

ARAŞTIRMA MAKALESİ/RESEARCH ARTICLE

ANODİZASYON SONRASI FOTO-YAŞLANMANIN p-TİPİ GÖZENEKLİ SİLİSYUMUN LÜMİNESANS ve FTİR SPEKTRUMLARINA ETKİSİ Ersin KAYAHAN¹

ÖZ

Bu çalışmada, farklı anodizasyon sürelerinde üretilmiş gözenekli silisyumun (PS), havada foto-yaşlanması (PA) sonucu fotoluminesans (PL) spektrumunda ve yüzey kimyasal yapısında meydana gelen değişimler ele alınmıştır. PS'nin yüzey kimyasal yapısı ile lüminesansı arasında açık bir ilişkinin var olduğu gözlenmiştir. Foto-yaşlanma, PL spektrum tepesinde yüksek enerji kaymasına neden olurken, PL spektrum şiddetinde ise, sürekli azalma veya önce azalma sonra artma şeklinde iki farklı etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, hidrojen atomlarının PS yüzeyinden ayrılması ve yüzey durumları ile desteklenmiş kuantum tutulma modeli ile açıklanmıştır.

Anahtar kelimeler: Gözenekli silisyum, Fotoluminesans, FTİR, Foto-yaşlanma.

THE EFFECT of PHOTO-AGEING on PHOTOLUMINESCENCE and FTIR SPECTRA of p-TYPE POROUS SILICON AFTER ANODISATION

ABSTRACT

In this study, it was investigated changes in both photoluminescence spectrum and surface chemical structures of porous silicon produced in different anodisation times due to photo-ageing in air. It was observed a clear relation between surface chemical structure and photoluminescence of porous silicon. While photo-ageing causes a blue-shift in PL spectrum peak, it causes either a continuous decrease or first a decrease and then an increase in PL spectrum intensity. The obtained results were explained with hydrogen atoms that left PS surface and quantum confinement model influenced by surface states.

Key words: Porous silicon, Photoluminescence, FTIR, Photo-ageing.

¹ Kocaeli Üniversitesi, Gebze Meslek Yüksekokulu, No.8, 41410, Gebze/KOCAELİ
Tel: 0262. 742 3290, **Faks.** 0262. 742 40 91, **E-Posta:** kayahan@kou.edu.tr

1. GİRİŞ

Gözenekli silisyum (PS), kristal çizgili silisyumun hidroflorik asit (HF) ile hazırlanan çözeltide elektro-kimyasal aşındırma veya lekeliendirme yöntemleri ile elde edilir. En önemli özelliği, oda sıcaklığında, görünür bölgede etkili lüminesansa (PL) sahip olmasıdır (Canham, 1990). Bu özelliğinden ve mevcut silisyum teknolojisi ile tümleştirme düşüncesinden dolayı günümüzde özellikle opto-elektronikte LED, gösterim elemanı, detektör gibi pek çok uygulama potansiyeli vardır. Ne var ki; zamanla PS lüminesansında gözlenen kararsızlık ve verim düşüklüğü gibi problemler bu malzemenin opto-elektronik uygulamalarında sıkıntı yaratmaktadır. Özellikle PL kararlılığının sağlanması için son zamanlarda PS yüzeyinde pasifizasyon çalışmaları yapılmaktadır (Toyoda ve Torai, 2003; Lakshmi-kumar ve Singh, 2003). Bunların içerisinde PS yüzeyinin oksidasyonu en sık kullanılan yöntemdir.

PS yüzeyi, anodizasyondan gelen tek tabaka hidrojen ve oksijen atomları ile kaplıdır. Yüzeyde bulunan bu son bağlar PS'nin lüminesans özelliğini etkiler (Tsai vd.,1992; Cantin vd.,1996; Bhave vd.,1999). Bu nedenle, anodizasyon sonrası yüzey kimyasal yapısı ile PL spektrumu arasındaki ilişkinin belirlenmesi, uygulama alanlarında gözlenen problemlerin çözümü için oldukça önemlidir. PS'de gözlenen lüminesans açıklamalarında kullanılan ve yüzeyde oluşan kristalciklerin boyutu ile ifade edilen kuantum tutulma modeli araştırmacılar arasında daha sık kullanılmasına rağmen (Canham, 1990; Takasuka ve Kamei 1994), bazı araştırmacılar gözlenen lüminesansın, yüzeydeki silisyum atomunun yapmış olduğu bileşiklerden (Si-H_x , $\text{O}_x\text{-Si-H}_y$ ve Si-O) kaynaklandığını savunur (Tsai vd.,1992; Cantin vd.,1996; Bhave vd.,1999). Kuantum tutulma modeli gözlenen PL'nin temel mekanizmasını açıklayabilirken, detayda bu model eksik kalmaktadır ve geniş çalışmalara rağmen PL mekanizmasını açıklayan tek bir model yoktur (Toyoda ve Torai, 2003; Toyoda vd., 2003).

Hava ortamında bırakılan PS'ler hızlı olarak oksitlenir (Maruyama ve Ohtani, 1994). Bunun sonucu olarak PL spektrumu değişir. Benzer olarak, anodizasyon sonrası UV aydınlatmasının PS'den elde edilen güneş pillerin PV karakteristiklerini değiştirdiği gözlenmiştir (Aouida vd., 2004). Atmosferde, karanlık yaşlandırılan PS'lerin PL spektrum tepesi mavi kayması (yüksek enerji yönünde) yapar (Chang vd.,1999).

Bu çalışmada, farklı anodizasyon sürelerinde üretilen PS'lerin üretim sonrası foto-yaşlanma (PA) ile fotolüminesans spektrumunda ve yüzey kimyasal yapısında meydana gelen değişiklikler ele alınmıştır. Yüzey kimyasal yapısı Fourier Dönüşümlü Infrared (FTIR) spektroskopisi ile incelenmiştir. Foto-yaşlanma çalışmaları, PL mekanizmasının anlaşılması, kontrol edilmesi ve gelecek uygulamaları açısından oldukça önemlidir. Yapılan çalışma neticesinde, foto-yaşlanmanın PS yüzey kimyasal yapısını değiştirdiği ve bu değişikliğin PL spektrumunda farklılığa neden olduğu gözlenmiştir.

2. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu çalışmada kullanılan gözenekli silisyumlar (PS), p-tipi, bor (B) katkılı (100) yönelmesinde, 10-20 $\Omega\cdot\text{cm}$ öz direncine sahip kristal silisyumdan (c-Si) elektrokimyasal yöntemle üretilmiştir. Elektrolit olarak 40% HF: 99,9% Etanol (1x4, hacimsel) karışımından elde edilen çözelti kullanılmıştır. Akım yoğunluğu (J) olarak 10 mA/cm^2 seçilmiştir. Elde edilen PS'ler farklı anodizasyon sürelerinde (t) (10,30 ve 60 dakika) üretilmiştir.

PL uyarması için UV ışık kaynağından (Konrad Benda, 8W) elde edilen 366 nm ışınlar kullanılmıştır. Foto-yaşlanma çalışmaları, atmosferde, sürekli 366 nm ışınlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karanlık yaşlanması için numuneler atmosferde karanlık ortamda bir ay süre ile bekletilmiştir. PL spektrumu için diyot dizgeli ve fiber girişi bulunan PC kontrollü spektrometreden (14 bit çözünürlükte, 10 ms entegrasyon zamanı) faydalanılmıştır. Fourier Dönüşümlü Infrared (FTIR) soğurma spektroskopisi ölçümleri için Shimadzu FTIR-8201PC markalı spektrometre kullanılmıştır ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ spektral genişlikte ve 4 cm^{-1} duyarlılıkta). Tüm üretim ve spektroskopik ölçme işlemleri laboratuvar koşullarında gerçekleştirilmiştir. Spektroskopik ilk ölçümler üretimden birkaç dakika sonra (<5dak.) alınmıştır. Soğurma spektrumların belirlenmesinde Tablo 1'den faydalanılmıştır.

Tablo 1. PA sonrası soğurma piklerinde gözlenen değişim.

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Özellik	PA ile değişim (*)	Referans No
465	Si-O sallanma	↑	Aouida vd., 2004; Maruyama ve Ohtani, (1994)
625	Si-H dalgılanma ve Si-Si fonon	↓	Chang vd., (1999); Tsai vd., (1992)
667	Si-H _x deformasyon	↓	Aouida vd., 2004; Tsai vd., (1992)
830	Si-H _x deformasyon	↑	Chang vd., (1999); Tsai vd., (1992)
880	Si-H _x deform. veya Si-O _x bükülme	↑	Aouida vd., 2004; Chang vd., (1999)
901	Si-H ₂ makaslama	↓	Aouida vd., 2004; Tsai vd., (1992)
1065	Si-O gerilme	↑	Maruyama ve Ohtani, (1994)
1100	Si-O-Si asimetric gerilme	↑	Chang vd., (1999)
1175	Si-O bükülme	↑	Cantin vd., 1976
2085	Si-H gerilme	↓	Tsai vd., (1992)
2107	Si-H ₂ gerilme	↓	Tsai vd., (1992)
2190	O ₂ Si-H ₂	↑	Aouida vd., 2004; Cantin vd., 1976
2245	O ₃ Si-H	↑	Aouida vd., 2004; Chang vd., (1999)

(*) ↑ (artma), ↓ (azalma)

3. TARTIŞMA

Farklı anodizasyon zamanlarında (10 [#1], 30 [#2] ve 60 dak. [#3]) üretilen gözenekli silisyumların, foto-yaşlanmayla PL spektrumlarında meydana gelen değişimler Şekil 1'de, foto-yaşlanma ile yüzey kimyasal yapılarında meydana gelen değişimleri gösteren FTIR spektrumları ise Şekil 2'de verilmektedir.

Anodizasyon zamanının değişimi, numunelerin PL spektrumlarında farklılığa neden olduğu tespit edilmiştir (Şekil 1'in (a) spektrumları). Artan aşındırma zamanı ile PL spektrum tepesi yüksek enerji yönünde kaymaktadır. Halimaoui'nin (1993) ve Chang'ın (1999) yapmış olduğu çalışmalarda benzer sonuçlar bulunmuş ve artan anodizasyon zamanı ile PL spektrumunda gözlenen mavi kayması, gözenekliğin artması ile açıklanmıştır. Artan gözeneklilik ile yüzeydeki nanokristalciklerin boyutları azalır. Kuantum tutulma modeline göre, azalan kristalcik boyutu ile kristal silisyumun band boşluğu artar ve bu nedenle PL spektrum tepesi yüksek enerji yönünde yer değiştirir (Takasuka ve Kamai, 1994).

Farklı anodizasyon sürelerinde üretilmiş PS'lerin sadece PL spektrumlarının değişmediği aynı zamanda yüzey kimyasal yapısında da önemli farklılıklar oluştuğu göz önünde tutulmalıdır (Şekil 2'de (a) spektrumları). PL spektrumlarında gözlenen farklılık yalın kuantum tutulma modeli ile açıklanamaz, burada PS'nin yüzey kimyasal yapısının da etkili olabileceği düşünülmelidir.

Artan aşındırma zamanı ile üretilen numunelerin FTIR spektrumlarına bakıldığında Oksijen ilişkili bağların soğurma piklerinde önemli ölçüde artma gözlenmektedir. Bu artma, özellikle 2300-2160 cm^{-1} dalga sayısı arasındaki arkadan oksijen bağlı Si-H bağlarında (O_xSiH_y şeklinde), 1100 cm^{-1} 'de merkezlenmiş Si-O-Si asimetric gerilme pikinde ve 830-880 cm^{-1} soğurma pik bölgesinde bulunan arkadan oksijen bağlı Si-H_x deformasyon bağlarında görülmektedir.

Üretim sonrası, PS'nin yüzey kimyasal yapısının PL spektrumuna etkisini araştırmak amacı ile elde edilen PS'ler atmosferde 24 saat 366 nm PL uyarma ışığı altında bekletilmiş (PA), zamana bağlı PL ve FTIR soğurma spektrumlarındaki değişimler incelenmiştir (Şekil 1 ve Şekil 2). 24 saat 366 nm altında bekletilen PS'ler daha sonra 30 gün süre ile atmosferde karanlık ortamda (karanlık yaşlanması) bekletilmiştir. Elde edilen PL spektrumları Şekil 1'de gösterilmektedir. Bu spektruma ait PL spektrum parametreleri ise Tablo 2'de listelenmiştir. 60 dak. anodizasyon süresinde üretilen PS'nin [#3] bir saat foto-yaşlanmadan sonra PL sinyali kaybolmuştur. Bu nedenle, foto-yaşlanma sonucu meydana gelen PL spektrumları (b ve c) Şekil 1'de gösterilmemiştir. Karanlık yaşlanması sonucu, aynı numuneden düşük seviyede PL sinyali elde edilmiştir. Şekil 1'den açıkça görüldüğü gibi, foto-yaşlanma ile PL spektrum tepesi yüksek enerji bölgesine kaymıştır. Foto-yaşlanma sonrası karanlıkta 1 ay bekletilen numunelerin PL spektrum şiddetinin arttığı

ve PL spektrum tepesinin daha fazla yüksek enerji yönünde yer değiştirdiği gözlenmiştir.

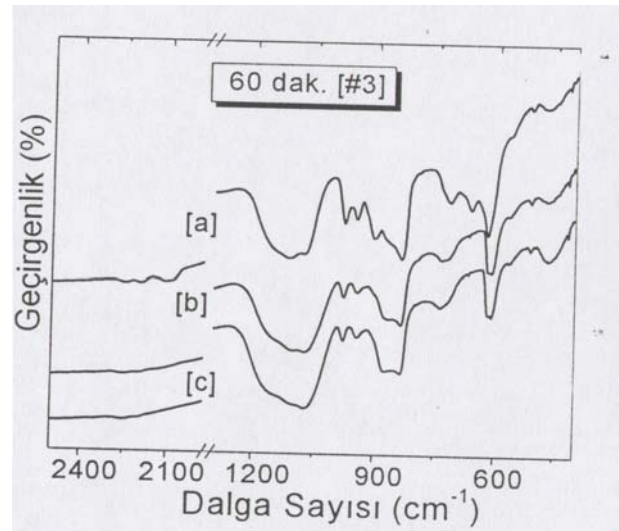
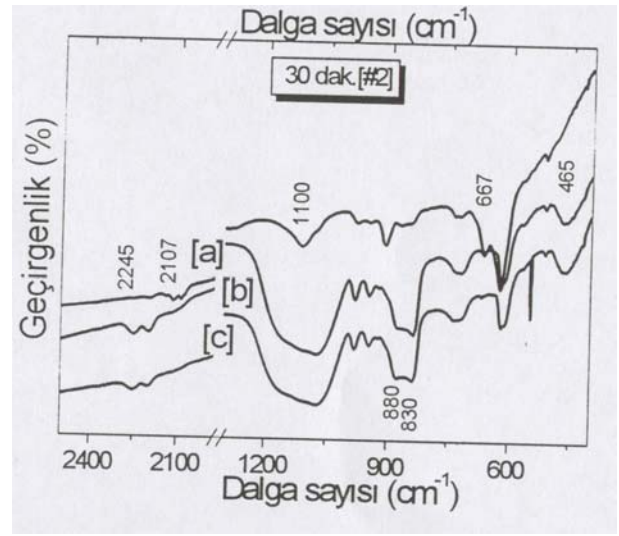
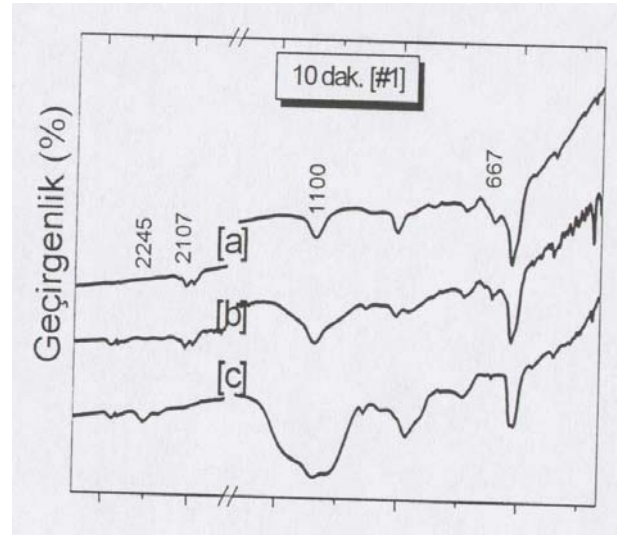
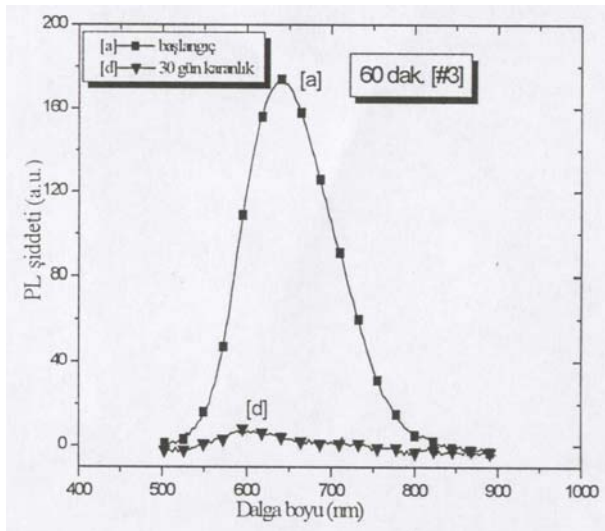
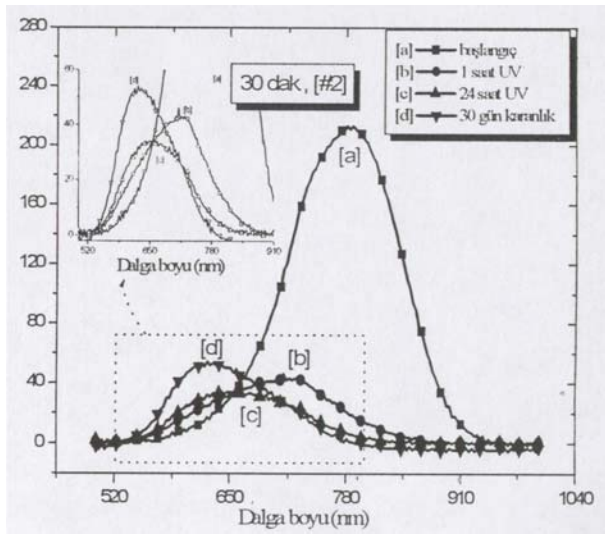
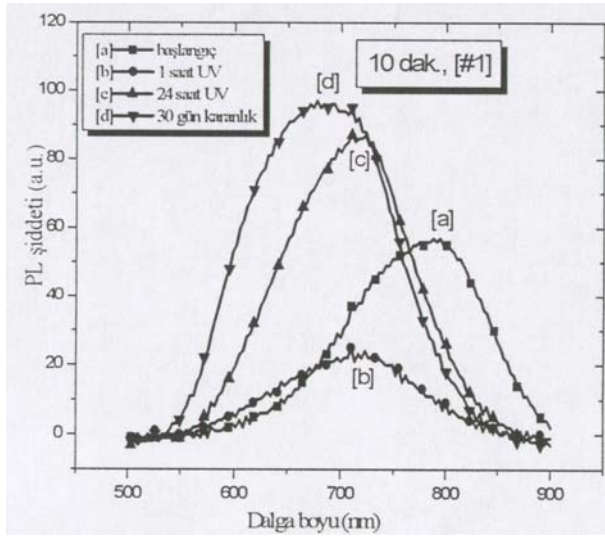
Tablo 2. PA ve karanlık yaşlanması ile PL spektrum parametrelerinde meydana gelen değişim.

Anodizasyon süresi;	10 dak. [#1]	30 dak. [#2]	60 dak. [#3]			
	λ_{max} (nm)	I (a.u.)	λ_{max} (nm)	I (a.u.)	λ_{max} (nm)	I (a.u.)
Üretimden hemen sonra	786	58	785	215	639	175
1 saat	728	23	715	41	PL yok	PL yok
24 saat	716	86	661	33	PL yok	PL yok
30 gün karanlık	687	96	626	52	599	7

Foto-yaşlanma sonucu PL spektrum tepesindeki yer değiştirme ve şiddet bozunumu ancak PS'nin yüzey kimyasal yapısındaki değişikliklerle açıklanabilir. Yüzey kimyasal yapısındaki değişikliği ifade eden FTIR soğurma spektrumları Şekil 2'de verilmektedir. Karakteristik soğurma piklerinde meydana gelen değişimler Tablo 1'de listelenmiştir.

UV ışığının etkisi ile tüm numunelerin 2050-2150 cm^{-1} 'deki Si-H_x bağlarına ait soğurma piklerinin bir günlük PA ile kaybolduğu gözlenmektedir. Benzer şekilde 2190 cm^{-1} 'deki bulunan O_2SiH_2 molekülüne ait soğurma pikinin PA süresiyle arttığı görülmektedir. Yine, 2245 cm^{-1} bulunan, O_3SiH bağlarına ait soğurma piki de artar. PS'nin foto-yaşlanma etkisi en belirgin şekilde 1100 cm^{-1} 'de bulunan Si-O-Si molekülüne ait asimetric gerilme pikinde gözlenmektedir. Zamanla bu pikin şiddetinde bir artma ve bu bölgede omuz olarak ortaya çıkan 1175 cm^{-1} 'deki Si-O bükülmesi ve 1065 cm^{-1} 'deki Si-O gerilmesiyle genişlediği gözlenmektedir. 901 cm^{-1} 'deki Si-H₂ makaslama piki zamanla azalmıştır. Buna zıt olarak, 880 cm^{-1} 'deki oksitlenmiş Si-H_x deformasyon pikinin zamanla arttığı gözlenmektedir. 667 cm^{-1} 'de görünen pik Si-H_x deformasyonuna ait titreşim frekansıdır. Bu pik, foto-yaşlanma neticesinde zamanla kaybolmaktadır. 625 cm^{-1} 'deki pikin (Si-H dalgalanma ve Si-Si fonon piki) diğer piklere kıyasla azaldığı ve 465 cm^{-1} 'de bulunan Si-O sallanma pikinin PA ile arttığı gözlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlardan yola çıkarak, PA'nın yüzeydeki zayıf Si-H bağlarındaki hidrojenin ayrılmasına ve daha kuvvetli olan oksijen ilişkili bağların (Si-O-Si veya Si-O_x şeklinde) artmasına neden olduğu açık olarak görülmektedir.

Foto-yaşlanma, PS'nin yüzey kimyasal yapısını değiştirmektedir. Bu değişiklik, özellikle 2000-2150 cm^{-1} de bulunan SiH_x gerilme bağlarında olmaktadır. Bu bölgedeki soğurma piklerinin kaybolmasına rağmen PL özelliğinin devam ediyor olması (Şekil 1 ve 2) Tsai ve arkadaşlarının (1992) görüşüne zıt olarak Si-H_x bağlarının lüminesans açıklamalarında kullanılamayacağı anlamına gelir. [#3] numunesine ait PL sinyalinin belirli bir foto-yaşlanma sonucu kaybolması Si-H_x bağ



Şekil 1. Farklı anodizasyon sürelerinde üretilmiş numunelerin PA ve karanlık yaşlanması ile PL spektrumlarının değişimi. PL spektrumları; üretimden hemen sonra (a), 1 saat PA (b), 24 saat PA (c), 30 gün karanlık yaşlanması (d), ile elde edilmiştir. [#3] numunesinde (60 dak. üretimi) foto-yaşlanma ile PL sinyali kaybolduğu için b,c spektrumları grafiğe dahil edilmemiştir. PL uyarması için 366 nm ışınlar kullanılmıştır.

Şekil 2. PA sonucu yüzey kimyasal yapısında meydana gelen değişim. Şekilde, üretimden hemen sonra (a), 60 dak. foto-yaşlanma (b) ve bir gün foto-yaşlanma (c) sonrasında elde edilen soğurma spektrumları gösterilmektedir.

larının yüzeyden ayrılması ile açıklanabilir gözükse de, bu olay gözenekliliğe bağlı yüzeyin tamamıyla SiO₂ şekline dönüşmesi ile anlaşılabilir.

Anodizasyondan gelen Si-H bağları foto-yaşlanma sonucu yüzeyden ayrılır ve geride çiftlenmemiş bağ bırakır. Bu çiftlenmemiş bağlar ışınsal olmayan lüminesans merkezleri gibi davranarak PL şiddetini (verimi) azaltır. Atmosferdeki oksijenin elektronegatif özelliğinden dolayı çiftlenmemiş bağlar oksijen atomları tarafından doyurulur ve bunun sonucu olarak PS yüzeyi oksitlenir. Bu oksitlenme, son bağlarda Si-O_x şeklinde (kopuk bağların doyurulması) ve Si-O-Si şeklinde örgü yapısına girerek olmaktadır. İkinci tür oksitlenme yüzeydeki nano boyutlu kristalciklerin band boşluğunu arttırır ve PL spektrum tepesinin mavi kaymasına neden olur (Maruyama ve Ohtani, 1994).

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, anodizasyon süresinin ve foto-yaşlanmanın PL spektrumunda meydana getirdiği değişiklikler incelenmiştir. Anodizasyon süresinin artması ve foto-yaşlanma ile PL spektrum tepesinin yüksek enerji yönünde kaydığı gözlenmiştir. Foto-yaşlanma, PL şiddetinde önce azalma sonra artma veya sürekli azalma yönünde iki farklı etkisi vardır. PL şiddetinde gözlenen bu farklılık, gözenek yapılarının farklı olmasından ileri geldiği düşünülmüştür. Bu konuda literatürde herhangi bir bilgi ile karşılaşılmamıştır.

PS'nin yüzey bağ konfigürasyonu üretim zamanı veya üretimden sonra foto-yaşlanma ile değiştirilebilir. Foto yaşlanma PS'nin oksitlenme sürecini hızlandırır. FTIR çalışmaları gösterdi ki; UV aydınlatması kararlı olmayan Si-H bağlarını daha kararlı olan Si-O_x veya Si-O-Si bağları ile değiştirir. PS'den elde edilen fotoluminesans yüzeydeki kimyasal değişikliklere aşırı duyarlıdır. Oksijen ilişkili bağlar PL spektrum tepesinin maviye kaymasına neden olurken, hidrojen ilişkili bağlar PL spektrumunun şiddet değişiminden sorumludur. PS'de gözlenen PL kararsızlığı, yüzey kimyasal yapısının daha kararlı duruma getirilmesi ile çözülebilir. PA ile PL spektrum tepesinin mavi kayması, oksijen atomunun yüzeydeki nano boyutlu kristalciklerin band boşluğunu arttırması ile anlaşılabilir.

KAYNAKÇA

- Aouida, S., Saadoun, M., Boujmil, M.F., Ben Rabha, M. ve Bessais, B. (2004). Effect of UV irradiations on the structural and optical features of porous silicon: Application in silicon solar cells. *Applied Surface Science*, 238, (193–198).
- Bhave, T.M., Hullavarad, S.S., Bhoraskar, S.V., vd., (1999). FTIR studies of swift silicon and oxygen ion irradiated porous silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* B156, 121-124.
- Canham, L.T. (1990). Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical

dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.* 57, 1046–1048

- Cantin, J.L., Schoisswohl, M., Grosman A., vd., (1996). Anodic oxidation of p- and p⁺- type porous silicon: surface structural transformations and oxide formation. *Thin Solid Films*. 276, 76-79
- Chang, S.-S., Sakai, A. ve Hummel, R.E. (1999). Luminescence properties of ambient air aged and thermally oxidized porous silicon. *Materials Science and Engineering* B64, 118-122
- Halimaoui, A. (1993). Optical properties of low dimensional silicon structures. Eds: D.C. Bensahel vd., Kluwer Academic Publishers, s. 11, Netherlands.
- Lakshmikumar, S.T. ve Singh, P.K. (2003). Stabilization of porous silicon surface by low temperature photoassisted reaction with acetylene. *Current Applied Physics* 3, 185-189
- Maruyama, T. ve Ohtani, S. (1994). Photoluminescence of porous silicon exposed to ambient air. *Appl. Phys. Lett.* 65 (11), 1346.
- Takasuka, E. ve Kamei, K. (1994). Microstructure of porous silicon and its correlation with photoluminescence. *Appl. Phys. Lett.* 65(4), 484-486.
- Toyoda, T., Yamazaki, T. ve Shen, Q. (2003). Exposure time dependence of the photoacoustic and photoluminescence intensities of porous silicon with different wavelengths of excitation light. *Review of Scientific Instruments*, 74 (1), 869-871.
- Toyoda, T. ve Torai, R. (2003). Degradation effect of porous silicon on photoacoustic and photoluminescence signal intensities with photoexcitation. *Thin Solid Films*. 483 (137-141).
- Tsai, C., Li, K.-H., Kinosky, D. S., vd., (1992). Correlation between silicon hydride species and photoluminescence intensity of porous silicon. *App. Phys. Lett.* 60 (14), 1700-1702.



Ersin Kayahan, 1974 yılında Bilecik'te doğdu. Üniversite eğitimini Selçuk Üniversitesi, Eğitim Fakültesinde tamamladı. 1996 yılında Kocaeli Üniversitesi'nde yüksek lisans programını, 2003 yılında aynı üniversitede doktora programına tamamladı. Halen Kocaeli Üniversitesi'nde öğretim üyesi olarak görevli olup, gözenekli silisyumun optik özelliklerinin spektroskopik yöntemlerle incelenmesi ve görüntü spektroskopisi konusunda çalışmaları mevcuttur.