

Farklı Amaçlar İçin Kullanılabilecek n-Tipi Silikon Kaplı Nano Gözenekli Membranların Hazırlanması

Kasım Ocakoğlu^{1,2}

¹ Mersin Üniversitesi, Tarsus Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 33480 Tarsus, Mersin.

² Mersin, Üniversitesi, İleri Teknoloji, Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi, 33343 Yenisehir, Mersin.

e-posta: kasim.ocakoglu@mersin.edu.tr

Geliş Tarihi: 17.04.2016; Kabul Tarihi: 31.08.2016

Özet

Homojen ve tekdüze gözenek çapına sahip nano gözenekli anodik alüminyum oksit kalıplar (AAO) kolay üretim tekniği açısından bir çok uygulama alanında geniş yer bulmuştur. AAO kalıplarının yüzeylerinin farklı fonksiyonel gruplar ile modifiye edilmesi, bu yapıların kararlılıklarını arttırdığı gibi uygulama alanlarını da genişletmektedir. Bu çalışmada, öncelikle düzenli nano kanallara sahip AAO membranlar anodizasyon tekniği ile hazırlanmıştır. Zira, ticari olarak kullanılan AAO membranlarda, düzenli olmayan nano kanal yapılarından dolayı uygulama açısından sorunlarla karşılaşmaktadır. AAO nanogözenekli yapıların potansiyel uygulamalarının artırılması için yapılar Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (PECVD) yardımıyla n-tipi silikon ile kaplanmıştır. AAO membranların n-tipi silikon ile kaplanma aşaması öncesinde anodizasyon işlemine maruz bırakılarak düzenli nano kanallar elde edilmiştir. Ardından, PECVD yöntemi ile AAO membran nano-gözenek yüzeylerinin ve nano kanalların iç duvarlarının yaklaşık 40 nm kalınlığında bir n-tipi silikon tabakası ile kaplanması sağlanmıştır. Bu membranlar AFM, SEM, EDX ve UV-Görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Elde edilen membranların 300-700 nm arasında absorpsiyona sahip olması, membranların n-tipi silikon ile kaplandığını ayrıca teyit etmektedir. Elde edilen şeffaf yapıdaki, n-tipi silikon kaplı membranlar, başta fotovoltaik uygulamalar olmak üzere farklı amaçlara yönelik nano cihaz yapımında kullanılabilir.

Anahtar kelimeler

"Nano Gözenekli Membran"; "n-Tipi Silikon"; "Anodik Alüminyum Oksit Membran"; "AAO"; "Yarı-iletken"; "Nano-aygıt tasarımı".

Preparation of n-Type Silicon Coated Nano-Porous Membrane for Different Purposes

Abstract

Nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) with uniform and homogen pore diameters has been found wide range applications due to easy fabrication processes. Modification of AAO template surface by different functional groups increase the stability of these structures and also their potential utility in many applications. In this study, firstly the membranes which have regular nano-channels was prepared by anodization technique. In fact, commercially available AAO membranes with non-uniform nano-channel formations poses problems in terms of the applications. In order to improve the potential applications of AAO nanoporous structures, the surface of AAO membran was coated with an n-type silicon by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) Method. Before coating of AAO membranes with n-type silicon, the regular nanochannels was obtained by exploring to n-type anodization process. Then, the AAO nanoporous membrane surface and the inner wall were coated with n-type silicon layer by PECVD method with thickness of ca. 40 nm. These membranes were characterized by AFM, SEM, EDX and UV-Visible absorption spectroscopy. The resulting membranes exhibit the absorption between 300-700 nm which confirms also that of n-type membrane is coated with silicone. The obtained transparent n-type silicon-coated membranes can be used in the construction of nano-devices for different purposes, including photovoltaic applications.

Keywords

"Nano-Porous Membrane"; "n-Type Silicon"; "Anodic Aluminium Oxide Membran"; "AAO"; "Semiconductor"; "Nano-device design".

1. Giriş

Fotovoltaik cihazlar başta olmak üzere optoelektronik uygulamalardan biyolojik uygulamalara kadar, kullanılan moleküllerin kendiliğinden organizasyonu ve nano-ölçekte bu yapılanmanın kontrol edilebilmesi, elde edilen cihazların verimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Zira, bu uygulamalarda kullanılan moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, çoğu zaman moleküllerin cihaz içerisindeki üç boyutlu homojen düzenlenmesini engellemektedir [1]. Bu açıdan, özellikle nano boyutta düzenli organizasyonların eldesi için nanogözenekli şablonların kullanılması son yıllarda bir çok disiplinlerarası boyuttaki bilimsel araştırmaya konu olmuştur [2, 3].

Üç boyutlu nano gözenekli şablonlar arasında kontrol edilebilir çap büyüklüğüne ve silindirik forma sahip nano gözenekler içeren anodik alumina oksit membranlar, biyosensör ve/veya fotosensör gibi çok yönlü fonksiyonel nano yapıların kontrollü üretimini sağlamasından dolayı son yıllarda birçok uygulamada aranılan yapılardan olmuştur [4]. Anodik alumina oksit nano gözeneklerinin en büyük avantajı, içerdiği düzenli nano gözenek boyutlarının hedeflenen çalışmaya göre değiştirilebilmesidir. Bu şekilde istenilen boyuttaki nano yapılar (çubuk, nanotel veya kablo) kolaylıkla hazırlanabilir [5]. Anodizasyon potansiyeli, kullanılan elektrolitin pH'ı gibi üretim parametreleri değiştirilerek nano kanalların ve gözeneklerin boyutları kontrol edilebilir [6]. Öte yandan, AAO şablonların asidik ve bazik ortamlarda kimyasal kararlılıklarının yetersiz olması, bunların biyolojik uygulamalar başta olmak üzere bir çok farklı alandaki kullanımını kısıtlamaktadır [7]. AAO şablonların yüzeylerinin farklı fonksiyonel gruplar ile modifiye edilmesi, bu yapıların kararlılıklarını arttırdığı gibi uygulama alanlarını da genişletmektedir. Örneğin, Velleman ve arkadaşları tarafından yapılmış bir çalışmada AAO membranının nano gözenekleri ve kanalları öncelikle silikon dioksit ve sonrasında fluoro silane (PFDS-SiO₂-AAO) kaplanmış ve bu sayede fonksiyonel hale getirilmiş AAO membran, hidrofilik ve hidrofobik boyaların

ayrılması için kullanılmıştır [8]. Yüzey modifikasyonlarının en büyük avantajı, istenilen yapıların fiziksel, biyolojik ve kimyasal özelliklerinin gelişmesini sağlarken nanogözenekli yapıların bozulmadan kalmasını sağlamasıdır [9]. Uygulama amacına bağlı olarak farklı fabrikasyon teknikleri ve yüzey modifikasyon malzemeleri AAO yapıları çeşitlendirmekte kullanılabilir. Ticari olarak kullanılan AAO membranlarda, düzenli olmayan gözenek yapılarına ve nano kanallara sıklıkla rastlanmakta ve bunların varlığından dolayı uygulama açısından sorunlarla karşılaşmaktadır. Bu açıdan, anodizasyon işlemi AAO membranlardaki gözenek yapılarının ve nano kanalların hedeflenen uygulamanın amacına göre istenilen düzeye getirilmesi için gerekmektedir.

Bu çalışmada, öncelikle düzenli nano kanallara sahip AAO membranlar anodizasyon tekniği ile hazırlanmış ve bunların potansiyel uygulamalarının arttırılması için yapılar, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme tekniği yardımıyla n-tipi silikon gibi bir yarı-iletken ile kaplanmıştır.

2. Materyal ve Metot

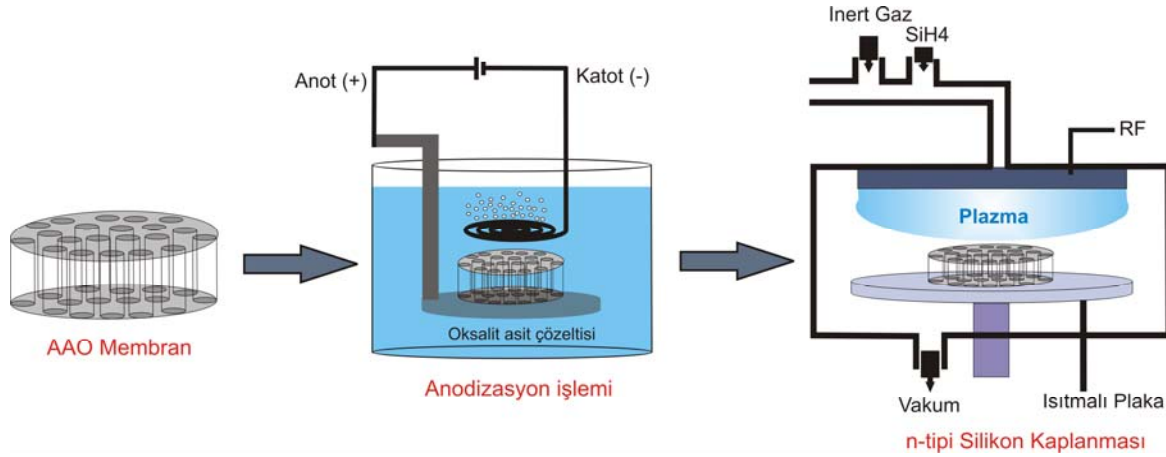
AAO membranların anodizasyonu sırasında kullanılan oksalik asit (H₂C₂O₄) ve fosforik asit (H₃PO₄) sigma-aldrich firmasından, AAO membranlar ise (0.2 µm gözenek çapına sahip) Whatman International Ltd. şirketinden ticari olarak temin edilmiştir. AAO membranların karakterizasyonu için AFM (Park Sytem XE-100)-SEM (Zeiss/Supra 55), UV-Vis Spektrofotometre (Analytik Jena, Specord 210 Plus) cihazları kullanılmıştır. Elde edilen AFM topografik görüntüleri Park System XEI yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir.

2.1. Anodik Alüminyum Oksit (AAO) Nano-Gözenekli Yapıların Hazırlanması

AAO membranlar, n-tipi silikon ile kaplanmadan önce çok daha düzenli nano kanalların eldesi için anodizasyon işlemine maruz bırakılmıştır. Bu amaçla membranlar, içerisinde 0.3 M oksalik asit çözeltisi bulunan, bir DC güç kaynağının bağlı olduğu sisteme yerleştirilmiş ve çözelti sıcaklığı 15

°C'de sabit tutularak dört aşamada (sırasıyla birinci anodizasyon 20 dk, ikinci 10 dk, üçüncü 10 dk ve dördüncü 90 dk olacak şekilde) 27 Volt'luk bir potansiyel farkı uygulanarak anodizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir [1]. Anodizasyon işlemi sonrasında nano gözenek çaplarının genişlemesi ve membran et kalınlığının inceltilmesi amacıyla AAO membranlar 0.1 M fosforik asit çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında 60 dakika süreyle bekletilmiştir.

Fosforik asit çözeltisi içerisinde bekletilen membranlar dikkatlice çözelti içerisinde çıkartılarak sırasıyla distile su, etanol ve aseton ile yıkanmıştır. Membranların kuruması, membran gözeneklerinde herhangi bir çözgenin kalmaması ve gözenek duvar yüzeyindeki bütün Al-O bağlarını ortaya çıkarılabilmesi için 90 °C vakum altında membranlar tavlansmıştır [1].



Şekil 1. n-Tipi silikon kaplı nano gözenekli membranların hazırlanma basamaklarını gösteren şematik gösterim.

2.2. AAO Nano-Gözenekli Yapıların n-Tipi Silikon İle Kaplanması.

Nano gözenekli membranların anodizasyonu sonrası n-tipi silikon ile kaplama işlemi Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD Vaksis, Türkiye) tekniği kullanılarak yapılmıştır. AAO membran, kaplama işleminin yapılacağı PECVD sistemine yerleştirildikten sonra alttaş vakum altında (0.8 Torr) 200 °C sıcaklığa kadar ısıtılmış ve ortama kaplama işlemi için gereken silan (155 sccm, %10 H₂ içeren SiH₄) ve fosfin (75 sccm, %2 H₂ içeren PH₃) gazları uygun basınç değerlerinde gönderilmiştir. Kaplama işlemine uygun atmosfer ortamı oluşturduktan sonra ortama RF sinyali uygulanarak gazların reaktif iyonlara dönüşmesi sağlanmıştır.

3. Bulgular

Şekil 1'de n-tipi silikon kaplı nano gözenekli membranların hazırlanmasına ilişkin şematik gösterim verilmektedir. Oksalik asit ortamında yapılan elektrokimyasal anodizasyon işlemiyle, kaplama öncesi AAO membranının nano kanalları çok

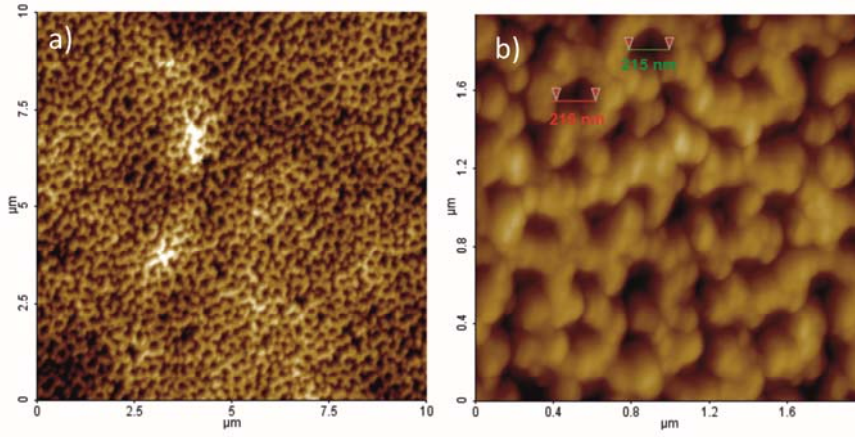
daha düzenli bir yapıya ulaşmaktadır. Bu basamakta giderilemeyen kusurlar için oda sıcaklığında fosforik asit çözeltisi içerisinde ikinci bir uygulama yapılarak hem bu kusurların büyük ölçüde giderilmesi hem de membran et kalınlığının inceltmesi sağlanmıştır. Bununla ilgili detaylı AFM topografik görüntüleri gözenek çaplarının yaklaşık 200 nm civarında olduğunu göstermektedir (Şekil 2).

PECVD sistemiyle n-tipi silikon kaplama basamağında kaplama kalınlığını etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Bunlar arasında işlem esnasında uygulanan vakum, kullanılan silan gazı konsantrasyonu, kaplamanın yapılacağı sıcaklık ve kaplama süresi gibi parametreler sayılabilir. Verilen deney şartlarında üç dakikalık kaplama süresi sonrasında AAO membran nano-gözenek yüzeylerinin ve nano kanalların iç duvarlarının yaklaşık 40 nm kalınlığında bir n-tipi silikon tabakası ile kaplanması sağlanmıştır.

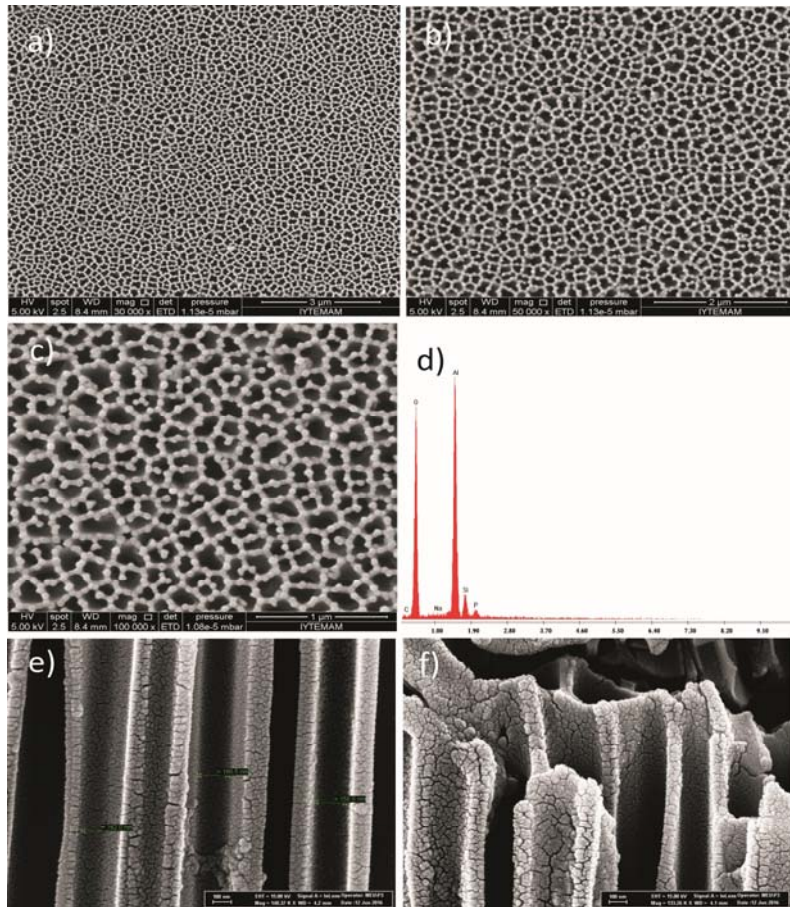
Şekil 3 ve 4'de verilen n-tipi silikon kaplı AAO membranların farklı büyütme oranlarındaki SEM ve

AFM görüntüleri bunu destekleyecek niteliktedir. Başlangıçta 200 nm olan gözenek çaplarının kaplama işleminden sonra yaklaşık olarak 160 nm olduğu (et kalınlığının artmasından dolayı) ve nano kanalların kesinlikle tıkanmadığı görülmektedir. Şekil 3e ve f'de verilen, membranın yan kesitinden alınmış SEM görüntüleri bunu teyit etmektedir. Bu noktada kullanılan yöntemin avantajı da açıkça ortaya çıkmaktadır. Zira birçok çalışmada kaplama

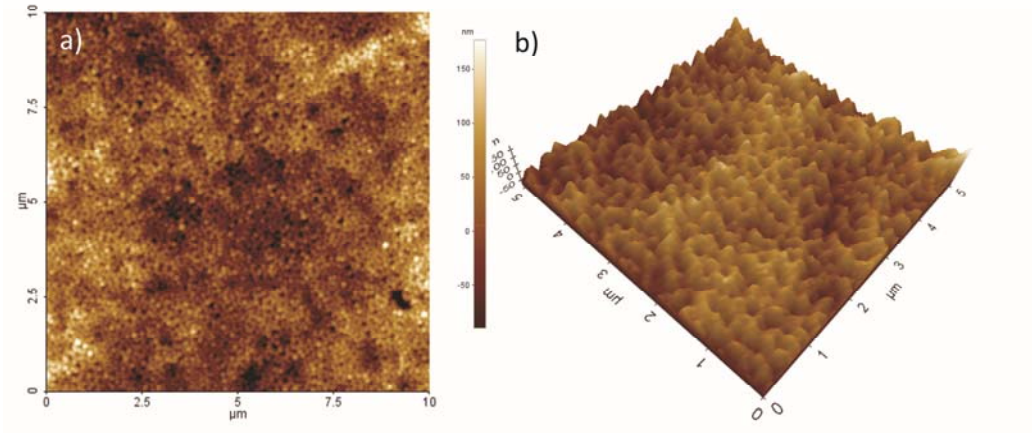
için kullanılan malzeme nano gözenekleri tamamen doldurmakta ve bu nedenle yüzeyi işlevsel hale getirilmiş gözenekli yapıların eldesi imkansız hale gelmektedir. Şekil 3d'de verilen Enerji Dağılımlı X-ışınları Mikro Analiz (EDX) spektrumu ise n-tipi silikon oluşumunu teyit eden Si ve P elementlerinin varlığını ortaya koymaktadır.



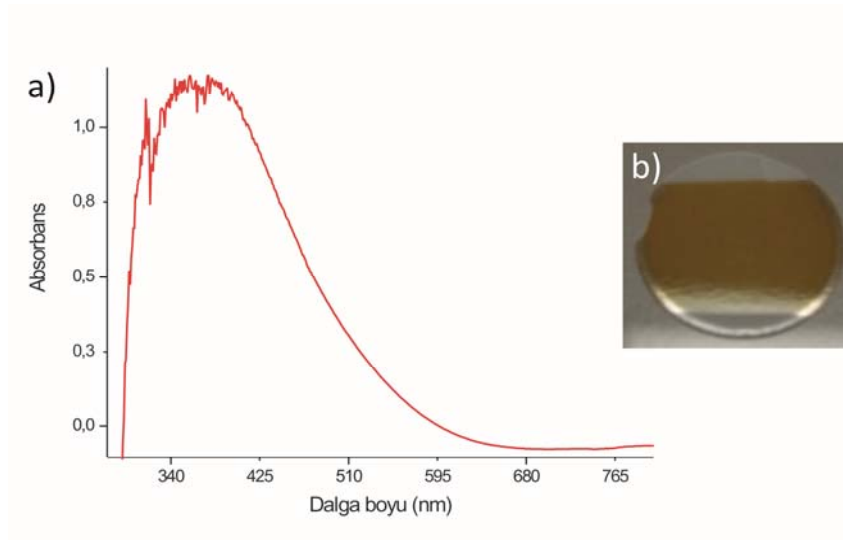
Şekil 2. Anodizasyon işlemi yapılmış AAO membrana ait topografik AFM görüntüleri. (b) a'da verilen görüntünün büyütülmüş hali.



Şekil 3. (a-c) n-Tipi silikon kaplı AAO membranların farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri, (d) Enerji Dağılımlı X-ışınları Mikro Analiz (EDX) spektrumu. (e-f) Membranların yan kesitten alınmış SEM görüntüleri.



Şekil 4. (a) n-Tipi silikon kaplı AAO membrana ait topografik AFM görüntüsü. (b) 3-Boyutlu topografik AFM gösterimi.



Şekil 5. (a) n-Tipi Silikon Kaplı AAO membrana ait UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumu. (b) şeffaf yapıdaki AAO membrana ait bir fotoğraf görüntüsü.

4. Sonuçlar

Anodizasyon tekniği ile hazırlanmış düzenli nano kanallara sahip AAO membranlar, Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD) yöntemiyle başarılı bir şekilde n-tipi silikonla kaplanmıştır. Bu membranlar AFM, SEM, EDX ve UV-Görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Kaplama işleminden sonra nano kanalların dolarak kapanmaması kullanılan yöntemin avantajını da açıkça ortaya koymaktadır. Bu sayede kaplama için kullanılan silan gazı nano kanallar içerisine hızlıca difüze etmiş ve iç

duvar yüzeylerinin kaplanmasını sağlamıştır. Elde edilen şeffaf yapıdaki, n-tipi silikon ile yüzeyi kaplanarak fonksiyonel hale getirilmiş membranlar, başta fotovoltaik uygulamalar başta olmak üzere optoelektronik ve biyolojik uygulamalara kadar birçok alana yönelik olarak nano cihaz yapımında kullanılabilir.

Teşekkür

Bu çalışmadaki değerli desteklerinden dolayı Ersan Harputlu, Mehmet Karaman ve Prof. Dr. Raşit Turan'a teşekkürü bir borç bilirim.

Kaynaklar

1. Ocakoglu, K., Joya, K. S., Harputlu, E., Tarnowska, A., Gryko, D. T., 2014. Nanoscale bio-inspired light-harvesting system develop from self-assembled alkyl-functionalized metallochlorins nano-aggregates. *Nanoscale*, **6**, 9625-9631.
2. Platschek, B., Keilbach, A., Bein, T., 2011. Mesoporous Structures Confined in Anodic Alumina Membranes. *Adv. Mater.*, **23**, 2395–2412.
3. Eddy Jai Poinern, G., Ali, N., Fawcett, D. 2011. Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development. *Materials*, **4**, 487-526.
4. Hönicke, D., Dietzsch, E., 2002. in *Handbook of Porous Solids*, Vol. 4 (Eds: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH, 1395.
5. Lakshmi, B. B., Dorhout, P. K., Martin, C. R., 1997. Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro- and Nanostructures. *Chemistry of Materials*, **9**, 2544-2550.
6. Nishinaga, O., Kikuchi, T., Natsui, S., Suzuki, R. O., 2013. Rapid fabrication of self-ordered porous alumina with 10-/sub-10-nm-scale nanostructures by selenic acid anodizing. *Scientific reports*. **3**, 2748.
7. Lee, C. W., Kang, H. S., Chang, Y. H., Hahm, Y. M., 2000. Thermotreatment and Chemical Resistance of Porous Alumina Membrane Prepared by Anodic Oxidation. *Korean J Chem Eng.* **17**, 266-272.
8. Velleman, L., Triani, G., Evans, P. J., Shapter, J. G., Losic, D., 2009. Structural and chemical modification of porous alumina membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, **126**, 87–94.
9. Aramesh, M., Cervenka, J., 2014. Surface Modification of Porous Anodic Alumina for Medical and Biological Applications, *Nanomedicine* (Eds.: Professor Alexander Seifalian, Achala de Mel, Deepak M. Kalaskar) Chapter 18.