

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KURU AŞINDIRMA YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN SİLİKON YÜZEYLERİN
YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

İsmail KABAÇELİK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

2007

**KURU AŞINDIRMA YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN SİLİKON YÜZEYLERİN
YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

İsmail KABAÇELİK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi tarafından
2006.02.0121.003 no'lu yüksek lisans tez projesi kapsamında desteklenmiştir.

2007

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KURU AŞINDIRMA YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN SİLİKON YÜZEYLERİN
YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

İsmail KABAÇELİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez .../.../2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından(.....) not takdir edilerek Oy birliği/Oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Bülent ULUĞ (Danışman)

Prof. Dr. Asiye ULUĞ

Prof. Dr. Rahmi YAĞBASAN

ÖZET

KURU AŞINDIRMA YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN SİLİKON YÜZEYLERİN YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İsmail KABAÇELİK

Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bülent ULUĞ

Nisan 2007, 41 Sayfa

Bu çalışmada Si plakanın HF-HNO₃ karışım buharına tutulması ile sentezlenen Amonyum Silikon Florür, ASF, {(NH₄)₂SiF₆} yapıların oluşum mekanizmalarına ilişkin literatürde önerilen iki mekanizmadan yalnızca bir tanesinin geçerliliği, Winkler yöntemi ile tepkime ürünü olarak oksijen çıkışı olup olmadığına bakılarak sınanmıştır.

ASF filmlerin etkin fotolüminesans (FL) sergilemesi üzerine, sıcaklığa bağlı FL özelliği incelenmiş ve 2-2.2 eV dolaylarında ışımaya yaptığı gözlenmiştir. Uyarıcı lazerin ASF filmlerin FL özelliğini etkilediği görülmüştür. Si plakanın asit karışım buharıyla etkileşim zamanı değiştirilerek oluşturulan örneklerin FL özellikleri karşılaştırılmıştır. Belirli sürelerle lazer ışığı etkisine bırakılan ASF filmlerin FTIR ölçümlerine göre, lazerin kimyasal değişikliğe neden olmadığı anlaşılmıştır. Değişik etkileşim sürelerinde oluşturulan ASF filmlerin elektron mikroskobu incelemeleri ile ASF yapıların parçacık boyutunun ~0.5µm ile 2µm arasında değiştiği gözlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Buharla aşındırma, ASF, Oksijen, Si, Gözenekli Silisyum, Lüminesans, FTIR, SEM.

JÜRİ: Prof. Dr. Bülent ULUĞ (Danışman)

Prof. Dr. Asiye ULUĞ

Prof. Dr. Rahmi YAĞBASAN

ABSTRACT

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF SILICON SURFACES PREPARED BY THE DRY ETCHING TECHNIQUE

İsmail KABAÇELİK

Master's Thesis in Physics

Advisor: Prof. Dr. Bülent ULUĞ

April 2007, 41 Pages

In this study, validity of only one of the two proposed mechanisms to explain the formation mechanism of Ammonium Silicon Fluoride-ASF $\{(NH_4)_2SiF_6\}$ films -grown on Si substrates which are exposed to the vapour of a HF-HNO₃ mixture- is tested via the Winkler method by investigating whether oxygen comes out as a reaction product.

As a result of observing that ASF films exhibit efficient Photoluminescence (PL), temperature-dependent PL properties of the films are investigated and luminescence around 2-2.2 eVs is observed. It is also observed that the laser beam used as the excitation source affects the PL properties of the films. Besides, PL properties of samples synthesized by varying the Si substrate's duration of exposure to acid vapor are compared. According to the FTIR measurement results of ASF films exposed to laser light for specified periods, it is found that laser light causes no chemical modifications. Through electron microscope investigations of ASF films prepared at various exposure periods, it is determined that particle size varies between 0.5 and 2 μm .

KEY WORDS: Vapour etching, ASF, Oxygen, Si, Porous Silicon, Luminescence, FTIR, SEM.

COMMITTEE: Prof. Dr. Bülent ULUĞ (Advisor)

Prof. Dr. Asiye ULUĞ

Prof. Dr. Rahmi YAĞBASAN

ÖNSÖZ

Gözenekli Silisyumun (GS) oda sıcaklığında etkin fotolüminesans (FL) sergilemesi üzerine, yapılan çalışmalar ışıma mekanizmasının anlaşılması ve Si temelli yapıların optoelektronik teknolojisinde uygulama alanlarını bulma üzerine yoğunlaşmıştır. GS bu özelliği ile ışık yayan diyotların yapımında kullanılabileceği önerilmiştir. ASF filmlerinde fotolüminesans sergilemesi, GS'ye benzer şekilde bu yapılarında potansiyel uygulama alanlarını belirlemede, ışıma özelliklerinin incelenmesini gerekli kılmaktadır. ASF filmlerin oluşum mekanizmasının netleştirilmesi de, yapısal ve optik özelliklerinin anlaşılması açısından önem taşımaktadır. Bu çalışmada ASF filmlerin oluşum mekanizmasının netleştirilmesi ve FL özelliğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışma, Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Fonu tarafından 2006.02.0121.003 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Çalışmanın ilerleyişi boyunca beni bilgi, tecrübe ve hoş görüleri ile yönlendiren ve destekleyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Bülent ULUĞ'a ve Sayın Prof. Dr. Asiye ULUĞ'a, ilgili tartışmalara katılarak farklı bakış açıları sunan ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Arş. Grv. Mükremin YILMAZ ve Arş. Grv. Ahmet ÇİÇEK'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde, bilgi ve tartışmaları ile ışık tutan Sayın Doç. Dr. Şeref KALEM'e (UEKAE) çok teşekkür ederim.

Çalışmanın ilerleyişi boyunca bilgisine başvurduğum Sayın Doç. Dr. Haluk TÜRKDEMİR'e (İn. Ün. K. B.) çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca desteğini hiçbir zaman esirgemeyen çok sevdiğim anneme ve babama, kardeşlerim Senem, Damla ve hiçbir zaman unutamadığım kardeşim Ferat'a sonsuz şükranlarımı sunarım.

Son olarak, Ak. Ün. K.B. ve TEMGA'ya yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİ.....	4
2.1. Geçiş Mekanizmaları.....	4
2.1.1. Işımalı geçişler.....	4
2.1.2. Işımasız geçişler.....	5
2.1.2.1. Auger birleşmesi.....	5
2.1.2.2. Safsızlık ve kusurlardan kaynaklanan birleşmeler.....	8
2.1.2.3. Yüzey birleşmesi.....	8
2.2. Lüminesans.....	9
2.3. Fotolüminesans.....	10
2.4. Amonyum Silikon Florür'ün Yapısı ve Özellikleri.....	11
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	15
3.1. Deney Düzeneği.....	15
3.2. Malzeme Temizleme Aşaması.....	16
3.3. Deneyin Yapılışı.....	16
3.3.1. ASF eldesi.....	16
3.3.2. Oksijen miktarının belirlenmesi.....	17
3.4. İnfrared Spektroskopisi (FTIR) Ölçümleri.....	21
3.5. Taramalı Elektron Mikroskopu İncelemesi.....	21
3.6. Fotolüminesans Ölçümleri.....	21
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	22
4.1. Oksijen Miktarının Belirlenmesi.....	22
4.2. Fotolüminesans Ölçümleri.....	25

4.3. İnfared Spektroskopisi (FTIR) Ölçümleri.....	29
4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri.....	33
5. SONUÇ.....	36
6. KAYNAKLAR.....	38
ÖZGEÇMİŞ.....	41

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

Ak. Ün.	Akdeniz Üniversitesi
Ak. Ün. K. B.	Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü
ASF	Amonyum Silikon Florür (Ammonium Silicofluoride)
FL	Fotoluminesans
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometresi
Ge	Germanyum
GS	Gözenekli Silisyum
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Geçirgen Elektron Mikroskobu
İn. Ün. K. B.	İnönü Üniversitesi Kimya Bölümü
LTV	Düşük Sıcaklık Buhar Çökeltmesi (Low Temperature Vapor Deposition)
O ₂	Oksijen
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	Silisyum
TEM	Geçirgen Elektron Mikroskobu
TEMGA	Tıp Fakültesi Elektron Mikroskop Görüntü Analiz Ünitesi
UEKAE	Ulusal Elektronik ve Kriptoloji Araştırma Enstitüsü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Işımalı yeniden birleşme süreçlerinin şematik gösterimi. (a) banddan-banda (b) serbest ekziton birleşimi (c) bağlı ekziton birleşimi (d) iletim bandından alıcı düzeyine (e) verici düzeyinden alıcı düzeyine ve (f) verici düzeyinden değerlik bandına.....	4
Şekil 2.2. Bazı Auger birleşme süreçlerinin şematik gösterimi. (a) banddan-banda Auger (b) tuzak aracılığıyla Auger ve (c) fonon aracılığıyla Auger	6
Şekil 2.3. Banddan-banda Auger birleşme sürecinin şematik gösterimi. (a) iki elektron ve bir deşikli süreç (b) iki deşik ve bir elektronlu süreç	6
Şekil 2.4. Banddan-banda Auger birleşmesi. (a) geniş band aralıklı malzemede ve (b) dar band aralıklı malzemede	7
Şekil 2.5. Işımasız birleşmelerde tuzak enerji düzeyi aracılığıyla fonon salınımı	8
Şekil 2.6. Çoklu kusur enerji düzeylerinin bulunduğu yarıiletken yüzeylerde ışımasız birleşmenin şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.7. $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ bileşiğinin (a) açık formülü ve (b) kristal yapısı	11
Şekil 2.8. Si nanokristallerde parçacık boyutu ve yüzey kimyasına bağlı olarak enerji düzeylerindeki değişim.....	13
Şekil 3.1. Oksijen miktarının belirlenmesi için kullanılan deney düzeneği	15
Şekil 3.2. Farklı yıkama sürelerine karşılık ölçülen oksijen miktarı	18
Şekil 4.1. Kör deneme sonuçları, Deney 1 ve Deney 2 ile belirlenen oksijen miktarları ve sisteme verilen oksijen miktarlarına göre ölçülen oksijen miktarlarının değişimi.....	23
Şekil 4.2. ASF filmin 10-300 K sıcaklık aralığında FL ölçümleri	25
Şekil 4.3. FL ölçümlerinin (a) pik konumu ve (b) pik şiddetinin sıcaklıkla değişimi.....	26
Şekil 4.4. ASF filmin 100 K'de elde edilen FL ışımaya uydurulan pikler	27
Şekil 4.5. 1/3 hacim oranında HNO_3/HF karışımı ile 8 saat etkileşime bırakılarak oluşturulan ASF filmin ard arda alınan FL ışımalarının (a) pik konumu ve (b) pik şiddetinin değişimi	28
Şekil 4.6. 1/3 hacim oranında HNO_3/HF karışımında, 2, 6 ve 15 saat süreyle oda sıcaklığında hazırlanan ASF filmlerin pik konumlarındaki değişim.....	28

Şekil 4.7. 1/3 hacim oranında HNO ₃ /HF asit buharına 6 saat süreyle tutulmasıyla hazırlanan ASF filmin 400-4000 cm ⁻¹ aralığında infrared soğurum spektrumu	29
Şekil 4.8. Şekil 4.8’de (a) A ve (b) B olarak işaretlenmiş bölgelerin detaylı gösterimi	30
Şekil 4.9. Örnek oluşturma süreine göre ASF filmlerin infrared soğurum spektrumlarının değişimi.....	31
Şekil 4.10. Farklı sürelerde 300 mW lazer ile aydınlatılmış, 1/2 hacim oranında HNO ₃ /HF karışım buharı ile 9 saat etkileşim içerisine bırakılarak oluşturulan ASF filmin infrared soğurum spektrumları.....	32
Şekil 4.11. Aynı asit karışımlarında (a) 30 dakika, (b) 4 saat ve (c) 14 saat sürelerde oluşturulan ASF filmlerin SEM görüntüleri.....	33
Şekil 4.12. ASF yapıların kesit görüntüsü.....	34
Şekil 4.13. (a) Hazırlandığı şekilde (b) 5 saat süreyle 300 mW lazer ile aydınlatılmış ASF yapıların SEM görüntüleri	35

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. ASF yapıların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	11
Çizelge 4.1. Kör deneme sonuçları.....	22
Çizelge 4.2. Si plakanın asit buharı ile etkileşimi sonucu tepkimeye giren Si miktarı, ölçülen ve Eş. 1.3'e göre ölçülmesi gereken oksijen miktarları.....	24
Çizelge 4.3. ASF filmlerin infrared soğurum pikleri.....	30

1. GİRİŞ

Yarıiletkenler, katıların en ilginç ve önemli sınıfını oluşturmaktadır. 1920'lerden beri çalışılmasına karşın, ancak Shockley, Bardeen ve Brattain tarafından 1940'ların sonlarında, transistörün keşfinden sonra yarıiletken maddelerden diyot, anahtar, fotovoltajik pil, dedektör ve termistör gibi aygıtlar yapılmıştır. Bu aygıtlar devre elemanı olarak tek başlarına kullanılabilir veya tümleşik devrelerin parçası olabilirler (Omar 1975, Kittel 1971). Yarıiletken aygıtlarda kullanılan Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) özel bir öneme sahiptir.

Mikroelektronikte yaygın kullanılan Si, dolaylı band aralığına sahip olduğundan optoelektronik teknolojisi için uygun görülmemektedir (Kalem ve Yavuzçetin 2000). Buna karşın, Gözenekli Silisyum (Porous Silicon) (GS) oda sıcaklığında fotoluminesans (FL) özelliği sergilemekte (Canham 1990) ve bu özelliği ile Si temelli yapıların optoelektronikte kullanım umutlarını artırmaktadır. GS ilk kez Uhlir (1956) tarafından Si yüzeyinin temizlenmesi sırasında elde edilmiş (Kolasinski 2005) ve oda sıcaklığında etkin FL yapabildiği Canham (1990) tarafından gösterilmiştir. Yapılan çalışmalar ışınım mekanizmasını araştırma ve bu özelliği kullanarak GS'ye optoelektronikte uygulama alanları bulma üzerine yoğunlaşmıştır (Kalem ve Yavuzçetin 2000).

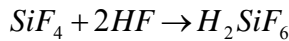
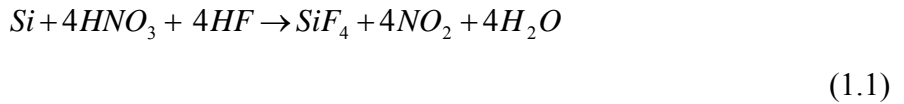
GS elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile HF asit çözeltisi içerisinde n- ve p-tipi Si'den elde edilebilmektedir (Lehmann 1993). Farklı akım yoğunluğu uygulanması, değişik HF asit derişimi, Si'nin katılanma miktarının değiştirilmesi ve farklı elektrolit bileşenlerinin kullanılması vb. gibi değişik koşullarda hazırlanan GS'nin farklı dalga boylarında ışınım yaptığı gözlenmiştir (Lehmann 1993). GS'un bu özelliğinden dolayı ışık yayan diyotların yapımında kullanılabileceği önerilmiştir (Parkhutik ve Canham 2000).

Bilinen elektrokimyasal anodizasyon yönteminin (Canham 1990) yanısıra GS elde etmek için, HF-HNO₃ karışımı kullanılarak Si'nin aşındırıldığı yeni bir yöntem (stain etching technique) geliştirilmiş ve bu yöntemle elde edilen GS'nin de etkin ışınım yapabildiği gözlenmiştir (Shih vd 1992).

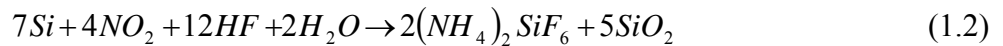
GS elde etmek için kullanılan bir başka yöntem de, n- veya p-tipi Si'nin HF ve HNO₃ asit karışımının buharına tutulduğu **buharla aşındırma** yöntemidir (Kalem ve Yavuzçetin 2000, Saadoun vd 2002). Bu yöntemde, asit karışım oranı ve Si plakanın asit karışım buharıyla karşılaştığı süre gibi deneysel parametrelerin ayarlanması ile gözenek boyutu değiştirilip, FL veriminin artabileceği gösterilmiştir (Saadoun vd 2003). Uygun koşullar altında (HNO₃/HF karışım oranı ve Si plakanın asit karışım buharıyla etkileşim süresi) gözenekli yapı üzerinde beyaz toz şeklinde yeni bir yapılaşmanın olduğu gözlenmiş ve bu yapılaşmanın **Amonyum Silikon Florür (ASF)** {(NH₄)₂SiF₆} (ammonium silicofluoride, ammonium hexafluorosilicate) olduğu belirlenmiştir (Saadoun vd 2003).

Buharla aşındırma yöntemi ile oluşturulan ASF yapıların oda sıcaklığında etkin luminesans sergilediği görülmüştür (Saadoun vd 2003). ASF yapıların geçirgen elektron mikroskobu (TEM) incelemesi sonucunda, doku içerisinde dağılmış, ≤5 nm mertebesindeki Si adacıklarının varlığı gösterilerek ASF filmlerin FL özelliklerinin de bu adacıklar tarafından belirlendiği ileri sürülmüştür (Saadoun vd 2003).

HF-HNO₃ karışım buharı ile GS eldesi mekanizmasını açıklamak için



kimyasal tepkime dizisi önerilmiştir. (Aouida vd 2005). Buna göre, ikinci basamakta ortaya çıkan renksiz H₂SiF₆ sıvı damlacıklarının oluşan GS yüzeyini kaplayarak HNO₃'ün aşındırmaya devam etmesini engellediği belirtilmiştir. GS üzerinde az miktarda ASF oluşumunun ara basamakta (Eş. 1.1) ortaya çıkan NO₂'nin varlığında

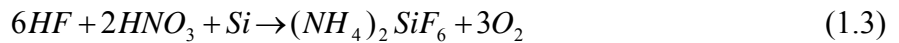


tepkimesi aracılığıyla gerçekleştiği ortaya atılmıştır (Aouida vd 2005).

Eş. 1.2’de önerilen mekanizma, daha önce Heimann vd (1984) tarafından düşük sıcaklık buhar çökeltmesi (low temperature vapor - LTV- deposition) yöntemi ile NO₂-HF-H₂O karışım buharı kullanılarak Si plaka üzerinde ASF sentezleme mekanizmasını açıklamak için önerilmiştir. İki yöntem arasındaki fark, NO₂’nin Si plaka üzerine doğrudan gönderilmesi ya da tepkimeler sırasında ara basamakta oluşmasıdır.

ASF filmlerinin HNO₃ bakımından fakir (HNO₃/HF ~ 1/100) asit karışımında az miktarda oluşmasına karşın, HNO₃ bakımından zengin asit karışımında (HNO₃/HF ~ 1/2-1/6) ana bileşen olarak ortaya çıktığı belirtilmiştir (Aouida vd 2005). ASF filmleri toz şeklinde oldukları için oldukça gözeneklidir ve asit buharlarının gözenekli dokuya işleyerek aşındırma işleminin devam etmesine olanak sağlamaktadır. Böylece H₂SiF₆ damlacıkları gözenekli doku ile Si alt katman arasında ince bir film şeklinde yayılmaktadır. Nitekim, ticari olarak satılan (NH₄)₂SiF₆ içerisinde de yaklaşık % 0.3 kadar H₂SiF₆ bileşiğinden olduğu belirtilmiştir (Aouida vd 2005).

HF-HNO₃ karışım buharı ile oluşturulan ASF yapılarının sentezlenmesine ilişkin önerilen başka bir mekanizma da



şeklinde öngörülmüştür (Kalem 2004a, 2004b).

Buharla aşındırma yöntemi ile sentezlenen ASF filmlerin oluşum mekanizması için Eş. 1.1 ve Eş. 1.2’ye alternatif olarak önerilen Eş. 1.3 ile verilen mekanizmanın geçerliliğinin sınanması, tepkimeden oksijen çıkışının belirlenmesini gerektirmektedir.

Bu çalışmada, Si plakanın HF ve HNO₃ karışım buharına tutulması ile sentezlenen ASF filmlerin yukarıda tartışılan oluşum mekanizmalarından hangisine göre oluştuğunun netleştirilmesi ve FL özelliklerinin sıcaklıkla incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL BİLGİ

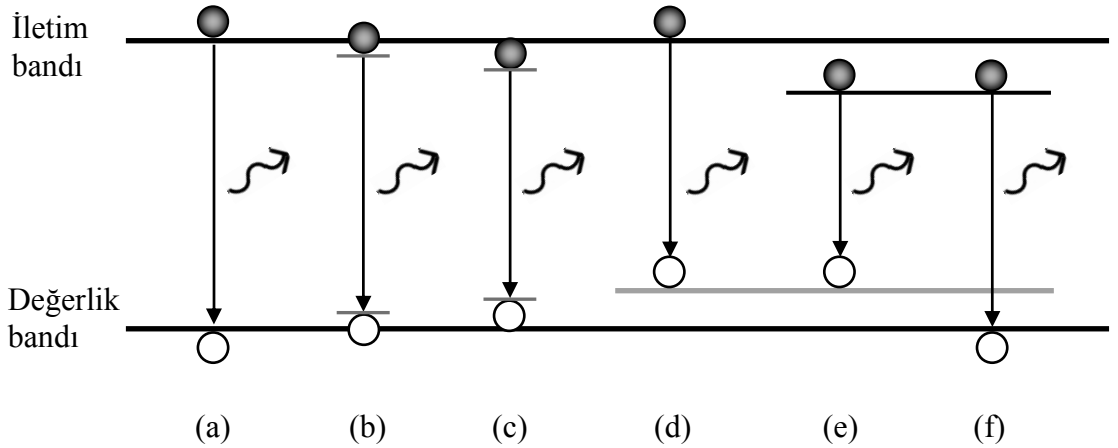
2.1. Geçiş Mekanizmaları

Yarıiletkenlerde optik, elektriksel veya daha başka uyartılarla, genellikle, elektron-deşik (e-d) çiftinden oluşan fazlalık yük taşıyıcılarının oluşmasının ardından bu yük taşıyıcıların yeniden birleştiği belirli süreçler meydana gelir. Birleşme, enerji ve momentumun korunması kaydıyla, ışıklı veya ışısız süreçler aracılığıyla gerçekleşir.

2.1.1. Işıklı geçişler

Yarıiletkenlerde pek çok ışıklı birleşme mekanizmaları meydana gelmektedir. Bunlardan bazıları Şekil 2.1’de görülmektedir.

İletim bandının altındaki serbest elektronlar ile değerlik bandının üstündeki deşikler birleşirken, band aralığına eşit enerjide foton salınmasına neden olurlar (Şekil 2.1a).



Şekil 2.1. Işıklı yeniden birleşme süreçlerinin şematik gösterimi. (a) banddan-banda (b) serbest ekziton birleşimi (c) bağlı ekziton birleşimi (d) iletim bandından alıcı düzeyine (e) verici düzeyinden alıcı düzeyine ve (f) verici düzeyinden değerlik bandına (Potter 2002)

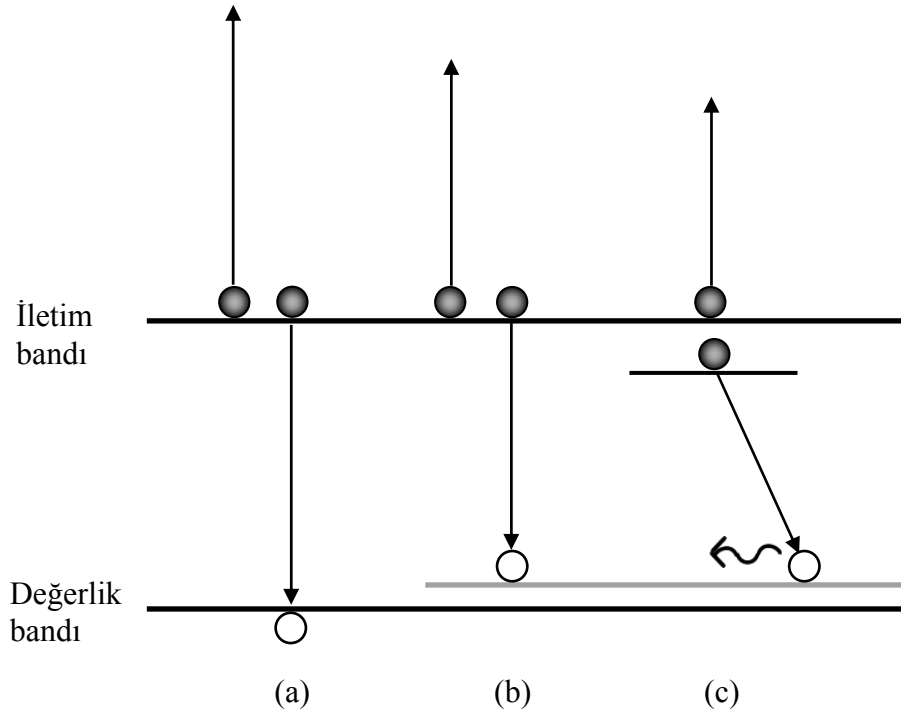
İletim bandına uyarılan elektronlar ile değerlik bandındaki deşikler aralarındaki Coulomb etkileşimi nedeniyle bağlı durum oluşturabilirler. Böyle bir durum ekziton olarak bilinir. Ekzitonlar kusur merkezlerine bağlı değilse serbest ekziton olarak adlandırılırlar ve kristal içerisinde serbestçe dolaşır enerji iletirler. Serbest ekzitonların geçiş enerjisi, serbest yük taşıyıcıların banddan-banda geçiş enerjilerinden bağlanma enerjisi kadar düşüktür. (Şekil 2.1b). Ekzitonlar safsızlık veya örgü kusurları gibi merkezlere bağlı iseler bağlı ekzitonları oluştururlar. Bağlı ekzitonları safsızlık veya kusur enerji düzeylerinde tutan ilave bağlanma enerjisi nedeniyle, bağlı ekzitonların geçiş enerjisi serbest ekzitonların geçiş enerjisinin hemen altındadır (Şekil 2.1c). Yarıiletkenlerin katkılanması band aralığında yerleşmiş, iletim bandına yakın verici ve değerlik bandına yakın alıcı enerji düzeylerinin oluşmasına neden olur. Bu yerleşmiş enerji düzeyleri iletim bandından alıcı düzeyine (Şekil 2.1d), vericiden alıcı düzeyine (Şekil 2.1e) ve vericiden değerlik bandına (Şekil 2.1f) ışımalı birleşmelerin oluşmasına neden olabilir (Potter 2002).

2.1.2. Işımasız geçişler

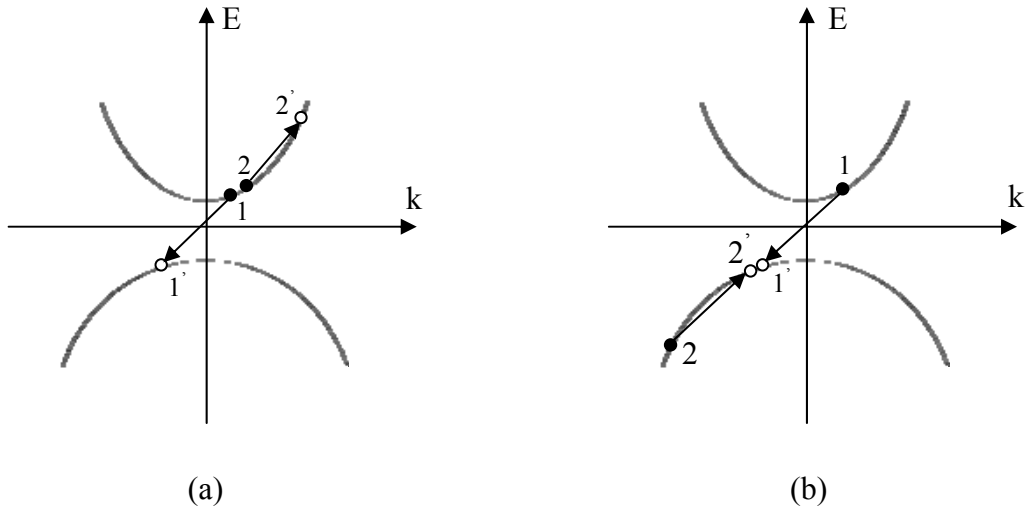
Birçok elektronik ve optoelektronik aygıtlarda ışımasız birleşme aygıt performansını düşürdüğü için istenmeyen bir durumdur. Işımalı geçişlerde olduğu gibi ışımasız geçişlerde de enerji ve momentum korunmaktadır. Ancak, bu süreçte foton salınması yerine fonon ya da, ek elektronlar ve/veya deşikler olaya katılmaktadır.

2.1.2.1. Auger birleşmesi

Auger birleşmesi, iki elektron ve bir deşik ya da, iki deşik bir elektron içeren üç parçacıklı ışımasız bir birleşim sürecidir. Şekil 2.2’de bir dizi Auger ışımasız birleşim süreçleri görülmektedir. Auger birleşmesi sırasında iletim bandındaki bir elektron (değerlik bandındaki bir deşik) değerlik bandındaki bir deşikle (iletim bandındaki bir elektron) birleştiğinde, açığa çıkan enerji ikinci bir elektron (deşik) tarafından soğurularak daha yüksek (daha düşük) enerji durumlarına uyarılarak enerji ve momentum korunur (Potter 2002) (Şekil 2.3).

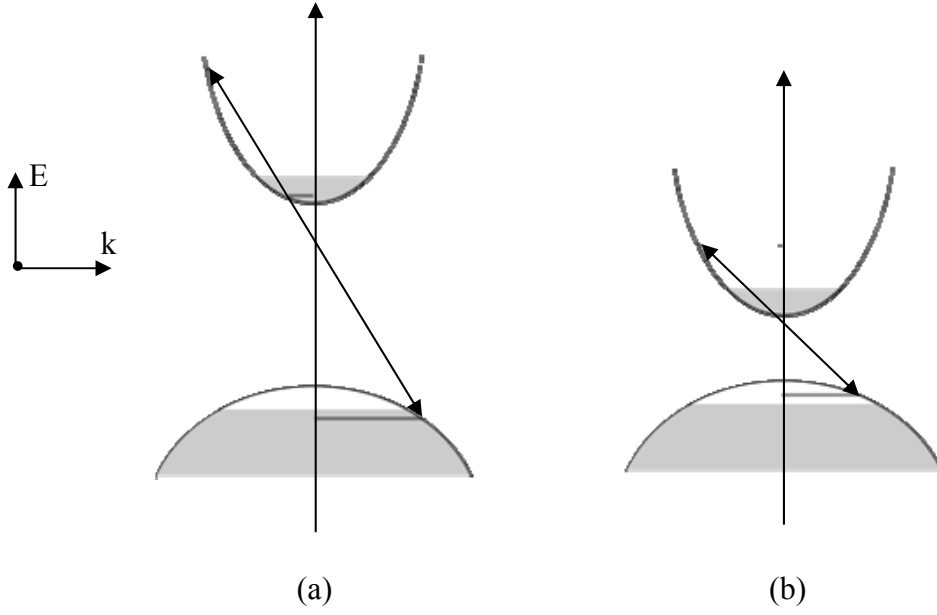


Şekil 2.2. Bazı Auger birleşme süreçlerinin şematik gösterimi. (a) banddan-banda Auger (b) tuzak aracılığıyla Auger ve (c) fonon aracılığıyla Auger (Potter 2002)



Şekil 2.3. Banddan-banda Auger birleşme sürecinin şematik gösterimi. (a) iki elektron ve bir deşikli süreç (b) iki deşik ve bir elektronlu süreç (Potter 2002)

Auger birleşmesi yalnızca sürece katılan serbest elektron ve deşiklerin doğru enerji ve momentuma sahip olduğu durumlarda gerçekleşebilir. Bu da Auger birleşim olasılığının belirlenmesinde band aralığı, katkılama derişimi ve band şeklinin önemli olduğu anlamına gelmektedir. Bu durum Şekil 2.4'te gösterilmektedir.

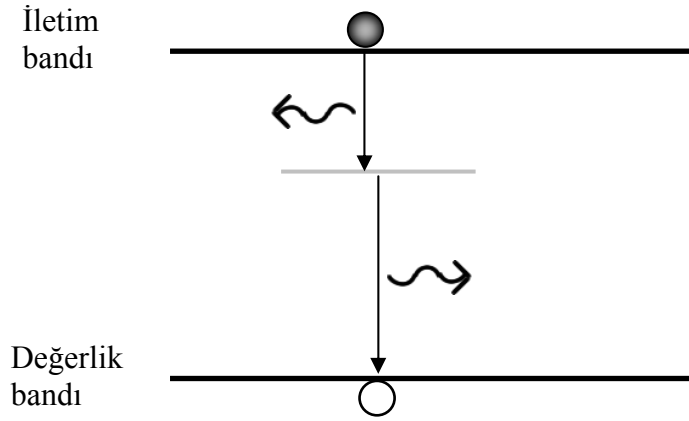


Şekil 2.4. Banddan-banda Auger birleşmesi. **(a)** geniş band aralıklı malzemede ve **(b)** dar band aralıklı malzemede (Potter 2002)

Şekil 2.4a'daki geniş band aralığına sahip malzemede, iletim bandındaki elektronlardan birine karşılık değerlik bandında uygun enerji ve momentuma sahip bir deşik bulunmadığından Auger birleşimi olanaksızdır. Buna karşın Şekil 2.4b'deki malzemenin band aralığı dardır ve uygun enerji ve momentuma sahip deşik durumu değerlik bandında mevcut olduğu için Auger birleşmesi gerçekleşebilir (Potter 2002).

2.1.2.2. Safsızlık ve kusurlardan kaynaklanan birleşmeler

Gerçekte hiçbir kristal kusursuz olamayacağından yapıda mevcut safsızlıklar veya yer değiştirme gibi kristalografik kusurlar band aralığı içerisinde izin verilen ayrık enerji düzeyleri oluştururlar. Tuzak olarak da bilinen bu kusur düzeyleri alıcı ve verici düzeylerinden daha derinlerdedir ve iki adımlı bir birleşme sürecine olanak verirler. Bu süreç, iletim bandındaki bir serbest elektronun önce kusur durumuna sonra da, değerlik bandına geçiş yaparak bir deşikle birleşmesi şeklinde gelişir (Kerr 2002) (Şekil 2.5). Tuzak düzeyleri aracılığıyla birleşmelerde enerji ve momentumun korunumu fonon salınması ile gerçekleştirilir.

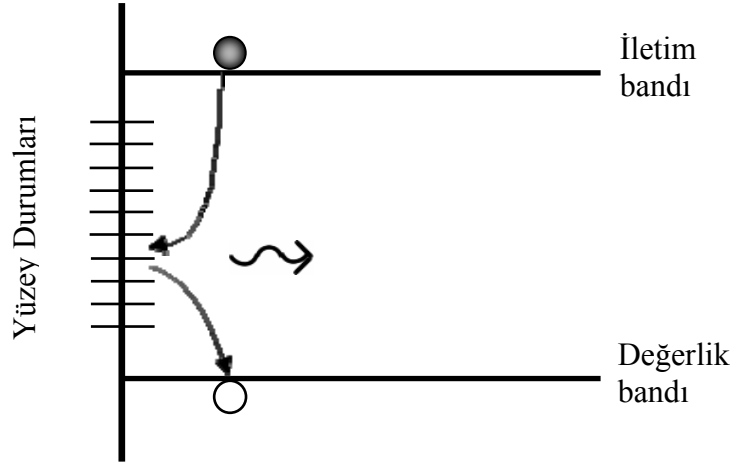


Şekil 2.5. Işımasız birleşmelerde tuzak enerji düzeyi aracılığıyla fonon salınımı

2.1.2.3. Yüzey birleşmesi

Yarıiletkenlerin band yapısı hesaplanırken temel varsayım kristalin her üç boyutta da sonsuz büyüklükte olduğudur. Ancak gerçek kristaller, kristal yapısında ciddi bir süreksizlik yaratan bir yüzey ya da ara kesit ile sonlanır. Süreksizlik bölgelerinde bağlarını tamamlamamış çok sayıdaki atom, başıboş bağların oluşmasına neden olur. Örneğin, silikon yüzeyindeki silisyum-oksijen bağlarının varlığı kristal yapısında gerilmeler oluşturup pek çok kusur durumunun ortaya çıkmasına neden olabilir (Kerr 2002). Böylece, kristal yüzeyine veya ara kesite yakın bölgelerde, band aralığı

içerisinde yerleşmiş kusur durumları oluşur. İletim bandındaki elektronlar, bu bölgelerde yüzey durumları arasında fonon salarak basamaklı geçiş yaparak değerlik bandına iner. Şekil 2.6'da yarıiletken yüzeyindeki çoklu kusur düzeylerinden kaynaklanan ışımasız birleşme şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Çoklu kusur enerji düzeylerinin bulunduğu yarıiletken yüzeylerde ışımasız birleşmenin şematik gösterimi (Kerr 2000)

2.2. Lüminesans

Lüminesans, yük taşıyıcılarının yüksek enerji düzeyinden düşük bir enerji durumuna geçişi sırasında foton salınmasıdır. Elektronlar yüksek enerji düzeyine uyarılmış ise elektron dağılımı artık dengede değildir ve yapıya bağlı özgü bir yaşam süresi içerisinde ışıma yaparak taban enerji durumuna geçerler. Lüminesansa gerçekleşen fiziksel işlemler, olayın ters yönde olması dışında soğurma işleminin aynısıdır.

Taşıyıcılar optik, elektriksel, parçacık bombardımanı, kimyasal v.b yollarla uyarılabilirler. Optik uyarımlarla yüksek enerji durumuna geçiş sonrası foton salınması fotolüminesansı, pn eklemlerinde elektrik akımı ile uyarımlar elektrolüminesansı oluşturur. Uyarımlar, yüksek enerjili elektron demetiyle gerçekleşmiş ise

katodoluminesans, kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşmuş ise kemilüminesans oluşmaktadır. Yük taşıyıcıları bir şekilde uyarıldıkları tuzak enerji düzeylerinde kalmışlar ise düşük sıcaklıklarda termoluminesans oluşmaktadır. Bu durumda katı ısıtıldığında, ısı uyarımlar elektronları yeniden uyararak foton salmasına yardımcı olur. Elektronların doğrudan ısı yolla uyarılması ve sonra da, foton salması ise akkorluk (incandescence) olarak bilinir (Omar 1975).

Lüminesans uyarılma sırasında da oluşabilir. Bu durum floresans olarak bilinir. Fosforesans ise, uyarılma işlemi tamamlandıktan çok sonra da devam eden lüminesans olayıdır (Omar 1975).

Lüminesansta en belirgin geçişler, iletim bandı-değerlik bandı geçişleridir. Safsızlık düzeylerinden banda veya banddan safsızlık düzeylerine geçişlerin yanında verici ve alıcı enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde söz konusudur (Bkz. Şekil 2.1).

Çeşitli geçişlerin değişik malzemelerde çalışılması ve bunların karakterize edilmeleri yarıiletken araştırmalarının ana konularından birisidir. Bu araştırmalar çeşitli teknolojik uygulamalarla sonuçlanmıştır. Lüminesans aygıtı örnek, iletim bandından değerlik bandına geçişlerin uyumlu ışımaya oluşturdukları yarıiletken lazerler verilebilir (Omar 1975).

2.3. Fotoluminesans

Elektronların foton soğurarak yüksek enerji seviyesine uyarılıp ardından foton salarak daha düşük enerji durumuna geçmesi olayına fotoluminesans (FL) denir. FL, malzemelerin optik özelliklerinin araştırılması için yaygın kullanılan duyarlı bir yöntem olup, örneğe zarar vermeden malzeme hakkında birçok bilgiye ulaşılmasını sağlayan bir ilk karakterizasyon yöntemi olarak kullanılabilir.

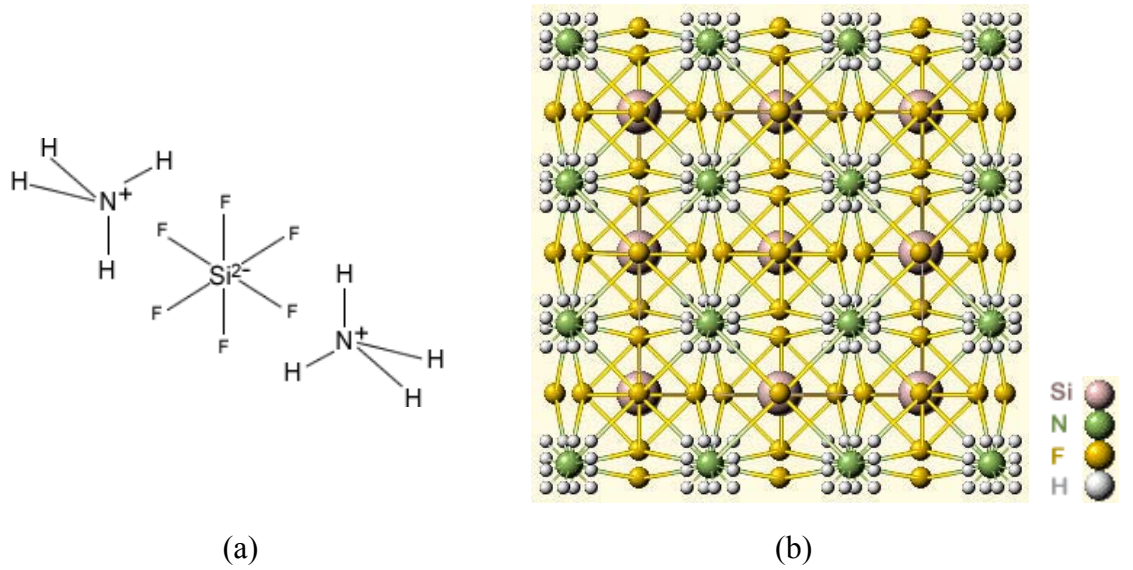
2.4. Amonyum Silikon Florür'ün Yapısı ve Özellikleri

Amonyum Silikon Florür (ASF) kimyasal formülü $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ olan inorganik bir bileşiktir. Kristalimsi, beyaz renkli, kokusuz bir bileşik olan ASF ticari olarak bulunmaktadır. ASF bileşiğinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. ASF yapıların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Barthelmy 2005, LCI Ltd. 2007)

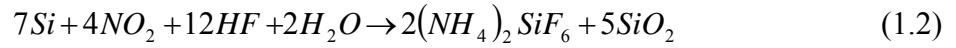
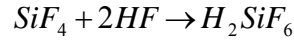
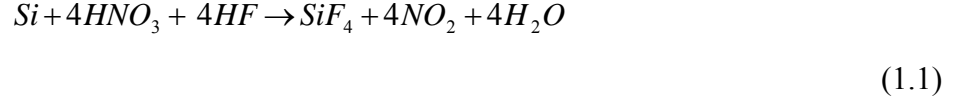
Molekül ağırlığı (g/mol)	178,15
Suda çözünürlüğü (20 °C) (g/L)	250
pH (%1'lik çözelti)	2,9
Yoğunluğu (g/cm ³)	2,011
Örgü sabiti (Å)	8,395
Kırılma indisi	1,369

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ bileşiği izometrik hexoctahedral (Barthelmy 2005) yapıda olup, açık formülü ve kristal yapısı Şekil 2.7'de verilmektedir.



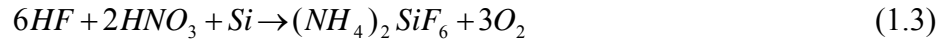
Şekil 2.7. $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ bileşiğinin (a) açık formülü ve (b) kristal yapısı

ASF yapıların, HF-HNO₃ karışım buharıyla Si plaka üzerinde sentezlenmesine ilişkin iki mekanizma önerilmiştir. Bu mekanizmalardan birincisi



tepkimelerini içermektedir (Aouida vd 2005). Eş. 1.1 GS oluşumu ile ilişkili denklemdir (Aouida vd 2005). Eş. 1.2’de verilen tepkime ise daha önce düşük sıcaklık buhar çökeltmesi yöntemi ile NO₂-HF-H₂O buhar karışımı kullanılarak Si plaka üzerinde ASF filmlerin oluşması için önerilmiştir (Heimann vd 1984). Eş. 1.2’nin ASF yapıların HF-HNO₃ karışım buharı ile sentezlenme mekanizmasının açıklanmasında da kullanılmasının nedeni, NO₂’nin Eş. 1.1’de ara ürün olarak ortaya çıkmasıdır (Aouida vd 2005).

HF-HNO₃ karışım buharı ile ASF sentezlenmesine ilişkin başka bir mekanizma da

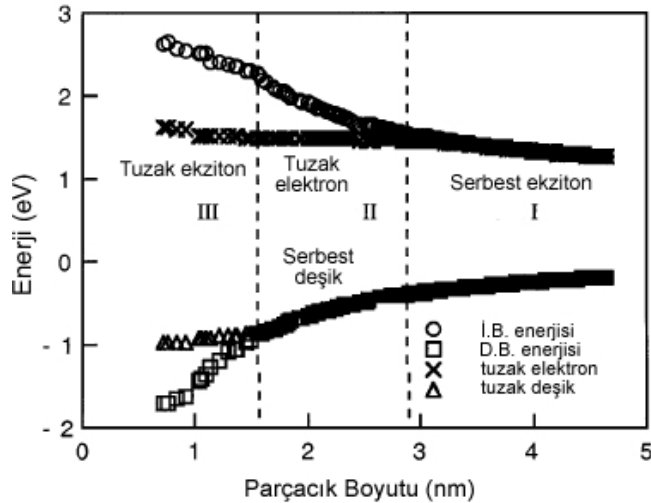


şeklinde öngörülmektedir (Kalem 2004a, 2004b).

ASF yapıların oluşumunu açıklamak için önerilen bu iki mekanizma arasındaki belirleyici fark, ikinci mekanizmada tepkime ürünü olarak oksijen çıkmasıdır.

Saf ASF’nin aksine, Si plakanın HF-HNO₃ karışım buharıyla etkileşimi sonucu oluşan ASF yapıların oda sıcaklığında etkin şekilde FL yaptığı gözlenmiştir (Saadoun vd 2003). Aşındırma yöntemi ile elde edilen ASF yapıların FL özelliğinin doku içerisine dağılmış, SiO_x ile çevrelenmiş Si adacıklarından kaynaklandığı ileri sürülmektedir (Saadoun vd 2003).

ASF filmlerin FL özelliğinin, Si adacıkların boyutu ve yüzey kimyası tarafından belirlendiği düşünülmektedir (Saadoun vd 2003). Şekil 2.8’de Wolkin vd’lerinin 1999’da önerdiği modele göre Si nanokristallerde parçacık boyutuna ve yüzey kimyasına bağlı olarak enerji düzeylerinin değişimi görülmektedir. Bu modele göre, Si nanokristaller hidrojen ile bağ oluşturmuş ise parçacık boyutu azaldıkça band aralığı genişlemekte ve ışımalı birleşmeler kuantum tutuklanma modeli ile uyum göstermektedir (Wolkin vd 1999). Si nanokristaller oksijen ile (SiO_x) bağ oluşturmuş ve parçacık boyutu 3 nm’den küçükse, band aralığı içerisinde tuzak enerji düzeyleri oluşmaktadır. Işımalı birleşmeler kuantum tutuklanma modelinden farklı olarak tuzaklanmış elektron ve/veya tuzaklanmış ekzitonlarca gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Si nanokristallerde parçacık boyutu ve yüzey kimyasına bağlı olarak enerji düzeylerindeki değişim (Wolkin vd 1999).

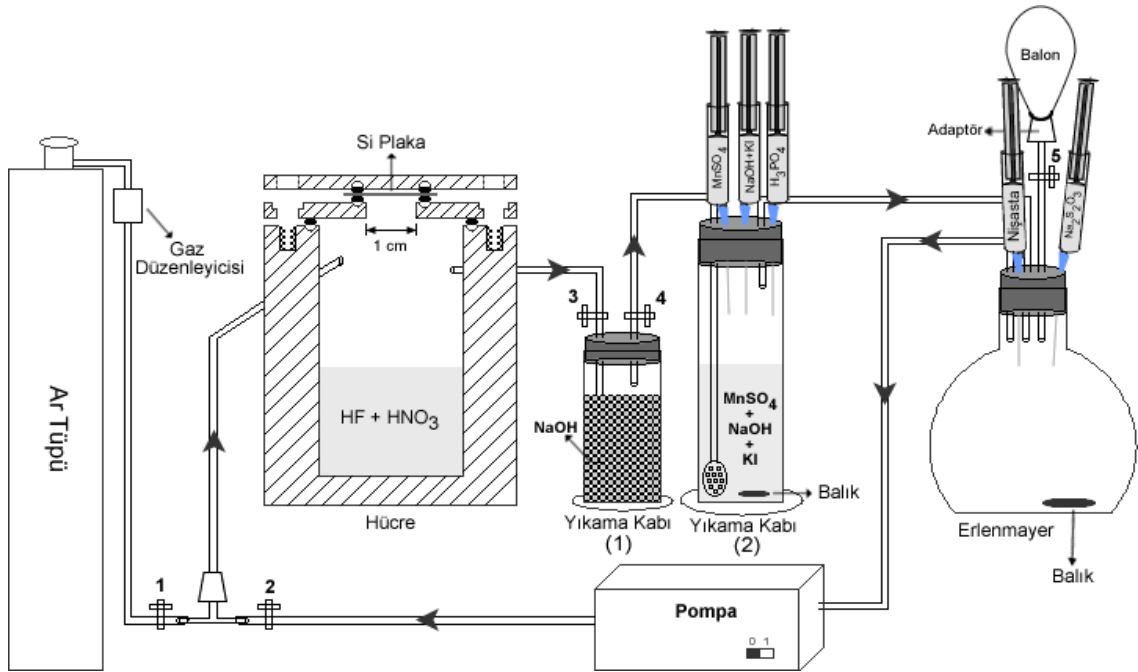
Şekil 2.8’de, parçacık boyutunun 3 nm’den büyük olduğu *I. bölgede* ışımalı birleşmeler serbest ekzitonlar arasında olmaktadır. Si nanokristallerin hidrojen veya oksijen ile bağ oluşturmasından bağımsız olarak, parçacık boyutu azaldıkça band aralığı genişlemektedir. Bu da, kuantum tutuklanma modeli ile uyum göstermekte ve FL piki maviye kaymaktadır. Parçacık boyutunun yaklaşık 1,5 nm ile 3 nm arasında olduğu *II. bölgede* ise ışımalı birleşmeler tuzaklanmış elektronlar ve serbest deşikler arasında

oluşmaktadır. Parçacık boyutu azaldıkça salınan fotonun enerjisi artmakta, fakat, band aralığındaki genişleme kuantum tutuklanma modeline göre daha yavaş bir değişim göstermektedir. Bunun nedeni tuzaklanmış elektron enerjisinin parçacık boyutundan bağımsız olmasıdır. *III. bölgede* ise ışımalı birleşmeler tuzaklanmış ekzitonlarca gerçekleştirilmektedir. Bu bölgedeki ışımalı birleşim, kuantum tutuklanma modelinden farklı olarak, parçacık boyutu azalsa bile sabit kalmaktadır. Tuzaklanmış ekzitonlarca salınan enerjinin üst limiti parçacık boyutundan bağımsız olarak 2.1 eV civarındadır (Wolkin vd 1999). Saadoun vd tarafından 2003'te gözlenen ASF filmlerdeki 2.1 eV civarındaki FL pikinin enerjisinin, Si-O bağlarınca tuzaklanmış ekzitonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, Si/SiO_x ara yüzündeki oksijen eksikliğinden kaynaklanan kusur düzeylerinin de 2-2.2 eV aralığında ışıma verdiği gözlenmiştir (Degoli ve Ossicini 2001).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. DeneY Düzeneyi

ASF filmleri oluşturmak için kullanılan teflon hücrenin kesit görünümü ve oksijen miktarının belirlenmesi için kullanılan deney düzeneyi Şekil 3.1’de verilmiştir. Si plakanın etkin aşınma yarıçapı ~ 0.5 cm, aşınma alanı ise ~ 0.8 cm²’dir.



Şekil 3.1. Oksijen miktarının belirlenmesi için kullanılan deney düzeneyi

Deneylerde sistemi yıkamak için yüksek saflıkta Argon (Ar) gazı (Habaş, % 99,999) kullanılmıştır.

1 numaralı yıkama kabı içerisindeki (Şekil 3.1) NaOH, hücreden Ar ile sürüklenen HF ve HNO₃ asit buharlarını, 2 numaralı yıkama kabı içerisindeki MnSO₄ + NaOH + KI çözeltisi ise oksijeni tuzaklamaya yöneliktir. Oksijen miktarını belirlemek için gerekli titrasyon işlemi Şekil 3.1’deki erlenmayer içerisinde gerçekleştirilmektedir.

Pompa, sistemde tuzaklanamayan oksijenin $MnSO_4 + NaOH + KI$ çözeltisi içerisinde tekrar tekrar geçirerek etkin tuzaklanmasını sağlamaya yöneliktir.

3.2. Malzeme Temizleme Aşaması

Deneyde kullanılan cam malzemeler, 5 ml suda çözülmüş 5 g Sodyum Bikromat ($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$) üzerine 100 ml Sülfürik Asit (H_2SO_4 , % 98) karıştırılarak elde edilen temizleme çözeltisi (Harris 2006) içerisinde 1 gün bekletildikten sonra distile su ile durulanıp, $130\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki etüvde kurutularak temizlenmiştir.

3.3. Deneyin Yapılışı

3.3.1. ASF eldesi

ASF filmler, $10\text{-}20\ \Omega\text{-cm}$ yüzey direncine sahip, (100) düzleminde kesilmiş p-tipi (Bor katkılı) Si plakalar üzerinde oda sıcaklığında üretilmiştir.

Si plaka Şekil 3.1'deki hücreye yerleştirilerek içerisinde, asit karışımı ile arasında $\sim 3\text{ cm}$ olacak şekilde, yaklaşık 40 ml HNO_3 (% 65) ve HF (% 38-40) asit karışımı konulmaktadır. Çalışma, sağlıksız asit buharlarından korunmak için çeker ocak içerisinde gerçekleştirilmiştir.

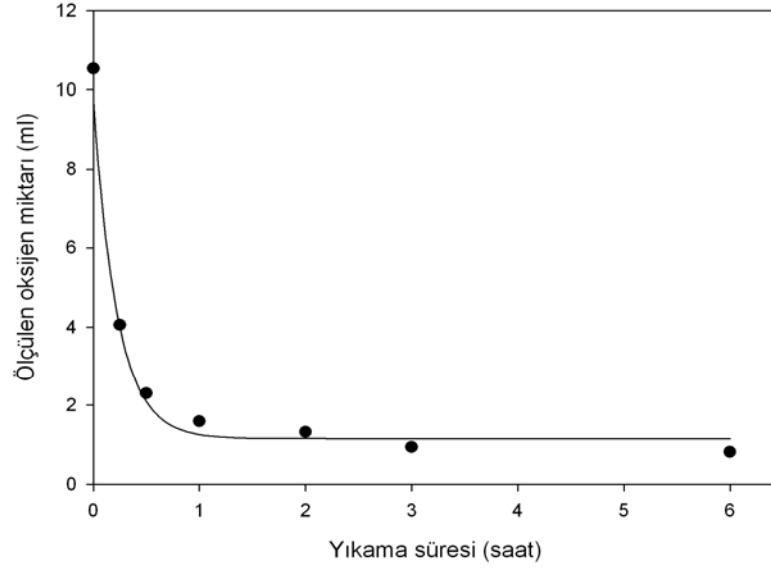
ASF filmlerinin eldesinde kontrol parametreleri olarak, HNO_3/HF karışım oranı ve Si plakanın asit buharıyla karşılaşma zamanı kullanılmıştır: Si plaka, hacimce 1/2 ile 1/6 arasında değişen asit oranlarında 10 dakika ile 15 saat arasında değişen sürelerde aşındırılmıştır.

3.3.2. Oksijen miktarının belirlenmesi

Oksijen miktarını belirlemede kullanılan çözeltiler aşağıda belirtilen sıra ve miktarlarda hazırlanmıştır (Vogel 1989):

- i. 35 g Manganez (II) Sülfat Monohidrat ($MnSO_4 \cdot H_2O$) distile suda çözülerek 100 ml'ye tamamlanmıştır,
- ii. 40 g Sodyum Hidroksit (NaOH) ve 20 g Potasyum İyodür (KI) distile suda çözülerek 100 ml'ye tamamlanmıştır,
- iii. M/80'lik Sodyum Tiyosülfat ($Na_2S_2O_3$) çözeltisi hazırlanmıştır,
- iv. Doymun nişasta çözeltisi hazırlanmıştır.

Sistem içerisinde kalan ve çözeltiler içerisindeki çözünmüş oksijen miktarı Si plaka olmadan belirlenmektedir. Bu amaçla Si plaka yerine teflon disk yerleştirildikten sonra hücre içerisine, 1/3 hacim oranında asit karışımı konularak, 2 numaralı yıkama kabı boşken, deney düzeneğindeki tüm musluklar (1, 2, 3, 4 ve 5 numaralı) açık olarak, Şekil 3.1, sistem Ar ile 3 saat yıkanmaktadır. Yıkama işlemi düzenek içerisindeki oksijeni uzaklaştırmak için yapılmaktadır. Yıkama süresini belirlemek için, sistem Ar ile değişik sürelerde yıkayıp, yıkama süresine karşılık sistem içerisindeki oksijen miktarı belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 3.2'de verilmiştir. Görüldüğü gibi 1-1.5 saatlik yıkama süresinden sonra belirlenen oksijen miktarı doyuma ulaşmasına karşın, deneylerde yapılan tüm yıkama işlemleri 3 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.2. Farklı yıkama sürelerine karşılık ölçülen oksijen miktarı. Sürekli eğri, deneysel verilere uydurulan en iyi eğriyi belirtmektedir.
 $\{y = y_0 + ae^{-bx} (y_0=1,1443, a=8,5864, b=4,4169), R = 0.9919\}$

Yıkama işleminden sonra, sistem içerisinde kalan ve çözümlerde çözülmüş oksijen miktarı (kör deneme) aşağıdaki işlem sırasına göre belirlenmiştir.

1. Tüm musluklar (1, 2, 3, 4 ve 5 numaralı) kapatılarak 2 numaralı yıkama kabına enjektörlerle $MnSO_4$ ve $NaOH + KI$ çözeltileri ilave edilip, çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılır.
2. Daha sonra 2, 3 ve 4 numaralı musluklar açılarak pompa 3 saat çalıştırılarak sistem içerisindeki gazların oksijen tutucu çözülden geçmesi sağlanır. Oksijenin çözelti içerisinde etkin çözünmesini sağlamak için gaz, çözelti içerisine ince kabarcık oluşturuucu ile verilmektedir.
3. Tüm musluklar ve pompa kapatılarak 2 numaralı yıkama kabına enjektörle 100 ml Fosforik Asit (H_3PO_4 , % 65) ilave edilip $MnSO_4 + NaOH + KI$ çözelti karışımının ortamdaki oksijen ile reaksiyonu sonucu oluşan kahverengi çökeltinin çözünmesi sağlanır.

4. Elde edilen çözelti titrasyon için, dış ortama açılmadan bağlantı hortumu aracılığıyla, erlen içerisine 1-2 dakika gibi bir zaman diliminde aktarılır ve manyetik karıştırıcı çalıştırılıp nişasta çözeltisinin eklenmesinin ardından çözelti $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile titre edilir.

Si plakanın HNO_3 -HF karışım buharıyla etkileşimi sonucu, tepkime ürünleri arasında bulunabilecek oksijen de aşağıdaki işlem sırasına göre belirlenmiştir.

1. Hücreye 2x2 cm boyutlarında kesilmiş Si plaka yerleştirildikten sonra, tüm musluklar (1, 2, 3, 4 ve 5 numaralı) açık konuma getirilerek sistem Ar ile 3 saat yıkanır.
2. Yıkama işleminden sonra tüm musluklar kapatılarak Si plakanın 38 saat asit buharıyla etkileşimi sağlanır.
3. Etkileşim süresinin sonunda 2 numaralı yıkama kabına enjektörlerle MnSO_4 ve $\text{NaOH} + \text{KI}$ çözeltileri ilave edildikten sonra Si plakanın asit buharıyla etkileşimi sonucu açığa çıkabilecek gazlar, 1, 3, 4 ve 5 numaralı musluklar açılıp Ar ile süpürülerek, $\text{MnSO}_4 + \text{NaOH} + \text{KI}$ karışım çözeltisi içerisinden geçirilirler. Böylece, tepkime ürünleri arasında bulunabilecek oksijenin çözeltide tutulması sağlanır. 5 numaralı musluğun ucuna takılan balon süpürme işlemi süresince sistem basıncını sabitlemeye yöneliktir.
4. Oksijenin çözelti içerisinde etkin tutuklanması, gazın 2 numaralı yıkama kabı içerisinden çok sayıda ince kabarcıklar şeklinde geçirilmesi ve gazın çözelti içerisinde aldığı yolun uzatılması ile sağlanmıştır.
5. Oksijenin tuzaklanma olasılığını artırmak için, 1 numaralı musluk kapatılıp, 2 numaralı musluk açıldıktan sonra pompa çalıştırılarak, sistemdeki gazın 3 saat boyunca oksijen tutucu çözelti içerisinden sürekli geçirilmesi sağlanmaktadır.

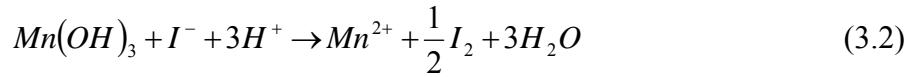
6. Daha sonra tüm musluklar kapatılarak 2 numaralı yıkama kabına enjektörle H_3PO_4 ilave edilip, oluşan kahverengi çökeltinin çözünmesi sağlanmaktadır. Çözelti, mevcut bağlantı hortumu aracılığıyla erlen içerisine aktarılıp nişasta ilave edilerek $Na_2S_2O_3$ ile titre edilir.

Ayrıca, KI'dan oksijenin etkisiyle I_2 oluşumu tepkimesinin ışıktan etkilenmesi olasılığı gözlemlenerek, deneyler karanlık ortamda da gerçekleştirilip, sistemin doğrudan ışık alması önlenmiştir. Fakat, buradan önemli bir hatanın gelmeyeceği anlaşılmıştır.

Deneyde oksijen tutulmasını yöneten tepkimeler aşağıda verilmiştir (Vogel 1989): İlk aşamada $Mn(OH)_2$ ve oksijenin tepkimeye girmesiyle kahverengi $Mn(OH)_3$ çökeltisi oluşmaktadır.



Oluşan çökelti H_3PO_4 ile çözülerek iyodür iyota yükseltgenir.



Son olarak iyot, $Na_2S_2O_3$ ile titre edilerek iyodüre indirgenir.



Yukarıdaki tepkimelerden de görüldüğü gibi 4 mol $S_2O_3^{2-}$, 1 mol O_2 'ye karşılık gelmektedir.

Çözünmüş oksijenin belirlenmesinde kullanılan bu yöntem Winkler tarafından 1888 yılında geliştirilmiş titrimetrik bir yöntemdir (Falck 1997). Yöntem pH ve iyot derişimi iyi kontrol edilerek uygulandığında kesin sonuçlar vermesine karşın hatalara açıktır. Örneğin, Fe^{2+} ve SO_3^- gibi iyonlar, süspansiyon ve organik malzemeler büyük hatalara neden olabilmektedir (Falck 1997). Yöntem, sulu çözelti içerisinde çözünmüş

oksijeninin belirlenmesi için elverişli olup (Falck 1997), gaz fazındaki oksijen miktarının belirlenmesi için oksijenin çözünmesi gerekmektedir. Bu çözünmenin etkin olması için sistemde:

1. Oksijenin 2 numaralı yıkama kabı içerisinde ince kabarcıklar şeklinde geçirilmesine,
2. Oksijenin, tutucu çözelti içerisinde aldığı yolun (2 numaralı yıkama kabındaki) uzun olmasına,
3. Oksijenin su içerisindeki çözünme hızı düşük olduğu için (25 °C'de 1 atm basınçta, 6,31 ml/L (Greenberg vd 1981)) gazın oksijen tutucu çözülden tekrar tekrar geçmesine özen gösterilmiştir.

3.4. İnfrared Spektroskopisi (FTIR) Ölçümleri

Örneklerin infrared soğurum ölçümleri Bruker Tensor27 FTIR spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir. Soğurum spektrumları, 400-4000 cm^{-1} aralığında, 2 cm^{-1} ayırım gücünde ve oda sıcaklığında elde edilmiştir. Ölçümlerde referans olarak hava kullanılmıştır.

3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemesi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri ZEISS LEO 1430 elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Görüntü kalitesini artırmak için örnek yüzeyleri çok ince (~27 nm) Au/Pd alaşımı ile kaplanmıştır.

3.6. Fotoluminesans Ölçümleri

FL ölçümleri, 450-800 nm dalgaboyu aralığında, 2 nm adımlarla, sıcaklığa bağlı olarak (10-300 K aralığında) yapılmıştır. Ölçümlerde uyarıcı olarak 3 mW gücünde 532 nm dalgaboyunda Nd-YAG lazer kullanılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Oksijen Miktarının Belirlenmesi

HF-HNO₃ karışım buharı ile oluşturulan ASF yapılarının sentezlenmesine ilişkin Bölüm 1’de ele alınan oluşum mekanizmalarından Eş. 1.3 ile verilen denklemin geçerliliği, tepkimeden oksijen çıkışının belirlenmesi ile netleştirilmeye çalışıldı.

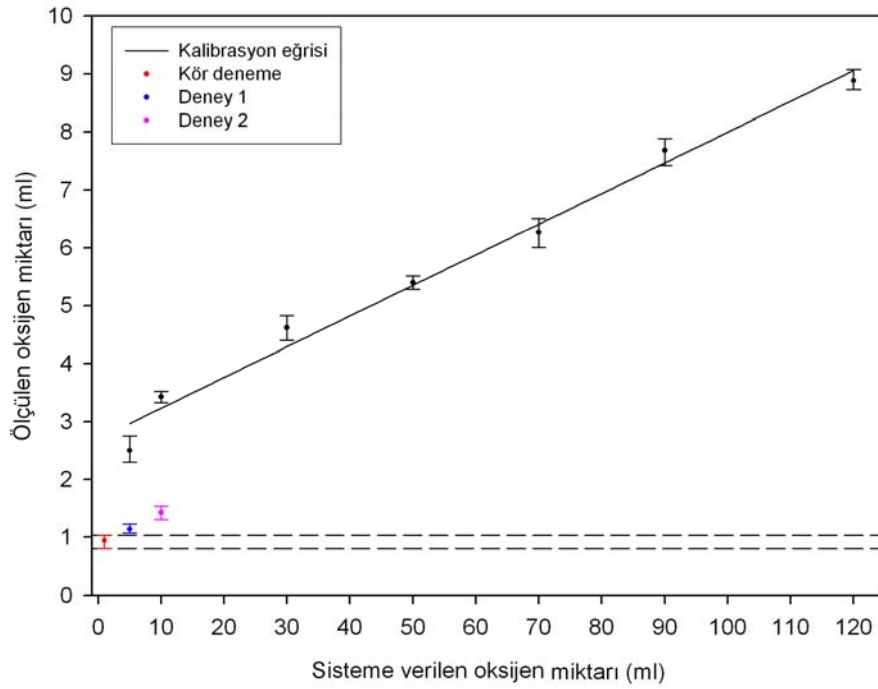
Bölüm 3.1’de verilen deney düzeneğindeki (Bkz. Şekil 3.1) hücreye teflon disk yerleştirildikten sonra, düzenek Ar ile yıkanarak, Bölüm 3.3.2’de anlatılanlar doğrultusunda sistem içerisinde kalan ve çözeltiler içerisinde çözülmüş oksijen miktarı belirlenmiştir (kör deneme). Si plaka olmadan yapılan bu işlem 10 kez tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kör deneme sonuçları

Maksimum (ml)	1,03
Minimum (ml)	0,80
Ortalama (ml)	0,942
Standart sapma	0,077
Ölçüm sayısı	10

Oksijen tutma yönteminin (Winkler yöntemi) kapasitesi, sisteme farklı hacimlerde {sırası ile, 5, 10, 30, 50, 70, 90 ve 120 ml} oksijen gönderilip, MnSO₄ + NaOH + KI karışım çözeltisinde tutuklanan oksijen miktarı belirlenerek saptanmıştır. Deneyler üçer kez tekrarlanmış ve ortalama sonuçlar Şekil 4.1’de verilmiştir.

Kör deneme sonucunda belirlenen maksimum ve minimum oksijen miktarları Şekil 4.1’de kesikli iki doğru ile gösterilmiştir. Farklı hacimlerde sisteme gönderilen oksijen miktarına karşılık ölçülen oksijen miktarı verilerine $y = y_0 + ax$ ($y_0=2,7043$, $a=0,0529$ ve $R=0,9896$) doğrusu uydurularak kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir.



Şekil 4.1. Kör deneme sonuçları, Deney 1 ve Deney 2 ile belirlenen oksijen miktarları ve sisteme verilen oksijen miktarlarına göre ölçülen oksijen miktarlarının değişimi. (Düz çizgi deneysel verilere en iyi uyan doğruyu, kesikli çizgiler ise kör denemelerde belirlenen oksijenin maksimum ve minimum değerlerini göstermektedir)

Si plaka, Bölüm 3.1’de verilen deney düzeneğindeki hücreye (Bkz. Şekil 3.1) yerleştirildikten sonra, düzenekteki tüm musluklar (1, 2, 3, 4 ve 5 numaralı) kapalı konumda tutularak asit buharıyla 38 saat süreyle etkileşime bırakılmıştır. Bu sürenin sonunda çıkan oksijen miktarı, Bölüm 3.3.2’de anlatılan işlemler doğrultusunda belirlenmiştir (Deney 1). Daha sonra hücreden çıkartılarak üzerinde oluşan ASF filmin distile su ile ayrıldığı Si plakanın kütlesi ölçülmüş ve harcanan Si miktarı plakanın

tepkimeden önce ölçülen kütlesi ile karşılaştırılmasıyla bulunmuştur. Harcanan Si miktarından, Eş. 1.3 ile verilen tepkime denklemine göre kuramsal olarak çıkması gereken oksijen miktarı belirlenmiştir. Deney bir kez de 1 ve 5 numaralı musluklar kapalı, 2, 3 ve 4 numaralı musluklar açık tutulup pompa çalıştırılarak tekrarlanmıştır. Sistem içerisindeki gaz 38 saat süreyle $MnSO_4 + NaOH + KI$ karışım çözeltisinden geçirilerek, oluşabilecek oksijenin sürekli tutuklanması sağlanmıştır. Bu işlemlerden sonra tutuklanan oksijen miktarı ölçülmüş ve tepkimeye giren Si miktarından da çıkması gereken oksijen miktarı Eş. 1.3 denklemine göre hesaplanmıştır (Deney 2). Sonuçlar üç ölçümün ortalaması alınarak Çizelge 4.2’de verilmiştir. Deney 1 ve Deney 2 sonucunda belirlenen oksijen miktarları, kör deneme ile belirlenen oksijen miktarı ve sisteme verilen oksijen miktarına karşılık ölçülen oksijen miktarı değerleri ile karşılaştırmak amacıyla Şekil 4.1’de verilmiştir.

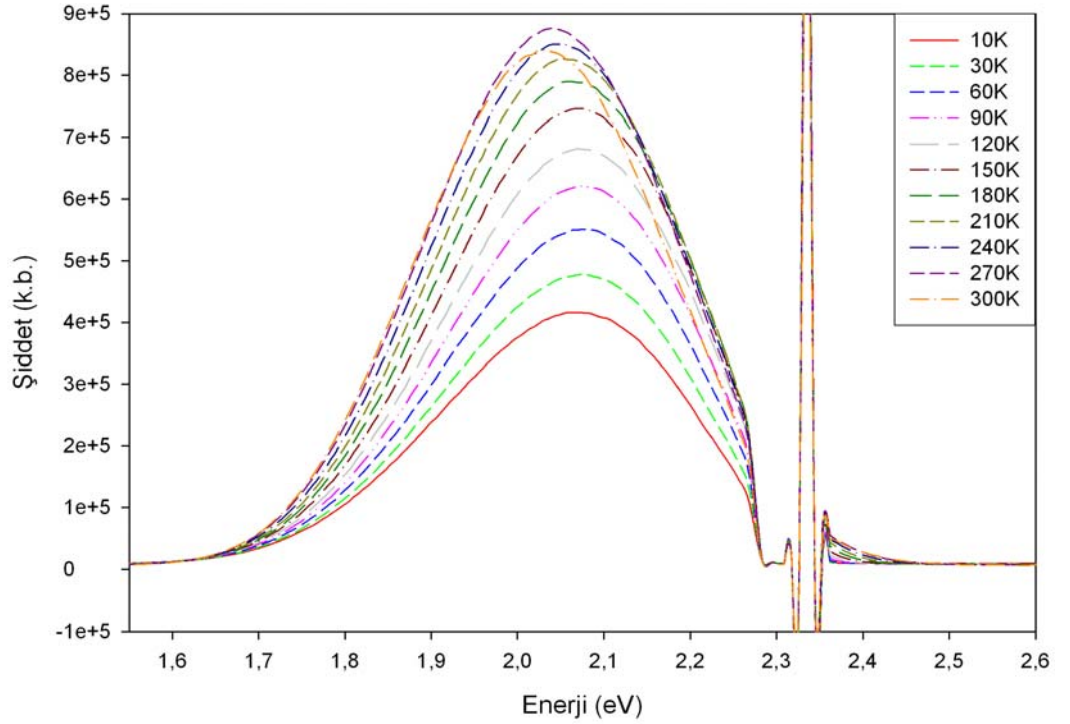
Çizelge 4.2. Si plakanın asit buharı ile etkileşimi sonucu tepkimeye giren Si miktarı, ölçülen ve Eş. 1.3’e göre ölçülmesi gereken oksijen miktarları

	Deney 1	Deney 2
Tepkimeye giren Si miktarı (mg)	0,0449	0,0427
Ölçülen oksijen miktarı (ml)	1.14	1.43
Eş. 1.3’e göre açığa çıkması gereken oksijen miktarı (ml)	118	112

Şekil 4.1’den, deneyler sonucunda belirlenen oksijen miktarının, açığa çıkması gereken oksijen miktarının, ($V_{Deney1} = 118$ ml, $V_{Deney2} = 112$ ml) oldukça altında olduğu ve bunun sistemde kalan ve çözeltilerde çözülmüş oksijen miktarı değerleri (kör deneme) ile yaklaşık aynı büyüklükte olduğu görülmektedir. Sonuçlar, ASF filmlerin HNO_3 -HF karışım buharı ile sentezinin Eş. 1.3 ile önerilen mekanizma ile yönetilmediğini ortaya koymaktadır. ASF filmlerin oluşumunun Eş. 1.1 ve Eş. 1.2 tepkime dizisi şeklinde önerilen mekanizma ile daha doğru olarak tanımlanabileceği düşünülmektedir.

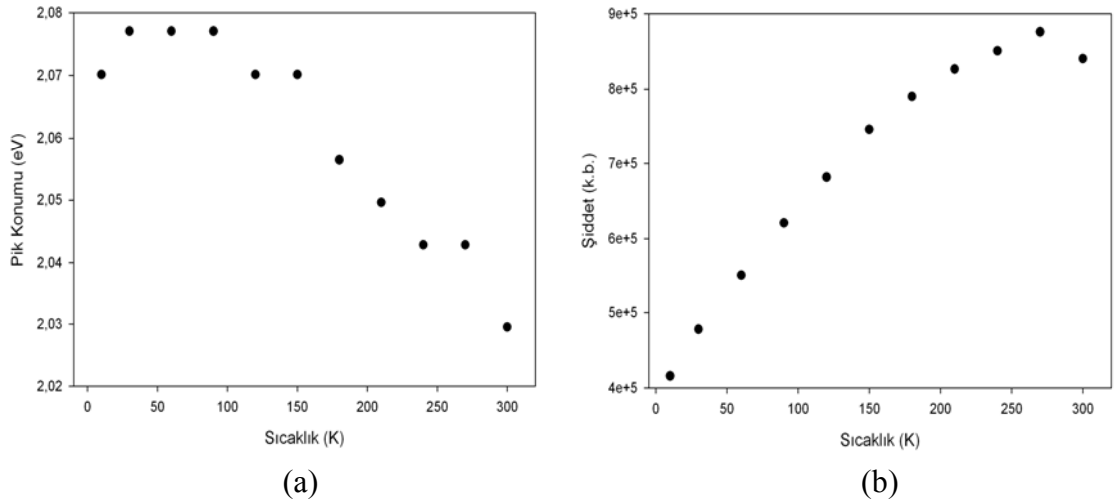
4.2. Fotolüminesans Ölçümleri

1/2 hacim oranındaki HNO₃/HF karışımında 9 saat süre ile oda sıcaklığında hazırlanan ASF filmin 450–800 nm dalgaboyu aralığında elde edilen sıcaklığa bağlı FL ölçümleri Şekil 4.2’de verilmiştir. FL ölçümlerinde uyarıcı lazerin gücü 3 mW olarak ayarlanmıştır.



Şekil 4.2. ASF filmin 10-300 K sıcaklık aralığında FL ölçümleri

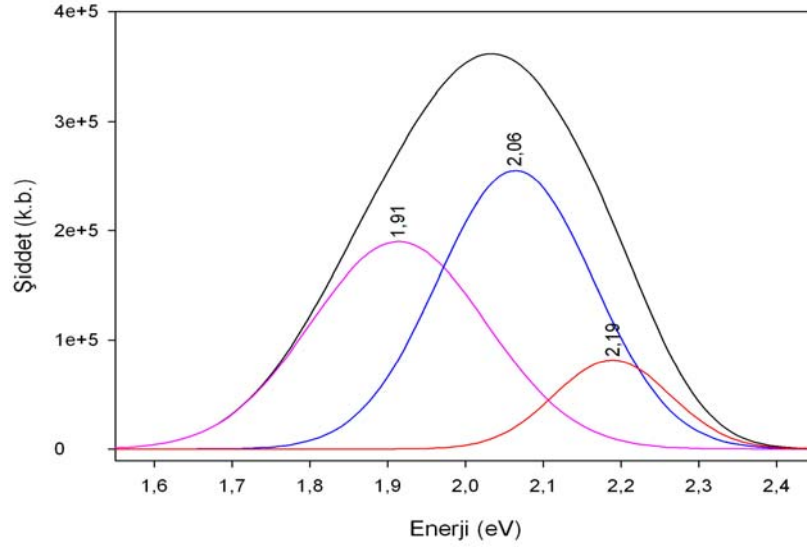
Şekil 4.2’deki FL piklerinin konum ve şiddetlerinin sıcaklıkla değişimleri Şekil 4.3’te verilmiştir. Buna göre, sıcaklık azaldıkça pik maksimumunun maviye kaydığı, pik şiddetinin de azaldığı görülmektedir. Salınan enerjinin azalan sıcaklıkla artması, ışımalı geçiş mekanizmalarında bir değişim olduğunu göstermektedir. Pik şiddetinde azalan sıcaklık ile gözlenen azalma ise, ışımsız geçiş mekanizmalarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.3. FL ölçümlerinin (a) pik konumu ve (b) pik şiddetinin sıcaklıkla değişimi

ASF filmlerin FL özelliğinin doku içerisine dağılmış, SiO_x ile çevrelenmiş Si adacıklar tarafından belirlendiği, Si adacıkların boyut ve yüzey kimyasının FL üzerinde etkin rol oynadığı ileri sürülmüştür (Saadoun vd 2003). ASF filmlerin FL ışımalarının GS için önerilen modele benzer şekilde, 3 farklı mekanizma tarafından kontrol edildiği düşünülmektedir (Saadoun vd 2003). Si nanokristallerde parçacık boyutu ve yüzey kimyasına bağlı olarak enerji düzeylerindeki değişimi ifade eden bu modele (Wolkin vd 1999) Bölüm 2.4'te ayrıntılı olarak değinilmiştir. Bu modele göre, Si nanokristaller hidrojen ile bağ oluşturmuş ise ışımaları birleşmeler serbest ekzitonlarca gerçekleştirilmekte, parçacık boyutu azaldıkça band aralığı kuantum tutuklanma modeli ile uyumlu genişlemektedir. Si nanokristaller oksijen ile bağ oluşturmuş ve parçacık boyutu 3 nm'den küçük ise, ışımaları birleşmeler kuantum tutuklanma modelinden farklı olarak, tuzaklanmış elektron ve/veya tuzaklanmış ekzitonlarca gerçekleştirilmektedir.

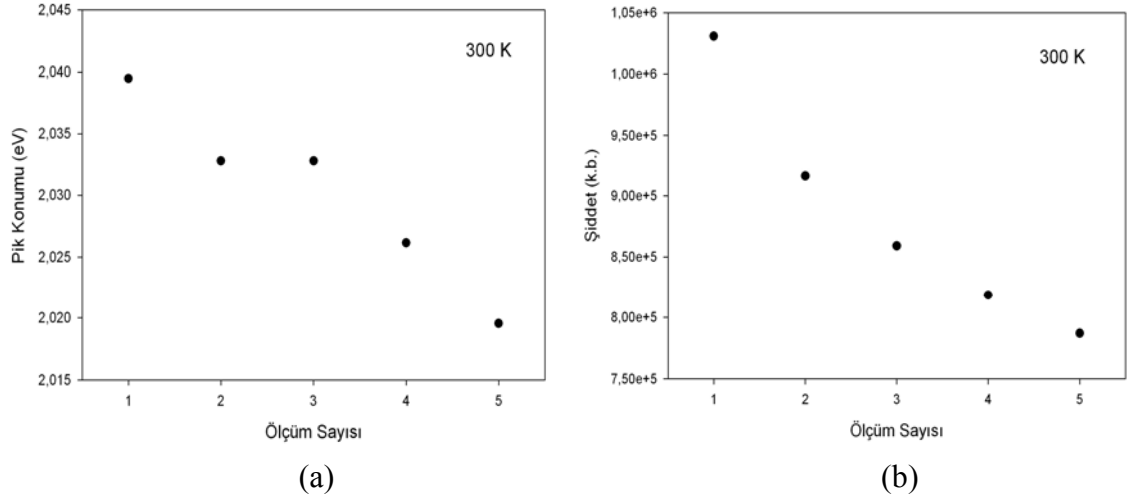
Şekil 4.4'te, Si plakanın oda sıcaklığında 1/4 hacim oranında HNO_3/HF asit buharına 8 saat süreyle tutulmasıyla hazırlanan ASF filmin 100 K'de alınan FL ışımaya eğrisine uydurulan 3 pik görülmektedir.



Şekil 4.4. ASF filmin 100 K'de elde edilen FL ışımaya uydurulan pikler

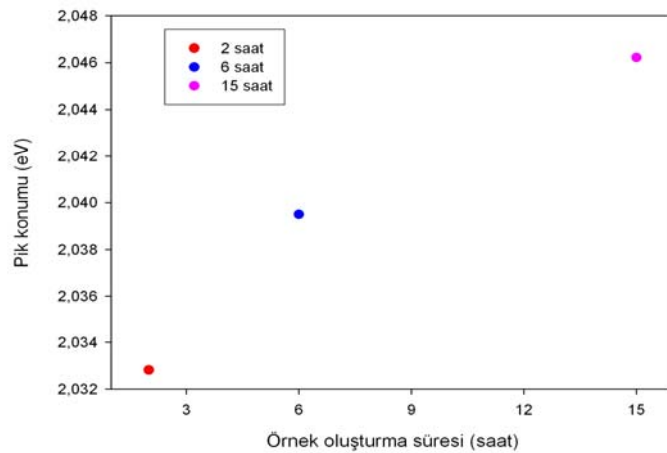
ASF filmlerin FL ışımalarının Wolkin vd tarafından 1999'da GS için önerilen modele göre, Şekil 4.4'te 1.91 eV'de görülen pikin, parçacık boyutunun 3 nm'den büyük olduğu Si nanokristallerdeki serbest ekzitonların ışımalı birleşmeleri ile oluştuğu düşünülmektedir. 2.06 eV'de gözlenen pikin parçacık boyutunun yaklaşık 1.5 ile 3 nm arasında olan Si nanokristallerdeki tuzaklanmış elektronların ve serbest deşiklerin birleşmeleri, 2.19 eV'de gözlenen pikin ise yaklaşık 1.5 nm'den küçük Si nanokristallerdeki tuzaklanmış ekzitonların ışımalı birleşmeleri sonucunda oluştuğu düşünülmektedir.

Oda sıcaklığında ard arda yapılan ölçümlerde, FL pik maksimumunun kırmızıya kaydığı ve pik şiddetinin de azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.5). Ölçümler, vakumda gerçekleştirildiğinden, örneklerin kimyasal yapısına dışarıdan bir katkının olmadığı, ASF filmlerin FL özelliğindeki değişimin uyarıcı olarak kullanılan lazer ışığının tetiklediği değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Pik maksimumundaki kırmızıya kaymanın, filmlerin ışımalı geçiş mekanizmalarında bir değişimin olduğu, pik şiddetindeki azalmanın ise ışımalı geçişleri sağlayan merkezlerin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.5. 1/3 hacim oranında HNO₃/HF karışımı ile 8 saat etkileşime bırakılarak oluşturulan ASF filmin ard arda alınan FL ışımalarının **(a)** pik konumu ve **(b)** pik şiddetinin değişimi (Uyarıcı lazerin gücü 65 mW'tır)

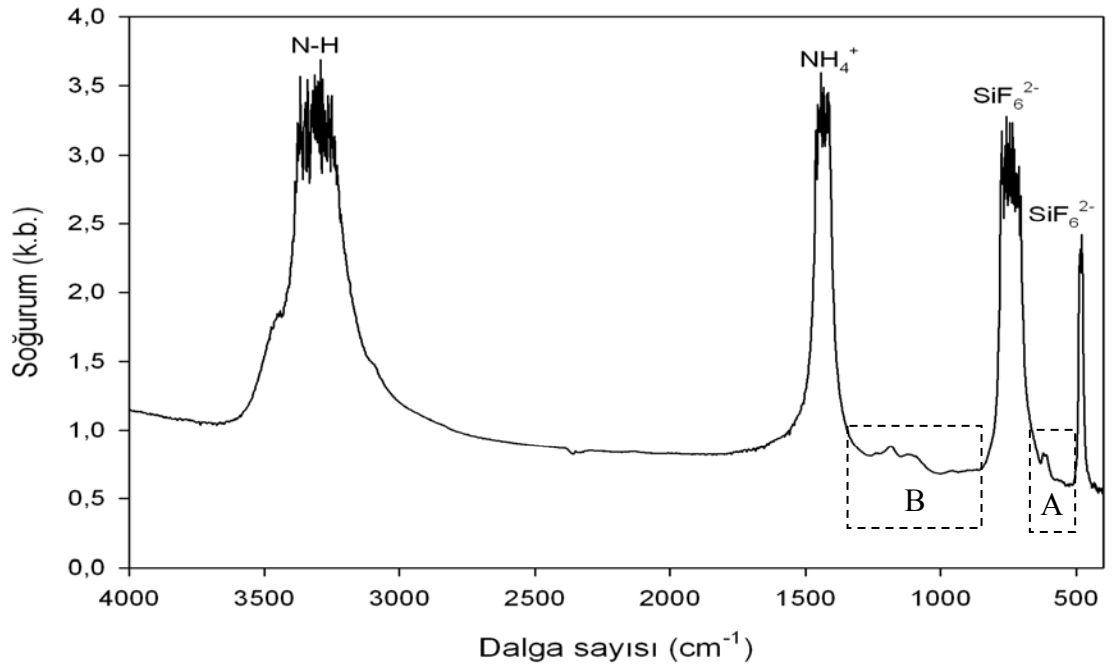
Si plakanın asit buharıyla etkileşim süresi değiştirilerek oluşturulan ASF filmlerin FL pik konumlarındaki değişim Şekil 4.6'da verilmiştir. Etkileşim süresinin artmasıyla ışıma enerjisinin artması, ASF yapıların içerisine gömülü olduğu düşünülen Si adacıkların boyutlarının azalması sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir. Yüksek çözünürlüklü geçirgen elektron mikroskobu (HRTEM) analizi yapılarak Si adacıkların parçacık boyutunda bir değişiklik olup olmadığının belirlenmesi yararlı olacaktır.



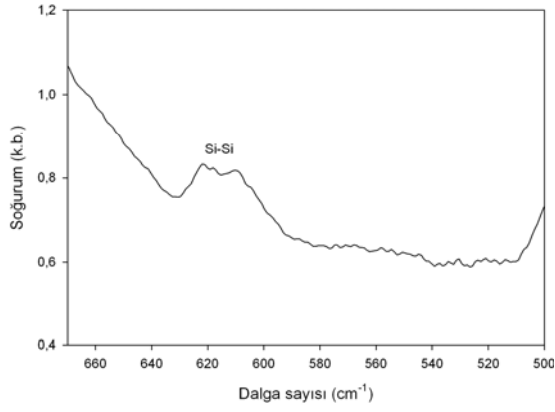
Şekil 4.6. 1/3 hacim oranında HNO₃/HF karışımında 2, 6 ve 15 saat süreyle oda sıcaklığında hazırlanan ASF filmlerin pik konumlarındaki değişim

4.3. İnfared Spektroskopisi (FTIR) Ölçümleri

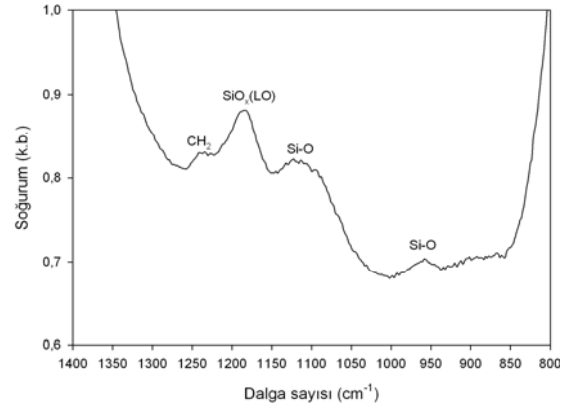
ASF filmlerin 400-4000 cm^{-1} aralığındaki IR soğurum spektrumu Şekil 4.7’de ve spektrumda görülen A ve B bölgeleri ise Şekil 4.8’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Şekil 4.7’de görülen baskın pikler 484 cm^{-1} ’de SiF_6^{2-} , 743 cm^{-1} ’de SiF_6^{2-} , 1436 cm^{-1} ’de NH_4^+ iyonları ve 3314 cm^{-1} ’de N-H bağlarına karşılık gelmekte (Saadoun vd 2003, Kalem 2004a) olup, karşılık gelen soğurmalar Çizelge 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.7. 1/3 hacim oranında HNO_3/HF asit buharına 6 saat süreyle tutulmasıyla hazırlanan ASF filmin 400-4000 cm^{-1} aralığında infrared soğurum spektrumu



(a)



(b)

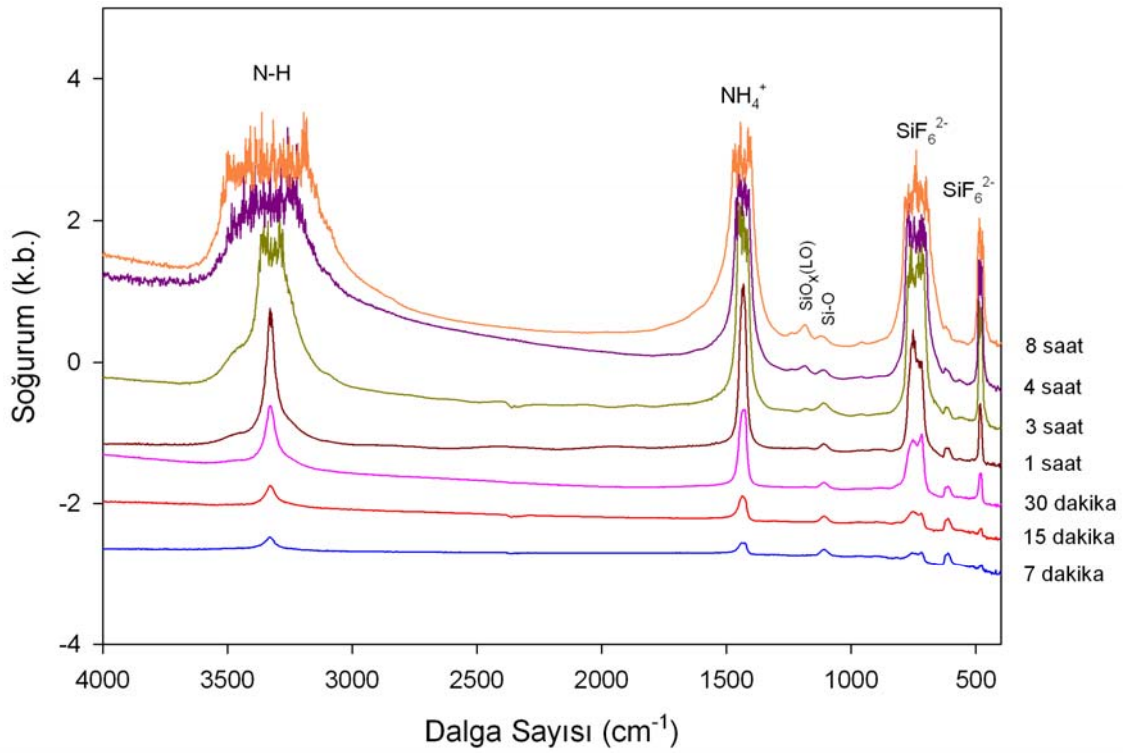
Şekil 4.8. Şekil 4.8'de (a) A ve (b) B olarak işaretlenmiş bölgelerin detaylı gösterimi

Çizelge 4.3. ASF filmlerin infrared soğurum pikleri (Saadoun vd 2003, Kalem 2004a).

Pik dalgasayısı (cm ⁻¹)	Öngörülen soğurum modları
484	Si-F bükülme
610-620	Si-Si gerilme
743	Si-F gerilme
958	Si-O bükülme
1113	Si-O gerilme
1184	Si-O _x LO* fonon
1240	CH ₂ gerilme
1436	N-H bükülme
3314	N-H gerilme

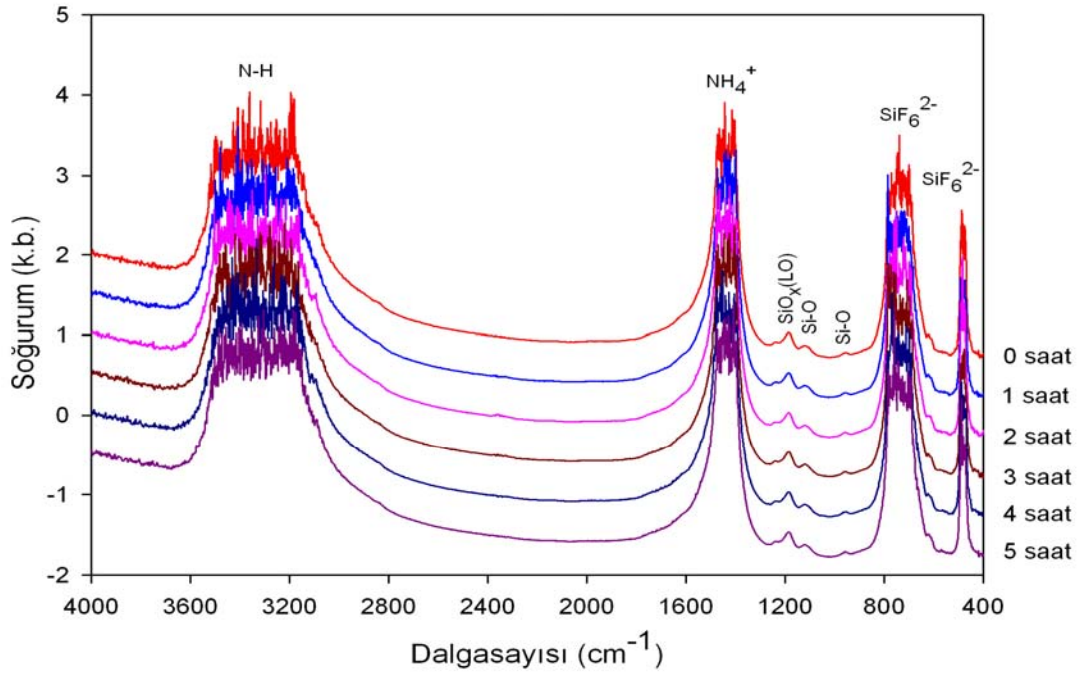
* LO: boyuna optik

HNO₃/HF hacim oranı sabit tutulup (1/3) Si plakanın asit buharıyla etkileşim süresi değiştirilerek oluşturulan ASF filmlerin FTIR spektrumlarındaki değişim Şekil 4.9'da verilmektedir (spektrumlar netlik sağlamak amacıyla birbirlerine göre kaydırılmıştır). Etkileşim süresi arttıkça SiF₆²⁻, NH₄⁺ ve N-H pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Etkileşim süresi 7, 15, 30 dakika ve 1 saat olan örneklerde 1184 cm⁻¹'deki SiO_x boyuna optik fonon modu görünmez iken, bu mod 3, 4 ve 8 saatlik etkileşim sürelerinde belirgin şekilde ortaya çıkmaktadır. 1113 cm⁻¹'deki Si-O gerilme modunda ise bir değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 4.9. Örnek oluşturma süresine göre ASF filmlerin infrared soğurum spektrumlarının değişimi

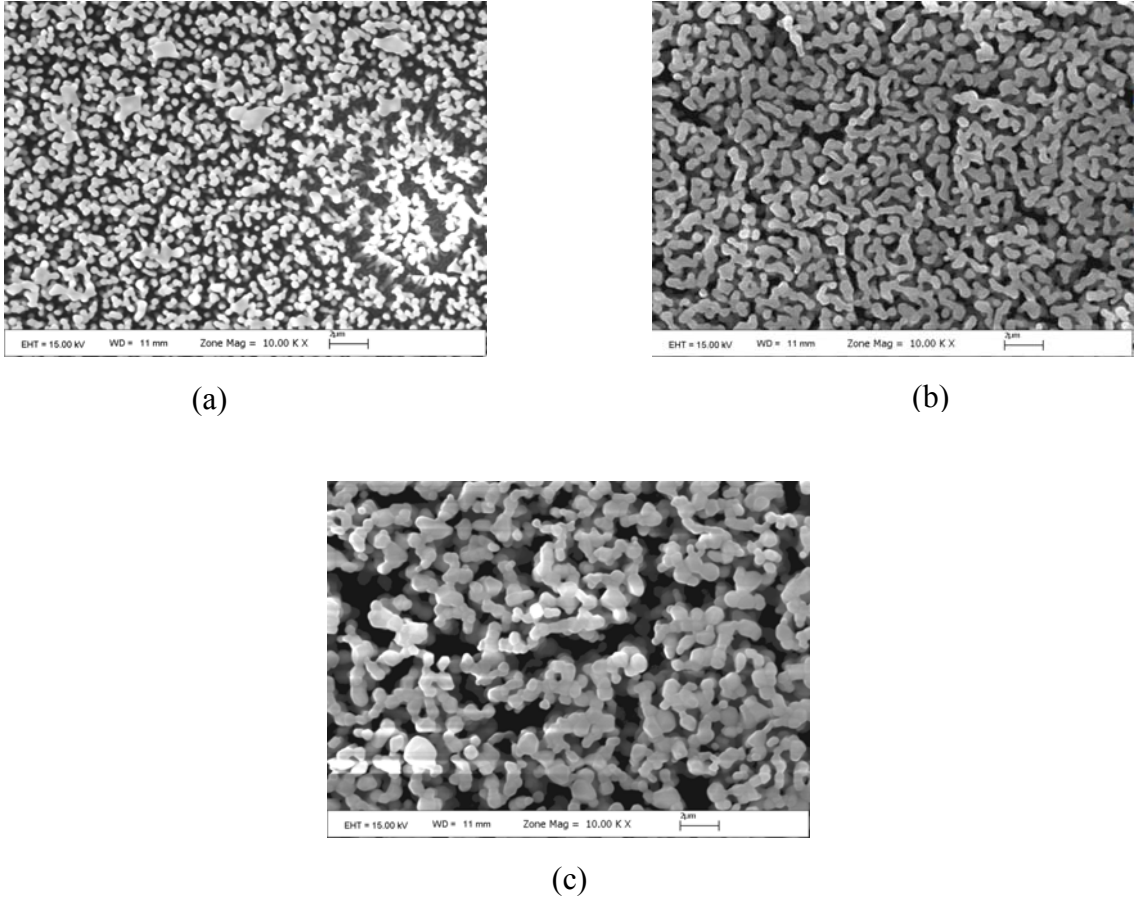
Lazerin ASF filmlerin FL özelliğini etkilemesinin ardından, lazer tarafından yapıda kimyasal bir değişiklik yaratılıp yaratılmadığını belirlemek için, örnekler farklı sürelerde lazer ile aydınlatılarak infrared spektrumları elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.10'da verilmiştir. Bu sonuçlar, ölçüm sistemimizin duyarlılık sınırları içerisinde, lazer ışığının ASF filmlerde kimyasal bir değişikliğe neden olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.10. Farklı sürelerde 300 mW lazer ile aydınlatılmış, 1/2 hacim oranında HNO_3/HF karışım buharı ile 9 saat etkileşim içerisinde bırakılarak oluşturulan ASF filmin infrared soğurum spektrumları

4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri

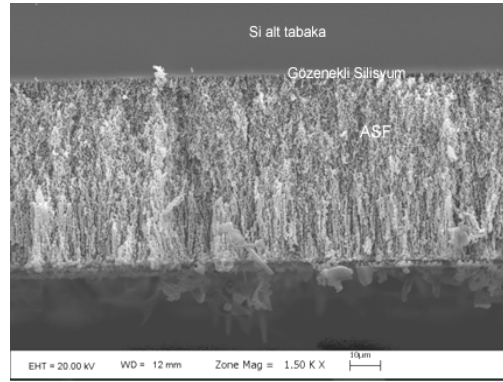
HNO₃-HF hacim oranı (1/3) sabit tutulup, Si plakanın asit buharıyla etkileşim süresi değiştirilerek oda sıcaklığında oluşturulan ASF filmlerin elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.11. Aynı asit karışımlarında **(a)** 30 dakika, **(b)** 4 saat ve **(c)** 14 saat sürelerde oluşturulan ASF filmlerin SEM görüntüleri

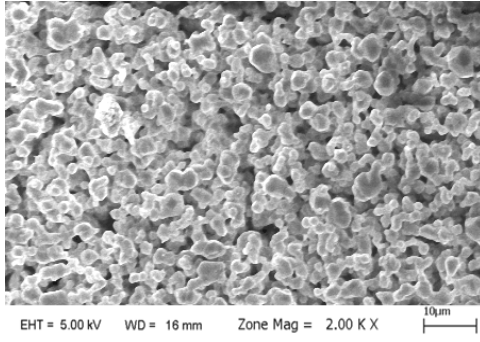
Si plakanın asit ile etkileşim süresi değiştirildiğinde, ASF yapıların boyutlarının da değiştiği gözlenmiştir. Kısa etkileşim sürelerinde ASF yapıların boyutları $\sim 0,5 \mu\text{m}$ iken, 14 saatlik etkileşim süresinde $\sim 2 \mu\text{m}$ boyutunda olduğu görülmektedir.

1/2 hacim oranında HNO_3/HF karışım buharı ile 8 saat etkileşim süresinde hazırlanan ASF filmin kesit görüntüsü Şekil 4.12’de verilmiştir. ASF filmler gözenekli yapıya sahip oldukları için, etkileşim süresi boyunca HF-HNO_3 karışım buharı Si plakayı aşındırmaya devam etmektedir. Si plakanın asit ile etkileşimi sonucu ilk olarak GS’nin oluştuğu, etkileşim süresinin artmasıyla da ASF yapıların oluştuğu düşünülmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi GS katmanı, Si alt tabaka ile ASF arasında ara katman olarak yer almaktadır.

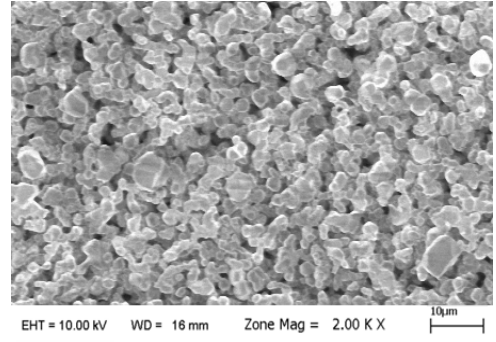


Şekil 4.12. ASF yapıların kesit görüntüsü

1/2 hacim oranında HNO_3/HF karışım buharı ile 8 saat etkileşime bırakılarak oluşturulan iki örnekten birisi üzerine 5 saat süreyle 300 mW gücünde lazer düşürülmüştür. Lazer uygulanmış ve uygulanmamış örneklerin SEM görüntüleri Şekil 4.13’te verilmiştir. Elektron mikroskobunun duyarlılık sınırları çerçevesinde, lazer uygulanmamış örneğin SEM görüntüsü ile lazer uygulanan örneğin SEM görüntüsü arasında gözle görülür belirgin bir değişimin olmadığı saptanmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.13. (a) Hazırlandığı şekilde (b) 5 saat süreyle 300 mW lazer ile aydınlatılmış ASF yapıların SEM görüntüleri

5. SONUÇ

Çalışmada, Si plakanın HF-HNO₃ karışım buharına tutulması ile sentezlenen Amonyum Silikon Florür (ASF) {(NH₄)₂SiF₆} yapıların oluşumu için önerilen Eş. 1.3'deki mekanizmanın geçerliliği, tepkime ürünü olarak oksijen çıkışına bakılarak, Winkler yönteminden yararlanılarak belirlenmiştir. Si plakanın asit buharıyla etkileşimi sonucu belirlenen oksijen miktarı, kuramsal olarak çıkması gereken oksijen miktarının oldukça altında olup, sistem içerisinde kalan ve çözeltilerde çözülmüş oksijen miktarı değerleri ile yaklaşık aynı büyüklüktedir. Elde edilen bulgular, ASF filmlerin Eş. 1.3 ile önerilen mekanizma ile yönetilmediğini ortaya koymaktadır. ASF filmlerin oluşum mekanizmasının Eş. 1.1 ve Eş. 1.2 tepkime dizisi şeklinde önerilen mekanizma ile daha doğru olarak tanımlanabileceği düşünülmektedir.

Si plakanın asit buharıyla etkileşim süresi ve HNO₃/HF hacim oranı gibi deneysel parametrelerin ASF filmlerin yapısal ve ışımaya özellikleri üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir.

ASF filmlerin sıcaklığa bağlı FL ölçümleri incelenmiş, azalan sıcaklık ile pik maksimumunun maviye kaydığı ve pik şiddetinin azaldığı görülmüştür. Etkileşim süresi değiştirilerek oluşturulan ASF filmlerin pik maksimumlarında değişimler gözlenmiştir. Uzun etkileşim sürelerinde oluşturulan ASF yapıların içerisine gömülü olduğu düşünülen Si adacıklarının boyutlarının azalarak, salınan ışımaya enerjisinin arttığı düşünülmektedir. Sabit sıcaklıkta ard arda yapılan ölçümlerde pik maksimumunun kırmızıya kaydığı ve pik şiddetinin de azaldığı gözlenmiştir. ASF filmlerin FL özelliğindeki değişime, net olarak belirlenememekle birlikte uyarıcı lazer ışığının neden olduğu düşünülmektedir.

ASF filmlerin FTIR analizleri literatür ile uyumlu çıkmıştır. Si plakanın asit buharıyla etkileşim süresi değiştirilerek oluşturulan ASF filmlerde, etkileşim süresi arttıkça SiF₆²⁻, NH₄⁺, ve N-H pik şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Kısa etkileşim sürelerinde (< 1 saat) SiO_x boyuna optik fonon modu oluşmaz iken, Si-O gerilme modunda değişiklik olmadığı görülmüştür. Lazer ışığı etkisine bırakılarak belirli zaman

aralıklarında FTIR spektrumları alınan ASF filmlerde, ölçüm sistemimizin duyarlılık sınırlarında, lazer ışığının kimyasal bir değişikliğe neden olmadığı sonucuna varılmıştır.

ASF filmlerin SEM incelemelerinde, Si plakanın asit ile etkileşim süresi arttıkça ASF parçacıkların büyüdüğü gözlenmiştir. Örnek oluşturma koşulları aynı olan, lazer uygulanmamış örnek ile lazer uygulanmış örneğin, duyarlılık sınırları içerisinde, SEM görüntüleri arasında gözle görülür bir değişimin olmadığı saptanmıştır.

FTIR analizlerinde, 532 nm'deki lazerin ASF filmlerde kimyasal bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir. ASF filmlerde uyarıcı lazerin etkisi sonucu FL özelliğindeki değişimin netleştirilmesi için HRTEM analizi yapılarak, Si nanokristallerin parçacık boyutunda bir değişiklik olup olmadığının belirlenmesi yararlı olacaktır.

6. KAYNAKLAR

- AOUIDA, S., SAADOUN, M., SAAD, K. B. ve BESSAÏS, B. 2005. Structural and luminescence properties of vapour-etched porous silicon and related compounds. *phys. stat. sol. (c)* 2: 3409-3413.
- BARTHELMY, D. 2005. Mineralogy Database.
[Http://webmineral.com/data/Cryptohalite.shtml](http://webmineral.com/data/Cryptohalite.shtml).
- CANHAM, L. T. 1990. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.* 57: 1046.
- DEGOLI, E. ve OSSICINI, S. 2001. Role of defects in Si/SiO₂ quantum wells. *Optical Materials*, 17: 95-98.
- FALCK, D. 1997. Amperometric Oxygen Electrodes. *Current Separations*. 16: 1.
- GREENBERG, A. E., CONNORS, J. J. ve JENKINS, D. 1981. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Fifteenth Edition, American Public Health Association, Washington, s 392-393.
- HARRIS, D. C. 2006. Quantitative Chemical Analysis. Sixth Edition, W.H. Freeman, ABD, s 31-32.
- HEIMANN, R. B., IVES, M. B. ve MCINTYRE, N. S. 1984. The effect of deposition mechanism on the composition of surface films on silicon. *Thin Solid Films*. 112: 329.
- KALEM, Ş. 2004a. Synthesis of ammonium silicon fluoride cryptocrystals on silicon by dry etching. *Appl. Surf. Scien.* 236: 336-341.

- KALEM, Ş. 2004b. Possible Low-k Solution and Other Potential Applications. *European Semiconductor*.
- KALEM, Ş. ve YAVUZÇETİN, O. 2000. Possibility of fabricating light-emitting porous silicon from gas phase etchants. *Optic Express*, 6: 7-11.
- KERR, M. J. 2002. Surface, Emitter and Bulk Recombination in Silicon and Development of Silicon Nitride Passivated Solar Cells, Ph.D. Thesis, The Australian National University, s 16.
- KITTEL, C. 1971, Introduction to Solid State Physics. Fourth Edition, John Wiley & Sons, New York, s 361.
- KOLASINSKI, K. W. 2005. Silicon nanostructures from electroless electrochemical etching. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. 9: 73-83.
- LCI, Ltd. 2007. Material Safety Data Sheet.
[Http://www.lcilttd.com/msds/msdsasf.htm](http://www.lcilttd.com/msds/msdsasf.htm).
- LEHMANN, L. 1993. Microporous Silicon: Formation Mechanism and Preparation Method. In: D. C. Bensahel L. T. Canham S. Ossicini (Editors), Optical Properties of Low Dimensional Silicon Structures, Kluwer Academic, Publishers, s 1-9, Dordrecht.
- OMAR, M. A. 1975. Elementary Solid State Physics: Principles and Applications. Addison-Wesley Publishing Company, London, s 254, 302-304.
- PARKHUTIK, V. P. ve CANHAM, L. T. 2000. Porous Silicon as an Educational Vehicle for Introducing Nanotechnology and Interdisciplinary Materials Science. *Phys. Stat. Sol. (a)*. 182: 591-598.

- POTTER, R. J. 2002. Optical processes in dilute nitrides. Ph.D. Thesis, University of Essex, s 13-15.
- SAADOUN, M., MLIKI, N., KAABI, H., DAOUDI, K., BESSAÏS, B., EZZAOUIA, H., BENNACEUR, R. 2002. Vapour-etching-based porous silicon: a new approach. *Thin Solid Films*. 405: 29-34.
- SAADOUN, M., BESSAÏS, B., MLIKI, N., FERID, M., EZZAOUIA, H. ve BENNACEUR, R. 2003. Formation of luminescent $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ phase from vapour etching-based porous silicon. *Appl. Surf. Scien.* 210: 240-248.
- SHIH, S., JUNG, K. H., HSIEH, T. Y., SARATHY, J., CAMPBELL, J. C. ve KWONG, D. L. 1992. Photoluminescence and formation mechanism of chemically etched silicon. *Appl. Phys. Lett.* 60 (15): 1863-1865.
- UHLIR, A. 1956. Electrolytic shaping of germanium and silicon, *Bell Syst. Tech. J.* 35: 333.
- VOGEL, A. I. 1989. Vogel's textbook of quantitative chemical analysis. Fifth Edition, Bath Press, Great Britain, s 395-396.
- WINKLER, L. W. 1888. The Determination of Dissolved Oxygen in Water. *Deut. Chem. Ges.* 21: 2843.
- WOLKIN, M. V., JORNE, J., FAUCHET, P. M., ALLAN, G. ve DELERUE, C. 1999. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen. *Physical Review Letter*, 82: 197-200.

ÖZGEÇMİŞ

İsmail Kabaçelik 05.08.1978 tarihinde Sungurlu'da doğdu. İlköğrenimini Antalya İnönü İlköğretim okulunda tamamladı. Orta öğrenimini 1997 yılında Antalya Karatay Lisesi'nde tamamladı. 1998 yılında kayıt yaptırdığı Akdeniz Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2003 yılında Fizik lisans derecesi ile mezun oldu. Şubat 2004'ten beri Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimini sürdürmektedir. Ayrıca, Ekim 2006'dan beri bu kurumda araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.