T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETANOL VE DİĞER ALKOLLER İLE YIKAMANIN GÖZENEKLİ SİLİSYUM TABANLI YAKIT PİLLERİNİN VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

FATMA DİLARA KÖRPEOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. ÇİĞDEM NUHOĞLU

EŞ DANIŞMAN
DOÇ. DR. SÜREYYA AYDIN YÜKSEL

İSTANBUL, 2017

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETANOL VE DİĞER ALKOLLER İLE YIKAMANIN GÖZENEKLİ SİLİSYUM TABANLI YAKIT PİLLERİNİN VERİMİNE ETKİSİ

Fatma Dilara KÖRPEOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 12.06.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Çiğdem NUHOĞLU

Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Çiğdem NUHOĞLU

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Çiğdem ORUÇ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Gökhan ALGÜN

İstanbul Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Projeler Koordinatörlüğü'nün 2014-01-01-YL05 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimi planlayıp yöneten, bilgi ve tecrübesi ile çalışmalarıma yön veren, tezimin her aşamasında yanımda olan değerli hocalarım Prof. Dr. Çiğdem NUHOĞLU ve Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran, 2017

Fatma Dilara KÖRPEOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vii

KISALTMA LİSTESİ iix

ŞEKİL LİSTESİ x

ÇİZELGE LİSTESİ xii

ÖZET xiii

ABSTRACT xiv

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 2

2.2 Tezin Amacı 7

2.3 Hipotez 7

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER 8

2.1 Yarıiletkenler 8

2.2 Tek Kristal Silisyumun Tarihsel Gelişimi 11

2.3 Tek Kristal Silisyumun Özellikleri 12

2.4 Gözenekli Silisyum 13

2.4.1 Gözenekli Silisyumun Tarihsel Gelişimi 13

2.4.2 Gözenekli Silisyumun Elde Edilmesi 14

2.4.3 Gözenekli Silisyumda Gözenek Oluşumu 15

2.5 Metal/Gözenekli Silisyum/Silisyum Eklemlerin Oluşumu ve Eklemlerin Uygulama Alanları 16
2.5.1 Gözenekli Silisyumun Güneş Pili Uygulamalarında Kullanılması 16
2.5.2 Gözenekli Silisyumun Nem Sensörü Uygulamalarında Kullanılması 18
2.5.3 Gözenekli Silisyumun Gaz Sensörü Uygulamalarında Kullanılması 22
2.5.4 Gözenekli Silisyumun Yakıt Pili Uygulamalarında Kullanılması 22
BÖLÜM 3
DENEYSEL ÇALIŞMALAR 30
3.1 Gözenekli Silisyumun Oluşturulması 30
3.2 Au/PS/Si Eklemlerin Oluşturulması 31
3.3 Au/PS/Si Eklemlerin I-V Karakteristiklerinin Belirlenmesi ve Karakterizasyonu 32
3.3.1 Metal/GS Eklemlere Omik Kontakların Hazırlanması 32
3.3.2 Metal Yarıiletken Kontaklar 33
3.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 35
3.5 Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) 37
3.6 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) 39
BÖLÜM 4
BULGULAR VE TARTIŞMA 41
4.1 Gözenekli Silisyum Yapının Morfolojik ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi 41
4.2 Gözenekli Silisyum Yapının EPR Analizi 43
4.3 Gözenekli Silisyum Yapının FTIR Analizi 44
4.4 Au/Gözenekli Silisyum/Silisyum Yakıt Pillerinin Elektriksel Karakterizasyonu 45
BÖLÜM 5
SONUÇ ve ÖNERİLER 48
KAYNAKLAR 50
ÖZGEÇMİŞ 58

SİMGE LİSTESİ

Ω	Ohm
β	Bohr Magnetonu
ν	Mikrodalda Frekansı
ρ	Yoğunluk
µm	Mikrometre
µL	Mikrolitre
^{o}C	Derece
Au	Altın
B	Bor
B_r	Rezonans Manyetik Alan
CdS	Kadmiyumsülfür
CdTe	Kadmiyumselenür
CO_3	Karbon trioksit
Cu	Bakır
E_f	Fermi Enerji Seviyesi
e	Elektronun Yükü ($1,6\times10^{-19}$ J)
F	Flor
d	Kalınlık
g	Gram
Ga	Galyum
GaAs	Galyumarsenit
h	Planck Sabiti ($6.62x10^{-34}$ J.s), Yükseklik
H_2O	Su
HF	Hidroflorik asit
I	Akımı
J	Akım Yoğunluğu
J_{sc}	Kısa Devre Akımı
K	Kelvin
k	Boltzman Sabiti
KOH	Potasyum hidroksit
kW	Kilowatt
kWh	Kilowatt-hour
kg	Kilogram
M	Molarite
m	Kütle

mL	Mililitre
mV	Milivolt
mA	Miliamper
MW	Megawatt
N	Derişim
n	Kırılma indisi
$NaBH_4$	Sodyumborohidrür
NH_3	Amonyak
nm	Nanometre
Mg	Magnezyum
P	Fosfor
R_H	Nem
Pd	Paladyum
Pt	Platin
P	Gözeneklik
q	Yük
Sb	Antimon
T	Mutlak Sıcaklık
TiO_2	Titantumoksit
W	Watt
V	Gerilim
V_{oc}	Açık Devre Gerilimi

KISALTMA LİSTESİ

DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DEFC	Direct Ethanol Fuel Cell
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
FTIR	Fourier Transform Infrared
GS	Gözenekli Silisyum
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
Pa	Pascal
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PS	Porous Silicon
ppm	Parts Per Million
SEM	Scanning Electron Microscobe (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. 1 Alkali yakıt pili hücresi gösterimi 3
Şekil 1. 2 Fosforik asit ve PEM yakıt pili hücreleri gösterimi 4
Şekil 1. 3 Erimiş Karbonat yakıt hücresi gösterimi 5
Şekil 1. 4 Katı oksit yakıt hücresi gösterimi 5
Şekil 2. 1 Yalıtkan yarıiletken ve iletken maddelerin enerji diyagramları 8
Şekil 2. 2 Bor ile katkılanmış silisyum 9
Şekil 2. 3 Fosfor ile katkılanmış silisyum 10
Şekil 2. 4 Katkılanmamış silisyumun Fermi enerjisi 11
Şekil 2. 5 N-tipi katkılı silisyumun bant diyagramı 11
Şekil 2. 6 P-tipi katkılı silisyumun bant diyagramı 11
Şekil 2. 7 Silisyum kristalindeki kovalent bağ yapısı 12
Şekil 2. 8 Silisyum kristalinin yapısı 12
Şekil 2. 9 Gözenekli silisyum SEM görüntüsü 14
Şekil 2. 10 Temel anodizasyon hücresinin gösterimi 15
Şekil 2. 11 Lehman ve Gösele tarafından öngörülen silisyumun asınma seması 16
Şekil 2. 12 Metal-GS-Si yapının farklı bağıl nem ortamlarındaki akım gerilim karakteristiği 18
Şekil 2. 13 Cu-GS-Si yapının akım gerilim karakteristiği (1) karanlık and (2) aydınlık (150 mW/cm^2) 19
Şekil 1. 14 Cu-GS-Si yapının akım gerilim karakteristiği (1) 45% RH, (2) 80% RH ve (3) saf hidrojen 19
Şekil 2. 15 Cu-GS yapıda nemin fonksiyonu olarak nem voltajı değişimi [32] 20
Şekil 2. 16 Au–PS yapının farklı nem oratnlarında ters yön akım gerilim karakteristikleri karakteristikleri(1) 45% RH, (2) 70% RH, (3) 83% RH, (4) 90% RH and (5) 99% RH (T= 300 K) [34] 21
Şekil 2. 17 Au–PS yapı için açık devre gerilimi-RH değişimi grafiği (T = 300 K) [34] 21
Şekil 2. 18 Hidrojen algılama düzeneği 22
Şekil 2. 19 H_2 gaz/oda ortamında sensör direnç-zaman ölçümleri 23
Şekil 2. 20 (1) oda koşullarında (2) CO ortamında Metal/GS/Si yapıların akım gerilim ve ters yön akım gerilim karakteristiği 24
Şekil 2. 21 (1) oda koşullarında (2) H_2S ortamında Metal/GS/Si yapıların akım gerilim ve ters yön akım gerilim karakteristiği 24
Şekil 2. 22 Mikro Yakıt Pili Dizaynı [73] 26
Şekil 2. 23 Noktalar GS membranın düz çizgi Nafion 117 membranın proton iletkenliği [73] 27

Şekil 2. 24 Mikro yakıt pili şematik ve fotoğraf gösterimi [80] 27
Şekil 2. 25 $NaBH_4$:H_2O çözeltisinin iletkenliği 28
Şekil 2. 26 Au/GS/Si pilde $NaBH_4$ konsantrasyonuna bağlı üretilen açık devre gerilimi değişimi [17]……29
Şekil 2. 27 Au/GS/Si yapının akım gerilim karakteristiği (1) normal hava ortamında (300 K,% 40 RH), (2) dH_2O ve (3) H_2S + H_2O çözeltisi içinde (80 Mm) [72]……29
Şekil 3. 1 Elektrokimyasal anodizasyon hücresinin şematik gösterimi 30
Şekil 3. 2 Vakumda GS/Si üzerine metal kaplanması şematik gösterimi 32
Şekil 3. 3 Yaklaşık omik kontakların akım-gerilim karakteristikleri: a) küçük doğrultma sahip omik kontak, b) direnci gerilime bağlı olan omik kontak (Caferov [52]) 33
Şekil 3. 4 Φm> ΦnSi şartı için metal ve n-tipi silisyumun kontak oluşumu 33
Şekil 3. 5 Φm< ΦnSi şartı için metal ve n-tipi yarıiletken kontak oluşumu 34
Şekil 3. 6 Metal/GS/Si yapının kontaklarının şematik gösterimi 35
Şekil 3. 7 Örneklerin akım-gerilim karakteristiklerinin ölçüm devresinin seması 35
Şekil 3. 8 SEM cihazının şematik gösterimi 36
Şekil 3. 9 EPR spektrometresinin şeması 39
Şekil 3. 10 FTIR spektrometresinin şeması 40
Şekil 4. 1 GS yapının SEM görüntüleri: (a) Anodizasyon sonrası işlem görmemiş GS yapının üstten görünümü, (b) 24 saat etanol içinde bekleme sonrası GS üstten görünümü……41
Şekil 4. 2 GS yapının EDS Analizleri: (a) Anodizasyon sonrası işlem görmemiş GS, (b) 24 saat etanol içinde bekleme sonrası ……42
Şekil 4. 3 GS yapının EPR spektrumu (a) Anodizasyon sonrası işlem görmemiş GS, (b) 24 saat etanol içinde bekleme sonrası……44
Şekil 4. 4 GS yapının FTIR spektrumu (a) Anodizasyon sonrası işlem görmemiş GS, (b) 24 saat etanol içinde bekleme sonrası 45
Şekil 4. 5 Au/GS/Si yapının oda ve (3:2) EtOH:dH_2O yakıt içinde akım gerilim karakteristikleri (a) Anodizasyon sonrası işlem görmemiş GS ile hazırlanmış, (b) 24 saat etanol içinde bekleyen GS ile hazırlanmış…… 45
Şekil 4. 6 Au/GS/Si yapının (3:2) EtOH:dH_2O yakıt içinde kısa devre akım yoğunluğu-Açık devre gerilim karakteristiği (a) Anodizasyon sonrası işlem görmemiş GS, ile (b) 24 saat etanol içinde bekleyen GS ile hazırlanmış…… 46

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1. 1 Silisyumun bazı özellikleri……13

ETANOL VE DİĞER ALKOLLER İLE YIKAMANIN GÖZENEKLİ SİLİSYUM TABANLI YAKIT PİLLERİNİN VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Fatma Dilara KÖRPEOĞLU

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Çiğdem NUHOĞLU

Eş Danışman: Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL

Bu tezin amacı, mikro gözenekli silisyum (GS) membrana etil alkol ve alkollerin etkisinin taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Enerji dağılımlı x-ışını floresans spektroskopisi (EDXRF/EDS), Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) ve Elektron paramanyetik rezonans (EPR) teknikleriyle incelenmesi, sonuçlarının rapor edilmesi ve Au/GS/Si direkt yakıt pillerine etkisinin belirlenmesidir. GS membranlar n-tipli Silisyum üzerinde anodik aşındırma yöntemiyle aydınlatma altında hazırlanmıştır. GS/Si yapı altın elektrot (Au) kaplama yapılmadan önce 24 saat etanol içinde tutularak gözenek yüzeyinin oksitlenmesi sağlanmıştır. Etanolde bekletmenin Au/GS/Si yakıt pillerinin etanolde açık devre gerilim ve kısa devre akımları 6-10 kat arttırdığı gözlenmiştir. Au/GS/Si pillerde görülen bu gelişme etanolün oksitleme etkisi sonucunda gözenek yüzeyinde dangling bağların konsantrasyonunun ve membranın proton iletkenliğini arttırmasına bağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Gözenekli silisyum, yakıt pili, DEFC, EPR.

ABSTRACT

ANALYZE OF THE EFFICIENCY OF POROUS SILICON BASED FUEL CELLS WASHED WITH ETHANOL AND OTHER ALCOHOLS

Fatma Dilara KÖRPEOĞLU

Department of Physics

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Çiğdem NUHOĞLU

Co-Adviser: Assoc. Prof. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL

The objective of the thesis is to report results on Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Flourescence Spectra (EDXRF/EDS), Fourier transform infrared (FTIR) and electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of ethanol and other alcahols treated microporous silicon (PS) membrane and it influence on electrical parameters of Au/PS/Si direct ethanol fuel cells. Porous silicon membranes have been prepared on n-type silicon using the anodic etching under illumination. PS/Si before Au electrode deposition was kept in ethanol solution for 24 h to oxidize the extended pore surfaces. Increase of the open-circuit voltage and the short-circuit current for Au/PS/Si fuel cell with ethanol-treated PS membrane bed with ethanol by factor of 6-10 in compared with that untreated membrane was observed. Improve the electrical parameters of Au/PS/Si cells is attributed to oxidized effect of ethanol treatment resulting in increased concentration of dangling bonds on pore surfaces and increase of proton conductivity of PS membrane.

Keywords: Porous silicon, fuel cell, DEFC, EPR

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Silisyum üretim teknolojisine entegre edilebilen mikro güç kaynaklarının geliştirilmesi taşınabilir uygulamalar için büyük önem taşır. Hidrojen yakıt pilleri basit yapısı ve çevresel faydaları sebebi ile günümüzde ilgi görmektedir. Şu anda düşük güç uygulamalarının araştırması iki ana konudadır: Proton değiştirici membranlı yakıt pili (PEMFC) ve doğrudan methanol yakıt pili (DMFC). Temelde bu piller için kullanılan yakıt farklıdır. PEMFC için hidrojen gazı, DMFC için sıvı metanoldür ve sıvı metanolü doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür. Eski yöntemlerde depolama, ulaşım, düzeltme ve gaz halindeki hidrojeni işleme gibi konularda zorlukla karşılaşılmaktadır. Yayınlanan çalışmaların çoğu mikro üretim teknolojisi ile uyumlu olmayan organik polimer membranlı (Nafion) metanol yakıt pillerine ayrılmıştır [1]. Etanol (8 kWh/kg), metanol (5.5 kWh/kg) e kıyasla daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptir. Etanol toksik değildir ve kolayca yenilenebilir biyokütle kaynaklardan elde edilir. Literatürde Gözenekli Silisyum (GS) polimer membran ile doğrudan etanol yakıt hücreleri (DEFC) üzerinde araştırmalara yer verilmiştir [2]. GS anot ile GS katot arasına bir Nafion membran sandiviç yapılarak DEFC yapısı kullanılarak açık devre gerilimi ve maksimum güç yoğunluğu sırasıyla 260 mV and 8.1 mW/cm^2 olan mikro yakıt pilleri elde edilmiştir [3]. DEFC ve DMFC ikisi içinde kararlı olmayan polimer zarı geometrisi, pahalı Pt tabanlı katalizör ve (110-140) ^oC üzeri sıcaklıklarda çalışması ile ilgili dezavantajları vardır. GS büyük yüzey hacim oranı ($10^3 m^2/cm^3$) oranı ile boşluk dolu nanometre ölçekli kristal çevrelerden oluşan kanal veya sünger tipi bir yapıya sahiptir. Boşluk yüzeyleri silisyum hidrür ve silisyum oksit ile kaplıdır (Si-H, Si-O) [4-6]. Bu bağların bazıları dangling bağların oluşumunda kırılmış olabilir ve yakıt hücresinde geometrik sabit proton ileten

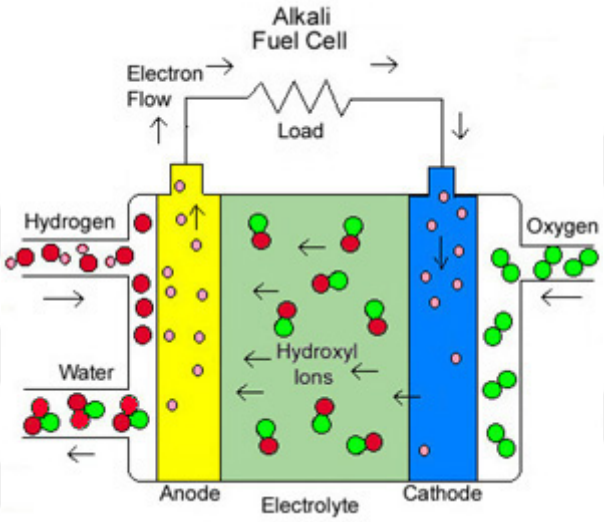
zar olarak nano-GS kullanmak gözenekli yüzeylerin üzerinde dangling bağların oluşu ile hidrojen iyonlarının geçişi için köprü olur. Dangling bağlardaki konsantrasyonun yükselmesi ve bunun sonucunda GS proton iletilebilirliğinin artması örneğin, etonelde, sulfurik asitte, ve hidrojen peroksitte bekletilip oksidasyon süreci kullanılarak oluşturulmaktadır. Farklı hidrojen içeren çözeltileri yakıt olarak kullanan nano-GS bazlı yakıt pilleri ile ilgili veriler daha önce rapor edilmiştir [7-9].

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde yakıt pili araştırmalarda oldukça ilgi gören konulardan biridir. Yakıt pilleri prensip olarak akümülatör veya pile benzemektedir. Her ikisi de kimyasal enerjiyi doğrudan elektriğe çevirir. Aralarındaki en büyük fark; akümülatörde, kimyasal enerji kullanımından önce depolanmıştır, yakıt hücresinde ise dış kaynaklardan enerji sağlandığı sürece elektrik üretebilir. Yakıt pillerinin çalışma prensibi, elektroliz olayının tersi olan kimyasal reaksiyondur. Elektroliz reaksiyonunda suya doğru akım uygulandığında, oransal hacimlerde oksijen ve hidrojene ayrışmaktadır. Elektrik enerjisi uygulandığında su bileşenlerine ayrıştığını gibi işlemin ters yönde düzenlenmesi halinde, yani oksijen ve hidrojenin reaksiyonu sonucunda su ve ısı elde edilirken, elektrik enerjisi alınmaktadır. İlk defa 1838 yılında William Robert Grove su elektrolizini tersine çevirmesiyle hidrojen ve oksijenden elektrik enerjisi üretmeyi başarmıştır. Grove nitrik asit içerisine platin elektrot ve çinko sülfat içerisine çinko elektrot daldırmıştır. Bu düzenek Grove hücresi olarak bilinmektedir. Deneyinde yaklasık 1.8 V civarında gerilim ve 12 A akım üretmistir. Grove, elektrotlardan biri sülfürik asit kabına digeri oksijen ve hidrojen kabına daldırılan iki platin elektrotu düzenleyerek, elektrotlar arasında sabit bir akım akacağını keşfetmiştir.

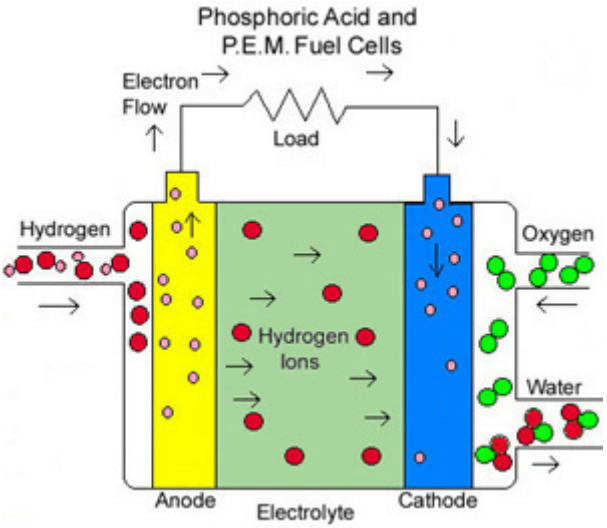
Son dönemde dünyada artan enerji ihtiyacı sebebiyle araştırmalar özellikle çevreyi kirletmeyen ve düşük maliyetli enerji konusunda yoğunlaşmıştır. Genel anlamda yakıt olarak doğrudan hidrojeni veya hidrojen içeren maddeleri kullanan yakıt pili, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal aygıta yakıt pili denilmektedir. Bununla birlikte yüksek enerji verimleri, çevre dostu yan ürünleri, düşük üretim maliyetleri gibi birçok avantaja sahiptirler. Yakıt pilleri kullanılan elektrolitlere göre sınıflandırılıp, yaygın olanları;

1-Alkali yakıt pilleri (Alkali fuel cells): Şekil 1.1’ de bir alkali yakıt pili şematik gösterimi bulunmaktadır. Alkali yakıt hücreleri sıkıştırılmış hidrojen ve oksijen ile çalışırlar. Genellikle elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi kullanırlar. Verimlilik yaklaşık yüzde 70'dir ve çalışma sıcaklığı 150-200 ^{o}C arasındadır. Hücre çıkışı, 300W- 5 kW'a kadar değişir. Alkali yakıt pili hücreleri, hem elektrik hem de içme suyu sağlamak için Apollo uzay aracında kullanıldı. Bununla birlikte, saf hidrojen yakıtına ihtiyaç duymaları, platin elektrot katalizörleri pahalı olması ve sıvı dolu herhangi bir kap gibi sızdırılabilmeleri dezavantajları arasında sıralanmaktadır [10].



Şekil 1. 1 Alkali yakıt pili hücresi gösterimi [10].

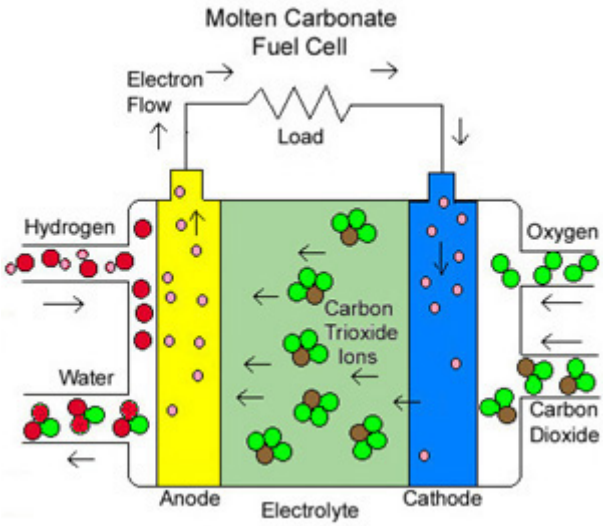
2-Proton yer değiştirme membran yakıt pilleri (PEM, proton exchange membrane fuel cell): Proton Değiştirme Membranı (PEM) yakıt pilleri şematik olarak Şekil 1.2’ de görülmektedir. ince, geçirgen bir tabaka şeklinde bir polimer elektrolit ile çalışır. Verimlilik yaklaşık yüzde 40 – 50% arasında ve çalışma sıcaklığı yaklaşık 80 ^{o}C’ dir. Hücre çıkış gücü 50-250 kW arasında değişir. Katı, esnek elektrolit sızıntı yapmaması veya çatlamaması ve düşük sıcaklıkta çalışmaları bu hücreleri ev ve araba kullanımları için uygun kılmaktadır. Fakat yakıtların saflaştırılmış olması gerekliliği ve membranın her iki yanında kullanılan platin katalizörler maliyeti arttırmaktadır. Membran olarak özellikle polyperfluorosulfonic asit: Nafion® proton değişim membran (PEM) kullanılmaktadır. Nafion® ise yüksek güç yoğunluğuna sahip, 80^{o}C–100^{o}C sıcaklık aralığında otomotiv uygulamaları için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [10].



Şekil 1. 2 Fosforik asit ve PEM yakıt pili hücreleri gösterimi [10].

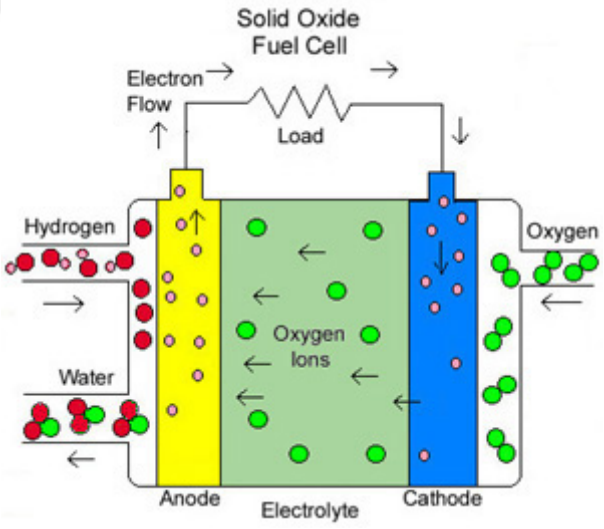
3-Fosforik asit yakıt pilleri (Phosphoric Acid fuel cells (PAFC)): Fosforik Asit yakıt pilleri şematik olarak Şekil 1.2' de görülmektedir ve PEM den farklı olarak elektrolit olarak fosforik asit kullanır. Verimlilikleri 40-80% arasındadır ve çalışma sıcaklığı 150 ila 200 ^{o}C arasındadır. Mevcut fosforik asit hücrelerinin çıktıları 200 kW'a ve 11 MW'lık birimler test edilmiştir [10].

4-Ergimiş karbonat yakıt pilleri (Molten Carbonate fuel cells (MCFC)): Şekil 1.3' te Erimiş Karbonat yakıt hücresi şematik gösterimi bulunmaktadır ve elektrolit olarak yüksek sıcaklıkta tuz (sodyum veya magnezyum gibi) karbonatları (CO_3) kullanırlar. Verimlilik 60-80% arasında değişmekte ve çalışma sıcaklığı yaklaşık 650 ^{o}C. 2 MW kadar çıktı üreten üniteler oluşturulmuş ve 100 MW'a kadar birimler mevcuttur. Yüksek sıcaklık, hücrenin karbon monoksit zehirlenmesinden kaynaklanan hasarları sınırlar ve atık ısı, ek elektrik elde etmek için geri dönüştürülebilir. Onların nikel elektrot-katalizörleri, diğer hücrelerde kullanılan platine kıyasla daha ucuzdur. Fakat yüksek sıcaklık, MCFC'lerin özellikle ev için güvenli kullanımlarını da sınırlamakta ve ayrıca, elektrolitten gelen karbonat iyonları reaksiyonlarda tüketildiği için karbon dioksit enjekte etmeye ihtiyaç duymaları dezavantajları arasındadır [10].



Şekil 1. 3 Erimiş Karbonat yakıt hücresi gösterimi[10].

5-Katı oksit yakıt pilleri (Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)): Şekil 1.4' te katı oksit yakıt pilleri şematik gösterimi bulunmaktadır. Bu pillerde elektrolit olarak sert, seramik metal (kalsiyum veya zirkonyum gibi) oksitler kullanır. Verimlilik yaklaşık 60% ve çalışma sıcaklığı yaklaşık 1000 ^{o}C. Hücrenin çıkışı 100 kW'a kadar çıktı. Bununla birlikte, yüksek sıcaklık SOFC ünitelerinin uygulamalarını ve boyutlarının büyük olması dezavantajlarıdır [10].



Şekil 1. 4 Katı oksit yakıt hücresi gösterimi [10].

Yakıt pili çalışmalarında 15 yılı aşkın bir süredir GS ile denemeler yapılmaktadır. GS PEM membran kısmında kullanılarak yeni literatür çalışmalarına konu olmuştur. Silisyum üzerinde büyütülen GS Si altlıktan ayrıştırılarak asit veya Nafion® ile doldurulmuş GS tabanlı proton iletken zar geliştirilmiş ve DMFC lerde kullanılmıştır [11-13].

Aravamudhan v.d oda şartlarında etanol ile çalışan bir yakıt pilini elektrotlar makro GS kullanılarak üretmişlerdir. GS elektrodunun mikro gözeneklerinin kılcal davranışı pilin yönelimine bakılmaksızın pilin tepkime bölgelerine doğru yakıt pompalayacağını göstermişlerdir böylece aktif bir harici bir yakıt pompası ihtiyacını ortadan kaldırmıştır. GS yapıyı, mikro yakıt pil yığınının yapılmasında 115 membran Nafionla bütünleşmiş ve elektrotlardan oluşturmak için platin ile kaplamışlardır. oda sıcaklığında, 5 µL 8.5 M etanol çözeltisi yakıt ile yapılan pil performans testlerinde maksimum güç yoğunluğunu 8.1 mW/cm^2 olarak açıklamışlardır [14]. Chu v.d, iki ayrı çalışmada GS mikro yakıt pillerinde kullanmışlardır [15].

Diğer bir kol olarak bizim çalışmamızın da alt yapısını oluşturan Metal/GS/Si Schottky yapıların nem-gaz sensörü ve yakıt pili olarak kullanıldığı çalışmalar literatürde yer almaktadır. Dzhafarov v.d normal oda sıcaklığı ve 45% bağıl nem Altın (Au)/GS/Si yapıların doğrultucu özellikler gösterdiğini ters yön akımının doğru yöne göre daha çok neme duyarlı olduğu göstermişlerdir. Ters akımların artan bağıl nemle arttığını açıklamıştır. Bu yapıların nem ortamında suyun Au katalizör filmde oksijen ve hidrojen moleküllerine ve katalist etkiyle hidrojen iyonunun Au-GS arayüzeyine difüzyonu ve oluşan dipol sebebiyle dış bir güç kaynağı olmaksızın açık devre gerilimi oluşturduğunu keşfetmişlerdir. Bu yapının ayrıca hidrojen içeren çözeltilere daldırılmasıyla 550 mV a kadar açık devre gerilimi oluşturduğu da rapor edilmiştir [16].

Yine aynı grup, Dzhafarov v.d. yaptığı diğer bir çalışmada $NaBH_4$ (30 mg/mL) sulu çözeltisi yakıt olarak kullanılarak oda sıcaklığında Au-GS-Si yakıt pilinin dış bir güç kaynağı olmaksızın 0.55 V açık devre gerilimi ve 13 $mWcm^{-2}$ maksimum güç yoğunluğunu rapor etmişlerdir [17].

Dzhafarov vd. [18] yaptıkları bir çalışmada $Au/TiO_2/nSi$, Au/GS/nSi, $TiO_2/GS/nSi$ ve $Au/TiO_2/GS/nSi$ yapıları amonyak çözeltisi içinde (1:1 NH_3:dH_2O) (T=300K, %40 RH) incelemişlerdir. Ölçümler sonucunda yapıda TiO_2 ve Au tabakalarının bulunmasının yapının elektriksel parametrelerini iyileştirdiğini gözlemlemişler, hazırlanan TiO_2 veya Au/TiO_2 tabakasının katalizör etkisi gibi davrandığı ve amonyak solüsyonunun da yakıt olarak kullanılacağını rapor etmişlerdir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tezin amacı Au/GS/Si yakıt pili verimine etanolün etkisinin incelenmesidir. Bu projede, anodik aşındırma yöntemiyle silisyum altlıklar üzerinde büyütülen mikro GS membran etil alkolde bekletilmiş ve bu yapı dH_2O:etanol (1:1) karışımlı yakıt kullanılara Au/GS/Si DEFC oluşturulmuştur. Daha sonra bu yapıların pil parametreleri hesaplanmıştır. Ayrıca etanolde bekletilmenin GS membranda oluşturduğu etiklerin SEM, EDS, FTIR ve EPR yöntemleriyle incelenmiş ve yakıt pili parametrelerindeki iyileşmelerin açıklanması sağlanmıştır.

1.3 Hipotez

Bu tez Sb katkılı n-tipi silisyumlar anodizasyon işlemine tabi tutularak üzerine Au metali kaplanmış ve Metal/GS schottky eklemler oluşturulmuştur. Bu eklemlerin bazıları referans olarak oda koşullarında bekletilmiş diğerleri ise 24 saat etanol çözeltisi içinde bekletilmiştir. Etanolde bekleyen örneklerin referans örneklere göre gözeneklilik, açık devre gerilimi, kısa devre akımı gibi değerlerinde değişimler araştırılmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda Metal/GS/Si yapıların nem sensörü ve gaz sensörü özelliklerini gösterdiği, bu yapıların gaz veya nem ortama konulduklarında dıştan bir elektrik akımı uygulanmaksızın gerilim ürettikleri keşfedilmişti. Bu çalışmada da Au/GS/Si yapıda etanol:dH_2O karışım yakıtı ile kullanılabilir bir pil yapabilmek amaçlanmıştır.

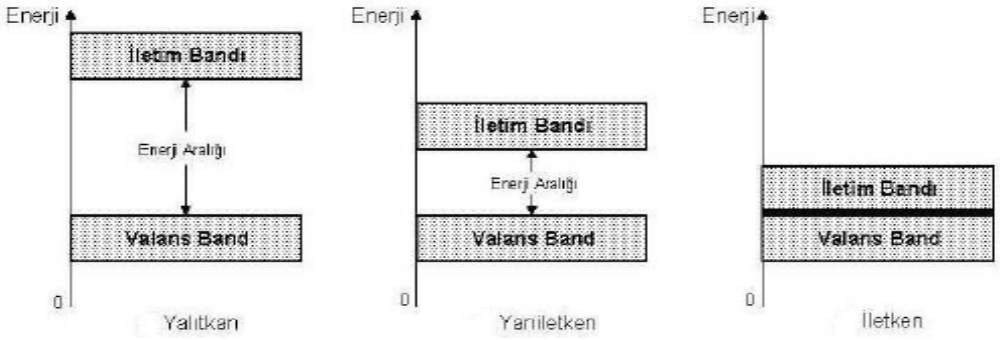
BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

Çalışmamızın temel maddesi, silisyumdan elde edilen GS' dir. Bu sebeple GS' yi tanımadan önce yarıiletkenlerin ve tek kristal silisyumun özelliklerini incelemekte fayda vardır.

2.1 Yarıiletkenler

Yeryüzündeki katıları üç kısma ayırabiliriz: yalıtkanlar, iletkenler ve yarıiletkenler. Bu sınıflandırmada maddelerin yasak enerji bant aralıkları esas alınmıştır. Şekil 2.1'de sırası ile yalıtkan, yarıiletken ve iletken maddelerin yasak enerji aralıklarını göstermektedir.



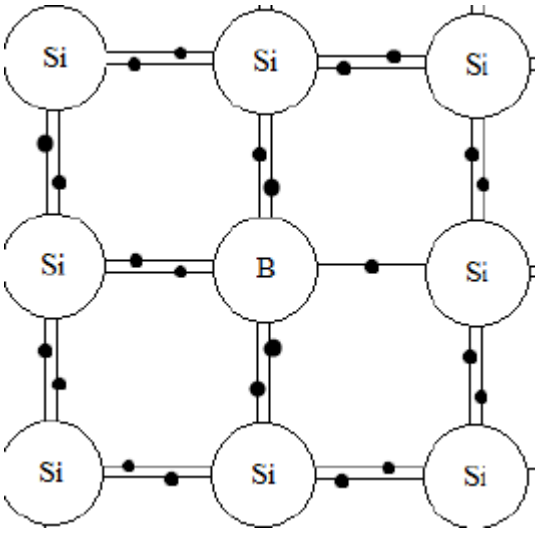
Şekil 2. 1 Yalıtkan yarıiletken ve iletken maddelerin enerji diyagramları.

En yüksek enerjiye sahip değerlik elektronlarının bulunduğu band valans (değerlik) bandı olarak adlandırılır. Elektronların iletime katılmaları için çıkmaları geren enerji seviyesine ise iletim bandı denir. Bu iki enerji seviyesi arasındaki farka yasak enerji aralığı denir.

Enerji aralığı bir yalıtkanda çok geniştir. Yalıtkanların yasak enerji aralığı 5 eV' dan daha büyük olmaktadır. Bu yüzden serbest elektronlar, valans bandından iletkenlik bandına geçemezler. Bir iletkende ise iletkenlik bandı ile valans bandı çakışır. Dolayısıyla dıştan bir enerji uygulanmaksızın valans bandındaki elektronların çoğu iletkenlik bandına geçebilir. Yarıiletken bir maddenin yasak enerji aralığı iletkenlerde olduğu gibi çakışmasa da yalıtkanlara göre daha dardır. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı ise 4 eV 'tan daha küçüktür.

Yarıiletken malzemelerin iletkenlikleri metaller ve yalıtkanlar arasında yer alır. Yarıiletkenlerin önemli özellikleri vardır. Bunlardan biri, elektrik iletkenlikleri genellikle artan sıcaklıkla artar. Elektrik iletkenlikleri ışınlama ve termal enerjiyle uyarma gibi çeşitli dış etkenlerle de değişebilir [19].

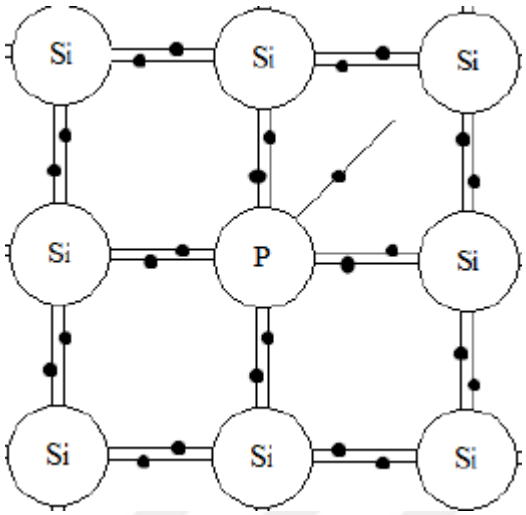
Yarıiletkenlerin başka bir önemli özelliği de kristale katkılanan yabancı atomların kontrollü olarak eklenmesi ile elektriksel özelliklerinin değiştirilebilmesidir. Bu özellik elektronik aygıtlar için oldukça önem taşır. Eğer yarıiletken kristale katkı atomu eklenirse bu malzeme katkılı yarıiletken olarak adlandırılır. İki çeşit katkılı yarıiletken vardır. Şekil 2.2'de p-tipi yarıiletken bor katkılanmış silisyum üzerinden örneklendirilmiştir.



Şekil 2. 2 Bor ile katkılanmış silisyum şematik gösterimi.

Silisyuma periyodik cetvelin III. Grup elementlerinden biri katkılanırsa boşlukça zengin hale gelir. Çünkü silisyumda bulunan 4 değerlik elektronundan bir tanesi bağ yapamaz.

Elde edilen elektron bakımından fakir bu silisyuma p-tipi katkılı silisyum denir. Şekil 2.3'te n-tipi yarı iletken fosfor katkılanmış silisyum üzerinden örneklendirilmiştir.



Şekil 2. 3 Fosfor ile katkılanmış silisyum

Silisyuma V. Grup elementlerinden biri olan fosfor ile katkılanırsa, fosfor elementinin bir valans elektronu elektron fazlalığı yapar. Bu elektrona donör denilir ve böylece n-tipi silisyum elde edilmiş olur.

Kısaca yarıiletkene III. Grup elementlerinden birinin eklenmesi ile p-tipi, V. Grup elementlerinden birinin eklenmesi ile n-tipi yarıiletken elde edilmiş olur [20].

Pauli dışarlama ilkesine göre herhangi bir enerji durumunda zıt spinli iki elektrondan başka elektron bulunamaz. Elektronlar mutlak sıfırda çok sayıda (yaklaşık 10^{22} cm^{-3}) durumda bulunabilirler. Pauli dışarlama ilkesine tabi olan bu parçacıklar Fermi- Dirac fonksiyonuna uyarlar.

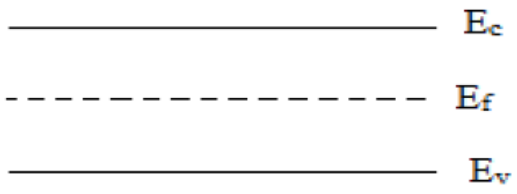
$$F(E,T)=\frac{1}{e^{\left(\frac{E-E_f}{kT}\right)}+1} \qquad (2.1)$$

Burada $E_{f;}$ Fermi enerjisi, k; Boltzman sabiti T; Mutlak sıcaklıktır.

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

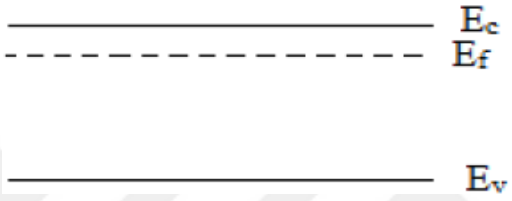
Saf yarıiletkenlerde fermi seviyesi band diyagramında valans ve iletim bandına eşit uzaklıkta yani bu iki bandın ortasında bulunur. Bunun nedeni katkılanmamış

yarıiletkenlerde elektron sayısı ile boşluk sayısının birbirine eşit olmasıdır. Şekil 2.4 de katkılanmamış silisyum atomunun fermi enerji seviyesi görülmektedir.



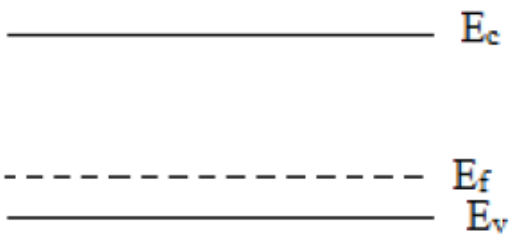
Şekil 2. 4 Katkılanmamış Silisyumun Fermi Enerjisi.

N-tipi yarıiletkenlerde elektronların boşluklara oranla daha fazla olması fermi seviyesini iletim bandına çeker. Şekil 2.5' te N-tipi silisyumun bant diyagramı görülmektedir.



Şekil 2. 5 N-tipi Silisyum bant diyagramı.

P-tipi yarıiletkenlerde elektronlar boşluklara oranla daha az olduğu için fermi seviyesi değerlik bandına doğru kayar. Şekil 2.6' da P-tipi silisyumun bant diyagramı verilmiştir.



Şekil 2. 6 P-tipi Silisyumun bant diyagramı

N-tipi silisyumdaki donör atomlarının enerji seviyesi fermi enerji seviyesinin iletkenlik bandına olan uzaklığıdır. P-tipi silisyumda bulunan akseptör atomlarının enerjisi fermi seviyesinin değerlik bandına olan uzaklığıdır.

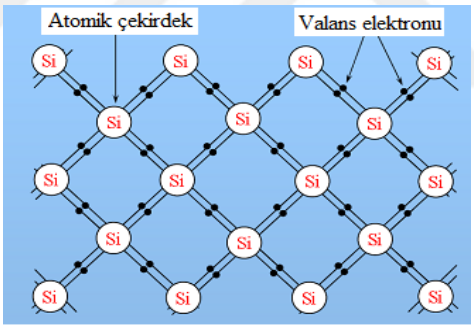
2.2 Tek Kristal Silisyumun Tarihsel Gelişimi

Silisyum, periyodik tablonun IV. Grubunda bulunan günümüzde en çok bilinen ve kullanılan yarıiletkendir. Yeryüzünde en çok bulunan elementlerdendir. Bu element yerkabuğunun 25.7% 'sini oluşturmaktadır. Doğada siliksat asidi ($mSiO_2.nH_2O$) ve tuzları şeklinde mevcuttur. Silisyum oksit doğada kuartz ve kum halinde bulunur.

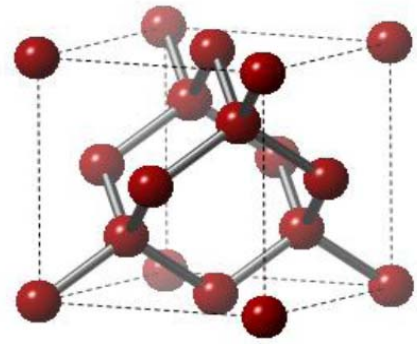
Silisyum 1824 yılında İsveçli kimyager Jöns Jakob Berzelius tarafından keşfedilmiştir. Öncesinde kullanılsa bile ne olduğu tam olarak bilinmiyordu. 1935 yılında Ollie ilk silisyum dedektörü yapmıştır. Du Pont tarafından 1939 yılında yüksek saflıkta elde edilmiştir. 1952 yılında Czochralski tarafından aynı isimli teknikle CZ tek kristal olarak üretilmiştir. 1952 yılında silisyum ticari olarak entegre devre ve cihaz yapımının 80%'den fazlasında kullanılmıştır. 1990 yılına gelindiğinde silisyumdan elektrokimyasal yöntemle elde edilen, görünür bölgede fotolümünesans veren GS' nin keşfi sayesinde optik sistemlerde de kullanılmaya başlamıştır.

2.3 Tek Kristal Silisyumun Özellikleri

Silisyum (Si) elementinin enerji aralığı yaklaşık 1.12 eV dur. Bu elementin atom numarası 14 tür ve elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ şeklindedir. Konfigürasyondan da görüldüğü gibi valans bandında dört elektron vardır ve silisyum atomu kovalent bağlanmayla (Şekil2.7) karakterize edilir. Kristal yapısı elmas kübik yapıdadır (Şekil 2.8).



Şekil 2. 7 Silisyum kristalindeki kovalent bağ yapısı.



Şekil 2. 8 Silisyum kristalinin yapısı.

Çizelge 1. 1 Silisyumun bazı özellikleri

Kaynama noktası (˚C)	2355
Ergime Noktası (˚C)	1420
Sertlik (Mohs)	6.5
Spesifik ısı kapasitesi (J/g.K)	0.7
Isıl iletkenlik (W/m.K)	150
Örgü parametresi (nm)	0.543
Yogunluk (g/cm^3)	2.33
Yasak band genis, 300 K (eV)	1.1
Elektronların mobilitesi, 300 K (cm^2/V.s)	1350
Deliklerin mobilitesi, 300 K (cm^2/V.s)	480
Özden yük taşıyıcılarının konsantrasyonu, 300 K (cm^{-3})	1.5×10^{10}
Kırılma indisi (n)	3.9
Dielektrik katsayısı	12

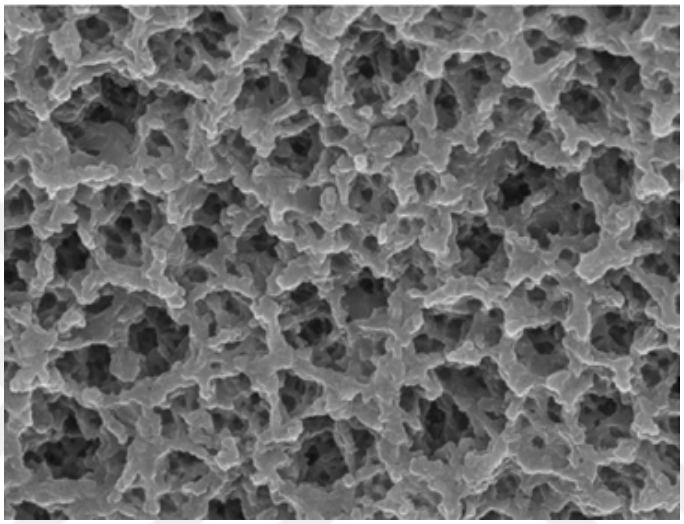
2.4 Gözenekli Silisyum

2.4.1 Gözenekli Silisyumun Tarihsel Gelişimi

GS, nanometre mertebesinden mikrometre mertebesine kadar değişen boyutlarda boşluklarla çevrelenmiş, silisyum bölgelerden oluşan bir ağdır. Uhlir [21] ilk olarak 1956 yılında hidroflorik asit içinde anodik gerilim altında tek kristal silisyum yüzeyinde GS oluşturmuştur. Uhlir silisyumun elektriksel aşındırılmasıyla (parlatılmasıyla) ilgili çalışmaları sırasında uygulanan anodik akımın uygunluğu halinde silisyum yüzeyinde kahverengimsi bir tabaka oluştuğunu gözlemlemiş ancak bunu deneyleri için bir sorun olarak görmüştür. 1958 yılına gelindiğinde Turner [22] bu tabakayı daha detaylı olarak araştırmış ve bu tabakaya "GS" adını vermiştir. GS film tek kristal silisyumun hidroflorik asit içinde elektrolitlerle elektrokimyasal yöntemle aşındırılması ile elde edilmektedir. Silisyum yüzeyi, düşük pH'lı hidroflorik asit etkisiyle aşınmamaktadır, fakat silisyumun anot olarak kullanıldığı anodizasyon işleminde uygulanan potansiyel fark silisyumun aşındırılmasını sağlar. Bu sistemlerde silisyum anot gibi davranır. Katot olarak ise platin kullanılır. Anot ile katot arasında gerilim farkı meydana getirildiğinde silisyum altlık üzerinde birkaç mikrometre kalınlığında GS film oluşur. Çalışmalarda GS' nin yapısal ve

elektriksel özelliklerinin üretim koşullarına bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Anodizasyon sürecinde tek kristal silisyum içinde bir çeşit birbirine bağlı süngerimsi, yüzeyleri hidrojen ile kaplı sütunsu yapılar meydana geldiği söylenebilir. Şekil 2.9' da örnek olarak GS yapının taramalı elektron mikroskobi (SEM) görüntüsü verilmiştir.

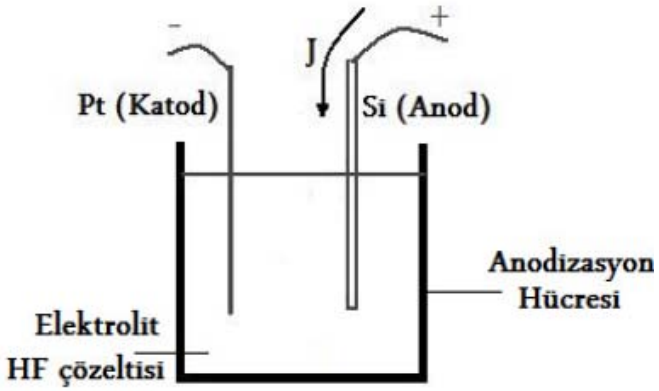
Canham [23] tarafından GS' nin oda sıcaklığında güçlü görünür bölge fotolümnesansını ve dolayısıyla bu filmlerin yasak band genişliğinin silisyumun yasak band genişliğinden büyük olduğu keşfedilmiştir.



Şekil 2. 9 GS' nin SEM görüntüsü [24].

2.4.2 Gözenekli Silisyumun Elde Edilmesi

GS oluşturmak için hazırlanan anodizasyon hücresinde (Şekil 2.10) anot olarak tek kristal silisyum katot olarak ise platin kullanılır. Dışarıdan bir gerilim uygulandığında anot ile katot arasında akım meydana gelmektedir. Aside dayanıklı olduğu için hücre duvarı olarak genellikle teflon kullanılır. Başka kullanılabilecek dayanıklı malzemeler ise polipropilen ve vitondur. Genellikle elektrolit olarak seyreltik hidroflorik asit çözeltisi kullanılmaktadır. Katot olarak platin kullanılmasının nedeni iletken olması ve hidroflorik asitten etkilememesidir. Anodizasyon çözeltisi; HF ile Su (H_2O), Etanol (C_2H_6O) belirli oranlarda karışımındandan elde edilir. Çözeltiye eklenen etanol ile hidrofobik silisyum yüzey gerilimi azalır ve ıslanabilirliği artar.



Şekil 2. 10 Temel anodizasyon hücresinin gösterimi [25].

GS oluşumuna sıcaklığın etkisini azaltmak için, hidroflorik asit çözeltisine gliserol ilave edilerek çözelti viskozitesi arttırılmaktadır. Anodizasyon sürecinde hidrojen gazı oluşmaktadır. Hidrojen gazı oluşumu anodizasyon sürecinde elektrolit çözeltisi içinde meydana gelen hava kabarcıklarından gözlemlenebilmektedir.

2.4.3 Gözenekli Silisyumda Gözenek Oluşumu

Silisyumun elektrokimyasal aşındırılmasıyla ilgili farklı modeller bulunmaktadır. Bunların arasında GS araştırmalarına katılan bilim adamlarının çoğundan kabul gören mekanizma bir boşluğun başlattığı GS'nin oluşum mekanizmasıdır.

Gözenek oluşumunda gerçeklesen yarı anodik reaksiyon şu şekildedir.

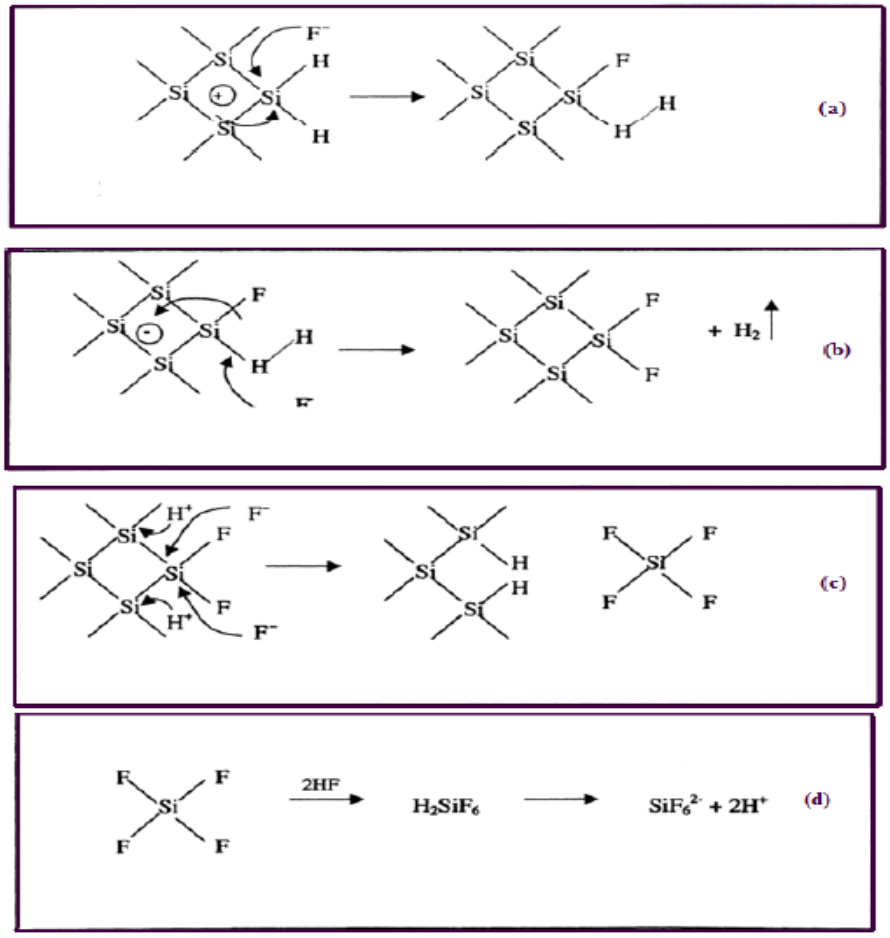
$Si+6HF \rightarrow H_2SiF_6+H_2+2H^+ +2e$

Gözenek oluşumu reaksiyonunun sonunda kalan ürün H_2SiF_6 ve/veya bazen onun iyonize formu olmaktadır. Gözenek oluşumu süresince meydana gelen 4 silisyum elektronundan sadece ikisi yüzeyde yük transferine katılır. Diğer iki elektron ise kararsız hidrojen oluşumuna katılmaktadır. Silisyum çözünme reaksiyonları için çeşitli modeller önerilmiştir. Bunların arasında Lehmann ve Gosele'nin önerdiği mekanizma daha fazla kabul görmüştür [26]. Şekil 2.11' de görülen bu oluşum mekanizmasının basamakları şöyledir:

Şekil 2.11-a: Bir boşluğun silisyum yüzeyine gelmesi ile F^- iyonlarının silisyum yüzeyine gelme eğilimi artar ve Si-H bağlarını yıkarak Si-F bağı oluştururlar,

Şekil 2.11-b: Si-F bağında bulunan florun polarize etkisi yüzünden başka F^- iyonları da silisyum yüzeyine gelir ve H_2 açıga çıkar,

Şekil 2.11-c,d: Si-F bağlarının meydana getirdiği indüklenmis polarizasyondan Si-Si bağlarındaki elektron yoğunluğu azalır ve Si-F yoğunluğu artar ve $SiF_6^{2-} + 2H^+$ tepkimesi oluşur.



Şekil 2. 11 Lehman ve Gösele tarafından öngörülen silisyumun aşınma şeması [26].

2.5 Gözenekli Silisyum Yapıların Uygulama Alanları

2.5.1 Gözenekli Silisyumun Güneş Pili Uygulamalarında Kullanılması

Yarıiletken güneş pilleri, üzerine düşen güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yapılardır. Bu dönüşüm temelde fotovoltaik dönüşümlere dayanır. Fotovoltaik dönüşüm iki aşamadan oluşur. İlk olarak yarıiletken içinde güneş ışığının soğurulması ile birer taşıyıcı yük çifti olan elektron-delik çiftinin oluşturulması ardından

oluşturulan bu yük çiftlerinin elektrik alan yardımı ile birbirinden ayrılmasıdır. Güneş pili yapımında kullanılacak malzeme iki temel özelliğe sahip olmalıdır. Bu malzeme üzerine düşen güneş ışınlarını soğurularak elektron-delik çiftinin oluşturulabilmeli ve bu soğurulan ışınların malzeme içinde meydana getirdiği yük çiftlerini birbirinden ayrılmasını sağlayacak bir elektrik alanı oluşturmalıdır. Birçok organik, inorganik ve biyolojik maddede fotovoltaik dönüşüm gözlenmektedir. Ancak verimlilik bakımından yalnız yarıiletkenler kullanılmaya elverişlidir. Bu yarıiletkenlerin en önemlileri ise Si, Ge, GaAs, CdS ve CdTe dir.

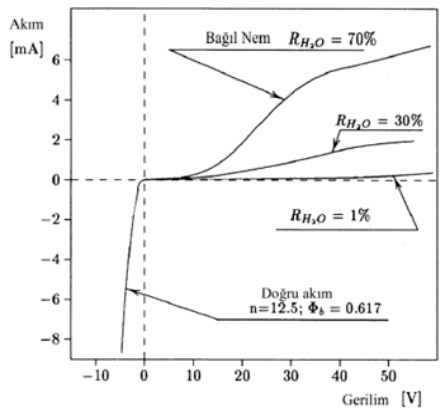
Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının enerjisine eşit veya daha büyük enerjiye sahip bir foton, yarıiletken tarafından soğurulduğunda enerjisini valans bandındaki bir elektrona verip bu elektronun yasak enerji aralığını geçerek iletkenlik bandına çıkmasını sağlar. Bu şekilde elektron-delik çifti oluşur. Bu olay, p-n eklem güneş pilinin ara yüzeyinde meydana gelirse elektron- delik çiftleri buradaki elektrik alan yüzünden birbirlerinden ayrılır. Böylece güneş pilinde elektronlar n bölgesine, delikler ise p bölgesine itilmiş olur. Bu elektron-delik çiftleri birbirinden ayrılarak güneş pilinin uçlarında yararlı bir güç çıkışı meydana getirirler. Tekrar bir fotonun pil yüzeyine çarpmasıyla bu süreç aynı şekilde devam eder.

GS' nin kırılma indisi silisyumun kırılma indisinden daha küçüktür. Böylece silisyum tabanlı güneş pillerinde GS kullanılarak yansıma kayıplarını azaltılır. Ayrıca geniş yüzeyi sayesinden daha çok güneş ışığını hapsedebilir. Böylece güneş pilinin verimliliğin artmasını sağlamaktadır. Tüzün ün çalışmasında [27] incelediğimiz gözenekli yapının da güneş pilinin verimliliğinin artmasında önemli rolü vardır. Çünkü kristal silisyumun kırılma indisinden daha düşük etkin kırılma indisi güneş ışınlarının yansıma kayıplarını azalttığı için GS tabaka klasik silisyum güneş pillerindeki yansıtıcı olmayan tabaka gibi dikkate alınabilir [28,29]. Çalışmada gözlendiği gibi yüzey yansımasının azalması sonucunda, GS tabakalı güneş pillerinin kısa devre akım yoğunluğunda yaklaşık %15-20 artış vardır. GS tabakanın varlığından dolayı artan kısa devre akım yoğunluğu da gözenekli p-tipi Si güneş pilinin verimliliğini arttırmıştır. Çalışmada hibrid metal-yalıtkan-yarıiletken silisyum güneş pilleri yeni bir üretim yaklaşımı ile üretilen çalışmada önce tek kristalli Si tabakanın kimyasal aşındırılması ile GS büyütülmüştür. Güneş pili boron katkılı p-tipi, yönelimli tek kristalli Si tabakadan üretilmiştir. Gözenekli

Si, güneş ışığı toplayıcısı, ışık saçılım difüzörü ve çok katlı Si yapıdaki elektriksel yalıtkan kadar iyi güneş ışığının tekrar yayıcısı olarak çalışabilir. GS, ışığın hapsedilmesini ve böylece güneş pilinin verimliliğini arttırır. Bu teknik kullanılarak, AM1.5 şartları altında %15'in üzerinde verimliliği olan güneş pilleri elde edilmişti.

2.5.2 Gözenekli Silisyumun Nem Sensörü Uygulamalarında Kullanılması

Dimitrov, 1995 [30] yılında metal-GS-Si üzerinde yaptığı çalışmalarda, bu yapının neme hassasiyet gösterdiğini bulmuştur. Dimitrov genellikle metal-GS-Si yapının*[1] I-V karakteristiği konusu üzerinde çalışmalar yapmıştır. HF:etanol: distile su karışımı ile 150 mA/cm^{2}'lik akım yoğunluğu kullanarak p-tipi silisyum üzerine anodizasyon gerçekleştirmiştir. Bu işlem sonucunda Metal/GS/pSi yapılar elde etmiştir. Elde edilen Metal/GS/pSi yapıların nem ortamında I-V karakteristiklerini incelemiştir. İncelemeler sonucunda ters yön akımının neme duyarlılığın doğru yön akımından fazla olduğunu belirlemiştir (Sekil 2.12). Ayrıca yaptığı diğer çalışmalarda bu yapının benzer şekilde kapasitansının da neme duyarlı olduğunu gözlemlemiştir.

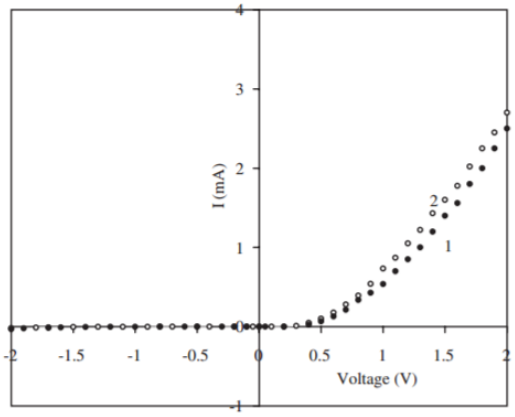


Şekil 2. 12 Metal-GS-Si yapının farklı bağıl nem ortamlarındaki akım gerilim karakteristiği, Dimitrov [30].

Dzhafarov vd., [31] Ag-GS eklemlerde 90% nem ortamında 0,2 V'a kadar açık devre geriliminin oluştuğunu keşfetmişler ve bu eklemlerin nem sensörü özelliklerine sahip olduğunu göstermişlerdir.

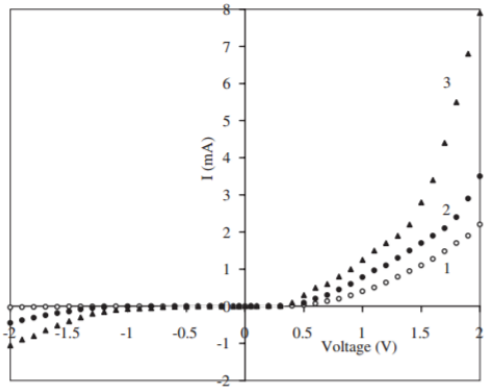
[1] *Makalelerde metalin cinsi verilmemiştir.

Dzhafarov 2002 [32] yılında yaptığı çalışmasında oda sıcaklığında, nemin Cu-GS yapıların akım gerilim karakteristiklerine etkisini incelemişlerdir. Şekil 2.13 ve Şekil 2.14' te karanlık, aydınlık, farklı nem ve saf hidrojen gazı ortamlarında Cu-GS yapının akım gerilim karakteristiği görülmektedir.



Şekil 2. 13 Cu-GS-Si yapının akım gerilim karakteristiği (1) karanlık and (2) aydınlık (150 mW/cm^2) [32].

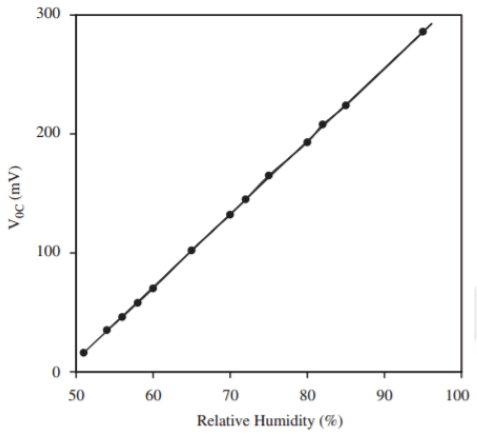
Şekil 2.13' ten de görüldüğü gibi normal oda koşullarında (45% RH and T = 295 K) alınan Cu-GS-Si yapının akım gerilim karakteristiğinde (Cu + kutup doğru yön) yapının doğrultma özelliği gösterdiği, doğru yön akımının ters yön akımına kıyasla büyük olduğu ve zayıf ışığa duyarlılık gösterdiği açıklanmıştır.



Şekil 2. 14 Cu-GS-Si yapının akım gerilim karakteristiği (1) 45% RH, (2) 80% RH ve (3) saf hidrojen [32].

Şekil 2.14' te görülen akım gerilim karakteristiğine göre çalışmada ise nem oranının artmasıyla birlikte doğru ve ters yön akımlarının arttığı belirtilmiştir. Doğru ve ters yön akımları 80% RH ta 45% RH a kıyasla sırasıyla 1.5 ve 20 kat artış değeri verilmiştir. Bu artışın nem ve hidrojen ortamlarına yerleştirilen aygıtlarda hidrojen atomlarının

elektrik alanda iyonlaşması sebebiyle ek yük taşıyıcılarının oluşmasına bağlanmıştır. Ayrıca nem-voltaik etki ile 95% RH nem ortamında, oda sıcaklığında karanlık ve oda ışığında Cu-GS yapının 300 mV' a kadar açık devre gerilimi ürettiğinin keşfi rapor edilen çalışmada bu voltaj üretimine nemin hidrojen içeriğinin sebebiyet verdiği belirtilmiştir. Şekil 2.15' te ortamın nem oranı 50% dan 95% artarken oluşan açık devre geriliminin 300 mV a kadar lineer arttığı görülmektedir.



Şekil 2. 15 Cu-GS yapıda nemin fonksiyonu olarak nem voltajı değişimi [32].

Yarkın [33], çalışmalarında Metal-GS-Si yapıları çeşitli sıcaklıklarda tavlayarak, neme duyarlılığın, direncin dolayısıyla iletkenliğin ve kapasitansın nasıl etkilendiğini araştırmıştır. Yarkın yaklaşık %60 gözenekliliğe sahip GS' ler ile metal/GS/Si yapılar oluşturup 1:10 oksijen:argon ortamına yerleştirmiş ve 400- 1000 ^{o}C aralığında ısıl işlem uygulamıştır. Yapılan bu ısıl işlem oksitlenmeye sebep olduğu için deney sonuçlarını açıklarken oksitlenmiş yapı kelimesini kullanarak açıklamıştır.

Deney sonuçlarında oksitlenmiş olanın

1. Neme daha duyarlı,

2. Üzerinde daha çok sıvıyı hapsettiği,

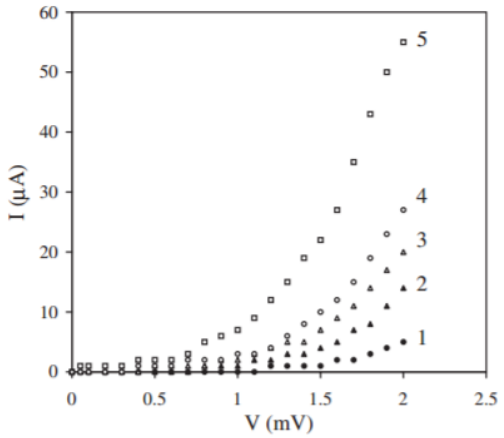
3. İletkenliklerinin daha yüksek,

4. Kapasitans değerinin daha büyük olduğu gözlemlemiştir.

Dzhafarov v.d 2004 [34] yılında yaptıkları çalışmada karanlık ve oda ışığında Au-GS arayüzünde 95% nem ortamında nem etkisi ile 450 mV a kadar açık devre gerilimi oluşumu keşfi rapor edilmiş. Bu voltaj oluşumu yine hidrojen moleküllerinin Au katalizör yüzeyinde ayrışması hidrojen iyonlarının Au-GS arayüzüne difüze olarak dipol

oluşturmasına atfedilmiştir. Ayrıca bu yapının hidrojen içeren çözeltilere daldırılması ile de açık devre gerilimi oluştuğu gösterilmiştir.

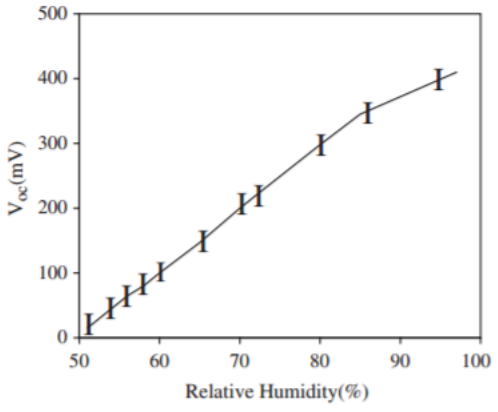
Şekil 2.16' da çalışmadaki Au-GS-Si farklı nem ortamlarında yapının ters yön akım gerilim karakteristiği görülmektedir.



Şekil 2. 16 Au–PS yapının farklı nem oratnlarında ters yön akım gerilim karakteristikleri: (1) 45% RH, (2) 70% RH, (3) 83% RH, (4) 90% RH and (5) 99% RH (T = 300 K) [34].

Şekilden görüldüğü gibi ters yön akımları artan nem ile artmakta bu değer 99% RH ve 2V için 45% RH takine göre 12 kat artmaktadır.

Yine aynı çalışmada Şekil 2.17' de görülen Au-GS-Si yapının neme bağlı açık devre gerilimi değişimi verilmiş, nem 51% den 95% ye arttığında 15 mV tan 400 mV a kadar neredeyse neme bağlı lineer artış olduğu ve birim nem yüzde değişimi başına 10 mV/(% RH) gerilim üretildiği belirlenmiştir.



Şekil 2. 17 Au–PS yapı için açık devre gerilimi-RH değişimi grafiği (T= 300 K) [34].

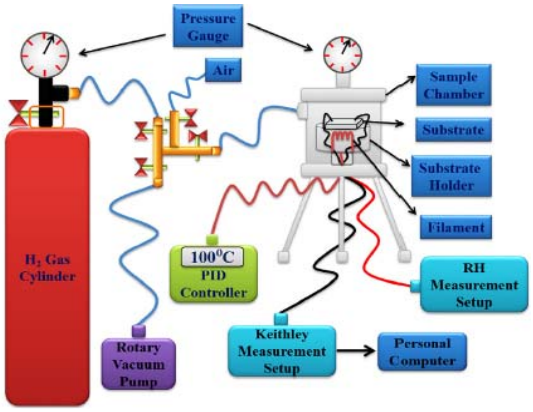
2.5.3 Gözenekli Silisyumun Gaz Sensörü Uygulamalarında Kullanılması

GS sensör uygulamaları için özellikle geniş oksitli yüzey alanı nedeniyle literatürde oldukça dikkat çekmiştir. Gaz sensörlerinde, yük değişimi gaz-katı bir ara yüz altında ince bir tabakada olur. Sensörün cevabı adsorblanan moleküllerin gaz difüzyonu, adsorbsiyonu ve reaksiyonuna bağlıdır [35-47]. Bu nedenle, hızlı tepki gaz sensörü; daha yüksek yükleme değişim oranı oluşturmak için film yüzeyi geniş bir alana sahip olmalıdır [48]. GS yüzeyler entegrasyon kolaylığı, düşük maliyet ve yüksek spesifik alan (700-800 m^2/cm^3) nedeni ile gaz sensörü uygulamaları için gelecek vaat eden bir ana madde olarak kullanılabilir olduğunun altı çizilmiştir [49]. Son zamanlarda silikon bazlı sensörler (örn, nem sensörleri, buhar sensörleri, gaz sensörleri, piezorezistif basınç sensörleri ve biyosensörler) de kayda değer bir hassasiyet, oldukça düşük sıcaklıkta çalışma ve imalat kolaylığı görülmüştür. Bunlar GS sensörleri diğer tip sensörlerden farklı kılmıştır [50-58].

Hidrofobik GS tabaka, yüksek basınçta, yüksek gaz difüzyonu, adsorbe edilen moleküllerin adsorbsiyonu ve reaksiyonu ve lokal film yapışmasını sağlar. Bu nedenle ince film tabanlı gaz sensörlerinin yüksek alanı, duyarlılığı ve kararlılığı hidrofobik GS kullanılarak arttırılabilir [59-65].

Sanger vd.[66] DC magneton püskürtme sistemi ile hidrofobik GS alt tabaka üzerine kaplanmış Pd/Mg ince filmlerin hidrojen algılama özelliklerini incelemiştir.

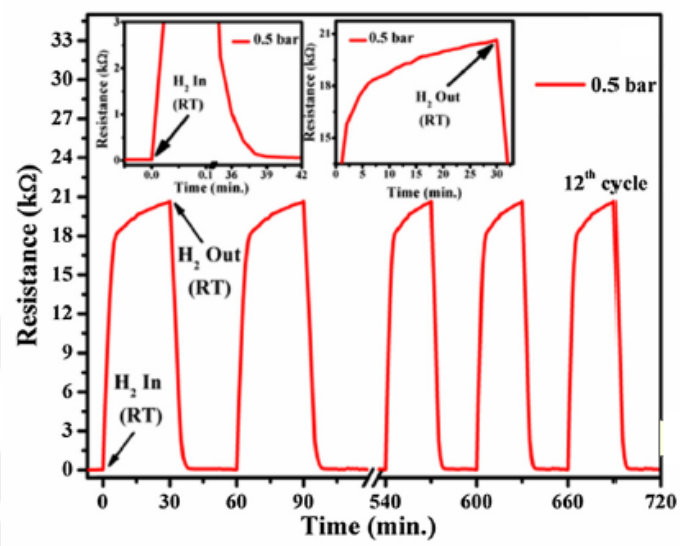
Elektrokimyasal anodizasyon ile hazırladıkları GS tabaka üzerine nano yapılı Pd/Mg filmler Şekil 2.18 de görülen DC manyetik sıçratma yöntemi ile kaplanmıştır.



Şekil 2. 18 Hidrojen algılama düzeneği [66].

GS üzerine kaplanmış Pd/Mg ince film elektriksel direnç değişimi hidrojenerasyon esnasında gözlenmiş. Hidrojenleme işlemi 0,5 ile 4 bar arasında değişen başınçlarda oda sıcaklığında gerçekleşmiştir.

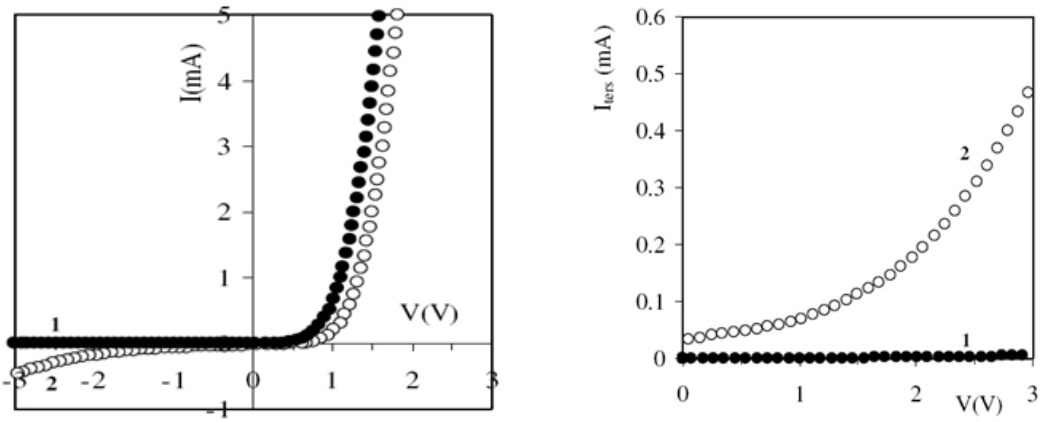
Sensörün algılaması, farklı basınçlardaki hidrojen gazına maruz kaldığı zaman dirençlerdeki değişim olarak gözlenmiştir.



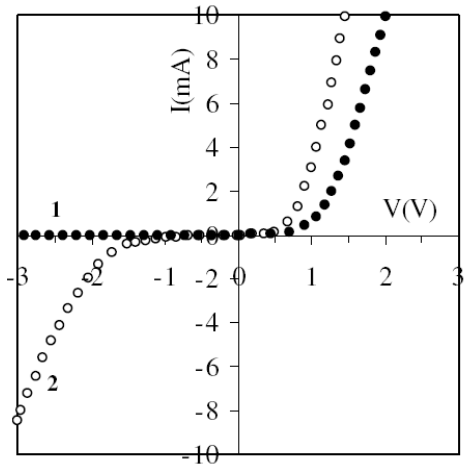
Şekil 2. 19 H_2 gaz/oda ortamında sensör direnç-zaman ölçümleri [66].

Şekil 2.19' da 0,5 bar hidrojen basıncı altında Pd/Mg ince film tepki eğrisi görülmektedir. Numenin direncinin gaz ile temasta aniden yükseliği ve doygunluk düzeyine ulaşıtığı, hidrojenleme ve hidrojen giderme çevrimi 720 dk boyunca tekrarlanıp 11. döngüden sonra bile iyi tersinebilir halde olduğu belirlenmiştir.

Bir diğer çalışmada Dzhafarov v.d. [67] Metal/GS/Si eklemleri oluşturularak karbon monoksit (CO) ortamında ve hidrojen sülfür (H_2S) gazı ortamına yerleştirilerek elektriksel ölçümler almışlardır. Şekil 2.20 ve Şekil 2.21 sırası ile eklemlerin CO ve H_2S ortamında akım gerilim karakteristiklerini göstermektedir. Karbonmoksit ortamına yerleştirilen yapıların ters yön akımındaki etkin artışın daha net görülebilmesi için ters yön akım gerilim karakteristiği büyütülerek şeklin yanında tekrar verilmiştir.



Şekil 2. 20 (1) oda koşullarında (2) CO ortamında Metal/GS/Si yapıların akım gerilim ve ters yön akım gerilim karakteristiği [67].



Şekil 2. 21 (1) oda koşullarında (2) H_2S ortamında Metal/GS/Si yapıların akım gerilim karakteristiği [67].

Au/GS yapıların karbon monoksit ve hidrojen sülfür ortamlarına yerleştirilmeleri sonucu hem ters hem de doğru akımda artış gözlenmiştir. Ters yön akımında ki artış doğru yön akımından daha fazladır. Açık devre gerilim değerlerinin karbon monoksit ve hidrojen sülfür gaz konsantrasyonlarına bağlı olduğu ve Au/GS sensörlerin karbon monoksit ve hidrojen sülfür gaz ortamlarında duyarlılıklarının sırasıyla yaklaşık olarak 4 mV/ppm ve 2 mV/ppm olduğu belirlenmiştir.

2.5.4 Gözenekli Silisyumun Yakıt Pili Uygulamalarında Kullanılması

Geçtiğimiz yirmi yılda, konvansiyonel bataryalara oranla hızlı şarj ve çok daha yüksek enerji depolama kapasiteleri nedeniyle taşınabilir elektronik cihazlar için mikro yakıt hücrelerinin geliştirilmesine büyük ilgi gösterildi. Mikro yakıt hücresi tasarımlarında

önemli olan nokta, standart silisyum işleme ile uyumlu katı bir elektrolit malzemesi bulmaktır. Ancak Nafion membran çevrelerindeki neme duyarlı olması sebebiyle şişer, bu iki elektrod arasında sıkıştırılmış nafion sandviç yapının dez avantajıdır. Literatürde birçok çalışma asit yüklü GS membranın, Nafion ile karşılaştırılabilir proton iletkenliğine sahip olduğu ve standart silisyumun işlenmesi ile uyumlu olduğunu ortaya koymuştur [68-71].

Dzhafarov v.d., 2010 [17]; Dzhafarov ve Aydın Yüksel, 2011 [8]; Chu ve diğerleri, 2007 [72]; Pichonat v.d., 2005 [73]; Gyoko v.d., 2005 [74]; Lee v.d., 2007 [75]; Moghaddam v.d., 2009 [76]; Hayase v.d., 2004 [77]; Starkov v.d., 2006 [78] yaptıkları çalışmalarla, GS tabanlı minyatür yakıt pillerinin geliştirilmesine artan ilgiyi göstermişlerdir. GS membranların ana avantajı, kolayca entegre edilmiş minyatür hücrelerin elde edilmesine elverişli olmalarıdır. Yakıt hücresi uygulamaları için gözenekli silisyumun potansiyel avantajları şu şekilde sıralanabilir:

a. Kristal yapının ve yüzey/hacim oranının (yaklaşık 1000 m^2/cm^3); benzersiz kombinasyonu;

b. Farklı etkilerle (termal, kimyasal, optik vb.) yüzey kimyasında önemli değişiklikler oluşturulabilmesi;

c. Gözeneklerde yüksek iyonik iletkenlik;

d. 3D proton ileten zarları yapılabilme imkanı;

e. Gözenekli boyutların kontrolü ile morfolojiyi nanodan mikro ölçeğe değiştirme fırsatı;

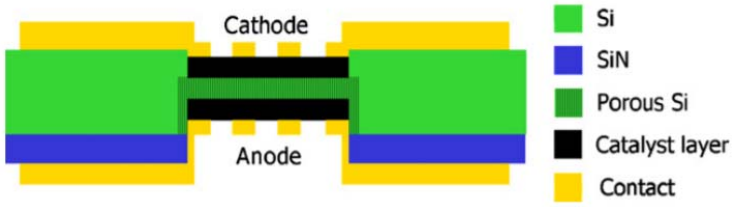
f. Silikon IC teknolojisi ile uyumlu olabilecek basitlik ve ucuzluk.

Bunu göz önüne alarak, GS membran, daha fazla proton değişim davranışı için işlevselleştirilebilen gözenekli bir matris sağllaması nedeniyle geleneksel Nafion bazlı proton değişim membranının yerini alması için umut verici bir malzeme olduğu kanıtlanmıştır. Günümüzde, gözenekli silikonlu minyatür yakıt hücrelerinin incelenmesi kavramsal aşamadadır ve gözenekli silikon membranlı yakıt hücreleri üzerine yapılan çalışmaların sayısı sınırlıdır [9].

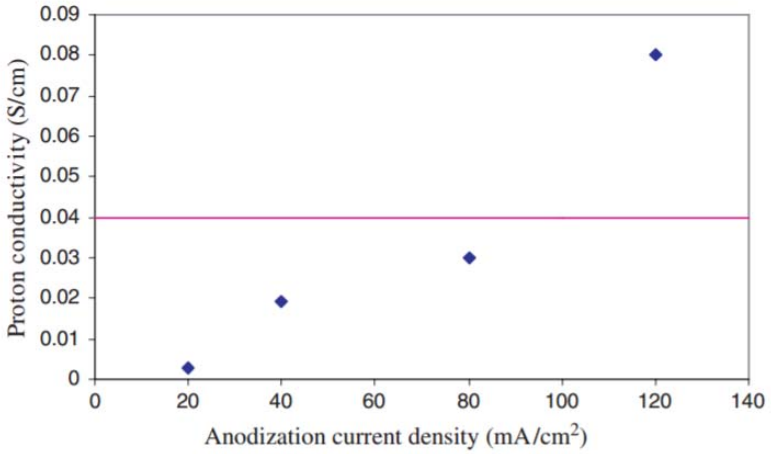
Günümüzde özellikle PEMFC lerin proton değiştirici zar kısımlarında gözenekli silisyum kullanımı yaygınlaşmakla birlikte PEMFC dışında herhangi bir dış güç kaynağına ihtiyaç duymaksızın hidrojen içeren sıvıları yakıt olark kullanan Metal/GS/Si yapılı yakıt pilleri üzerine araştırmalar da bulunmaktadır. PEMFC yapılarda GS Si yapıdan ayrılıp iletkenliğini arttırıcı asit veya Nafion® ile doldurularak yeni inorganik-polymer zar halinde kullanılmaktadır. Aravamudhan (2005) ve arkadaşları [3], tasdarladıkları pilde GS hem elektrod hem de gözeneklerin kılcal davranışı sebebiyle bir yakıt pompalayıcısı olarak işlevlendirmişlerdir. Böylece GS elektrodu aktif bir dış yakıt deposu ihticacını ortadan kaldırmıştır. Platin/GS/115 Nafion yapılı, 5 µL ve 8.5 M etanol çözeltisini yakıt olarak kullandıkları DEFC pilin oda sıcaklığında yapılan ölçüm sonuçlarınada maksimum güç yoğunluğunu 8.1 mW/cm^2 ve açık devre gerilimini 260 mV olarak rapor etmişlerdir.

Chu v.d. 2004 yılında, GS' un gözenek morfolojisinin, anodizasyon akım yoğunluğunu değiştirerek ayarlanabileceğini, gözenek morfolojisi GS membranın proton taşıma özelliğinde önemli bir rol oynamakta olduğunu göstermişlerdir [68]. Bu çalışmada 40-70 µm kalınlığa sahip 20 ve 120 mA/cm^2 anodizasyon akım yoğunluklarıyla üretilen nanogözenekli silisyum zarlar içinproton iletkenliğinin sırasıyla 26x10^{-4} S/cm 80x10^{-3} S/cm olduğunu rapor etmişlerdir.

Araştırmacı ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları çalışmada [72], Şekil 2.22 gösterilen tasarımlı bir micro yakıt pili ile GS zarın ticari Nafion membranlarıyla karşılaştırılabilir proton iletkenliği özelliği sergilediğini (Şekil 2.23) göstermişlerdir. Şekilden de görüldüğü gibi GS film oluşturma anodizasyon akım yoğunluğu ile GS filmin proton iletkenliği arttığı belirlenmiştir.



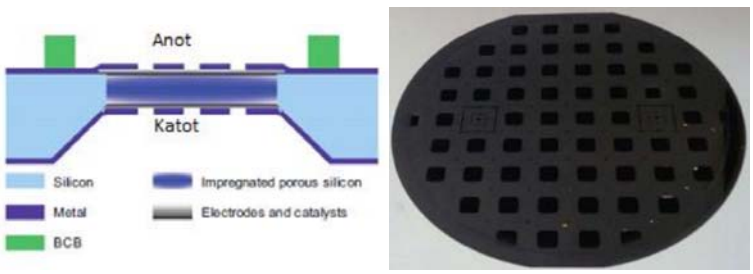
Şekil 2. 22 Mikro Yakıt Pili Dizaynı [72].



Şekil 2. 23 Noktalar GS membranın düz çizgi Nafion 117 membranın proton iletkenliği [72].

Gözeneklerin içine yüklenen asit çözeltisi, protonlar için taşıma yolunu sağlamakta olduğunu ve bu proton iletkenliği ile sulu faz hacmi fraksiyonu arasındaki ilişki, sızdırma modeliyle açıklamaya çalışmışlardır. Bildirilen sonuçlardan, yakıt olarak 0.5 M sülfürik asit ile 5 M formik asitin, yüksek düzeyde anodizasyon akım yoğunluğu (80 mA/cm^2) kullanılarak 100 µm kalınlığında gözenekli silikon membranın, en iyi mikro yakıt hücresi performansını vermesi sonucuna varmışlar, yakıt hücresinin maksimum güç yoğunluğunu, yakıt hücresi voltajı 0,3 V olduğunda 314 mA/cm^2'lik bir akım yoğunluğu seviyesinde 94 mW/cm^2'ye ulaştığını rapor ederek kendilerinin 2006 yılındaki çalışmalarındaki [69] sonuçları üç kat iyileştirmişlerdir.

Torres v.d. 2010 yılında [79], GS tabanlı 5% Nafion emdirilmiş proton değişim membran ile mikro yakıt pili hazırlamışlardır. Tasarlanan yakıt pilinin şematik ve gerçek gösterimi Şekil 2.24' te görülmektedir.



Şekil 2. 24 Mikro yakıt pili şematik ve fotoğraf gösterimi [79].

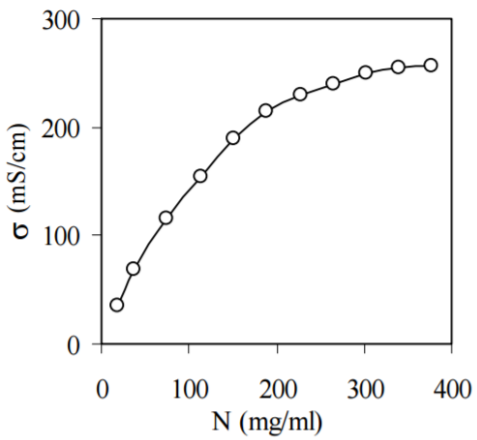
GS kullanan bu yakıt pilleri ile ilgili önceki çalışmaların çoğu katalizör olarak pahalı Pt, Pt-Ru veya Pd kullanılan doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC) formundaydı. Metal/ GS/Si -Schottky tipi yapıya dayalı, Au elektrod/katalizör kullanan proton iletken membran olarak GS yapıyı baz alan bu yeni tip yakıt hücresi Dzhafarov v.d., 2005; 2008; 2010; 2011 yıllarında yayınlanan çalışmalarda gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda farklı hidrojen içeren gaz ve sıvı yakıtların oda sıcaklığında test edilmiştir.

Dzhafarov v.d 2010 [17] yılındaki çalışmlarında, nem-voltaik etki benzer şekilde, Au/GS/Si yapısının $NaBH_4$'e daldırılması üzerine, anot (Au) yüzeyi ve katot tarafında (Si) oluşan yakıt reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

Anot: $NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 8H^+ + 8e^-$

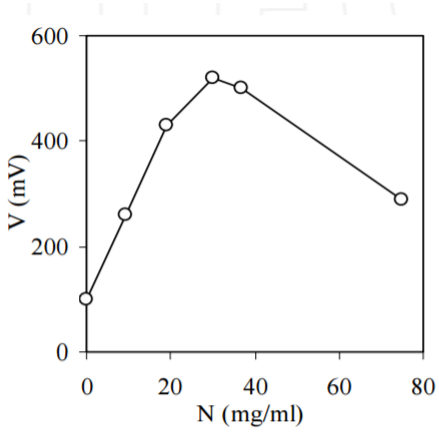
Katot: $8H^+ + 8e + 2O_2 \rightarrow 4H_2O$

$NaBH_4$:H_2O çözeltisinin iletkenliğinin ölçüldüğü çalışmada $NaBH_4$ miktarının artmasıyla birlikte çözelti iletkenliğinin Şekil 2.25 teki şekilde değiştiği rapor edilmiş bu durum sudaki NaBH4'ten hidrojen (proton) üretilmesine dayandırılmıştır.



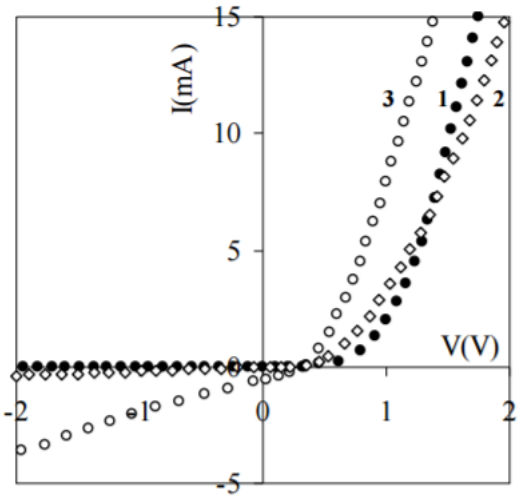
Şekil 2. 25 $NaBH_4$:H_2O çözeltisinin iletkenliği [17].

Şekil 2.26' da, $NaBH_4$ çözeltisinin konsantrasyonuna bağlı olarak Au/GS/Si yapısında oluşan açık devre voltajını göstermektedir. Au/GS/Si yapısında üretilen voltaj, $NaBH_4$ konsantrasyonuna duyarlı olduğu ve kısa devre akımı (yaklaşık 2.5 mA / cm2) gösterdiği rapor edilmiştir. GS/Si yapısında (Au filmi olmaksızın) Au/GS/Si yapısının aksine, $NaBH_4$ solüsyonuna batırıldığında belirgin elektrik üretimi gözlemlenmemiştir.



Şekil 2. 26 Au/GS/Si pilde NaBH4 konsantrasyonuna bağlı üretilen açık devre gerilimi değişimi [17].

Dzhafarov ve Aydın Yüksel, 2011 [8] çalışmalarında direkt hidrojen sülfit yakıt hücresi olarak Au/GS/Si-Schottky tipi yapının kullanımı rapor edilmiştir. Bu çalışmada GS membran hidroklorik asit ile doldurularak proton iletme membranı olarak kullanılmıştır. Yakıt hücresinin performansı, hidrojen sülfür çözeltisi ve Karadeniz suyu yakıt olarak oda sıcaklığında ölçülmüştür. Au/GS/Si pillerinin normal hava ortamında (300 K,% 40 RH), damıtılmış su ve H_2S + H_2O çözeltisinin akım-voltaj karakteristikleri Şekil 2.27' de gösterilmiştir.



Şekil 2. 27 Au/GS/Si yapının akım gerilim karakteristiği (1) normal hava ortamında (300 K,% 40 RH), (2) dH_2O ve (3) H_2S + H_2O çözeltisi içinde (80 mM) [8].

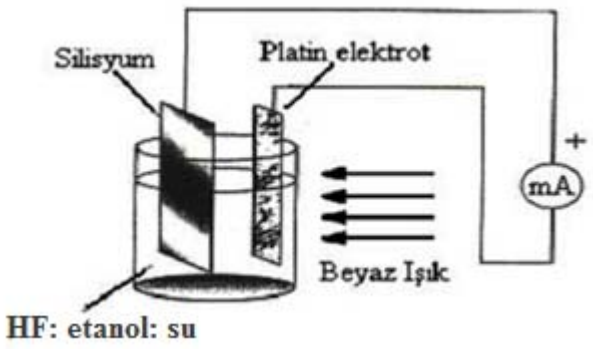
H_2S içeren suya batırılmış Au/GS/Si pillerinin açık devre voltajının 400 mV ve kısa devre akımının 1 mA olduğu, dH_2O ya daldırılma ile açık devre geriliminin 120 mV olduğu rapor edilmiştir.

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Gözenekli Silisyum/Silisyum Yapının Oluşturulması

GS tabakalar direnci 1×10^{-2}Ωcm olan n-tipi mono kristal (111) Si altlıkların (1:1:1) hidroflorikasit: etanol: su çözeltisi içinde 50 watt beyaz ışık altında anodik aşındırılması ile elde edildi. Anadizasyon hücresi şematik gösterimi Şekil 3.1' de verilmiştir.



Şekil 3. 1 Elektrokimyasal anodizasyon hücresinin şematik gösterimi.

Yapılmış olan sistemde silisyum anot, platin de katot rolü üstlenmektedir. Anodizasyon işleminden evvel silisyum kristali etanol ile temizlendi bunun amacı da hidrofobik silisyum yüzeyini hidrofilik haline getirmektir. Aydınlatma parlak yüzeye yönelik bir biçimde anodizasyon hücresine yerleştirildi. Yapılan deneylerde n-Si ve Pt elektrot arası 1 cm uzaklıkta, ışık kaynağı ve silisyum kristali arası uzaklık 10 cm olarak ayarlandı. Ayrıca, 15 mA/cm^2 akım yoğunluğuna tabi tutularak 30 dk anodizasyon zaman aralığında yapıldı. Bu çalışmada GS filmlerin kalınlık, direnç, gözeneklilik ve yüzey morfolojileri (SEM) incelendi.

Ortalama gözeneklilik gravimetry tekniği ile ölçülmüştür.

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

Burada m_1, elektrokimyasal anodizasyon uygulamasından evvel bir kristal silisyum altlığın kütlesi, m_2, elektrokimyasal anodizasyon uygulaması sonrası GS/Si yapının kütlesi ve m_3 ise, elektrokimyasal cilalama ile GS film tek kristal silisyumdan ayrıldıktan sonra silisyum altlığın kütlesidir. Kütleler, And HM-200 marka 0.1 mg duyarlıklı terazi ile tartıldı. GS filmlerin kalınlıkları (2.5-20 µm), 1 mikrometre duyarlıklı dijital elektronik mikrometre vasıtasıyla ölçüldü.

3.2 Au/GS/Si Eklemlerin Oluşturulması

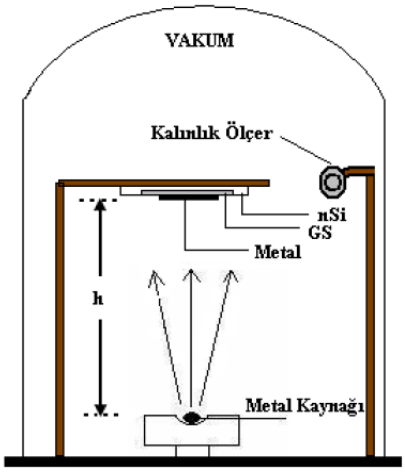
Bu çalışmada, hazırlanan GS/nSi altlıkların arka yüzeyi üzerine iki nokta halinde direnç minimum olacak şekilde indiyum koyularak sıcak bütün kontak yapıldı. Ardından silisyumun diğer kısmına elektron-demeti buharlaştırma metodu vasıtasıyla vakum sisteminde altın (Au) metali kaplandı (Sekil 3.2). Metal filmin kalınlığı "Deposition Controller, Inficon-Leybold" cihazı ile buharlaştırma anında ölçüldü. Bu yapı işlenmemiş örnekler üzerine Au film buharlaştırma tekniğiyle kaplanarak elde edilmiştir. Bir yerleştirme denetleyicisi (Inficon, leybold) vasıtasıyla buharlaşma sırasında Au filmlerin kalınlığının 150 nm olarak ayarlanmıştır.

Kaplanan Au metalinin kalınlığı teorik olarak,

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

bağıntısı ile hesaplanmıştır.

Burada, Δm: buharlaştırılan Au' nun kütlesi, ρ: metalin yoğunluğu, h: metal kaynağın GS/nSi altlığa olan uzaklığıdır.



Şekil 3. 2 Vakumda GS/Si üzerine metal kaplanması şematik gösterimi [80].

3.3 Au/GS/Si Eklemlerin I-V Karakteristiklerinin Belirlenmesi ve Karakterizasyonu

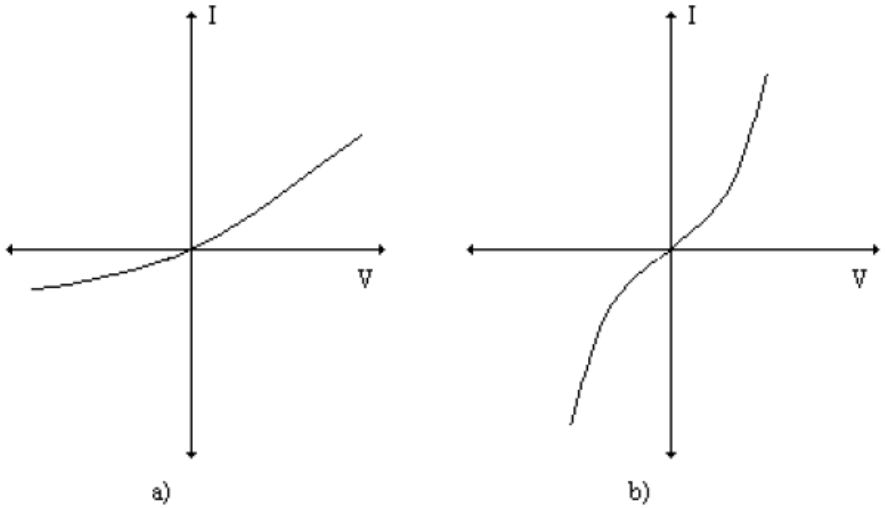
3.3.1 Metal/Gözenekli Silisyum Eklemlere Omik Kontakların Hazırlanması

Omik kontaklar, yarıiletken aygıtların elektriksel karakteristiklerinin ölçümü hususunda oldukça mühimdir. Doğru materyallerden faydalanarak değişik tekniklerle materyale omik kontaklar yapılır. İyi bir omik kontakta bulunması lüzumlu olan hususlar vardır: İki omik kontağın arasında alınan akım-gerilim karakteristiğinin doğrultucu özellik göstermemesi icap etmektedir. Bir başka deyişle kontağın direnci akımın yönünde olmamalıdır. Diğer mühim hususlar aşağıda belirtilmiştir:

- Kontak direnci akım şiddetine odaklı olmamalıdır.
- Yarıiletkenin direnci kontak direncinden büyük (en az bir mertebe) olmalıdır.
- Kontaktan akım geçim esnasında gürültü bulunmamalıdır.
- Kontağın malzemesi yarıiletkenle mekanik şeklinde iyi bir biçimde bir araya gelmelidir.

Kontak için metal tercih edilirken: N-tipi yarıiletkende kullanılan metalin çıkış işi, yarıiletkenin termodinamik çıkış işinden daha az olmalı ve metal, bahsi geçen yarıiletkende donör özelliği sergilemelidir. P-tipi yarıiletkende, metalin çıkış işi yarıiletkeninkinden daha fazla olmalı ve metal akseptör hususu sergilemelidir.

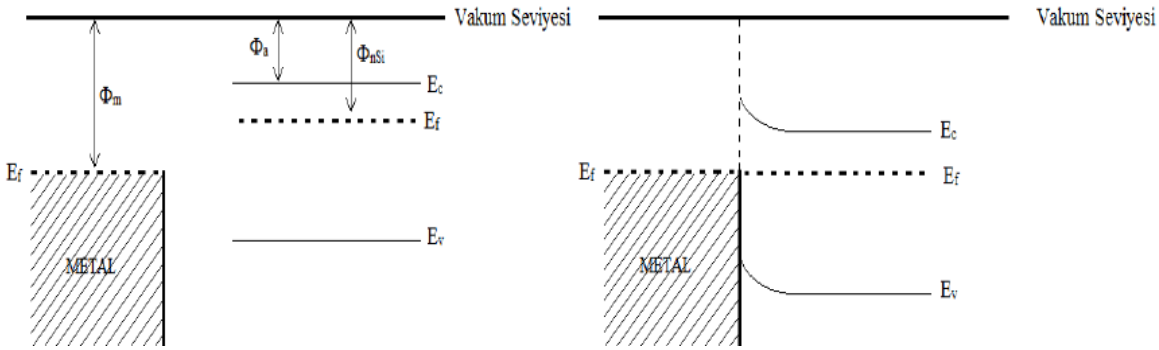
Kontakların oluşturulmasının ardından yarıiletkenin elektrik hususları analiz edilebilir. Metal-yarıiletken kontağın akım-gerilim karakteristiği (Şekil 3.3) kontağın omikliğinin göstergesidir.



Şekil 3. 3 Yaklaşık omik kontakların akım-gerilim karakteristikleri: a) küçük doğrultmaya sahip omik kontak, b) direnci gerilime bağlı olan omik kontak [81].

3.3.2 Metal Yarıiletken Kontaklar

Metallerin ve yarıiletkenlerin yapıları sebebi ile sahip oldukları seviyler vardır ve bu seviyeler kontakların oluşumunu belirler. Kristalin içinden elektronları dışarıya atmak için gereken en az enerjiye iş fonksiyonu veya çıkış işi denir ve Φ simgesi ile gösterilir. Φ_m metalin çıkış işi, Φ_{nSi} yarıiletkenin çıkış işi olmak üzere, $\Phi_m > \Phi_{nSi}$ şartı için Şekil 3.4' te metal ve n-tipi silisyum yarıiletkenin kontak oluşum diyagramı verilmiştir.

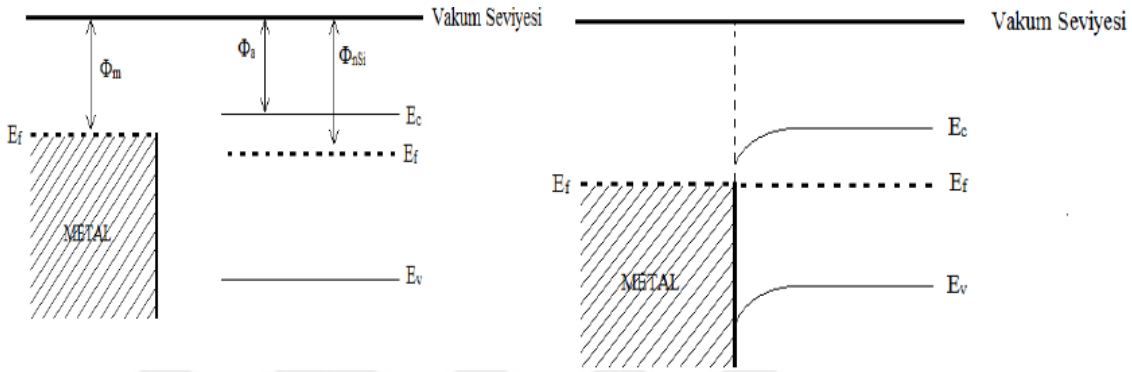


Şekil 3. 4 $\Phi_m > \Phi_{nSi}$ şartı için metal ve n-tipi silisyumun kontak oluşumu

Metalin çıkış işinin daha büyük olduğu durumda, yarıiletkenden e^- lar koparak metale doğru ilerler. Yarıiletkenin yüzeyinden elektronlar kopmuş, geriye boşluklar kalmış olur. Böylece metalin yüzey bölgesinde fazla negatif yük, yarıiletkenin yüzey bölgesinde ise fazla pozitif yüklü iyonlardan oluşmuş bölge meydana gelir. Yük taşıyıcılarının yer değiştirmesi, metalin fermi seviyesi ile yarıiletkenin fermi seviyesi eşit olana kadar

devam eder. Yarıiletkenin yüzey bölgesinde elektron konsantrasyonu iç bölgelere nazaran azdır. Bu sebeple yüzey bölgesinin direnci daha büyüktür. Yarıiletkenin yüzey bölgesinde ki bu tabaka engel tabakası olarak adlandırılır. Bu tip kontaklara doğrultucu kontak (schottky kontak) denir.

$\Phi_m < \Phi_{nSi}$ şartı için Şekil 3.5' te metal ve n-tipi yarıiletkenin kontak oluşum diyagramı verilmiştir.



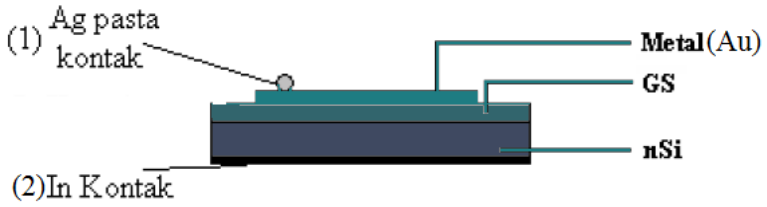
Şekil 3. 5 $\Phi_m < \Phi_{nSi}$ şartı için metal ve n-tipi yarıiletken kontak oluşumu

N-tipi yarıiletkenin iş fonksiyonu metalin iş fonksiyonundan daha büyük olduğu için elektronlar fermi seviyeleri eşitlenene kadar metalden yarıiletkene doğru hareket eder. Böylece yarıiletkenin yüzey bölgesinde elektron fazlalığı olur. Bu elektron fazlalığı yüzey tabakasında düşük direnç oluşturur. Buradaki antiengel tabakası omik kontak olduğunu gösterir.

$\Phi_m < \Phi_{pSi}$ şartı için elektronların metalden yarıiletkene kolayca geçişleri neticesinde, p-tipi yarıiletkenin kontak bölgesinde pozitif yüklü taşıyıcıların konsantrasyonu azalmakta ve bu tabakanın direnci büyümektedir. Bu tür metal, p-tipi yarıiletken kontaklar schotty kontak özelliği gösterir.

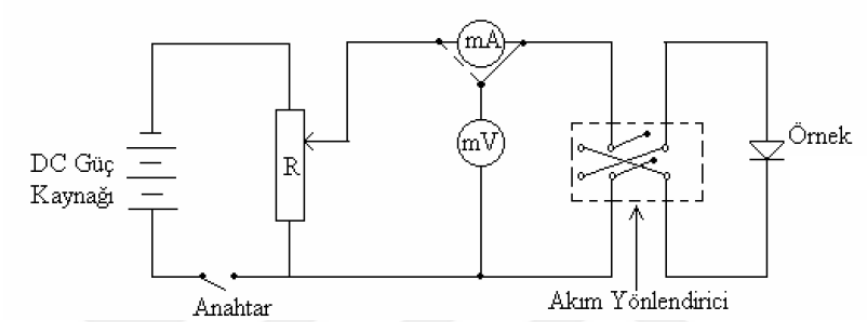
$\Phi_m > \Phi_{pSi}$ şartı için elektronlar yarıiletkenden metale geçerler ve p-tipi yarı iletkenin kontak bölgesinde pozitif yüklü taşıyıcıların konsantrasyonu artar, direnci azalır. Bu sebeple omik kontak özelliği göstermiş olur [82].

Tezde elektriksel ölçümlerin yapılabilmesi için Şekil 3.6' da gösterildiği gibi silisyum yüzeye indiyum, GS ve metal kaplı yüzeylere de soğuk gümüş kontak yapıldı. Bu kontaklardan faydalanılarak değişik ortamlarda I-V karakteristikleri, açık devre gerilimi (Voc), kısa devre akımı (Isc) belirlendi.



Şekil 3. 6 Metal/GS/Si yapının kontaklarının şematik gösterimi

GS/Si ve metal/GS/Si yapıların akım-gerilim karakteristikleri, karanlıkta ve hidrojen içeren sıvılara daldırılarak oda sıcaklığında ölçüldü. Şekil 3.7 akım-gerilim karakteristiklerinin ölçülmesinde uygulanan devrenin şemasıdır.



Şekil 3. 7 Örneklerin akım-gerilim karakteristiklerinin ölçüm devresinin seması.

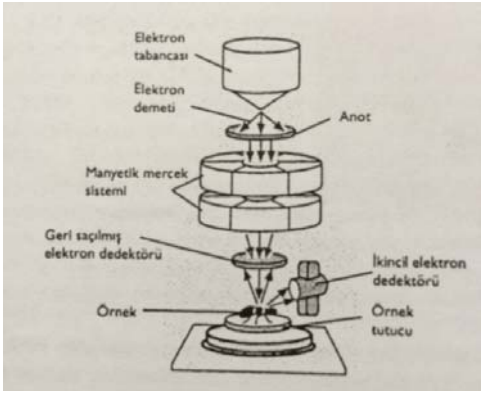
Akım ve gerilim ölçümleri için 10^{-9}A ve 10^{-6}V hassasiyetindeki "Keithley" dijital multimetrelerden faydalanıldı [80].

3.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopi tekniğinde yüksek enerjili bir elektron demetiyle katı örneğin yüzeyi taranır. Örnek yüzeyindeki atomlar ile elektron demetindeki elektronlar fiziksel etkileşimler yaparlar. Bu yöntem de yapılan fiziksel etkileşimler neticesinde meydana gelen sinyallerin görüntüye çevrilmesi esasına dayanır. Bahsi geçen sinyallerin temeli, ikincil elektronlar, geri saçılmış elektronlar, X-ışınları fotonları ve Auger elektronlarıdır. İkincil elektronlar ve geri saçılmış elektronlardan elde edilen sinyaller SEM analizleri için kullanılır. Yayılan X-ışınları, elemente ve elektronun fırlatıldığı kabuğa has bir dalga boyu ve enerjisi olduğundan yüzeyine dair hem nitel hem de nicel bilgi verir. SEM sayesinde katı maddelerin yüzey topografisine ait bilgiler sağlanır.

Yüksek gerilim altında hızlı hale getirilen elektron demetindeki elektronların örnek yüzeyindeki atomlar ile esnek veya esnek olmayan çarpışma yapabilir. Esnek olan çarpışma neticesinde, demetteki elektronların enerjileri önemli oranda değişlik göstermezken, esnek olmayan çarpışmadan sonra elektronlar enerjilerini bir kısmını ya da bazı zamanlarda tamamen örneğe aktarabilirler. Esnek olmayan çarpışma neticesi örneğe dair karakteristik X-ışınları ve Auger elektronları ile beraber, örnek atomlarının dış yörüngelerindeki elektronların fırlatılmasıyla ikincil elektronlar meydana gelir. İkincil elektronlar enerjileri 50 eV'tan daha düşüktür. Bu düşük enerjili elektronlar örnek yüzeyinin en fazla 10 nm derinliğinden gelebilirler. Diğer taraftan daha yüksek enerjili geri saçılmış elektronlar ikincil elektronlara nazaran örnek yüzeyinin daha derin kısımlarından fırlatılırlar ve bu elektronlardan sağlanan görüntünün çözünürlüğü az olur. Dolayısıyla geri saçılmış elektronlar yaklaşık 2000 büyütmeye kadar olan yüzey analizlerinde kullanılırlar.

Bir SEM cihazı esas olarak üç kısımdan meydana gelir (Şekil 3.8). Bunlar optik kolon, örnek hücresi ve görüntüleme mekanizmasıdır. Optik kolon kısmının elemanlar elektron tabancası, anot plakası, manyetik mercek sistemi ve tarama bobinleridir. Elektron tabancası, katot olarak elektriksel bakımdan yüksek sıcaklığa ısıtılmış tungsten telin bulunduğu bir mekanizmayı kapsar ve elektron demetinin oluşumunu olanak sunar. Elektron tabancasından çıkan ve 0,5 keV-40 keV enerjiye sahip elektronlar, anot plakasında yüksek gerilime tabi tutularak hızlandırılırlar. Plakadan çıkan elektron demetinin örneğe yönlendirilmesinden ve örneğe çarpan demetin boyutlarından da manyetik mercek mekanizması yükümlüdür. Örnek yüzeyinin taranması ise iki tane tarama bobini ile yapılır [83].



Şekil 3. 8 SEM cihazının şematik gösterimi [83].

3.5 Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR)

Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektrometresi çok az orandaki numune içinde eser miktarlardaki paramanyetik merkezlerin çeşidini, yapısını ve özelliklerini göstermeyi sağlayan bu sahada çok etkili bir spektroskopik yöntemdir. EPR spektroskopi yönteminin esası 1920'li yıllarda iki ünlü fizikçinin yapmış olduğu Stern-Gerlach deneyidir. Bu deneyde, manyetik alanda yer alan gümüş atomu elektronunun manyetik momentinin beklenmedik bir biçimde değişik yöneldiğini gözlemlediler. Ardından da Unlenbeck ve Gaudsmith, elektronun manyetik momenti ile spin açısal momentum kavramlarını bir araya getirerek Stern-Gerlach deneyinin teorik altyapısını hazırladılar. Breit ve Rabi ise manyetik alanda hidrojen atomunun enerji seviyelerini saptadı ve ilk EPR spektrumu da 1945 yılında Rus bilim adamı Yevgeny Zavoisky tarafından $CuCl_2$ örneğine dair bir soğurma spektrumuyla seyredildi [84-87]. Bir maddenin EPR spektroskopisiyle analiz edilebilmesi için eşlenmemiş bir elektronun bulunması icap eder. Atomik veya moleküler orbitallerin birinde eşlenmemiş elektrona sahip olan maddeler paramanyetik özellik sergilerler. Serbest bir alanda rastgele yönelen eşlenmemiş elektronların spinleri bir manyetik alanda manyetik alana paralel ve antiparalel şekilde yönelirler. Dış manyetik alanın bulunmadığı hallerde bu dipoller, termal uyarılar ve yerel manyetik alanlar sebebiyle rastgele yönlere yöneldiğinden maddenin net mıknatıslanması gözlenmez. Manyetik alana paralel veya antiparalel şekilde yönelen eşlenmemiş elektronların spinleri değişik enerjilere denk gelir ve sisteme bu iki halin enerjilerinin farkı oranında bir enerji verilirse spin durumları arasında geçişler meydana gelir. Sisteme gönderilen elektromanyetik enerjideki farklılaşmanın seyredilmesiyle spin geçişleri gözlenebilir. Elektron Spin Rezonans spektroskopisinin esasını bu işlem teşkil eder [88, 89].

EPR spektroskopisinde spektrumu meydana getiren geçişler çizgi (line) terimi ile gösterilmektedir. Rezonans koşuluna göre tek bir frekans için tek bir manyetik alan bulunacaktır. Gerçekte ise geçişler bir bant halindedir. EPR spektroskopisinde numune gaz, sıvı ve katı olabilir.

Geçişlerin tamamını seyretmek için ya sürekli dalga NMR spektrometrelerinde olduğu şeklinde manyetik alan sabit tutulur ve frekans belirli aralıkta yavaş bir şekilde

değiştirilir veya frekans sabit bekletilip manyetik alan değiştirilir. Fakat mikrodalga alanında frekansınsın devamlı ve kararlı farklılaştırılması teknik bakımdan güçlüklere sahipken manyetik alanınnın farklılaştırılması daha kolaydır. Bu yüzden sabit frekansta mikrodalga meydana getiren bir kaynak (klystron veya Gunn diyodu) ile değişken manyetik alan meydana getiren elektromıknatıs esasta bir EPR spektrometresini meydana getiren esas öğelerdir. Bunu haricinde diğer lüzumlu işlemleri gerçekleştirmek adına birtakım elektronik devreler spektrometrenin diğer öğeleridir.

Esas öğeler kısaca şunlardır:

Elektromıknatıs Sistemi: Dış manyetik alanı meydana getirmek adına gereklidir. N ve S kutuplarını meydana getiren iki bobin ve bu bobini besleyen oldukça kararlı ve hassas akım meydana getiren güç kaynağından oluşur.

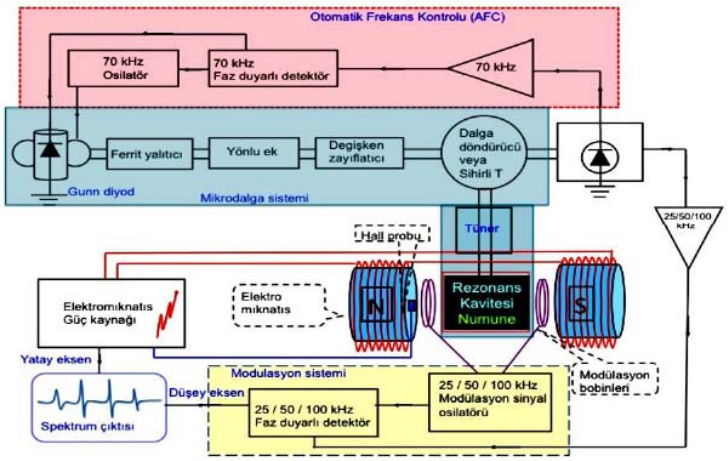
Üretilen manyetik alan EPR spektroskopisinde seyredilebilecek tüm spektrumları içine alacak tarama sahasına sahip olmalıdır. Örneğin bir X-Bant EPR spektrometresinde bu alan 0 mT ile en az 500 mT arasında olmalıdır.

Mikrodalga Sistemi: Rezonans için lüzumlu sabit frekansta mikrodalgayı meydana getiren ve yönlendiren mekanizmadır. Bir mikrodalga kaynağı (klystron veya Gunn diyodu), kılavuz ve kavite takımından meydana gelen mekanizmadır. Üretilen mikrodalgayı örneğe taşıyan ve örnekle etkileşmesinin ardından mikrodalga detektörüne götüren kılavuz, tek yönlü iletici ve dalga döndürücülerden meydana gelir.

Otomatik Frekans Kontrol Sistemi (AFC): Klystron veya Gunn diyodunun ürettiği mikrodalga frekansının sabit olması lüzumludur. AFC üretilen mikrodalgayı radyo frekansı bölgesinde mikrodalga ile girişim sağlanmayacak bir frekansta modüle eder. Bir faz duyarlı detektör devresi frekanstaki küçük kaymaları algılar ve bu kaymaları düzeltir.

Modülasyon Sistemi: Mikrodalga frekansı ile girişim yapmayacak başka bir radyo frekansı ile mikrodalga modüle edilir. Mikrodalga örnekle etkileşmesinin ardından detektörde modüle edilen radyo frekansı süzülerek ayrılır ve bir faz duyarlı detektör (FDD) örnekle ile etkileşen ve etkileşmeyen mikrodalgadaki faz kaymalarını algılayarak bunu çıkış sinyaline döndürür. Faz duyarlı detektör mekanizmasının çıkışı spektrum şeklinde çizilir.

Çıkış Sistemi: Faz duyarlı detektörden alınan sinyal spektrum şeklinde bilgisayardan sayısallaştırılarak çizilir [84]

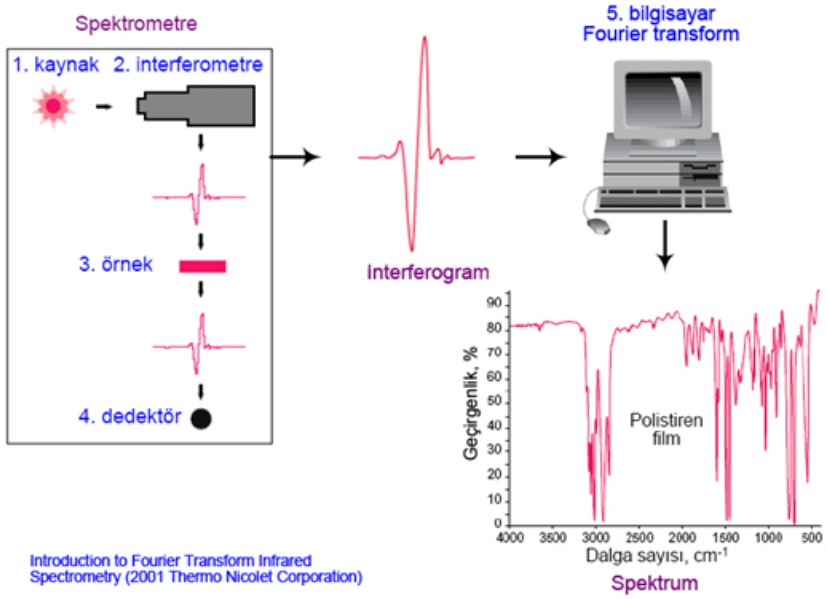


Şekil 3. 9 EPR spektrometresinin şeması [84]

3.6 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Fransız matematikçisi Sean Fourier (1786-1830) tarafından geliştirilen ve Fourier transformasyon (dönüşüm) şeklinde isimlendirilen bir matematiksel işleme göre, bir dalga hareketi basit sinüs veya kosinüslü ifadelerin toplamı ile belirtilebilir. Fourier dönüşümü modern bilgisayarlar ile rahatlıkla çözülebilen sıradan işlemler şekline getirilmiştir. Çoklu cihazlarda ki sinyal çözme işlemi genellikle "Fourier transform" tarafından yapılır. Bu sebeple de Fourier transform cihazlar olarak adlandırılır. Bu cihazlar yalnız optik spektroskopiyle sınırlı değildir. Nükleer magnetik resonans, mikrodalga ve kütle spektroskopileri ve birtakım elektroanalitik ölçmelerde de istifade edilir.

İlk kez 1950'li yılların başında uzak yıldızların infrared spektra çalışmalarıyla uğraşan astronotlar fourier transform spektroskopisini geliştirmişlerdir; bu kaynaklardan alınan çok zayıf sinyallerin çevresel gürültülerden ayırt edilmesi yalnızca Fourier yöntemiyle gerçekleştirilebilmektedir. Fourier transform spektroskopinin ilk kimyasal uygulamaları, on yıl gibi bir zamanın arından uzak-infrared bölgede yapılabilmiştir. 1960'lı yılların sonunda uzak infrared (10-400 cm^{-1}) ve orta-infrared bölgelerde çalışabilen cihazlar yapılmıştır.



Şekil 3. 10 FTIR spektrometresinin şeması [90].

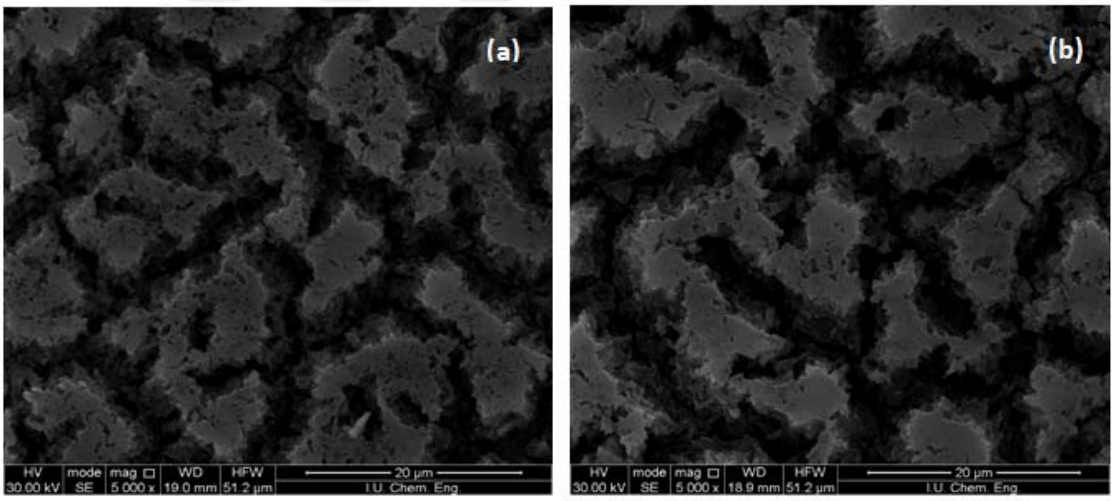
Şekil 3.10’ dan görüldüğü gibi siyah-cisim kaynaktan (1) çıkan infrared ışın demeti, enerjiyi kontrol eden bir yarıktan geçerek spektral kodlamanın yapıldığı interferometreye (2) girer. Oluşan interferogram sinyali örnek (3) kompartımanına yönlendirilir; burada numunenin özelliğine ve incelemenin çeşidine göre geçirilir ya da yansıtılır. Enerjinin özel frekansları örnek tarafından adsorblanır. Örnek kompartımanından çıkan demet son ölçüm için dedektörden (4) geçer; dedektör, özel interferogram sinyalini algılayabilecek yapıda olmalıdır. Ölçülen sinyal sayısallaştırılır ve bilgisayara (5) iletilir; burası Fourier transformasyonun gerçekleştirildiği bölümdür. Neticede, IR spektrum kaydedilir ve kullanıcıya sunulur [90].

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 GS Yapının Morfolojik ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Şekil 4.1'de GS yüzeyinin SEM görüntüsü verilmiştir. GS 40% gözeneklilik ile kanal tipindedir. 15 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğunda yapılan anodizasyon sonucu tipik gözenek boyutu etanol içinde 24 saat bekleme sonrasında kanalların genişliğinde artma olduğu ve iç duvarlarda aşınma olduğu görülmüştür.

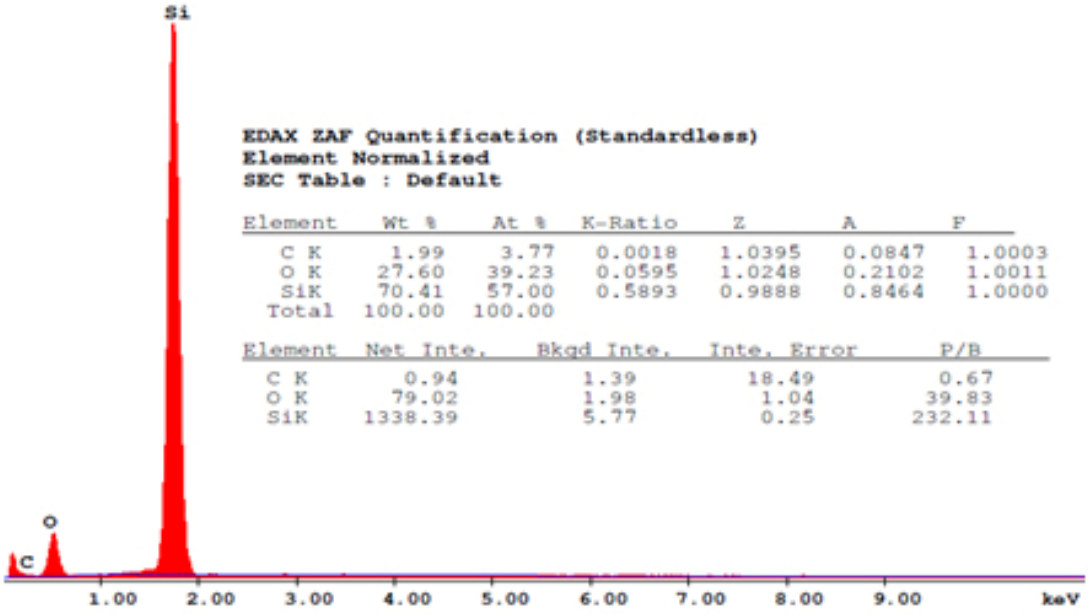


Şekil 4. 1 GS yapının SEM görüntüleri: (a) Anodizasyon sonrası işlem görmemiş GS yapının üstten görünümü, (b) 24 saat etanol içinde bekleme sonrası GS üstten görünümü.

Şekil 4.2' de anodizasyon sonrası işlem görmemiş ve 24 saat etanol içinde bekleme sonrası GS' nin EDS analiz sonuçları görülmektedir. GS' nin etanolde bekletilmesi sonucunda yapıda O ve C atom miktarının FTIR sonuçlarıyla uyumlu olarak arttığı gözlenmiştir. Sabit alanda yapılan EDS analizinde belirlenen Si atomu miktarındaki

azalma etanol ile konik yapının azalmasını desteklemektedir. Etanolde bekleme sürecinde yüzey aşınması meydana geldiği düşünülmektedir.

a)

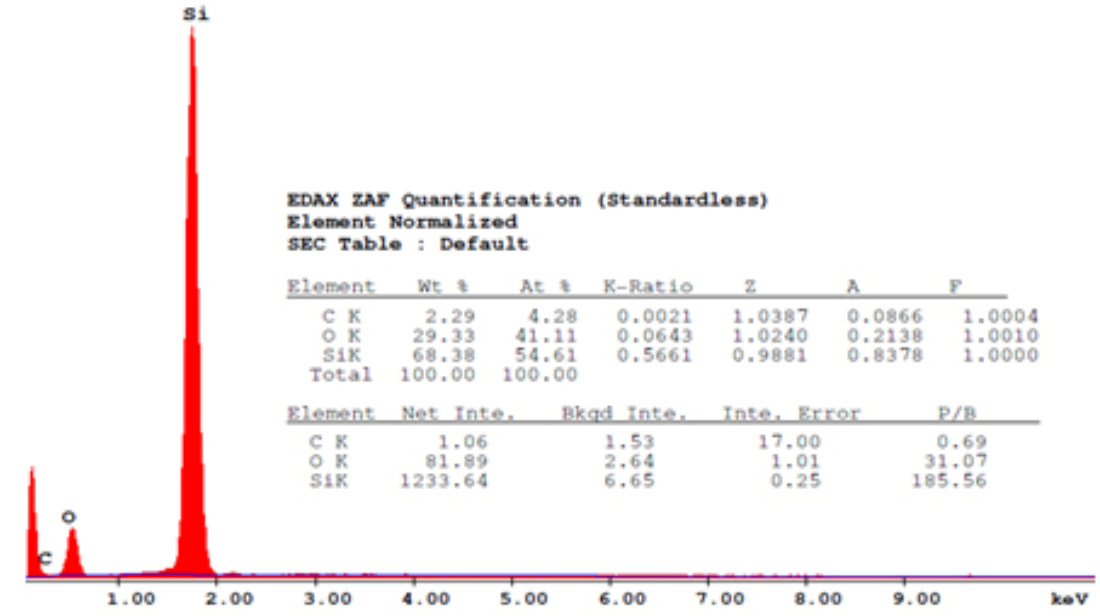


EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	1.99	3.77	0.0018	1.0395	0.0847	1.0003
O K	27.60	39.23	0.0595	1.0248	0.2102	1.0011
SiK	70.41	57.00	0.5893	0.9888	0.8464	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	0.94	1.39	18.49	0.67
O K	79.02	1.98	1.04	39.83
SiK	1338.39	5.77	0.25	232.11

b)



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	2.29	4.28	0.0021	1.0387	0.0866	1.0004
O K	29.33	41.11	0.0643	1.0240	0.2138	1.0010
SiK	68.38	54.61	0.5661	0.9881	0.8378	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	1.06	1.53	17.00	0.69
O K	81.89	2.64	1.01	31.07
SiK	1233.64	6.65	0.25	185.56

Şekil 4. 2 GS yapının EDS Analizleri: (a) Anodizasyon sonrası işlem görmemiş GS, (b) 24 saat etanol içinde bekleme sonrası GS.

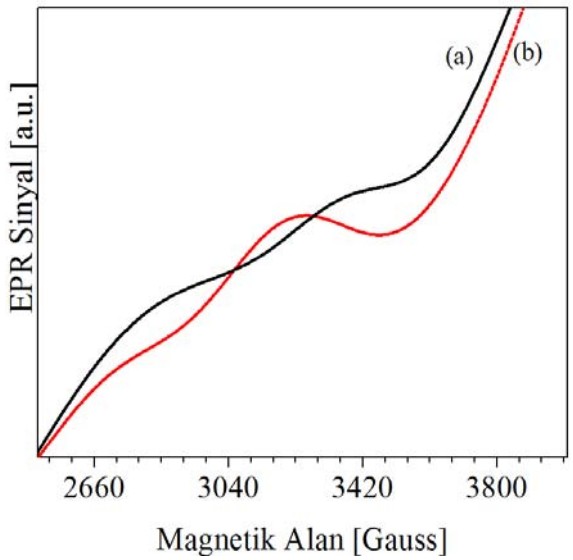
4.2 GS Yapının EPR Analizi

Hidrojen ve diğer atomların GS yüzey üzerinde adsorpsiyon/desorpsiyonu nedeniyle oluşan serbest radikallerin (dangling bağların) belirlenmesi için EPR tekniği kullanılabilir [91]. İşlem görememiş referans GS ve 24 saat etanolde bekletilmiş GS için EPR spektrumları x-band (9.79 GHz, 10 kHz) EPR spektrometre ile oda sıcaklığında ölçülmüştür. EPR sinyallerinin g-faktörleri rezonans şartlarında (4.1) formülü ile hesaplanmıştır [92].

$$g=hv/(\beta B_r) \quad (4.1)$$

Burada h Planck sabiti, v mikrodalga frekansı, β Bohr magnetonu, B_r rezonans manyetik alan.

Şekil 4.3 referans (a) ve (b) 24 saat etanolde bekletilmiş GS filmlerin EPR spektrumlarını göstermektedir. Rezonans soğurma eğrilerinin ikisinde de 3 çizgi belirlenmiştir. Etanolde bekletilmiş film için band merkezleri 2900 G, 3150 G ve 3400G olan bandlarin g-faktörleri sırasıyla g_1 =2.4120, g_2 = 2.2205 ve g_3=2.057 olarak, referans GS içinse g_1=2.4120 (2900 G), g_2 = 2.2491 (3110 G) and g_3 = 2.1858 (3200 G) olarak hesaplanmıştır. Bu üç EPR bandından (2900-3400 G) geçici silisyum hidrit serbest radikalleri sorumludur [93-97]. Şekilden de görüldüğü gibi 3200-3400 G bandının g_3 faktörü etanolde bekletilme etkisi nedeniyle band 3200G den 3400G ye kaymasıyla birlikte serbest radikallerin gözenek yüzeyinde oluşturduğu oksidasyonun artmasıyla g faktör 2 değerine yaklaşmaktadır (g_3 =2.057) g değerinin 2' ye yaklaşması serbest radikal veya geçiş metal iyonlarıyla sağlanmaktaysa da bu değerden sapmalar gösteren sistemlerde bulunmaktadır [98]. Serbest radikaller, genellikle son derece kararsızdır ve çok kısa yaşama süreleri vardır. Ancak kararlı hücre duvarı matris içinde kalanların yaşama süreleri çok daha uzun olabilmektedir [99].

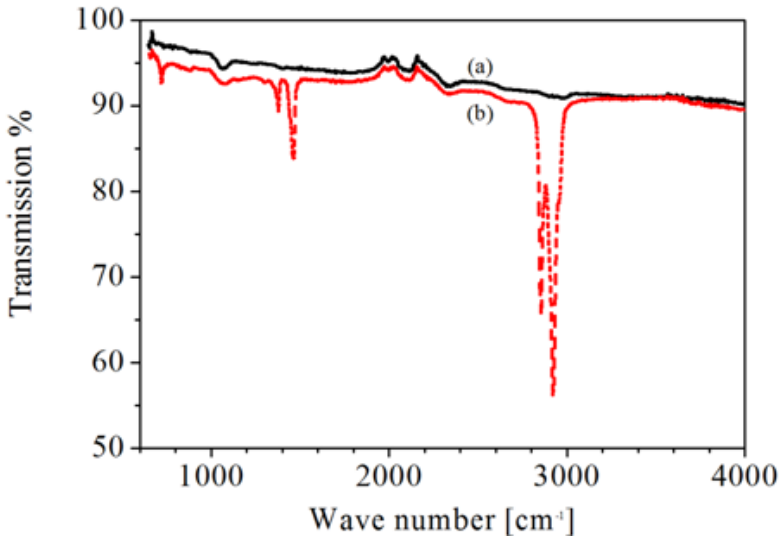


Şekil 4. 3 GS yapının EPR spektrumu (a) Anodizasyon sonrası işlem görmemiş GS, (b) 24 saat etanol içinde bekleme sonrası GS.

4.3 GS Yapının FTIR Analizi

Şekil 4.4'te anodizasyon işlemi ile oluşturulup hava ortamında tutulan referans (a) ve 24 saat etanolde bekletilen (b) GS tabakaların Mattson 1000 marka FTIR spektrometre ile 600-4000 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} duyarlılık ile oda şartlarında ölçülmüş FTIR spektrumu görülmektedir. Hem referans GS hem de etanol etki etmiş GS yüzeyinde sırasıyla 1110 ve 2090 cm^{-1} de sırasıyla Si-O-Si [100] ve Si-H [101] bağlarına karşılık gelen soğurma pikleri belirgin şekilde görülmektedir.

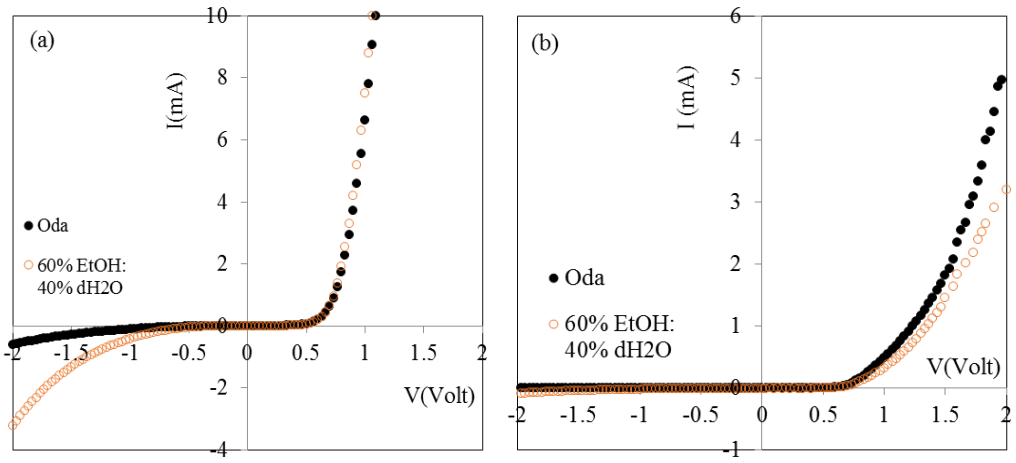
Şekilden de görüldüğü gibi 24 saat etanole maruz bırakılmış GS FTIR spektrumu belirgin şekilde farklılaşmaktadır. GS yapının 24 saat etanolde tutulması sonucunda 667, 1370-1420 ve 2860-2920 cm^{-1} de yeni soğurma bandları oluşmuştur. Bu bağlar sırasıyla CO_2 titreşim bandı ile daha yüksek şiddetli SiO-H ve CHx in titreşim modlarıdır [102, 103].



Şekil 4. 4 GS yapının FTIR spektrumu (a) Anodizasyon sonrası işlem görmemiş GS, (b) 24 saat etanol içinde bekleme sonrası GS.

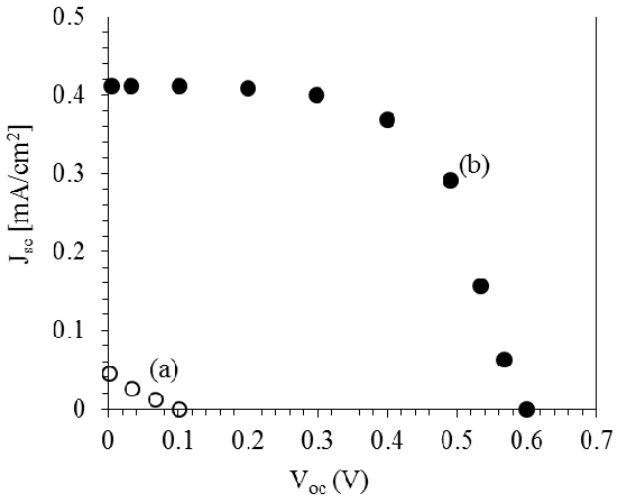
4.4 Au/GS/Silisyum Yakıt Pillerinin Elektriksel Karakterizasyonu

Şekil 4.5 Anodizasyon sonrası işlem görmemiş ve 24 saat etanol içinde bekletilmiş GS ile yapılan Au/GS/Si pillerin oda ve yakıt olarak etanol sulu çözeltisi (60% C_2H_5OH: 40 % H_2O) kullanıldığı durumlar için akım gerilim karakteristiklerini göstermektedir.



Şekil 4. 5 Au/GS/Si yapının oda ve (3:2) EtOH:dH_2O yakıt içinde akım gerilim karakteristikleri (a) Anodizasyon sonrası işlem görmemiş GS ile hazırlanmış, (b) 24 saat etanol içinde bekleyen GS ile hazırlanmış.

Şekil 4.6 ise Au/GS/Si yapının (3:2) EtOH:dH_2O yakıt içinde (a) Anodizasyon sonrası işlem görmemiş GS ile hazırlanmış, (b) 24 saat etanol içinde bekleyen GS ile hazırlanmış, kısa devre akım yoğunluğu-açık devre gerilim karakteristiği görülmektedir.



Şekil 4. 6 Au/GS/Si yapının (3:2) EtOH:dH_2O yakıt içinde kısa devre akım yoğunluğu-açık devre gerilim karakteristiği (a) Anodizasyon sonrası işlem görmemiş GS ile hazırlanmış, (b) 24 saat etanol içinde bekleyen GS ile hazırlanmış.

Şekillerden de görüldüğü gibi her iki yapıda etanol sulu çözeltisinde elektrik (kısa devre akım ve açık devre gerilimi) üretmektedir ve hidrojen yakıt pili özelliği göstermektedir. Hidrojen pili, su:etanol karışımı yakıttan ayrışan H_2 Au plakanın katalizör etkisi ile H^+ iyonları oluşturur ve bu H^+ lar çok küçük boyutlu olduklarından kolayca Au ince metal kaplamadan geçerek Au/GS kısmındaki boşluklardan içeri girerek GS/Si arayüzeyinde + bölge oluşturur. Bu durum bir dipol oluşumuna neden olarak bir açık devre gerilimi ve kısa devre akımı oluşması sağlanır. 24 saat etanol içinde bekletilmiş GS ile yapılan Au/GS/Si pilin elektriksel parametreleri (V_{oc}= 0.6 V, J= 0.4 mA/cm^2) anodizasyon sonrası işlem görmemiş GS ile yapılan Au/GS/Si pilin elektriksel parametrelerinden (V_{oc}= 0.1 V, J_{sc}= 0.05 mA/cm^2) 6-10 kat iyidir. Au/GS/Si pilde etanol ile elektrik oluşumunu daha önce yapılan çalışmada Dzhafarov T.D. v.d., 2012 de yapılan çalışmada [8] açıklanan mekanizmayla tanımlanmıştır. Etanole 24 saat maruz bırakılan GS ile hazırlanan Au/GS/Si DEFC yapının elektriksel parametrelerinin iyileşmesi aşağıdaki gibi açıklanabilir.

Etanol çözeltisi içinde GS tutulması sırasında gözenekli yüzeyi üzerinde oksitlenme süreci (1) reaksiyonu ile ifade edilebilir [104].

$$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12\ H^+ + 12\ e^- \quad (1)$$

Böylece, GS yüzeyinde etanol çözeltisi ile oksitleme süreci sonucunda hidrojen (H^+) iyonu ve CO_2 molekülleri oluşur. Hidrojen iyonları eşleşmemiş elektronlar ile gözeneklerin yüzeyinde Si-H bağları ve CO_2 molekülleri ve gözenek yüzeyine adsorbe olmuş hidrojen arasında etkileşim sonucunda CH_x bağları oluşmaktadır. Bu durum hem FTIR hem de EPR sonuçlarıyla desteklenmektedir. Bu sonuçlar etanole 24 saat maruz bırakılan GS ile hazırlanan Au/GS/Si DEFC pillerin eletriksel parametrelerinin iyileşmesini açıklamada yardımcı olmaktadır.

Bilindiği gibi, Au/GS/ Si pilin GS membranının proton iletkenliği gözenekli yüzey üzerindeki dangling bağlar (serbest radikaller) üzerinden ilerlemektedir. Si-H dangling bağ konsantrasyonundaki artış, hidroksilleşmiş yüzeyin daha asidik olduğu literatür çalışmalarından bilindiği üzere [105] GS membranının proton iletkenliğini uyarmakta ve yakıt pilinin elektriksel parametrelerinin iyileşmesini teşvik etmektedir.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, mikro-GS tabanlı yakıt pillerinin elektriksel özelliklerine etanolün etkisini araştırılmıştır. Etanolde bekletilme etkisini GS yapıda oluşturduğu değişiklikler taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını Flouresans spektroskopisi (EDXRF/EDS), Fourier Dönüşüm infrared spektroskopisi (FTIR) ve elektron paramagnetik rezonans (EPR) spektroskopi ile incelenmiştir. Hazırlanan GS filmlerle oluşturulan Au/GS/Si Schottky tipli diyotlarlar oluşturulmuş ve etanol-su karışımlı yakıt kullanılarak DEFC pillerinin verimine GS'un etanolde oksitlenme sürecinin etkileri incelenmiştir.

1- Yapılan Sem ölçümlerinde 24h etanolde bekletilmiş GS gözeneklerinin işlem görmemiş referans GS oranla büyüdüğü ve konik yapıdan uzaklaştığı belirlenmiş ayrıca EDS ölçümleriyle gözenek yüzeylerinde etanolde bekledikten sonra C ve O atom miktarının arttığı belirlenmiştir.

2- Yapılan FTIR ölçümlerinde 24h etanolde bekletilmiş GS gözeneklerinin işlem görmemiş referans GS oranla etanolde bekledikten sonra CHx ve Si-H dangling bağlarının dolayısıyla literatüre göre hidroksil gruplarının artışı ile asidik olan yüzeyin proton iletkenliğinin de artmış olduğu düşünülmüştür.

3- Yapılan EPR ölçümlerinde 24h etanolde bekletilmiş GS gözeneklerinin işlem görmemiş referans GS oranla etanolde bekledikten sonra serbest radikallerde artış olduğu g faktör hesaplarıyla belirlenmiş, bu sonuçlar FTIR sonuçlarında artan dangling bağları ile ilişkilendirilmiştir.

4- İşlem görmemiş GS ile oluşturulmuş Au/GS/Si pillerin açık devre gerilimi 0.1 V iken etanolde bekletilmiş GS ile hazırlanmış pillerin açık devre geriliminin 0.6 V olduğu görülmüştür. Ayrıca, etanolde bekletilmiş GS ile hazırlanmış pillerin kısa devre akımının işlem görmemiş referans GS ile oluşturulan pillere oranla 6-10 kat artmıştır. Pillerin verimindeki bu artış etanolde oksitlenme sürecinde GS gözeneklerindeki dangling bağların artmasıyla birlikte tabakanın artan proton iletkenliğine bağlanmıştır.

Tüm bu sonuçlar toparlandığında Metal-GS-Si hidrojen pili için farklı alkollerin ve organik çözücülerde bekletilmenin etkisi incelenebilir. Ayrıca yaklaşık 1x1 cm^2 yüzeyli piller seri ve paralel bağlanarak daha güçlü piller günlük hayatta kullanılabilir ölçeklere getirilebilir ve özellikle ömür tayinleri yapılabilir, Yakıt olarak su:etanol karışımı yerine diğer hidrojen içerikli sıvılar kullanılarak da pillerin parametreleri incelenebilir.

Çalışmanın bu kısmı uluslararası bir dergi de yayınlanmış olup, özellikle etanol ve diğer alkollerle ile organik çözücülerin GS filmlerin özelliklerine ve hidrojen pili verimlerine etkileri ile pillerin ömürü ile ilgili deneyler yayın aşamasına gelmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Ahmed, M. ve Dincer, I., "A Review on Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cells: Challenges and Achievements", International Journal of Energy Research 35(14), 1213-1228

[2] Brouzgou, A., Podias, A. ve Tsiakaras, P., (2013). "PEMFCs and AEMFCs Directly Fed With Etanol: a Current Status Comparative Review", Journal of Applied Electrochemistry, 43: 119.

[3] Aravamudhan, S., Rahman, A.R. ve Bhansadi, S., (2005). "Porous Silicon Based Orientation Independent Self-priming Micro Direct Ethanol Fuel Cell", Sensors and Actuators, 497: A123-124.

[4] Chuan Feng, Z. ve Tsu R., (1994). Porous Silicon, World Scientific Publishing, USA.

[5] Lee, M.K. ve Tu, H.F., (2007). "Application of Porous Silicon on the Gas Diffusion Layer of Macro Fuel Cells", Materials Science in Semiconductor Processing, 10: 276.

[6] Naderi, N., Hashim, M. R., Rouhi, J. ve Mahmodi, H., (2013). "Enhanced Optical and Electrical Stability of Thermally Carbonized Porous Silicon", Materials Science in Semiconductor Processing, 16: 542.

[7] Dzhafarov, T.D. and Aydin Yuksel, S., (2011). "Silicon-based Direct Hydrogen Sulphide Fuel Cells", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11(3):843-848.

[8] Dzhafarov, T.D. ve Aydin Yüksel, S., (2012). "Silicon-based Direct Hydrogen Sulphide Fuel Cells", Journal of Technology Innovations in Renewable Energy, 2(2).

[9] Dzhafarov T.D., ve Aydin Yuksel S., (2011). "Nano-porous Silicon-based Mini Hydrogen Fuel Cells", In: Manzanera M, editor. Alternative fuel. Rijeka, Croatia: Intech; 13: 309-45.

[10] Smithsonian National Museum of American History, Fuel Cells Basics, http://americanhistory.si.edu/fuelcells/basics.htm 12 Nisan 2017.

[11] Pichonat, T., Gauthier-Manuel, B. ve Hauden, D., (2004). "A New Proton-conducting Porous Silicon Membrane For Small Fuel Cells", Chemical Engineering Journal,10-1016.

[12] Gyoko, N. ve Naohiro I., (2005). “Porous Silicon as a Proton Exchange Membrane for Micro Fuel Cells”, Electrochemistry, 73(11): 939-943, ISSN 0013-4651.

[13] Pichonat, T. ve Gauthier-Manuel, B., (2007). “Recent Developments in MEMS-Based Miniature Fuel Cells”, Microsyst Technol 13:1671–1678 DOI 10.1007/s00542-006-0342-5.

[14] Aravamudhan, S., Rahman, A. ve Bhansali S., (2005). “Porous Silicon Based Orientation Independent, Self-priming Micro Direct Ethanol Fuel Cell”, Sensors and Actuators.

[15] Chu, K., Shannon, M. ve Masel, R., (2007). “Porous Silicon Fuel Cells for Micro Power Generation”, Journal of Micromechanics and Microengineering.

[16] Dzhafarov, T.D., Oruc, C. ve Aydin, S., (2004). “Humidity-Voltaic Characteristics of Au/Porous Silicon Interfaces”, Jornal Physics D: Applied Physics, 37(3): 404-408.

[17] Dzhafarov,T., Oruc Lus, C., Aydin, S., Caliskan, M., ve Yesilkaya, S.S., (2010). “Au/Porous Silicon-based Sodium Borohydride Fuel Cells”, Internatıonal Journal Of Energy Research.

[18] Dzhafarov T.D., Aydın Yüksel S., Aydın M., (2014), “Nanoporous Silicon-Based Amonia- Fed Fuel Cells” Materials Sciences and Applications, 1020-1026

[19] Seeger, K., (1999). Semiconductor Physics, Springer.

[20] Streetman, B.G., (1995). Solid State Electronic Devices, Prentice Hall.

[21] Uhlir A., (1956), “Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon”, Bell System Technical Journal, 35:333-347

[22] Turner D.R., (1958). “Electropolishing Silicon in Hydrofluoric acid solutions”, Journal Electrochemical Society, USA, 105:402

[23] Canham, L.T., (1990). “Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers”, Applied Physics Letters, 57(10): 1046-1048.

[24] Yıldırım S., (2011) Çeşitli Metallerin (Au, Ag ,Cu, Pd) ve Metal Kalınlığının Gözenekli Silisyum Esaslı Hidrojen Pili Parametrelerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[25] Canham, L., (1997). Storage of Porous Silicon- Properties of Porous Silicon, Inspec, London, 44-50.

[26] Lehman, V. ve Gösele, U., (1991). “Porous Silicon Formation: A Quantum Wire Effect”, Applied Physics Letters, 58: 856-858.

[27] Tüzün Ö., (2005). Metal-Yalıtkan-Yarıiletken Yapıdaki Gözenekli Silisyum Güneş Pillerinin Elektriksel Karakteristikleri, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.

[28] Sun, G., Li, Y., Lu, Y., Khan, B. ve Tompa, G.S., (1995). "Investigation of Efficiency Improvement on Silicon Solar Cells Due to Porous Layers", Materials Research Society, 358: 593–598.

[29] Vazsonyi, E., Fried, M., Lohner, T., Adam, M., Mohacsy, T., Barsony, I., Szlufcik, J., Duerinckx, F. ve Nijs, J., (1995). 13th European Photovoltaic Solar Energy Conferance, Nice.

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

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

[32] Dzhafarov T.D., Ömür B. C., Oruç Ç. ve Allahverdiev, Z.A., (2002), "Hydrogen Sensing Characteristics of Cu-PS-Si Structures", Journal of Physics D: Applied Physics, 35:3122-3126.

[33] Yarkın, D.G., (2003). "Impedance of Humidity Sensitive Metal/Porous Silicon/nSi Structures", Sensors Actuators A, 107:1-6.

[34] Dzhafarov, T.D., Oruc C. ve Aydın S., (2004). "Humidity-Voltaic Characteristics of Au-Porous Silicon Interfaces", Journal of Physics D: Applied Physics, 37, 3: 404-408

[35] Tan, X., Harrower, C.T., Amirkhiz, B.S. ve Mitlin, D., (2009). "Nano-scale bi-layer Pd/Ta, Pd/Nb,Pd/Ti and Pd/Fe Catalysts for Hydrogen Sorption in Magnesium Thin Films", International Journal of Hydrogen Energy, 7741–7748.

[36] Siviero, G., Bello, V., Mattei, G., Mazzoldi, P., Battaglin, G., Bazzanella, N., Checchetto, R. ve Miotello, A., (2009). "Structural Evolution of Pd-capped Mg Thin Films Under H_2 Absorption and Desorption Cycles", International Journal of Hydrogen Energy, 34 4817–4826.

[37] Bouhtiyya, S. ve Roue, L., (2009). "Pd/Mg/Pd Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposi-tion Under Different Helium Pressures, Structure and Electrochemical Hydridingproperties", International Journal of Hydrogen Energy, 34, 5778–5784.

[38] Kiefer, T., Guillermo Villanueva, L., Fargier, F., Favier, F. ve Brugger, J., (2010). "The Transitionin Hydrogen Sensing Behavior in Noncontinuous Palladium Films", Applied Physics Letters, 97, 121911–121913.

[39] Lee, E., Lee, J.M., Koo, J.H., Lee, W. ve Lee, T., (2010). "Hysteresis Behavior of Electrical Resis-tance in Pd Thin Films During The Process of Absorption and Desorption of Hydrogen Gas", International Journal of Hydrogen Energy, 35, 6984–6991.

[40] Gupta, R., Sagade, A.A. ve Kulkarni, G.U., (2012). "A Low Cost Optical Hydrogen Sensing Device Using Nanocrystalline Pd Grating", International Journal of Hydrogen Energy, 37, 9443–9449.

[41] Palmisano, V., Filippi, M., Baldi, A., Slaman, M., Schreuders, H. ve Dam, B., (2010). "An Optical Hydrogen Sensor Based on a Pd-capped Mg Thin Film Wedge", International Journal of Hydrogen Energy, 35, 125744–212578.

[42] Kanungo, J., Saha, H. ve Basu S., (2010). "Effect of Porosity on the Performance of Surface Modified Porous Silicon Hydrogen Sensors", Sensors Actuators B: Chemistry, 147, 145–151.

[43] Zaluski, L., Zaluska, A. ve Olsen, J.O.S., (1997). "Nanocrystalline Metal Hydrides", The Journal of Alloys and Compounds, 253, 70–79.

[44] Zinsou, K.F.A. ve Fernandez J.R.A., (2010). "Hydrogen in Magnesium: New Perspectivestoward Functional Stores", Energy Environmental Science, 3, 526–543.

[45] Grochala, W. ve Edwards P.P., (2004). "Thermal Decomposition of the Non İnterstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen", Chemical Revievs, 104, 1283–1315.

[46] Grochala, W. Ve Edwards, P.P., (2005). "Chemical Tuning of the Thermal Decomposition Temperature of Inorganic Hydrides: Computational Aspects", Journal of Alloys Compounds, 404–406, 31–34.

[47] Christian, M. ve Zinsou, K.F.A., (2010). "Destabilisation of Complex Hydrides Through Size Effects", Nanoscale 2, 2587–2590.

[48] Campanella L., (1990). "Principles of Chemical Sensors", Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 299, 73–74.

[49] Schoisswohl, M., Bardeleben, H.J.V., Morazzani, V., Grosman, A., Ortega C., St.Frohnhoff, Berger M.G. ve Munder, H., (1995). "Analysis of the Surfaces Structure in Porous Si", Thin Solid Films, 255:123–127.

[50] Pramanik, C., Islam, T. ve Saha, H., (2006). "Temperature Compensation of Piezoresistivemicro-machined Porous Silicon Pressure Sensor by ANN", Microelectron Reliab, 46:343–351.

[51] Schoisswohl, M., Bardeleben, H.J.V., Morazzani, V., Grosman, A., Ortega, C., St.Frohnhoff, Berger, M.G. ve Munder, H., (1995). "Analysis of the Surfaces Structure in Porous Si", Thin Solid Films, 255: 123–127.

[52] Seals, L., Gole, J.L. ve Tse, L.A., (2002). "Hesketh, Rapid, Reversible, Sensitive Porous Silicon Gas Sensor", Journal of Applied Physics, 91: 2519–2523.

[53] Pancheri, L., Oton, C.J., Gaburro, Z., Soncini, G. ve Pavesi, L., (2003). "Very Sensitive Porous Silicon NO_2 sensor", Sensors Actuators B: Chemical, 89: 237–239.

[54] Field, C.R., In, H.J., Begue, N.J. ve Pehrsson, P.E., (2011). "Pehrsson Vapor Detection Performance of Vertically Aligned, Ordered Arrays of Silicon Nanowires with a Porous Electrode", Anal. Chem. 83: 4724–4728.

[55] In, H.J., Field, C.R. ve Pehrsson, P.E., (2011). "Periodically Porous Top Electrodes on Vertical Nanowire Arrays for Highly Sensitive Gas Detection", Nanotechnology, 22: 355501.

[56] Lewis, S.E., DeBoer, J.R., Gole, J.L. ve Hesketh, P.J., (2005). "Sensitive, Selective, and Analytical Improvements to a Porous Silicon Gas Sensor", Sensors Actuators B: Chem. 110: 54–65.

[57] Schechter, I., Chorin, M.B. ve Kux, A., (1995). "Gas Sensing Properties of Porous Silicon", Analytical Chemistry, 67: 3727–3732.

[58] Watanabe, K., Okada, T., Choe, I. ve Sato, Y., (1996). "Organic Vapor Sensitivity in a Porous Silicon Device", Sensors Actuators B: Chemical, 33: 194–197.

[59] Lee, D.S., Nam, K.H. ve Lee, D.D., (2000). "Effect of Substrate on NO_2-sensing Properties of WO_3 Thin Film Gas Sensors", Thin Solid Films, 375: 142–146.

[60] Jain, S., Sanger, A., Chauhan, S. ve Chandra, R., (2014). "Hydrogen Sensing Properties of Nanostructued Pd/WO_3 Thin Films: Role of Hydrophobicity in Recovery Process", Materials Research Express, 1:035046.

[61] Zhao, Z., Knight, M., Kumar, S., Eisenbraun, E.T. ve Carpenter, M.A., (2008). "Humidity Effectson Pd/Au-based All-Optical Hydrogen Sensors", Sensors Actuators B: Chemical, 129: 726–733.

[62] Francia, G.D., Castaldo, A., Massera, E., Nasti, I., Quercia, L. ve Rea, I., (2005). "A Very Sensitive Porous Silicon Based Humidity Sensor", Sensors Actuators B: Chemical, 111–112: 135–139.

[63] Jeong, S.H., Kim, S., Cha, J., Son, M.S., Park, S.H., Kim, H.Y., Cho, M.H., Whangbo, M.H., Yoo, K.H. ve Kim, S.J., (2013). "Hydrogen Sensing Under Ambient Conditions Using SnO_2 Nanowires: Synergetic Effect of Pd/Sn Code Position", Nano Letters, 13: 5938–5943.

[64] Zeng, X.Q., Latimer, M.L., Xiao, Z.L., Panuganti, S., Welp, U., Kwok, W.K. ve Xu, T., (2011). "Hydrogen Gas Sensing with Networks of Ultrasmall Palladium Nanowires Formed on Filtration Membranes", Nano Letters, 11: 262–268.

[65] Kiraly, B., Yang, S. ve Huang, T.J., (2013). "Multifunctional Porous Silicon Nanopillar Arrays: Antireflection, Auperhydrophobicity, Photoluminescence, and surface-enhanced Raman Scattering", Nanotechnology, 24:245704.

[66] Sanger, A., Kumar, A., Chauhan, S., Gautam, Y. ve Chandra, R., (2015). "Fast and Reversible Hydrogen Sensing Properties of Pd/Mg Fhin Film Modified by Hydrophobic Porous Silicon Substrate", Sensors and Actuators B: Chemical, 213: 252-260.

[67] Dzhafarov, T.D., Oruc Lus, C. ve Aydın, S., (2008) "Porous Silicon-Based Gas Sensors and Miniature Hydrogen Cells", Japanese Journal of Applied Physics, 10.1143/JJAP.47.820.

[68] Gold, S., Chu, K. L., Lu, C., Shannon, M. A. ve Masel, R. I., (2004). "Acid Loaded Porous Silicon as a Proton Exchange Membrane for Micro Fuel Cells", Journal Power Sources, 135 198–203.

[69] Chu, K. L., Gold, S., Subramanian, V., Lu, C., Shannon, M. A. and Masel, R. I., (2006). "A Nanoporous Silicon Membrane Electrode Assembly for on-chip

Micro Fuel Cell Applications", Journal of Microelectromechanical Systems, 15 671–7.

[70] Chu, K. L., Shannon, M. A. and Masel, R. I., (2006). "An Improved Miniature Direct Formic Acid Fuel Cell Based on Nanoporous Silicon Membranes for Portable Power Generation", Journal of Electrochemical Systems, 153 A1562–7.

[71] Pichonat, T. and Gauthier-Manuel, B., (2007). "Recent Developments in MEMS-Based Miniature Fuel Cells", Microsystem Technologies, 13 1671–8.

[72] Chu, K., Shanon, M.A. and Masel, R.I., (2007). "Porous Silicon Fuel Cell for Micro Power Generation", Journal of Micromechanics and Microengineering, 17: 243- S247.

[73] Pichonat, T. ve Gauthier-Manuel, B., (2005). "Development of Porous Silicon-based Miniature Fuel Cells", Journal of Micromechanical and Microengineering, 15(9): 179-184, ISSN 0960-1317.

[74] Gyoko, N. ve Naohiro, I., (2005). "Porous Silicon as a Proton Exchange Membrane for Micro Fuel Cells", Electrochemistry, 73(11): 939-943, ISSN 0013-4651.

[75] Lee, C., Lee, S., Huang, R. and Chuang, C., (2007). "Application of Porous Silicon on the Gas Diffusion Layer of Micro Fuel Cells", Key Engineering Materials, 364-366: 849-854.

[76] Moghaddam, S., Pengwang, E., Masel, R.I. ve Shannon, M.A., (2009). "Nanostructured Siliconbased Proton Exchange Membrane for Micro Fuel Cells", Power MEMS, 116-119.

[77] Hayase, M., Kawase, T. ve Hetsuzawa, T., (2004). "Miniature 250 m Thick Cell with Monolithically Fabricated Silicon Electrodes", Electrochemical Solid-State Letters, 7(8): 231-234.

[78] Starkov, V.V., Redskin, A.N. ve Dubonos, S.V., (2006). "Carbon Nanofibers in a Gradient-Porous Silicon Structure", Technical Physics Letters, 32(1)

[79] Herrero-Torres, N., Santander, J., Sabate, N., Cane, C., Trifonov, T., Rodriguez, A. ve Alculbilla, R., (2010). "A Monolithic Micro Fuel Cell Based on a Functionalized Porous Silicon Membrane" IEEE Conferrence series, 978-1-4244-8575.

[80] Aydin, S., (2010). Gözenekli Silisyum Esaslı Sensörlerin Hazırlanması ve İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, doktora tezi.

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

[82] Serap Güneş (2011). Yıldız Teknik Üniversitesi, Yarıiletken Elektroniği Ders Notları.

[83] Ersöz, A., (2010). Aletli Analiz, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.

[84] Kurt, D., (2014). Dozimetri Adayı Bazı Maddelerin EPR Tekniği ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

[85] Abragam, A. ve Bleaney, B., (1970). Electron Paramagnetic Resonance of TransitionIons, Cleredon Press-Oxford, 456.

[86] Atherton, N.M., (1973). Electron Spin Resonance Theory and Applications, John Wiley and Sons: New York.

[87] Weil, J.A., Bolton, J.R. and Wertz, J.E., (1994). Electron Paramagnetic Resonance, John Wiley and Sons, New York, 495.

[88] Tapramaz, R., (1991). Kükürt-Oksi, Metil Sulfinil ve Arsenat Radikallerinin Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

[89] Karacan, N. ve Gürkan, P., (2002). İnorganik Kimya, 2. Baskıdan Çeviri, Palme Yayıncılık, Ankara.

[90] Kurt, D., (2014). Dozimetri Adayı Bazı Maddelerin EPR Tekniği ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

[90] Skoog, D.A., West D.M., (1981). II. Ed., Principle of Instrumental Analysis.

[91] Torchinskaya, T.V., Korsunskaya, N.E., Khomenkova, L.Y., Dhumaev, B.R. ve Prokes, S.M., (2001). ”The Role of Oxidation on Porous Silicon Photolüminescene and Its Excitation”, Thin solid films, 381: 88.

[92] Wertz, J.E. ve Bolton, J.R., (1972). Electron Spin Resonance, McGraw-Hill, New York.

[93] Yokomichi, H., Takakura, H. ve Kondı, M., (1993). “Electron Spin Resonance Centers and Light-Induced Effects in Porous Silicon”, Japan Journal Applied Physics 32(2-3B): 365-367.

[94] Nakamura, T., Sasaki, K., Hayashi, K., Mimura, H. ve Kobayashi, J., (1996). “Electron Paramagnetic Resonance Measurements on Porous Silicon”, Applied Surface Science, 92: 291-294

[95] Schoisswohl, M., Bardeleben, H. J. von, Bratub, V. ve Miinder, H., (1995). “Defects in Luminescent and Non-luminescent Porous Si”, Thin Solid Films 255: l63- 166..

[96] Yokomichi, H., Masuda, A., Yonezawa, Y. ve Shimizu, T., (1996). “N_2-plasma-nitridation Effects on Porous Silicon”, Thin Solid Films, 281-282: 568-571

[97] Cantin, J.L., Schoisswohl, M., Bardeleben, H.J. von, Hadj Zoubir, N. ve Vergnat, M., (1996). “Observation of (100) Surfaces in P-type Porous Silicon by Electron Paramagnetic Resonance”, Thin Solid Films 276: 241-243.

[98] Carvalho, R.P., Freitas, J.R., Sousa, A.M.G., Moreia, R.L., Pinheiro, M.V.B. ve Krambrock, K., (2003). “Biosorption of Copper by Dried Plant Leaves Studied: Chemical Bonds and Site Symmetry”, Hydrometallurgy, 71: 277.

[99] Suhasini, I.P., Sriram, G., Asalekar, S.R. ve Sureshkumar, G.K., (1999). Process Biochemistry, 34: 239.

[100] Koropecki, R.R. ve Arce, R.J., (1986). "Infrared Study of the Kinetics of Oxidation in Porous Amorphous Silicon" Journal of Applied Physics, 60: 1802.

[101] Amdouni, S., Rahmani, M., M. Zaïbi, M.A. ve Oueslati, M., (2015). "Enhancement of Porous Silicon Photoluminescence by Electroless Deposition of Nickel", Journal of Luminescence 157: 93–97.

[102] Yorikava, H. ve Muramatsu, S.J., (2000). Journal of Luminescence, 87-89, 423.

[103] Feng, Z.C., Tsu, R. (1994). "Porous Silicon", World Scientific Publishing Company, Singapore.

[104] Lamy, C., Coutanceau, C., Leger, J., Barbaro, P. ve Bianchini, C., (2009). Catalysts for sustainable energy production, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.

[105] Cook, L.M., (1990). "Chemical Processes in Glass Polishing", Journal of Non-crystalline Solids, 120(4): 152-171

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fatma Dilara (KALFA) KÖRPEOĞLU

Doğum Tarihi ve Yeri : 27/05/1988

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : fatmadilarakalfa@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2017
Lisans	Fizik	Sakarya üniversitesi	2011
Lise	Fen	Kandilli Kız Lisesi (YDA)	2006

YAYINLARI

Makale

Aydın Yüksel, S., Dzhafarov, T.D., Nuhoğlu, Ç., Körpeoglu D.F. ve Topkaya, R., (2017) "Effect of Ethanol Treatment on Characteristics of Microporous Silicon Based Hydrogen Fuel Cells", Advanced Porous Materials, baskıda.

Bildiri

Nuhoğlu, Ç., Aydın Yuksel, S., Topkaya, R., Dzhafarov, T.D. ve Kalfa, F.D., (2014) "Effect of Washing in Ethanol of Efficiency of Porous Silicon Based Fuel Cells", International Semiconductor Science&Technolgy Conference, 13-15 Ocak 2014, İstanbul/Türkiye