

Anodizasyon Akım Yoğunluğunun Lüminesans Bozunum Zaman Sabitine Etkisi

E.KAYAHAN

Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Anıtpark Kocaeli

Özet: Bu çalışmada, farklı anodizasyon akım yoğunluklarında üretilmiş gözenekli silisyumun (PS), havada sürekli UV ışığı (254 nm) aydınlanması altında zamana bağlı fotoluminesans (PL) spektrum bozunumu incelenmiştir. Sürekli UV aydınlatılmasında, yüksek akım yoğunluğunda üretilen numunelerin (10 ve 30 mA.cm⁻²) PL spektrum şiddeti azaldığı ve spektrum tepesinin mavi kaydığı gözlenmiştir. Ayrıca, bu numuneler için PL şiddet bozunumunun iki zaman sabitli exponansiyel bir yaklaşıma uyduğu ve 3 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda üretilen numune için ise PL şiddet bozunumunun sabit bir fonksiyonla ifade edilebileceği tespit edilmiştir. Artan akım yoğunluğu ile PL spektrum şiddeti artar ve spektrum tepe noktası 12 nm civarında düşük enerji yönünde yer değiştirir. UV ışığı (366 nm) altında beklenen numunelerin FTIR spektrumlarındaki Si-H_x bağlarına ait soğurma piklerinde (2060-2150 cm⁻¹) azalma, Si-O-Si gerilme (1000-1200 cm⁻¹) ve Si-H deformasyon bağlarına (830 cm⁻¹) ait soğurma piklerinde artma gözlenmiştir. PL bozunumunda yüzey kimyasal yapısı etkili rol oynamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Gözenekli silisyum, FTIR, fotoluminesans, PL bozunumu

The Effect of Anodization Current Density on Luminescence Decay Time Constant

Abstract: In this study it was investigated time dependent photoluminescence (PL) decay of porous silicon. (PS) produced at different anodisation current densities, under continuous illumination of UV light (254 nm) in air. Under this illumination, it was observed a decrease in the intensity of PL spectrum, and a blue shift of the spectrum for the samples produced in high current densities (10 and 30 mA.cm⁻²). In addition, for these samples, the PL intensity decay obeys an exponential approach with two time constant, and for the sample produced in 3 mA.cm⁻² current density, PL intensity decay can be defined by a constant function. As the current density increases, PL spectrum intensity increase, and spectrum peak shift toward to low energy region by about 12 nm. For the samples under UV illumination, it was observed that absorption peaks of Si-H_x bonds (2060-2150 cm⁻¹) decrease, and the absorption peaks of Si-O-Si stretch bond (1000-1200 cm⁻¹) and Si-H deformation bond (830 cm⁻¹) increase in FTIR spectrums. In PL decay, changes in the chemical structure of the surface play important role.

Keywords: Porous silicon, FTIR, photoluminescence, PL decay

Giriş

Gözenekli silisyumun (PS), oda sıcaklığında görünür bölgede etkili lüminesans (PL) özelliği [1], optoelektronik teknolojinde olası uygulamaları ve mevcut silisyum mikroelektronik teknolojisine çok kolay tümelştirilme düşüncesinden dolayı bilim adamlarının aşırı ilgisini çekmektedir. Gözenekli silisyumda gözlenen lüminesans için çeşitli teoriler ortaya atılmaktadır. Bu olay, bazı araştırmacılar tarafından PS'nin mikrokristal veya amorf yapısına atıf edilirken [1-3], bazı araştırmacılar lüminesans olayının PS yüzeyinde oluşan Sloxene (Si₆O₃H₆) benzeri moleküllerde oluştuğuna inanır [4]. Son zamanlarda araştırmacılar yüzey durumları ile desteklenmiş kuantum tutulma etkisi üzerinde yoğunlaşsalar da [5], PS'den elde edilen lüminesansın nereden kaynaklandığı hakkında kesin bir model yoktur [6,7]. PS'nin olası uygulamalarına

geçilmeden önce PL'de gözlenen kararsızlık çözümlenmelidir. Bu sebepten, PL bozunumunun fiziksel mekanizması araştırılmalıdır ve bu konuda yeni deneysel çalışmalara ihtiyaç vardır.

Canham ve Tischler [1,8] PS yüzeyindeki Si-H bağlarının PL için şart olduğunu öne sürerken, Tsai ve arkadaşları [9] ise Si-H₂ bağlarının daha önemli olduğunu vurgulamıştır. PS ile yapılan tavlama deneylerinde, 400 C civarlarında PL şiddetinin azaldığı gözlenmiş ve bu azalmayı bu sıcaklıkta H atomunun PS yüzeyinden ayrılması ile açıklanmıştır [10]. Anodik ve termal oksitlenme neticesinde PL spektrumu mavi kayması yapar [11]. Bazı araştırmacılar PL özelliğini, PS örneklerini 2-3 hafta atmosferde beklettikten sonra ölçmüşler ve atmosferdeki

oksidasyonun PL olayında etkili rol oynadığını vurgulamışlardır[12].

Bu çalışmada, farklı akım yoğunluklarında üretilmiş PS'lerin sürekli UV (254 nm) ışığı altında aydınlatılması ile zamana bağlı lüminesans şiddetinde meydana gelen bozunum incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, gözlenen lüminesansın çok hızlı bozunuma uğradığı ve bu bozunumda PS yüzey kimyasal yapısının etkili olduğunu göstermektedir.

PS Üretimi Ve Deneysel Detaylar

Gözenekli silisyum hidroflorik (HF) asit ortamında hem anodizasyon hem de lekelenme (elektrot kullanılmadan) yöntemleri ile elde edilebilir. PS üretimi için en yaygın olarak anodizasyon yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde, HF asidi ile hazırlanan çözelti elektrolit, platin elektrot katot ve kristal silisyum anot olarak kullanılır. Bu çalışmada kullanılan numuneler anodizasyon yöntemi ile elde edilmiş olup, kullanılan üretim hücre geometrisine göre kristal silisyumun yalnızca bir tarafı (parlak kısım) elektrolit ile temas halindedir. Gözenekli silisyum, p-tipi, Bor (B) katkı (100) yönelmesinde, 10-20 ohm.cm öz direncine sahip kristal silisyumdan (c-Si) elde edilmiştir. Elektrolit olarak 40% HF: 99,9 % Etanol=1x4 (hacimsel) karışımından elde edilen çözelti ve akım yoğunluğu olarak J=3, 10 ve 30 mA.cm⁻² kullanılarak üç farklı numune hazırlanmıştır. Anodizasyon zamanı 10 dakika seçilmiştir. Anodize edilen yüzey alanı 0,95 cm². Anodizasyon işlemi karanlıkta yapılmış olup, anodizasyon sonrası elde edilen gözenekli silisyumlar deiyonize su ile yıkanarak bir vakum pompası yardımı ile (rotating-vane vacuum pump) plastik desikatör içinde 10 Pa basınç altında 15 dakika sürede kurutulmuştur. PL uyarılması ve bozunum çalışmaları için 254 nm dalga boyulu ışınlar kullanılmıştır. PL spektrumu PC kotrollü bir spektrometre (diyot dizgeli, fiber girişli) yardımı ile 14 bit çözünürlükte, 10 ms entegrasyon zamanında ölçülmüştür. Fourier Dönüşümlü Infrared (FTIR) spektroskopisi ölçümleri için Shimadzu FTIR-8201PC markalı spektrometreden faydalanılmıştır (400-4000 cm⁻¹ spektral genişlikte ve 4 cm⁻¹ duyarlıkta). Tüm üretim ve spektroskopik ölçme işlemleri laboratuvar koşullarında gerçekleştirilmiştir. Spektroskopik ölçme işlemleri kurutma işleminden hemen sonra (< 3 dak.) yapılmıştır.

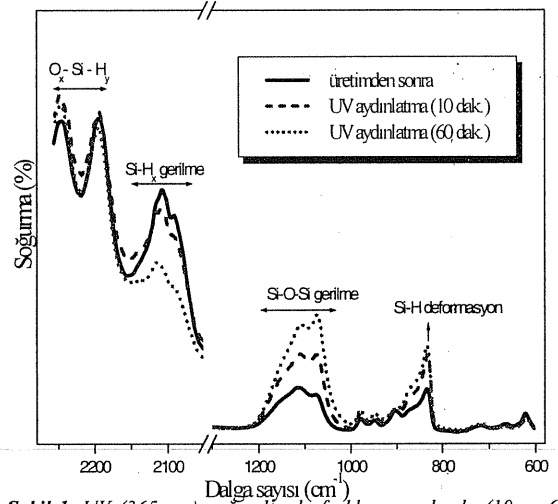
Spektroskopik Ölçümler

FTIR soğurma spektroskopisi ölçümleri

FTIR soğurma spektroskopisi, bilimsel araştırmalarda kullanılan spektroskopik tekniklerin içerisinde örneğe hasar vermeden ölçüm yapılabilen tekniklerden birisi olarak bilinir. PS'nin yüzey kimyasal yapısının belirlenmesinde sıkça kullanılan bir tekniktir.

PL uyarılması için kullanılan UV ışık kaynaklarının PS yüzeyinin kimyasal yapısında ne tür değişiklik yaptığını anlayabilmek için, 10 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda üretilen farklı bir numune 10 ve 60 dakika zaman aralıklarında havada 366 nm UV ışığı altında bekletilmiştir. Şekil 1'de gösterilen bu numuneye ait

FTIR soğurma spektrumunda UV aydınlatmasının etkisi ile yüzeyinde önemli yapısal değişikliklerin olduğu gözlenmektedir.



Şekil 1. UV (365 nm) ışığı altında farklı zamanlarda (10 ve 60 dak.) aydınlatılan gözenekli silisyumun FTIR soğurma spektrumu değişimi.

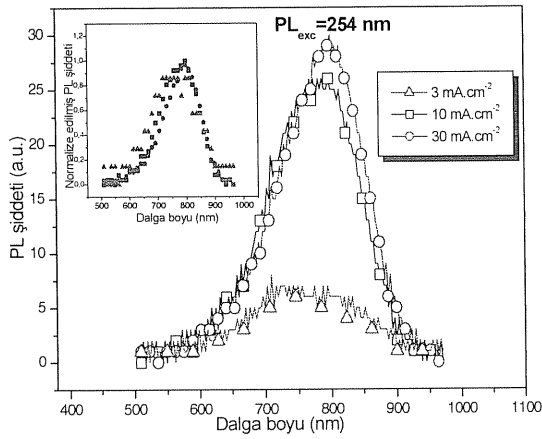
Şekil 1'de Si-H_n (n ≥ 1) bağlarına ait üç titreşim bölgesi bulunmaktadır. Bunlar, 2300-2000 cm⁻¹ gerilme modu, 800-1000 cm⁻¹ bükülme-makaslama modu, 750-600 cm⁻¹de dalgalanma modu şeklindedir[13]. Ayrıca, Sperveslage ve arkadaşları [14] tarafından PS'nin FTIR spektrumunda O_xSiH_y titreşim mod bölgesi 2160-2240 cm⁻¹de bulunmuş ve 1050-1200 cm⁻¹ de bulunan geniş pik Si-O-Si asimetrik gerilme piki olarak bilinir ve birçok araştırmacılar için karakteristik kabul edilir [15]. T.V. Torchynska'ya göre [16] 840-880 cm⁻¹de gözlenen pikler Si-H_x deformasyon piklerinin oksidasyonu şeklinde açıklamıştır.

Şekil 1'den de açıkça görüleceği gibi UV ışık kaynağı ile aydınlatılan PS'nin yüzey kimyasal yapısında önemli değişiklikler olmaktadır. UV kaynağının etkisi ile daha önce belirtilen yaklaşık 2060-2150 cm⁻¹deki Si-H_x gerilme pikinde şiddetli azalma görülmektedir. Benzer olarak bu etki, yaklaşık 1000-1200 cm⁻¹de merkezlenmiş geniş Si-O-Si gerilme pikinde ve 830 cm⁻¹de merkezlenmiş Si-H deformasyon pikinde artma şeklinde kendini göstermektedir. Görülüyor ki, UV ışık kaynağının etkisi ile Si-H bağları PS yüzeyinden ayrılmış ve yüzey oksitlenmiştir. Bu bağlar, PL spektrumundaki şiddet azalmasından ve PL pik pozisyonunun mavi kaymasından sorumludur. Bu piklerin dışındaki diğer soğurma piklerinde ise önemli bir değişiklik olmamıştır.

PL Ölçümleri

Şekil 2'de farklı anodizasyon akım yoğunluğunda (3, 10 ve 30 mA.cm⁻²) üretilmiş gözenekli silisyumların PL spektrumları verilmektedir. Burada, artan akım yoğunluğu ile PL şiddetinin (I_{max}) arttığı, spektrum maksimum tepe noktasının (λ_{max}) 12 nm civarında kırmızı kayması (düşük enerji yönünde) yapıldığı görülmektedir. Bu

spektruma ait PL spektrum parametreleri tablo 1'de listelenmiştir. Benzer sonuç, literatürdeki farklı çalışmalarda da verilmektedir [17,18]. Kristal silisyumun HF asit ile hazırlanan uygun çözeltide aşındırılması ile yüzeyde boyutları birkaç nanometreden birkaç on nanometre arasında değişen kristalcikler oluşur [17]. Akım yoğunluğunun artması ile PS yüzeydeki nano boyutlu kristalciklerin boyutu küçülür[6]. Kuantum tutulma etkisi bu kristalciklerin boyutu ile ifade edildiğinden, akımın artması ile mavi kayması beklenir. Fakat şekil 2'de görüldüğü gibi akım yoğunluğunun artması ile PL spektrumun kırmızı kayması, E. Takasuka ve K. Kamei'nin [17] yaptıkları çalışmada nano boyutlu kristalciklerin boyut dağılımına bağlanmıştır.



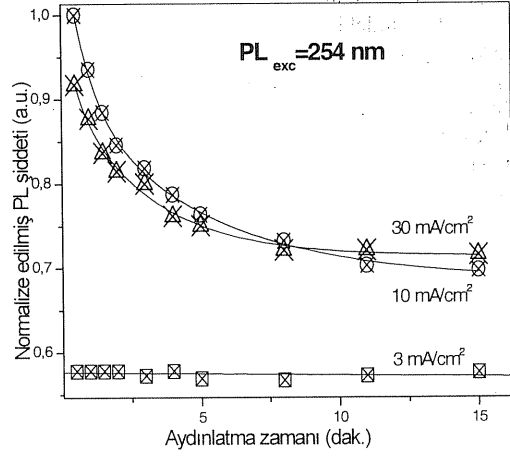
Şekil 2. Farklı anodizasyon akım yoğunluğunda (3, 10 ve 30 mA.cm⁻²) üretilmiş gözenekli silisyumların üretimden sonraki PL spektrumları. PL uyarması için 245 nm ışınlar kullanılmıştır.

Tablo 1. PL spektrum parametreleri.

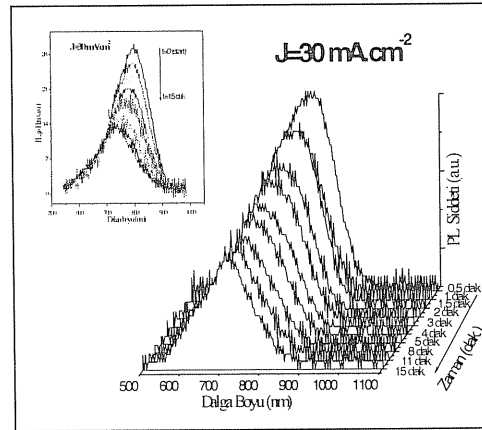
J (mA.cm ⁻²)	I _{max} (a.u.)	λ _{max} (nm)
3	6,1	756
10	25	791
30	29	798

Numunelerin. 15 dakika havada sürekli UV aydınlatması sonucu PL spektrum şiddetinde gözlenen bozunum Şekil 3'te gösterilmektedir. PL bozunum ölçümleri, kurutma işleminden hemen sonra (< 3 dak.) , hızlı spektrum alma yeteneğine sahip bir spektrometre ile 30 saniyelik periyotta, otomatik olarak bilgisayar kontrollü gerçekleştirilmiştir. 10 ve 30 mA.cm⁻²de üretilmiş PS'lere ait PL spektrumlarının zamanla mavi kaydığı (yüksek enerji yönünde) ve şiddetinin azaldığı görülmektedir (Şekil 4). 15 dakika UV ışığına maruz kalan 30 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda üretilmiş PS'nin PL spektrum şiddet değeri ilk değerini % 50 sine düşer ve spektrum maksimum tepe noktası yaklaşık 50 nm mavi kayması yapar. Spektrum yarı yüksekliği tam genişliğinde (FWHM) fazla bir değişiklik yoktur. PL şiddet bozunumu 10 ve 30 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda üretilmiş numuneler için PL spektrumu önce hızlı (t₁ ≤ 5 dak.) ardından oldukça yavaş (t₂ ≥ 5 dak.) bozunum gösterir. 3 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda üretilmiş numunenin PL spektrum şiddetinde zamanla bir değişiklik

olmaz. Bu durum PS uygulamaları açısından önemli gözükse de PL şiddeti (verimi) oldukça düşüktür.



Şekil 3. UV ışığı ile aydınlatılan (15dak.) farklı akım yoğunluklarında üretilmiş gözenekli silisyumların PL spektrum şiddetinin zamanla değişimi. Grafikteki düz çizgi fonksiyon uyumunu göstermektedir ve normalizasyon 30 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda üretilmiş numuneye göre yapılmıştır.



Şekil 4. 30 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda üretilmiş PS'nin UV aydınlatması sonucu (15 dak.) zamanla PL spektrumunda meydana gelen bozunum.

10 ve 30 mA.cm⁻² akım yoğunluklarında üretilmiş PS'lerin PL spektrum şiddet bozunumu oldukça benzerdir (Şekil 3). Bu bozunumda ilgi çeken nokta, bozunumun tüm spektrumda olmayıp spektrumun yalnızca düşük enerji kuyruğunda olduğudur. Dolayısı ile PL spektrum şiddet bozunumunda iki farklı mekanizmanın var olabileceği anlamına gelir. Bu mekanizmalar; spektrumun yüksek enerji kuyruğunu içeren kristalciklerin boyut etkisi ile düşük enerji kuyruğunu içeren yüzeyin kimyasal yapısı şeklinde verilebilir.

Tartışma ve Sonuç

Yüksek akım yoğunluğunda üretilen numunelerin PL spektrum şiddet sönümü ve spektrumun mavi kayması PS nin yüzeyindeki kimyasal değişikliklerden kaynaklanmaktadır. Bu bozunumda, FTIR spektrumunun 2060-2150 cm^{-1} deki SiH_x gerilme pikleri, yaklaşık 1000-1200 cm^{-1} deki geniş Si-O-Si gerilme pikleri ve 830 cm^{-1} deki Si-H deformasyon piki daha aktif rol oynar. UV ışığı yüzeyin oksitlenmesine ve SiH_x bağlarındaki H atomunun yüzeyden ayrılmasına neden olur. Yüzeyden ayrılan H atomu geride çiftlenmemiş (dangling) bağlar oluşturur ve kopan bu bağlar ışınal olmayan yeniden birleşme tuzakları gibi davranarak PL şiddetini azaltır [19]. Daha sonra çiftlenmemiş bu bağlar atmosferdeki oksijen ve karbon bileşikleriyle etkileşerek PL spektrumunun daha kararlı olmasına neden olur. Oksijen atomunun PS yüzeyi tarafından tutunması ile Si telleri (yüzeydeki nano boyutlu parçacıklar) içindeki Si atomlarının sayısı azalır ve dolayısı ile silisyum telleri incilir [20]. İncelen silisyum tellerinde quantum tutulma etkileri artacağından PL spektrumu mavi kayar [20]. Şekil 4'te gözlenen zamana bağlı PL şiddet bozunumu ve spektrum tepe noktasının yüksek enerji kayması, H atomunun yüzeyden ayrılması sonucu şiddet azalmasının ve O atomunun yüzeye tutunması sonucu spektrum tepesinin mavi kaymasının birleşimi şeklinde düşünülebilir. Dolayısı ile Şekil 1'de verilen FTIR spektrumları göz önünde tutulduğunda, PL spektrum şiddet sönümünden yüzeydeki H bağları, mavi kaymasından ise O atomları sorumludur. PL uyartma ışığı yüzey kimyasında değişikliklere neden olduğundan PL bozunumu geri dönüşümlü değildir. UV aydınlatması altında PL spektrum şiddetinde gözlenen zamana bağlı azalma için kullanılan iki zaman sabitli üstel ifade deneysel sonuçlara uygunluk gösterir. Şekil 3'te verilen 10 ve 30 mA.cm^{-2} akım yoğunluklarında üretilen numunelerin PL şiddeti ile aydınlanma zamanı (t) arasındaki ampirik ilişki için,

$$I(t)=I_0+I_1\exp(-t/\tau_1)+I_2\exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

şeklindeki yaklaşım deneysel sonuçlara uygun olduğu tespit edilmiştir. Burada, I_0 , I_1 ve I_2 uyma parametrelerini, τ_1 ve τ_2 ise PL şiddetindeki üstel bozunum zaman sabitlerini göstermektedir. Aynı yaklaşım Lakshmikummar ve arkadaşının [7] yaptığı çalışmada da kullanılmıştır. 3 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda üretilen numunenin zamana bağlı PL spektrum şiddet bozunumu sabit bir fonksiyona uyar ve PL şiddetinin düşük olmasına rağmen PL kararlılığı daha fazladır.

Yapılan gerek PL spektrum gerekse FTIR spektroskopisi ölçümlerinden açık olarak görülüyor ki yüzeyin kimyasal yapısı PL spektrum şeklinde ve şiddetinde etkili rol oynar ve birkaç dakikalık UV ışık kaynağı PS'nin yüzey kimyasal yapısını değiştirir. Bu nedenle üretim parametrelerinin PL spektrumuna etkisini anlamak için hızlı spektrum almak PL karakteristiğinin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. PL spektrumunda gözlenen kararsızlığın çözümü ancak yüzey kimyasal yapısının daha kararlı hale getirilmesi ile gerçekleşir

PS'de gözlenen lüminesansın yüzey kimyasına aşırı duyarlılığından dolayı, yüzey kimyasal yapısı ile desteklenmiş lüminesans teorileri gözeneği silisyumdaki ışık emisyonu için daha uygundur.

Referanslar

- [1] Canham, L. T., App. Phys. Lett. **57** (1990) 1046.
- [2] Cullis, A. G., Canham, L. T. and Calcott P.D. J. Appl. Phys., **82** (1997)909.
- [3] Vasquez R.P., Fathauer R. W., George, T., Ksendzov, A. and Lin, Appl. Phys. Lett. **60** (1992)1004.
- [4] Brandt, M.S., Fuchs H.D., Stutzmann M., Weber J., M. Cardona, Solid State Commun. **81** (1992) 307.
- [5] Bhawe T. M., Hullavarad S. S., Bhoraskar S.V., Hegde S.G., Kanjila D. I, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B **156**(1999)121-124.
- [6] Sharma, S.N. , Banerjee R., Barua A.K., Current Applied Physics, **3** (2003) 269–274.
- [7] Lakshmikummar, S.T., Singh P.K. , Current Applied Physics, **3** (2003)185–189.
- [8] Tischler, M.A., Collins R.T., Stathis J.H. and et al., Appl. Phys. Lett. , **60**(5)(1991)639.
- [9] Tsai C., and Kinosky D. S., Appl. Phys. Lett., **60**(1992)1700.
- [10] Tsybeskov, L. and Fauchet P.M. Appl. Phys. Lett. **64**(15)(1994)1983-1985.
- [11] K.-Hsi Li, D. C. Diaz, Campbell, J. C., Porous silicon, Editors; Z.-Chuan Feng and Tsu R., Word Scientific, (1994), p261, Singapore.
- [12] Polupan G.P., T.V. Torchynska, J.P. Gomez and et al. J. of electron spectroscopy and related phenomena, 114-116 (2001) 235-241.
- [13] Maruyama T., Ohtani S., Appl. Phys. Lett. **65**(11)(1994)1346-1348.
- [14] Sperveslage, G., Grobe, J. and Benninghoven, A., Fresenius J.Anal. Chem, **361** (1998)554-557.
- [15] Chang, S.S., Sakai, A. and Hummel, R.E., Materials Science and Engineering, **B64** (1999) 118-122.
- [16] Torchynska, T.V., Korsunska, N.E., Dzhumaev, B.R. and et al., Journal of Physics and Chemistry of Solids, **61** (1999) 937-941.
- [17] Takasuka, E. and Kamei, K., App. Phys. Lett., **65** (4) (1994)484-486.
- [18] Masato, Ohmukai, Masaki Taniguchi, Yasuo Tsutsumi, Materials Science and Engineering, **B86** (2001)26–28.
- [19] Singh P. K. and Lakshmikummar S.T., Semicond. Sci. Technolo. **17**(2002)1123-1127.
- [20] Shan, Li Q. and Chuan Fang R., Porous silicon, Editors; Z.-Chuan Feng and Tsu R., Word Scientific, (1994), p243, Singapore.