

Gözenekli Silisyum İle Görüntü Spektroskopisi Çalışmaları: Uyarıtma Enerjisinin Fotoluminesansa Etkisi

E. KAYAHAN¹, F. HACIZADE²

¹ Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Anıtpark Kocaeli

² TÜBİTAK UEKAE Ulusal Elektronik ve Kriptoloji Araştırma Enst. P.K. 74 Gebze Kocaeli

Özet: Bu çalışmada, makro (95 mm²) ölçekte gözenekli silisyum (PS) fotoluminesansının (PL) uzaysal dağılımı ve uyarıtma enerjisinin bu dağılıma etkisi görüntü spektroskopisi tekniği (IS) yardımı ile incelenmiştir. PL'nin uzaysal dağılımı, makro ölçekte homojen değildir ve uyarıtma enerjisine bağlı olarak bölgesel farklılıklar gösterir. Gözenekli silisyumun teknolojik uygulamalarında, verimliliğinin artması için görüntü spektroskopisi çalışmaları önemlidir. Fotoluminesansın tek düze bozukluğu PS uygulamalarına geçilmeden önce çözümlenmelidir ve bu nedenle üretim teknolojileri tekrar ele alınmalıdır.

Anahtar Kelimeler: Gözenekli silisyum, fotoluminesans, görüntü spektroskopisi tekniği

Imaging Spectroscopy Studies of Porous Silicon: The Effect of Excitation Energy on Photoluminescence

Abstract: In this study we investigated by imaging spectroscopy technique (IS), the spatial changes of photoluminescence (PL) of porous silicon (PS) in macro scales (95 mm²), and the effect of different wavelength of excitation on this distribution. Spatial variation of PL is not homogeneous in macro scale and changes for spatial variation depending on the PL excitation energy. Imaging spectroscopy studies is important in order to increase efficiency of PL in technological applications of PS. Non-uniformity of PL should be solved before using its applications. Therefore we should again take up of production methods of PS.

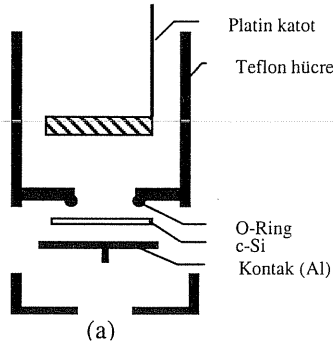
Keywords: Porous silicon, photoluminescence, imaging spectroscopy technique

Giriş

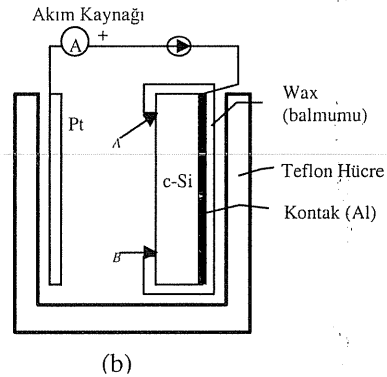
Silisyum (c-Si) mikro elektronik endüstrisinin en çok kullanılan yarıiletken malzemesidir. Fakat indirekt band boşluğundan dolayı uzun süre optoelektronik uygulamaları açısından uygun olmadığı düşünülmüştür. Canham'ın [1] elektrokimyasal yöntemle aşındırılan silisyumda oda sıcaklığında görünür bölgede etkili luminesans gözlemesi, gelecekteki Si bazlı optoelektronik uygulama potansiyelinden dolayı bilim adamlarının aşırı ilgisini çekmiştir. Bu güne kadar ışık emisyon mekanizması hakkında veya gözenek yapısı ile fotoluminesans özelliği ile ilgili çalışmalar mevcuttur [2,3]. Deneysel sonuçların birçoğu kuantum tutulma (quantum confinement) etkisi ile açıklanabilir olmasına rağmen son zamanlarda araştırmacılar arasındaki yaygın görüş yüzey durumları ile desteklenmiş kuantum tutulma etkisinin luminesans açıklamalarında kullanılabileceği yönündedir [4,5]. Gözenekli silisyumun fotodetektör, kimyasal sensör, gösterim elemanları (displays), optoelektronik malzeme gibi teknolojik uygulamaları için son zamanlarda geniş çalışmalar yürütülmektedir [6]. Fakat PL kararlılığı ve PL verimliliği gibi problemler bu tür uygulamalara geçilmeden önce çözülmesi gereken

önemli problemlerdir. Diğer farklı problem ise elektrokimyasal olarak aşındırılan PS yüzeyinde düzgün (uniform) bir tabakanın oluşturulmasındaki zorluktur. Çünkü düzlemsel tek düzelik (uniformity) malzemeden (c-Si) gelen kirlilikten, üretim geometrisinden veya deney koşullarından etkilenir. Muhtemel ışık yayan diyot ve gösterim uygulamalarında luminesans homojenliliği çok önemlidir. Akım yoğunluğunun düzgün dağılmamasından kaynaklanan tek düzelik bozukluğu PS'nin optik özelliğinde bölgesel değişikliğe neden olmaktadır ve bu problem düşük alanlı malzeme üretiminde sorun olmadığı düşünülse de, geniş alanlı malzeme uygulamalarında (örneğin ekran uygulamalarında) sıkıntı yaratmaktadır. Fujwara ve arkadaşları [7] PL yapısal değişimini Şekil 1-b'de verilen geometride üretilmiş PS için incelemiş, Ohmukai ve arkadaşları [8] PS yüzeyinin farklı bölgelerinden PL spektrumu olarak kenar bölgelerin PL özelliği ile orta (merkez) bölgelerin PL özelliğinin aynı olmadığını göstermiştir. S.M. Hossain ve arkadaşları [9] düzlemsel tek düzelikli elektrot olarak kullanılan Platin'in (Pt) geometrisi ile birlikte incelemiş ve tekdüzeliğin elektrot (Pt) geometrisinden etkilendiğini tespit etmiştir.

Nagagawa ve arkadaşları [10] PS yüzeyini SEM ve optik mikroskop ile birlikte incelemiş ve PS yüzeyinin boyutları birkaç nm den birkaç on nm ye değişen parçacık benzeri yapılardan oluştuğunu belirtmiş fakat PL nin uzaysal dağılımı hakkında bilgi vermemiştir. PL'nin uzaysal dağılımı hakkında yeni çalışmalara ihtiyaç vardır. Anodizasyon sonrasında yüzeyde elde edilen nanoboyutlu kristalciklerin boyutu ile PL spektrum maksimum tepe noktası enerjisi arasında çelişkili açıklamalar mevcuttur. S.M. Prokes'in [11] çalışmasında kristalcik boyutu ile PL pik enerjisi arasında doğrudan bir ilişkinin olmadığından bahsedilirken, Y. Kanemitsu ve arkadaşları [12] üretimden hemen sonra elde edilen PL pik enerjisinin kristalcik boyutuna bağlı olduğunu, fakat yaşlanmaya (havada) bağlı pik enerjisinin boyuttan bağımsız olduğunu açıklamaktadır ve yaygın görüş de bu yöndedir.



ve b'de iki elektrot karşılıklı olarak konulmuş, anot olarak kristal silisyum (c-Si) elektrot, katot olarak platin (Pt) elektrot seçilmiştir. Şekil 1.b'de c-Si' de aşındırılmak istenen bölgenin arkası HF asitine karşı dirençli wax (balmumu) ile kaplandığından bu tasarım şekli kirliliğe sebebiyet verir. Ayrıca PS üretiminde bazı numunelerin aydınlatılması gerektiğinden kullanışlı değildir. Diğer farklı problem ise, çözelti içerisindeki c-Si'nin alt ve üst noktalarında (bknz Şekil 1.b, A ve B noktaları) potansiyel farkı oluşacağından elde edilen PS'de gözeneklilik ve kalınlık farkı meydana gelir. Şekil 1.a'da kirlilik problemi ortadan kaldırdığı ve daha homojen PS yüzeyi elde edileceği düşüncesinden dolayı PS üretimi için çalışmalarımızda bu hücre geometrisi temel alınmıştır.



Şekil 1. Literatürdeki PS üretim hücre şekilleri: a) yatay geometri, b) düşey geometri.

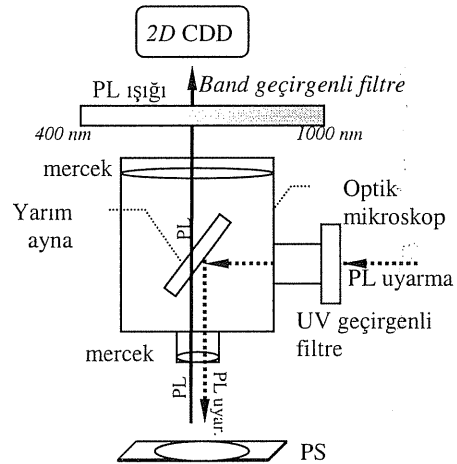
Yapılan bu çalışmada, spektral optik mikroskop cihazı (görüntü spektroskopisi tekniği) yardımı ile gözenekli silisyumun yüzeyindeki PL şiddetinin ve PL dalga boyunun uzaysal dağılımı ve farklı dalga boylu PL uyardımların bu dağılıma etkileri araştırılmıştır. Gözenekli silisyum ile yapılan görüntü spektroskopisi çalışmaları, PS nin gelecek uygulamaları açısından oldukça önemlidir ve diğer PL çalışmalarına yeni bir bakış açısı getirecektir.

Gözenekli Silisyum Üretimi ve deneysel detaylar:

Anodizasyon hücreleri

Son zamanlarda gözenekli silisyum tabakasının düzlemsel tekdüzeliği (uniformity) tartışma konusudur [9]. Tekdüzelik üretim hücresi ve elektrot geometrisinden etkilenir. Bu nedenle seçilecek üretim geometrisi PS kalitesi için önemlidir. Gözenekli silisyum anodik veya lekelendirme (herhangi bir elektrot kullanılmadan) yöntemleri ile elde edilebilir.

PS üretimi için kullanılan üretim hücre geometrileri Şekil 1 a ve b'de verilmiştir. PS elde edilmesi için gerekli üretim hücreleri şekil olarak birbirilerinden farklı olmakla beraber, genel amaç çözeltiden geçecek bir akım yoğunluğunun oluşmasıdır. M. Nasır [13] (Şekil 1.a) ve A. Halimaoui [14] (Şekil 1.b) anodizasyon yöntemi ile PS üretimi için iki farklı geometri tasarlamışlardır. Şekil-1-a



Şekil 2. Görüntü spektroskopisi tekniği için hazırlanan düzenek.

PS üretiminde kullanılacak malzemeler hidroflorik (HF) asitine karşı kimyasal reaksiyon göstermemelidir. Bundan dolayı PS üretiminde genellikle üretim tankı olarak teflon ya da polypropilen, elektrot olarak ise platin (Pt) kullanılır. Pt elektrot katot, kristal silisyum (c-Si) ise anot olarak seçilir ve uygun HF bazlı çözelti içersine birbirine paralel olacak şekilde yerleştirilir. Elektrotlar arasında akım veya gerilim kaynağı yardımı ile uygun bir akım yoğunluğu elde edilir.

Çözelti çeşidi olarak genellikle HF:H₂O ve HF: Etanol çözeltisi tercih edilir. Anodik aşındırma işleminde kullanılacak c-Si'lerin arka yüzeyi (mat kısım) altın, gümüş, alüminyum gibi elektriksel iletkenliği çok iyi olan metallere kaplanır. Pratikte gümüş pasta da kullanılabilir. Elektrokimyasal aşındırma işlemi esnasında p-tipi c-Si ile çözelti arasında ileri beslenmiş Schottky diyot, n-tipi c-Si de ise geri beslenmiş Schottky diyot oluşur [15]. Aşındırma işlemi esnasında kullanılan akım yoğunluğu 10 mA/cm² ile 150 mA/cm² arasında değişebilir. Anodizasyon süresi olarak ise birkaç dakikadan birkaç saate kadar farklı süreler kullanılabilir. Düşük anodizasyon akımı ve yüksek HF konsantrasyonunda silisyum yüzeyi aşınır ve yüzeyi renkli hale gelir. Bu durumda gözenekli silisyum oluşmuş olur. Yüksek akım yoğunluklarında ise elektro parlatma işlemi gerçekleşir.

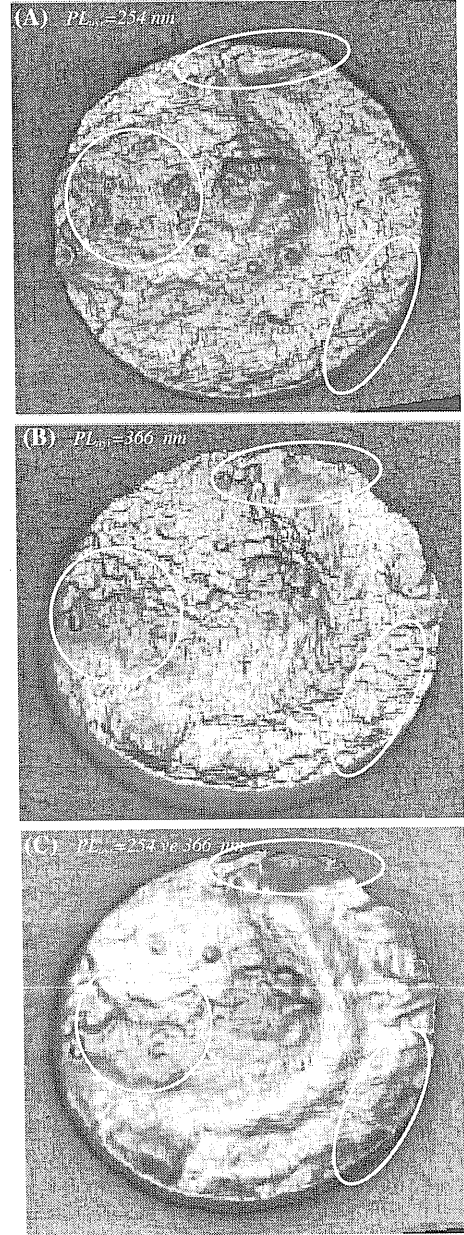
Anodik aşındırma ve PL ölçümü

Bu çalışmada gözenekli silisyum, p-tipi, bor (B) katkılı (100) yönelmesinde, 10-20 Ωcm öz direncinde olan kristal silisyumdan elde edilmiştir. Üretim için Şekil 1.a'da verilen düzenek kullanılmıştır. Elektrolit olarak 40% HF: 99,9 % H₂O=1:4 (hacimsel) karışımından elde edilen çözelti ve J=10 mA/cm² akım yoğunluğu uygulanmıştır. Anodizasyon zamanı 30 dakika seçilmiştir. Anodize edilen yüzey alanı 0,95 cm²' dir. Daire haline getirilmiş Pt elektrot c-Si'nin merkezine gelecek şekilde ayarlanmıştır. Anodizasyon karanlıkta yapılmış olup anodizasyon sonrası elde edilen gözenekli silisyum deiyonize su ile yıkanarak vakumda kurutulmuştur. PL uyarılması için farklı dalga boylu ışık kaynakları kullanılmıştır. PL spektrumu PC kontrollü spektrometre (diyot dizgeli, fiber girişli) yardımı ile 14 bit çözünürlükte, 10 ms entegrasyon zamanında ölçülmüştür. Tüm ölçüm ve üretim laboratuvar koşullarında gerçekleştirilmiştir. PL'nin uzaysal dağılımı IS tekniği ile incelenmiş ve spektrometreden alınan PL spektrumları ile karşılaştırılmıştır.

Görüntü spektroskopisi (spektral optik mikroskop)

Şekil 2'de görüntü spektroskopisi tekniği için hazırlanan düzenek gösterilmektedir. Bu tür bir düzenekle, PS yüzeyi UV (254 ve/veya 366 nm) ışık kaynağı ile aydınlatılarak PL ışınması (görüntü) elde edilir. Lüminesans ışınması 2D CCD ye (charge coupled devices) gelmeden önce band geçirenli optik filtreden geçirilir ve bu optik filtreye bilgisayar kontrollü mekaniksel hareket verilerek elde edilen görüntünün spektroskopik taraması yapılır. Kullanılan band geçirenli optik filtre 400 nm ile 1000 nm arasında çalışan filtreler topluluğundan oluşmaktadır. Bu şekilde kullanılan düzenek alışla gelen optik mikroskoplardan farklı olarak band geçirenli optik filtrenin hareketine (dalga boyu taraması) bağlı elde edilen görüntünün spektroskopik incelemesine imkan verir. Aynı noktadan alınan band geçirenli filtrenin hareketine bağlı görüntüler dizisinde net görüntü bize PS nin o bölgedeki PL ışınmasının maksimum spektrum tepe noktasını gösterir. Elde edilen PL görüntüleri bilgisayar ortamında 3 boyutlu (3D) resimlere çevrilir. Şiddet eksenini farklı renk tonları ile ifade edilir. Bu şekilde elde edilen PL resimleri yardımı ile incelenen bölgede PL

ışınmasının uzaysal dağılımı (şiddet ve dalga boyu) hakkında bilgi sahibi olunabilir. IS yöntemiyle yapılan PL ölçümleri klasik yöntemlerle yapılan PL spektrum ölçümlerinden en önemli üstünlükleri PL ışınmasının uzaysal dağılımı hakkında bilgi veriyor olmasıdır.



Şekil 3. Farklı dalga boyu uyarılması ile PL'nin uzaysal dağılımı. Aynı numuneye ait olan PL görüntüleri için görüntü spektroskopisi tekniğinden faydalanılmıştır. PL uyarılmasında a) 254 nm, b) 366 nm, c) 254 ve 366 nm UV lambaları kullanılmış ve PL görüntüleri 640 nm'den alınmıştır.

Tartışma ve sonuçlar

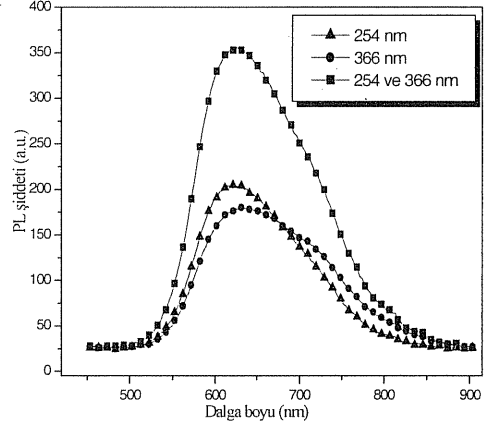
H. Nishitani ve arkadaşlarına [16] göre, anodizasyon sonrası PS ile yapılan oksidasyon çalışmalarında birkaç tepeli PL spektrum yapısı elde etmek mümkündür. PS den farklı dalga boylarında lüminesans elde edilebilir olması bu ışımının tüm yüzeyden mi geldiği yoksa bölgesel farklılıklar mı gösterdiği veya mikro boyutta değişip değişmediği sorusunu akla getirir. Bunun belirlenebilmesi için ayrıntılı incelemelere ihtiyaç vardır. Ayrıca klasik yöntemde, birbirine yakın spektral bölgede ve farklı şiddette ışımaya yapan bölgeler aynı spektral eğri altında verileceğinden (ki kullanılan cihaz veya sisteme göre şiddeti küçük olan ışımaya PL spektrumunda gözükmez) elde edilen farklılık PL spektrumunda gözükmeyecektir. Görüntü spektroskopisinde PL şiddeti farklı renk tonları ile ifade edildiğinden ve band geçişli filtrenin mekaniksel hareketinden (spektral tarama yapabilme yeteneği) dolayı bu problem ortadan kaldırılmıştır.

PS'nin mikro yapısı hakkında farklı görüntüleme sistemleri kullanılarak yapılan çalışmalar mevcuttur [17]. Genellikle kullanılan görüntüleme sistemleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve son yıllarda Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) şeklindedir. Bu tür çalışmaların genel amacı PS yüzeyindeki gözenek boyutlarının tespiti ve PL ışımının elde edilen ortalama gözenek boyutuyla değişiminin belirlenmesi şeklindedir. Fakat bu çalışmalarda gözeneklerin yüzey dağılımı hakkında bilgi verilmemektedir. SEM ve AFM incelemelerinde çok küçük bir alan (maksimum birkaç μm^2) görüntülediğinden makroskopik boyutta gözeneklerin yüzey dağılımı hakkında bilgi sahibi olunamaz. Bir başka deyişle literatürde verilen SEM veya AFM çalışmaları ile birlikte yürütülen PL spektroskopisi çalışmaları birbirlerini destekler nitelikte değildir. Bu problemin ortadan kaldırılması için PS yüzeyinden farklı bölgelere ait çok sayıda (binlerce) görüntü alınması ve elde edilen sonuçların PL spektroskopisi çalışmaları ile bütünleştirilmesi gerekmektedir. Diğer bir deyişle, doğru bir yaklaşımın yapılabilmesi için elde edilen SEM/AFM görüntüsünün çalışılan bölgede ışımaya özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. IS çalışmalarımız neticesinde makro ölçekte PL ışımında bölgesel farklılıkların olduğu görülmüştür.

Şekil 3'te IS'den elde edilen makro (95 mm^2) ölçekte PL görüntüsü (daire şeklinde) verilmektedir. Bu görüntü IS'de band geçişli filtrenin mekaniksel hareketine bağlı spektral taramada elde edilen net görüntüden elde edilmiştir ve spektrometreden elde edilen PL spektrum tepe noktası ile yaklaşık aynı değerdedir. Şekil 4'te ise spektrometre yardımı ile gerçekleştirilen aynı numuneye ait PL spektrumu verilmektedir.

Şekil 3'te PL'nin gözenekli silisyum yüzeyinde homojen olmadığı ve PL şiddetinin de her bölge için farklı olduğu görülmektedir. PL ışımaya aynı zamanda uyartma dalga boyu ile değişir ve bu durum Şekil 4'te verilen PL spektrumu ile desteklenmektedir. Şekil 4'te 254 nm PL uyartmasında spektrum tepe noktası yaklaşık 624 nm'de iken, 366 nm PL uyartmasında bu değer 634 nm civarındadır. 254 nm ve 366 nm ışık kaynakları birlikte kullanıldığında ise spektrum tepe noktasının 624 nm civarında olduğu görülmektedir. Uyartma dalga boyu

maviye kaydırsa PL spektrum tepe noktası da maviye kayar. Bu durum, kimyasal aşındırma neticesinde elde edilen nano boyutlu silisyum kristallerinin PS yüzeyinde düzgün dağılması ile açıklanabilir.



Şekil 4. Uyartma dalga boyu ile PL spektrum değişimi.

Şekil 3'te elips ve daire içinde gösterilen bölgeler için farklı dalga boyu uyartmalarda PL özelliğinin farklı olduğu görülmektedir. Bu farklılık PL şiddet farklılığıdır. Aynı zamanda ışımaya yapan bölgelerde dalga boyu farklılığı vardır. Çünkü 245 nm uyartmasında aktif olmayan bölgeler 366 nm'de ışımaya başlamış veya 365 nm'de aktif olmayan bölgeler 254 nm uyartmada aktif hale gelmiştir.

Gelecek uygulamaları açısından önemli bir potansiyeli olan PS lüminesansının uzaysal dağılımı özellikle LED (ışık yayan diyot), ekran gösterim sistemleri gibi uygulamaları açısından çok önemlidir. Çünkü bu tür malzemeler için homojen bir uzaysal PL dağılımı istenir. Klasik yöntemlerle elde edilen PL spektrumları bize tüm yüzeyden elde edilen ışımaya şiddeti toplamının spektral dağılımını verdiğinden yüzeyin PL homojenliği hakkında bilgi sahibi olunmaz. PL homojenliği IS yöntemi ile kolay yoldan incelenebilir.

Gerek PL'nin homojenliği problemi gerekse makro boyutta PL dalga boyu farklılığı, gelecekteki makro boyutlu PS uygulamaları açısından çözülmesi gereken önemli bir problemdir. Ayrıca üretilen PS'lerin teknolojik uygulamalarında PL kalitesinin belirlenmesinde bu tür incelemelere ihtiyaç vardır. IS yönteminden faydalanılarak elde edilen PL resimleri ile spektrometreden alınan PL spektrumlarındaki spektrum dalga boyu uyum içersindedir. Lüminesansın PS yüzeyinde bölgesel farklılıklara sahip olmasından dolayı aynı dalga boyuna sahip lüminesans bölgeleri bir araya getirilerek PL verimliliği artırılabilir. Bu tür işlemler için IS çalışmaları gerekmektedir. Makro ölçekte PL homojenliğinin artırılması için yeni üretim teknolojilerine ihtiyaç vardır. PS bu durumu ile gösterim uygulamaları açısından uygun değildir.

Kaynaklar

- [1] Canham, LT, 1990. Appl. Phys. Lett., 57, 1046 - 1048.
- [2] Cullis, AG and Canham, LT, Nature, 1991. 353, 335.
- [3] Wang, J, Jiang, H, Wang, W, Zheng, J, Zhang, F, Hao, P, X, Hao and X, Wang, 1992. Phys. Rev. Lett., 69, 3252.
- [4] Guerrero-Lemusa, R, Moreno JD, MartinPalma R.J, Ben-Hander, F, Martinez-Duart JM, Fierro, JLG, Gomez-Garrido, P, 1999. Thin Solid Films, 354,34-37.
- [5] Songyan C., Kashkarov P. K., Yu Timoshenke V., Baolin L., Bingxi J., Journal of Crystal Growth, 247 (2003)445-457.
- [6] Shinji, Yae , Yukinori Kawamoto, Hiroyuki Tanaka, Naoki Fukumuro, Hitoshi Matsuda, 2003. Electrochemistry Communications 5, 632-636.
- [7] Fujiwara, Y, Nishitani, H, Nakata, H, Ohyama, T, 1992. Jpn. J. Appl. Phys. 31, L1763.
- [8] Ohmukai, M, Taniguchi, M, Tsutsumi, Y, 2001. Materials Science and Engn. B86, 26-28.
- [9] Hossain, SM, Das, J, Chakraborty, S, Dutta, SK, Saha, H, 2002. Semicond. Sci. Technol. 17, 55-59.
- [10] Nakagava K. et al. 1992. Jpn.J. Appl. Phys, 31 L515-L517, part 2, No. 4B.
- [11] Prokes, SM, 1993. Bull. Am. Phys. Soc., 381, 157.
- [12] Kanemitsu, Y, Uto, H, Matsumoto, Y, Futagi, T and Mimura, H, 1993. Phy. Rev. B48, 2857.
- [13] Nasir, MI, PhD 1994. Thesis, School of Physics and Space Research, The University of Birmingham.
- [14] Halimaoui, A, 1995. Porous silicon: material processing, properties and applications, Porous silicon science and technology, Edited by: Jean-Clode Vial et al. p.33, Springer-Verlag.
- [15] Lehmann, V, 1993. Micro porous silicon: Formation mechanism and preparation method, Optical properties of low dimensional Silicon structures, Edited by: Daniel C. Bensahel et al., p.2, Kluwer Acad. Press.
- [16] Nishitani, H, Nakata, H, Ohyuma, T and Fujiwara, Y, 1992. The Proceeding of the 21 st International Conference on the Physics of Semiconductors (word sci., Singapore, P.1455.
- [17] Searson, PC, Macauley, JM and Prokes, SM, 1992. Electrochem. Soc. 139, 3373.

