve M.M.S. modülünün fiber ucu, iki boyutta hareket edebilecek mekanik tutuculara monte edilmiştir. Merceklerden oluşan optik toplayıcı sistem, g-Si ve fiber ucu arasındaki mesafe sabit hale getirilmiştir. Uyartma sonucu meydana gelen PL dağılımında maksimum ışıma şiddeti elde etmek için, toplayıcı sistemdeki ilk merceğin F/R oranının (F:merceğin odak uzaklığı, R: merceğin çapı) çok küçük olması ve maksimal açıda gelen fotonları toplayacak bir geometride olması gerekmektedir. Bu çalışmadaki numunelere ait tüm PL spektrumları, UV lambasının (KONRAD BENDA, 8W) 254 veya 366 nm' deki ışımalarından elde edilmiştir.

Yukarıda bahsedilen fotolüminesans deney ölçüm düzeneği Kocaeli Üniversitesi Fizik Bölümü Örnek Hazırlama Laboratuarı' nda bulunmaktadır. Üretilen g-Si' lerin fotolüminesansına burada bakılmıştır.

3.2.2 FTIR spektroskopisi incelemeleri

İnfrared spektroskopisi (IR), kimyasal bileşiklerin araştırılması ve katıların yapı özelliklerinin bulunmasında önemli bir açıklama getirir. Bilimsel araştırmalarda kullanılan spektroskopik tekniklerin içerisinde, örneğe hasar vermeden ölçüm yapılabilen tekniklerden birisi olarak bilinir. g-Si ile yapılan ölçümlerde, özellikle g-Si' nin yüzey kimyası araştırmalarında sıkça kullanılan bir tekniktir. Ayrıca PL spektrumlarının yorumlarını yakından ilgilendiren (Si-O), ($Si-O_x$), (Si-H), ($Si-H_x$) titreşim kiplerinin değişimi incelenerek, PL spektrumları yorumlanabilir. Deneysel çalışmalarda kullandığımız FTIR spektroskopisi diğer IR spektroskopilerine göre, dalga boyu duyarlılığı daha fazladır ve daha hızlı çalışır.

Örneklerin FTIR geçirgenlik spektrumları, Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölüm Laboratuarı' nda, bilgisayar kontrolü Shimadzu firmasına ait FTIR-8201 PC markalı IR spektrometresi ile yapılmıştır. Spektrumlar $5cm^{-1}$ ayrım gücünde, 400-4000 cm^{-1} spektral aralığında ve oda sıcaklığında çekilmiştir.

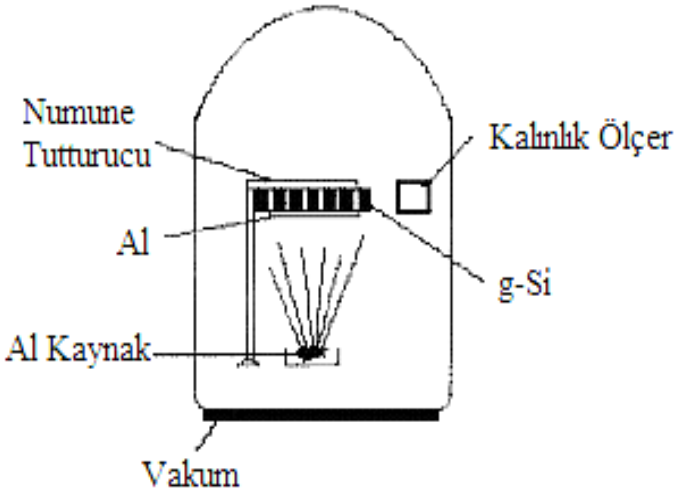
3.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

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

Örneklerin SEM analizi G.Y.T.E. malzeme mühendisliği laboratuarlarında FESEM, Philips 30XL SFEG mikroskobunda yapılmıştır.

3.3 Elektriksel Ölçümler

Gözenekli silisyum yapıların akım-gerilim karakteristikleri ölçümlerinin yapılabilmesi için, g-Si numunelerin gözenekli yüzeylerine kontaklar yapıldı. Kaplama işlemleri, Ag/g-Si örneklerde hem yüzeysel (Al/Ag/g-Si/Al) hem hacimsel (Al/Ag/g-Si/Si/Al) olarak ölçüm alınabilmesi için her iki yüzeye yapıldı. Diğer örneklerde kontaklar yüzeyden alındı ve tüm örneklerin kontak işlemleri fiziksel buharlaştırma yöntemiyle yapıldı. Kaplamalar, ~10^{-6} Torr/cm^2 basınçta Univex-300 (Leybold) kaplama cihazı ile yapıldı.



Şekil 3.3: g-Si üzerine alüminyum kaplamak için kullanılan vakum sistemi.

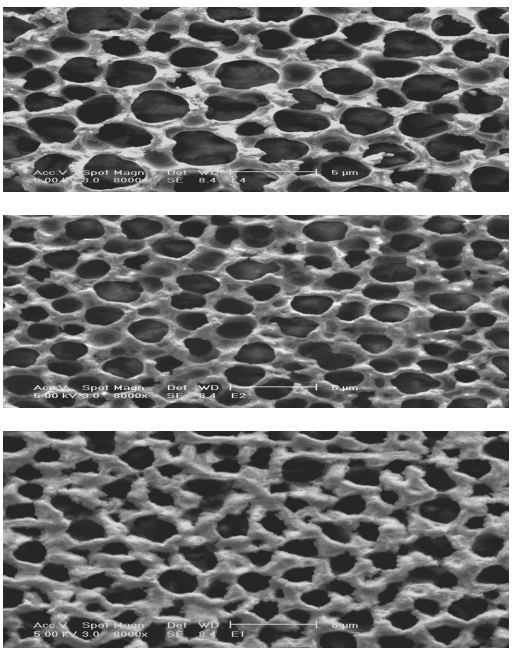
Al kontak kaplanan g-Si örneklerin akım–gerilim karakteristiğini incelemek için; KEITHLEY 6487 Picoammeter/Voltage Source cihazında -2 +2 volt aralığında akım değerleri ölçüldü.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Gümüş (Ag) Katkılı g-Si Örneklerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Üretilen gözenekli silisyumlarda metalizasyon katkısı olarak gümüş nitrat tuzu çözeltisi kullanılarak elde edilen üç farklı örneğe ait SEM, FTIR ve PL spektrumları sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3' de gösterilmiştir.

Şekil 4.1' den görüldüğü gibi, örneklerin metalizasyon süresi arttıkça, yüzey morfolojisi önemli ölçüde değişmektedir. 60 s metalizasyon süreli örnekte gözenek çaplarının belirgin şekilde daralması, metalizasyon süresiyle orantılı olarak yapıya daha çok Ag atomlarının koordine olduğunu göstermektedir. SEM görüntüleri, metalizasyon süresinin artmasıyla g-Si yüzeyine daha fazla Ag atomlarının bağlandığını doğrular niteliktedir.



Referans

5 s Ag katkılı g-Si

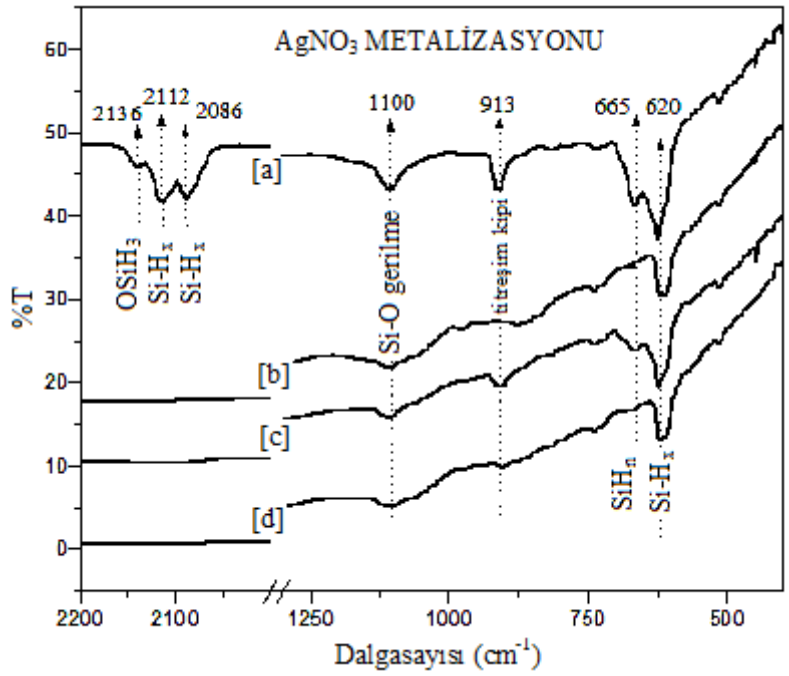
60 s Ag katkılı g-Si

Şekil 4.1: g-Si ve Ag katkılı g-Si örneklerin SEM görüntüleri.

Şekil 4.2' de g-Si (referans örnek) ve farklı metalizasyon süreli Ag katkılı g-Si örneklerin, FTIR soğurma spektrumları görülmektedir. Literatürde g-Si' nin FTIR spektrumunda farklı araştırmacılar tarafından temel titreşim kipleri verilmekle birlikte, Gupta ve diğerleri çalışmalarında, 617 cm^{-1}' de Si-Si gerilme modu, 2106 cm^{-1}' de Si-H gerilme modu, 2081 cm^{-1}' de $Si-H_2$ gerilme bantları, aynı zamanda 624-667 cm^{-1}' de dalgalanma ve 901 cm^{-1}' de bükülme modlarını işaretlemişlerdir (Gupta ve diğ., 1991). Yine 1050-1200 cm^{-1} arasında Si-O-Si gerilme titreşimleri olarak işaretlenmiş olup, çift pik olarak referans örnekte görülmektedir.

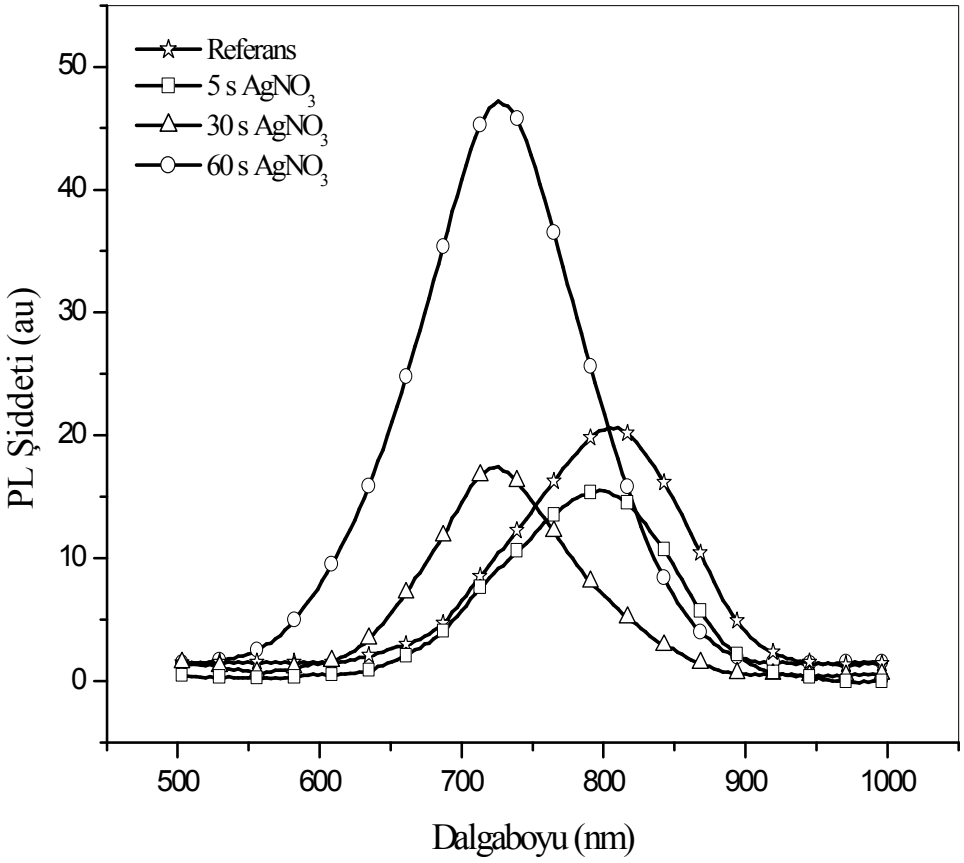
Şekil 4.2' den görülebileceği gibi, Ag katkılı metalize olmuş g-Si' lerin FTIR spektrumlarında önemli değişiklikler bulunmaktadır. Bu değişiklikler; ağırlıklı olarak Si-H piklerinin azalması ve Si-O titreşim bantlarının şiddetlerinin artması şeklindedir. Özellikle 2112 cm^{-1} ve 2086 cm^{-1}' de merkezlenmiş $Si-H_x$ bağlarına ait pikler, metalize olmuş örneklerde gözlenmemektedir. Bunun nedeni, ortamdaki oksijen atomlarının hidrojen atomlarının yerini alması ve metalizasyon süresinin artmasına bağlı olaraktan, 1100 cm^{-1} civarındaki Si-O gerilme bandının yapıda varlığını koruması olabilir. 913 cm^{-1}' deki titreşim kipinin, metalizasyona bağlı olarak bir miktar düşük frekans bölgesine kayması, Si-H bağına oksijen atomlarının hidrojen üzerinden bağlandığı (back-bonded) şeklinde yorumlanabilir. Referans örnekteki 620 cm^{-1}' de gözlenen $Si-H_x$ soğurma bandının, metalizasyon süresinin artmasına göre şiddetinin bir miktar azalması da bu durumu doğrulamaktadır. Buna benzer durum, Harraz ve diğerlerinin g-Si' yi bakır çözeltisine daldırarak metal etkisi üzerine yaptıkları çalışmada gözlenmiştir (Harraz ve diğ., 2002). Wei ve diğerlerinin, g-Si yüzeye Ag katkısı üzerine yaptıkları çalışmalarında ise Ag ile yüzey silisyum atomları arasında kuvvetli etkileşme olduğunu ileri sürmüşlerdir. Onlar bu durumu Ag atomlarının, yüzeyde soğurulmaya bağlı olarak bir süre sonra kısmi doyuma ulaşıldığını ve yüzey üzerine soğurulan Ag atomlarının, anodizasyon işlemleri sırasında yüzeye yakın bölgelerde Si-H bağından hidrojenin ayrılmasıyla kısa süreli oluşan Si- üzerinden olabileceği şeklinde yorumlamışlardır (Wei ve diğ., 2007).

FTIR sonuçlarına göre, metalizasyon süresinin artmasıyla Ag atomları yapıya daha çok Si-H_x titreşim bantlarının deformasyonuna bağlı olarak oksijen atomları üzerinden (O_ySiH_x) özellikle de yüzey atomlarına daha fazla koordine olduğunu göstermektedir. SEM görüntüleri de yüzey etkileşmesini desteklemektedir.



Şekil 4.2: g-Si ve Ag katkılı g-Si örneklerin FTIR spektrumları, [a] Referans, [b] 5 s Ag katkılı g-Si, [c] 30 s Ag katkılı g-Si, [d] 60 s Ag katkılı g-Si.

Şekil 4.3' deki PL spektrumlarında görüldüğü gibi, referans örneğe göre Ag katkılı g-Si örneklerde hem maviye kayma (yüksek enerji yönünde kayma), hem de şiddetlerinde artan metalizasyon süresiyle orantılı şekilde büyük artışlar gözlenmiştir. Bu duruma ait ölçülen değerler Tablo 4.1' de ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 4.3: g-Si ve Ag katkılı g-Si örneklerin PL spektrumları.

Tablo 4.1: g-Si ve Ag katkılı g-Si örneklerin PL spektrumlarına ait değerler.

Metalizasyon Süresi	PL Spekt. Tepe Noktası (nm)	FWHM* (nm)	$Şiddet_{max}$ (a.u.)
Referans	805	143	20,5
5 s $AgNO_3$	798	139	16
30 s $AgNO_3$	727	118	17
60 s $AgNO_3$	729	139	47

FWHM*: (Full-Width Half Maximum) yarı yükseklikteki tam genişlik.

Ag katkılı g-Si örneklerdeki bu davranış, g-Si' nin PL özellikleri için oldukça önemli olup, literatüre katkı sağlayacak niteliktedir. Ayrıca PL spektrumları, yukarıdaki FTIR spektrumlarının sonuçlarıyla uyumludur. FTIR' da gözlenen ve aktif rol

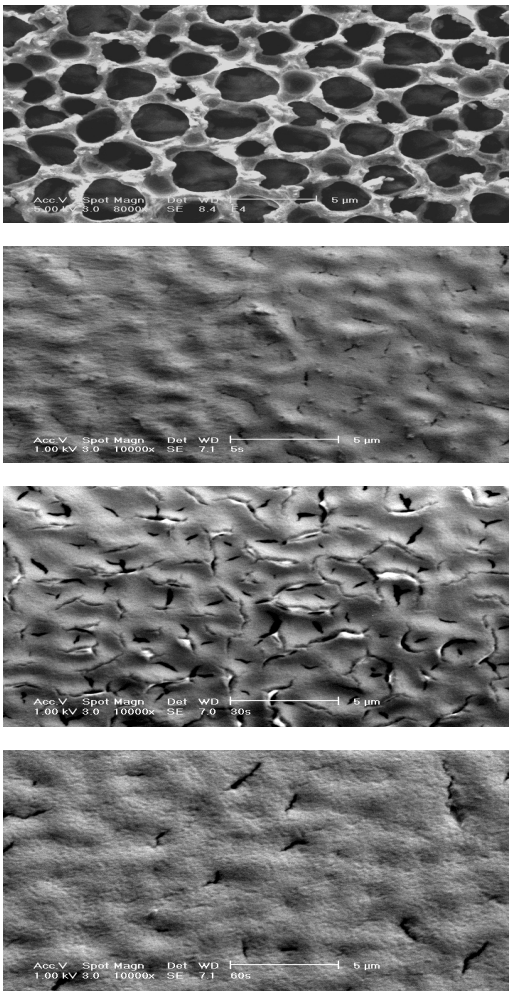
oynayan oksijen atomlarının, g-Si' nin bant aralığını arttırdığı, metal/g-Si ara yüzeyinde enerji tuzakları oluşumuna neden olduğu böylece rekombinasyon mekanizmasının değişimine bağlı olarak PL spektrumlarındaki maksimum şiddetin artması ve yüksek enerji bölgesine kaymasıyla doğrudan ilgisi olduğu söylenebilir. J. Sun ve diğerlerinin PL stabilizasyon çalışmalarında, PL şiddetinin daha kararlı olduğunu ve pik şiddetinin yüksek enerji bölgesinde değişmediğini gözlemlemişlerdir (Sun ve diğ., 2005). Rekombinasyonun daha anlaşılabilir olmasıyla ilgili Pincik ve diğerlerinin, Si:H yapıların PL' si üzerine çalışmalarında, anodizasyona bağlı çözelti etkisi ve anodizasyon sonrası örneklerin etil alkol ile yıkanmasında, Si:H bantlarının bant aralığının hidrojen ve hidroksil (OH^-) etkisiyle Si-H bağlarının bir miktar Si-O bağlarıyla yer değiştirdiğini ileri sürmüşlerdir (Pincik ve diğ., 2008).

Tablo 4.1' den de görüldüğü gibi PL spektrumları uyumlu olup, özellikle 60 s metalizasyon süreli örnekte mükemmel PL etki gözlenmektedir. Bu sonuçlara göre, bu tür örneklerin ışık yayan diyot (L.E.D.) gibi devre elemanlarının geliştirilmesinde katkıda bulunacağı söylenebilir. Sonuç olarak PL spektrumlarından görüldüğü gibi, metalizasyon süresiyle orantılı şekilde Ag atomları önemli rol oynamaktadır ve metalizasyon katkılı örneklere bakıldığında artan metalizasyon süresiyle Ag etkisine bağlı olarak PL şiddeti artmakta ve yüksek enerji yönünde kayma gözlenmektedir. Fotolüminesans spektrumları ile FTIR spektrum sonuçları yakın ilişki içinde olup, PL spektrum yorumlamalarında önem teşkil etmektedir. Birçok araştırmacı g-Si' nin fotolüminesansı üzerine yaptıkları çalışmada özellikle ortamdaki oksijen atomlarının oynadığı rolü belirleyebilmek için fotolüminesansı tamamlayıcı olarak FTIR incelemeside yapmışlardır (Prokes ve diğ., 1992, Tsai ve diğ., 1992, Hadj ve diğ., 1994, Kalem ve diğ., 1995, Gelloz ve diğ., 1999).

4.2 Sodyum (Na) Katkılı g-Si Örneklerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Sodyum katkılı g-Si örneklere ait SEM görüntüleri, FTIR ve PL spektrumları sırasıyla Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6' da gösterilmiştir.

Şekil 4.4' de görüldüğü gibi Na, hızlı bir şekilde sodyum silikat (Na_2SiO_3) oluşturarak g-Si yüzeyini kaplamıştır. 30 s metalizasyon süreli örnekteki görüntü sodyumun kuvvetli nötralize olma özelliğine bağlı olarak ortamdaki protonlarla (H^+) bir süre yer değiştirmesindendir. 60 s metalizasyon süreli örnekte yüzey protonları için yer değiştirme işlemi belirli ölçüde doyuma ulaştığından, 5 s metalizasyon süreli örneğinkine benzer görüntü oluşmaktadır.

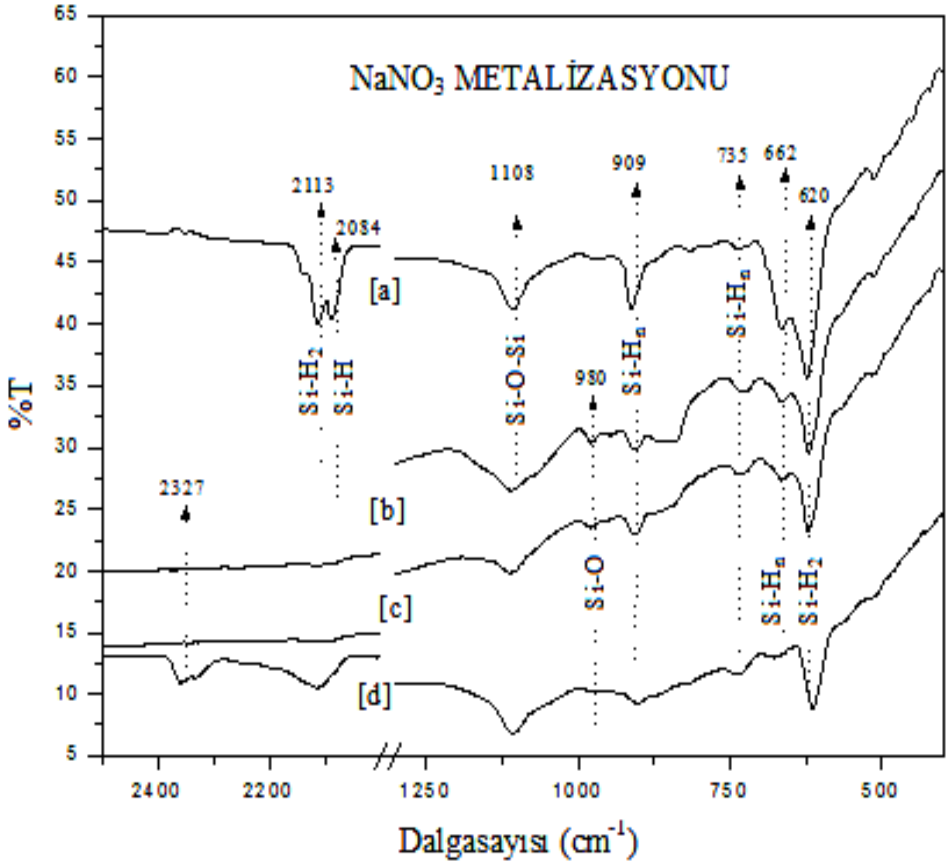


Şekil 4.4: g-Si ve Na katkılı g-Si örneklerin SEM görüntüleri.

Şekil 4.5' de farklı metalizasyon süreli Na katkılı g-Si örneklerin, FTIR spektrumları ile birlikte referans örneğin FTIR spektrumu karşılaştırılmıştır. Referans örneğin ve tüm örneklerin FTIR spektrumları 400-2500 cm^{-1} dalga sayısı bölgesinde incelenmiştir. Referans örneğe ait spektrumda; 2113, 2084, 1108, 909, 735, 662 ve 620 cm^{-1} de belirgin pikler bulunmaktadır. Bu pikler, daha önce yapılan çalışmalarda belirlenen piklerin yaklaşık değerleri alınarak belirlenecek olursa, 2113 cm^{-1}' deki pik; 2116 cm^{-1} $Si-H_2$ gerilme piki, 2084 cm^{-1}' deki pik; 2095 cm^{-1} Si-H gerilme piki (Bhave ve diğ., 1999), 1108 cm^{-1} 'deki pik; 1105 cm^{-1} Si-O-Si gerilme pikine karşılık gelir (Canham, 1990). 909 cm^{-1}' deki pik; 910 $Si-H_n$ deformasyonuna (Nasır, 1994), 735 cm^{-1}' deki pik; 740 cm^{-1} $Si-H_n$ deformasyonuna ve 620 cm^{-1}' deki pik; 621 cm^{-1} $Si-H_2$ deformasyonuna (Canham, 1990), 662 cm^{-1}' deki pik; 665 cm^{-1} $Si-H_n$ deformasyonuna (Bhave ve diğ., 1999) ait piktir.

Farklı metalizasyon süreli Na katkılı g-Si örneklerde; 1108, 980, 909, 735, 662, 620 cm^{-1}' deki pikler belirgindir. Bu pikler literatürde belirlenmiş olan piklerden en yakın pikler alınarak belirlenecek olursa, 1108 cm^{-1}' deki pik; 1105 cm^{-1} Si-O-Si piki, 735 cm^{-1}' deki pik; 740 cm^{-1} $Si-H_n$ deformasyonu, 620 cm^{-1}' deki pik; 621 cm^{-1} $Si-H_2$ deformasyonuna ait pik (Canham,1990), 980 cm^{-1}' deki pik; 985 cm^{-1} Si-O piki, 662 cm^{-1}' deki pik; 665 cm^{-1} $Si-H_n$ deformasyonu (Bhave ve diğ., 1999), 909 cm^{-1}' daki pik; 910 cm^{-1} $Si-H_n$ deformasyonuna (Nasır, 1994) ait pik olarak tanımlanabilir.

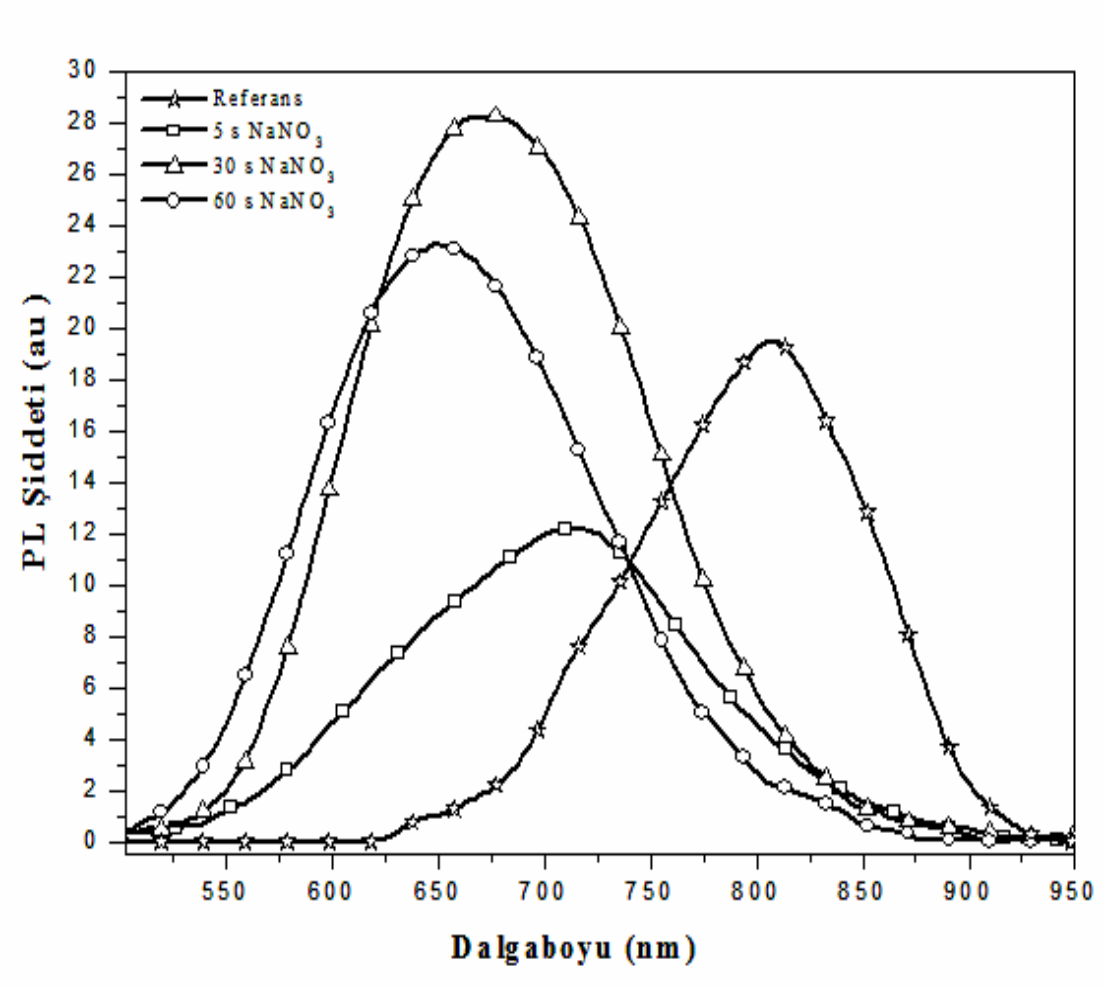
Yukarıdaki titreşim frekansları birbirine yakın olmakla birlikte, yüksek frekans bölgesine kaymaların nedeni; sodyum metasilikat oluşumuna bağlı silisyuma fazladan bir oksijenin bağlanması Si-O-Si gerilme titreşimini etkilemesi, yüzeye yakın yerlerde sodyum nötralize olarak protonla yer değiştirmesinde $Si-H_x$ gerilme titreşimlerini etkilemesinden olabilir.



Şekil 4.5: g-Si ve Na katkılı g-Si örneklerin FTIR spektrumları, [a] Referans, [b] 5 s Na katkılı g-Si, [c] 30 s Na katkılı g-Si, [d] 60 s Na katkılı g-Si.

Şekil 4.6' da Na katkılı g-Si örneklerin PL spektrumları incelendiğinde; tüm örneklerin PL spektrum tepe noktalarında, referans örneğe göre yüksek enerji yönünde kayma görülmektedir. Bu spektrumlara ait tüm datalar ayrıntılı olarak Tablo 4.2' de verilmiştir. Referans örneğin PL spektrumu tepe noktası; 808 nm iken, metalizasyon süresi 5 s olan örneğin PL spektrum tepe noktası; 716 nm' de, 30 s metalizasyon süreli örneğin; 675 nm ve 60 s metalizasyon süreli örneğin 650,5 nm' dir. Tablo 4.2' de PL spektrumuna ait diğer verilere bakıldığında FWHM (yarı yükseklikteki maksimum genişlik) değeri ve PL şiddeti değeri en büyük olan örnek; 30 s metalizasyon süreli örnektir. FWHM değeri, 5 s metalizasyon süreli örneğin; 133 nm, 30 s metalizasyon süreli örneğin; 159 nm ve 60 s metalizasyon süreli örneğin; 155 nm' dir. PL şiddeti referans örneğin; 19,5 (a.u), 5 s metalizasyon süreli örneğin; 12 (a.u), 30 s metalizasyon süreli örneğin; 28 (a.u), 60 s metalizasyon süreli örneğin ise 23 (a.u)' dur. Artan metalizasyon süresiyle PL şiddeti veya FWHM arasında bir oran yoktur. Bunun nedeni sodyumun hem nötralize olma hem de meta-

silikat oluşturmada, doğrudan ve dolaylı silisyum atomlarıyla reaksiyon vermesindendir. Özellikle 30 s metalizasyon süreli örneğin PL şiddetinin, yüksek enerji bölgesine kayması SEM görüntüsüyle de desteklenmektedir.



Şekil 4.6: g-Si ve Na katkılı g-Si örneklerin PL spektrumları.

Tablo 4.2: g-Si ve Na katkılı g-Si örneklerin PL spektrumlarına ait değerler.

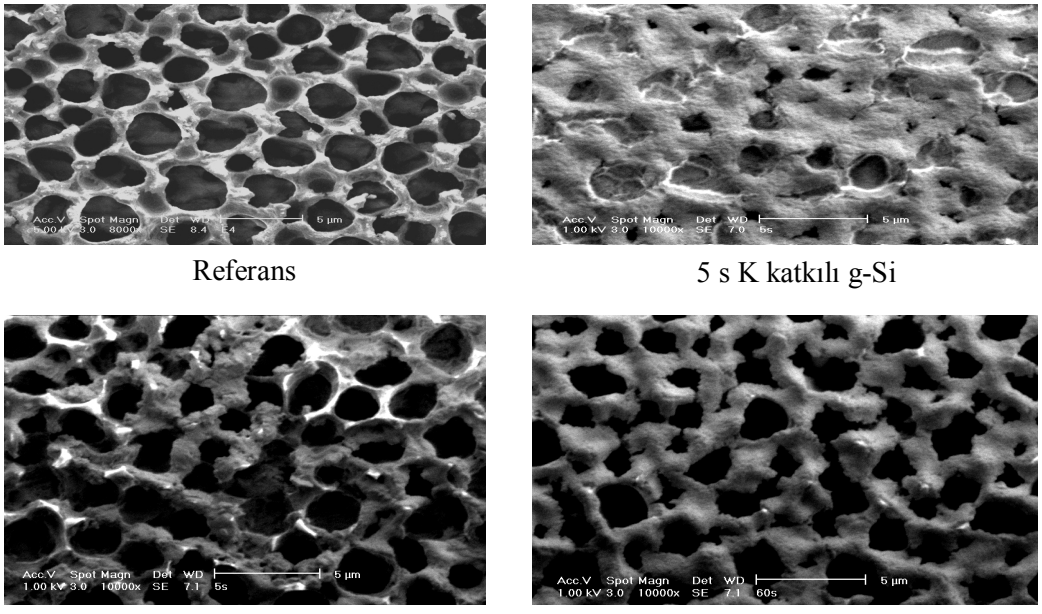
Metalizasyon Süresi	PL Spekt. Tepe Noktası (nm)	FWHM* (nm)	$Şiddet_{max}$ (a.u.)
Referans	808	132	19,5
5 s $NaNO_3$	716	133	12
30 s $NaNO_3$	675	159	28
60 s $NaNO_3$	650,5	155	23

FWHM*: (Full-Width Half Maxsimum) yarı yükseklikteki tam genişlik.

4.3 Potasyum (K) Katkılı g-Si Örneklerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Potasyum katkılı g-Si örneklere ait SEM görüntüleri, FTIR ve PL spektrumları sırasıyla Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9' da gösterilmiştir.

Şekil 4.7' de SEM görüntülerinden görüldüğü gibi, K katkılı g-Si örneklerin yüzey morfolojisi Ag katkılı g-Si örnekler kadar iyi olmamakla birlikte, onlara benzerlik göstermektedirler. 5 s metalizasyon süreli örnekte görüldüğü gibi potasyum sodyuma göre daha reaktif olduğundan, artan metalizasyon süresine göre kuvvetli tuz oluşumuna bağlı yüzey deformasyonları oluşturmaktadır. Özellikle 30 s metalizasyon süreli örnekte yüzey değişmelerinin nedeni, hidroksil (OH^-) paylaşımına bağlı potasyumun aktif rol oynayarak, killere benzer tabakalı silikatlar oluşturmasıdır. Tabakalar arasına düzenli olarak yerleşen K atomları gözenek çapına bağlı olarak, silika tabakaları hapsetmiş olmalıdır. 60 s metalizasyon süreli örnekte ise kısmi bir doyum söz konusudur.



Referans | 5 s K katkılı g-Si

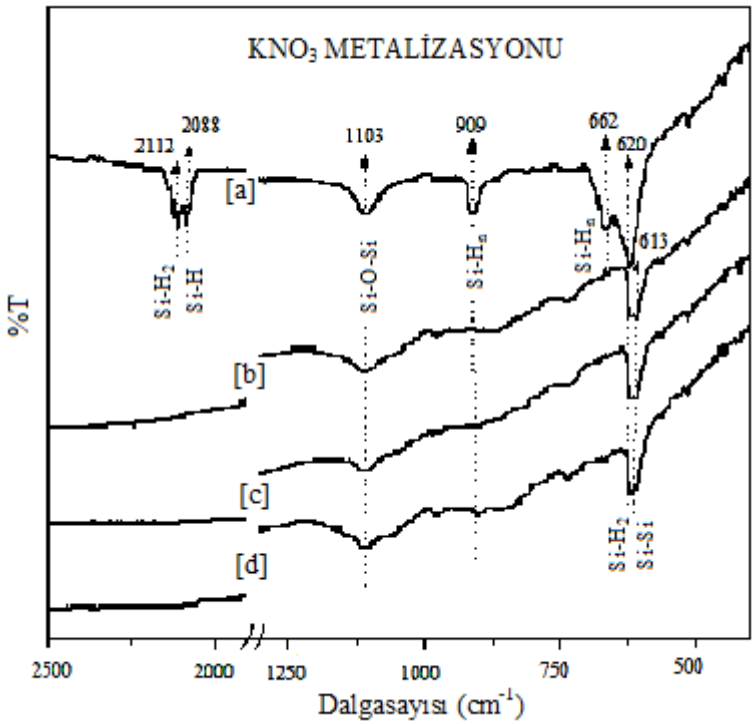
30 s K katkılı g-Si | 60 s K katkılı g-Si

Şekil 4.7: g-Si ve K katkılı g-Si örneklerin SEM görüntüleri.

Şekil 4.8' de farklı metalizasyon süreli K katkılı g-Si örneklerin FTIR spektrumları ile referans örneğin FTIR spektrumu karşılaştırılmıştır. Referans örneğe ait spektrumda; 2112, 2088, 1103, 909, 662 ve 620 cm^{-1}' de belirgin pikler bulunmaktadır. Bu pikler, daha önce yapılan çalışmalarda belirlenen piklerin yaklaşık değerleri alınarak karşılaştırılırsa; 2112 cm^{-1}' deki pik; 2116 cm^{-1} Si-H_2 gerilme piki, 2088 cm^{-1}' deki pik; 2095 cm^{-1} Si-H gerilme piki, 662 cm^{-1}' deki pik; 665 cm^{-1} Si-H_n deformasyonu (Bhave ve diğ., 1999), 1103 cm^{-1}' deki pik; 1105 cm^{-1} Si-O-Si gerilme pikine, 620 cm^{-1}' deki pik; 621 cm^{-1} Si-H_2 deformasyonuna (Canham, 1990) karşılık gelir. 909 cm^{-1}' deki pik 910 cm^{-1} Si-H_n deformasyonuna (Nasır, 1994) ait piktir.

Farklı metalizasyon sürelerinde üretilen K katkılı g-Si örneklerde; 1103, 909, 613 cm^{-1}' deki pikler belirgindir. Bu piklere literatürde belirlenmiş olan piklerden en yakın pikler; 1103 cm^{-1}' deki pik; 1105 cm^{-1} Si-O-Si piki (Canham, 1990), 909 cm^{-1}' deki pik; 910 cm^{-1} Si-H_n deformasyonu (Nasır, 1994), 613 cm^{-1}' deki pik; 619 cm^{-1} Si-Si gerilme piki (Bhave ve diğ., 1999) olarak tanımlanabilir.

2088-2112 cm^{-1} arasındaki, Si-H_x gerilme titreşimlerinin metalizasyon etkisinde gözlenmemesi, yine ağırlıklı olarak etkileşmede protonların (H) aktif rol oynadığını göstermektedir. Spektrum karşılaştırmalarında en belirgin fark; referans örnekteki 909 cm^{-1}' de gözlenen Si-H_x bükülme kiplerinin metalizasyon katkılı g-Si örneklerde gözlenmemesi, yine potasyumun hidroksil gruplar üzerinde çapraz bağlı ve düzenli çift tabaka oluşturmasına bağlı olarak düzenli yapıya geçmesindendir.

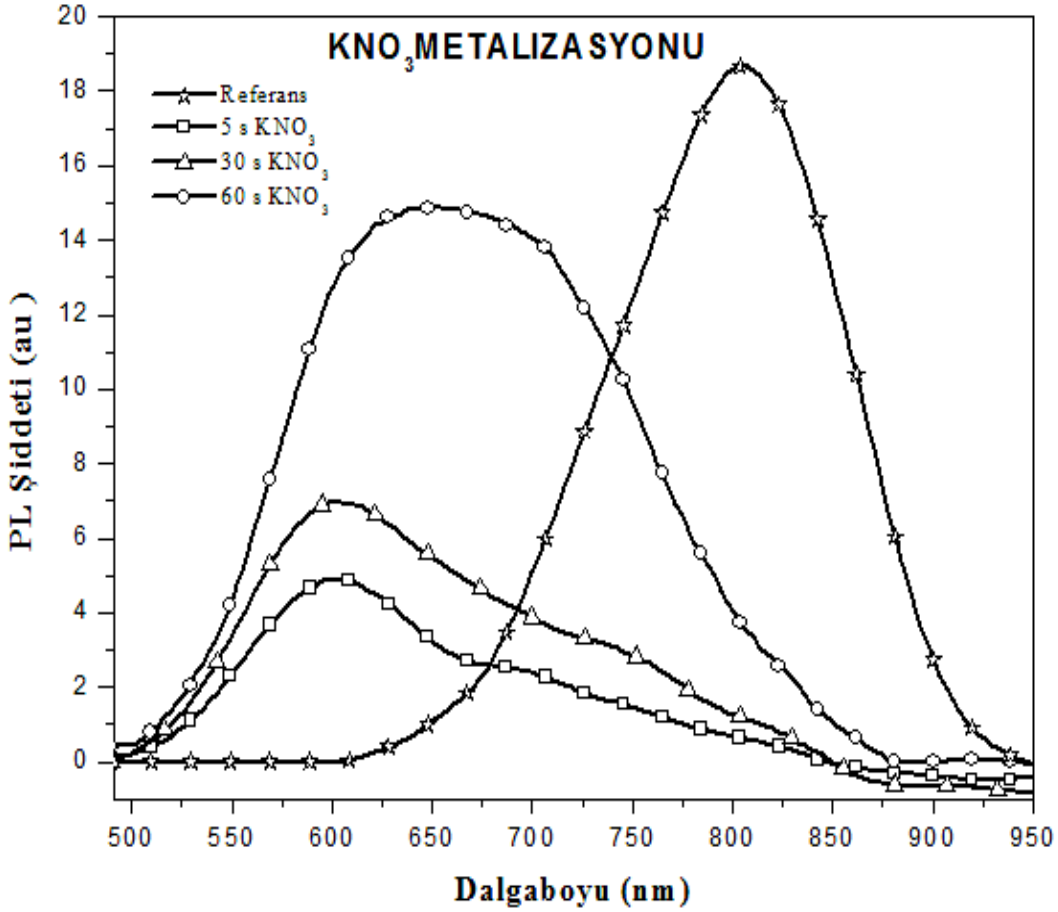


Şekil 4.8: g-Si ve K katkılı g-Si örneklerin FTIR spektrumları, [a] Referans, [b] 5 s K katkılı g-Si, [c] 30 s K katkılı g-Si, [d] 60 s K katkılı g-Si.

Farklı metalizasyon süreli K katkılı g-Si örneklere ait PL spektrumları; Şekil 4.9' da ve bu spektrumlara ait değerler; Tablo 4.3' de verilmiştir. Bu değerlere göre tüm örneklerin PL spektrum tepe noktalarında, referans örneğe göre yüksek enerji yönünde kayma görülmektedir. Referans örneğin PL spektrum tepe noktası; 807 nm, 5 s metalizasyon süreli örneğin; 602 nm, 30 s metalizasyon süreli örneğin; 604,5 nm ve 60 s metalizasyon süreli örneğin ise 660 nm' dir. FWHM ve PL şiddeti değerleri, artan metalizasyon süresi ile artmaktadır. 5 s metalizasyon süreli örneğin FWHM değeri; 145 nm, 30 s metalizasyon süreli örneğin; 166 nm, 60 s metalizasyon süreli örneğin 200 nm' dir. 5 s metalizasyon süreli örneğin PL şiddeti; 5 (a.u), 30 s metalizasyon süreli örneğin; 7 (a.u), 60 s metalizasyon süreli örneğin; 15 (a.u)' dir.

Sodyum katkılı g-Si örneklere benzer olarak K katkılı g-Si örneklerde, PL spektrumun tepe noktasının değerleri yüksek enerji bölgesine kaymakla birlikte, 5 s metalizasyon süreli örnekte maviye kayma diğerlerinden biraz daha fazladır. Bu durum; potasyum etkili çift tabakanın 5 s gibi kısa sürede ortamdaki bazik tuz dengesine bağlı olarak tam oluşmaması ve g-Si yüzey deformasyonunun başlangıç

durumda olması şeklinde yorumlanabilir. Yine referans örnekte PL şiddetinin daha yüksek olması da, yukarıda ifade edilen açıklamaların devamında gerçekleşen K etkili çift tabakanın gözenekli yapıya etkisiyle ilgili olmalıdır. Bu örneklerin PL verimliliği, Na katkılı g-Si örneklere göre daha düşük olduğu söylenebilir.



Şekil 4.9: g-Si ve K katkılı g-Si örneklerin PL spektrumları.

Tablo 4.3: g-Si ve K katkılı g-Si örneklerin PL spektrumlarına ait değerler.

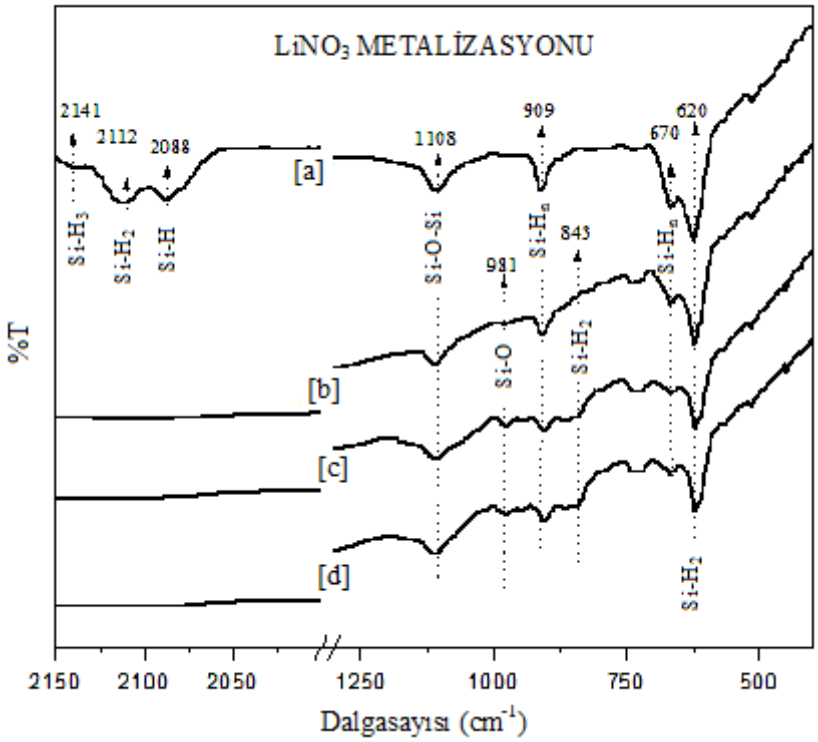
Metalizasyon Süresi	PL Spekt. Tepe Noktası (nm)	FWHM* (nm)	$Şiddet_{max}$ (a.u.)
Referans	807	137,5	18,5
5 s KNO_3	602	145	5
30 s KNO_3	604,5	166	7
60 s KNO_3	660	200	15

FWHM*: (Full-Width Half Maxsimum) yarı yükseklikteki tam genişlik.

4.4 Lityum (Li) Katkılı g-Si Örneklerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Lityum, özellikle kondansatör ve üreteç gibi devre elemanlarında yoğun hareketliliği nedeniyle kullanılan bir alkali metaldir. Ayrıca oksijen, kükürt, hidrojen gibi elementlerle kolayca tepkime vermesi nedeniyle sodyum ve potasyum katkılı g-Si örneklerin davranışlarını daha çok sayıda alkali metallere genelleştirebilmek için, bu çalışmada FTIR ve PL spektrumları incelenmiştir. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11' de sırasıyla Li katkılı g-Si örneklere ait FTIR ve PL spektrumları gösterilmektedir.

Şekil 4.10 FTIR spektrumlarından görüldüğü gibi, referans örneğe ait spektrumda; 2141, 2112, 2088, 1108, 909,670 ve 620 cm^{-1} de belirgin pikler bulunmaktadır. Bu pikler daha önce yapılan çalışmalarda belirlenen piklerin yaklaşık değerleri alınarak belirlenecek olursa, 2141 cm^{-1}' deki pik; 2139 cm^{-1} $Si-H_3$ gerilme piki, 909 cm^{-1}' deki pik; 910 cm^{-1} $Si-H_n$ deformasyonuna, (Nasır, 1994), 2112 cm^{-1}' deki pik; 2116 cm^{-1} $Si-H_2$ gerilme pikine, 2088 cm^{-1}' deki pik; 2095 cm^{-1} Si-H gerilme piki, 1108 cm^{-1}' deki pik; 1104 cm^{-1} Si-O-Si gerilme pikine, 670 cm^{-1}' deki pik; 665 cm^{-1} $Si-H_n$ deformasyonuna (Bhave ve diğ., 1999) karşılık gelir , 620 cm^{-1}' deki pik; 621 cm^{-1} $Si-H_2$ deformasyonuna (Canham, 1990) ait piktir. Farklı metalizasyon süreli Li katkılı g-Si örneklerde; 1108, 981, 909, 843, 670, 620 cm^{-1}' deki pikler belirgindir. Bu piklere literatürde belirlenmiş olan piklerden en yakın olan pikler, 1108 cm^{-1}' deki pik; 1105 cm^{-1} Si-O-Si piki, 620 cm^{-1}' deki pik; 621 cm^{-1} $Si-H_2$ deformasyonuna (Canham, 1990), 981 cm^{-1}' deki pik; 985 cm^{-1} Si-O piki (Aydınlı ve diğ., 1997), 909 cm^{-1}' deki pik; 910 cm^{-1} $Si-H_n$ deformasyonuna (Nasır, 1994), 843 cm^{-1}' deki pik; 840 cm^{-1} $Si-H_2$ cm^{-1} makaslama piki (Tsu ve Babic, 1995), 670 cm^{-1}' deki pik; 665 cm^{-1} $Si-H_n$ deformasyonuna (Bhave ve diğ., 1999) ait piklerdir.

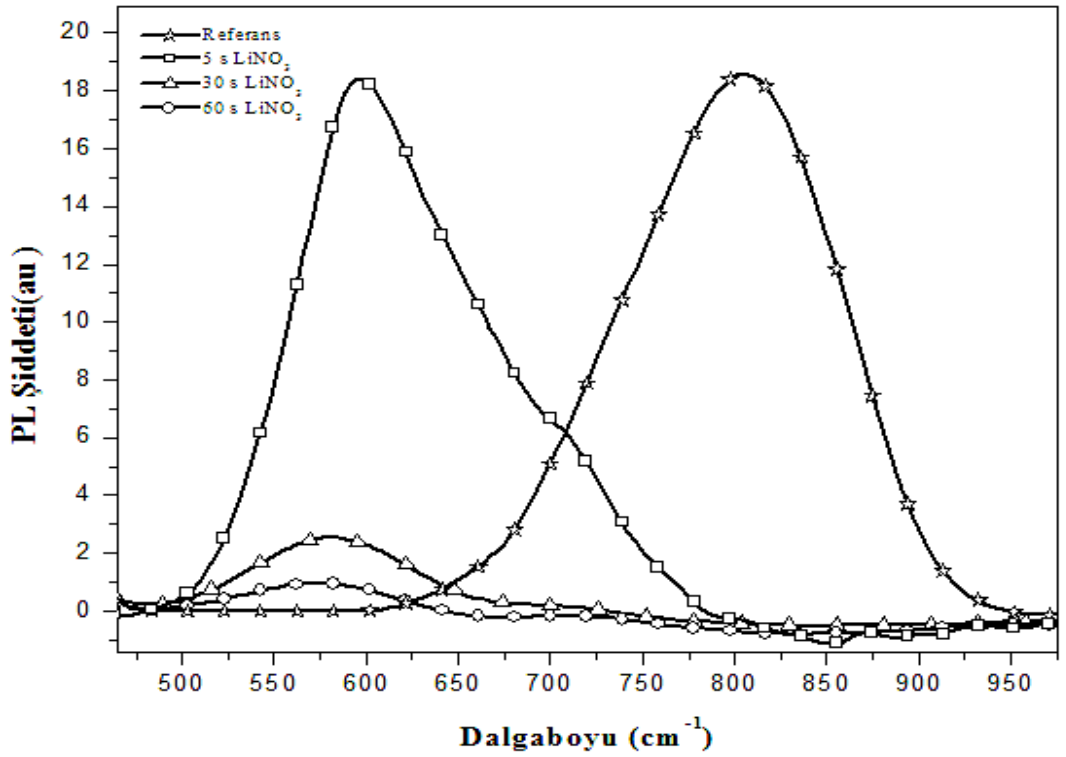


Şekil 4.10: g-Si ve Li katkılı g-Si örneklerin FTIR spektrumları, [a] Referans, [b] 5 s Li katkılı g-Si, [c] 30 s Li katkılı g-Si, [d] 60 s Li katkılı g-Si.

Düşük frekans bölgesine kaymalar lityum elektronegatifliğinin daha az olması, H ve oksijenlerle hızlı tepkime vermesinden kaynaklanmış olabilir. Karşılaştırmalarda ağırlıklı etkileşmelerin, Si-H_x bantları üzerinden yapıya koordine olan oksijen etkisiyle olduğu söylenebilir. Şekil 4.11 Li katkılı g-Si örneklere ait PL spektrumlarından da görüldüğü gibi, en kısa metalizasyon süreli örnekte maksimum şiddet gözlenmesi de lityumun yapıda çok hızlı reaksiyon verdiğini doğrulamaktadır. Li katkılı g-Si örneklerin spektrumlarına ait değerler Tablo 4.4' de verilmiştir.

Li katkılı g-Si örneklerin PL spektrumları incelendiğinde tüm örneklerin PL spektrum tepe noktalarında, referans örneğe göre maviye (yüksek enerji yönünde) kayma görülmektedir. Referans örneğe oranla bu kayma, artan metalizasyon süresine göre azalmıştır. Referans örneğin PL spektrum tepe noktası; 806 nm' de iken metalizasyon süresi 5 s olan örneğin PL spektrum tepe noktası; 597 nm' de, 30 s metalizasyon süreli örneğin; 582 nm ve 60 s metalizasyon süreli örneğin 572 nm'de dir. FWHM ve PL şiddeti değerleri; artan metalizasyon süresiyle azalmıştır. 5 s

metalizasyon süreli örneğin FWHM değeri; 116 nm ve PL şiddeti; 18 (a.u)' dir. 30 s metalizasyon süreli örneğin FWHM değeri; 101 nm ve PL şiddeti; 2,5 (a.u)'dur. 60 s metalizasyon süreli örnek için ise FWHM değeri; 92 nm ve PL şiddeti; 1 (a.u)'dir. Bu değişimin nedeni yukarıda anlatıldığı gibi lityumun aktif rol oynamasıdır. Artan metalizasyon sürelerinde ise PL şiddetlerinin hızla azalması, doyuma bağlı olarak lityumun tekrar başlangıç reaksiyonunun tersi yönünde hareket etmesi şeklinde yorumlanabilir. Bu durum lityumun, herhangi bir tuz çözeltisinde kolaylıkla iki yönlü iyonik harekete sahip olduğu ile uyuşmaktadır.



Şekil 4.11: g-Si ve Li katkılı g-Si örneklerin PL spektrumları.

Tablo 4.4: g-Si ve Li katkılı g-Si örneklerin PL spektrumlarına ait değerler.

Metalizasyon Süresi	PL Spekt. Tepe Noktası (nm)	FWHM* (nm)	$Şiddet_{max}$ (a.u.)
Referans	806	138,5	18,5
5 s $LiNO_3$	597	116	18
30 s $LiNO_3$	582	101	2,5
60 s $LiNO_3$	572	92	1

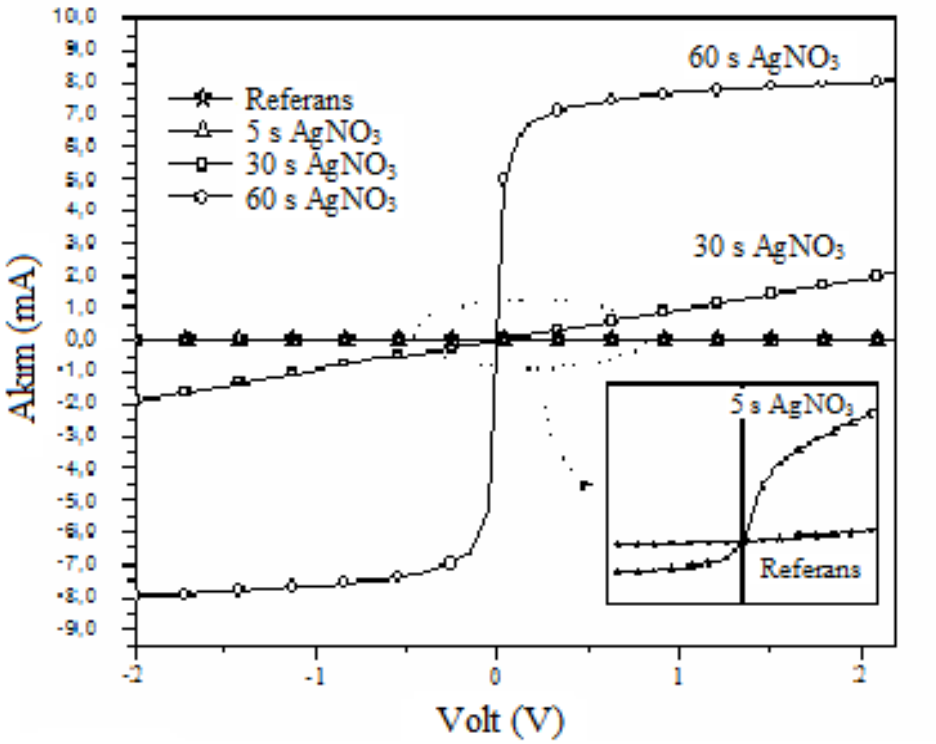
FWHM*: (Full-Width Half Maxsimum) yarı yükseklikteki tam genişlik.

4.5 Ag Katkılı g-Si Örneklerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

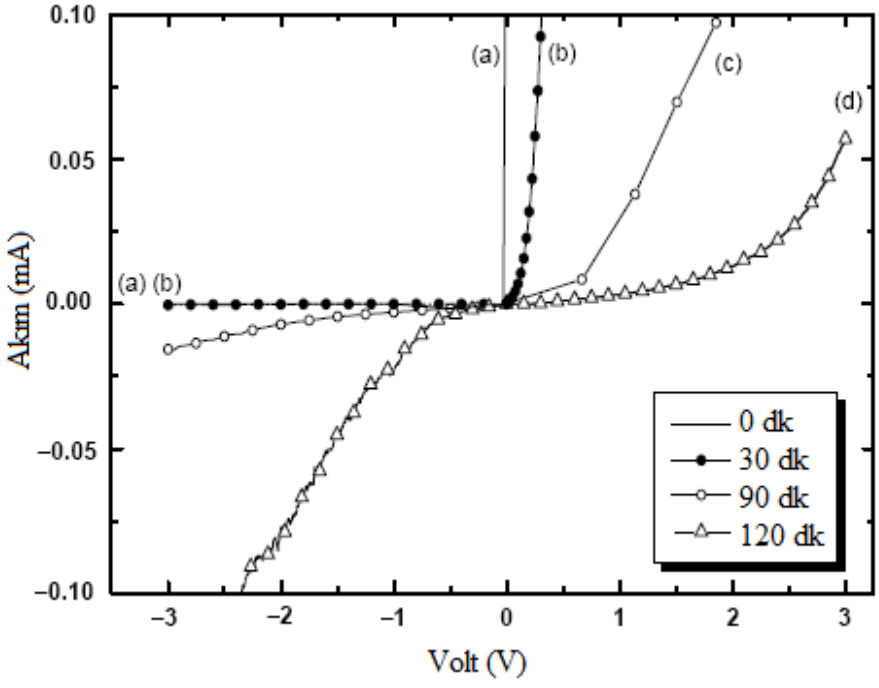
Literatürde g-Si üzerine yapılan çalışmaların çoğu, kontak/g-Sİ/Si/kontak şeklinde hacimsel ölçümleri içermekte olup yarıiletken davranışlar incelenmiştir (Priyanka ve diğ., 2007). Yine ağırlıklı olarak p-tipi Si yüzeyinde oluşturulan gözenekli yapı kontak/g-Sİ/Si/kontak şeklinde incelendiğinde Schottky davranışı gösterdiği literatürde belirtilmiştir. Bu tez çalışmasında hacimsel ölçümlerin yanı sıra, gözenekli yapıya metalizasyon katkısının elektriksel iletkenliğe etkisinin, sadece gözenek durumuyla ilgili olması için yüzeysel etkileşmeler dikkate alınmıştır. Karşılaştırmalı olarak hem referans hem Ag katkılı g-Si örneklerin her iki yüzeyinden Al kontaklar alınmıştır. Ölçümler sonucunda örneklerin, referans (Al/g-Si/Si/Al) ve Ag katkılı (Al/Ag-g-Si/Si/Al) g-Si örneklerin hacimsel akım-voltaj değişimleri Şekil 4.12' de verilmiştir. Metalizasyon süresine bağlı olarak, iletkenliğin değiştiği görülmektedir. 5 s metalizasyon süreli örneğin akım voltaj değişimi, 30 s ve 60 s metalizasyon süreli örneklere göre çok düşük olmakta ve hemen hemen referans örnek değişimi ile çakışmaktadır. Ancak Şekil 4.12' de işaretlenen ve sadece referans ve 5 s metalizasyon süreli örnek için yeterince büyütme yapıldığında, literatürle uyumlu olarak Schottky davranışı gözlenmektedir. Ancak ideal durumdan sapmalar, genelde gözenekli durumda yüzeysel etkileşmeler daha aktif olduğundan, 5 s gibi çok kısa sürede yüzeyde biriken Ag atomları reaksiyonun kesilmesine bağlı olarak sabit bir akıma doğru eğilim göstermiş olabilir. 30 s metalizasyon süreli örnek davranışının omik olması, Ag atomlarının g-Si' ye maksimum koordine olduğu bu durumun düşük elektrik alanda gerçekleştiği ve akım-voltaj ölçümü için kullanılan Al kontak malzemesinin de tüm gözenek ara yüzeyini doldurması şeklinde yorumlanabilir. 60 s metalizasyon süreli örnek davranışında 8 mA' de akımın doyuma ulaştığı gözlenmektedir. 30 s ve 60 s metalizasyon süreli örneklerin akım-voltaj değişimleri için öngörülen yorumların aynı zamanda FTIR ve PL spektrumları ile desteklendiği söylenebilir. FTIR spektrumunda 60 s metalizasyon süreli örnekte Si-H_x gerilme (2086-2136 cm^{-1}) piklerin kaybolması ve PL spektrumunda (729 nm) bu metalizasyon süresine ait pikin maksimum gözlenmesi de bu durumu doğrulamaktadır.

Yapıya koordine olan Ag atomları hem gözenek içine hem gözenek yüzeyine tutunmaktadırlar. Gözenek yüzeylerine koordine olan Ag atomları ile g-Si ara yüzeyine yakın bölgede metalizasyon süresine bağlı tuzaklanan elektronlar nedeniyle akım yoğunluğunun azalması söz konusudur. Buda kısa metalizasyon süreli örneklerde iletkenliğin azalması şeklinde yorumlanabilir. Benzer bir durum Kobayashi ve diğerlerinin çalışmalarında Si/SiO_2-Al ara yüzeyinde akım yoğunluğunun azaldığını gözlemlemişlerdir (Kobayashi ve diğ., 2004).

Ait-hamouda ve diğerlerinin Al/g-Si/Si üzerine yaptıkları çalışmada, akım-voltaj davranışlarının farklı metalizasyon sürelerine ve anodizasyon işlemlerine bağlı olduğunu ileri sürmüşlerdir (Şekil 4.13). Şekil 4.12' de görüldüğü gibi, 60 s metalizasyon süreli örnek için tipik bir diyot davranışı söz konusu olabilir. Bu durumun doğrudan metalizasyon süresine bağlı ortamdaki kimyasal etkiden kaynaklandığı söylenebilir (Ait-hamouda ve diğ., 2003). Artan metalizasyon süreli örneklerin ters akım-voltaj bölgesindeki değişimleri için tipik doğrultucu (rectifying) davranış olduğu söylenebilir. Ancak ara yüzeydeki yük yoğunluğunun belirlenmesi ve kapasitans-voltaj ölçümlerinin yapılması daha kesin bilgiler verebilir. Düşük metalizasyon süresi için (5 s), metal ve g-Si arasında SiO_x yoğunluğunun artmasına bağlı olarak yapıda mevcut olan Schottky bariyerini etkilediği şeklinde yorumlanabilir. Böylece düşük metalizasyonda iletkenlik oldukça azalmaktadır. Elektrik davranışlar Na ve K katkılı g-Si örneklerde yüzeysel ölçümlerde yoğun akım dalgalanmaları gözlenmiştir. Metal katkılı örneklerin hacimsel olarak incelenmesi özellikle Li katkılı g-Si örnekler için ilginç sonuçlar verebilir. Bu tez çalışmasında Li katkılı g-Si örnekler sadece optik davranışları incelenmek için yapıldığından, doğrudan tez konusu ile ilgili değildir.



Şekil 4.12: g-Si ve Ag katkılı g-Si örneklerin I-V karakteristiği.



Şekil 4.13: HF:Eth ile hazırlanan g-Si örneklerin I-V karakteristiği (Ait-hamouda ve diğ., 2003).

5. SONUÇ

Bu çalışmada; g-Si üretimi için, çok sayıda üretim parametresi olduğundan üretim ile ilgili parametreler sabit tutulup, sabit parametrelerde üretilen g-Si örneklere farklı metalizasyon parametreleri kullanılarak, metalizasyonun g-Si' ye etkisi incelenmiştir. Metalizasyon zamanına bağlı olarak PL özelliğindeki, yüzey kimyasındaki ve elektriksel özelliğindeki değişimler incelenmiştir.

Ag katkılı g-Si örneklerde FTIR sonuçlarına göre, metalizasyon süresinin artmasıyla, Ag atomları yapıya daha çok Si-H_x titreşim bantlarının deformasyonuna bağlı olarak, oksijen atomları üzerinden (O_ySiH_x) özellikle de yüzey atomlarına daha fazla koordine olduğunu göstermektedir. PL spektrumlarında, referans örneğe göre Ag katkılı g-Si örneklerde hem maviye kayma (yüksek enerji yönünde kayma), hem de şiddetlerinde artan metalizasyon süresiyle orantılı şekilde büyük artışlar gözlenmiştir. Ag katkılı g-Si örneklerinin I-V karakteristiğinde, Ag/g-Si ara yüzeyinde yüzeye yakın bölgede tuzaklanan elektronlar nedeniyle akım yoğunluğunun azalması söz konusu olduğundan, kısa metalizasyon süreli örneklerde iletkenliğin azaldığı söylenebilir. Bu sonuçlara göre, bu tür örneklerin ışık yayan diyot (L.E.D.) gibi devre elemanlarının geliştirilmesinde katkıda bulunacağı söylenebilir. Bu tez çalışmasında literatür dikkate alınarak, Ag katkılı g-Si örneklerin optik özellikleri ve elektrik davranışları yayınlanmak üzere Uluslar arası Hakemli bir dergiye gönderilmiştir.

Na katkılı g-Si numunelerin SEM görüntülerinde, sodyumun hızlı bir şekilde sodyum silikat (Na_2SiO_3) oluşturarak, g-Si yüzeyini kapladığı görülmüştür. Na katkılı g-Si numunelerin FTIR spektrumlarında, titreşim frekansları birbirine yakın olmakla birlikte yüksek frekans bölgesine kaymalar, sodyum meta-silikat oluşumuna bağlı silisyuma fazladan bir oksijenin bağlanması Si-O-Si gerilme titreşimini etkilerken, yüzeye yakın yerlerde sodyum nötralize olarak daha çok protonla yer değiştirmiş olmalıdır. Na katkılı g-Si numunelerin PL spektrumlarında, artan metalizasyon süresiyle PL şiddeti veya FWHM arasında bir oran yoktur.

K katkılı g-Si örneklerin SEM görüntüsü, yüzey morfolojisini Ag katkılı örneklere göstermektedir. 5 s metalizasyon süreli örnekte, potasyum sodyuma göre daha reaktif olduğundan artan metalizasyon süresine göre, kuvvetli tuz oluşumuna bağlı yüzey deformasyonları oluşturmaktadır. Özellikle 30 s metalizasyon süreli örnekte yüzey değişmelerinin nedeni, hidroksil paylaşımına bağlı potasyumun aktif rol oynayarak, killere benzer tabakalı silikatlar oluşturmasıdır. K katklı g-Si örneklere ait FTIR spektrumlarının karşılaştırılmasında en belirgin fark, referans örnekteki 909 $cm^{-1'}$ de gözlenen Si-H_x bükülme kiplerinin metalizasyon katkılı örneklerde gözlenmemesi, potasyumun hidroksil gruplar üzerinde çapraz bağlı ve düzenli çift tabaka oluşturmasına bağlı olarak düzenli yapıya geçmesi şeklinde yorumlanabilir. K katkılı g-Si örneklerin PL verimliliğinin, Na katkılı örneklere göre daha düşük olduğu görülmüştür.

Na ve K katkılı örneklerin davranışlarını daha çok sayıda alkali metallere genelleştirebilmek için bu çalışmada, Li katkılı g-Si örneklerin FTIR ve PL spektrumları incelenmiştir. FTIR spektrumlarında; düşük frekans bölgesine kaymalar lityum elektronegatifliğinin daha az olması, hidrojen ve oksijenlerle hızlı tepkime vermesinden kaynaklanmış olabilir. Karşılaştırmalarda ağırlıklı etkileşmelerin, Si-H_x bantları üzerinden yapıya koordine olan oksijen etkisiyle olduğu söylenebilir. Li katkılı g-Si örneklere ait PL spektrumlarında, en kısa metalizasyon süreli örnekte maksimum şiddet gözlenmesi de lityumun yapıda çok hızlı reaksiyon verdiğini doğrulamaktadır. Li katkılı g-Si örneklerin PL spektrumlarında, FWHM ve PL şiddeti değerleri; artan metalizasyon süresiyle azalmıştır. Bunun nedeni, artan metalizasyon sürelerinde PL şiddetlerinin hızla azalması, lityumun tekrar başlangıç reaksiyonunun tersi yönünde hareket etmesi şeklinde yorumlanabilir.

Elektrik davranışları incelendiğinde, Na ve K katkılı g-Si örneklerde yüzeysel ölçümlerinde yoğun akım dalgalanmaları gözlenmiştir. Metal katkılı örneklerin hacimsel olarak elektrik davranışlarının incelenmesi, özellikle Li katkılı örnekler için ilginç sonuçlar verebilir. C-V ve empedans ölçümleri de, yük taşıyıcıları, tuzak seviyeleri ve yüzey kirliliği hakkında daha detaylı bilgi verebilir ve buna bağlı olarak ta metal katkılı g-Si yapıların kullanım alanlarına olumlu katkı sağlayacağı söylenebilir.

KAYNAKLAR

Ait-Hamouda, K., Gabouze, N., Hadjersi, T., Benrekaa, N., Outemzabet, R., Cheraga, H., Beldjilali, K., Mahmoudi, B., "Influence of solution resistivity and postanodizing treatments of PS films on the electrical and optical properties of metal/PS/Si photodiodes", ***Solar Energy Materials & Solar Cells,*** 76, 535–543, (2003).

Aydınlı, A., Timofeev, F., Simitrnitski, V., B., and et al., "Düşük boyutlu yarıiletken yapıların optik özellikleri", ***Tbag-1244***, Ankara, (1997).

Baykut F., "Modern Genel Anorganik Kimya", Birinci Baskı, ***İstanbul Üniversitesi Yayınları,*** 56-512, (1979).

Bhave, T., M., Hullavarad, S., S., Bhoraskar, S., V., et al., , "Ftır studies of swift silicon and oxygen ion irradiated porous silicon", ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research***, B156, 121-124, (1999).

Bourenane, K., Keffous, A., Nezzal, G., Bourenane, A., Boukennous, Y., Boukezzata, A., "Influence of thickness and porous structure of SiC layers on the electrical properties of Pt/SiC-pSi and Pd/SiC-pSi Schottky diodes for gas sensing purposes", ***Sensors and Actuators B,*** 129, 612-620 (2008).

Boylestad, R., and Nashelsky, L., "Electronic Devices and Circuit Theory", Third edition, ***M.E.B. Publish-Ankara***, 11-23, (1994).

Caferov, T., "Yarıiletken Elektroniği", Birinci Baskı, ***Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi İstanbul***, 20-86, (2000).

Canham, L., T., "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", ***Applied Physics Lett***ers, 57 (10), 1046-1048, (1990).

Canham, L., T., "Procress towards underdansting and explorting the luminescent properties of higly porous silicon, optical properties of low dimensional silicon structures", Edited by: Daniel C. Bensahel et al., First edition, ***Kluwer Academic Publishers***, 81-95, (1993).

Carl Rod Nave, C., R., 2001, "Condensed Matter [online]" Atlanta, Georgia / Georgia State University, www.hyperphysics.phy-astr.gsu.edu (Ziyaret tarihi: 12 Şubat 2008).

Chang, S., S., Sakai, A., and Hummel, R., E., "Luminescence properties of ambient air aged and thermally oxidized porous silicon", ***Materials Science Engineering B***, 64, 118-122, (1999).

Collins, R., T., Fauchet, P., M., and Tischler, M., A., "Porous silicon: From Lıminescence to LEDs", ***Physics Today***, 50(1), 24-31, (1997).
Cullis, A., G., "The structural and luminescence properties of porous silicon", ***Applied Physics Reviews***, 82 (3), 910-943, (1997).

Demir M., Demirci Ş., Usanmaz A., "Anorganik Kimya Temel Ders Kitabı", Birinci baskı, ***Devlet Kitapları,*** 163-177, (2002).

Ferendeci, A., M., "Physical fountation of solid state and electron devices", First edition, ***Mc Graw-Hill College***, Chap. 7, (1991).

Gelloz, B., B., and Herino, B., R., "Ligt induced porous silicon photoluminescence quenching", ***Journal of Luminescence***, 82, 205, (1999).

Gösele, U., Lehmann, V., "Porous silicon quantum sponge structures: Formation mechanism, preparation methods and some properties, Porous Silicon", Editors: Zhe Chuan Feng, Raphael Tsu, ***World Scientific Publishing Co.***, 17-21, (1994).

Gupta, P., Dillon, A., C., Bracker, A., S., and George, S., M., "FTIR studies of H_2O and D_2O decomposition on porous silicon surfaces", ***Surface Science Letters***, 245, 360-372, (1991).

Güven, G., A., "Ag-gözenekli silisyum eklemlerin kapasitif özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, ***Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İstanbul, 3-22, (2003).

Hadj, N., Vergnat, M., Donato, P., H., Delatour, D., E., "Interpretation of the luminescence quenching in chemically etched porous silicon by the desorption of SiH_3 species", ***Applied Physics Letter***, 65, 82, (1994).

Hadjersi, T., and Gabouze, N., "Luminescence from porous layers produced by Ag-assisted electroless etching", ***Physics State Solid***, 4, 2155-2159, (2007).

Harraz, F., A., Sakka, T., Ogata, Y., H., "Effect of chloride ions on immersion plating of copper onto porous silicon from a methanol solution", ***Electrochimica Acta***, 47, 1249-1257, (2002).

Henderson, B., Imbusch, G., F., "Optical spectroscopy of inorganic solids", ***Clarendon press-Oxford***, Second edition, 258-261, (1989).

Herino, R., "Porous silicon for microelectronics and optoelectronics", ***Materials Science and Tecnology***, 13:1111, 965-970, (1997).

Huanca, D., R., Ramirez-Fernandez, F., J., Salcedo, W., J., "Porous silicon optical cavity structure applied tohigh sensitivity organic solvent sensor", ***Microelectronics Journal***, 39, 499–506, (2008).

Kalem, Ş., Rosenbauer, M., "Optical and structural investigation of stain etched silicon", ***Applied Physics Letter***, 67, 2551, (1995).

Kanemitsu, Y., "Light emission from porous silicon and related materials", ***Physics Reports,*** 263, 1-91, (1995).

Kayahan, E., "Gözenekli silisyumun mikro yapısı ve optik özellikleri", Doktora Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Kocaeli, 33-102, (2003).

Kittel, C., "Katıhal Fiziğine Giriş", Dördüncü baskı, Çeviri: Bekir Karaoğlu, ***Bigitek Yayıncılık***, 5-24, (1996).

Kobayashi, H., Takahashi, M., Miada, O., Asano, A., Kubota, T., Ivanco, J., Nakajima, A., Akimoto, K., "Semiconductor surface and interface passivation by cyanide treatment", ***Applied Surface Science***, 235, 279-292, (2004).

Lapkin, A., A., Boddu, V., M., Aliev, G., N., Goller, B., Polisski S., Kovalev, D., "Photo-oxidation by singlet oxygen generated on nanoporous silicon in a LED-powered reactor", ***Chemical Engineering Journal*** , 136, 331–336, (2008).

Lehmann, V., and Gosele, U., "Porous silicon formation: a quantum wire effects", ***Applied Physics Letters***, 58 (8), 856-858, (1991).

Lehmann, V., "Microporous silicon: formation mechanism and preparation method, optical properties of low dimensional silicon structures", Edited by: Daniel C. Bensahel et al., First Edition, ***Kluwer Academic Publishers***, 1-11, (1993).

Lu, Y., W., Du, X., W., Sun, J., and Han, X., "Influence of surface Si-Ag bonds on photoluminescence of porous silicon", ***Journal of Applied Physics 100***, 63512-63515, (2006).

Nasır, M., I., "Elemantel analysis of metallised porous silicon using nuclear techniques", PhD Thesis, School of Physics and Space Research, ***The University of Birmingham***, UK.(1994).

Ömür, C., B., "Gözenekli silisyumun elektriksel ve optik özellikleri", Doktora Tezi, ***Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İstanbul, 3-40, (1999).

Öztemel, S., "Metal-gözenekli silisyum eklemlerin elektriksel özellikleri", Doktora Tezi, ***Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İstanbul, 4-8, (1999).

Parkhutik, V., P., Albella, J., M., Martinez-Duart, J., M., "Different types of pore structure in porous silicon", ***Applied Physics Letters***, 62(4), 366-367, (1993).

Parkhutik, V., "Porous silicon-mechanisms of growth and applications", ***Solid-State Electronics***, 43, 1121-1141, (1999).

Pincik, E., Brunner, R., Kobayashi, H., Takahashi, M., Kucera, M., "Photoluminescence of very thin oxide/a-Si:H structures passivated in HCN solutions", ***In Applied Surface Science***, 254, 3710-3714, (2008).

Priyanka, Sharma, S., N., Salam, S.,Husainc, M., Lala, M., "Comparison of the properties of porous silicon films with different back contacts (Ag, Al) for possible photovoltaic applications", ***Solar Energy Materials & Solar Cells,*** 91, 1510–1514, (2007).

Prokes, S., M., Glembocki, O., J., Bermudez, V., M., Kaplan, R., "SiH_x excitation: An alternate mechanism for porous Si photoluminescence", ***Physical Review B***, 45, 13788, (1992).

Rossi, A., M., Wang, L., Reipa, V., Murphy, T., E., "Porous silicon biosensor for detection of viruses", ***Biosensors and Bioelectronics,*** 23, 741-745, (2007).

Sasano, T., Murota, R., Yamauchi, Y., Sakka, T., Ogata, Y., H., "Re-dissolution of copper deposited porous silicon in immersion plating", ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, 559, 125-130, (2003).

Sun, J., Lu, Y., W., Du, X., W., Kulinich, S., A., "Improved visible photoluminescence from porous silicon with surface Si-Ag bonds", ***Applied Physics Letters,*** 86, 171905-171907, (2005).

Smith, R., L., Chuang, S., F., Collins, S., D., "Porous silicon morpbologies and formation mechanism", ***Sensors and Actuators A: Physical***, 23, 825-829, (1990).

Smith, R., L., and Collins, S., D., "Porous silicon formation mechanisms", ***Journel Applied Physics***, 71, R1-R22, (1992).

Şendil, F., "Üçgen dalga uygulanarak oluşturulan gözenekli silisyumun yapısal özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Antalya, 3-13, (2001).

Tsai, C., and Kinosky, D. S., "Correlation between silicon hydride species and the photoluminescence intensity of porous silicon", ***Applied Physics Letter***, 60, 1700, (1999).

Tsu, R., and Babic, D., " Doping of a quantum dot and self- limiting effect in electrochemical etching", ***Porous silicon: science and technology***, Edit by: Jean-Clode Vial et al., Sipringer-Verlag, 540, 111, (1995).

Uhlir, A., "Electrolytic shaping of germanium and silicon", Bell System Tech. J., 35, 333-347, (1956).

Vial, J., C., and Mihalcescu, I., "Phenomenological properties of the fast (blue) and slow (red) components in the photoluminescence of porous silicon, Optical properties of low dimensional silicon structures, Editors: Bensahel, D., C., Canham, L., T., Ossicini, S., ***Kluwer Academic Publishers,*** 117-121, (1993).

Wei, S., Li, W., Zhang, F., Zhao, X., "Adsorption of Ag on Si(1 0 0) surface", ***Physica B***, 390, 191-195, (2007).

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Kocaeli'nde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli'nde tamamladı. 2001 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2006 yılında Fizikçi olarak mezun oldu. 2006-2007 güz döneminde Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen aynı bölümde yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir.