

# Si Tabanlı Nano-malzemelerin Geliştirilerek Güneş Gözesi ve Optoelektronik Aygıtlara Uygulanması

**Program Kodu: 2501**

**Proje No: 113F217**

Proje Yürütücüsü:  
**Prof. Dr. Raşit TURAN**

## Araştırmacı(lar):

Prof. Dr. Mehmet PARLAK (ODTÜ)  
Doç. Dr. Hüsnü Emrah ÜNALAN (ODTÜ)  
Doç. Dr. Derek Baker (ODTÜ)

## Bursiyer(ler):

Dr. İlke TAŞÇIOĞLU (ODTÜ)  
Pantea Persian (ODTÜ)

ŞUBAT 2015  
ANKARA

## Önsöz

Gelişen teknolojiye paralel olarak ortaya çıkan çağdaş gereksinimlerden dolayı, enerji üretimi ile ilgili bilimsel araştırmalar alternatif ve daha kullanışlı enerji kaynaklarına yönelmiştir. Alternatif enerji sağlamada enerji kaynaklarının önemi gün geçtikçe artmaktadır. Alternatif enerji kaynaklarının ilk sırasında güneş enerjisi gelmektedir. Güneş enerjisini elektrik enerjisine çevirmenin, basit, çevre dostu olan fotovoltaik sistemlerin araştırılması ve geliştirilmesi, maliyetinin düşürülerek yaygınlaştırılması görevi uzun yıllar üniversitelerin yüklendiği ve yürüttüğü bir görev olmuş ve bu nedenle kamuoyunda hep laboratuarda kalan bir çalışma olarak kalmıştır. Ancak son yirmi yılda dünya genelinde çevre konusunda duyarlılığın artmasına bağlı olarak kamuoyundan gelen baskı, çok uluslu büyük şirketleri fosile dayalı olmayan yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları konusunda çalışmalar yapmaya zorlamışlardır. Malzeme bilimindeki temel değişikliklerden geçerek süreci hızlandıran dönüştürülebilir ve devrimsel teknolojik yeniliklerle, fotovoltaik pillere artan talep ve buna bağlı olarak büyüyen üretim kapasitesi, maliyetlerin hızla düşmesini de beraberinde getirmiştir. Yakın geçmişe kadar alışıla gelmiş elektrik enerjisi üretim yöntemleri ile karşılaşıldığında çok pahalı olarak değerlendirilen fotovoltaik güç sistemleri, artık yakın gelecekte güç üretimine katkı sağlayabilecek sistemler olarak değerlendirilmektedir.

Silisyum tabanlı güneş gözeleri, yüksek verimi, güvenilirliği, ve dayanıklılığı nedeni ile günümüz PV piyasasının neredeyse %90'ına hakimdir. Fakat silisyum göreceli olarak zayıf bir soğurucudur ve bu yüzden kristal silisyum güneş gözelerinde kalın silisyum pullar kullanılmaktadır. Güneş gözelerinde kullanılan malzemenin azaltılması, teknolojinin basitleştirilerek maliyetlerin düşürülmesi yönünde yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları, yarıiletken malzemenin geniş yüzeyler üzerine ince film şeklinde kaplanması yöntemini cazip bir yaklaşım olarak ortaya çıkarmıştır. Dolayısıyla ince film sistemlerinde kristal silisyum kullanmak büyük bir avantaj oluşturacaktır. Ancak, kristal yapılı ince film silisyum standart yöntemlerle üretilemediği için yeni yaklaşımlar geliştirmek gereklidir. Bu yaklaşımlarda bir tanesi ve en umut verici olanı ince silisyum kristalleri kullanmaktır. Ancak kristal silisyum kalınlığı azaldıkça güneş radyasyonunu soğurma miktarı azalmaktadır. Soğurma miktarını artırmak için çeşitli çabalar gösterilse de ince tek-kristal silisyum üretiminde yeterli başarı sağlanamamıştır.

Son yıllarda güneş enerjisi alanındaki çalışmalar yüksek teorik verimleri nedeni ile üçüncü nesil güneş gözeleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Silisyum nanoteller, yeni nesil (üçüncü) güneş gözelerinde laboratuvar ortamında başarı ile uygulanmaktadır. Altık yüzeyine dik hizalanmış nanoteller, yansıma kayıplarını en aza indirmek için yansımaya önleyici kaplamalara bir alternatif olabilmektedir. Bunun yanı sıra güneş ışığını da birbiri ardına gelen iç yansımalar ile güneş gözesi içine hapsederek optik soğurmayı artırabilmektedir. Böylece artan optik soğurma güneş gözesinin verimini de artırmaktadır. Buna ek olarak nanotellerin birbirine dik emilim ve yük taşınımı, 3 boyutlu arayüzey oluşturma, daha az malzeme kullanımı gibi avantajları da bulunmaktadır. Geniş güneş panellerinin ve tarlalarının kapladığı alanlar göz önüne alındığında nanotel tabanlı güneş gözelerinin fabrikasyonu için nanotel üretiminin büyük ölçekte gerçekleşmesi gerekmektedir.

Bu projede Texas Üniversitesi (UT) ve ODTÜ – GÜNAM işbirliği ile güneş enerjisi hasatına yönelik esnek özelliklere sahip olan silisyum tabanlı yenilikçi nanomalzemeler geliştirilmesi hedeflenmiştir. Projenin ABD tarafı NSF tarafından desteklenmiştir. Son yıllarda sayısı iyice azalan NSF-TUBITAK projeleri arasında örnek bir proje oluşturmuştur. Bu projede Metal Yardımlı Aşındırma (MYA) yöntemiyle silisyum nanoteller elde edilmiş ve bu süreçte yeni bir yöntem olan ışık altında üretim gerçekleştirilmiştir. Aşındırma işleminde ışığın ve farklı kimyasalların etkisi incelenerek elde edilen silisyum nanotellerin yapısal özellikleri ile üretim koşulları arasındaki ilişki ortaya koyulmuştur. Bu şekilde en iyi performansa sahip sistemlerin üretim reçeteleri belirlenmiştir.

Özetle bu proje temel amacına uygun olarak tamamlanmış olup, silisyum nanoteller güneş gözelerine ve sonikasyon ile yüzeyden koparılarak Li-iyon pillerine uygulanmıştır. Toplam 12 ay süresi olan bu proje ikili uluslararası işbirlikleri kapsamında 113F217 proje no.su ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Projede planlanan hedeflere büyük ölçüde ulaşılmıştır. Bilimsel sonuçlarda elde edilen başarının yanısıra, iki ülke araştırmacıları arasında bir sinerji oluşmuş ve yeni projelerin önü açılmıştır. Proje çalışmaları, Türkiye ve Amerika tarafında iki adet doktora öğrencisinin tezlerine, bir adet doktora sonrası öğrencinin bilimsel çalışmalarına katkı sağlamıştır.

Bu proje sırasında oluşan birlikteliğin bir sonucu olarak, 2015 yılı Nisan sonunda ODTÜ' de düzenlenecek olan SOLAR TR-3 kongresinde bir sempozyum olacaktır. (3<sup>rd</sup> Turkish

Solar Electricity Conference and Exhibition). Bu sempozyumda yapılan çalışmalar sözlü olarak sunulacaktır.

Projede alışan doktora öğrencisinin konu ile ilgili bildirisi, 6-10 Nisan 2015 te ABD'e de düzenlenen "MRS Spring Meeting" toplantısında sözlü olarak kabul edilmiştir.

Proje sonuçlarının kullanıldığı bir bilimsel makale sunulmak üzere hazırlanmaktadır. Ayrıca pil ölüm işlemleri tamamlandıktan sonra başka bir makale kaleme alınacaktır.

## **İçindekiler**

### 1. GİRİŞ

### 2. LİTERATÜR ÖZETİ

### 3. GEREÇ VE YÖNTEM

#### 3.1 Silisyum Nanotellerin Üretimi

##### 3.1.1 Silisyum Nanotellerin Oluşma Mekanizması

##### 3.1.2 Silisyum Nanotellerin Elde Edilme Süreci

#### 3.2 Silisyum Nanotellerin Güneş Gözelerine Uygulanması

#### 3.3 Silisyum Nanotellerin Li-ion Pillere Uygulanması

### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 4.1 Tek Aşamalı MYA Yöntemi ile Karanlıkta ve Işık Altında Elde Edilen Silisyum Nanotellerin Analizi

##### 4.1.1 Karanlıkta Elde Edilen Silisyum Nanotellerin Analizi

##### 4.1.2 Işık Altında Elde Edilen Silisyum Nanotellerin Analizi

#### 4.2 . İki Aşamalı MYA Yöntemi ile Karanlıkta ve Işık Altında Elde Edilen Si Nanotellerin Analizi

#### 4.3. Tek Kristal Silisyum Alttaşlarda Aşındırma Parametrelerinin (HF ve HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu) Yüzey Yapılanmasına Etkisi:

##### 4.3.1 Yüzey Morfolojisi

##### 4.3.2 Yansıma Özellikleri

#### 4.4 MYA Yöntemiyle Elde Edilen Nanotellerin Kristal Silisyum Güneş Gözelerine Uygulanması

#### 4.5. MYA Yöntemiyle Elde Edilen Si Nanotellerin Li-ion Pillere Uygulanması

### 5. SONUÇ

## Şekil Listeleri

Şekil 1. Brillouine bölgesinde momentum uzayında Si enerji band yapısının gösterimi.  $\pm x$ ,  $\pm y$ ,  $\pm z$  yönelimlerinde elipsoidal sabit enerji yüzeyine sahip altı eşdeğer iletkenlik bandı bulunmaktadır [16,17].

Şekil 2. Bir boyutlu nanoyapıların morfolojilerine bağlı olarak farklı çeşitlerdeki gösterimi  
a) nano tel b) nano çubuk c) nano şerit d) nanotüp

Şekil 3. Eksiton Bohr yarıçapından daha küçük çaplı Si nanokristal için etkin band aralığı.

Şekil 4. Si yüzeyi üzerinde Ag nanoparçacık birikiminin oluşum mekanizması.

Şekil 5. Gümüş nanoparçacıkların yardımıyla Si yüzeyini aşındırma.

Şekil 6. MYA yöntemi ile Si nanoteller oluşturma sürecinde ışık uygulanması işleminin şematik gösterimi.

Şekil 7. Standart alkalin desenli ve Si nanotel desenli güneş gözeleri üretiminin akış diyagramı.

Şekil 8. n-Si nanotellerin karanlıkta ve farklı aşındırma zamanlarındaki enine kesit görüntüleri a) 30 dk b) 60 dk c) 90 dk.

Şekil 9. p-Si nanotellerin karanlıkta ve farklı aşındırma zamanlarındaki enine kesit görüntüleri a) 30 dk b) 60 dk c) 90 dk.

Şekil 10. UV ışık altında (350 nm) üretilen n-Si nanotellerin farklı aşındırma zamanlarındaki enine kesit SEM görüntüleri a) 30 dk b) 60 dk

Şekil 11. UV ışık altında (350 nm) üretilen p-Si nanotellerin farklı aşındırma zamanlarındaki enine kesit SEM görüntüleri a) 30 dk b) 60 dk

Şekil 12. Yeşil lazer ışığı altında (532 nm) 60 dakika MYA işlemiyle üretilen n-Si nanotellerin SEM görüntüleri a) üst görünüm b) enine kesit görünüm.

Şekil 13. Yeşil lazer ışığı (532 nm) altında 60 dakika MYA işlemiyle üretilen p-Si nanotellerin SEM görüntüleri a) üst görünüm b) enine kesit görünüm.

Şekil 14. Kırmızı lazer ışığı (800 nm) altında MYA işlemiyle üretilen n-Si nanotellerin üst yüzey ve enine kesit görüntüleri a) 60 dk b) 90 dk

Şekil 15. Kırmızı lazer ışığı (800 nm) altında MYA işlemiyle üretilen p-Si nanotellerin üst yüzey ve enine kesit görüntüleri a) 60 dk b) 90 dk.

Şekil 16. Halojen lamba (40 W) altında 60 dakika MYA işlemiyle üretilen n-Si nanotellerin SEM görüntüleri a) üst görünüm b) enine kesit görünüm.

Şekil 17. Halojen lamba (40 W) altında 60 dakika MYA işlemiyle üretilen p-Si nanotellerin SEM görüntüleri a) üst görünüm b) enine kesit görünüm.

Şekil 18. Farklı aydınlatma koşullarında elde edilen Si nanotellerin morfolojisi (a) karanlık altında (b) uzun dalga boylu ışık altında (c) kısa dalga boylu ışık altında (d) kısa dalga boylu ışığın gücü artırıldığı zaman

Şekil 19. MYA yöntemiyle aşındırma esnasında Ag nanoparçacıkların bulk Si'da taşınması.

Şekil 20. HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AgNO<sub>3</sub> sistemde MYA yöntemiyle poroz Si nanotel oluşum sürecinin şematik gösterimi.

Şekil 21. İki aşamalı MYA yöntemiyle karanlıkta elde edilen Si nanotellerin üst yüzey ve enine kesit görüntüleri a) 5 dk b) 10 dk c) 15 dk.

Şekil 22. . a) Si alttaştaki bandların potansiyel ilişkisi ve çeşitli oksitleyici maddelerin standart potansiyellerinin diyagramı b) Elektrokimyasal enerji ölçeğinde Si band kenarı enerjileri ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O redoks potansiyeli.

Şekil 23. İki aşamalı MYA yöntemiyle 10 dakika süre ile ışık altında elde edilen n-Si nanotellerin üst yüzey ve enine kesit görüntüleri a) UV ışık b) kırmızı ışık c) yeşil ışık

Şekil 24. Işık altında Si nanotellerdeki morfolojik değişim

Şekil 25. Karanlıkta ve ışık altında iki aşamalı MYA yöntemi ile elde edilen n-Si nanotellerin boylarının değişimi.

Şekil 26. Karanlıkta ve halojen lamba altında iki aşamalı MYA yöntemi ile elde edilen n-Si nanotellerin morfolojik görüntüleri: a) 0 W b) 50 W c) 100 W d) 150 W e) 200 W.

Şekil 27. MYA prosesi için farklı konsantrasyonlarda kullanılan kimyasalların üçlü eğrisi

Şekil 28. Farklı HF miktarlarında oluşan yüzeydeki nanoyapıların kesit görünümü: a) 2.5% HF, b) 5% HF, c) 10% HF and d) 20% HF.

Şekil 29. Farklı HF miktarlarında oluşan yüzeydeki nanoyapıların üst yüzey görünümü:

a) 2.5% HF, b) 5% HF, c) 10% HF and d) 20% HF

Şekil 30. (a) Üretilen holler metal dendritten geçerek metal/Si arayüzeyine taşınır. Yüksek HF konsantrasyonu reaksiyonu arayüzeyde sınırlar ve aşındırma hızını artırarak metal/Si arayüzeyindeki hollerin tüketimini sağlar. (b) Düşük HF konsantrasyonu metal/Si

arayüzeyinden Si yüzeyine hol difüzyonuna yol açar. Reaksiyon her iki durumda da tüm kimyasal türler tükenene kadar devamlı olarak tekrar eder.

Şekil 31. Farklı  $\text{HNO}_3$  miktarlarında oluşan yüzeydeki nanoyapıların kesit görünümü a) 0.5%  $\text{HNO}_3$  b) 25%  $\text{HNO}_3$

Şekil 32. Yüksek HF konsantrasyonunda farklı aşındırma zamanları için yansıma eğrileri. (Yansıma eğrisinin 800 nm dalga boyu için zamana bağımlılığı grafiğinin içinde gösterilmiştir.)

Şekil 33. Düşük HF konsantrasyonunda farklı aşındırma zamanları için yansıma eğrileri. (Yansıma eğrisinin 800 nm dalga boyu için zamana bağımlılığı grafiğinin içinde gösterilmiştir.)

Şekil 34. Sabit  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonunda ve değişen HF oranlarında 60 dakika süre ile aşındırılan örneklerin AM1.5G ağırlıklı yansıma değişimleri

Şekil 35. Sabit  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonunda HF oranının bir fonksiyonu olarak örneklerin ortalama yansıma değerleri: a) 20 mg  $\text{AgNO}_3$ , b) 50 mg  $\text{AgNO}_3$ . (Mavi ile gösterilen sayılar aynı çözültide aşındırılan örneklerin toplam sayısını göstermektedir)

Şekil 36. Farklı aşındırılma zamanlarında tek kristal hücreler üzerine üretilen Si nanotellerin enine kesit görüntüleri a) 10 dk b) 20 dk c) 30 dk d) 40 dk e) 50 dk. f) Aşındırma zamanı ile nanotel uzunluğu arasında lineer bir ilişki gözlenmiştir.

Şekil 37. Örneklerin yansıma spektrumları ve AM1.5G ağırlıklı etkin yansımaları a) AR  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kaplamasından önce b) AR  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kaplamasından sonra.

Şekil 38. Tümüyle işlenmiş güneş hücrelerinin görüntüsü. (a) Standart desenli hücre ile (b) Nanotel desenli hücre arasında 450 nm altındaki dalgaboylarında artan soğurma nedeniyle belirgin bir renk değişimi gözlenmiştir.

Şekil 39. Standart test koşulları ( $\text{AM1.5G}$ ,  $100\text{W}/\text{cm}^2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) altında farklı tek kristal örneklerin I-V karakteristikleri

Şekil 40. Tek kristal hücreler için aşındırma zamanının çeşitli güneş pili parametrelerini üzerine etkisi. Standart desenli güneş pili parametreleri referans olarak verim ve  $J_{sc}$  grafiklerinde (kırmızı çizgilerle) gösterilmiştir

Şekil 41. Etkin azınlık taşıyıcı yaşam sürelerinin aşındırma zamanına bağımlılığı

Şekil 42. Farklı nanotel uzunluklarına sahip örneklerin piramit desenli hücreye kıyasla harici kuantum verimleri



Şekil 43. Ön yüzey gümüş kontak oluşumu a) testere hasar aşındırılmış yüzey, b) ve c) nanotel desenli yüzey. Gümüş finger (a)'da gösterilen hücreye düzgün bir şekilde yapıştırılmıştır. Ancak (b) ve (c)'de görüldüğü gibi finger nanoteller arasına dağılmamış yüzeyde kalmıştır.

Şekil 44. Silisyum nanotellerin (a) SEM (b) TEM görüntüleri. (c) Nanotellerin bağlayıcı maddeler ve iletken karbonla karıştırılmış şekli. (d) and (e) Karışımın "doctor-blade" ile bakır folyo üzerine kaplanması.

Şekil 45. p ve n tipi Si nanotellerden yapılan anotların kapasitesi. a) C/10 döngü hızında 70 döngü, b) 1C döngü hızında 70 döngü, c) C/20 ve 2C arasında çeşitli döngü hızlarında 10 döngü.

## Özet

TÜBİTAK ile ABD Ulusal Bilim Vakfı (NSF) arasındaki işbirliği çerçevesinde, silisyum nanoteller metal yardımcı aşındırma yöntemiyle elde edilerek güneş gözesi ve Li-iyon pil üretiminde kullanılmıştır.

Bu projedeki temel amacımız yüzey yapılarının şeklini, boyutunu, dağılım ve yoğunluğunu kontrol edecek yeni yöntemler geliştirmek ve farklı yapılar için reçeteler üretmektir. Bu kapsamda ışıkla modüle edilmiş metal yardımcı aşındırma prosesinde Si nanotellerin oluşumu yeni bir metot olarak incelenmiştir. Bunun yanı sıra Si alttaşların yüzey yapısı üzerine farklı kimyasalların etkisi morfolojik analizlerle ve optik ölçümlerle incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, Si nanotellerde kümelenme ve eğimli olma durumunun temel kaynağının nanotellerin dibindeki reaksiyon cephesinde enine hareket olduğunu göstermiştir. Bu olay Si yüzeyindeki farklı bölgelerde ışıkla üretilmiş elektron-hol çiftinin homojen olmayan dağılımını ortaya koymaktadır. Nanoteller endüstriyel boyutta tek kristal Si güneş pilleri (156 mm × 156 mm) güneş pillerine uygulanmıştır. Mavi-mor bölgeyi de içine alan bütün görünür bölgede yüzeyden yansıma %5'den daha az bir değere düşmüştür. Güneş gözelerini üretmek için Si nanoteller oluşturularak standart güneş gözesi üretim işlemleri uygulanmıştır. Önerilen fikrin potansiyelini ortaya çıkaran sonuçlar nanotellere sahip güneş gözelerinin verimlerinin standart piramit desenli gözelerle yakın olduğunu göstermiştir. Si nanoteller aynı zamanda sonikasyon yöntemi ile alttaşlardan koparılıp Li-iyon pillere uygulanmıştır. n-tipi Si nanotellere sahip piller p-tipinden elde edilenlere kıyasla daha iyi bir pil performansı göstermiştir. n tipi nanotellerden oluşturulan piller 1500 mAh/g üzerine çıkan yüksek kapasite ve yaklaşık %97 coulomb verimi göstermiştir.

Bu proje Si nanotel oluşum mekanizmasının temel yönlerini açığa kavuşturmakla birlikte üzerine yapılabilecek olası uygulamaları ve nano-yapılı malzeme üretim prosesi için yeni yollar ortaya koymaktadır. Oldukça umut verici sonuçlar veren bu tür aygıtların daha da geliştirilmesi için yeni çalışmaların yürütülmesi gerekmektedir.

Proje önerisi 12 ay gibi nisbeten kısa bir sürede çok sayıda iş yapmayı hedefleyen bir proje olarak sunulmuştur. Uluslararası bir organizasyonu da içeren zorlu bir programı olan

proje hedeflerine büyük ölçüde ulaşmıştır. Çok sayıda deney ve çalışma yürütülmüştür. Bu çalışmaların bir özeti bu sonuç raporunda sunulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:**

Silisyum nanoteller, güneş gözeleri, metal yardımcı aşındırma, Lityum-iyon piller

## **Abstract**

As part of the bilatereal cooperation project between TUBITAK and National Science Foundation (NSF), silicon nanowires (Si NWs) fabricated by metal assisted etching (MAE) method have been used to fabricate solar cell and Li-ion batteries.

Our main aim in this project is to develop methodologies to control the shape, size, and the distribution of the surface structures and density, and generate recipes for different structures. In this context, a novel method to manipulate Si NWs with a light-modulated MAE process has been investigated. In addition to this, the effect of different chemicals of etching process on the surface structure of silicon wafers have been studied through morphology analysis and optical measurements. Experimental results for the Si nanowires has shown that the main origin of the nanowire inclination and clustering is preferential lateral movement of the reaction fronts at the bottom of the SiNWs. Evidence suggests a relationship of this phenomenon to the inhomogeneous distribution of photo-generated electron–hole pairs at the Si surface in different areas. Nanowires were applied to industrial size (156 mm × 156 mm) monocrystalline Si solar cells. The reflectivity from the device surface was reduced to less than 5% for the entire visible spectrum (350–750 nm), including the blue–violet region. Standard solar cell fabrication procedures were employed to fabricate cells with and without Si nanowires, and the results showed that the efficiencies of solar cells with nanowires were similar to those of standard pyramid-textured cells, revealing the potential of the proposed concept. Si NWs were also applied to Li-ion batteries after detaching from the silicon wafer substrates by sonication. Batteries with n-type Si NWs showed better performance in comparison with the p-type ones. n-type nanowire batteries exhibited high capacities, over 1500 mAh/g, with nearly 97% Coulombic efficiency.

This project not only elucidated fundamental aspects of the mechanism of SiNW formation, but also provided prospective applications and new routes for modulation in other noble metal etching systems and similar nanostructure fabrication processes. All results have shown some promising features. However, they need to be studied and optimized for an actual application.

It was submitted as an ambitious study to be performed in a relatively short time. In addition to its scientific and technical program, it also included international organization tasks, which sometimes slows down the project execution. In spite of these difficulties, and the heavy content, we have achieved most of the goals through extensive experiments and studies. Below, we present a summary of our project activities and the results obtained from these studies.

**Key words:**

Silicon nanowires, Solar cells, Metal Assisted Chemical Etching (MACE), Li-Ion Battery

## 1. GİRİŞ

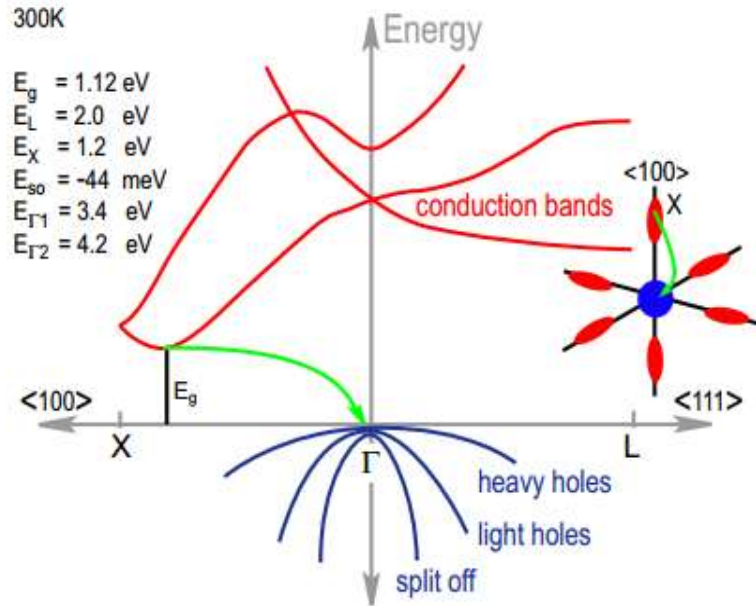
Silisyum bugünün mikroelektronik ve fotovoltaik teknolojisinde temel malzemedir. Silisyumun özellikleri ile ilgili bilgi birikimlerinin seviyesi ve Si üretim teknolojisindeki ilerlemeler oldukça etkileyicidir. Oksijenden sonra yer yüzünde en çok bulunan element olması; çevreyi kirletmemesi ve ekonomik olması; geniş sıcaklık aralığında yarıiletken özelliklerinin değişmemesi bu malzemenin en popüler malzeme olarak öne çıkmasını sağlamıştır. Silisyum tabanlı güneş gözeleri, yüksek verimi, güvenilirliği, ve dayanıklılığı nedeni ile günümüz PV piyasasına hakimdir. Yüksek teknoloji ürünü olan bu gözeler, küçük çatı uygulamalarından, çok büyük (300 MW a kadar) güneş enerjisi santrallerine kadar birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Si güneş gözelerinin ulaşabileceği verim değerleri Shockley-Quaisser teorisinin belirlediği yaklaşık %30 değeri ile sınırlıdır. Bu teorik sınırlamanın yanı sıra, birçok teknolojik sorun nedeni ile günümüzde ticari olarak elde edilen Si gözelerinde verim %18-20 arasındadır. Malzeme ve üretim maliyetlerinin yüksek olması bu tür sistemlerde en önemli sorundur. Bu maliyeti düşürmek ve verimi artırmak için, ışık hapsedme özellikleri artırılmış yeni tasarım Si alttaşlar kullanılmalıdır. Si indirekt bant aralıklı bir yarıiletken malzeme olduğu için, alttaş kalınlığı 200  $\mu\text{m}$ 'den ince olduğu zaman, Si alttaşlar güneş spektrumunun tamamını soğuramamaktadır. Bu problemi aşabilmek için, ya daha kalın malzeme kullanılmalı ya da ışığın aldığı optik yol uzunluğu ve gelen fotonların saçılma hallerinin sayısı artırılmalıdır. Si alttaş kalınlığının artması bulkda yeniden birleşme kayıplarının artmasına ve yüksek malzeme tüketimine neden olur ve tercih edilmemektedir. Bunun yerine yarıiletkenin içinden geçen fotonun optik yol uzunluğu tuzaklama yoluyla artırılmalıdır. Yansıma önleyici kaplamalar ile çeşitli ışık tuzaklayıcı yapılar bu amaç için geliştirilmiştir [1,2]. Tek kristal Silisyum güneş pilleri için, farklı kristal yönelimleri boyunca potasyum hidroksit (KOH) anizotrop aşındırma özelliği avantajını alan piramit yapılanma endüstride başarıyla işlenilmektedir. Ancak çoklu kristal Si güneş pillerinde farklı yönelimli alt yapıların varlığı piramit oluşumu için alkalın yapılanmayı engellemektedir. İnce kristal güneş pilleri için rastgele piramit ve asidik yapılanma yöntemleri uygulanabilir değildir. Bunun sebebi minimum özellikli boyutların bile göze kalınlığından daha büyük olabilmesidir.

Son yıllarda yüksek verimli ve düşük maliyetli güneş pillerinin gelişiminde kuantum noktalar (quantum dots) ve nanoteller gibi nanoyapıların fotovoltaiik özellikleri önemli bir ilgi uyandırmaktadır. Özellikle nanotellerle oluşturulmuş fotovoltaiik yapılar, silindirik geometrisinden dolayı radyal eklem yapısına sahip olması [3] ve ışığın soğurulmasını sağlayan doğal bir yansıtma önleyici yapıya sahip olması nedeniyle potansiyel avantajlar sağlamaktadır [4]. Silisyum nanoteller eşsiz optik ve elektriksel karakteristikleri nedeniyle düşük maliyetli üçüncü nesil yüksek verimli güneş pilleri uygulamalarında önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. Alttaşa dik olarak sıralı Si nanoteller ışığı güçlü bir şekilde hapsedebilmesi sayesinde genişbantlı optik soğurma özelliği göstermektedir. Optik özellikleri telin çapı, boyu ve periyodikliliği gibi geometrik faktörlerden etkilenmektedir. Si nanotelleri üretmek amacıyla buhar-sıvı-katı (VLS) büyütme [5,6], lazer ablasyon [7], metal yardımcı aşındırma (MYA) [8-15] gibi çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunların arasında, metal yardımcı aşındırma, az malzeme gerekliliği ve sanayi üretimine uyum sağlaması nedeniyle en elverişli ve ekonomik yöntemlerden biri olmaktadır. Ayrıca diğer standart nanotel üretme yöntemlerinden farklı olarak katılama MYA yöntemi için bir problem değildir. Bunun nedeni nanoteller bulk Si'dan aşağıya doğru aşınır, dolayısıyla üretilen Si nanotellerin doping seviyesi ve büyüme yönelimi alttaş ile aynı olacaktır. MYA yönteminin kontrolü genellikle doğrudan ve basit olarak sistemdeki kimyasal faktörlerin değişimiyle incelenmektedir ancak eşlik eden başka faktörler (aşındırma oranı, aşındırma yönelimi gibi) arasındaki etkileşimlerden dolayı verimliliği sınırlanmaktadır. Bunun yanı sıra MYA sürecini kontrol etmeye yönelik çalışmalarda morfolojik ve yapısal değişikliklerin temelini oluşturan nedenler ve mekanizmalar yeterince aydınlığa kavuşturulamamıştır.

Silisyum dar bir bant aralığına sahip olduğu için, MYA yönteminde ışık uygulamak aşındırma hızını ve morfolojik değişiklikleri kontrol edebilmek açısından etkili bir yoldur. Bu çalışmada aşındırma işleminde ışığın ve farklı kimyasalların araştırılarak nanotellerin boyutu ve şekli kontrol altına alınması amaçlanmış, elde edilen nanoteller güneş gözelerine uygulanarak performansa olan etkisi incelenmiştir.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

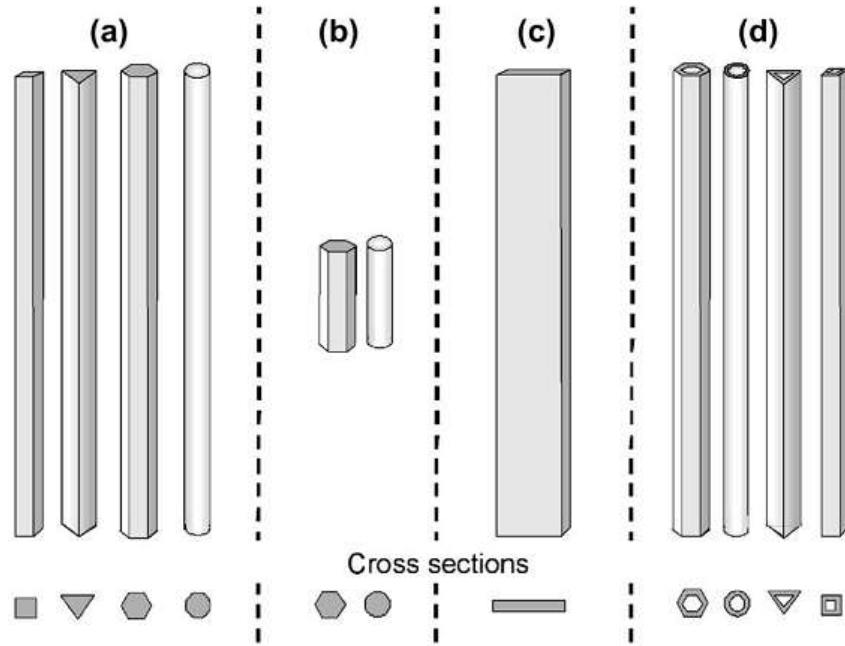
Son yıllarda nanoteknolojide ve malzeme bilimindeki dikkat çekici gelişmeler nedeniyle fotonik ve mikroelektronik olmak üzere iki araştırma alanı öne çıkmıştır. Silisyum doğada bol bulunması ve dar bant aralığı sayesinde kontrol edilebilir fiziksel özelliklere sahip olması nedeniyle fotonik ve mikroelektronikteki uygulamalarda en popüler malzeme olarak görülmektedir. Teknolojideki bu avantajlarına karşın optik özellikleri özellikle ışık emisyonu zayıf olan bir malzemedir. Silisyumun bir ışık yayıcı olarak temel sınırlaması indirek bant yapısına sahip olmasıdır. Optik geçişlerde enerji ve momentum aynı anda korunmalıdır. İndirek (dolaylı) bant aralığından dolayı iletim ve valans bandına geçiş yapan elektronlar geçiş sonrası farklı k değerine sahip olduklarından momentumun korunması için üçüncü parçacığa (fonon) ihtiyaç duyulur. Şekil 1'de Brillouine bölgesinde momentum uzayında Si enerji band yapısının temsili verilmiştir. Enerji aralığı X noktası etrafında <100> yöneliminde ve oda sıcaklığında en düşük değeri (1.12 eV) alır. Dolaylı geçişler bantların uçları arasındaki momentum farkını kapatmak için bir fonon soğurulması gerektirdiğinden ışınımsal yeniden birleşmelerin olasılığı ışınımsal olmayanlara göre çok daha azdır.



Şekil 1. Brillouine bölgesinde momentum uzayında Si enerji band yapısının gösterimi.  $\pm x$ ,  $\pm y$ ,  $\pm z$  yönelimlerinde elipsoidal sabit enerji yüzeyine sahip altı eşdeğer iletkenlik bandı bulunmaktadır [16,17].



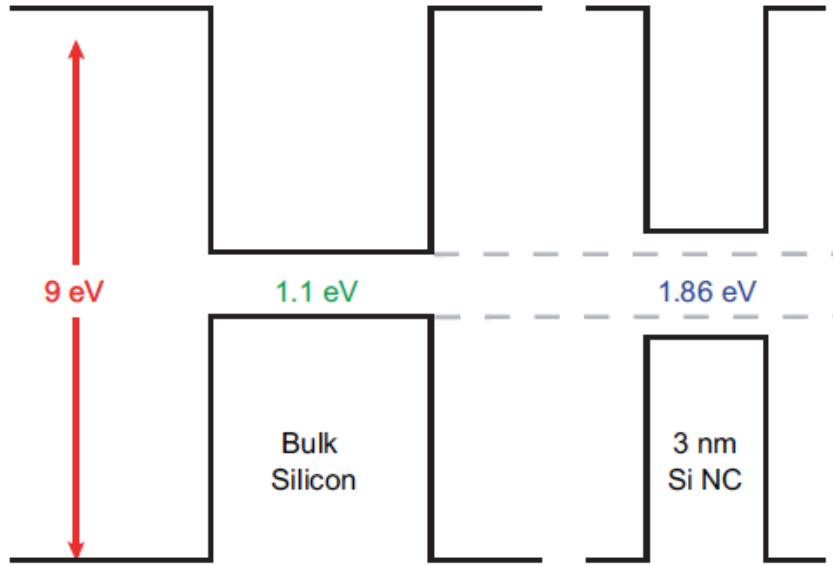
En az bir boyutlu nanometre mertebesinde ölçeklere sahip yarıiletken nanoyapılar bu boyutlarda ortaya çıkan kuantum hapsedici etkileri sayesinde büyük ilgi uyandırmaktadır. Bu tip nanoyapılar herbiri eşsiz elektriksel ve optik özelliklere sahip iki boyutlu (2D) kuantum kuyularını, bir boyutlu (1D) quantum tellerini (nanoteller) ve sıfır boyutlu kuantum noktalarını (0D) kapsamaktadır. 1D nanoyapıların farklı tipleri Şekil 2'de gösterilmiştir. Nanotellerin özellikleri sadece boyutlarına (çapı, boyu ve yönelim eksenini) bağlı değil aynı zamanda kullanılan malzemeye de bağlıdır. Dünya çapında birçok grup nanotellerin aygıtlar için sayısız uygulamasını araştırmakta ve geliştirmektedir.



Şekil 2. Bir boyutlu nanoyapıların morfolojilerine bağlı olarak farklı çeşitlerdeki gösterimi  
a) nano tel b) nano çubuk c) nano şerit d) nanotüp

Si bulk malzemelerin boyutu azaltıldığında yüzey atomlarının sayısı artacaktır. Yüzey atomlarının artması da optik soğurmayı artıracaktır. Dolayısıyla Si nanotellerin optik soğurması bulk malzemeninkinden daha fazla olacaktır. Geniş dalga boylarında Si nanotellerin optik soğurması en yüksek olur. UV ve IR spektrumunda Si nanotellerin yansıtıcılığı %5'den az olmaktadır.

Si bulkdan nanometre boyutlara gidildiğinde fiziksel özelliklerdeki değişim kuantum hapsedici etki olarak tanımlanabilir. Nokta/nano-kristal boyutu verilen malzemenin eksiton Bohr yarıçapı ile kıyaslanabilir olduğunda serbest taşıyıcıların hareketi kuantum noktada veya nano-kristalde kuantalanır. Eksiton Bohr yarıçapı uzayda elektron ve boşluk dalga fonksiyonlarının ortalama ayrılması olarak düşünülebilir. Si eksiton Bohr yarıçapının taban durumu yaklaşık 4.9 nm dir. Dolayısıyla Si nano-kristallerde kuantum hapsedici etkiyi görebilmek için, nanokristalin çapının 5 nm'den küçük olması gereklidir. Şekil 3'de yaklaşık 3 nm çapında Si nanokristal için etkin band aralığındaki değişimin ölçüsünü göstermektedir. Kuantum sınırlamaları taşıyıcıların taban durumunu yükseltmekte ve kesikli enerji durumları oluşturmaktadır.



Şekil 3. Eksiton Bohr yarıçapından daha küçük çaplı Si nanokristal için etkin band aralığı.

Ledoux'un önerdiği fenomenolojik modele göre [18] Şekil 3'de silisyum nanokristalin boyuta bağlı olarak band aralığının değişimi gösterilmektedir. Tekli ve çoklu silisyum-oksijen ikili bağlar için alt band aralıklarıyla ilgili yüzey kusurları da beraberinde verilmiştir. Si üzerindeki doğal yüzey oksit tabakası genellikle ~2 nm kalınlığındadır. Dolayısıyla Si nanokristalin yüzey kimyasına oldukça hassas olması beklenir. Band aralığı kuantum hapsedici etki nedeniyle nanokristal boyutunun azalmasıyla artmaktadır. Ancak oksijen bağlarıyla ilgili yüzey tuzak durumları küçük çaplı nanokristal boyutlarında baskın

olmaktadır. Si nanoteller hacim oranı daha büyük bir yüzeye sahip olduğu için, yüzey reaktifliği daha fazla anizotrop özellik kazandırmaktadır ve bu özelliği malzeme biliminde ilgi uyandırmaktadır.

Silisyum nanoyapıları elde etmek için çok sayıda yöntem vardır. Standart üretim teknikleri, asitleri ve bazları kullanan sulu kimyasal metotları ve iyon aşındırma, derin reaktif iyon aşındırma gibi kuru kimyasal metotları içerir. Bu tekniklerin 2 temel sınırlaması vardır: 3D tiplerini üretmek ve en-boy oranı yüksek yapıların kontrolünü sağlamak zordur. Metal yardımlı aşındırma (MYA) bu tür yapıları elde etmede umut vaad eden bir yöntem olarak öne çıkmıştır. Boy, çap, nanoteller arası boşluk ve yoğunluk gibi parametrelerin kontrol edilebileceği sıralı Si nanoteller elde etmek ve poroz (gözenekli) bir yapı oluşturmak bu yöntemle mümkündür. Metal nanoparçacıklar MYA yönteminde katalizör görevi görür. Metal nanoparçacıkların alttaş üzerine kaplanması aşındırma esnasında gerçekleşiyorsa tek adımlı MYA işlemi olarak adlandırılır. İki adımlı MYA prosesinde ise metal nanoparçacıklar alttaş üzerine aşındırma işleminin öncesinde kaplanır. Araştırmacılar MYA yöntemini, aşındırıcıların konsantrasyonu, aşındırma zamanı, sıcaklık, ışık, alttaş katkı yoğunluğu ve alttaşın yönelimi gibi birçok parametreye bağlı olarak incelemişlerdir [8-15].

Liu ve meslektaşları [13] ürettikleri Si nanoteller üzerinde oksitleyici malzeme ( $H_2O_2$ ) konsantrasyonu etkisini incelemişlerdir.  $H_2O_2$  oranını 10%, 20%, 30% olacak şekilde deneysel prosesi gerçekleştirmişlerdir. Değişen konsantrasyona bağlı olarak yüksek ve düşük yoğunluklu nanotel sıraları, düzensiz poroz nanoyapıları içeren farklı morfolojiler gözlemişlerdir. 20%  $H_2O_2$  konsantrasyonunda elde edilen Si nanoteller diğer oranlara kıyasla daha yüksek foto-katalitik aktivite göstermiştir. Aşındırma oranını/hızını etkileyen diğer bir faktör ise sıcaklıktır. Yüksek sıcaklıklarda,  $SiF_6^{2-}$  iyonları uçucu bir gaz olan  $SiF_4$ 'e ayrışacaktır. Dolayısıyla tüm aşındırma reaksiyonu hızlanacaktır [11]. Aşındırma oranının hızlanması, Si alttaşın izotropik çözünme ve rastgele/düzensiz aşınma olasılığının artmasına sebep olacaktır.

Aşındırma zamanı da nanoyapıların üretiminde etkili olan parametrelerden biridir. Uzun süreli aşındırma ve yüksek  $H_2O_2$  konsantrasyonu,  $Ag^+$  iyonlarının çekirdeklenmesini kolaylaştırmakta ve nanotellerin porozitesini artırmaktadır. Lin ve meslektaşları [19] fotoluminesans şiddetinin nanotellerin porozitesiyle etkili olarak arttığını göstermişlerdir. Poroz/gözenekli Si nanoteller yeni nesil nano-ölçekli optoelektronik aygıların gelişimi için

olanaklar sunmaktadır. Zhang ve meslektaşları [12] ise iki adımlı MYA işleminde ilk defa ışığın etkisini incelemişler ve gelen ışığın modülasyonu ile Si nanotellerin morfolojisinin kontrol edilebileceğini göstermişlerdir. Işığın siddetini ve enerjisini değiştirerek eğimli ve kümeli Si nanotellerden oluşan konik yapılar elde etmişlerdir. Si nanotellerin alttaşa dik olarak aşınmamasının sebebinin Silisyum yüzeyinin farklı bölgelerinde ışıkla oluşan elektro-hol çiftlerinin homojen olmayan dağılımından doğan ilave elektrik alanına atfetmişlerdir.

Son zamanlarda, nanotellerle oluşturulmuş güneş pilleri popüler konulardan biri haline gelmiştir [20-22]. Dikkat çekici elektriksel ve optik özellikleriyle birlikte bu tür sistemler hem verimlilik hem de günlük kullanıma entegrasyon için herhangi bir üst sınır bulundurmamaktadır. Kabuk-çekirdek yapısındaki nanoteller farklı malzemelerdeki (kabuk veya çekirdek) üretilen elektron ve holleri ayırarak ilgili uçlara taşır ve böylece yeniden birleşme kayıpları azaltılır. Bu özelliğinden dolayı fotovoltaik uygulamalarda etkin bir şekilde kullanılabilir.

İleri teknolojide kullanılan taşınabilir elektronik aygıtlar ve elektrikli araçlar yüksek enerjili, ve şimdilerde kullanılan daha hafif şarj edilebilir Li-iyon pillere ihtiyaç duymaktadır. Li-iyon pillerin enerji yoğunluğu 1990'dan bu yana her yıl % 8–9 artmaktadır ancak geleceğin ihtiyaçlarını karşılaması için malzemelerin tasarımında yenilikler gerekmektedir. Li-iyon pil Li metal oksit katodu ve grafit anodundan oluşmaktadır. Şarj olma ve boşalma Li iyonlarının elektrotlar arasında gidip gelmesiyle oluşan bir redoks prosesinde meydana gelir ve yük depolama kapasitesi elektrot malzemelerin içine ne kadar Li iyonunun yerleştiğine bağlıdır. Li-iyon piller çeşitli araştırmacılar tarafından birçok açıdan geliştirilmiştir [23-27]. Özellikle çeşitli nano-yapılı elektrot malzemeler fazla yük depolama kapasitesi elde etmede potansiyel oluşturmaktadır. Bu çalışmada grafit anodu yerine Si nanoteller kullanılarak daha yüksek kapasiteli pillerin oluşturulması hedeflenmiştir.

## Kaynakça

- [1] K. J. Weber, A. W. Blakers, "A novel silicon texturization method based on etching through a silicon nitride mask," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 13 (2005) 691–695.
- [2] K. X. Wang, Z. Yu, V. Liu, Y. Cui, S. Fan, "Absorption enhancement in ultrathin crystalline silicon solar cells with antireflection and light-trapping nanocone gratings" *Nano Lett.*, 12: 3 (2012) 1616–9.
- [3] B. M. Kayes, H. A. Atwater, N. S. Lewis, "Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells" *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 114302.
- [4] L. Hu, G. Chen, "Analysis of Optical Absorption in Silicon Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications" *Nano Letters*, 7 (2007) 3249.
- [5] R. S. Wagner, W. C. Ellis, "Vapor liquid solid mechanism of single crystal growth", *Appl. Phys. Lett.*, 4 (1964) 89.
- [6] J. Westwater, D. P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, H. Ruda, "Growth of silicon nanowires via gold silane vapor liquid solid reaction", *J. Vac. Sci. Technol. B*, 15 (1997) 554.
- [7] A. M. Morales, C. M. Lieber, "A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires", *Science*, 279 (1998) 208-211.
- [8] K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S.T. Lee, J. Zhu, "Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles", *Adv. Funct. Mater.*, 16 (2006) 387-394.
- [9] K. Peng, A. Lu, R. Zhang, S. T. Lee, "Motility of metal nanoparticles in silicon and induced anisotropic silicon etching", *Adv. Funct. Mater.*, 18 (2008) 3026-3035.
- [10] C. Chartier, S. Bastide, C. Lévy-Clément, "Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 5509-5516.
- [11] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. Boor, U. Gösele "Metal-assisted chemical etching of silicon: a review", *Adv. Mater.*, 23 (2010) 285-308.
- [12] S. Zhang, X. Wang, H. Liu, W. Shen, "Controllable light induced conic structures in silicon nanowire arrays by metal assisted chemical etching", *Nanotechnology*, 25 (2014) 155606:1-7.
- [13] Y. Liu, G. Ji, J. Wang, X. Liang, Z. Zuo, Y. Shi, "Fabrication and photocatalytic properties of silicon nanowires by metal-assisted chemical etching: effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration.", *Nanoscale Res. Lett.*, 7: 1 (2012) 663.

- [14] B. Ozdemir, M. Kulakci, R. Turan, H. E. Unalan, "Effect of electroless etching parameters on the growth and reflection properties of silicon nanowires" *Nanotechnology*, 22 (2011) 155606:1-7.
- [15] S. Li, W. Ma, Y. Zhou, X. Che, Y. Xiao, M. Ma, W. Zhu, F. Wei, "Fabrication of porous silicon nanowires by MACE method in HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AgNO<sub>3</sub> system at room temperature" *Nanoscale Research Letters.*, 9 (2014) 196-1-8.
- [16] Z. Yuan, A. Anopchenko, N. Daldosso, R. Guider, D. N. Urrios, A. Pitanti, R. Spano, L. Pavesi, "Silicon Nanocrystals as an Enabling Material for Silicon Photonics," *Proceedings of the IEEE*, 97: 7 (2009) 1250-1268.
- [17] R. J. Walters, "Silicon Nanocrystals for Silicon Photonics", Phd. Thesis, (2007).
- [18] G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huisken, B. Kohn, V. Paillard, "Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size" *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 15942.
- [19] L. Lin, S. Guo, X. Sun, J. Feng, Y. Wang, "Synthesis and Photoluminescence Properties of Porous Silicon Nanowire Arrays", *Nanoscale Res. Lett.*, 5 (2010) 1822.
- [20] E. Garnett, P. Yang, "Light Trapping in Silicon Nanowire Solar Cells" *Nano Lett.*, 10 (2010) 1082-1087.
- [21] L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, B. A. Korevaar, O. Sulima, J. Rand, "Silicon nanowire solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 233117.
- [22] T. Stelzner, M. Pietsch, G. Andrä, F. Falk, E. Ose, s. Christiansen, "Silicon nanowire-based solar cells", *Nanotechnology*, 19 (2008) 295203.
- [23] J. M. Tarascon, M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature*, 414 (2001) 359-367.
- [24] Y. M. Chiang, "Building a better battery", *Science*, 330 (2010) 1485- 1486.
- [25] M. Armand, J. M. Tarascon, "Building better batteries", *Nature*, 451 (2008) 652-657.
- [26] J.B. Goodenough, Y. Kim, "Challenges for rechargeable Li batteries", *Chem. Mater.*, 22 (2010) 587-603.
- [27] H. Wu, Y. Cui, "Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries", *Nano Today*, 7 (2012) 414-429.
- [28] N. Megouda, T. Hadjersi, S. Szunerits, R. Boukherroub, "Electroless chemical etching of silicon in aqueous NH<sub>4</sub>F/AgNO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> solution," *Appl. Surf. Sci.*, 284 (2013) 894-899.
- [29] R. Douani, K. Si-Larbi, T. Hadjersi, N. Megouda, A. Manseri, "Silver-assisted electroless etching mechanism of silicon", *Phys. Status Solidi*, 205:2 (2008) 225–230.

- [30] K. W. Kolasinski, "Silicon nanostructures from electroless electrochemical etching," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 9: 1–2 (2005) 73–83.
- [31] A. G. Nassiopoulou, V. Gianneta, C. Katsogridakis, "Si nanowires by a single-step metal-assisted chemical etching process on lithographically defined areas: formation kinetics" *Nanoscale Research Letters*, 6 (2011) 597:1-8.
- [32] M. L. Zhang , K. Q. Peng , X. Fan , J. S. Jie , R. Q. Zhang , S. T. Lee ,N. B. Wong, "Preparation of Large-Area Uniform Silicon Nanowires Arrays through Metal-Assisted Chemical Etching", *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 4444-4450.
- [33] G. Norga, M. Platero, K. Black, A. Reddy, J. Michel, L. Kimerling, "Mechanism of Copper Deposition on Silicon from Dilute Hydrofluoric Acid Solution", *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 2801.
- [34] C. L. Lee, K. Tsujino, Y. Kanda, S. Ikeda, M. Matsumura, "Pore formation in silicon by wet etching using micrometre-sized metal particles as catalysts," *J. Mater. Chem.*, 18:9, (2008) 1015.
- [35] J. D. Hylton, R. Kinderman, A. R. Burgers, W.C. Sinke, P.M.M.C. Bressers, "Uniform Pyramid Formation on Alkaline-etched Polished Monocrystalline (100) Silicon Wafers", *Progress in photovoltaics*, 4 (1996) 435-438.
- [36] H. Yue, R. Jia, C. Chen, W. Ding, Y. Meng, D. Wu, D. Wu, W. Chen, X. Liu, Z. Jin, W. Wang, T. Ye, "Antireflection properties and solar cell application of silicon nanostructures," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, 29: 3 (2011) 031208.

### 3. GEREÇ VE YÖNTEM

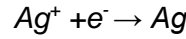
#### 3.1 Silisyum Nanotellerin Üretimi:

Silisyum nanoteller metal yardımcı aşındırma (MYA) yöntemiyle üretilmiştir. Bazı metallerin (özellikle Au, Ag, Pt or Pd) silisyum yüzeyine nanoboyutta yerleştirildikten sonra HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O çözeltisi içinde özel bir reaksiyona girmesi sonucu oluşan aşındırma etkisine dayanır.

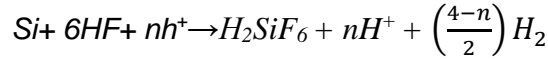
##### 3.1.1. Silisyum Nanotellerin Oluşma Mekanizması:

###### a) Tek Aşamalı MYA Yöntemiyle Silisyum Nanotel Oluşumu:

Metal yardımcı aşındırma yöntemi oksitleyici ve Si arasındaki reaksiyona dayanır. Aşındırma sırasında meydana gelen olası işlemler ve kimyasal reaksiyonlar aşağıda sıralanmıştır. Aşındırma işleminin iki tarafı, metal ve silisyum alttaş, sırasıyla katot ve anot olarak görev yapmaktadır. Bu durumda katot reaksiyon Ag<sup>+</sup> indirgenmesiyle gerçekleşir:



Anot reaksiyon ise Si' nin kimyasal çözünmesine dayanır.



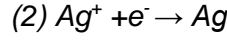
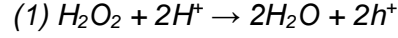
DeneySEL koşullara bağlı olarak, çözünme sistemi ve n değişebilir. Düşük HF konsantrasyonu ve yüksek oksitleyici malzeme konsantrasyonunda; SiO<sub>2</sub> yüzeyde oluşur ve HF tarafından yavaşça çözülür. Bu durumda n=4 ve H<sub>2</sub> açığa çıkmaz. Yüksek HF konsantrasyonu ve düşük oksitleyici malzeme konsantrasyonunda, çözünmede n=2 veya 3 değerini alabilir bu da herbir çözünen Si atomu başına 0.5 veya 1 H<sub>2</sub> gazı açığa çıkar [10]. Gümüşün görevi, silisyumdan elektronları kopararak ve Ag<sup>+</sup> iyonlarının yüzeyde indirgenmesini sağlayarak Si' nin çözünmesini katalize etmektir. İstenilen nanotel boyutuna ve çapına göre aşındırmayı etkileyen parametreler (zaman, sıcaklık, ışık, kimyasalların oranı gibi) kontrol edilir.

###### b) İki Aşamalı MYA Yöntemiyle Silisyum Nanotel Oluşumu

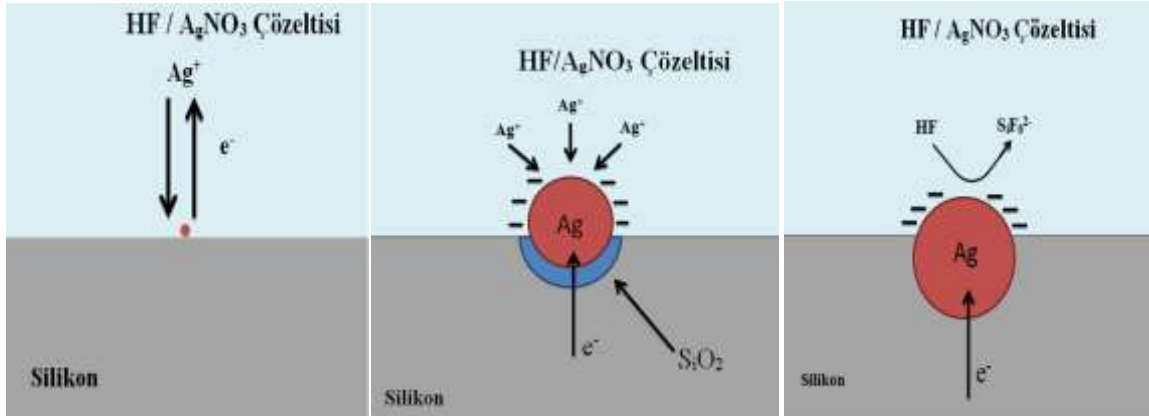
İki aşamalı metal yardımcı aşındırmada oksitleyici malzeme olarak genellikle hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kullanılmaktadır. Biz bu çalışmada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>' nin yanı sıra tek kristal Si alttaşlarda nitric asitin (HNO<sub>3</sub>) etkisini inceledik. İki aşamalı MYA modeline göre:



a) Katot (metal) tarafta  $H_2O_2$  ve  $Ag^+$  katyonları indirgenir.

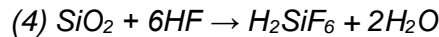
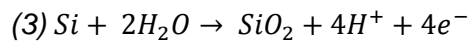


Şekil 4'de gösterildiği gibi, silisyum alttaşı  $AgNO_3/HF$  çözeltisine daldırıldığında, gümüş iyonları silisyum yüzeyindeki elektronları yakalar ve yüzeyde metal gümüş çekirdekleri oluşur. Aynı esnada gümüş çekirdeğin etrafındaki silisyum  $SiO_2$ 'ye oksitlenir. Si alttaşa bağlanan gümüş çekirdekler silisyum atomlarından daha yüksek elektronik aktifliğe sahiptir ve devamlı olarak yüzeyden elektronları koparır bu da gümüş çekirdekler gümüş nanoparçacıklara büyüyene kadar katot reaksiyonun meydana gelmesini sağlar.

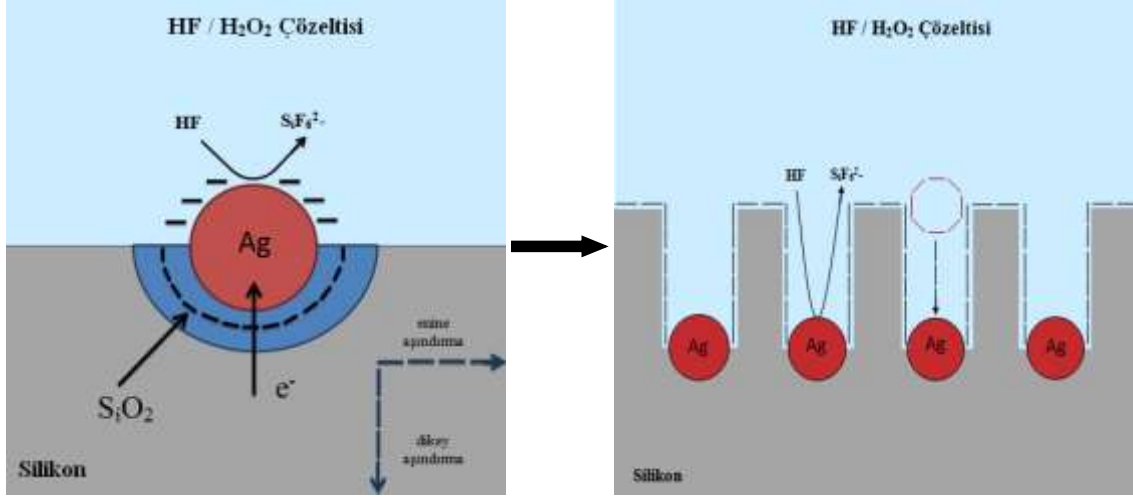
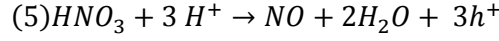


Şekil 4. Si yüzeyi üzerinde Ag nanoparçacık birikiminin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.

b) Anot (silisyum alttaşı) tarafında ise silisyum oksitlenir ve hidroflorik asit tarafından çözünür (aşınır).  $H_2O_2$  hol verici ve oksitleyici maddedir, gümüş nanoparçacıkların etrafının oksitlenmesini hızlandırır. Bu sayede Ag nanoparçacıklar Si dibine inmeye devam eder (Şekil 5). Bu çözünme işleminde, hala tartışmalı da olsa aşağıda verilen kimyasal reaksiyonların meydana geldiği konusunda genel bir fikir birliğine varılmıştır:



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yerine HNO<sub>3</sub> kullanıldığı zaman katot reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşir [28-30].



Şekil 5. Gümüş nanoparçacıkların yardımıyla Si yüzeyini aşındırmanın şematik gösterimi.

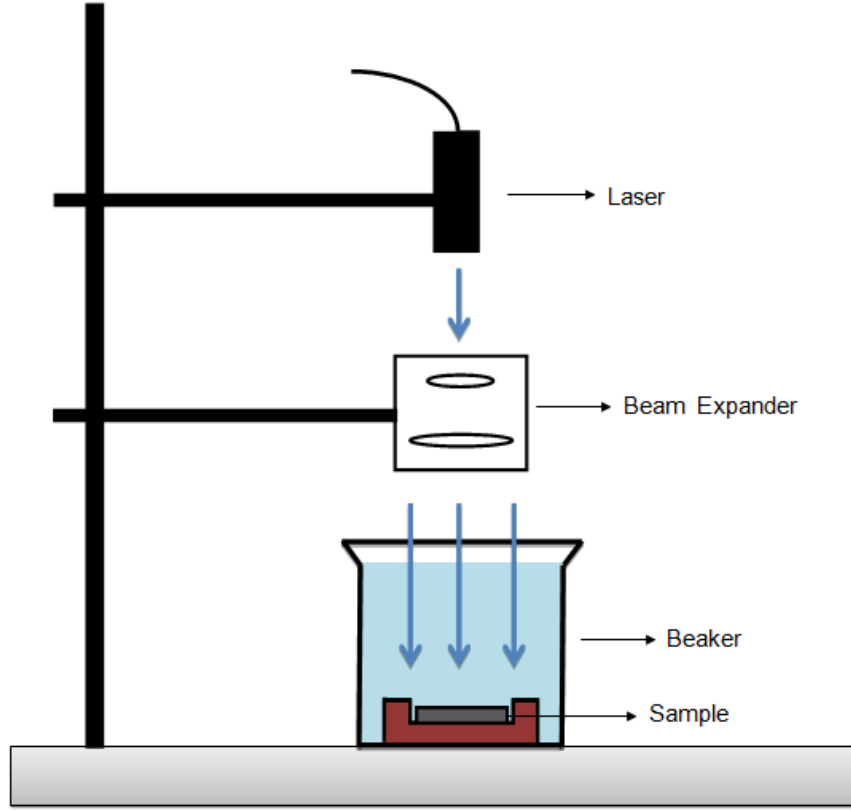
Kimyasal reaksiyonların açıklaması ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etkisiyle Si nanotel oluşum süreci ayrıntılı olarak 4.2'de anlatılmıştır.

### 3.1.2. Silisyum Nanotellerin Elde Edilme Süreci:

Bu çalışmada, Si nanotelleri elde etmek için MYA yönteminde iki farklı yol izlenmiştir. Birincisi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etkisi göz önüne alınmadan tek aşamadan oluşmaktadır. İkincisi ise çözeltiliye H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dahil edilerek iki aşamadan oluşmaktadır. Bu projenin temel amacı olan aşındırma esnasında ışık uygulanması işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunun için 350 nm UV lamba, 532 nm yeşil lazer, 800 nm kırmızı lazer ve halojen lamba kullanılmıştır. Çözelti üzerine ışık uygulanması işleminin şematik gösterimi Şekil 6'da verilmiştir.

Si nanotel oluşumu için MYA prosesi çok sayıda deneysel koşuldan geçerek incelenmiştir. Aşındırma zamanının, Si alttaş tiplerinin, ışığın, farklı kimyasalların nanotellerin morfolojik değişimleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışmada tek tarafı parlak, 1-10 Ω-cm arasında özdirenç değerlerine sahip, kalınlıkları 180- 500 µm arasında değişen, farklı katkılama tipine sahip (n ve p-tipi), (100) yönelimli elektronik sınıf (electronic grade) ve tek kristal Si alttaşlar kullanılmıştır. Homojen olarak dağılmış Si nanotel oluşumu için yüzey

dikkatlice temizlenmelidir. Aksi takdirde galvanik aşındırma esnasında Ag nanokristallerin kendiliğinden çekirdeklenmesi kirlilikler tarafından engellenir. Dolayısıyla aşındırma süreci hatasız bir şekilde temizleme prosedürü gerektirir.



Şekil 6. MYA yöntemi ile Si nanoteller oluşturma sürecinde ışık uygulanması işleminin şematik gösterimi.

Kimyasal temizleme işleminde, Si alttaşlar sırasıyla aseton, alkol ve deiyonize (DI) suda 10-15 dakika süreyle ultrasonik banyoda yıkanmıştır. Daha sonra (3:1) hacim oranında sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ve hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) karışımından oluşan piranha çözeltisinde yaklaşık 85 °C'de 20 dakika süreyle bekletilmiştir. Örnekler piranha çözeltisinden çıkarıldıktan sonra durulanır ve tekrar ultrasonik banyoda 15 dakika süreyle deiyonize su ile yıkanır. Son olarak olası doğal oksit tabakasını kaldırmak için sulandırılmış hidroflorik asit (HF) çözeltisinde (%5-10) 2 dakika bekletilerek  $N_2$  gazı ile kurutulmuştur..

### **Tek aşamalı metal yardımcı aşındırma yöntemi:**

Standart temizleme işleminden sonra Si alttaşlar 4.6 M HF/0.02 M AgNO<sub>3</sub> çözeltisinde oda sıcaklığında 30, 60, 90 dakika bekletilmiştir. Aşındırma işlemi hem karanlık hem de farklı ışık kaynakları altında gerçekleştirilmiştir. Aşındırma işlemi bittikten sonra örnekler yüzeydeki gümüşü kaldırmak için HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (3:1) çözeltisinde 7 dakika bekletilmiş ve deiyonize su ile durulanmıştır.

### **İki aşamalı metal yardımcı aşındırma yöntemi:**

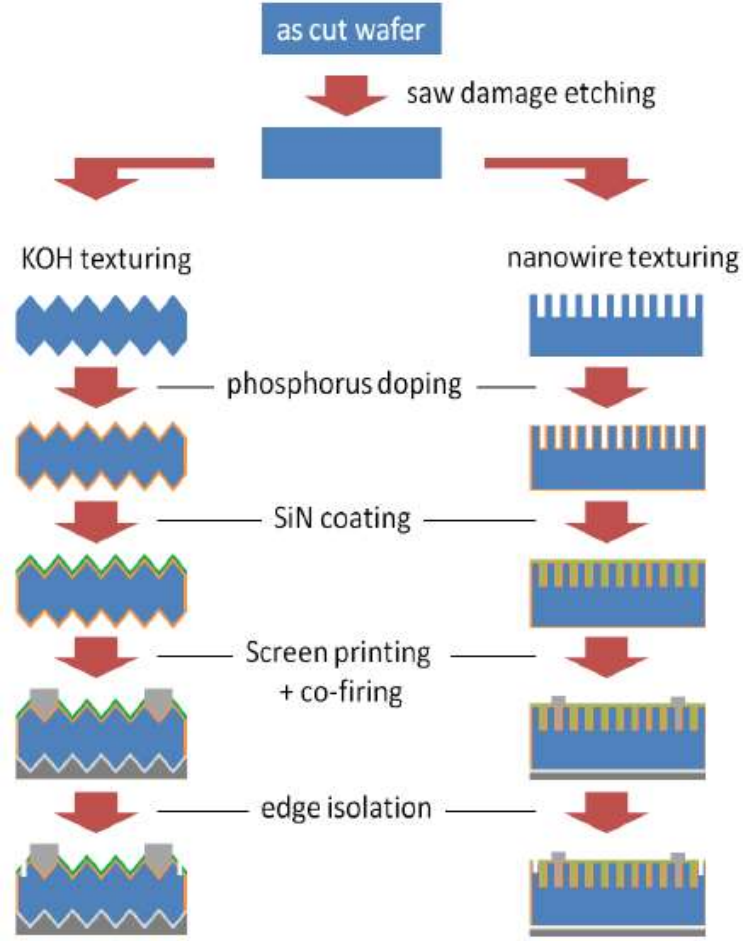
Bu aşama ise çözeltilere ilave olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dahil edildiği için iki adımdan oluşmaktadır. Birinci adımda Si alttaşlar 4.6 M HF/0.005 M AgNO<sub>3</sub> çözeltisinde 60 s daldırılıp gümüş nanoparçacıkların yüzey üzerine kaplanması sağlanır. Daha sonra ilk çözeltilerden çıkarılan alttaşlar deiyonize su ile durulanıp 5 M HF/0.5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşan ikinci çözeltide 5,10,15 dakika bekletilmiştir. Son olarak yine HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O çözeltisinde bekletilerek yüzeydeki Ag artıklarının kaldırılması sağlanmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hızlandırıcı ve oksitleyici madde görevi gördüğü için reaksiyonu hızlandırmaktadır. Bu yüzden örnekler daha kısa süre bekletilmiştir. Bu aşamada da aşındırma işlemi hem karanlıkta hem ışık altında gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde Si nanotellerin oluşum mekanizması üzerinde aşındırma zamanı, ışık ve farklı kimyasalların etkisinin detaylı bir şekilde incelenmesi sağlanmıştır.

### **3.2 Silisyum Nanotellerin Güneş Gözelerine Uygulanması:**

Güneş pili üretimi için, 200 µm kalınlığında, (100) kristal yönelimli, 4 Ω-cm öz dirençli, 156 x 156 mm<sup>2</sup> boyutlarda p-tipi Si alttaşlar kullanılmıştır. Si yüzeyinde mekanik kesimden doğan yüzeyde kalan zararları gidermek için, fabrikasyona alkalın-bazlı testere hasar aşındırması ile başlanmıştır. Daha sonra hidroklorik (HCl) ve hidroflorik asit (HF) sırasıyla yüzeydeki metal artıkları ve oksiti kaldırmak için kullanılmıştır. Standart yüzey deseni ve nanotel oluşumunun güneş pili performansına etkisini kıyaslamak amacıyla alttaşlar iki ayrı grupta hazırlanmıştır. Piramit yüzey deseni ilk gruptaki alttaşlara uygulanmıştır. Bu prosedür rastgele piramitlerin oluşumunu sağlayan sıcak KOH/IPA çözeltisinde yapılmıştır. Ardından, daha önce bahsettiğimiz temizlik ve KOH işlemi gerçekleştirilmiştir. İkinci gruptaki alttaşlara alkalın deseni uygulanmamıştır. Bunun yerine, MYA yöntemi ile yüzeye dik olarak sıralı Si nanoteller üretilmiştir. BU amaçla, alttaşlar 4.6 M/0.02 M HF/AgNO<sub>3</sub> aşındırma çözeltisinde istenilen uzunluğa bağlı olarak 10-50 dakika bekletilmiştir. Prosesin sonunda yüzeydeki gümüş dendrit tabakası nitrik asit kullanılarak (HNO<sub>3</sub>) kaldırılmıştır. Piramit desenleme ve nanotel oluşumundan sonra emitör tabaka fosfor difüzyonu ile

oluşturulmuş ve standart alttaşta 50  $\Omega/\square$  yzney direnci elde edilmiştir. Fosfor cam %5 HF solzsyonuna daldırılarak kaldırıldıktan sonra, plazma destekli kimyasal buhar birikimi (PECVD) yzntemi kullanılarak alttaşlar 80 nm kalınlığında silisyum nitrat ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ile kaplanmıştır.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tabaka hem yzney pasivasyonu hem de yansımayı znyleyici kaplama gzevi gormektedir. Zn gzmzş ve arka alzminyum metal kontaklar baskılama (screen print) ve fırınlama ile oluşturulmuştur. Son olarak lazer kesici ile kenar izolasyonu yapılmıştır. şekil 7'de gnez şili zretim srezcinin akış diyagramı verilmiştir.

Morfolojik zlyzmler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, yansımaya zzellikleri ise toplayıcı kze ve monokromatze bağlı kalibre edilmiş Si dedektzr kullanılarak incelenmiştir. Aygıt karakterizasyonu karanlıkta ve gnez simzlatzru (AM 1.5G) altında yapılmıştır. Azınlık taşıyıcıların yaşam srezsi Sinton yaşam srezsi test cihazında zlyzlmzştir. Kuantum verimi zlyzmleri ise monokromatzr, chopper, lock-in amplifier ve kalibre edilmiş fotodedektzrlz sistemde gerzkleştirilmiştir.



Şekil 7. Standart alkalin desenli ve Si nanotel desenli güneş gözeleri üretiminin akış diyagramı.

### 3.3. Silisyum Nanotellerin Li-ion Pillerine Uygulanması

Çalışmanın bu bölümünde Si nanotellerin elde edilmesi ODTÜ-GÜNAM'da, nanotellerin Li-ion pillerine uygulanması ise Texas Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir. Standart temizlikten sonra piranha çözeltisinde temizlenmiş p ve n-tipi Si alttaşlar 4.6 M/0.02 M HF/AgNO<sub>3</sub> aşındırma çözeltisinde oda sıcaklığında 10 saat bekletilmiştir. Si nanoteller oluşturulmuş alttaşlar daha sonra isopropanol içinde ultrasonik olarak titreştirilerek kopartılmıştır. Bu sırada çözelti açık kahverengine dönüşmüştür. Daha sonra Si nanotelleri toz şeklinde elde etmek amacıyla isopropanol sıcak table üzerinde buharlaştırılmıştır. Toz halindeki nanoteller daha sonra anot karışımına uygulanmıştır. Poliakrilik asit (PAA, 23,8 mg) ve aljinik asit sodyum tuzu (NaAlg, 16,4 mg) gibi bağlayıcı malzemeler anotu birarada tutmak ve bakır akım toplayıcıya bağlanmayı artırmak amacıyla Si nanotellerin (140 mg)

içine eklenmiştir. Silisyumun zayıf bir elektrik iletkenliği olması nedeniyle, elektriksel iletkenliği artırmak ve anottaki seri direnci düşürmek için ek katkı maddeleri gereklidir. Bu amaçla karbon siyahı (Super C65, 20,6 mg) pil formülasyonuna dahil edilmiştir. Si nanoteller, bağlayıcı malzemeler ve iletken katkı maddeleri ile birlikte 1:1 hacim oranında deiyonize su ve etil alkolle yüksek vizkoziteli süspansiyon elde edilmiştir. Topaklanmanın engellenmesi için süspansiyon ultrasonik olarak titretilmiştir. Sulu karışım daha sonra "doctor blade" yöntemi ile bakır folyo (9 mikron) üzerine 200 mikron kalınlığında kaplanmış, solventi kaldırmak ve kompozit elektrot oluşturmak için 150 °C vakumda kurutulmuştur.

### **Elektrolit**

Li-ion pil elektrolit çözeltileri genellikle Li tuzundan ve özellikle Si döngüsünü dengelemede etkili olan 1M lityum hekzaflorofosfat ( $\text{LiPF}_6$ ) ve etilen karbonat (EC), dietil karbonat (DEC), florlu etilen karbonat (FEC) karışımlarından oluşur.

### **Pil Üretimi**

Üretilen anot malzemesi delgeç yardımıyla dairesel olarak kesilmiştir. Celgard 2400 polipropilen membranlar (25 mikron kalınlık) pillerde ayraç olarak kullanılmıştır. Ayraç delgeç yardımıyla dairesel olarak kesilmiştir. Katot olarak 1.5 mm kalınlığında lityum folyo kullanılmıştır. Anot ve katot çapı kısa devreyi önlemek için ayraç çapından küçüktür. Sonrasında bütün malzemeler (elektrotlar, elektrolit, ayraç ve diğer buton pil malzemeleri) 2032 paslanmaz çelik buton pil kutusuna koyularak kutu kapatılmıştır. Bütün bu işlemler atmosfer kontrollü eldivenli kutu içerisinde yapılmıştır.

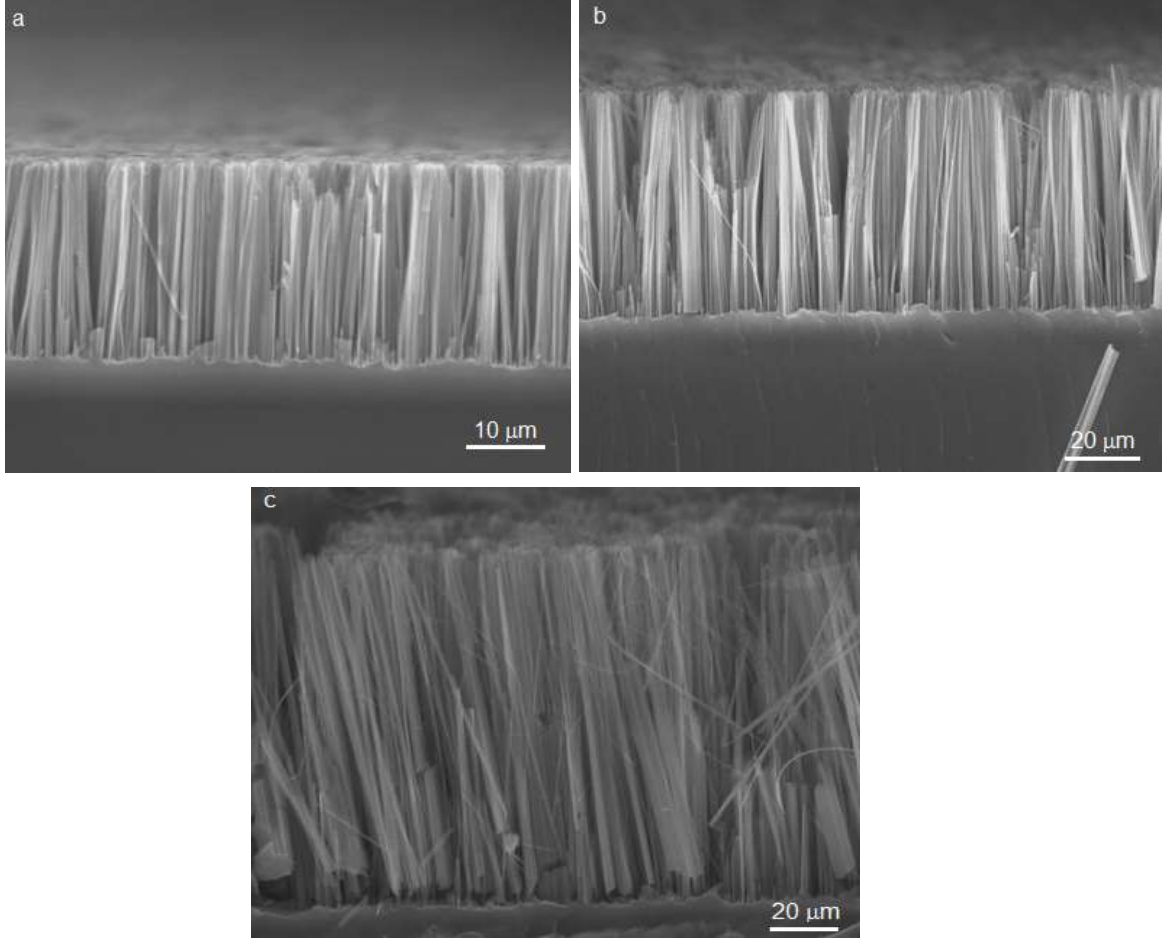
## **4. BULGULAR VE TARTIŞMA**

### **4.1 Tek Aşamalı MYA Yöntemi ile Karanlıkta ve Işık Altında Elde Edilen Si Nanotellerin Analizi**

#### **4.1.1. Karanlıkta elde edilen Si nanotellerin analizi:**

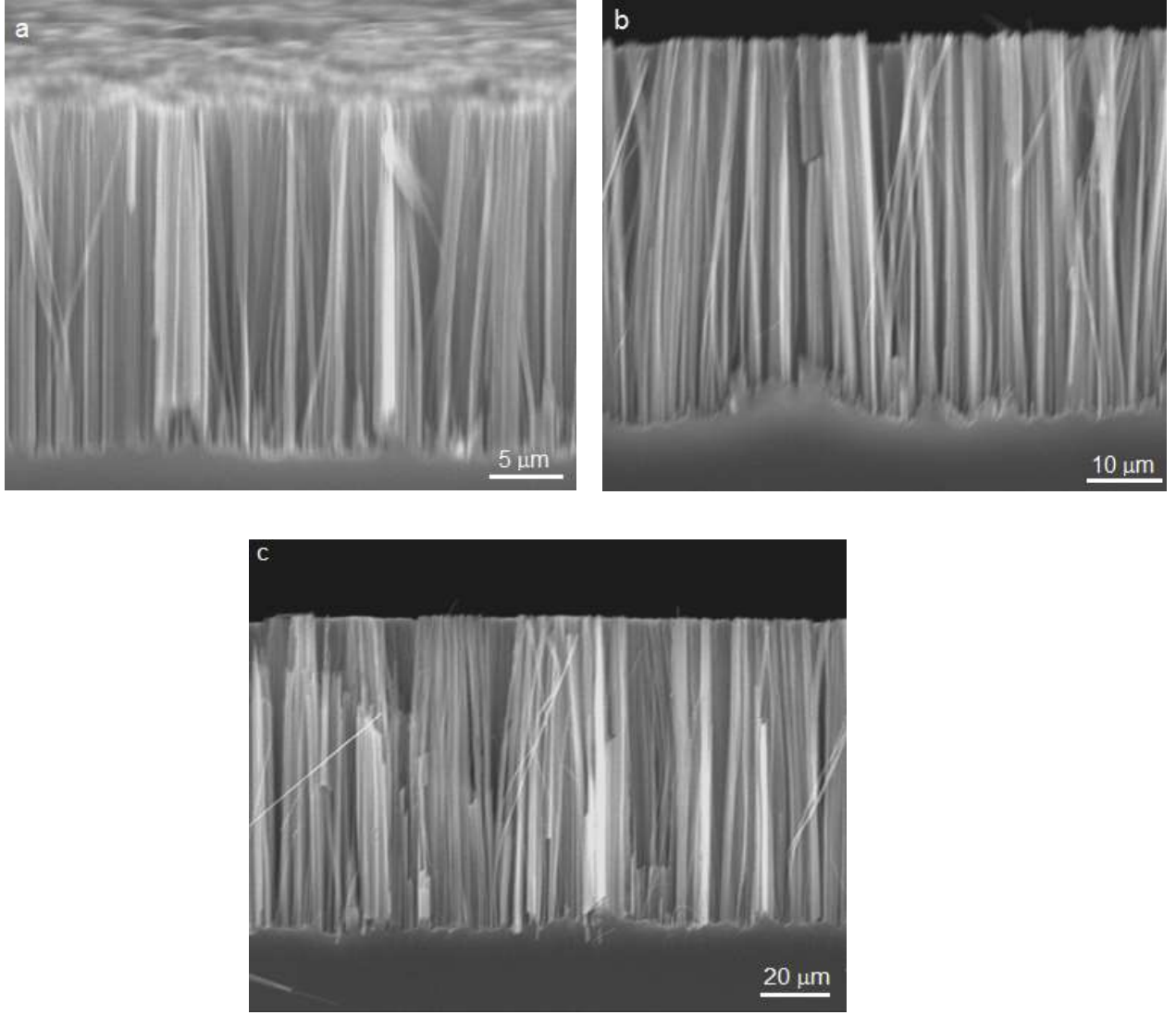
Projenin hedefi olarak silisyum nanotel üretiminde farklı kimyasalların etkisini incelemek ve ışık altında üretim yapmak istediğimizi proje öneri dokümanında belirtmiştik. Si nanotellerin

oluşumunu ve bu parametrelerin etkisini görebilmek amacıyla SEM görüntülerinden yararlandık. (100) yönelimli ve 1-10  $\Omega$ .cm özdirençli n ve p-tipi Si alttaşların oda sıcaklığında ve karanlıkta aşındırılmasıyla elde edilen nanotellerin SEM görüntüleri Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. n-Si nanotellerin karanlıkta ve a) 30, b) 60 ve c) 90 dk aşındırma zamanlarındaki kesit SEM görüntüleri.





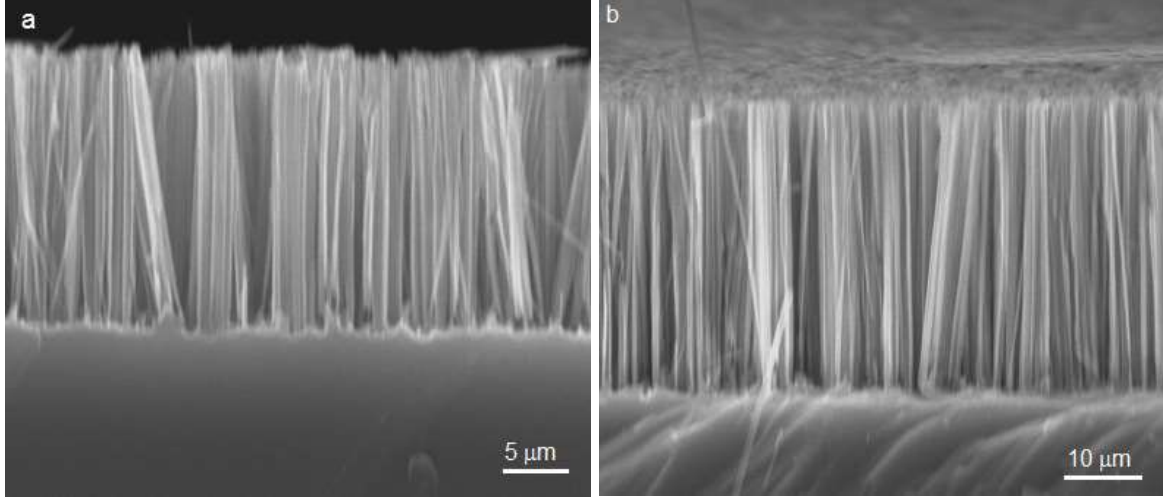
Şekil 9. p-Si nanotellerin karanlıkta ve a) 30, b) 60 ve c) 90 dk aşındırma zamanlarındaki kesit SEM görüntüleri.

Tek aşamalı MYA işleminde, Si nanotellerin oluşumu ve yöntem kısmında belirtilen konsantrasyonda HF/AgNO<sub>3</sub> çözeltisinde bekletilmesi ile oluşmaktadır. Meydana gelen reaksiyon, galvanik yerdeğiştirme reaksiyonudur. Galvanik yerdeğiştirme reaksiyonunda Si yüzeyinde iki eş zamanlı süreç meydana gelir: a) Si içine hol enjeksiyonu ile Ag<sup>+</sup> iyonlarının indirgenmesi (katot reaksiyon-elektron alıcı model) b) enjekte olan holler ile Si'nin oksidasyonu (anot reaksiyon- elektron verici veya hol alıcı model). Sulandırılmış HF çözeltisindeki yüzeydeki Si atomlarına bağlanan elektronlar Ag<sup>+</sup> iyonlarına aktarılır. Oksitlenen Si, HF tarafından çözülür bu sayede Si aşınır ve nanotel oluşumu sağlanır. Ag<sup>+</sup>

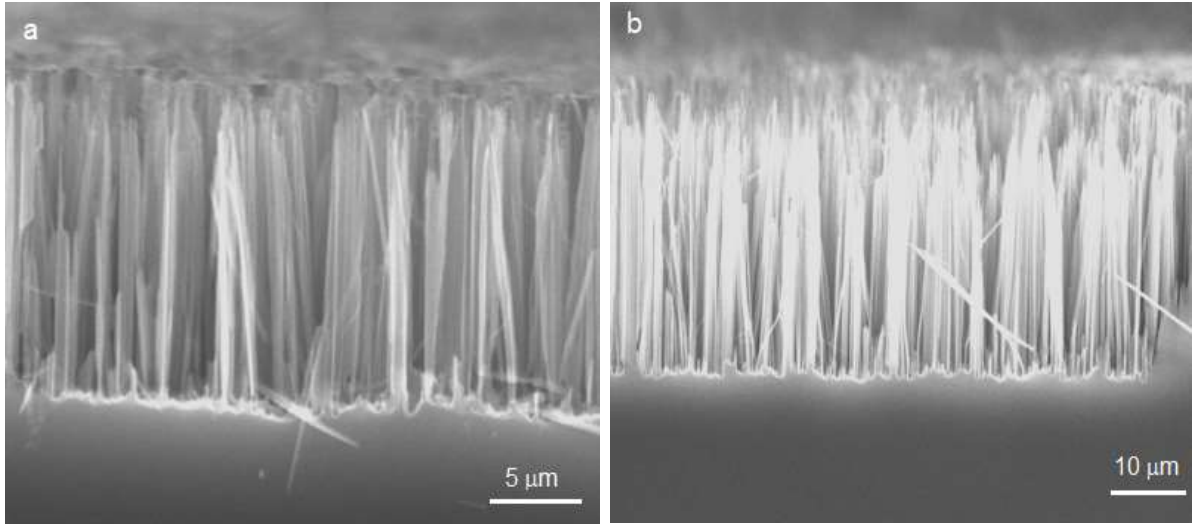
indirgenmesi ve Si oksidasyonu, Si yüzeyinin katodik taraflarında gümüş atomlarının birikimini sağlar, sürecin başlangıcında Si'dan daha yüksek elektronegatifliğe sahip nano-boyutta Ag çekirdekleri oluşur. Bu sayede güçlü bir biçimde elektronları Si'dan çekerek negatif yüklenir ve daha fazla Ag<sup>+</sup> indirgenmesi için katalitik bir yüzey oluşturur. Holler için nispeten düşük enerjili engele sahip Schottky Ag/Si benzeri bir yüzey oluşur. Schottky Ag/Si yüzeyinden hol enjeksiyonu ile Ag çekirdeklerden Ag<sup>+</sup> iyonlarında devamlı bir yük transferi gerçekleşir [31]. Şekil 8' den görüldüğü gibi 30,60 ve 90 dakika aşındırma sürelerinde elde edilen n-Si nanotellerin boyları sırasıyla 7.05, 14.68 ve 23.63 µm olmuştur. Aynı aşındırma sürelerinde p-Si nanotellerin boyları ise sırasıyla 6.07, 13.27 ve 20.76 µm olmuştur (Şekil 9). Her iki katkı (n ve p) için Si nanotellerin uzunlukları aşındırma zamanına bağlı literatürle uyumlu olarak yaklaşık lineer bir şekilde artmaktadır. Nanotellerin çapları ise 80-130 nm arasında değişmektedir. MYA metodunun doğası gereği, aşındırma çözeltilisinden doğan kapiler (kılcal) güçler (capillary force) nedeniyle üretim çözeltilisinden çıkartılırken nanoteller biraraya gelip demet oluşturma eğilimindedir. Aşındırma zamanı ile nanotellerin uzunluğunu arttıkça bu güç daha baskın hale gelir ve sonuç olarak dik ve ayırık nanotel sıraları yerine kolonumsu nanotel dizileri oluşur. Böyle bir güç etkisi özellikle n-Si alttaş için Şekil 8b' de 60 dakika aşındırma işlemine maruz bırakıldığında gözlenmiştir. Aynı zamanda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etkisi olmadan, p-tipi Si alttaş n-tipi Si alttaşdan daha yavaş aşınmaktadır ve p-tipi Si' de oluşan nanoteller aynı sürelerde daha kısa boylara sahiptir. Böyle bir etki Zhang ve grubu [32] tarafından gözlenmiş ve rapor edilmiştir. Si nanotellerin üst kısımları hafif gözenekli bir yapı sergilemektedir. Gözenekler Ag<sup>+</sup> iyon çekirdeklenmesi ve Si' nin çözünmesi ile tetiklenir. Si nanotellerinin üst kısımlarının poroz olmasının nedeni, Ag<sup>+</sup> iyon konsantrasyonunun kökten üst kısma doğru artması dolayısıyla çekirdeklenmeyi ve Si oksitlenmesini artırması ile açıklanabilir [15]. Şekil 8c' de 90 dakika bekletilen n-Si alttaşdan elde edilen nanotellerde bazı bozukluklar meydana gelmiştir. Bu da SEM örneğinin kırılmasından ve SEM cihazına yüklenmesinden doğan problemlerden kaynaklanabilir.

#### **4.1.2. Işık altında elde edilen Si nanotellerin analizi:**

Işık uygulama işlemi n ve p-tipi Si alttaşları aşındırma esnasında gerçekleştirmiştir. Işık kaynakları olarak 350 nm UV lamba, 532 nm yeşil lazer, 800 nm kırmızı lazer ve halojen lamba kullanılmıştır. Şekil 10 ve 11'de aşındırma işlemi üzerinde UV ışık uygulanarak sırasıyla n ve p-tipi Si alttaşlardan elde edilen nanotellerin kesit SEM görüntüleri verilmiştir.

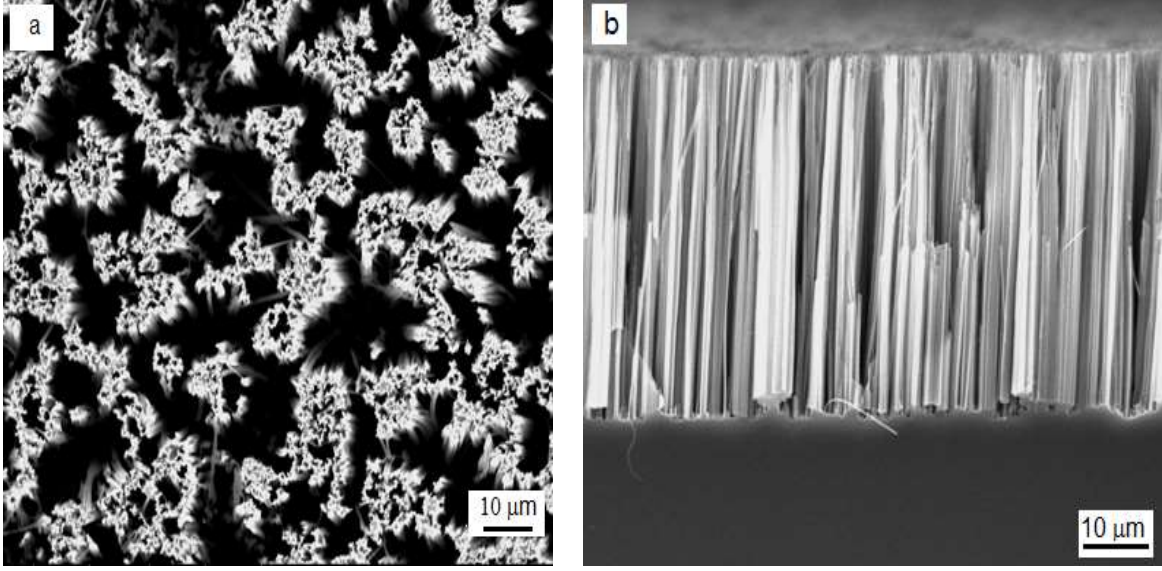


Şekil 10. UV ışık altında (350 nm) a) 30 ve b) 60 dk süreyle üretilen n-Si nanotellerin farklı aşındırma zamanlarındaki kesit SEM görüntüleri.

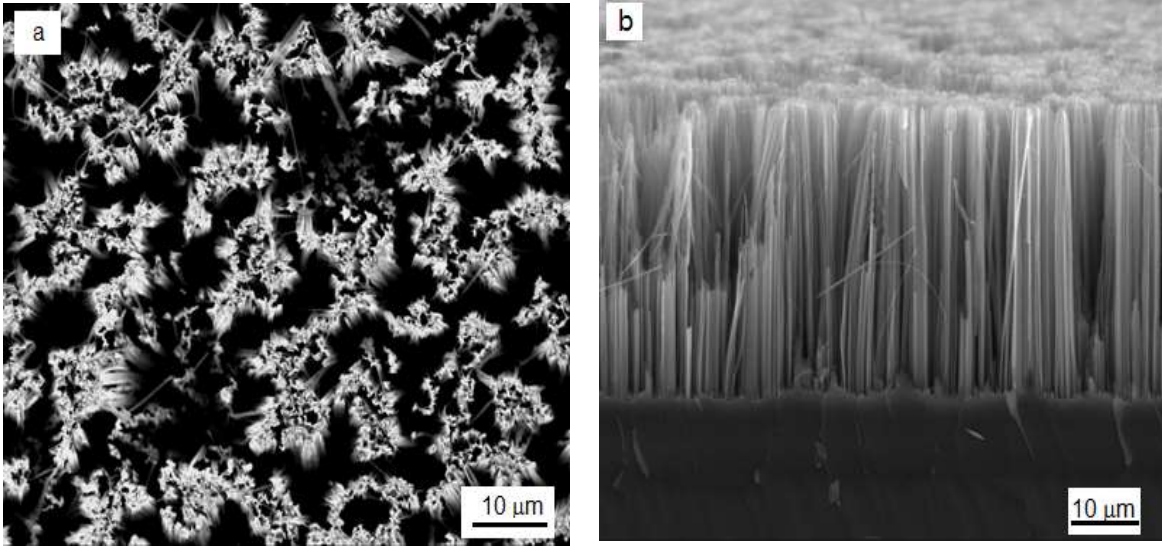


Şekil 11. UV ışık altında (350 nm) ) a) 30 ve b) 60 dk süreyle üretilen p-Si nanotellerin farklı aşındırma zamanlarındaki kesit SEM görüntüleri.

Şekil 12 ve 13' de aşındırma işlemi üzerinde 200 mW güce sahip yeşil lazer ışığı ve 40 W halojen lamba kullanılarak 60 dakikada elde edilen n ve p-tipi Si nanotellerin üst ve kesit SEM görüntüleri verilmiştir.

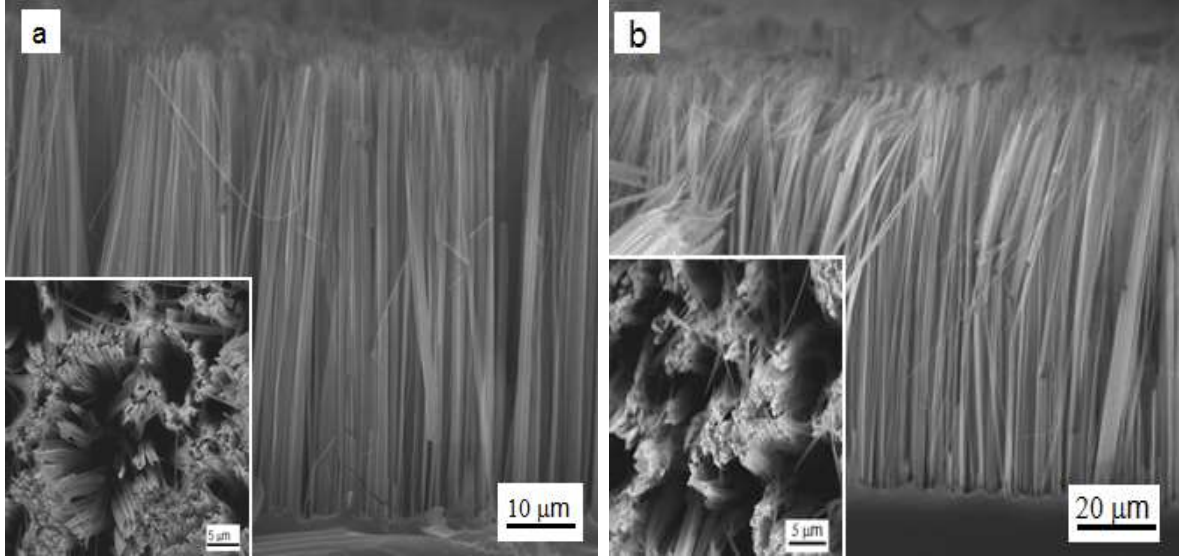


Şekil 12. Yeşil lazer ışığı altında (532 nm) 60 dakika MYA işlemiyle üretilen n-Si nanotellerin a) üstten ve b) kesit SEM görüntüsü..

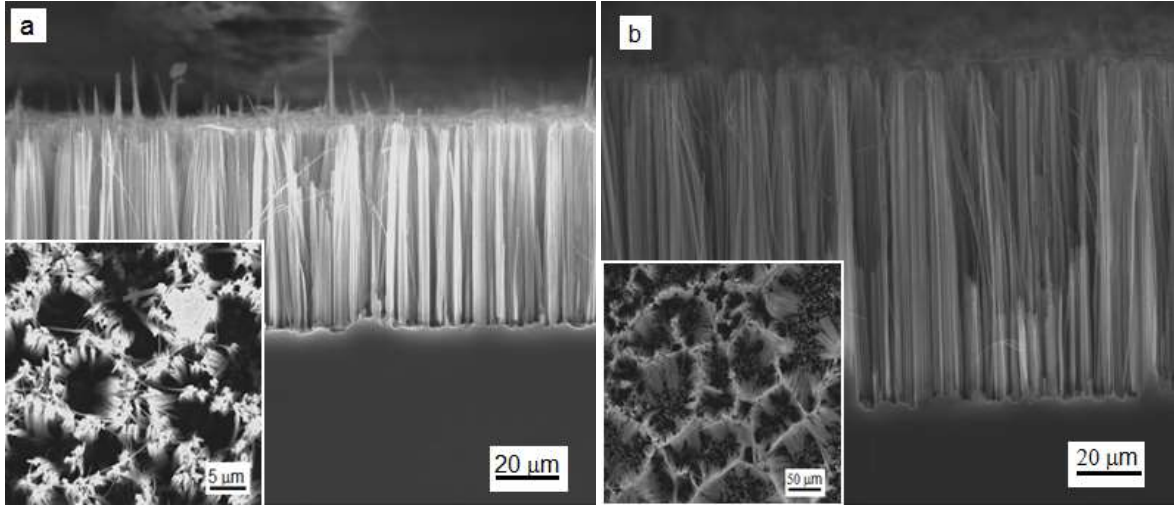


Şekil 13. Yeşil lazer ışığı (532 nm) altında 60 dakika MYA işlemiyle üretilen p-Si nanotellerin a) üstten ve b) kesit SEM görüntüsü.

Şekil 14 ve 15' de aşındırma işlemi üzerinde 200 mW güce sahip kırmızı lazer ışığı kullanılarak 60 ve 90 dakikada elde edilen n ve p-tipi Si nanotellerin üst ve kesit SEM görüntüleri verilmiştir.

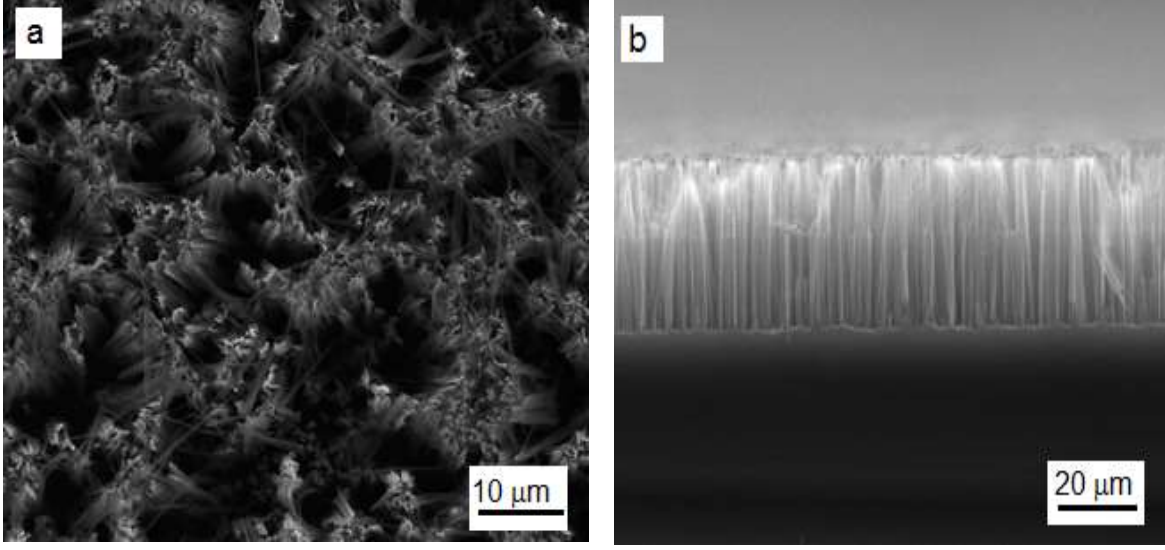


Şekil 14. Kırmızı lazer ışığı (800 nm) altında MYA işlemiyle a) 60 ve b) 90 dk süreyle üretilen n-Si nanotellerin üstten ve kesit SEM görüntüleri

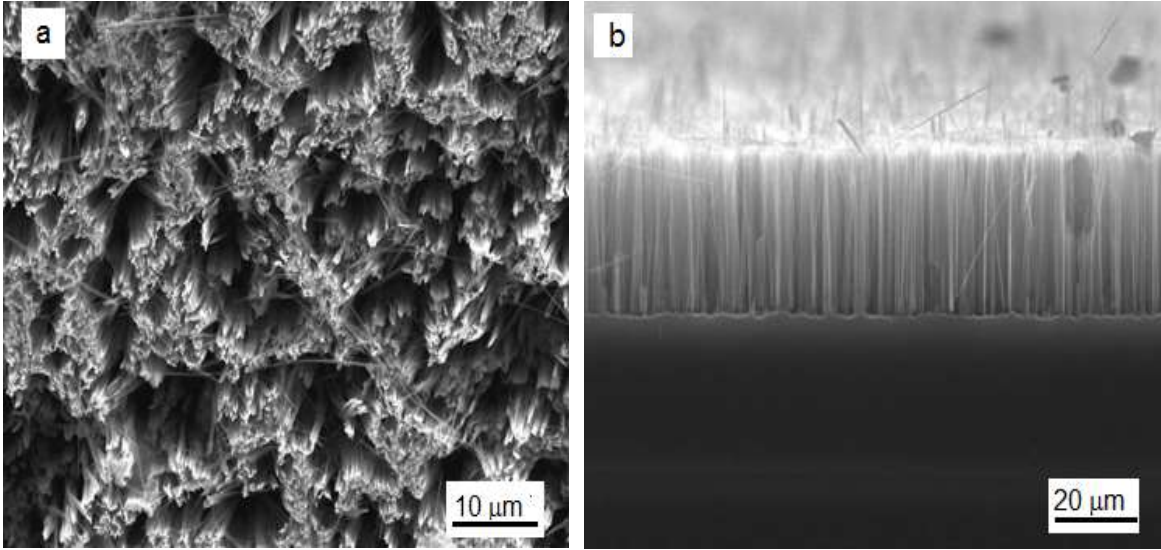


Şekil 15. Kırmızı lazer ışığı (800 nm) altında MYA işlemiyle a) 60 ve b) 90 dk süreyle üretilen p-Si nanotellerin üstten ve kesit SEM görüntüleri.

Şekil 16 ve 17' de aşındırma işlemi üzerinde 40 W güce sahip halojen lamba kullanılarak 60 dakikada elde edilen n ve p-tipi Si nanotellerin üst ve kesit SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 16. Halojen lamba (40 W) altında 60 dakika MYA işlemiyle üretilen n-Si nanotellerin a) üstten ve b) kesit SEM görüntüsü.



Şekil 17. Halojen lamba (40 W) altında 60 dakika MYA işlemiyle üretilen p-Si nanotellerin a) üstten ve b) kesit SEM görüntüsü.

MYA yöntemiyle elde Si nanotellerin morfolojik değişimleri üzerine ışığın etkisini anlamak ve yorumlamak için temelini oluşturan fizikokimyasal sürecin anlaşılması gerekmektedir. Si alttaş yasak enerji aralığından büyük bir enerjiye sahip ışık ile uyarıldığı zaman, yüzeye yakın yerde elektron-hol çiftleri oluşur. Bu sayede Si' deki elektronların enerjisi (valans

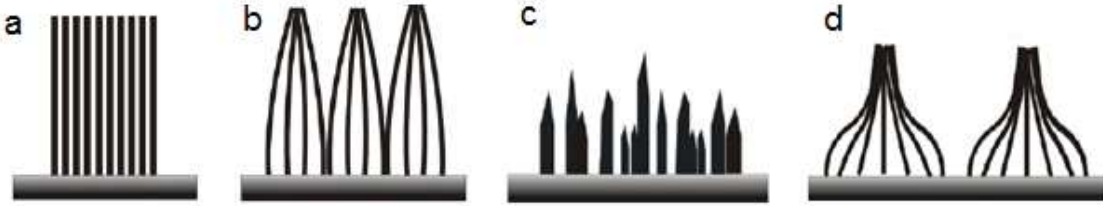
bandından iletkenlik bandına uyarılan) daha yüksek olacaktır ve oksitleyici türlere kolayca ulaşacaktır ( $Ag^+$  ve  $H_2O_2$ ) . Bunun yanı sıra ışıkla üretilen holler eş zamanlı olarak Si' nin çözünmesini artıracaktır. Bu da Si' den  $Ag^+$ 'ya yük transferini hızlandıracak ve dolayısıyla Si nanotellerin dibindeki aşındırma oranını artıracaktır. Nanotellerin üst kısmının önemli derecede etkilenmediği varsayılırsa, nanotellerin net büyümesi artacaktır.

Işık altında elde edilen nanotellere bakıldığı zaman önemli morfolojik değişiklikler gözlenmiştir. UV ışıkta 30 ve 60 dakikada n-Si nanotellerin boyları 4.62 ve 9.81  $\mu m$ , p-Si nanotellerin boyları ise 5.11 ve 9.36  $\mu m$  olmuştur. Yeşil lazer ışığı altında ise 60 dakikada n ve p-tipi Si nanotellerin boyları sırasıyla 12.59 ve 11.34  $\mu m$  olmuştur. Hem UV ışıkta hemde yeşil lazer ışığında elde edilen nanotellerin aynı sürede karanlıkta elde edilen nanotellerden daha kısa olduğu görülmüştür. Kırmızı lazer ışığı ve halojen lamba altında ise tersi bir durum söz konusudur. Şekil 8' de görüldüğü gibi karanlıkta 60 ve 90 dakikada elde edilen n-Si nanotellerin boyutları sırasıyla 14.68 ve 23.63  $\mu m$  iken kırmızı lazer ışığı altında 17.31 ve 29.24  $\mu m$  olmuştur. p-Si nanotellerin boyları ise 13.27 ve 19.96  $\mu m$  iken kırmızı lazer ışığı altında 16.85 ve 27.54  $\mu m$  olmuştur. Halojen lamba altında 60 dakikada üretilen n ve p-tipi Si nanotellerin boyları sırasıyla 16.03 ve 15.21  $\mu m$  olmuştur. UV ışığın ve yeşil lazerin dalga boyları kırmızı lazere göre daha küçük ve dolayısı ile enerjileri daha yüksek olmasına karşın aşındırma işlemini yavaşlattığı görülmüştür. Bunun temelinde yatan fiziksel ve kimyasal süreci yorumlamaya çalışalım. Gönderilen fotonun sayısı arttıkça daha fazla elektron-hol çiftinin oluşması ve reaksiyonu hızlandırması beklenir. Işığın şiddeti (veya gücü) ise sadece gönderilen foton sayısının veya sadece enerjisinin bir ölçüsü değildir. Bu parametrelerin ikisi ile de doğru orantılıdır.

Işığın Şiddeti=Fotonun enerjisi x saniyede birim alana gönderilen foton sayısı (photon flux)

Buna göre ışığın gücünü sabit tutup daha yüksek enerjili bir foton göndermek demek foton sayısının azalması demektir. Bu açıdan değerlendirildiğinde aynı güce sahip (200 mW) yeşil lazer ve kırmızı lazerden gönderilen foton sayısı aynı olmayacaktır. Bunun nedeni yeşil lazerin dalga boyu 532 nm'dir ve enerjisi dalga boyu 800 nm olan kırmızı lazere göre daha yüksektir. Dolayısı ile kırmızı lazerden gönderilen foton sayısı daha fazladır ve daha fazla elektron-hol çiftinin oluşmasına yardımcı olur. Nitekim Si' nin yasak enerji aralığı düşük olduğu için (1.12 eV) düşük enerjili bir ışık valans bandındaki elektronları uyarmaya yetecektir. Deneysel sonuçlara göre genel bir değerlendirme yaptığımız zaman, yüksek

enerjili foton göndermek yerine uzun dalga boylu dolayısıyla düşük enerjili foton gönderip gücünü artırdığımızda saniyede birim alana düşen foton sayısı artacaktır ve aşındırma sürecini hızlandıracaktır. Bu da kırmızı lazerde elde edilen nanotellerin daha uzun olmasının sebebini açıklar niteliktedir. Bunun yanı sıra enerjiye bağlı olarak farklı morfolojik değişimler görülmüştür. Şekil 11'de görüldüğü gibi UV ışık altında 60 dakika bekletilen örnek de Si nanoteller uzunlu kısalı keskin kolonlar şeklinde oluşmuştur. Daha uzun dalga boylarında ise nanotellerin üst yüzeyleri demet oluşturur gibi eğimli ve kümeli hale gelmiştir (Şekil 18).



Şekil 18. Farklı aydınlatma koşullarında elde edilen Si nanotellerin morfolojisi: (a) karanlık altında (b) uzun dalga boylu ışık altında (c) kısa dalga boylu ışık altında (d) kısa dalga boylu ışığın gücü artırıldığı zaman.

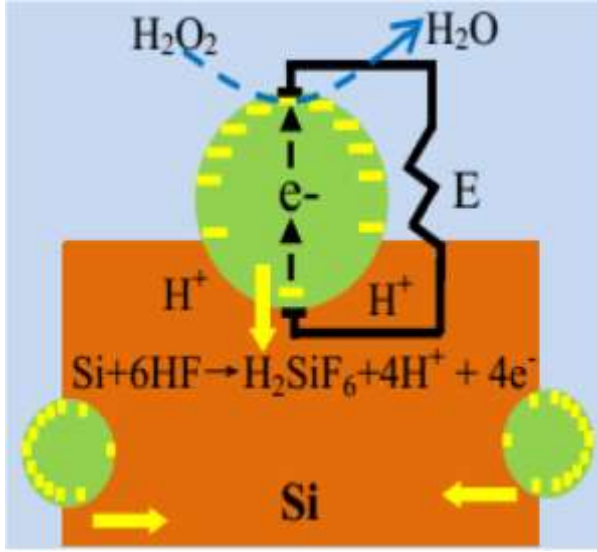
#### 4.2. İki Aşamalı MYA Yöntemi ile Karanlıkta ve Işık Altında Elde Edilen Si Nanoteller

Bu süreçte aşındırma çözeltisinde hol verici olarak görev yapan  $H_2O_2$  kullanılmıştır. Si alttaşlar  $HF/AgNO_3$  çözeltisine 1 dakika süreyle daldırılarak Ag nanoparçacıkların homojen olarak kaplanması sağlandıktan sonra  $HF/H_2O_2$  çözeltisinde aşındırma işlemi 5,10,15 dakikalık sürelerle hem karanlıkta hem de ışık altında gerçekleştirilmiştir.

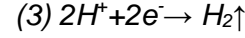
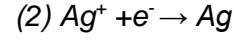
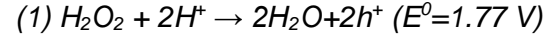
Gümüş parçacıkların çözeltiliye dönük olan kısmında proton ( $H^+$ ) ve elektronları tüketerek  $H_2O_2$ 'nin indirgenmesini katalize eden katot reaksiyon gerçekleşir (Reaksiyon 1 ve 2). Silisyuma dönük olan diğer kısmı ise  $H^+$  ve elektronları üreterek Si' nin oksidasyonunu sağlayan katalizör görevi yapar (Reaksiyon 3). Silisyumun metalik gümüşe göre yüksek öz direncinden kaynaklı olarak katot taraf ile anot taraf arasında bir potansiyel fark oluşur. Katot tarafın potansiyeli ( $E_{H_2O_2}=1.77$  V) anot tarafın potansiyelinden ( $E_{Si}=1.2$  V) büyük olduğu için katot taraftan anot tarafa doğru bir lokal korozyon akımı oluşur. Böylece gümüş parçacığın içerisinde elektronların akışıyla ve diğer taraftan da  $H^+$  atomlarının Ag parçacığın dışından anot taraftan katot tarafa doğru taşınmasıyla katalitik Ag parçacığı bir



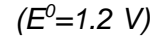
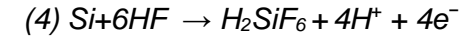
redoks merkezi görevi görmektedir. Anottan katoda doğru taşınan  $H^+$  atomları bir elektrik alan oluşturur ve bu da eksi yükle yüklenmiş Ag parçacıklarını anot tarafa doğru iter. Böylece yüzeyde ve Si nanotellerin kenarında olan Ag parçacıkları Şekil 19'da sarı oklarla gösterildiği gibi dik olarak veya enine doğru taşınır [15].



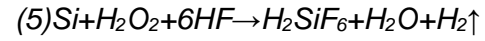
Katod reaksiyon:



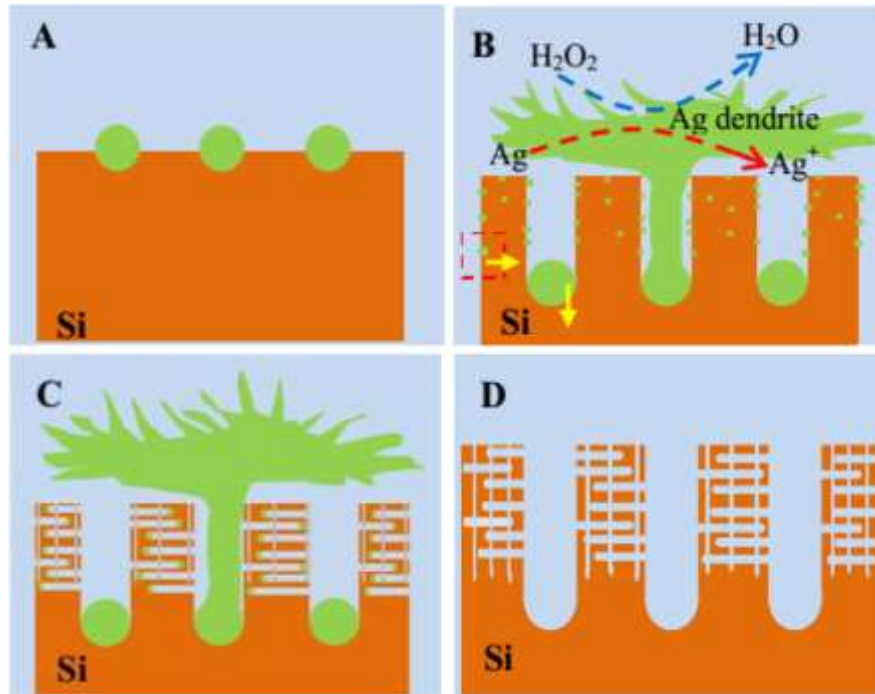
Anot Reaksiyon:



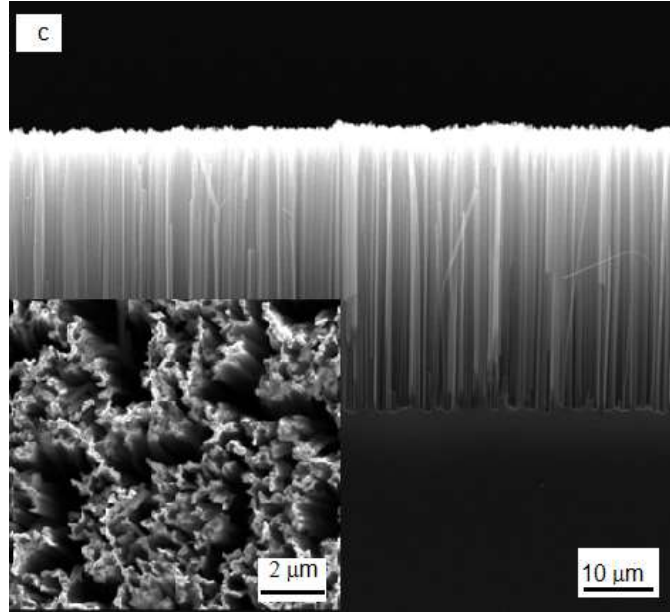
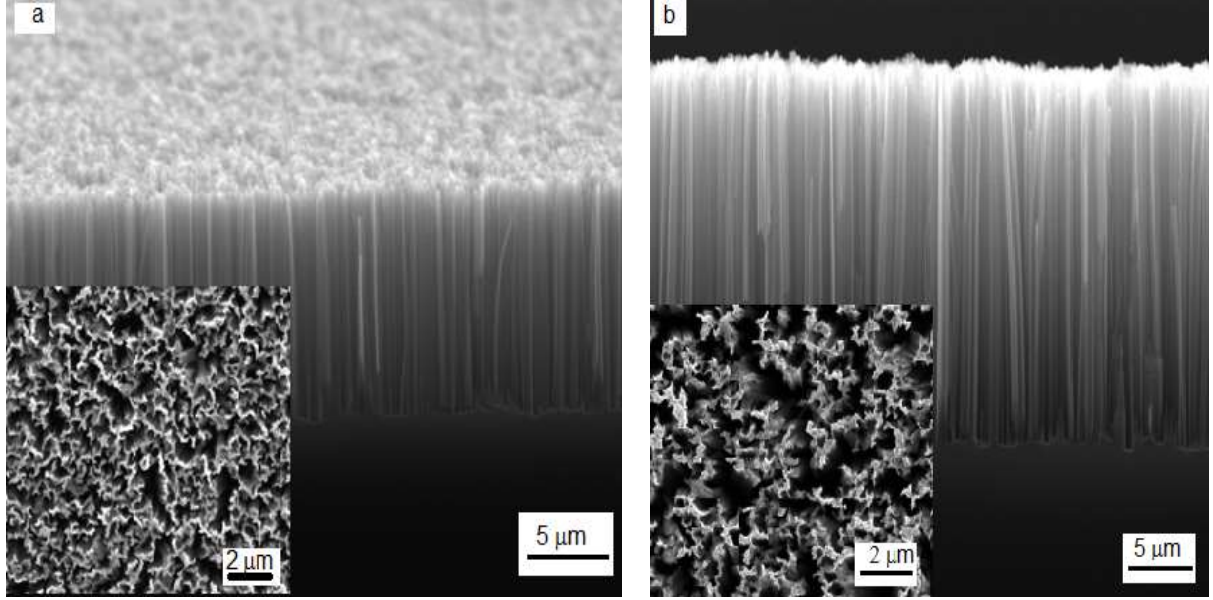
Tüm Reaksiyon:



Şekil 19. MYA yöntemiyle aşındırma esnasında şematik olarak Ag nanoparçacıkların bulk Si'de taşınması [15].



Şekil 20. HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AgNO<sub>3</sub> sistemde MYA yöntemiyle gözenekli Si nanotel oluşum sürecinin şematik gösterimi [15].

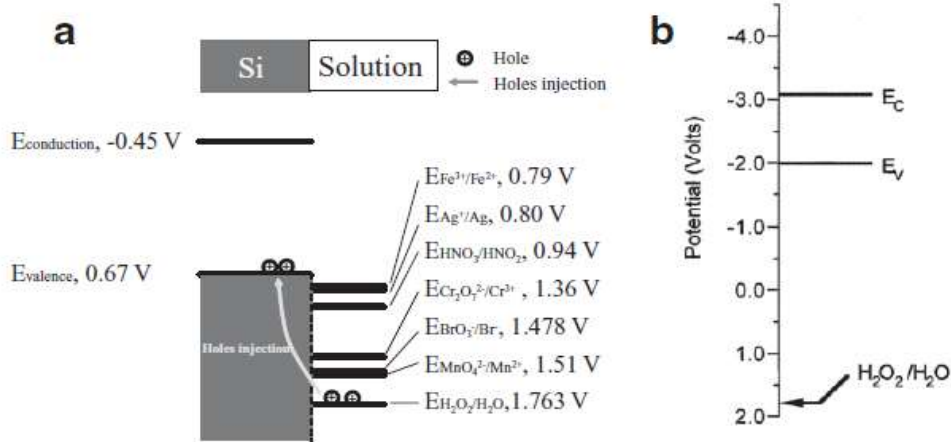


Şekil 21. İki aşamalı MYA yöntemiyle karanlıkta a) 5, b) 10 ve c) 15 dk süreyle elde edilen Si nanotellerin üstten ve kesit SEM görüntüleri.

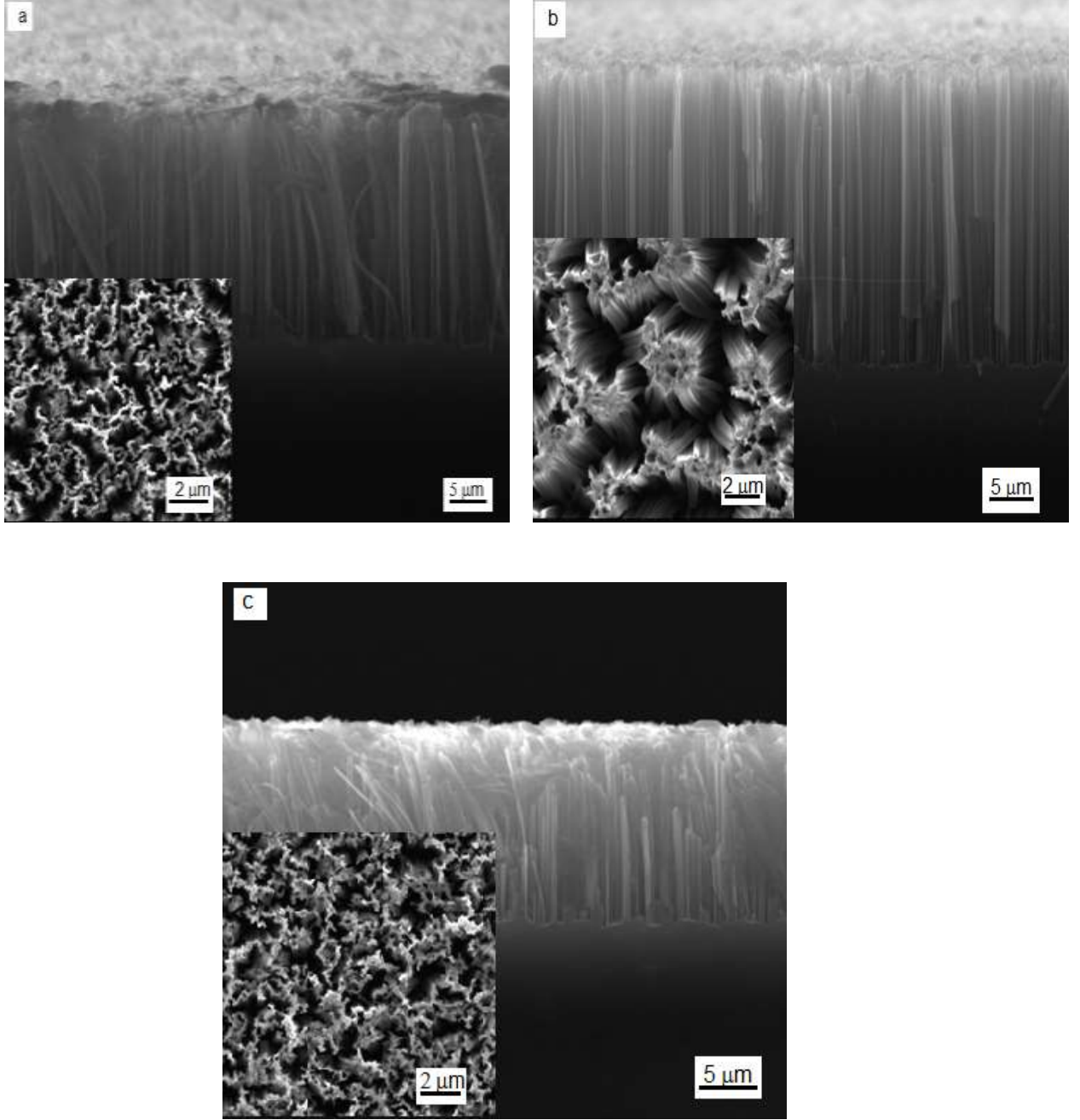
İki aşamalı MYA yöntemiyle karanlıkta 5,10,15 dakikalık sürelerde elde edilen n-Si nanotellerin morfolojik görüntüleri Şekil 21'de verilmiştir. Aşındırma çözeltisinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

kullanılmasıyla poroz bir yapı elde edilmiştir. Poroz Si nanotel oluşum süreci 4 adımda açıklanabilir. Si alttaşlar çözeltilere daldırıldığında zaman Şekil 20a'da gösterildiği gibi Ag parçacıklar Si yüzeyine kaplanır. Reaksiyon 1 ve 4 esnasında çekirdekli Ag parçacıkları aşağıya doğru taşınır ve Si nanoteller oluşur. Si nanotellerin büyüme esnasında Ag iyonun kaplanma reaksiyonu ( $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ ) devam eder. Böylece Ag parçacıkların bazıları dendrit (ağaç dalları gibi büyümüş kristal) haline gelir.  $H_2O_2$ 'nin standart indirgenme potansiyeli (1.77 eV) Ag indirgenme potansiyelinden (0.77 eV) daha fazla olduğu için, Ag dendrit tabaka eş zamanlı olarak  $Ag^+$  iyonlarına oksitlenir. Üretilen  $Ag^+$  iyonları Şekil 20b'de gösterildiği gibi nanoteller boyunca yeniden çekirdeklenir. Ag parçacıkların enine ve dik olarak taşınmaları ile gözenekli kanallar oluşur (Şekil 20c). Son olarak nitrik asit çözeltisi tarafından  $Ag^0$  kaldırılmasıyla gözenekli yapı elde edilir (Şekil 20d).

Şekil 21' deki üst yüzey SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere, Si nanotellerin yoğunluğu aşındırma süresi arttıkça azalmaktadır. Nanotellerin boyutları ise aşındırma süresi arttıkça artmaktadır (Şekil 25). Diğer taraftan tek aşamalı MYA yöntemiyle karanlıkta elde edilen Si nanotellerden daha kısa sürede daha uzun nanoteller oluşmuştur.  $H_2O_2$ 'nin elektrokimyasal potansiyeli Si valans bandından ve aşındırma için kullanılan diğer oksitleyici malzemelerden daha pozitif bir değerde olduğu için alttaşın aşılama tipi ve seviyesinden bağımsız olarak holleri Şekil 22a' da görüldüğü gibi Si valans bandına doğru itecektir.  $H_2O_2$ 'nin indirgenmesiyle daha fazla hol enjekte olur ve aşındırma hızı artar.



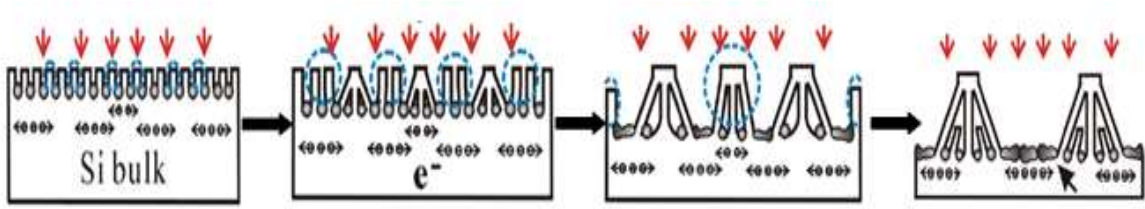
Şekil 22. a) Si alttaşdaki bandların potansiyel ilişkisi ve çeşitli oksitleyici maddelerin standart potansiyellerinin diyagramı. b) Elektrokimyasal enerji ölçeğinde Si band kenarı enerjileri ve  $H_2O_2/H_2O$  redoks potansiyeli.



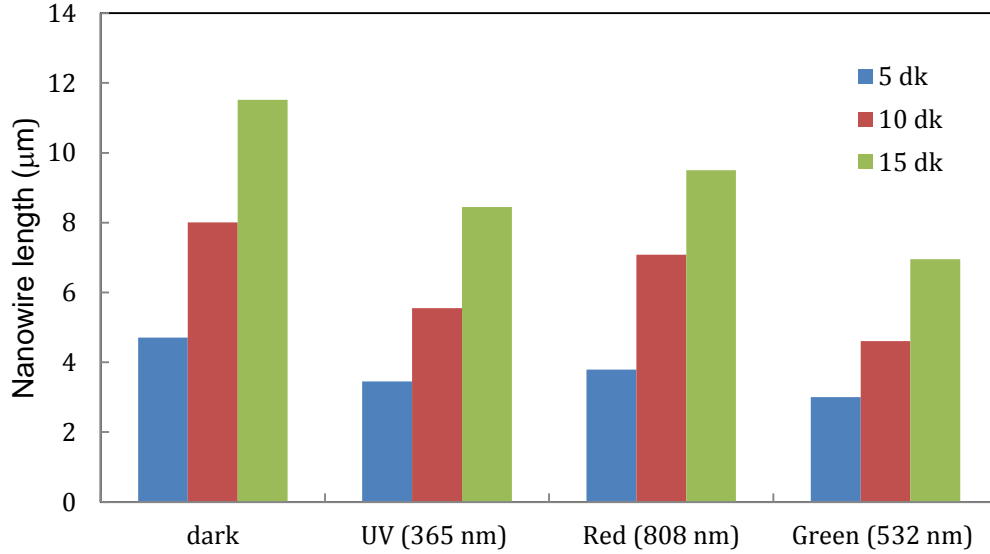
Şekil 23. İki aşamalı MYA yöntemiyle 10 dakika süre ile ışık altında elde edilen n-Si nanotellerin üst yüzey ve enine kesit görüntüleri a) UV ışık b) kırmızı ışık c) yeşil ışık

Şekil 23' te aşındırma esnasında UV lamba, kırmızı lazer ve yeşil lazer ile ışık uygulanarak elde edilen n-Si nanotellerin morfolojik görüntüleri verilmiştir. Buradan görüldüğü üzere nanotellerde eğimlenme ve kümelenme gözlenmiştir. Özellikle Şekil 23(b)' de üst yüzey görüntülerine bakıldığı zaman nanoteller kırmızı ışık altında toplanarak demet (bundle)

haline gelmiştir. Bu enine aşınmanın (yüzeyle paralel olarak) meydana geldiğinin bir göstergesidir. Si yüzeyine ışınım yapıldığı zaman elektronlar valans bandından iletkenlik bandına uyarılırlar ve  $Ag^+$  indirgenmesi için itici güç büyük olur [33]. Bazı bitişik kolonlar arası bölgelere gelen ışıkta bir farklılık oluşacağı için, ışıkla uyarılmış elektron-hol çiftlerinin yoğunluk değişimi olur. Bu değişimle reaksiyonun başında enine aşınma meydana gelir. Bu süreç devam ettiğinde eğimli nanoteller oluşur (Şekil 24). Işık altında elde edilen Si nanotellerin boyları ise karanlıkta elde edilenlere kıyasla azalmıştır. Bu durum Si alttaşın dik olarak yani dibe doğru aşınmasının yanı sıra enine aşınmanın da baskın olduğunu göstermiştir.



Şekil 24. Işık altında Si nanotellerdeki morfolojik değişim [12].

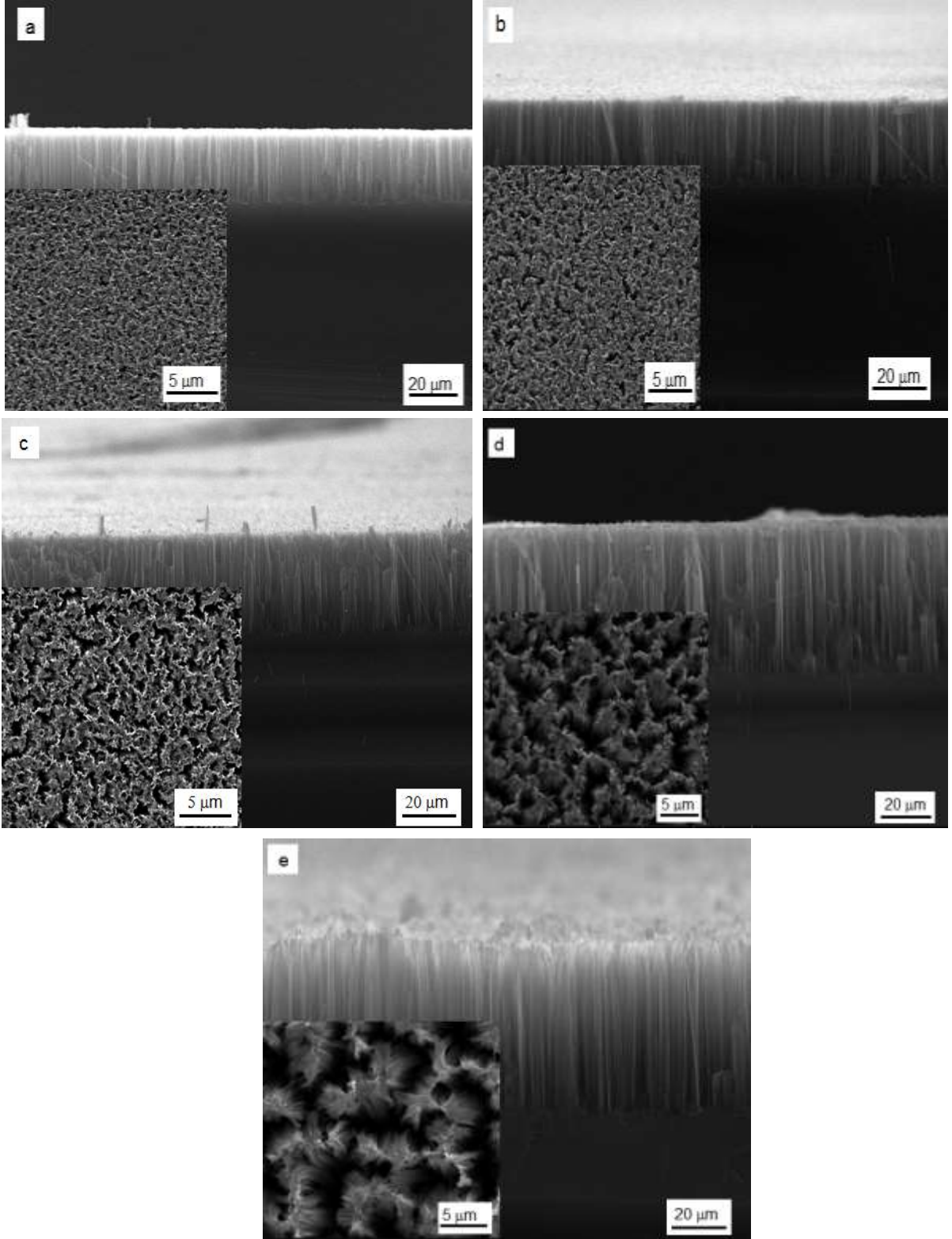


Şekil 25. Karanlıkta ve ışık altında iki aşamalı MYA yöntemi ile elde edilen n-Si nanotellerin boylarının değişimi.

İki aşamalı MYA yöntemiyle karanlıkta elde edilen nanotellerin boylarının yeşil ışık, kırmızı ışık ve UV ışıkta elde edilenlerden daha uzun olduğu görülmüştür. Bunun nedeni yukarıda

bahsettiğimiz gibi hem  $H_2O_2$ ' nin hol verici olması hem de ışık altında daha fazla elektron hol çiftinin oluşması nedeniyle Ag parçacıkların etrafındaki silisyumun oksitlenme hızının artması ve daha fazla silisyumun oksitlenip enine aşındırma hızının artmasıdır. Enine aşındırma hızının yüksek bir değere ulaşması ile Ag nanoparçacıkların yerçekimi kuvvetinin üstesinden gelerek pozisyonunun kaymasına ve dik yönelimden sapmasına neden olur.

Si dar bir bant aralığına sahip olduğu için bant aralığını aşacak düşük bir enerjiyle elektron-hol çiftlerinin uyarılabilirliğini söylemiştik. Bu çalışmada istediğimiz uzunlukta nanoteller elde edebilmek için fotonun enerjisini artırmak yerine düşük enerjili ışık kaynağı kullanarak gücünü (şiddetini) artırmanın etkili olabileceğini gözlenmiştir. Işığın şiddeti, fotonun enerjisi ve foton sayısı ile doğru orantılı olduğu için belli bir güçte düşük enerjili ışık kaynağının kullanılması saniyede düşen foton sayısını artıracaktır. Bu kapsamda iki aşamalı MYA işleminde üç farklı güçte halojen lamba kullanılarak ışığın şiddetinin etkisi gözlenmiştir. n-tipi Si alttaştan 10 dakika süre ile elde edilen nanotellerin görüntüleri Şekil 26' da verilmiştir. Nanotellerin boyları karanlıkta ve ışık altında 50, 100, 150, 200 W güçlerde sırasıyla 7.28, 8.08, 12.01, 18.48 ve 21.21  $\mu m$  olarak elde edilmiştir. Işığın şiddeti 50 W iken belirgin bir değişme gözlenememiştir. Ag metalin katalitik aktivitesi nedeniyle,  $H_2O_2$  indirgenmesi hızlı olacak ve çok sayıda hol Si valans bandına enjekte olacaktır. Eğer ışığın şiddeti düşük olursa ışıkla uyarılmış hollerin sayısı  $H_2O_2$ ' nin indirgenmesiyle oluşan hollerin sayısından az olacaktır ve aşındırma oranında belli bir değişiklik gözlenmeyecektir. Başka bir deyişle ışığın etkisinin gözlenebilmesi için ışıkla uyarılan hollerin  $H_2O_2$  tarafından enjekte olan hollerin sayısından fazla olması gerekmektedir. Şekil 26' da Si nanotellerin üstten görünüşlerine bakıldığında da 50 W' da önemli bir değişim gözlenmez iken ışığın gücü artırıldıkça nanotel yoğunluğu azalmış, nanoteller daha kalın ve eğimli şekilde biraraya gelerek konik hal almaya başlamışlardır (Şekil 18(d)). Aşındırıcı konsantrasyonunun sabit tutulduğu koşullarda, enine aşındırma etkisinin hem fotonun enerjisine hem de gücüne güçlü bir şekilde bağlı olduğu gözlenmiştir.



Şekil 26. Karanlıkta ve a) 0, b) 50, c) 100, d) 150 ve e) 200 W gücündeki halojen lamba altında iki aşamalı MYA yöntemi ile elde edilen n-Si nanotellerin SEM görüntüleri.

Buraya kadar sunulan sonuçlar elektronik sınıf (electronik grade) Si alttaşlardan elde edilmiştir. MYA yöntemi tek kristal Si alttaşlara (fotovoltaik endüstrisinde kullanılan) uygulanarak alttaş kristalliğinin yüzey morfolojisi üzerine etkisini incelediğimiz sonuçlar aşağıda verilmiştir.

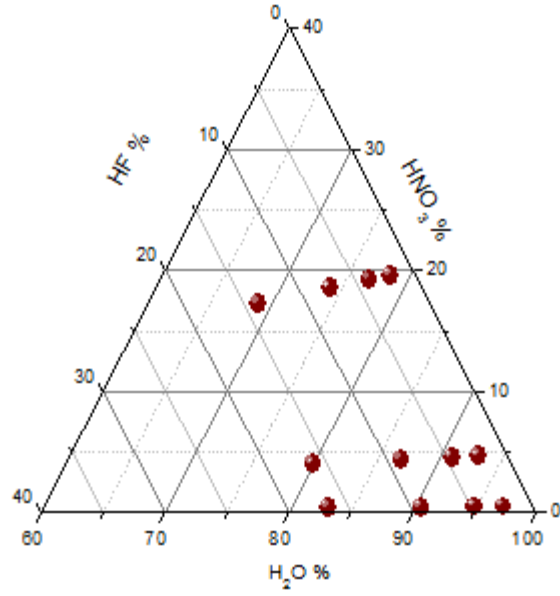
### **4.3. Tek Kristal Silisyum Alttaşlarda Aşındırma Parametrelerinin (HF ve HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu) Yüzey Yapılanmasına Etkisi:**

Bu çalışmanın temel amacı kristal Si alttaşlarda yüzey yapılarının şeklini, boyutunu, dağılımını ve yoğunluğunu kontrol etmek için yöntemler geliştirmek ve farklı yapılar için reçeteler üretmektir. Standart gümüş merkezli MYA prosesinde, rnekler AgNO<sub>3</sub>, HF ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>' den oluşan çözeltiye daldırılmaktadır. Oluşan nanoyapıların fiziksel özelliklerinin reaksiyon malzemelerinin konsantrasyonunun değişimiyle istenen şekilde ayarlanabilmesi mümkündür. Bu kapsamda, güneş pili uygulamaları için kullanılan Si alttaşlar tek adımlı MYA prosesinden geçerek morfolojik ve yansıtma özellikleri incelenmiştir. Ayrıca HNO<sub>3</sub> bu projede ilk defa çalışılmıştır. Örneklerin fiziksel özellikleri aşındırma çözeltisindeki kimyasal konsantrasyon değiştirilerek araştırılmıştır. Çalışma için (100) yönelimli 180 μm kalınlıklı 1-3 Ω.cm öz dirençli tek kristal Si alttaşlar kullanılmıştır. Örnekler AgNO<sub>3</sub>/HF/HNO<sub>3</sub> zeltisinde oda sıcaklığında farklı konsantrasyonlarda ve sürelerde bekletilerek yüzey yapılanması incelenmiştir.

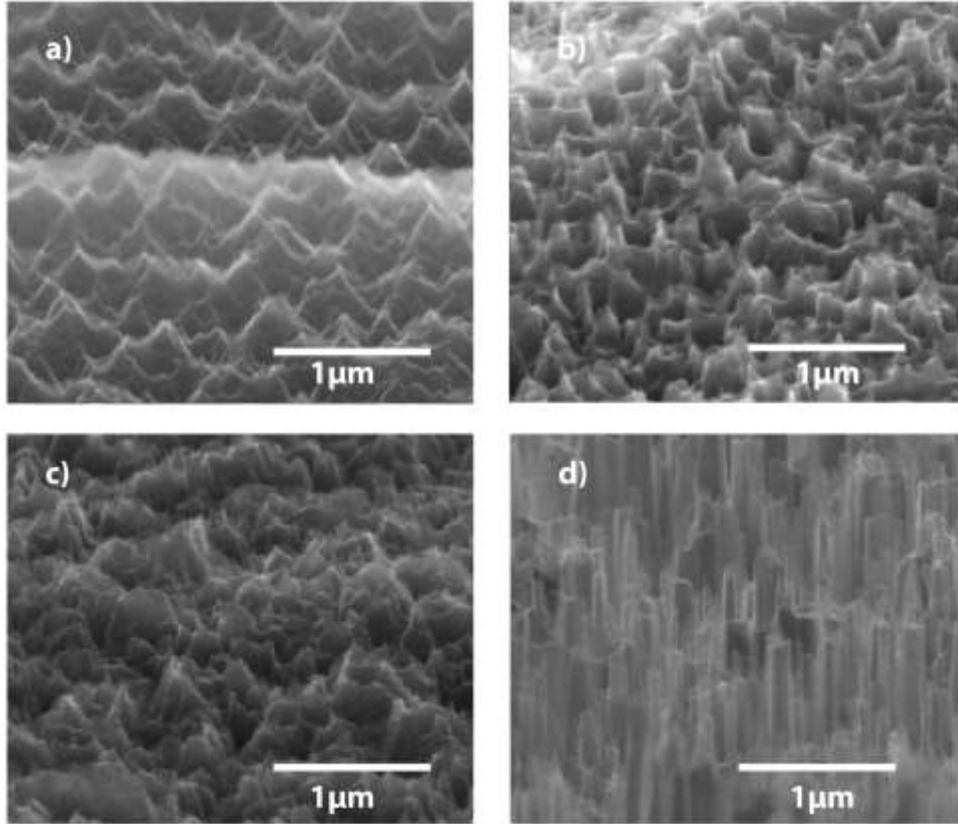
#### **4.3.1 Yüzey morfolojisi**

Tek kristal Si alttaşlar için, tek aşamalı MYA prosesinde kullanılan kimyasalların sabit AgNO<sub>3</sub> miktarında farklı konsantrasyon seviyelerindeki l grafiği şekil 27' de verilmiştir. HF ve HNO<sub>3</sub>'n maksimum konsantrasyonları sırasıyla %20 ve %25 ile, minimum konsantrasyonları ise %2.5 ve %0.5 ile sınırlandırılmıştır. Aşındırıcı kompozisyonunun yüzey morfolojisi üzerine etkisi diğer proses parametreleri sabit tutularak incelenmiştir. Sabit HNO<sub>3</sub> ve AgNO<sub>3</sub> konsantrasyonunda HF miktarları değiştirilerek 30 dakika aşındırma ile elde edilen nanoyapıların kesit SEM görüntüleri şekil 28'de verilmiştir. şekilde görüldüğü gibi artan HF miktarı düzgün nanotel oluşumunu sağlarken; azalan HF miktarı daha düzensiz nanoyapılara sahip morfolojilere sebep olmuştur. En düşük HF değerinde yüzeyde piramit biçiminde düzensiz nanoyapılar gözlenmiştir.



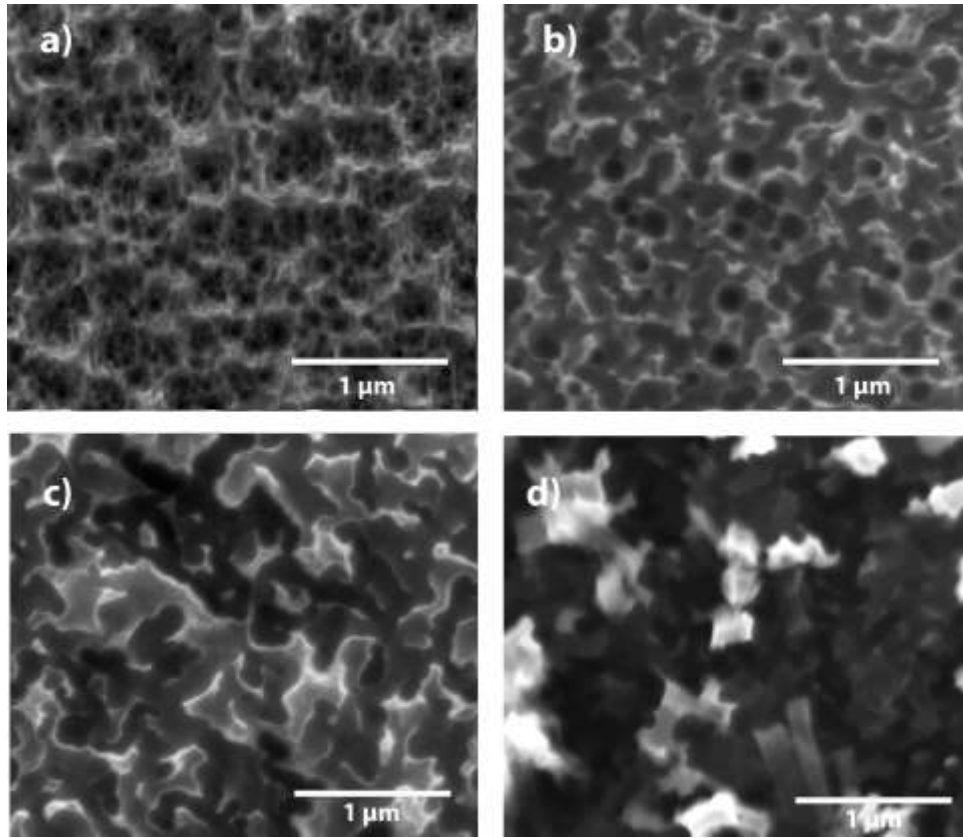


Şekil 27. MYA prosesi için farklı konsantrasyonlarda kullanılan kimyasalların üçlü eğrisi.



Şekil 28. a) %2.5, b) %5 HF, c) %10 HF ve d) %20 HF. miktarında oluşan yüzeydeki nanoyapıların kesit SEM görüntüleri.

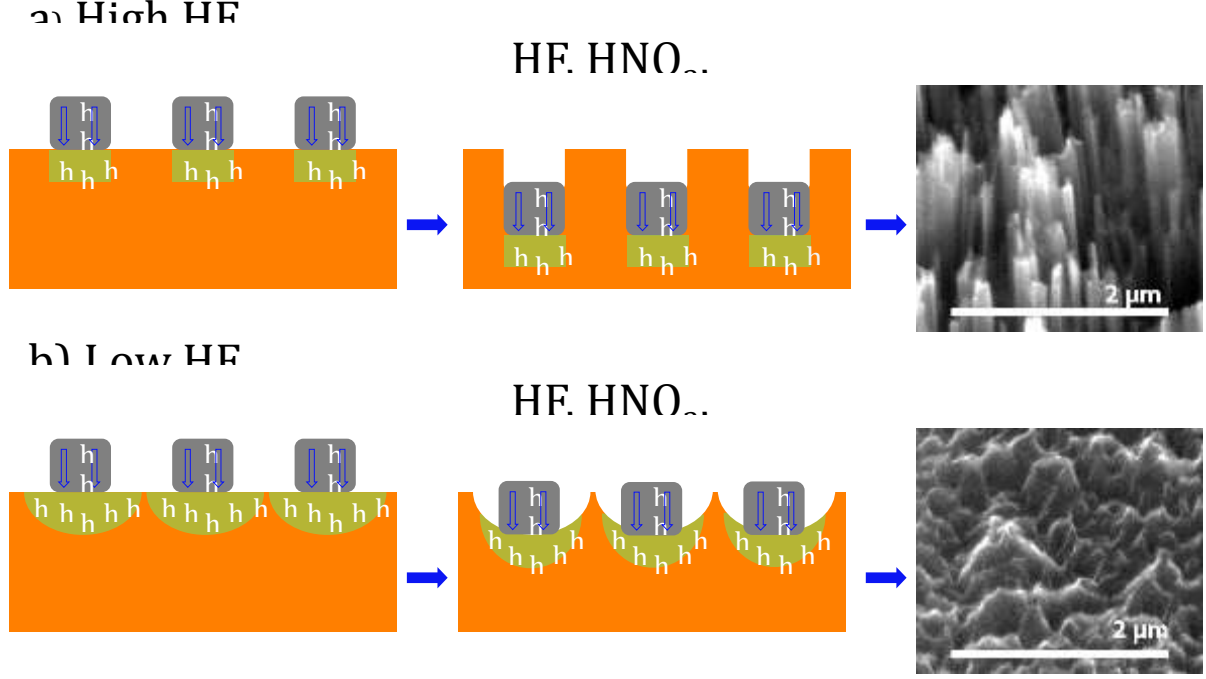
Şekil 29' da ise aynı örneklerin üstten SEM görüntüleri verilmiştir. Bütün konsantrasyon oranlarında oldukça gözenekli bir yapı görülmüştür. Ancak gözeneklerin yapısı çözeltideki HF miktarıyla oldukça değişmektedir. Düşük HF konsantrasyonlarında, yüzeyde piramit yapılanmasını oluşturacak şekilde, gözeneklerin boyutları alt kısımda daha küçük ve üst bölgede daha büyük oluşmuştur. Yüzeyin üst ve alt bölgelerindeki gözenek boyutları artan HF miktarıyla eşitlenmekte ve nanotel oluşumuna neden olmaktadır. Benzer bir durum aşındırma çözeltisinde  $H_2O_2$  çalışan Chartier ve meslektaşları [10] tarafından tartışılmıştır.



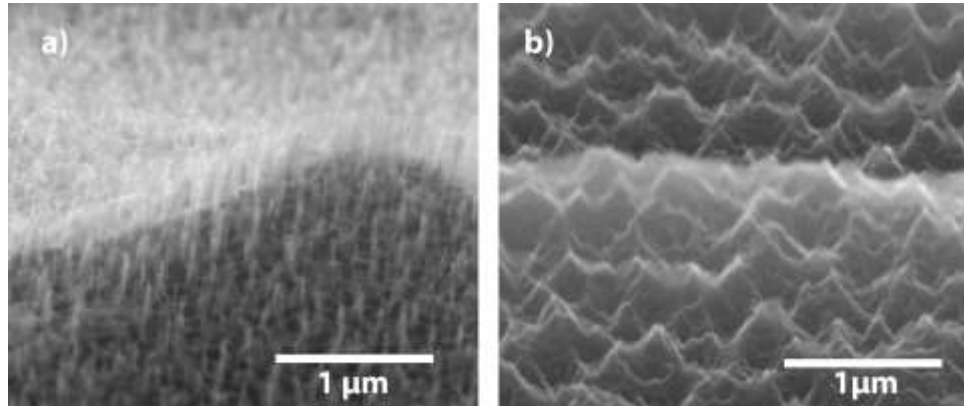
Şekil 29. a) %2.5, b) %5 HF, c) %10 HF ve d) %20 HF. miktarında oluşan yüzeydeki nanoyapıların üstten SEM görüntüleri.

MYA sürecinde gerçekleşen olası mekanizmalardan bölüm 3.1.'de bahsetmiştik.  $HNO_3$  ve Ag indirgenmesiyle enjekte olan holler Si oksitlenmesi ve çözünmesini sağlar. Yüksek HF konsantrasyonunda, metalden Si yüzeyine enjekte olan holler sayesinde Si kolayca aşınır [11]. Aşındırma, nanotel tipi yapı oluşumu ile sonuçlanan metal/Si yüzeyinde sınırlı olmaktadır. Düşük HF konsantrasyonunda metal/Si arayüzeyindeki, hol tüketimi hızı daha düşük olacaktır [13,34]. Bu da hollerin difüzyonunun arayüzeyden ziyade Si yüzeyinde

gerçekleşmesini sağlar. Şekil 30' da düşük ve yüksek HF konsantrasyonu için önerilen reaksiyon mekanizmaları görselleştirilmiştir.



Şekil 30. (a) Üretilen holler metal dendritten geçerek metal/Si arayüzeyine taşınır. Yüksek HF konsantrasyonu reaksiyonu arayüzeyde sınırlar ve aşındırma hızını artırarak metal/Si arayüzeyindeki hollerin tüketimini sağlar. (b) Düşük HF konsantrasyonu metal/Si arayüzeyinden Si yüzeyine hol difüzyonuna yol açar. Reaksiyon her iki durumda da tüm kimyasal türler tükenene kadar devamlı olarak tekrar eder.



Şekil 31. a) %0.5 ve b) %25 HNO<sub>3</sub> miktarlarında oluşan yüzeydeki nanoyapıların kesit SEM görüntüleri.

Şekil 31' de ise sabit HF ve AgNO<sub>3</sub> konsantrasyonunda, iki farklı oranda HNO<sub>3</sub> miktarının yüzey yapılanmasına etkisi gösterilmektedir. Daha önce açıkladığımız aşındırma esnasında oluşan kimyasal mekanizmalara göre artan HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu hol enjeksiyon seviyesini artırmaktadır. Holler metal/Si arayüzeyinde tüketilemez ve arayüzeyden Si yüzeyine artan hol difüzyonu gerçekleşir. Yüzey morfolojisi nanotel tipi yapıdan nano piramitsi yapıya dönüşür.

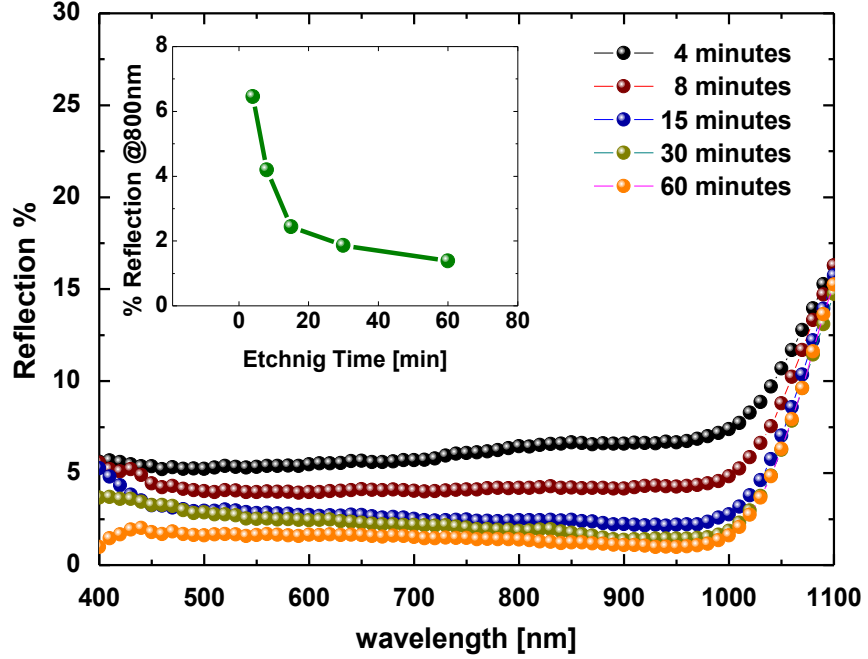
Aşındırma işleminde kullanılan malzemelerden biri olan çözeltideki AgNO<sub>3</sub> miktarının etkisi de araştırılmıştır. Ancak AgNO<sub>3</sub> miktarının yüzey morfolojisi üzerine önemli bir değişimi olmamıştır. AgNO<sub>3</sub> miktarının tek etkisi çok sayıda örneklerin birbiri ardına aynı solüsyonda aşındırılmasına olanak vermesidir. Sonuç olarak örneklerin yansıma değerleri ve yüzey morfolojileri aynı olur.

#### **4.3.2. Yansıma Özellikleri**

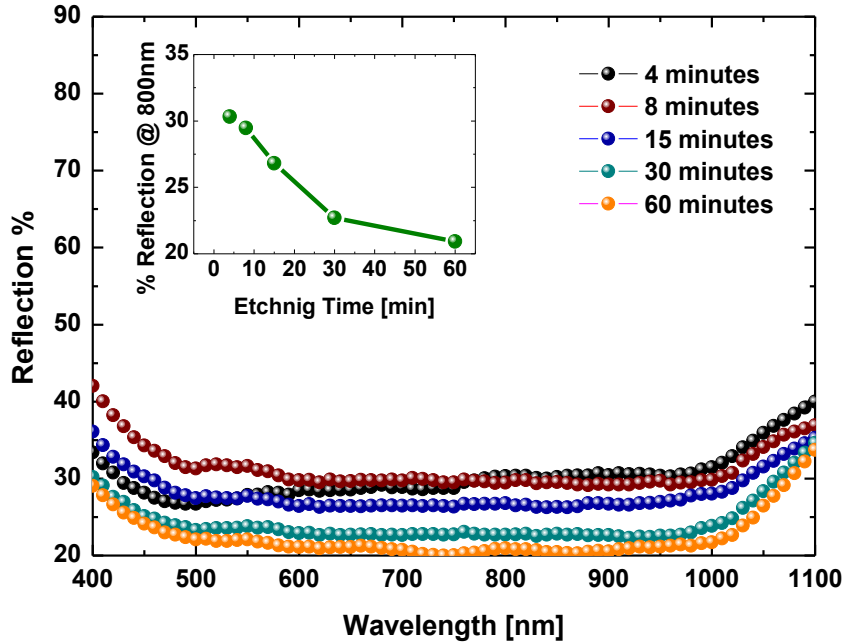
Yüzeyden yansıma sadece yüzeydeki düzgün yansımaları değil dağınık yansımaları da hesaplayan toplayıcı bir küre ile ölçülmüştür. Her bir kimyasal seti için, tüm görünür spektrum boyunca yüzeyin yansıma önleyici özelliğinin artan aşındırma zamanı ile artması gözlenmiştir. Şekil 32' de yüksek HF konsantrasyonunda örnek setlerinin yansıma miktarlarının spektral olarak aşındırma zamanına bağımlılığı verilmiştir. Aynı grup için SEM görüntülerinde gözlenen morfoloji homojen bir biçimde örnek yüzeyini kaplayan nanotel sıraları şeklinde ortaya çıkmıştır. Yüzeyden yansıma aşındırma zamanına bağlı logaritmik olarak azalmıştır ve %2 kadar küçük bir değere ulaşmıştır.

Optik özellikler açısından yansıma değerinin yaklaşık sıfır olması tercih edilse de; güneş pilleri performansı nanotellerin pasivasyon ve temas etme sorunları nedeniyle standart alkali desenin üstünde performans gösteremediğini belirgindir. Diğer taraftan HF miktarını azalttığımız ve örneklerin yansıma spektrumlarını incelediğimizde (Şekil 33), yüksek HF konsantrasyonunda olduğu gibi yansımanın aşındırma zamanı ile azaldığı görülmüştür. Ancak yansıma önleyici performans, yüksek HF miktarında elde edilen sonuç ile kıyasladığımızda oldukça zayıftır. Yansıma değerleri 60 dakikalık aşındırmadan sonra bile %20' nin altına inememiştir. Piramit desene kıyasla bu değer oldukça yüksektir [35].

Yüzey morfolojisi güneş pili uygulamaları için nanotel yapılanmasına kıyasla daha iyi görünse de optik performans yeterli değildir.

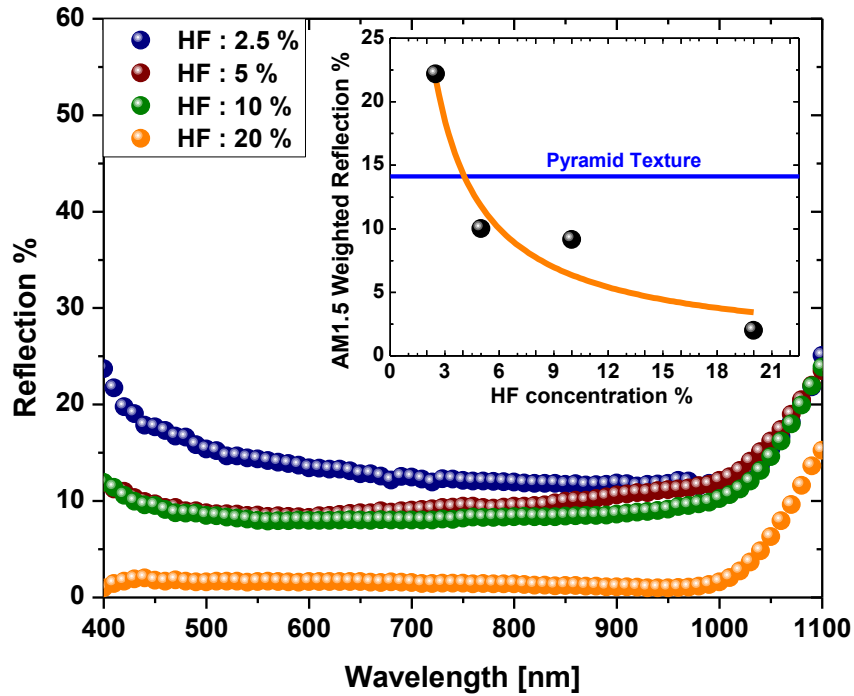


Şekil 32. Yüksek HF konsantrasyonunda farklı aşındırma zamanları için yansımaya eğrileri. İç resimde 800 nm dalga boyundaki yansımaya miktarı zamana bağımlılığı gösterilmiştir.



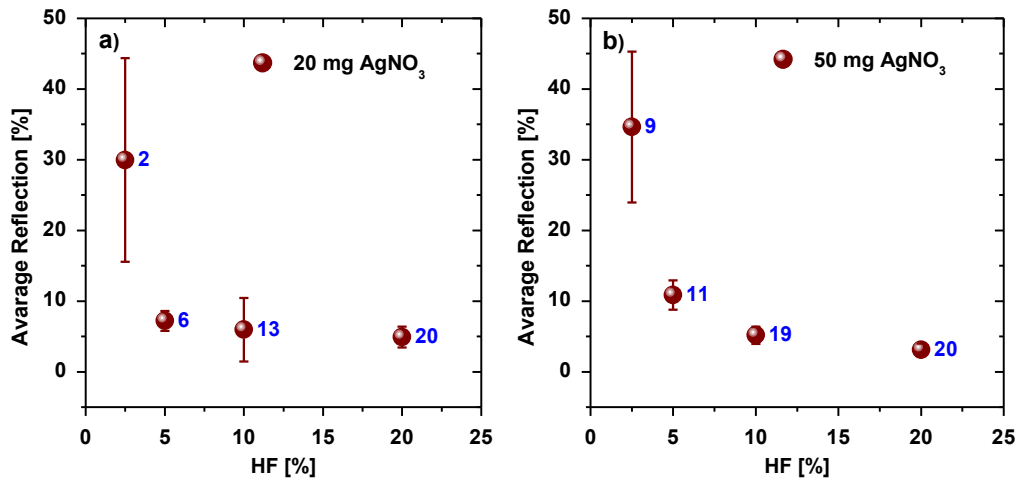
Şekil 33. Düşük HF konsantrasyonunda farklı aşındırma zamanları için yansımaya eğrileri. İç resimde 800 nm dalga boyundaki yansımaya miktarı zamana bağlılığı gösterilmiştir.

Şekil 34' te yansımaya spektrumunun HF konsantrasyonuna bağımlılığı ve desenli örnekler için AM1.5G ağırlıklı yansımaya eğrisi gösterilmiştir. Piramit desenli tek kristal Si için yansımaya eğrisi referans olarak gösterilmiştir. Daha önce bahsedildiği gibi artan HF miktarı yüzeyden daha düşük yansımaya sebep olmaktadır. Bu düşük yansımaya nanotel yapılanmasından sonra yüzeydeki kademeli kırılma indisinden dolayı indis eşleşmesinin bir sonucudur [36]. Bunun yanı sıra düşük HF konsantrasyonlu örnek piramit desenli örneğe kıyasla yüksek yansımaya değerleri göstermiştir. Ortalama HF konsantrasyonunda, ağırlıklı yansımaya piramit desenli örneğin altında olup yüzeyde nanotel yapısı henüz oluşmamıştır. Bu örnekler yeniden birleşmeden doğan kayıpları minimum indirerek optik özellikleri iyileştirmektedir.



Şekil 34. Sabit HNO<sub>3</sub> konsantrasyonunda ve değişen HF oranlarında 60 dakika süre ile aşındırılan örneklerin AM1.5G ağırlıklı yansımaya değişimleri.

Yüzeyin arka arkaya edilebilirliğini araştırmak amacıyla, bir dizi örnek başlangıçtaki çözelti yenilenmeden aynı çözeltide devamlı olarak aşındırılmıştır. Bu proses aşındırma işlemi tamamen bitene kadar tekrar edilmiştir. Aynı çözeltide desenlenen örneklerin sayısı artarken ortalama yansıma miktarları azalmakta ve örneklerin standart sapması düşmektedir (Şekil 35).  $\text{AgNO}_3$  miktarının artması da beklenildiği gibi desenlenen örnek sayısını artırmakta ve standart sapmaları azaltmaktadır. Ortalama HF konsantrasyonunda ve yüksek  $\text{AgNO}_3$  miktarında çözeltiler yenilenmeden daha fazla örneğin desenlenmesine olanak sağlamaktadır (Şekil 35b).

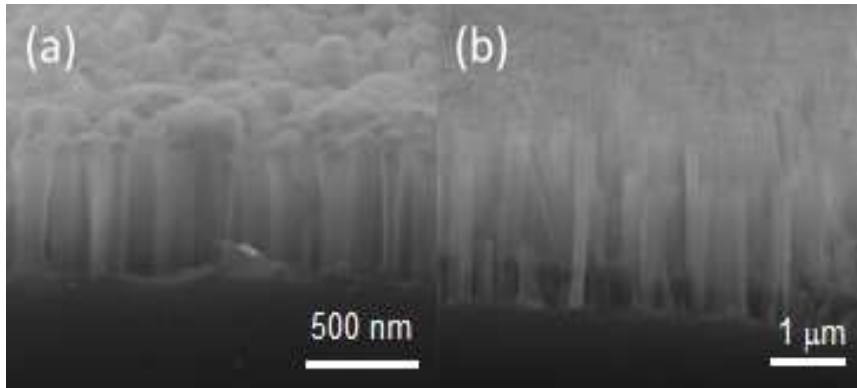


Şekil 35. a) 20 mg  $\text{AgNO}_3$  ve b) 50 mg  $\text{AgNO}_3$  için sabit  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonunda HF oranının bir fonksiyonu olarak örneklerin ortalama yansıma değerleri. (Mavi ile gösterilen sayılar aynı çözeltide aşındırılan örneklerin toplam sayısını göstermektedir)

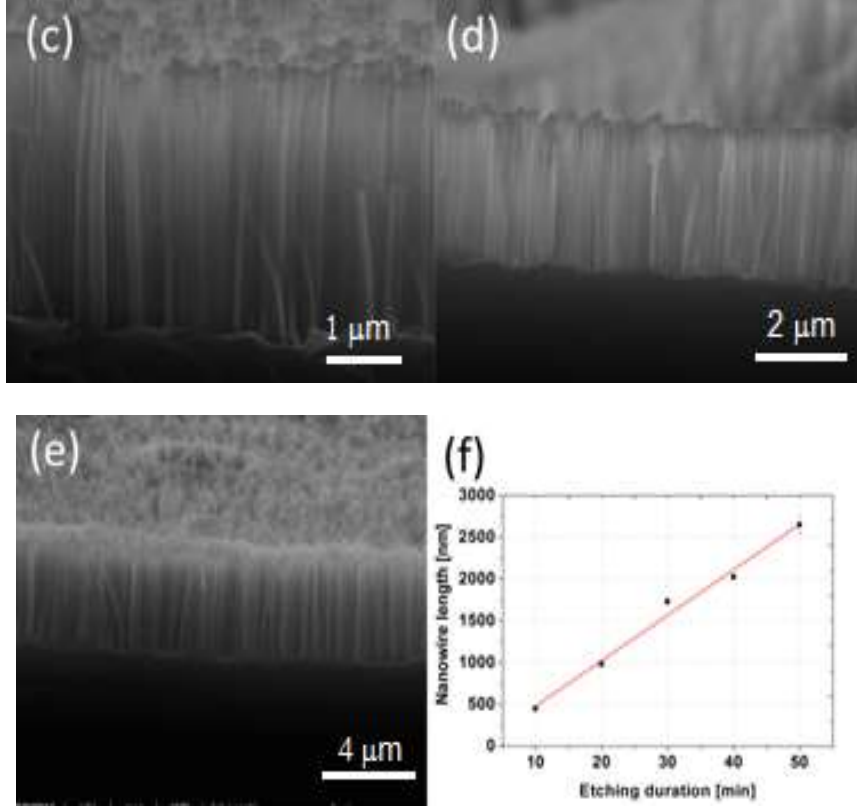
#### 4.4 MYA Yöntemiyle Elde Edilen Nanotellerin Kristal Silisyum Güneş Gözelerine Uygulanması

Si nanotellerin oluşumu için MYA prosesi tek kristal alttaşların üzerine uygulanmıştır. Çözeltiden çekilen gümüş iyonları devamlı olarak galvanik reaksiyonların meydana geldiği alttaş yüzeyiyle temasa geçer. Sonuç olarak Si, alttaş yüzeyinde çukurlar bırakarak  $\text{SiF}_6$  şeklinde çözeltiye dağılır. Bu reaksiyonlar sadece aşındırmanın başladığı yerde meydana gelir. Yüzey boyunca hollerin izotropik ve seçici büyümesinden dolayı, kalan yapı dik olarak dizili Si nanotel sıralarına dönüşür.

Çalışmanın bu bölümünde bir dizi prosesle nanotellerin oluşumunu standart kristal Si güneş pili fabrikasyonuna dahil edilmiş ve beş farklı nanotel uzunluğuna sahip örnekler incelenmiştir. SEM analizleri, aygıt yüzeyinde dik olarak dizili ve iyi kontrol edilmiş Si nanotel sıraları oluşumunu göstermiştir. Tüm alttaşlar için nanotellerin boyu, şekli ve dağılımının düzgün olduğu görülmektedir. 10, 20, 30, 40 ve 50 dakika süre aşındırmayla üretilen nanotellerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 36 a-e' de verilmiştir. Nanotel uzunluğunun aşındırma zamanına bağımlılığı ise Şekil 36f' de gösterilmiştir. Nanotel çapları ise 50-200 nm arasında değişmektedir.

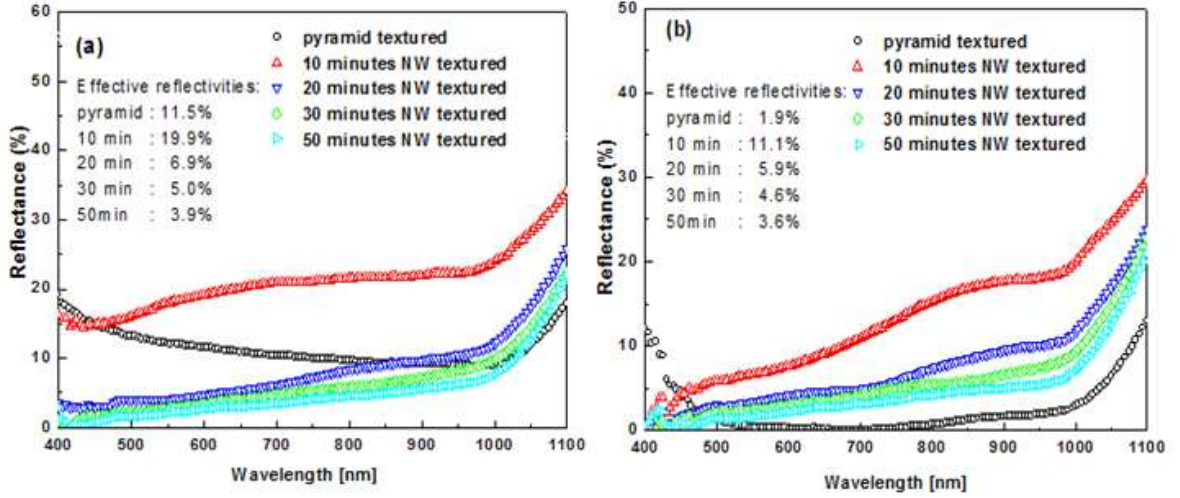






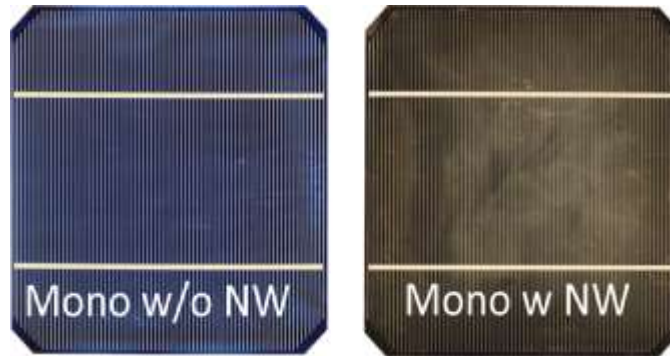
Şekil 36. a) 10, b) 20, c) 30, d) 40 ve e) 50 dk aşındırma zamanlarında tek kristal hücreler üzerinde üretilen Si nanotellerin kesit SEM görüntüleri f) Aşındırma zamanı ile nanotel uzunluğu arasında lineer bir ilişki gözlenmiştir.

Piramit/nanotel desenli alıtaşların yansıma önleyici  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kaplamasından önce ve sonra optik yansıma spektrumları ve AM1.5G ağırlıklı etkin yansımaları Şekil 37' de gösterilmiştir. Nanotellerin boyu arttıkça alıtaşların yansıma değerleri düşmektedir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kaplamasından önce 10 dakika aşındırılan örnek dışında bütün nanotel desenli örnekler alkalın desenli örneklerden daha düşük yansıma değerleri göstermiştir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kaplamasından sonra ise nanotel desenli örneklerde belirgin bir değişim olmaz iken 450 nm dalga boyundan büyük değerlerde alkalın desenli örnek en düşük yansıma değerleri göstermiştir. Dalga boyu 450 nm' den küçük olduğunda yani spektrumun mavi bölgesinde ise nanotelli örnekler düşük yansıma değerlerine ve mükemmel ışık hapsedme özelliklerine sahiptir. Bu özellik Şekil 38' de görülen tamamıyla işlenmiş tek kristal Si güneş gözelerinin rengi ile de kanıtlanmıştır. Hücrelerin yüzeyleri nanotellerin varlığı ile siyah olmuştur.



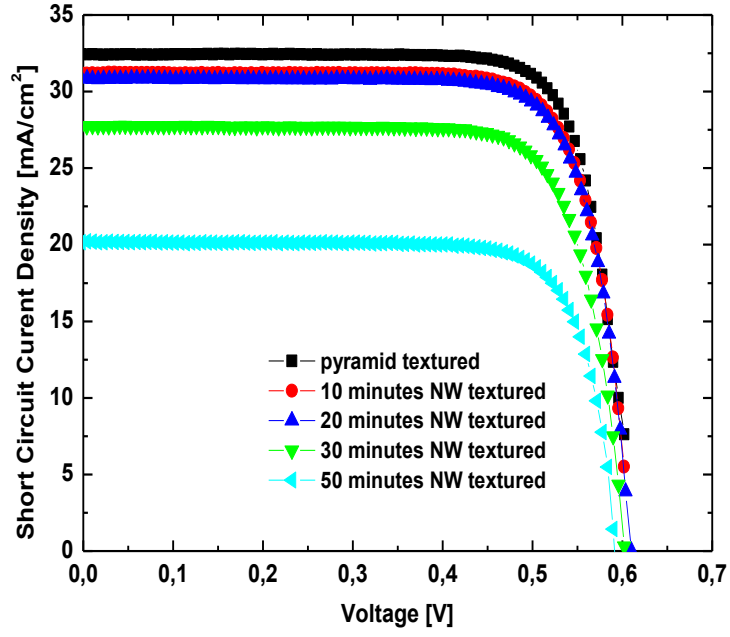
Şekil 37. a) AR Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kaplamasından önce ve b) AR Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kaplamasından sonra örneklerin yansıma spektrumları.

En kısa nanotel boyuna sahip örnek (10 dakika aşındırma ile oluşan) piramit desenli örnekle benzer performans göstermiştir. Performansı artırmak için daha fazla optimizasyon gerekse de deneysel sonuçlarımız Si nanotellerin endüstriyel ölçekteki standart güneş pillerine başarılı bir şekilde uygulandığını göstermiştir.

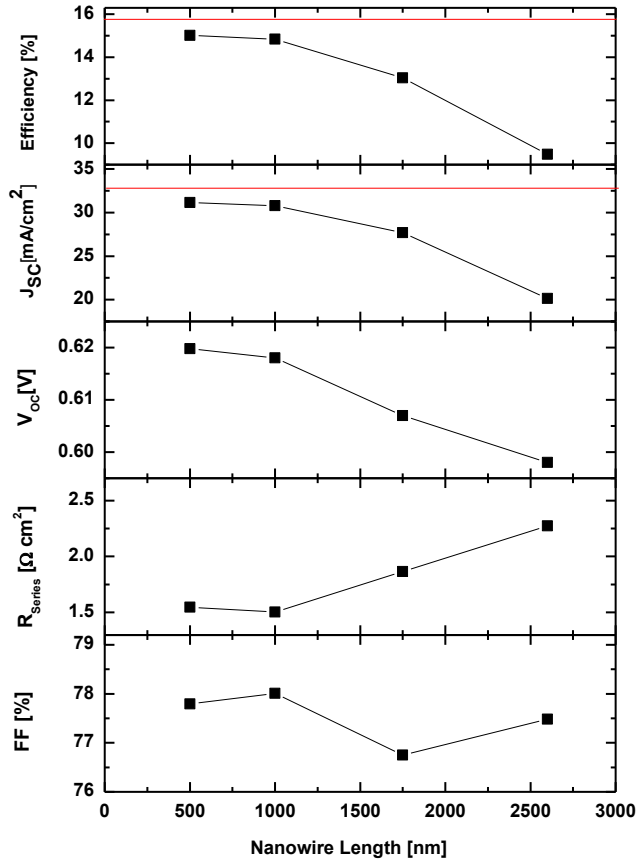


Şekil 38. Tümüyle işlenmiş güneş hücrelerinin fotoğrafı. (a) Standart desenli hücre ile (b) nanotel desenli hücre arasında 450 nm altındaki dalgaboylarında artan soğurma nedeniyle belirgin bir renk değişimi gözlenmiştir.

Güneş pillerinin akım-voltaj ( $I$ - $V$ ) eğrileri Şekil 39' da gösterilmiştir. Fotovoltaik verim, dolum faktörü ( $FF$ ), kısa devre akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ ), seri direnç ( $R_s$ ) ve açık devre voltajı ( $V_{oc}$ ) gibi güneş pili parametreleri  $I$ - $V$  eğrisinden elde edildi ve Şekil 40'da gösterilmiştir.



Şekil 39. Standart test koşulları (AM1.5G, 100W/cm<sup>2</sup>, 25°C) altında farklı tek kristal örneklerin I-V karakteristikleri.

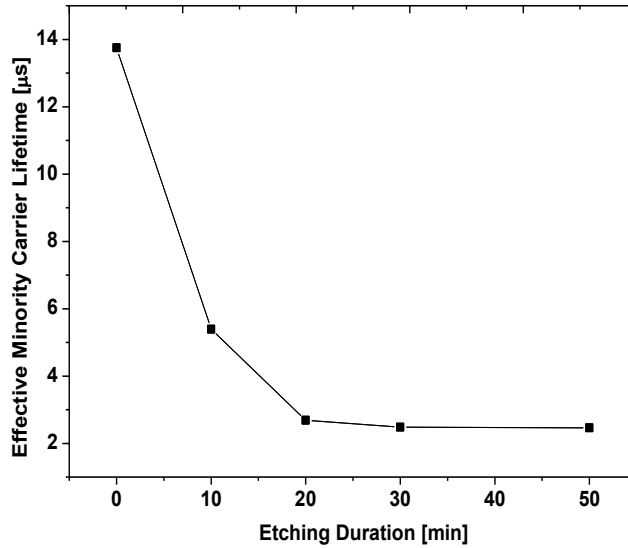


Şekil 40. Tek kristal hücreler için aşındırma zamanının çeşitli güneş pili parametreleri üzerine etkisi. Standart desenli güneş pili parametreleri referans olarak verim ve  $J_{sc}$  grafiklerinde (kırmızı çizgilerle) gösterilmiştir.

$J_{sc}$  ve  $V_{oc}$  nanotel uzunluğu artışı ile azalmakta ve bütün güç veriminde düşmeye sebep olmaktadır. Bu sonuçlar nanotel yüzeyleri boyunca yüzeyde yeniden birleşme artışına atfedilebilir. MYA aşındırma nedeniyle nanotel yüzeylerinde bozuk/dangling Si bağları oluşur ve foto-üretilmiş taşıyıcılar için tuzak enerji seviyeleri olarak bulunur. Dangling Si bağlarının varlığı uzun nanoteller için önem arz etmektedir. Bunun nedeni yeniden birleşme merkezlerinin sayısının toplam yüzey alanını ile artmasıdır (nanotel boyu ile).

Si nanotel uzunluğunun taşıyıcıların yaşam süreleri üzerine etkisi güneş pili parametreleri ile uyum sağlamaktadır. Şekil 41' de örneklerin aşındırma zamanına bağlı olarak azınlık taşıyıcı yaşam süreleri gösterilmektedir.

Yüzeyde yeniden birleşmenin artması nedeniyle, daha uzun Si nanotel sıralarına sahip hücreler için daha düşük azınlık taşıyıcı yaşam süreleri elde edilmiştir. Nanotel uzunluğu arttıkça azınlık taşıyıcı yaşam sürelerinde gözlenen azalma  $V_{oc}$  değerlerinin düşmesine sebep olmaktadır. İyi bir pil performansı nanotel yüzeylerinin geliştirilmiş pasivasyonu ile beklenmektedir.



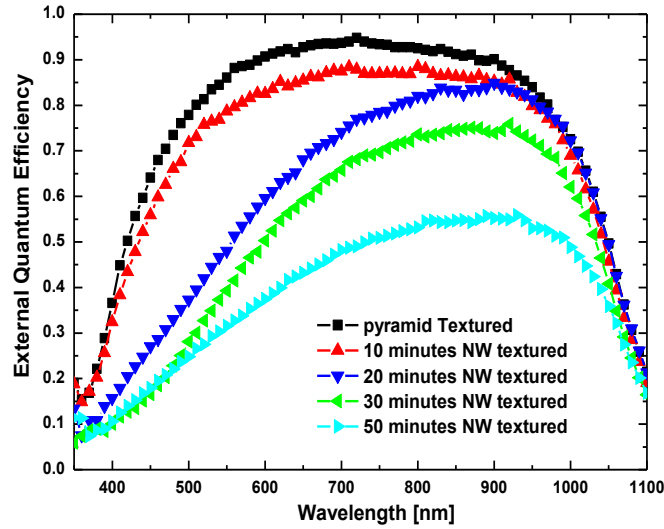
Şekil 41. Etkin azınlık taşıyıcı yaşam sürelerinin aşındırma zamanına bağlılığı

Aşındırma süresi 20 dakika ve daha uzun sürede üretilen hücreler düşük yansımaya

değerlerine sahip olmasına rağmen, bu hücrelerden elde edilen  $I_{sc}$  değerleri 10 dakika aşındırılan ve alkalin desenli hücrelere göre düşüktür. Bu durum aşağıdaki olası etkilerden bir veya daha fazlasına atfedilebilir:

- i) Uzun nanoteller üstünde kontak oluşumunun kalitesiz olması,
- ii) Uzun nanotellere sahip alttaşların bulk kalınlığının azalmasından dolayı bulk soğurmasının düşük olması,
- iii) Uzun nanotellerin yüzeyindeki fazla yeniden birleşmeden dolayı hücrelerin spektrumun mavi bölgesine tepkisinin zayıf olması.

Nanotel uzunluğundaki artış ile  $I_{sc}$  değerlerindeki azalmayı ve güneş pili performansının dalga boyuna bağlılığını araştırmak amacıyla, quantum verimi (QE) ölçümleri yapılmıştır. Harici kuvantum verimi sonuçları Şekil 42' de gösterilmiştir.



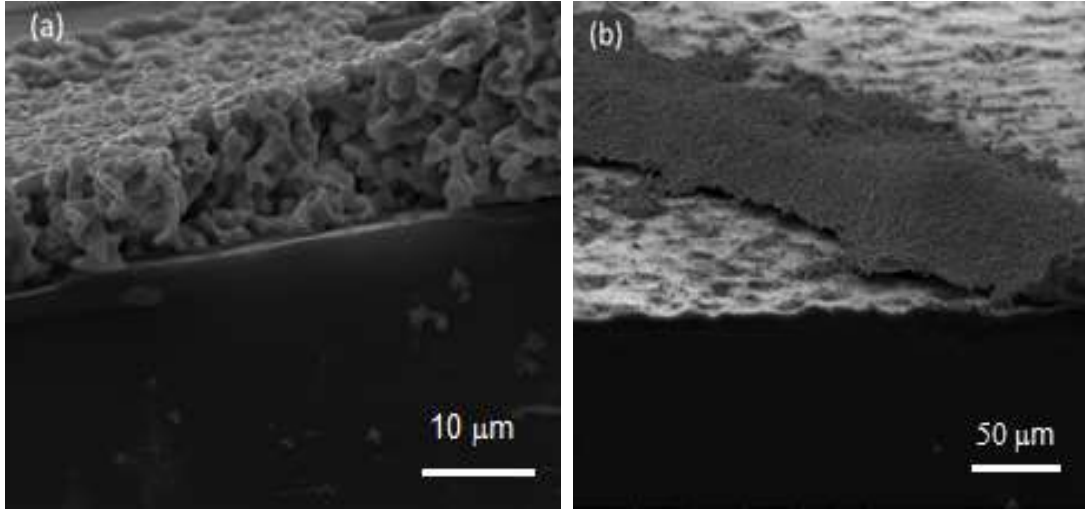
Şekil 42. Piramit desenli hücreye kıyasla farklı nanotel uzunluklarına sahip örneklerin spektral harici kuantum verimleri grafiği.

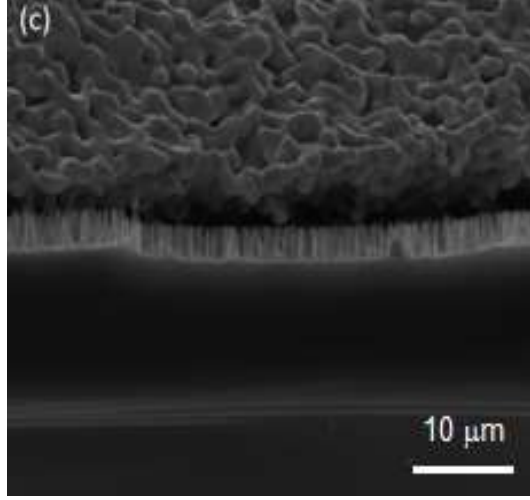
Kuantum verimi sonuçları daha önce sunulan güneş pili parametreleri ile uyum göstermektedir. Ancak, nanotel desenli hücrelerde mavi tepki hızlı şekilde düşmektedir. Foto-üretilmiş taşıyıcılar spektrumun bu bölgesinde hemen yok olmuştur. Bunun nedeni solar radyasyonun mavi bölgesi nanotellerin en üst bölgesinde soğurulması, bu bölgede

Üretilen taşıyıcıların uzun nanotellerden geçerek taşınması ve eklemin oluştuğu bulk bölgeye ulaşmasıdır.

Nanoteller yüksek yüzey/hacim oranlarından ötürü taşıyıcıların difüzyon uzunluğu (yüzeyde yeniden birleşmenin fazla olması sebebiyle) kısadır. Yansıma nleyici özellikler mavi bölgede üstün olmasına rağmen, soğurulan fotonlar nanotelli güneş hücrelerinde foto-akım üretimi için etkin bir Şekilde kullanılmamıştır. Geliştirilmiş yüzey pasivasyonu ve nanotel katkılması üstünde daha iyi bir kontrol ile spektrumun mavi bölgesinde daha iyi bir güneş pili performansı elde edileceği açıktır.

Metal kontakların kalitesi güneş pillerinde etkin yk toplaması için önemlidir. Hücrelerin yüzeyindeki nano-yapılanmadan dolayı, metalizasyon planında yeni bir yaklaşım gerekli olabilir. Bu sebeple, metal kontak oluşumu, testere hasarı aşındırılmış örneklerin ve nanotellere sahip örneklerin kesit SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir (Şekil 43).





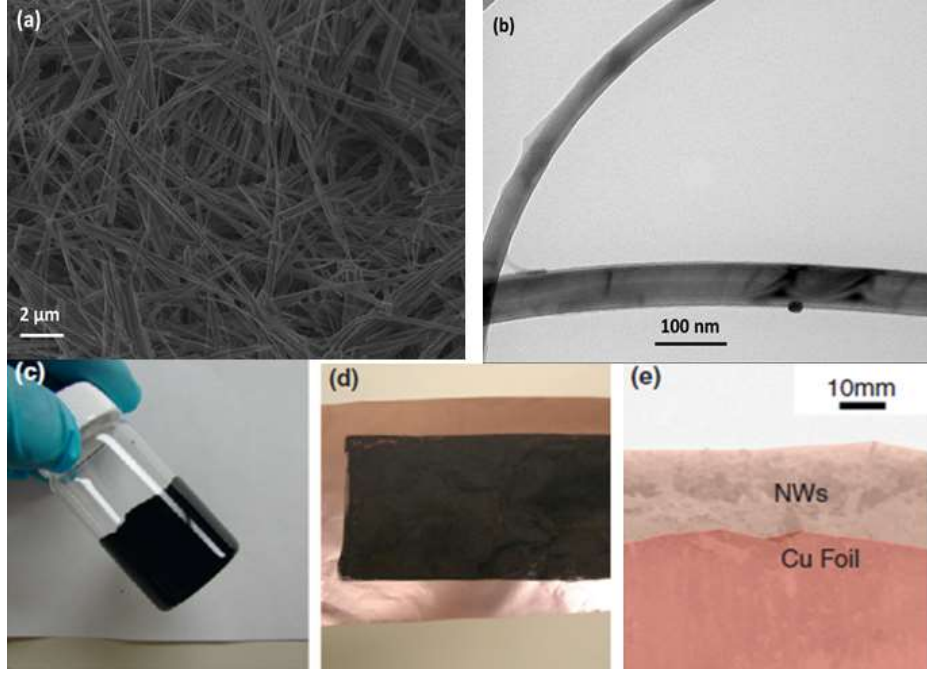
Şekil 43. a) Testere hasarı aşındırılmış, b) ve c) nanotel desenli ön yüzey üzerindeki gümüş kontakların SEM görüntüleri. Gümüş parmak elektrotlar (a)' da gösterilen hücreye düzgün bir şekilde yapışmış; ancak (b) ve (c)'de görüldüğü gibi parmak elektrotlar nanotellerin arasına dağılmamış ve yüzeyde kalmıştır.

SEM görüntülerinden anlaşılacağı gibi, gümüş metal pasta standart güneş pili üzerinde uygun bir metalizasyon oluşturmasına rağmen, kontak alanının küçük olmasından ve nanotellerin hidrofobik doğasından dolayı nanotellere sahip güneş pillerine düzgün bir şekilde tutunamamıştır. Kalitesiz gümüş metal kontak oluşumu, Şekil 40' ta incelediğimiz gibi nanotel uzunluğundaki artış ile azalan FF değerlerinin temel sebebi olabilir. Yine aynı şekilde görüldüğü gibi seri direnç değerleri SEM sonuçlarıyla uyumlu şekilde nanotel uzunluğu ile artmaktadır. Seri dirençte gözlenen artış standart screen print metalizasyonu ile kalitesiz emiter kontak oluşumuna atfedilebilir. Sonuç olarak üretilen taşıyıcılar nanoteller boyunca ön kontakta ulaşana kadar hareket edecekler ve bu da seri direnci artıracaktır. Aygıt karakteristiklerini geliştirmek için yeni metalizasyon malzemeleri ile optimize edilmiş elektriksel kontakların yapısı incelenmelidir.

#### **4.5. MYA Yöntemiyle Elde Edilen Si Nanotellerin Li-ion Pillere Uygulanması**

MYA yöntemiyle üretilen p ve n-tipi Si nanoteller Li-ion pillerde alternatif anot malzemesi olarak test edilmiştir. Şekil 44a ve b' de sonikasyon ile Si alttaşlardan koparılan Si nanotellerin SEM ve TEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 44c bağlayıcılar ve iletken

karbonla birlikte Si nanotellerle üretilen karışımın; Şekil 44d ve e ise "doctor blade" ile bakır folyo üzerine kaplanan karışımın fotoğrafını göstermektedir..

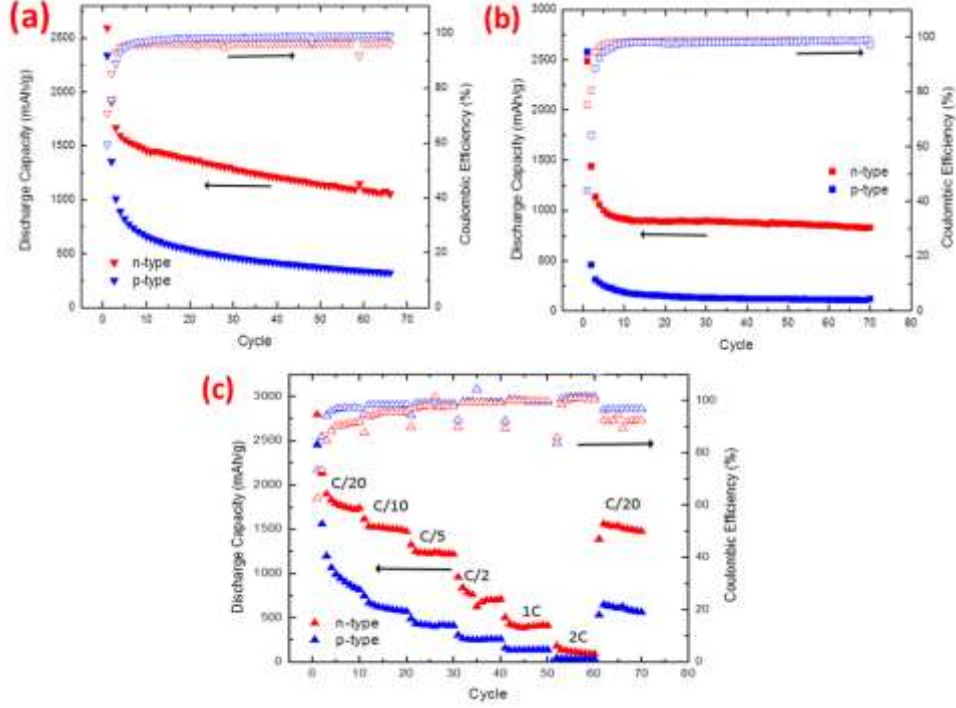


Şekil 44. Silisyum nanotellerin (a) SEM ve (b) TEM görüntüleri. (c) Nanotellerin bağlayıcı maddeler ve iletken karbonla karıştırılmış şeklinin fotoğrafı. (d) ve (e) bakır folyo üzerine kaplanmış karışımın fotoğrafı.

Şekil 45a-c ise karbon, PAA ve NaAlg bağlayıcılarla nanotellerin birleşiminden yapılan n ve p-tipi Si anotların pil verilerini göstermektedir. Kapasiteler nanotellerin ağırlıklarına dayalı olarak sunulmuştur. Bütünüyle bakıldığında n-tipi Si nanotellerden elde edilen piller p-tipinden elde edilenlere kıyasla daha iyi performans sergilemektedir. n-tipi nanotellerden oluşturulan pillerde yavaş bir hızda (C/10) 70 çevrim/döngü yaptırıldığında 1500 mAh/g üzerinde kapasite ve yaklaşık %97 coulomb verimi elde edilmiştir. p-tipi nanotellerden oluşturulanlarda ise aynı döngü hızında 750 mAh/g kapasite ve %98 coulomb verimi elde edilmiştir (Şekil 45(a)). Döngü hızının artması kapasitede azalmaya sebep olsa da 1C döngü hızında n-tipi nanotellerden elde edilen piller yaklaşık 1000 mAh/g sabit kapasite ve %98' den fazla coulomb verimi göstermiştir. p-tipi Si nanotellerden elde edilenlerin kapasitesi ise 500 mAh/g' in altına düşmüştür (Şekil 45(b)). Döngü hızını daha da artırdığımızda (2C), n tipi nanotellerden oluşturulan piller hala yaklaşık 250 mAh/g' lık bir



kapasite göstermesine rağmen p-tipi nanotellerden oluşturulan pillerin kapasitesi sıfıra düşmüştür (Şekil 45(c)).



Şekil 45. p ve n-tipi Si nanotellerden yapılan anotların kapasitesi. a) C/10 döngü hızında 70 döngü, b) 1C döngü hızında 70 döngü, c) C/20 ve 2C arasında çeşitli döngü hızlarında 10 döngü.

## 5. SONUÇ

Proje kapsamında amaca uygun olarak MYA yöntemiyle silisyum nanoteller üretilmiş, elde edilen nanoteller güneş gözelerine ve Li-ion pillere uygulanmıştır. Silisyum alttaşlardan nanotellerin elde edilmesinde ışığın ve farklı kimyasalların etkisi incelenmiş ve en iyi performansa sahip sistemlerin üretim reçeteleri belirlenmiştir. Işık altında üretim için 350 nm UV lamba, 532 nm yeşil lazer, 800 nm kırmızı lazer ve farklı güçlerde halojen lamba kullanılmıştır. Aşındırma esnasında kullanılan ışık kaynaklarına ve çözeltideki kimyasallara göre nanotellerin boyutu (uzunluğu ve çapı) ve şekilleri kontrol altına alınmıştır. Işık altında üretim için yüksek enerjili bir ışık kaynağı (UV lamba ve yeşil lazer ışığı gibi) kullanmak

yerine düşük enerjili bir ışık kaynağı kullanıp gücünü artırarak aşındırma sürecini hızlandırmanın mümkün olabileceği anlaşılmıştır. Işığın yanı sıra farklı kimyasalların da aşındırma sürecinde etkili olduğu gözlenmiştir. Hidrojen peroksit kullanılarak iki aşamalı MYA yöntemiyle elde edilen nanotellerin uzunlukları daha kısa sürelerde daha uzun olurken yüzey morfolojisi de gözenekli bir yapı sergilemektedir. Yansıma önleyici kaplama olmadan aşındırma parametrelerine bağlı olarak %2' ye kadar düşen bir ortalama yansıma gözlenmiştir ve nanoyapıların morfolojisi nanotellerden rastgele piramitlere dönüştürülebilmektedir. Diğer gruplardan farklı olarak aşındırma işleminde HNO<sub>3</sub> kullanmanın endüstriyel ölçekte silisyum desenlenmesi için bir alternatif olabileceği gösterilmiştir.

Projede ayrıca nanotel yüzey desenleme işleminin silisyum güneş pillerine başarılı bir şekilde uygulanabildiği gösterilmiştir. Üretimdeki bir optimizasyonla Si nanotellerin ışık hapsedici tabaka olarak etkili bir şekilde kullanılması mümkündür. Ancak foton enerji dönüştürme ve harici kuantum verimleri nanotellerin yüzeyindeki yeniden birleşme nedeniyle nanotellerin uzunluğundaki artış ile azalmaktadır. Yük toplama verimi yüzey pasivasyonu, katkı yoğunluğu ve nanotel dağılımlarındaki optimizasyonla artırılabilir. Standart Ag pasta kullanan screen print metalizasyonu nanotellerin üstündeki küçük kontak alanı nedeniyle kalitesiz kontak oluşumuna sebep olmaktadır. Dolayısıyla daha uygun bir pasta malzemesi kullanılarak yeni bir metalizasyon planıyla nanotel yapıları yüzeylerde metalizasyonu geliştirmek mümkündür.

Silisyum nanoteller güneş pillerinin yanı sıra Li-ion pillere de uygulanmıştır. Silisyumun grafitte göre önemli derecede fazla Li yük depolama kapasitesi vardır. Ticari kullanımda karşılaşılan en büyük problem pil döngüsü esnasında meydana gelen büyük hacim değişiklikleridir. Nanomalzemeler yapısal bütünlükte önemli bir kayıp olmadan hacim değişikliklerine dayanabilmektedir. n-tipi Si nanotellerden oluşturulan piller 1500 mAh/g yüksek bir kapasite ve %97 coulomb verimi göstermiştir.

Bu proje Texas Üniversitesi araştırmacıları ile ortaklaşa olarak ikili anlaşmalar çerçevesinde yürütülmüştür. 12 ay gibi nisbeten kısa bir süre içinde oldukça kapsamlı çalışmalar hedeflenmiş ve bu hedeflerin çoğuna ulaşılmıştır. Proje çalışmaları sayesinde Texas Üniversitesindeki araştırmacılar ile karşılıklı ziyaretler gerçekleştirilmiş ve son derece verimli bir işbirliği ortamı oluşturulmuştur. Her iki kurumdaki doktora (Pantea Aurang) ve doktora sonrası (İlke Taşçıoğlu) öğrencilerin tez ve akademik çalışmalarına önemli katkı sağlanmıştır.

Ayrıca bu proje sırasında oluşan birlikteliğin bir sonucu olarak, 2015 yılı Nisan sonunda ODTÜ' de düzenlenecek olan SOLAR TR-3 kongresinde bir sempozyum olacaktır. (3<sup>rd</sup> Turkish Solar Electricity Conference and Exhibition). Bu sempozyumda yapılan çalışmalar sözlü olarak sunulacaktır.

Projede çalışan doktora öğrencisinin konu ile ilgili bildirisi, 6-10 Nisan 2015 te ABD'e de düzenlenen "MRS Spring Meeting" toplantısında sözlü olarak kabul edilmiştir.

Proje sonuçlarının kullanıldığı bir bilimsel makale sunulmak üzere hazırlanmaktadır. Ayrıca pil ölçüm işlemleri tamamlandıktan sonra başka bir makale kaleme alınacaktır.

Bu sonuçların ışığında, bu proje hem bilimsel içerik olarak hem de uluslararası işbirliği açısından başarılı geçtiğini söyleyebiliriz.

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

<b>Proje No:</b> 113F217
<b>Proje Başlığı:</b> Si Tabanlı Nano-malzemelerin Geliştirilerek Güneş Gözesi ve Optoelektronik Aygıtlara Uygulanması
<b>Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:</b> Prof.Dr.Raşit Turan, Prof. Dr.Mehmet Parlak, Doç. Dr. Hüsnü Emrah Ünal, Doç. Dr. Derek Baker
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:</b> Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Üniversiteler Mahallesi, Dumlupınar Bulvarı No:1 06800 - Çankaya - ANKARA
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:</b>
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:</b> 01.02.2014 – 01.02.2015
<b>Öz (en çok 70 kelime)</b> Bu projede Si nanotellerin üretilerek güneş gözelerine ve diğer optoelektronik aygıtlara uygulanması hedeflenmiştir. Si nanotellerin elde edilmesinde çeşitli kimyasal konsantrasyonlarının ve ışığın etkisi araştırılmıştır. Bu amaca yönelik olarak kapsamlı malzeme araştırmaları yürütülmüş ve hedeflere büyük ölçüde ulaşılmıştır. Elde edilen nanoteller güneş gözelerinin ve Li-iyon pillerin üretiminde kullanılmıştır. Texas Üniversitesi araştırmacıları ile birlikte, oldukça yararlı ve yeni projeler üretebilecek uluslararası bir işbirliği ortamı yaratılmıştır.
<b>Anahtar Kelimeler:</b> Silisyum nanoteller, güneş gözeleri, metal yardımcı aşındırma, Lityum-iyon piller
<b><a href="#">Fikri Ürün Bildirim Formu</a> Sunuldu mu?</b> Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input type="checkbox"/> <small>Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.</small>
Projeden Yapılan Yayınlar: Projede çalışan doktora öğrencisinin konu ile ilgili bildirisi, 6-10 Nisan 2015 te ABD'e de düzenlenen "MRS Spring Meeting" toplantısında sözlü olarak kabul edilmiştir. Proje sonuçlarının kullanıldığı bir bilimsel makale sunulmak üzere hazırlanmaktadır. Ayrıca pil ölçüm işlemleri tamamlandıktan sonra başka bir makale kaleme alınacaktır.

1. Proje yürütücüsü iletişim bilgileri:

Adı – Soyadı : Raşit TURAN, ODTÜ Fizik Bölümü, Güneş Enerjisi Araştırma ve Uygulama  
Merkezi (GÜNAM), ODTÜ, 06800 Ankara

Unvanı : Prof.Dr.

Telefon : 312-210 50 69

E-posta adresi : turanr@metu.edu.tr