

79 194



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÖZENEKLİ SİLİSYUMDA HE-NE LAZERİNİN
YAPISAL ETKİLERİ

Fizikçi A.Ogeday OLCAYTO

F.B.E Fizik Anabilim Dalında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Emel ÇINGİ

Doç.Dr. F. Tepelen Tepelen
Prof.Dr. F. ÇINGİ

Prof.Dr. Durul ÖREN
İSTANBUL, 1998

79194

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİ.....	4
2.1 Silisyum ve Optik Absorpsiyon.....	4
2.2 Direkt ve İndirekt Enerji Aralıklı Malzemeler.....	7
2.3 Nanoyapılar.....	8
2.3.1 Nanoölçekli Aletler.....	8
2.3.2 Nanofabrikasyon.....	9
2.3.3 Mezoskopik Yapılar.....	10
2.4 Nanoyapılı Silisyum.....	13
2.4.1 Gözenekli Silisyumun Luminesans Mekanizması.....	15
2.4.2 Kuantum Sınırlamasının Test Edilmesi.....	20
2.4.3 Öngörülen Diğer Luminesans Mekanizmaları.....	24
2.4.4 Gözenekli Silisyum Elektroluminesan Aygıtların Geleceği.....	26
3. DENEY.....	29
3.1 Deney Düzeneği.....	30
3.2 Infrared Spektrumları.....	33
3.2.1 Infrared Spektrumlarının Yorumu.....	41
3.3 Tavlama.....	43
3.3.1 Tavlama Spektrumları.....	44
3.3.2 Tavlama Spektrumlarının Yorumu.....	54
4. SONUÇ.....	56
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	58

ÖNSÖZ

Öncelikle hayat boyu desteğini esirgemiyeen aileme, bu çalışmayı yapmamdaki sağladığı olanak ve gösterdiği anlayış için bölüm başkanımız sayın Prof.Dr. Durul Ören'e, tez hocam sayın Prof.Dr. Emel Çıngı'ya, TÜBİTAK MAM'daki çalışmalarım boyunca büyük desteğini gördüğüm hocam sayın Doç.Dr. Şeref Kalem'e, tezi yazarken gösterdiği büyük yardımla işimi oldukça kolaylaştıran sevgili arkadaşım sayın Ar.Gör. Mehmet Özer'e ve tüm dostlarıma teşekkür ederim.



ÖZET

Silisyum, yüksek oranda elektronik fonksiyonelliğe ideal bir örnek olarak entegre devrelerin en temel malzemesidir. Ayrıca oda sıcaklığında çalışma için ideal olan 1.12 eV'luk enerji aralığı ve tek bir çip üzerine 10^8 komponent yerleştirmeyi mümkün kılan SiO_2 bileşiği ile yarıiletken teknolojisinde ideal bir elementtir.

Gözenekli silisyum ince silisyum levhalarının HF bazlı elektrolitte anodizasyonu veya bir $\text{HF}:\text{HNO}_3$:Distile su karışımında herhangi bir gerilim uygulamadan yüzey aşındırma yöntemi ile elde edilir. Normal silisyumdan en önemli farkı oda sıcaklığında fotoluminesans özellik sergilemesidir.

Bu çalışma gözenekli silisyum üzerine yapılan yapısal bir araştırmadır. Bu çalışmada n ve p tipi ince silisyum levhaları üzerinde elektrolizsiz yüzey aşındırma yöntemi ile büyütülen gözenekli silisyum levhalarının yapısal özellikleri infrared spektrumu yardımı ile çalışılmıştır. Deney sırasında bazı örnekler üzerindeki gözenekli silisyum tabaları He-Ne lazeri altında büyütülmüştür. He-Ne lazerinin p-tipi örneklerde etkisi net olarak gözükmemektedir. Ancak He-Ne lazerinin n-tipi örneklerde enerji bantlarını kuvvetlendirdiği gözlenmiştir. Daha sonra bu sonuçların net olarak gözlemlendiği iki örnek belli sıcaklıklarda tavlansak, (100,200,300,400,450°C), IR spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlarda 2300 cm^{-1} civarında hidrojen ilgili olduğu düşünülen bir bant gözlenmiştir. Yüzeydeki malzemenin artan tavlama sıcaklığıyla desorpsiyonu literatürle uyum içindedir.

ABSTRACT

Silicon, as an high density ideal example for electronic functionality, is the basic material for the integrated circuits. Also with the ideal 1.12 eV bandgap that makes it compatible for operating at room temperature and with the SiO₂ compound which allows 10⁸ components to be placed on a single chip, is the ideal element for semiconductor technology.

Porous silicon can be made of silicon wafers which can be anodized in HF based electrolytes or by the electroless etching in a HF:HNO₃:Distilled Water solution. The great difference of porous silicon from bulk silicon; it exhibits photoluminescence at room temperature.

This study is a structural study that is made on porous silicon. In this study, structural properties of porous silicon layers that is grown on n & p type silicon wafers are studied by the help of Infrared Spectrometer (IR). Some of the porous silicon layers are grown under He-Ne laser. The effect of He-Ne laser can't be observed in p-type wafers clearly. But its been observed that in n-type samples He-Ne laser made the energy bands stronger. Then two of the samples which these effects can be seen clearly are annealed at certain temperatures (100,200,300,400,450°C). Then IR spectrums of these samples are investigated. In these spectrums a new band around 2300 cm⁻¹, which is thought to be hydrogen related, is observed. The desorption of the surface species by the increasing annealing temperature is in agreement with the literature.

1. GİRİŞ

Modern yarıiletken elektroniği daha düşük güçle daha hızlı çalışan aletlere ihtiyaç duymaktadır. Bu da alışlagelmiş alet boyutlarının daha aşağı çekilmesini gerektirmektedir. Fabrikasyon teknolojisindeki ilerlemeler minimum aygıt boyutlarını 20 mikrondan 1980'lerin sonunda mikronaltı boyutlara çekmiştir. Daha küçük aygıtlarda elektronlar aygıt boyunca daha kısa zamanlarda hareket edebilmektedirler, bu da daha yüksek hızlara ve çalışma frekanslarına yol açmaktadır, buna ek olarak daha ufak aktif aygıt hacmi, daha az çalışma gücünü doğurmaktadır.

Bugün, yarıiletken aygıtların büyük bir çoğunluğu silisyumdan yapılmıştır. Bununla beraber, mikronaltı boyutlarda kullanılan bileşik yarıiletkenlerden GaAs, mikrodalga ve ultrahızlı dijital devrelerdeki uygulamalarda başarılı sonuç vermiştir. Yarıiletken aygıtların boyutları küçüldükçe ve daha karışık bileşik yarıiletken malzemeler devrelerde kullanıldıkça, aygıt davranışını anlamak için kullanılan fizik daha karışık ve heyecan verici olmaktadır.

Silisyum, yüksek oranda elektronik fonksiyonelliğe ideal bir örnek olarak entegre devrelerin en temel malzemesidir. Silisyum oda sıcaklığında çalışma için ideal olan 1.12 eV'luk enerji aralığı ve tek bir çip üzerine 10^8 komponent yerleştirmeyi mümkün kılan SiO_2 bileşiği ile yarıiletken teknolojisinde ideal bir elementtir. Yüksek oranlarda integrasyon sadece aygıtlar arasındaki bağlantı gecikmesi ile sınırlanan yüksek hızlı alet performansına yol açmıştır.

Ancak silisyum yukarıdaki özelliklerinin yanında son derece vasat optik özelliklere sahiptir. Bir yarıiletken malzemenin banttan banta rekombinasyonla ışık yayınlamasını sağlayan verimliliği belirleyen faktör o malzemenin bant ekstremumlarının direkt veya indirekt yapısıdır. Dalga vektörünün doğrusal momentumla ilişkisini belirten bağıntıyı hatırlarsak $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ şeklindedir. GaAs direkt enerji aralığına sahiptir çünkü iletkenlik bantının en altındaki elektronla valans bantının en üstündeki elektronun lineer momentumu aynıdır. İki hal arasındaki direkt geçiş E_g enerjili bir foton emisyonu ile sağlanır. GaAs'daki böyle kendinden direkt geçişlerin hızı $2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ mertebesinde.

Silisyum, k (VB max) $\neq k$ (İB min) olduğundan indirekt enerji aralığına sahiptir. İki hal arasındaki elektronik geçişler sadece bir örgü fononunun emisyonu veya absorpsiyonu ile momentumdaki eş zamanlı değişme sayesinde olabilir. Sürece bir fonon ve elektronun eş zamanlı dahil olma gerekliliği silisyumdaki kendiliğinden optik geçişlerin hızını 10^2 s^{-1} 'e indirmektedir. Bu hız çok yavaştır ve asla gözlenmez. Sonuçta yarıiletken endüstrinin %95'inden fazlasında kullanılan silisyum optoelektronik gibi birçok teknolojik uygulaması bulunan bir alanda kullanılamamaktadır. Bunun mümkün olmasının ekonomik olarak ne kadar avantajlı olacağı açıktır.

Transistörün bulunuşundan beri araştırmacıların temel amacı aygıt boyutlarını küçültmek ve yüksek çalışma hızları elde etmek olmuştur. Yeni ince film büyütme teknikleri (i.e moleküler demet yönlü büyütmesi (molecular beam epitaxy)) gibi, araştırmacıların enerji bant aralığı, bant yapısı gibi büyüklükler üzerinde oynayarak spesifik uygulamalar için taşınım (transport) ve optik özellikleri ayarlayabilmelerini sağlamıştır. Kuantum kabloları, noktaları, kuantum girişim aygıtları gibi yeni yapılar ortaya çıkmıştır[15].

Elektronların herhangi bir çarpışmaya uğramadan hareket konumlanmış bant ekstremumlarından türetildiği için, kendiliğinden rekombinasyon üç ettikleri ortalama serbest yol yarı-iletkenlerde elektron fonon etkileşmesi ile belirlenir ve tipik olarak 10-100 nm mertebesinde dir. Tüm yönlerde ortalama serbest yol ile kıyaslanabilen ölçekteki yapılara mezoskopik yapılar denir. Bu yapılar elektronların dalga özelliklerinden kaynaklanan özellikler sergilerler[15].

Nanoyapılar silisyum elementinde de karşımıza çıkmaktadır. Nanoyapılı silisyum geniş bir şekilde iki formda çalışılmaktadır. Bunlar silisyum nanokristaller ve gözenekli silisyumdur. Bu çalışmada da kullanılan gözenekli silisyum ince silisyum levhaların HF bazlı elektrolitte anodizasyonu veya bir HF:HNO₃: (Ethanol veya Distile su) karışımında herhangi bir gerilim uygulamadan yüzey aşındırma yöntemi ile (Stain etching) elde edilir. Elde edilen malzeme birbirine bağlı ince silisyum kablolardan oluşan süngerimsi yapıda silisyum nanoyapılardır.

Gözenekli silisyumun ışık yayıcı özelliklerine olan ilgi kısmen yeni sayılabilir. Bu ilgi 1990 yılında yapılan bir çalışmada [1] ince silisyum levhalar üzerinde

oluşturulmuş gözenekli silisyum tabakalarından oda sıcaklığında görünür ışık elde edilmesiyle başlamıştır. Gözenekli silisyum oda sıcaklığında silisyumun enerji aralığının üzerinde yüksek kuantum verimliliikte enerjisi değişebilen görünür ışık yayınlar. Bu ışınının mekanizmasını anlayabilmek fizikçiler için önemli bir konu olmuştur.

Bu çalışmada elektrolizsiz yuzey aşındırma yontemi ile silisyum levhaları üzerinde gözenekli silisyum tabakaları büyütülmüş, bu işlem sırasında bazı rnekler He-Ne lazerine maruz bırakılmışlardır. Daha sonra bu etkinin yapısal sonuçları infrared spektrumu yardımı ile incelenmiştir.

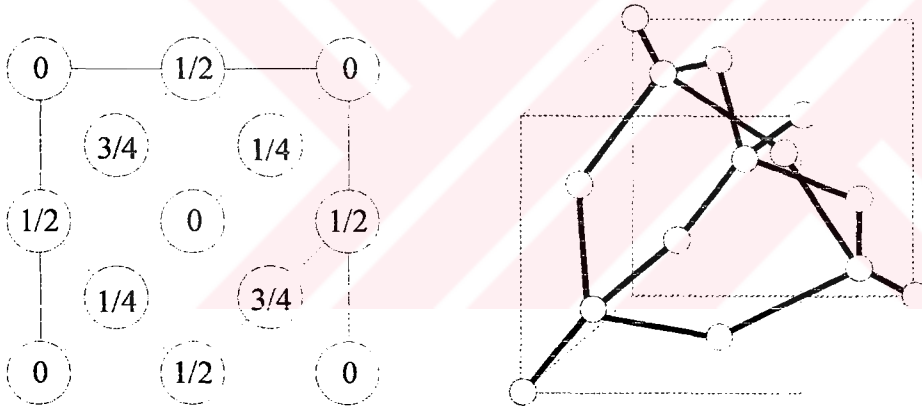


2. TEORİ

2.1 SİLİSYUM VE OPTİK ABSORPSİYON

Silisyum yüksek oranda elektronik fonksiyonelliğe ideal bir örnek olarak entegre devrelerin en temel malzemesidir. Silisyum oda sıcaklığında çalışma için ideal olan 1.12 ev'luk yasak enerji aralığı ve tek bir çip üzerine 10^8 komponent yerleştirmeyi mümkün kılan SiO_2 bileşiği ile yarı iletken teknolojisinde kullanılır. Yüksek oranda integrasyon sadece aygıtlar arasındaki bağlantı gecikmesi ile sınırlanan yüksek hızlı alet performansına yol açmıştır.

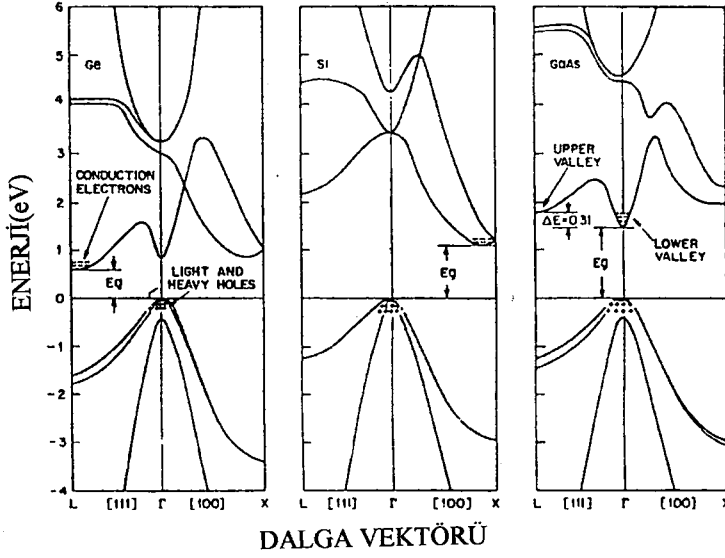
Silisyum dörtlü bağ düzeninde elmas yapıda kristalleşir (Şekil 1).



Şekil 1: Elmas kristal yapısı ve dörtlü bağ düzeni.

İletkenlik ve valans indirekt (dolaylı) bant extremumları arasındaki minimum bant extremumu 0 K'de 1.17 ev'dir, maximum bant extremumu ise 300 K'de 1.125 ev olur. Silisyumun bant yapısı şekil 2.a'da görülmektedir[12].

Elektromagnetik enerji bir sistem tarafından emildikten sonra, ısı olarak ortaya çıkabilir (fonon) veya ışık olarak yayınlanabilir (foton). Silisyumdan ışık yayılımı iki formda enerji transferini içerir. Elektron ve boşluk halleri (state) farklı dalga vektörlerinde parçacıklı bir olay olur. Buna 'dolaylı soğurma' adı verilir. Sürekli optik



Şekil 2: Si, Ge ve GaAs'ın enerji bant yapıları.

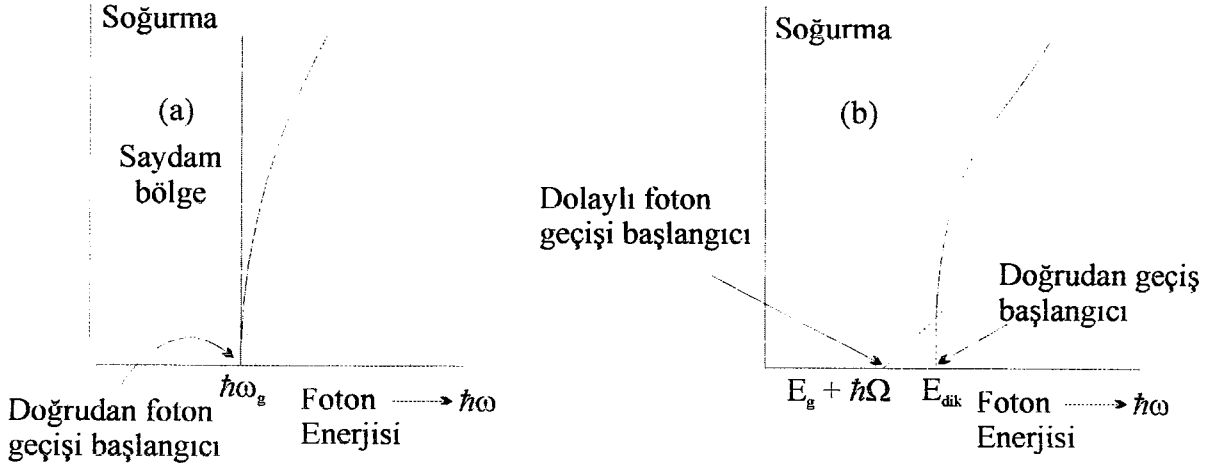
soğurma bölgesinin eşik frekansı ω_g ise, bant aralığı $E_g = \hbar \omega$ ile verilir. Doğrudan soğurma sırasında bir foton kristal tarafından soğrulurken bir elektron ve bir boşluk yaratılır. Dolaylı (indirekt) soğurmada elektron ve boşluk durumları arasında büyük bir K_c dalga vektörü söz konusudur. Burada minimum enerji aralığında doğrudan bir foton geçişi dalga vektörü korunumu koşuluyla sağlanamaz. Bunun nedeni bu enerji aralığında foton momentumu çok küçüktür. Ancak bu olayda dalga vektörü K ve frekansı Ω olan bir fonon yaratılmışsa, korunum yasalarına göre,

$$K_{\text{foton}} = K_c + K \approx 0 \quad (1.a)$$

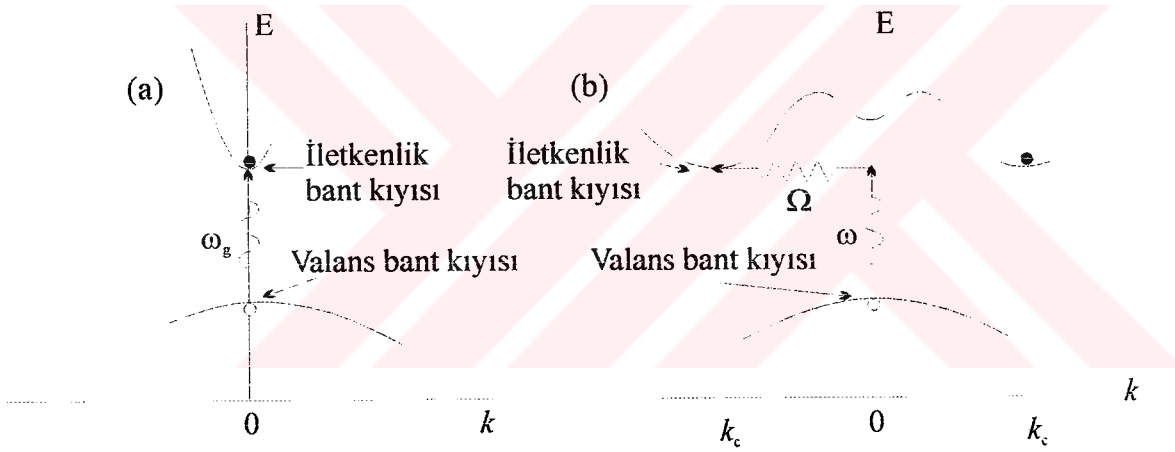
$$(\hbar \omega) = E_g + (\hbar \Omega) \quad (1.b)$$

olmak zorundadır.

Şekil 3 ve 4'de yarıiletkenler için dolaylı ve dolaysız bant yapıları görülmektedir. 0 K'de saf ve mükemmel yapıya sahip yarıiletkenlerin çoğu yalıtkan özellikler gösterirler.



Şekil 3: Saf yalıtkanlarda 0 K'de optik soğurma.



Şekil 4: Dolaylı ve doğrudan bant aralıkları.

Saf yalıtkanlarda 0 K'de optik soğurma doğrudan enerji aralıklı kristallerde enerji aralığı $E_g = \hbar\omega$ eşik enerjisiyle verilir (Şekil 3.a). Dolaylı aralıklı kristallerde Eşik enerjisi yakınında optik soğurma daha zayıf olur (Şekil 3.b).

$\hbar\omega$ enerjili bir foton soğrulduğunda (1.b) üç parçacık yaratılır: Serbest bir elektron, serbest bir boşluk ve $\hbar\Omega$ enerjili bir fonon. Şekil 3.b'de gösterilen E_{dik} enerjisi, fonon olmadan serbest bir elektron ve serbest bir boşluk yaratılması için

gerekli olan eşik enerjisidir. Bu tür geçişlere dikey geçiş denir ve şekil 3.a'daki doğrudan geçişe benzer.

Şekil 4.a'da iletkenlik bantının en alt noktası ile valans bantının en yüksek noktası aynı k değerinde oluşur (Dolaysız geçiş). Doğrudan bir optik geçiş k değerinde (momentumunda) önemli bir değişikliğe yol açmaz, çünkü soğrulan fotonun dalga vektörü küçüktür. Doğrudan geçişli soğrulmada eşik frekansı ω_g , enerji aralığını $E_g = \hbar \omega_g$ ile belirler. Şekil 4.b'deki dolaylı geçişin eşik enerjisi gerçek bant aralığından büyük olur. İletkenlik ve valans bantları arasındaki soğrulma için eşik enerjisi $(\hbar \omega) = E_g + (\hbar \Omega)$ olup, Ω frekansı $\mathbf{K} = -\mathbf{K}_c$ dalga vektörlü fononun frekansıdır. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda ortamda zaten var olan fononlar, bir fotonla birlikte soğrulabilirler ve bu geçişin eşik enerjisi $(\hbar \omega) = E_g - (\hbar \Omega)$ ile verilir[14].

2.2 DİREKT VE İNDİREKT ENERJİ ARALIKLI MALZEMELER

Bir yarıiletkenin banttıan banta rekombinasyonla ışık vermesini belirleyen ayırıcı özellik, o maddenin direkt veya indirekt bant yapısına bağlıdır. Şekil 2'de Silisyum (Si), Germanyum (Ge), Galyum Arsenidin (GaAs) bant yapıları görülebilmektedir. Dik eksen "E" enerji ve yatay eksen "k" doğrusal $\mathbf{p}$ momentumuna $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ bağıntısı ile bağlı olan taşıyıcı dalga vektörüdür.

GaAs direkt enerji aralığına sahiptir çünkü bir elektronun doğrusal momentumu iletkenlik bantının en altı ile valans bantının en üstünde aynıdır. İki hal arasındaki direkt geçiş bir E_g foton enerjisi emisyonu ile sağlanır. GaAs'deki böyle kendinden direkt geçişlerin hızı $2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ dir.

Silisyum indirekt enerji aralığına sahiptir yani elektronun doğrusal momentumu valans bantının en üstü ile iletkenlik bantının en altında aynı değildir $(k(VB)_{\max}) \neq (k(CB)_{\min})$ [12]. İki hal arasındaki indirekt geçiş mekanizması bölüm 2.1'de incelenmişti. Fonon ve elektronun aynı anda optik absorpsiyon sürecine dahil olma gereksinimleri silisyumdaki kendinden optik geçiş hızını 10^2 s^{-1} 'e indirmektedir. Hız yeterince düşüktür ve asla gözlenemez. Eksitonlar, kusurlar ve safsızlıklar, sınır

taşıyıcılar için direk geçiş yolları sağlayan enerji depolama merkezleri olarak davranırlar.

Bir yarıiletken katının luminesans verimliliği yayınlanan fotonların uyarılan elektron-boşluk çiftlerine oranıdır. Direkt bant malzemeleri için tipik değer 10^{-3} ile 10^{-1} arasında değişir. İndirekt enerji aralıklı ve yüksek oranda kusurlu malzemeler çok daha düşük oranda verimliliğe sahip olabilirler.

Silisyumdaki ışınlı geçişlerin düşük hızı yüzünden, luminesans verimliliği ardışık elektron-boşluk rekombinasyon süreçleri arasındaki çekişme ile belirlenir. Kendinden ışınlı süreçler serbest eksiton, elektron-boşluk plazma ve droplet emisyonu olarak belirlenmiştir. Kusur ve safsızlıklarında içeren kendiliğinden olmayan ışınlı geçişler ise sırasıyla; sınır eksitonlar, izoelektronik tuzaklar, donör-akseptör çiftleri ve iç merkez geçişleri olarak sınıflandırılmıştır. Kendiliğinden ışınlı geçişler serbest taşıyıcı ve eksitonik Auger süreçlerini içerir. Kendiliğinden olmayan ışınlı süreçler sınır taşıyıcıya, serbest taşıyıcıya veya eksitona enerji transferini içeren safsızlık Auger, ve multifonon emisyonu süreçleridir.

Elektron-boşluk rekombinasyonunda hız sınırlayıcı basamak elektron boşluk halleri arasındaki enerji farkının azalmasıdır. Işınlı süreçlerde bu enerji bir foton olarak yayınlanır. Işınlı süreçlerde enerji elektronları (Auger) veya fononlar (ısı üretimi) tarafından emilir. Bölgesel kusur veya safsızlık halleri elektronik geçişler için etkili köprülerdir. Bu ışınlı multifonon geçişlerinin silisyumda rekombinasyon hızını kontrol ettiği düşünülür. Aynı zamanda safsızlığın Auger süreçlerinde baskın olduğu belirtilmiştir. İki ışınlı süreçte luminesans verimliliğini düşürür.

2.3 NANOYAPILAR

2.3.1 NANO ÖLÇEKLİ ALETLER

Transistörün bulunuşundan beri araştırmacıların temel amacı aygıt boyutlarını küçültmek ve yüksek çalışma hızları elde etmek olmuştur. Silisyum entegre devrelerdeki integrasyon derecesini arttırmak bu amaca yönelik pozitif bir etki yaratmıştır.

Yeni ince film büyütme teknikleri (i.e moleküler demet yönlü büyütmesi (molecular beam epitaxy)) gibi, araştırmacıların enerji bant aralığı, bant yapısı gibi büyüklükler üzerinde oynayarak spesifik uygulamalar için taşınım (transport) ve optik özellikleri ayarlayabilmelerini sağlamıştır.

İki malzeme tabakası arasına yasak enerji aralığı o malzemeden daha dar olan bir malzeme tabakasını döşeyerek kuantum kuyuları yapmak mümkündür. Bu yapılar oldukça zengin taşınım özellikleri sergilemektedirler ve birçok potansiyel uygulamalara sahiptirler. Kuantum kuyu yapılarına mikronaltı boyutta litografik olarak tanımlanmış saçaklar üzerinden ek (yanal) kuantum sınırlaması uygulamak birçok avantajlar getirmiştir. Kuantum kabloları, noktaları, kuantum girişim aygıtları gibi yeni yapıların oluşumu sağlamıştır. Teorik olarak klasik yaklaşımlar yerine Monte-Karlo simülasyonu gibi teknikler bu yapılardaki taşınımı tanımlayabilmek için oldukça ümit vericidirler[15].

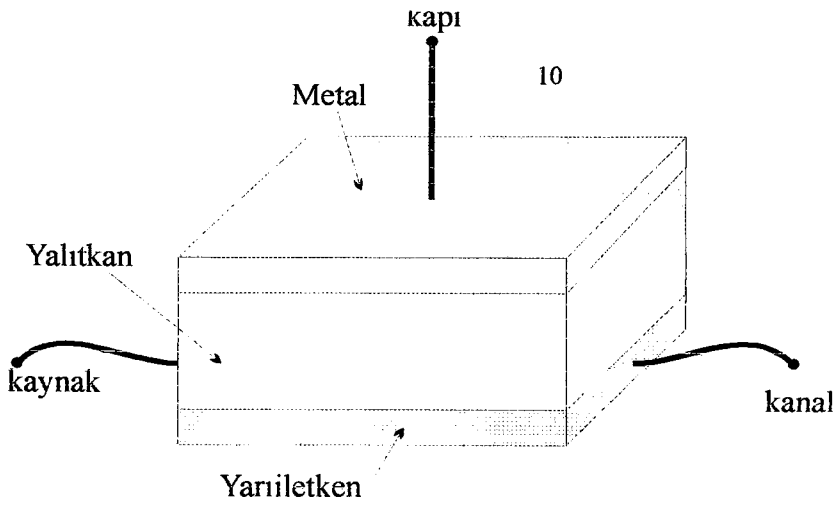
2.3.2 NANOFABRİKASYON

Günümüzde elektronik aygıt boyutları 100 nm'ye kadar inmiştir. Bunları ikiye ayırabiliriz.

i) Düşük ölçekli geleneksel aygıtlar

ii) Kuantum etkilerine dayanarak çalışan aygıtlar

100 nm'nin altında kanal boyuna sahip FET'ler (Field effect transistör) (Şekil 5) birincisine örnektir. Böyle düşük boyutta kanallı aygıtlar üretmekdeki amaç daha kısa taşınım zamanı ve yüksek çalışma frekanslarıdır. Düşük ölçekli aygıtlar genellikle elektron koherens uzunluğunun minimum aygıt boyutlarından düşük olduğu sıcaklık ve elektrik alan şartlarında çalıştırılırlar. Böylece yük taşıyıcılara klasik parçacıklar olarak davranılabilir.



Şekil 5: Alan Etki Transistörü (FET).

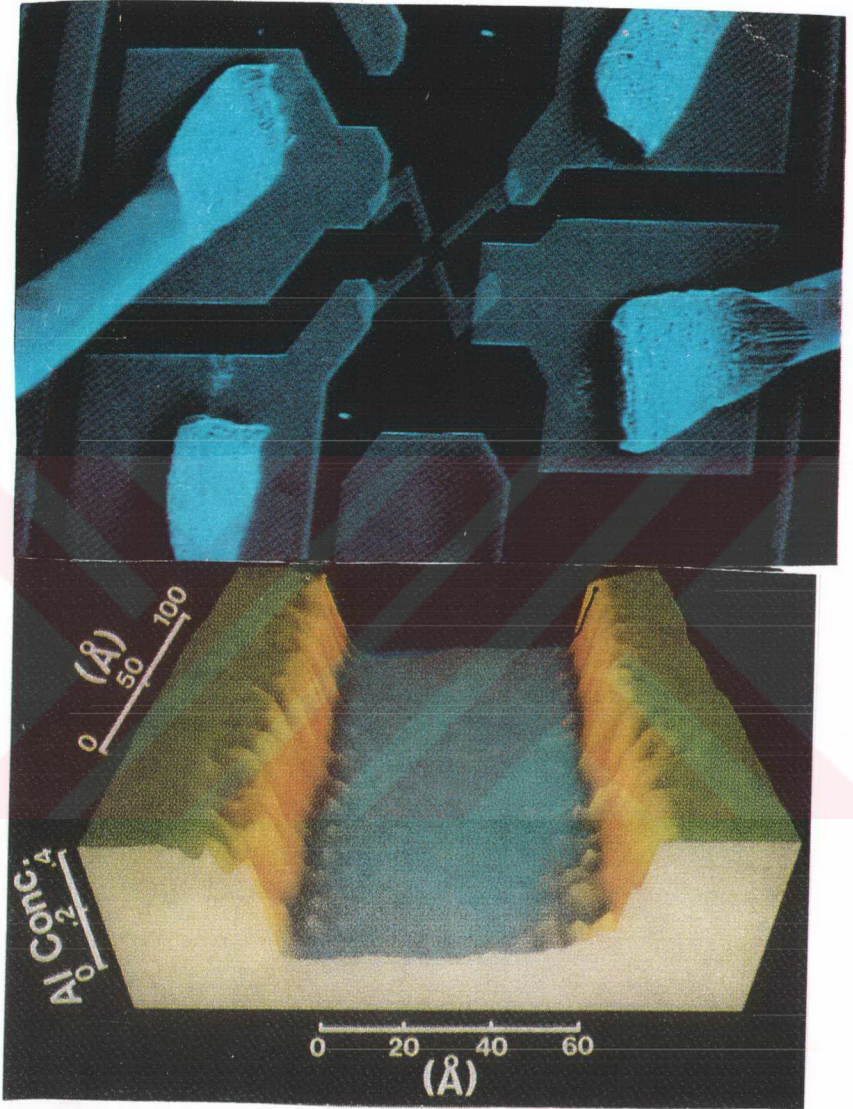
Kuantum etki aygıtlarında ise elektronun dalga özelliği bu aygıtlara temel teşkil eder. Aygıtların boyutu elektronun koherens uzaklığından çok daha ufak olan de-Broglie dalga boyu ile kıyaslanabilir. Bu tip aletler boyutları küçüldükçe gelişme gösterir çünkü kuantum fenomeni boyutlar indirgendikçe kuvvetlenir, enerji seviye ayrılmaları artar. Düşük ölçekli geleneksel aletlerde elde edilen kazanımlar (örneğin düşük taşıma zamanı...) boyutlar ufaldıkça parazit etkileriyle ortadan kalkar. Böylece kuantum etki aygıtlarının önemi ortaya çıkar. Bu yeni teknoloji, 10 nm'ye yaklaşan (~100 atom boyutunda) kompleks yarı iletken yapılar geliştirmek için kesin ve güvenilir metodlar öne sürebilir.

Nanoölçekli aygıtları üretmedeki zorluklar, yarıiletken malzeme üretim teknikleri açısından birçok potansiyel zorluklar içermektedir. Bunlar yarıiletken malzeme büyütme, elektriksel kontakt, litografi ve saçak transferidir. Tek bir litografi metodu tüm sorunları çözmemektedir. Bir çok teknik zorluklar söz konusudur.

Kuantum etki çalışmaları ise 4 K veya daha altı sıcaklıklarda çalışılmıştır. Pratik uygulamalar için daha yüksek sıcaklıklar gereklidir. Bütün bu teknik zorluklar nanofabrikasyon için aşılması gereken önemli engeller olduğunu belirtmektedir[16].

2.3.3 MEZOSKOPIK YAPILAR

Elektronların herhangi bir çarpışmaya uğramadan hareket ettikleri ortalama serbest yol yarı iletkenlerde elektron fonon etkileşmesi ile belirlenir ve tipik olarak 10 - 100 nm mertebesinde. Tüm yönlerde inelastik ortalama serbest yol ile kıyaslanabilen ölçekteki yapılara mezoskopik yapılar denir (Şekil.7). Bu yapılar atomik boyuttan daha

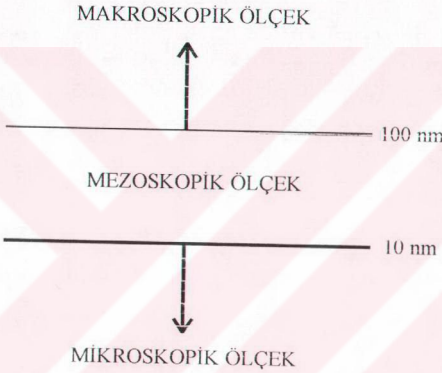


Şekil.6: a) Mezoskopik teller b) Potansiyel kuyusu

büyük olmalarına rağmen (yaklaşık onlarca atom) elektronların dalga özelliklerinden kaynaklanan özellikler sergilerler.

Günümüzde tüm bu etkileri sergileyen deneyler düşük sıcaklık ve düşük gerilimlerde gerçekleştirilmektedir; çünkü yüksek gerilim ve sıcaklıklarda kuantum etkileri ortadan kaybolmaktadır.

Mezoskopik fiziğin makroskopik fizikten farklılığını anlamak için birbirinin aynı olan iki telin dirençleri göz önüne alalım:



Şekil 7: Mezoskopik Yapıların Boyutları.

Makroskopik ölçekte birbirinin aynı iki telin dirençleride aynıdır. Kavramsal olarak mikroskopik ölçekte de aynı sonucu söyleyebiliriz. Ancak mezoskopik boyuta indiğimizde birbirinin aynısı iki tel için farklı iki direnç elde edilmektedir. Bu tellerin dirençleri, elektron yoğunluğunun yada manyetik alan gücünün fonksiyonu olarak ölçüldüğünde her tel için karakteristik dalgalanmalar gözlenmektedir. Evrensel iletkenlik dalgalanmaları olarak adlandırılan bu dalgaların tel boyunca ilerleyen elektron dalgalarının oluşturduğu girişim etkilerinin bir sonucu olduğu kuramsal olarak gösterilmiştir.

Düşük sıcaklıklarda ve düşük boyutlarda metallerin doğrusal olmayan çapraz dirençlerinin (Şekil 6.a) araştırılması ile ilgili yapılan bir deneyde kullanılan çapraz tellerin kalınlığı 0.2 mikrondur (200 nm). Klasik fiziğe devremizde akım yolu dışında yapacağımız bir değişiklik (Bir teli direncini ölçtüğümüz devreye tek bir noktadan değiştirmek gibi) direnci etkilemez. Oysa kuantum mekaniğine göre elektron dalgaları akım yolu üzerinde olsun olmasın, tüm devreye ulaşabilmektedirler. Bu nedenle akım yolu dışında yapılacak bir değişiklik kaçınılmaz olarak dalga fonksiyonunu ve dolayısıyla devrenin direncini değiştirecektir. Mezoskopik sistemlerin fiziğini anladıkça, yeni formda yarıiletken aygıtları üretmenin mümkün olabileceği düşünülmektedir. Bu aygıtların fiziksel açıdan son derece ilgi çekici olduğu açıktır. En ideal formlarında, kusurlar ve fononlar tarafından saçılmalar ihmal edilince, aygıtlar kuantum mekaniği prensiplerine göre hareket etmektedirler. Daha da ötesi elektron-elektron, elektron-fonon saçılmalarını ve sınırlandırılmış geometrilerdeki rezonansları anlayabilmek mezoskopik sistemlerin fiziğini anlamakta oldukça mesafe katedilmesini sağlayacaktır[17].

2.4 NANOYAPILI SİLİSYUM

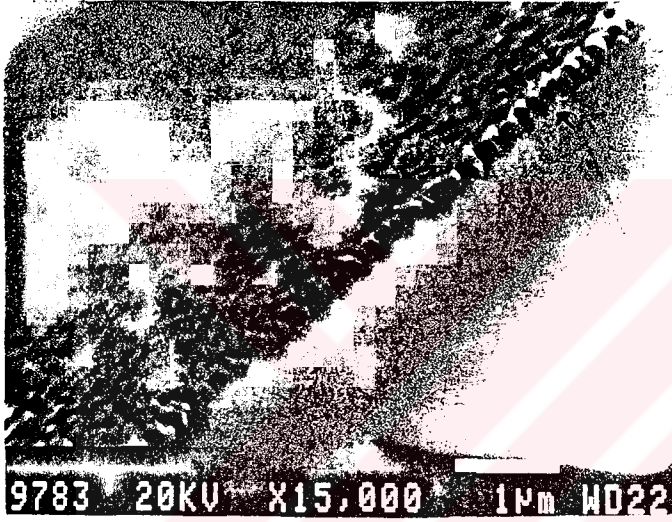
Nanoyapılı silisyum geniş bir şekilde iki formda çalışılmaktadır.

- i) Silisyum nanokristaller
- ii) Gözenekli silisyum (Porous silicon)

Silisyum nanokristaller birçok farklı yöntemle elde edilmektedir. Bunlar arasında kimyasal sentez, yüksek-sıcaklık aerosol reaksiyonu (high temperature aerosol reaction) gibi yöntemler sayılabilir. Nanoyapılı silisyum kristaller atomik ölçekte silisyumdan mikro ölçekte silisyuma dek değişen boyutlardaki nanoyapıların varlığıyla karakterize edilir.

Gözenekli silisyum ise kristal silisyum tabakalarının (ince silisyum levhalarının) HF bazlı elektrolitte anodizasyonu veya bir HF:HNO_3 :(Ethanol veya Distile su) karışımında herhangi bir gerilim uygulamadan yüzey aşındırma yöntemi ile (Stain etching) elde edilir. Elde edilen malzeme birbirine bağlı ince silisyum kablolardan oluşan süngerimsi yapıda silisyum nanoyapılardır (Şekil 8).

Gözenekli silisyum ile nanoyapılı silisyum kristallerinin direkt kıyaslanması doğru değildir. Bu karşılaştırma sentezleme ile ilgili yapısal farklılıkların sonucu olarak zordur. Gözenekli silisyum, silisyum kristalinin asidik bir çözeltide çözülmesinden elde edilir ve işlem sadece yüzeyde kalınlığı değişebilen bir tabakada nanoyapıyı oluşturur, tabakanın altında kalan yapı korunur. Nanokristal silisyum ise atomik silisyumdan yoğunlaştırılmıştır ve oldukça farklı bir yapı ve morfoloji sergileyebilir.



Şekil 8: Yüzey aşındırma yöntemi ile elde edilmiş gözenekli silisyum.

Kısaca gözenekli silisyum boş uzay tarafından kuşatılmış nanometre ölçeğinde silisyum yapılardan oluşur ve bir silisyum levhasının (wafer) anodizasyonu veya gerilim uygulamadan yüzey aşındırma yöntemi ile hazırlanabilir. Gözenekli silisyumun ışık yayıcı özelliklerine olan ilgi kısmen yeni sayılabilir. Aslında gözenekli silisyum silisyumun elektrocilalama (electropolishing) çalışmaları sırasında 1956 yılında keşfedilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda üretim koşulları ile yapı ve elektronik özellikler arasındaki ilişki geniş olarak incelenmiştir. Akım yoğunluğu, HF asit konsantrasyonu, işlem sırasında aydınlatma olup olmaması, ve özellikle silisyumun tipi ve öz direnci gözenekli tabakanın oluşumunu etkiler. Örneğin, hafif katkılanmış p-tipi

malzemeler süngerimsi yapıda gözenek üretme eğilimindeyken, n-tipi ve ağır katkılı p-tipi malzemeler, daha sütunsu yapı karakteri taşırlar. Gözeneklilik yüzdesi (boş uzayın oranı) %50 ve %90 arasında değişir ve ayrıca yüksek gözeneklilik oranlarında ışık emisyonu daha verimli olur.

Gözenekli silisyuma ilgi 1990 yılında yapılan bir çalışmada [1] ince silisyum levhalar üzerinde oluşturulmuş gözenekli silisyum tabakalarından oda sıcaklığında görünür ışık elde edilmesiyle başlamıştır. Bu tabakalar elde edilirken bu çalışmaya kadar kullanılan epitaksiyel depozisyon veya litografi teknikleri kullanılmamıştır. Bu çalışmada elektrokimyasal ve kimyasal teknikler kullanılmıştır. Görünür ışığın mezoskopik ölçekteki gözenekli silisyum tabakalarından yayınlandığı belirtilmiştir.

Canham'ın [1] yayınladığı gözenekli silisyumun ışık vermesinin sebepleri oldukça ilgi çekiciydi. İlk olarak emisyon enerjisi silisyumun enerji aralığından daha yüksekti. İkincisi enerji (veya renk) görünür spektrum dahilinde hazırlanış şartlarına bağlı olarak değişebiliyordu. Bu kırmızı, yeşil veya mavi ışığa ihtiyaç duyan gösterge (display) teknolojileri açısından önemli bir noktaydı. Son olarak, gözenekli silisyumun kuantum verimliliği direkt bant aralıklı yarı-iletken malzemelerle kıyaslanabilecek büyüklükteydi.

Canham'ın makalesi büyük ilgiyle karşılandı, çünkü silisyum bazlı bir opto-elektronik sanayi söz konusuydu. Böylece gözenekli silisyum üzerinde yoğun bir araştırma başladı. Bu çalışmalar sayesinde luminesans mekanizmasının temel özelliklerini aydınlatacak kalıcı ilerlemeler sağlandı. Gözenekli silisyumun opto-elektronik uygulamalara olan uyumuda oldukça aktif bir araştırma alanı oldu. Oda sıcaklığında % 0.1'den fazla verimle çalışan LED'ler üretildi[12,13].

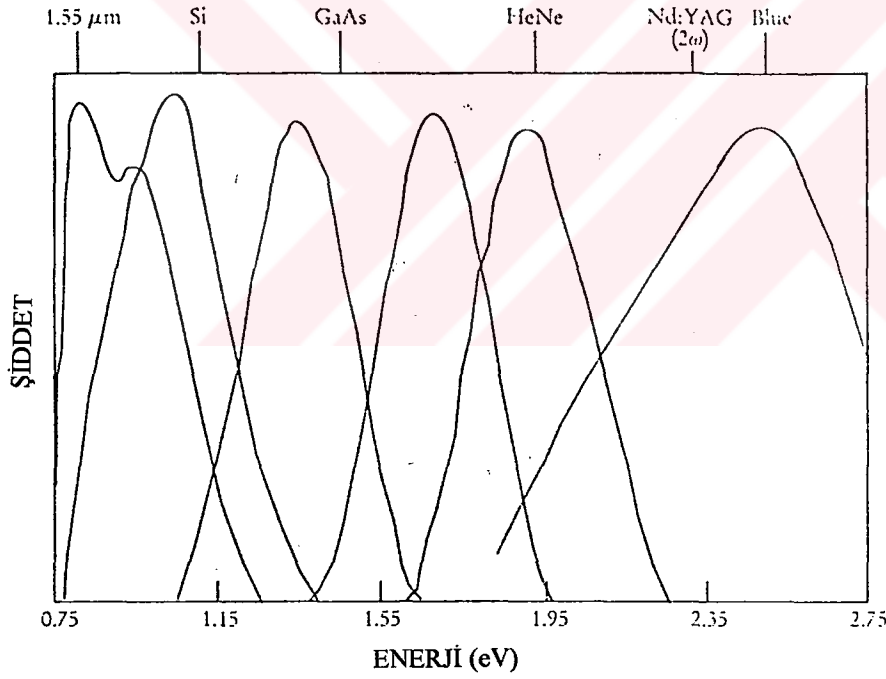
2.4.1 GÖZENEKLİ SİLİSYUMUN LUMİNESANS MEKANİZMASI

Gözenekli silisyum oda sıcaklığında, silisyumun enerji aralığının üzerinde yüksek kuantum verimlilikte enerjisi değişebilen görünür ışık yayınlar. Ayarlanabilme menzili dikkat çekicidir. Hazırlanma koşullarını değiştirerek, emisyon enerjisi kızılötesinden spektrumun mavi-yeşil kısmına kadar değiştirilebilir (Şekil 9). Bu

spektrum aralığında önemli bantlar (2.5-2.8 eV) arasındaki mavi bant ile (1.2-2.2 eV) arasındaki kırmızı banttır.

Gözenekli silisyumun optik transmisyon spektrumsı 1990 yılında yayınlanmıştır [2]. Bu çalışmada da gözenekli silisyumun enerji aralığının kristal silisyumunkinden daha yüksek olduğu öne sürülmüştür.

Gözenekli silisyum üzerine yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu ışık emisyon mekanizmasını tespit etmek üzere odaklanmıştır. Bu sadece temel bir soru değil, aynı zamanda gözenekli silisyumun verimli opto-elektronik uygulamaları için önemli bir gerekliliktir. Canham, Lehmann ve Gosele çalışmalarında gözenekli tabakaların nanometre ölçeğinde küçük kristal bölgelerinde oluştuklarını, ve enerji aralığının nanokristallerdeki kuantum sınırlamasına bağlı olarak arttığını öne sürmüşlerdi.



Şekil 9: Gözenekli silisyumun fotoluminesans spektrumu.

Bu kuantum sınırlaması modelinin gözenekli silisyumun luminesans mekanizmasını anlamadaki katkısı literatürde oldukça dikkat ve ilgi çekmiştir. Şekil 10'da bir yarıiletkenin tek boyutlu kuantum kuyusunun şeması verilmektedir. Burada

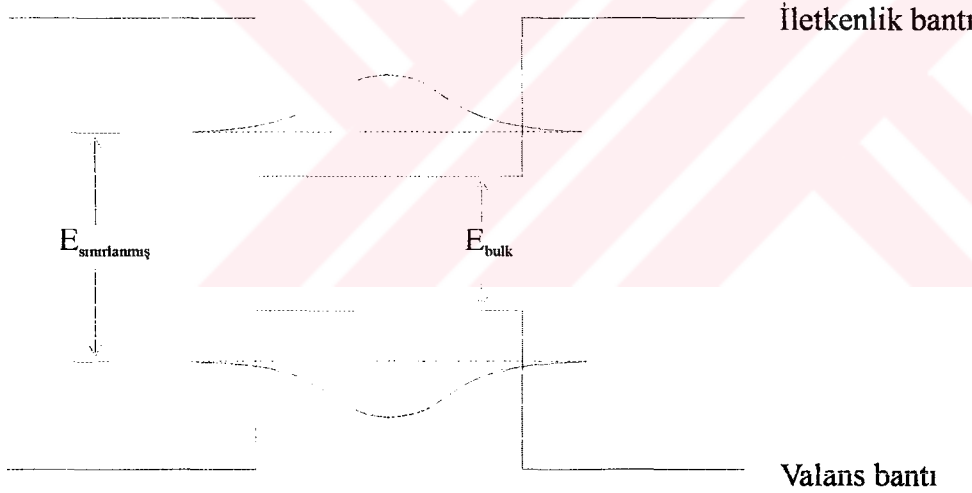
iletkenlik bandındaki elektronlar ve değerlik bandındaki boşluklar potansiyel engelleri tarafından (uzaysal olarak) kuşatılmışlardır. Örneğin bir nanokristalin yüzeyleri tarafından.

Hem elektronlar hem de boşlukların kuşatılması sonucu, değerlik bandından iletkenlik bantına en düşük enerjili optik geçişin enerjisi artar, yani bant aralığı artar. Sınırlandırılmış enerji aralığı aşağıdaki ifade ile verilir.

$$E_{kuantum} = E_{normal} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2} \left[\frac{1}{\omega_x^2} + \frac{1}{\omega_y^2} + \frac{1}{\omega_z^2} \right] \left[\frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right] \quad (2)$$

m_c^*, m_v^* : İletkenlik ve değerlik bantı etkin kütleleri

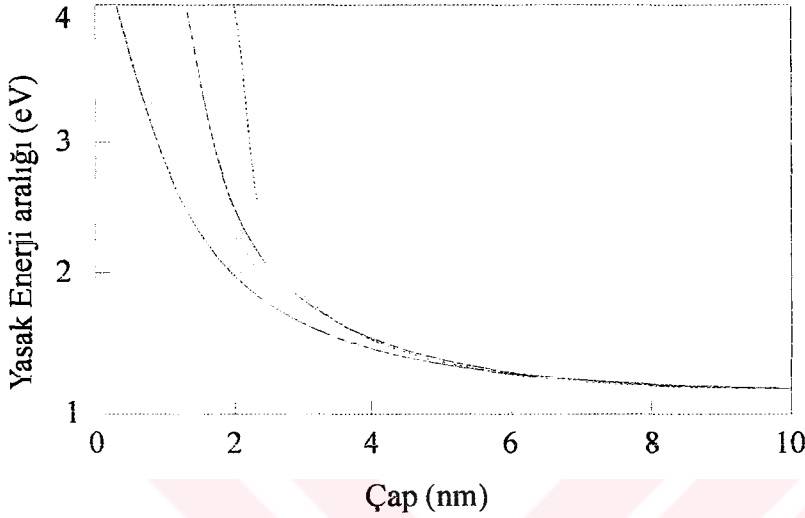
$\omega_x, \omega_y, \omega_z$: Kutu olarak kabul edilirse sınırlandırılmış bölgenin boyutları



Şekil 10: Bir boyutlu yarıiletken kuantum kuyusunun şematik diagramı.

Sınırlandırılmış enerji aralığının boyutları kristalin karakteristik boyutları ufaldıkça artar. Kuantum sınırlaması GaAs/Al_{1-x}Ga_xAs gibi yarıiletken heteroyapılarda geniş olarak çalışılmıştır. Bu yöntem yarıiletken lazerlerin enerjisini ayarlamaya yarar. Şekil 11’de (2) nolu formül kullanılarak, silisyum nanoparçacığın karakteristik

boyutunun fonksiyonu olarak optik enerji aralığının hesabı görülmektedir. Kabaca 3 nm boyundaki bir parçacık için görünür spektrumun kırmızı kısmında 2 eV'lik bir geçiş enerjisi görüyoruz.



Şekil 11: Nanoparçacıkların değişen boyutlarına karşılık hesaplanan yasak enerji aralığı.

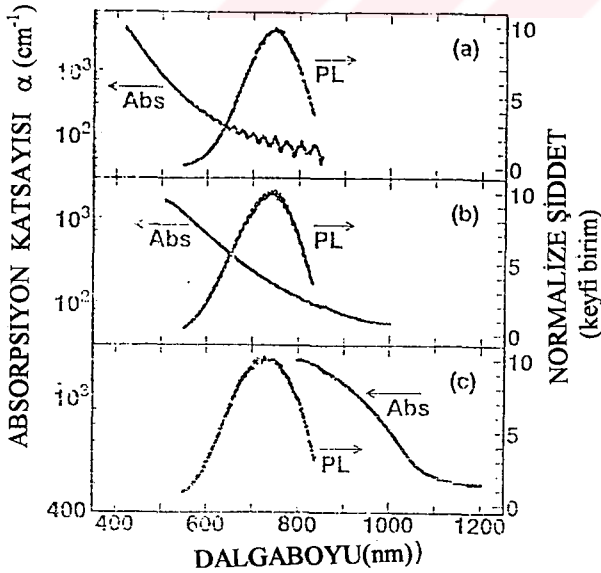
Gerçekte geçiş enerjisini hesaplamada bu yaklaşım fazlasıyla basittir. İletkenlik bantının parabolik olmama durumunu, değerlik bantının detaylı şeklini, komşu bantların etkisini (yüksek sınırlama enerjisini veren), ve eksitonik katkıları ihmal etmektedir. Bir çok çalışma grubu daha detaylı hesaplamalar içeren çalışmalar yayınlamışlardır. Öngörülen enerji aralığının modellerin detaylarına duyarlı olmasına rağmen şekil 11'deki taralı alanın içine düşme eğilimi taşıyan sonuçlar yukarıda tartışılan etkin kütle modelinin verilen bir parçacık boyutu için enerji aralığını açtığını göstermektedir. 2 eV enerjili bir optik geçiş, 2-2.5 nm kristalciklerden olabilir.

Kuantum sınırlaması modelini test etmeye yönelik ilk adım, bu boyuttaki kristallerin filmlerin büyük bir oranını oluşturup oluşturmadığını tespit etmektir. Eğer filmlerin büyük bir oranının bu boyuttaki yapılardan oluştuğunu farzederseniz, nanokristallerin boyutu değiştikçe optik geçiş enerjisinde değişimler gözlemek model için olumlu bir kanıt olacaktır. Referans [1] de bu etki için dolaylı kanıt elde edilmiştir. Daha uzun işlem zamanı artan luminesans enerjisi olarak gözlenmiştir. Eğer artan

aşındırma (etching) zamanı daha küçük kristallere yol açıyorsa, ölçeğin luminesans enerjisi ile ilişkili olduğunu söyleyebiliriz. Bu sonucun var olan düşüncelere yeni katkılar sağlamasına rağmen, uzun işlem süresi farklı olgularada bağlanabilir. Örneğin film özelliklerindeki değişiklikler hidrojen ve oksijen katkısı veya yüzey kusur yoğunluğu etkilidir. Bu sebepten dolayı araştırmacılar enerji aralığı ile yapı büyüklüğü arasında daha direk bağlantı arayan ölçümler üzerinde yoğunlaştılar.

Yayınlanan bir diğer makalede nm ölçekli silisyum kristallerinin absorpsiyon spektrumsının büyüklük bağımlılığı incelenmiştir [3]. Bu çalışmada gözenekli silisyum filmlerinin optik özelliklerinin büyüklük bağımlılığı verilmiştir (Şekil 12). Kristal boyutundaki küçülmeye karşı optik absorpsiyon spektrumsında maviye bir kayış gözlenmiştir. Küçük kristalciklerin yakın yüzey bölgesinin görünür fotoluminesans süreçlerinde önemli rol oynadığı belirtilmiştir.

Raman saçılması veya TEM (Transmission Electron Microscope) gibi teknikler gözenekli silisyum filmlerinde düzenli boyutlarda kristalcikler olduğunu gösterdi. Bununla beraber gözenekli silisyum, oldukça geniş luminesans karakteristikleri gösterir. Buda oldukça geniş parçacık-ölçek dağılımlarına karşılık gelmektedir. Bu teknikler parçacıkların boyutlarını ve emisyon enerjilerini aynı anda ölçmeye yetmemişlerdir.



Şekil 12: Gözenekli silisyum örneklerin optik absorpsiyon ve fotoluminesans spektrumu

a) $L \sim 2$ nm b) $L \sim 3.5$ nm c) $L \sim 9$ nm.

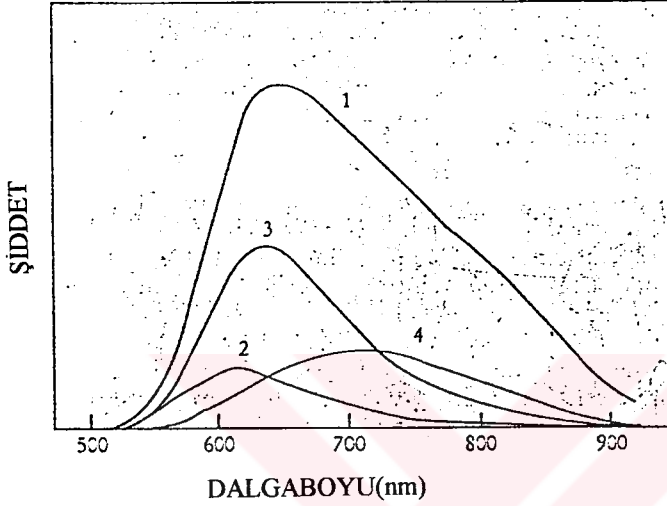
2.4.2 KUANTUM SINIRLAMASININ TEST EDİLMESİ

Bölüm 2.4.1’de anlatılan zorluklara rağmen yapı büyüklüğünü enerji ile ilişkilendirmede oldukça yol katedilmiştir. Bu alanda bazı ilginç sonuçlar, 10 nm’den küçük boyda izole silisyum nanokristallerini kimyasal yolla sentezlemeyi başarmış çalışma gruplarından gelmiştir. Nanokristallerden özellikleri gözenekli silisyumunkine paralel giden verimli görünür luminesans elde edilmiştir. Nanokristallerdeki luminesansı açıklayacak bir teorenin gözenekli silisyuma da uygulanabileceği düşünülmektedir.

Bir çalışmada nanokristal silisyum ince filmlerinden mor (violet) ve mavi ışık emisyonu rapor edildi [4]. Bu çalışmada boyları 3-7 nm arasında değişen silisyum ince filmler silisyum numunelerin üzerinde büyütülmüştür. Bu filmlerin oda sıcaklığında şiddetli mor ve mavi luminesans sergiledikleri rapor edilmiştir (415 nm mor-437 nm mavi-465 nm mavi). Bu filmlerinin anodizasyonunun spektruma yeşil ve kırmızı luminesans eklediği görülmüştür. FTIR (Fourier Transform İnfrared Spectroscopy) spektroskopisi nanokristal silisyumda herhangi bir hidrojen veya oksijen absorpsiyonuna rastlamıştır. Ancak anodizasyon işleminden geçmiş filmlerde SiH_x absorpsiyonuna rastlanmıştır. Mor luminesansın sınırlanmış silisyum yapılarıdaki kuantum ölçü etkilerinin kanıtı olabileceği belirtilmiştir.

Nanokristaller geniş ölçü dağılımlarına sahiptirler. AT&T Bell laboratuvarlarında yapılan bir çalışmada nanokristalleri büyük veya küçük ortalama parçacık ölçeğine ayırmak için sıvı kromatografi metodu kullanılmıştır. Şekil 13’de görüldüğü üzere ortalama parçacık boyutu küçüldükçe, emisyon spektrumu daha yüksek enerjilere kaymaktadır. Yine yapılan çalışmalarda kristalcik boyutu x-ışını absorpsiyon çalışmaları ile türetilmeye çalışılmıştır. Tekrar luminesans pik enerjisi arttıkça kristalcik boyutunda küçülme gözlenmiştir. Kuantum sınırlaması fenomenini destekleyen bir diğer ölçümde fotoluminesans bantın rezonans uyarımıdır (Şekil 14). Şekil 14.a’da UV (Ultraviole) ışıkla uyarılmış bir gözenekli silisyum örnekten elde edilmiş luminesans spektrumu görülmektedir. Şekil 14.b’de ise aynı örneğin luminesans bantının rezonans enerjisi ile uyarılmasıyla elde edilen spektrum verilmektedir (Tüm

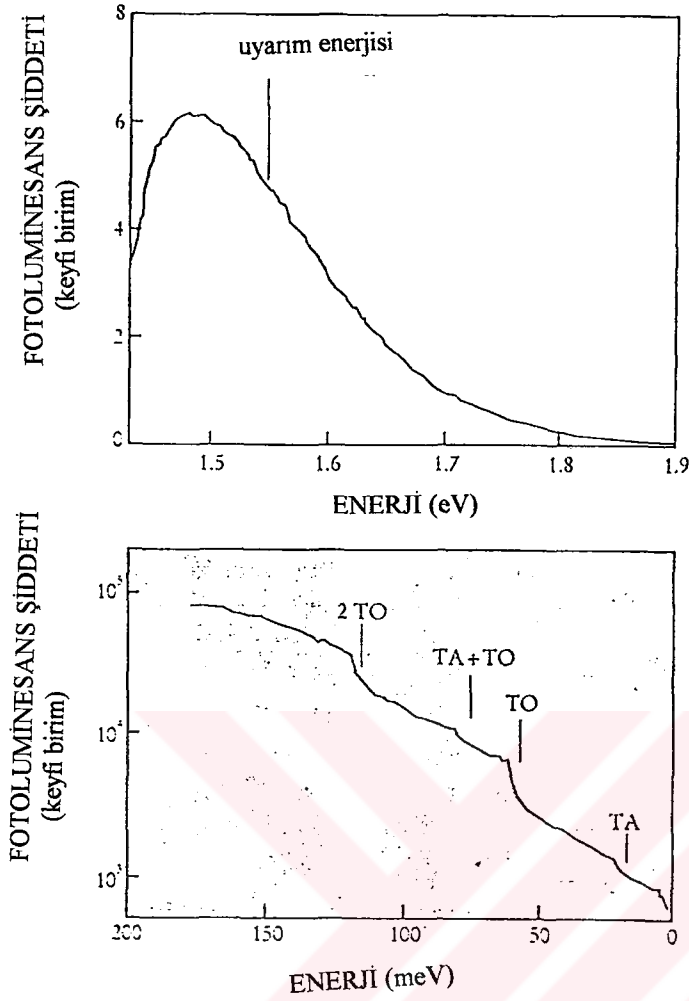
spektrumun enerjisi lazerin enerjisinden küçüktür). Spektrumdaki basamaklı yapıların konumları silisyum kristalindeki momentum korunumlu fononların enerjilerine yakındır. Bu sonuçlar enerji aralığı silisyumunkinden daha büyük olmasına rağmen, luminesans yapıların kristal silisyum olduklarını öne sürmektedir.



Şekil 13: Kristal boyutu ile fotoluminesans şiddeti arasındaki ilişki ($L_4 > L_3 > L_2$, 1 nolu spektrum bütün boyutları içermektedir).

Fononların varlığı aynı zamanda kristaldeki doğrusal simetrinin kaybolmasına bağlı olarak mümkün olabilen optik rekombinasyon şiddetinin indirekt süreçlere 2 eV yanındaki emisyon için kıyaslanabilir olduğunu desteklemektedir.

Gözenekli silisyumdan luminesans olgusu sadece artan enerji aralığını açıklamakla tam olarak anlaşılamaz. Aynı zamanda malzemenin yüksek optik verimliliğini silisyum kristalinin düşük optik verimliliğinin ışığı altında incelemeliyiz. Bu verimliliğe bazı ilginç bakış açıları luminesans ömür zamanı ölçümlerinden elde edilebilir. Bu ölçümlerde elektron-boşluk çifti bir lazer ışığıyla uyarılır daha sonra ışık emisyonu taşıyıcıların rekombinasyon hızını ölçmek için zamanın fonksiyonu olarak ölçülür. Genelde gözenekli silisyumdaki bozulma zamanının luminesans enerjisine bağlı olduğu bulunmuştur. Bir örnek verirsek, 2 eV enerjili bir emisyonun bozulma zamanı onlarca mikrosaniyedir



Şekil 14: a) Gözenekli silisyumun fotoluminesans spektrumu. Şekilde b'deki spektrumu elde etmek için kullanılan uyarım enerjisi gözükmemektedir. Bu enerji luminesans bantı ile rezonans halindedir. b) Rezonans fotoluminesans spektrumu. Kristal silisyumun momentum korunumlu fononlarının optik ve akustik geçişleri spektrumunda verilmektedir.

Oda sıcaklığında taşıyıcılar için 10^7 cm/s'lik bir hız ve 5 nm boyutlarında bir nanoparçacık düşünürsek, taşıyıcının ışık vermek için rekombinasyondan önce duvara kabaca 10^9 kez vurduğu bulunur. Bu klasik bir yaklaşım olmasına rağmen önemli noktadır. Bir nanoparçacığın yüzeyindeki şartlar luminesansta önemli rol oynamalıdır. Gerçekte, silisyum kristalinin yüzeyi kusur halleri için bir kaynaktır, bunlar genellikle ışımsız rekombinasyon merkezleri olarak davranan kırık bağlardır. Yani, daha çok yüzey alanı yaratmak silisyumun optik verimliliğini arttırmak için gösterilmesi gereken yaklaşım olmamalıdır.

Kanemitsu bir çalışmasında [3] taşıyıcıların fotojenerasyonunun (ışıkla üretiminin) kristal silisyum merkezlerinde olduğunu, bu merkezlerin enerji aralığı kuantum sınırlaması sebebiyle değiştiğini, fotoluminesansın ise küçük kristalciklerin kenar yüzey bölgesinden kaynaklandığını belirtmiştir.

İşlemden yeni çıkmış gözenekli silisyum IR (Infrared) ve X-ray çalışmaları sırasında görüleceği üzere yüksek oranda hidrojen içerir. Hidrojenin silisyum yüzeyindeki kırık bağları azalttığı birçok çalışmada belirtilmiştir. Hatta bu olgu literatürde oldukça ilgi çekicidir. Gözenekli silisyumda luminesans bozunumu sözkonusudur. Yapılan bir çalışmada [5] bu bozunumun ana sebebinin oksidasyon olduğu belirtilmiştir. Oksijenin varlığında ortaya çıkan bu bozunumun aydınlatma ile arttığı açıklanmıştır. Bozunuma uğramış malzemede luminesans ömür zamanının önemli bir biçimde azaldığı belirtilmiş ve luminesans verimliliğindeki düşüşün sebebinin ışımsız rekombinasyon kanallarındaki artış olduğu öne sürülmüştür. Oksidasyona maruz kalan silisyum yüzeylerindeki kırık bağların yoğunluğunda önemli bir artışı belirten Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR) ölçümleri, gözenekli silisyumdan luminesans olgusunda yüzeydeki kırık bağların hidrojenlenme ile yoğunluğunun azaltılmasının oldukça önemli bir nokta olduğu konusunda uyumludur. Yeni işlemde geçmiş numunede kırık bağlar EPR ile tespit edilemeyecek kadar azdır ve optik verimliliği oldukça yüksektir. Hidrojenin yüzeydeki kırık bağların azaltılmasındaki rolü birçok çalışmada iyice araştırılmıştır.

Hidrojenin gözenekli silisyumda luminesansa olan katkısına bir başka örnek vererek, multihidrid kompleksleri ile $[(SiH_n), n \geq 2]$ fotoluminesans arasında pozitif bir bağıntıyı verebiliriz [6]. Benzer bir bağıntıda multihidrid içermeyen numunelerde monohidridler için rapor edilmiştir.

Bununla beraber hidrojenle kaplı yüzey oda sıcaklığında oksidasyona ve hidrojen kaybına oldukça meyillidir; buda azalan optik verimliliğe karşı gelmektedir. Yapılan birçok çalışmada çeşitli sıcaklıklarda tavllanmış ve yüzeyden hidrojen gittikçe fotoluminesansta azalma gözlenmiştir.

Elektronik uygulamalarda yüzeyin durumunun cihazı etkilemesi istenmiyen bir durumdur ancak bu durum kimyasal detektörler tasarlamak için kullanılabilir.

Daha kararlı bir yüzey yapısı arayışları, yüzey için SiO_2 'nin hidrojen yerine kullanılması fikrini geliştirmiştir. Gözenekli silisyumun düşük sıcaklıkta tavlanması düşük optik verimlilik olarak sonuçlanmaktadır. Ancak birçok grup, gözenekli silisyumun ani termal oksidasyonu veya anodik oksidasyonu ile verimli ışık veren malzeme elde etmişlerdir. Bu süreçler verimliliği azaltan ışımsız merkezleri az sayıda bırakan yüksek kaliteli oksitler üretirler. Yüksek kaliteli oksitlenmiş gözenekli silisyum daha gelişmiş luminesans kararlılığı gösterir.

2.4.3 ÖNGÖRÜLEN DİĞER LUMİNESANS MEKANİZMALARI

Kuantum sınırlaması modeli literatürde gözenekli silisyumdan luminesans olgusunu açıklamakta en çok ilgiyi toplamıştır. Buna rağmen, gözenekli silisyumdan luminesansı açıklama konusunda diğer açıklamalarda geliştirilmiştir. Gözenekli silisyumun geniş yüzey alanı ve yüzey şartlarına karşı optik verimliliğinin duyarlılığı, ışık emisyonunun moleküler bir yapıdan veya kusur merkezli olduğu düşünülmüştür. Örneğin, işlemde yeni çıkmış malzemedeki yüksek orandaki hidrojen konsantrasyonu luminesanstan bir silisyum-hidrojen alaşımının sorumlu olduğunu düşündürdü. Bu konu literatürde oldukça ilgi çekti. SiH_2 'nin fotoluminesans olgusunda oldukça önemli rol oynadığı vurgulanmıştır [7]. İlgi çeken bir diğer sonuçta fotoluminesansı siloxene ($\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$) adlı bir malzemeye atfetmektedir [8,9]. SiO_2 ilgili kusur merkezleri de diğer bir öne sürülen luminesans mekanizmasıdır.

Yeni işlemde geçmiş gözenekli silisyumdaki dikkate değer oksijen veya ani termal oksidize edilmiş gözenekli silisyumda hidrojen eksikliği yukarıdaki açıklamalarla uyuşmamaktadır. Fakat belirtmeliyizki adı geçen yapılar azınlıkta kalmalarına rağmen tamamen yok olmamaktadırlar. Örneğin bir çalışmada [10] termal olarak oksitlenmiş gözenekli silisyumun özellikleri FTIR ve ikincil iyon kütle spektroskopisi ile çalışılmıştır. Sonuçlar $1000\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ dk}$ tavlanmış gözenekli silisyum filmlerinde SiOH cinsinden hidrojenin var olduğunu belirlemiştir. Bu hidrojen atomlarının N_2 atmosferinde $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavlanması sonucu ortamdan uzaklaşması

fotoluminesansı oldukça ciddi miktarda azaltmaktadır. Bu çalışmada hidrojeniz görünür fotoluminesans gözlenmemiştir.

Genel olarak özetlersek yukarıdaki mekanizmalar gözenekli silisyumdan luminesans konusuna net bir açıklık getirememişlerdir. Son olarak belirtmeliyizki kuantum sınırlaması modelini yukarıda açıklarken optik enerji aralığı ve luminesans emisyon enerjisinin yaklaşık aynı olduğunu farzettik. Eğer ışık emisyonu kusur hallerinden oluşuyorsa bu kıymete değer bir farzetme olmayabilir. Bu konuda şöyle bir model sözkonusudur. Absorpsiyon silisyum nanoparçacıklarının kuantize hallerinde meydana gelmektedir, ki bu düşünce saf kuantum sınırlaması modeliyle uyum içindedir. Fakat absorpsiyondan sonra taşıyıcılar yüzey ilişkili kusur hallerine geçmekte ve burada rekombinasyonla ışık vermektedirler.

Saf kuantum sınırlaması ve genişletilmiş model arasında ayırım yapmanın bir yolu gözenekli silisyumun gerçek enerji aralığı ile emisyon ve luminesans enerjisi arasında bir değişim aramaktır. Böyle değişimler için kanıt gözenekli silisyumun optik absorpsiyon, fotoelektron spektroskopisi ve redoks potansiyeli çalışmalarından elde edilmiştir. Aynı zamanda diğer deneyler absorpsiyon eşiği ve emisyon enerjisi arasındaki büyük farkla birlikte uyumsuz görünmektedir. Örneğin şekil 14.b'deki kristalin momentum korunumlu fonon eşikleride aynı kaymayı (değişimi) göstermelidir, ama hiç biri gözlenmemiştir.

Gözenekli silisyumdan luminesans olgusunu açıklamada kuantum sınırlamasının önemli bir rol oynadığı konusunda oldukça fazla kanıt bulunmasına rağmen, bu ayrımı kesin olarak ortaya koyabilmek için saf kuantum sınırlaması modeli ve genişletilmiş model arasında ayırıcı kesin bir deney gerçekleştirilmelidir. Görünen odurki kuantum sınırlamasının rolünü iyice belirlemek ve (en son) luminesans mekanizmasını açıklığa kavuşturmak, daha kararlı boyutlarda numuneler hazırlamayı ve hatta bir nanoparçacığı tek olarak incelemeyi gerektirecektir. İki alanda da belli ölçülerde ilerleme sağlanmıştır. Daha kararlı boyutlarda kristaller elde edilmeye çalışılmaktadır. Diğer tarafta lazer buharlaştırma yolu ile silisyum atomlarından silisyum salkımları (cluster) üretilmekte ve boyutlarıda kütle spektroskopisi ile elde

edilmeye çalışılmaktadır. Bu yapıların karakterizasyonu için tarayıcı tünelleme mikroskobu kullanılmaktadır.

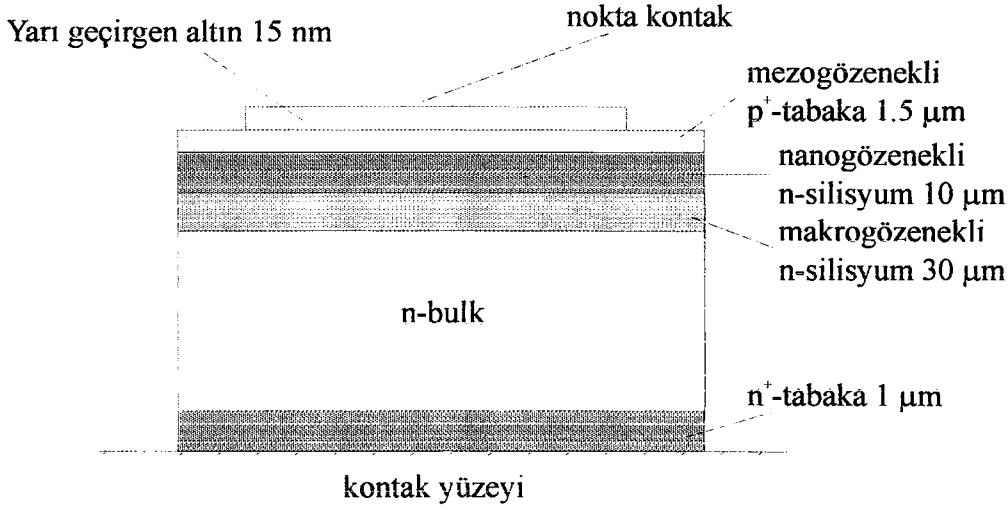
2.4.4 GÖZENEKLİ SİLİSYUM ELEKTROLUMİNESAN AYGITLARIN GELECEĞİ

Gözenekli silisyumun optik uyarım altında luminesans verimliliği dikkate değerdir, fakat malzeme ışık vericisi olarak pratik uygulamalara sahip olacaksa benzer sonuçları taşıyıcıların elektriksel injeksiyonu sırasında elde etmek gerekmektedir. Gözenekli silisyumdan oda sıcaklığında görünür fotoluminesans rapor elde edildiği andan itibaren, elektroluminesan aygıt arayışları da başlamıştır. İlk sonuçlar katı hal kontakları ile yapılmış LED'ler (Light Emitting Device) üzerine olmuştur. Bu sonuçlar çok cesaret verici değildir. Bununla beraber sıvı kontaklar pratik aygıtlarda kullanılabilir verimlilikler sergilemişlerdir (Aqueous electrolytes containing persulphate ions & formic acid solutions).

İlk katıhal LED'leri gözenekli tabaka üzerine ince bir metal elektrod kaplanması ile gerçekleştirilmiştir. Aygıt karakteristikleri ise idealden uzaktır. Şekil 15'de buna örnek sayılabilecek bir LED görülmektedir.

Işık emisyonu göreceli olarak yüksek voltajların uygulanmasını gerektirmekte, emisyon ileri ve zıt kutuplamada (Forward & reverse bias) eşit şiddetlerde gözlenmekte ve kuantum verimliliği %0.001'den daha az oranlarda gözlenmektedir.

Gözenekli silisyumdan LED üretmenin zorlukları olacağı açıktır. Bir fotoluminesans deneyinde, bir fotonun absorpsiyonu büyük bir olasılıkla kolaylıkla tekrar birleşebilecekleri bir nanokristal içerisinde elektron-boşluk çifti yaratır. Bir LED'de ise ışık emisyonu elektron ve boşlukların diyotun zıt taraflarından tekrar birleşebilecekleri arınma bölgesine ulaşımını içerir. Bu taşıyıcıların gözenekli ortamda zahmetli bir yol izleyecekleri aşikardır. Bu ulaşım mekanizması henüz tam anlaşılamamıştır.



Şekil.15 Gözenekli silisyumdan LED.

Diğer bir soru ise gözenekli ortama en iyi elektriksel kontağı yapabilmektir. Bunun zorluğu ise gözenekli ortamın düzgün bir yüzey olmamasından kaynaklanmaktadır. Sıvı kontaklar gözenekli ortam ile en iyi elektriksel bağlantı sağlamak açısından avantajlıdır. Yine farklı bir kontak maddesi olarak polimerlerin kullanılması da sözkonusudur. Yapılan bir çalışmada [11] iletken polimer film kontaklarıyla gözenekli silisyumdan görünür elektroluminesans rapor edilmiştir. Bu çalışmada 6300 Å tepe dalgaboylu (peak wavelength) görünür elektroluminesans ileri kutuplu iletken polimer kontaklı gözenekli silisyum p-n diyotlarından elde edilmiştir. Benzer bir çalışmada [12] Durham üniversitesi fizik bölümünden rapor edilmiştir. 1996 yılında ise yapılan çalışmalarda % 0.1 oranında kuantum verimliliklerine ulaşılabilmiştir. Bu yapılarda bir silisyum ince levhasından önce p-n kavşak oluşturulmakta daha sonra bağlantının arınma bölgesinde elektrokimyasal anodizasyon yöntemiyle ışık veren gözenekli tabaka oluşturulmaktadır. Bu yapılarda elektroluminesans sadece ileri yönde kutuplamada 2V gibi düşük gerilimlerde elde edilebilmiştir. 5V'luk çalışma potansiyelleri için maximum verimlilik elde edilebilmiştir. Buda silisyum elektroniği ile uyumlu şartların elde edilmesi demektir.

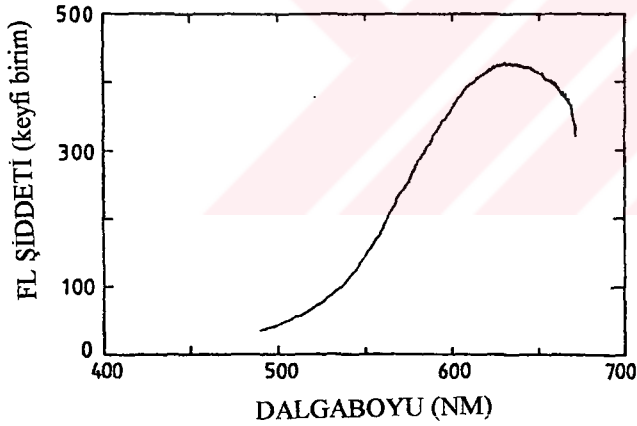
LED'ler ile ilgili son gelişmelerin umut verici olmasına rağmen, gözenekli silisyumun silisyum optoelektronik sanayi için temel teşkil edilebilmesi için birçok zorluğun aşılması gerekmektedir. Uzun optik ömür zamanı aygıt hızlarını sınırlayabilir, ayrıca emisyon spektrumu fiberoptik uygulamalarda dispersiyonu önlemek için önemli ölçüde daraltılmalıdır. Ayrıca LED'lere göre çok daha kesin tanımlanmış maddeler isteyen injeksiyon lazerlerinde gözenekli silisyumun kullanılabileceği şüphelidir. Belkide önemli sınırlama var olan silisyum işleme süreci ile gözenekli silisyumun uyumu olacaktır. Bu konuda elektroluminesansın kararlılığı ana tema olmaya devam etmektedir. Hidrojenli yüzeyler, fotoluminesansta sergilediklerine benzer bir yapıyı LED'lerde de sergilemektedirler. Kararlılık yüzey tavlama ile ince bir oksit tabakası ile kaplanınca artmakta ancak bu oksit tabakasının kalınlığı SiO_2 'nin yalıtkan olmasından dolayı önem kazanmaktadır.

Gözenekli silisyum konusunda çok ciddi bir ilerlemenin sağlandığını artık söyleyebiliriz, ancak bu ilerlemenin yeterli olduğunu söyleyemeyiz. Acaba gözenekli silisyum tek bir silisyum çip üzerine optik ve elektronik teknolojilerin entegrasyonunu sağlayabilecekmidir? Bu sorunun cevabı evet olabilir buda silisyum nanoyapılarının yakın gelecekte ilgi çeken konular olmaya devam edeceğini göstermektedir.

3.DENEY

Elektrokimyasal işleminden geçirilmiş ince silisyum kristal levhalarından oda sıcaklığında görünür ışık emisyonunun keşfi oldukça geniş uygulamalar vaat ettiğinden dolayı çok ilgi çekmiştir [1,2]. Aynı zamanda elektrolizsiz yüzey aşındırma yöntemi ile silisyum levhalarında bağıl olarak daha ince gözenekli silisyum tabakaları oluşturulabildiği rapor edilmiştir[10]. Bu gözenekli tabakalarında görünür kırmızı ışık yayınladığı bildirilmiştir.

Yapılan bir başka çalışmada [6] yüzey aşındırma işleminden geçmiş ince silisyum levhalarının optik ve yapısal araştırmaları gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar fotoluminesans şiddeti ve multihidrid yapıları (SiH_n , $n \geq 2$) arasında bağıntı belirtmektedir. Bu çalışmada yüzey aşındırılmış silisyumun fotoluminesans spektrumu yayınlanmış (şekil 15), emisyon bandının 400 meV'lik band genişliğine sahip olduğu ve 650 nm civarında odaklandığı belirtilmiştir.



Şekil.15 Yüzey aşındırılmış silisyumun fotoluminesans spektrumu

Bu enerjinin kuantum ölçü etkileri kuantum noktaları olarak dikkate alınırsa 20-30 Å arası bir yere karşılık geleceği belirtilmiştir (mezogözenekli tabaka) .

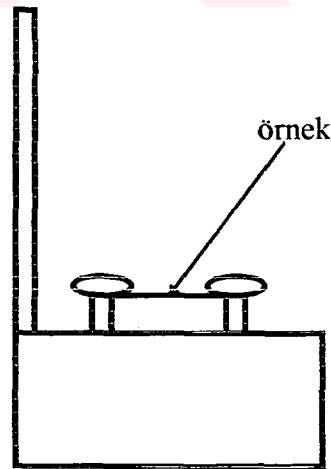
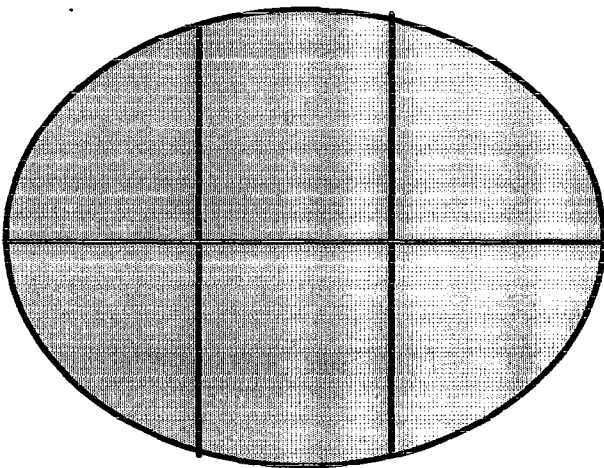
Bu çalışmada düşünülen, n ve p tipi ince silisyum kristallerini yüzey aşındırma işleminden geçirerek, örnekler hazırlamaktır. Amaç bu örnekler hazırlanırken bazılarını He-Ne lazerine maruz bırakarak yüzeydeki mümkün etkilerini IR spektrumları yardımıyla incelemektir. Yüzeylerin hazırlanırken He-Ne lazerine maruz bırakılma fikri

filmlerin emisyon bandının 650 nm civarında odaklanması ve He-Ne lazerinin dalgaboyunun (632.8 nm) buna oldukça yakın olmasıdır. Bu emisyon bandı, mezogözenekli tabakaya karşılık gelmektedir ve yüzeyde oluşan tabakalarda etki yapabilir. Bu çalışmanın ana felsefesini bu düşünce oluşturmuştur.

3.1 DENEY DÜZENEGİ

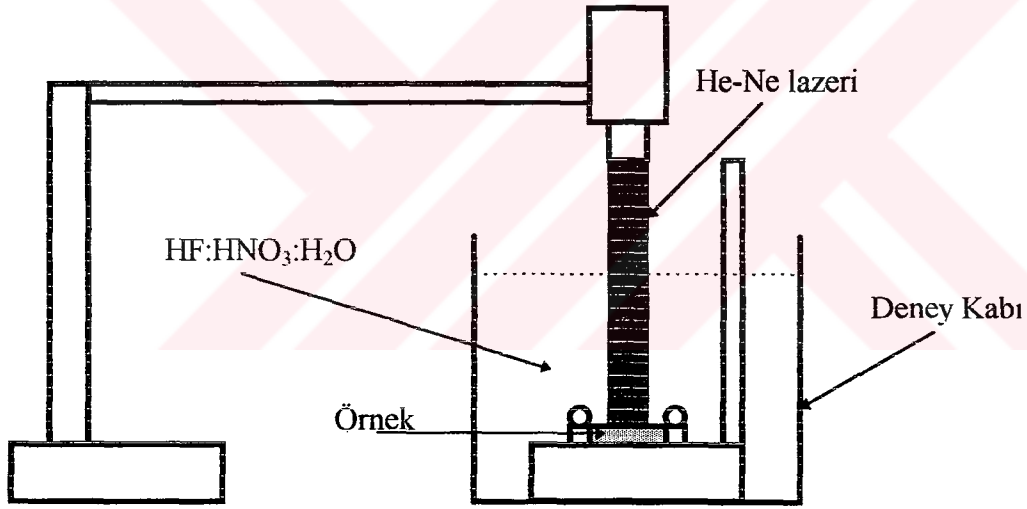
Deneyde wacker marka n ve p tipi ince silisyum levhalar $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ karışımında yüzey aşındırılması işleminden geçirilmişlerdir. Deneyde kullanılan HF %48, saflıktadır. Su ise distile sudur. Deneyler oda şartlarında gerçekleştirilmiştir ve örneklere herhangi bir aydınlatma uygulanmamıştır.

İlk olarak ince silisyum temiz bir ortamda 6 eşit parçaya aşağıdaki gibi bölünmüştür (şekil 16-a). Daha sonra yüzey aşındırma işleminin gerçekleştirileceği kaplar (teflon) sırasıyla önce methanol sonra aseton ve en sonda distile su ile yıkanmış ve ondan sonra deney gerçekleştirilmiştir. Bir kaba distile su ,diğer kaba ise $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ karışımı konmuştur. Daha sonra kesilen ince silisyum levhalardan birisi örnek tutucuya (şekil 16-b) yerleştirilmiş ve örnek tutucuda (teflon) asit kabına yerleştirilmiştir. Örneğin cilalı yüzü yukarı bakmaktadır.



Şekil.16 a) İnce silisyum levha b) Örnek tutucu

Daha sonra örnekler farklı sürelerde asidik çözeltiye maruz bırakılmıştır. Asidik çözeltiden çıkan örnek hemen su kabına sokulmuş ve temiz bir kağıtla yüzeydeki filme zarar vermeyecek şekilde kurulanmış ve temiz bir kaba işlem gören diğer örneklerle temas etmeyecek şekilde konmuştur. Daha sonra örneklerin IR spektrumları çekilmiştir. Örneklerin yüzeylerinin zamanla bozulma eğilimi göstermesi nedeniyle (oda sıcaklığında oksidasyon) işlemde çıkan örneklerin IR spektrumları olabildiğince çabuk alınmıştır. Şekil 17’de deneyde kullanılan düzenek şematik olarak görülmektedir.



Şekil.17 Deney düzeneği

Kullanılan örneklerin deney şartları Tablo 3.1.1’de detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 3.1.1

ÖRNEK NO	ASİDİN ETKİ ZAMANI (DK)	ASİDİN ORANI	HE-NE	TİP
67	10	4:2:5	YOK	p,111,10.5-19.5 ohm cm
68	10	4:2:5	VAR	p,111,10.5-19.5 ohm cm
69	20	4:2:5	YOK	p,111,10.5-19.5 ohm cm
70	20	4:2:5	VAR	p,111,10.5-19.5ohm cm
78	10	4:1:5	YOK	n,100,2-20 ohm cm
79	10	4:1:5	VAR	n,100,2-20 ohm cm
80	20	4:1:5	YOK	n,100,2-20 ohm cm
81	20	4:1:5	VAR	n,100,2-20 ohm cm

IR spektrumları 980 Perkin Elmer dispersif bir spektrometre ile alınmıştır. Spektrumlar işlem görmemiş bir örneğe karşılık çekilmiştir. Aşağıdaki tabloda gözlenen enerji bantlarının hangi yapılara ait olduğu görülmektedir. 2300-2000 cm^{-1} arasında gerilme modları, 1000-800 cm^{-1} arasında kıvrılma makaslama modları, 750-600 cm^{-1} arasında sallanma modları gözlenmiştir.

A) 630 cm^{-1} (665 cm^{-1} 'de bir omuz ile); SiH, SiH₂ bükülme-sallanma titreşimleri

B) 710 cm^{-1} multihidrid grupları ile ilişkili bir bant

C) 840, 870 cm^{-1} SiH_n (n≥2) multihidridler

D) 910, 940, 980, 2240 cm^{-1} oksijen bağlı multihidridler

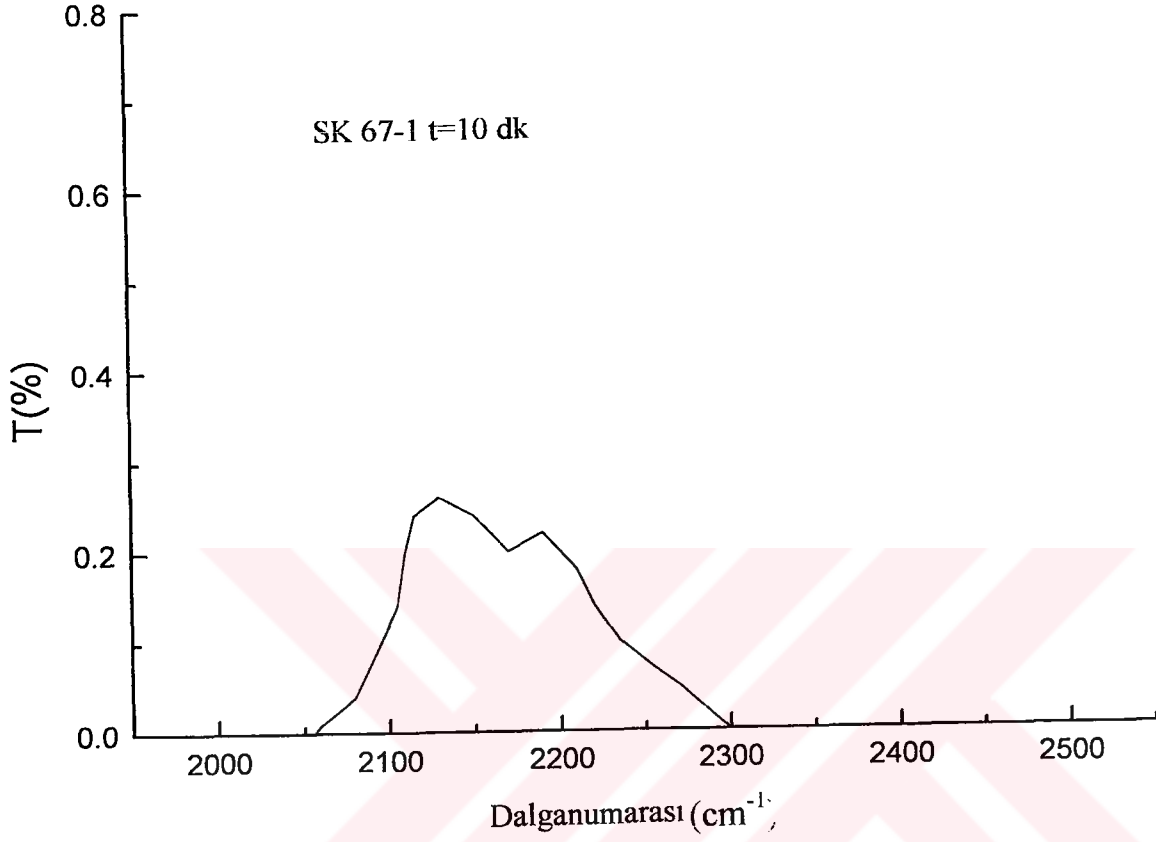
E) 1070 cm^{-1} Si-O-Si bağlı asimetrik gerilme titreşimleri

F) 2200 cm^{-1} multihidridler, izole SiH grupları, bir veya daha fazla oksijen atomlu silisyuma bağlı (SiH₂)_n polisilan zincirleri

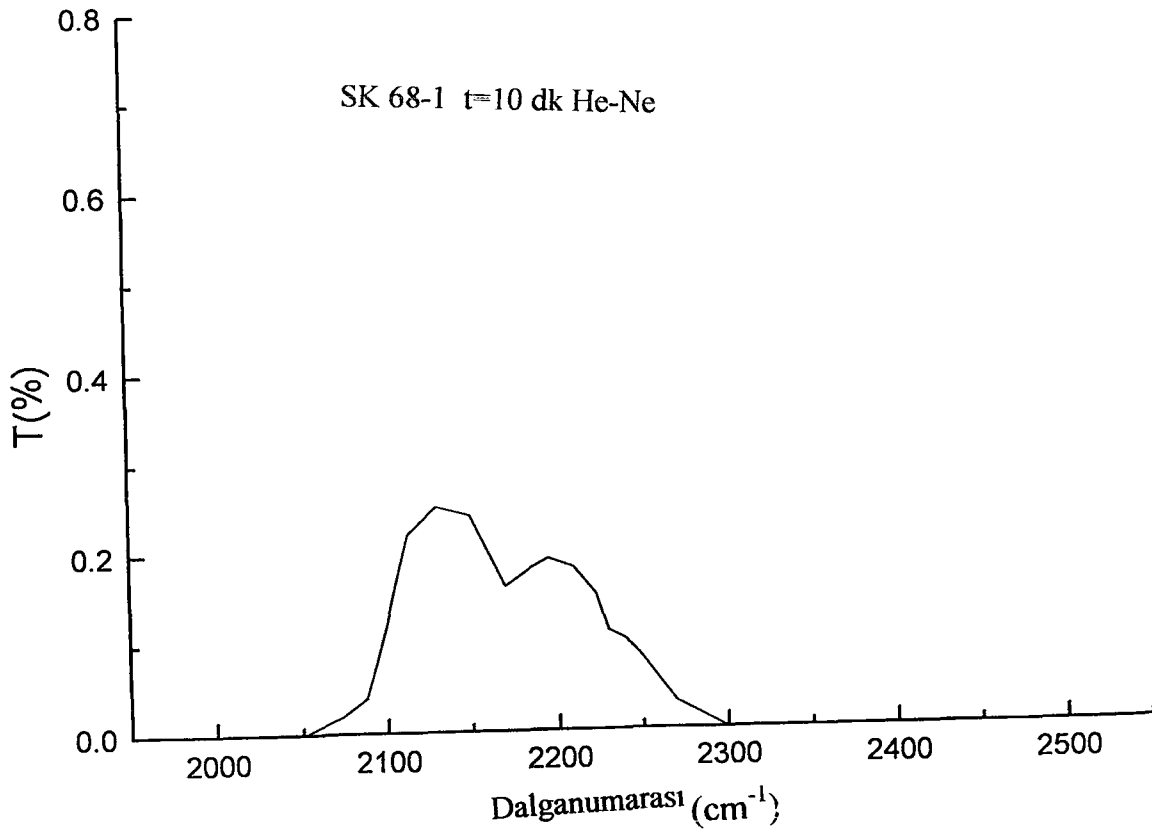
G) 2120 cm^{-1} monohidridler

H) $\omega \leq 600 \text{ cm}^{-1}$ optik fonon modları

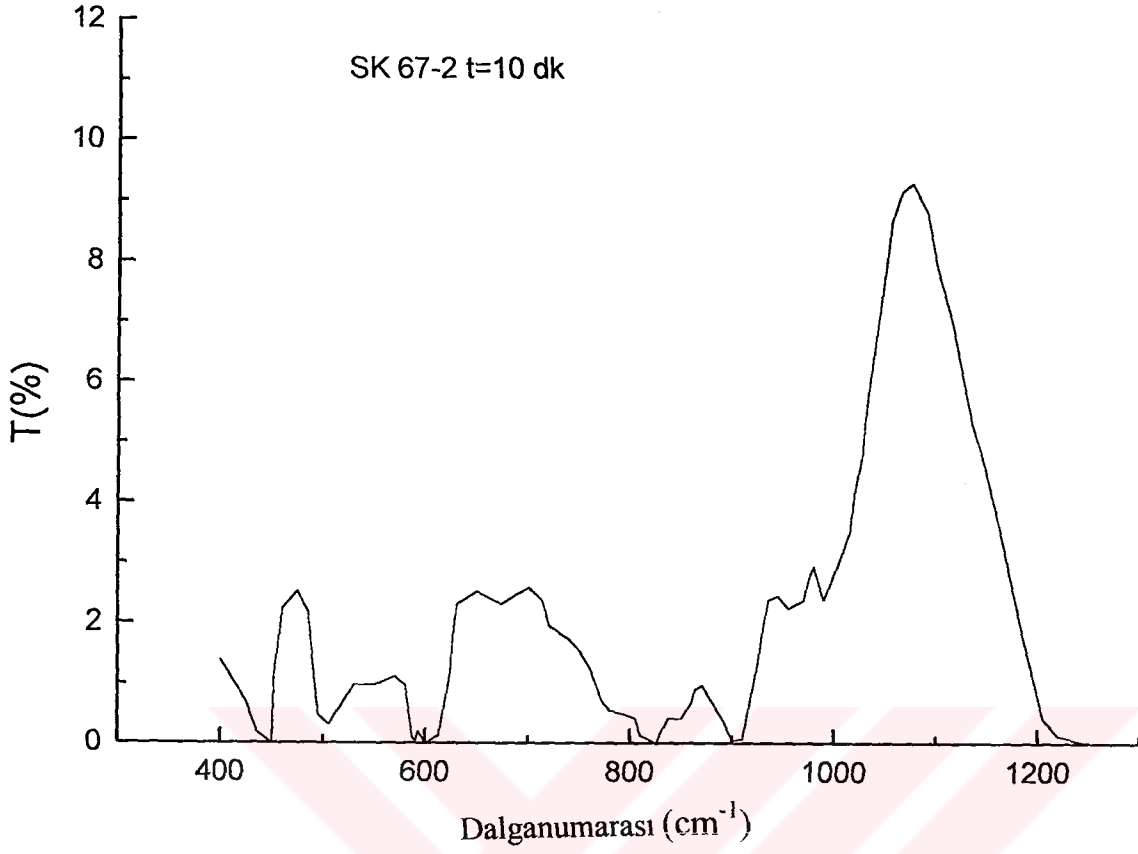
3.2 INFRARED SPEKTRUMLARI



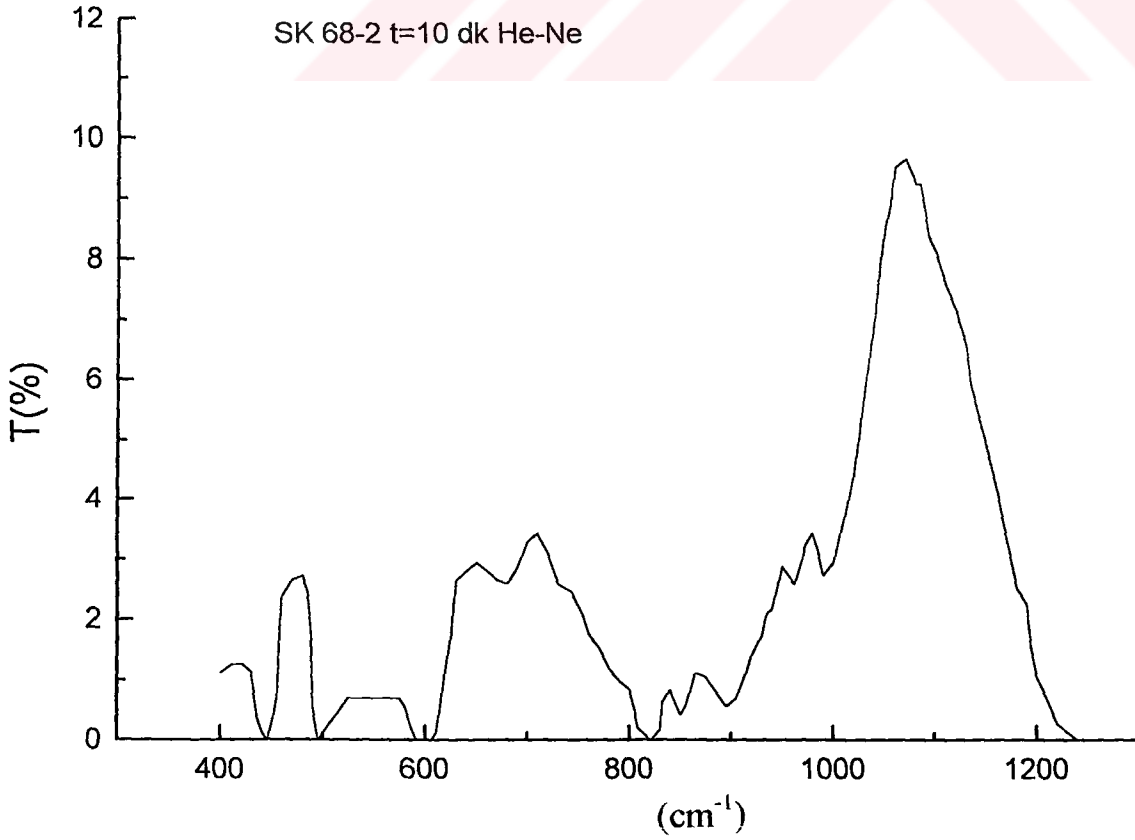
Şekil.18 67 no'lu örneğin 2000-2500 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu



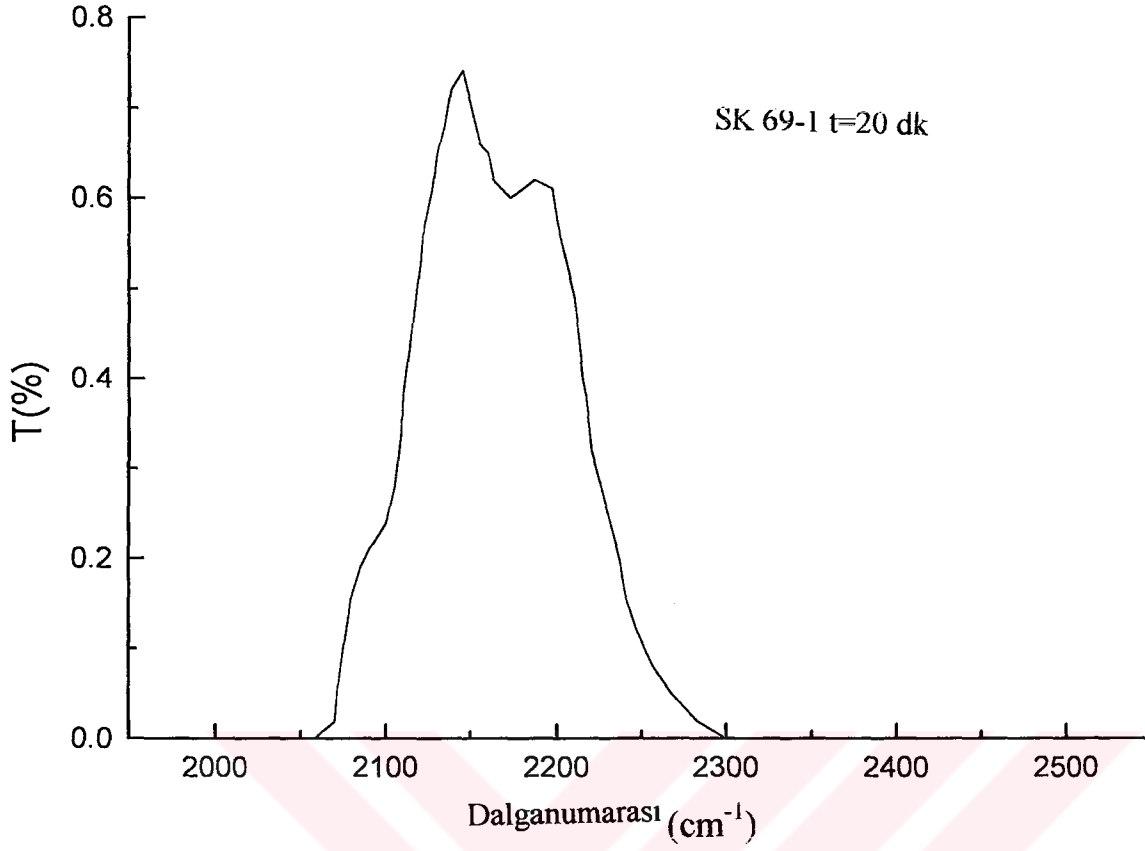
Şekil.19 68 no'lu örneğin 2000-2500 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu



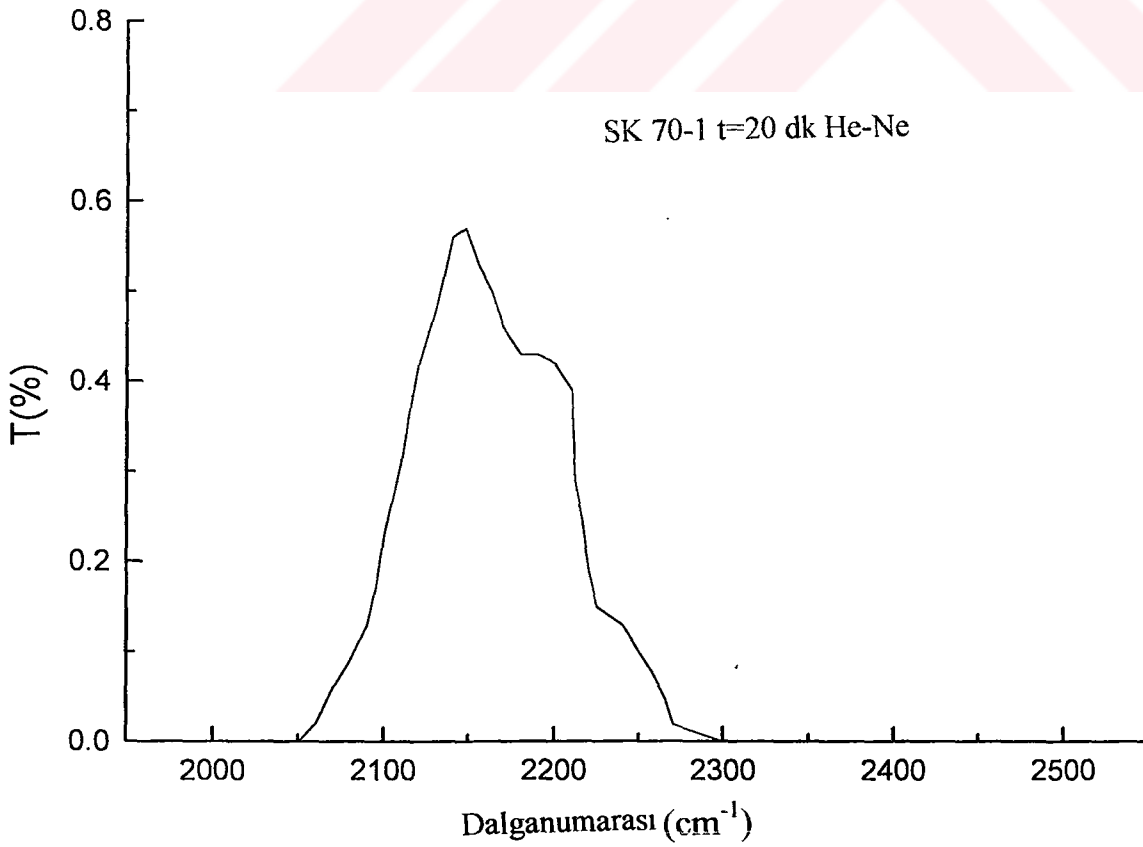
Şekil.20 67 no'lu örneğin 400-1200 cm^{-1} arasındaki IR spektrumu



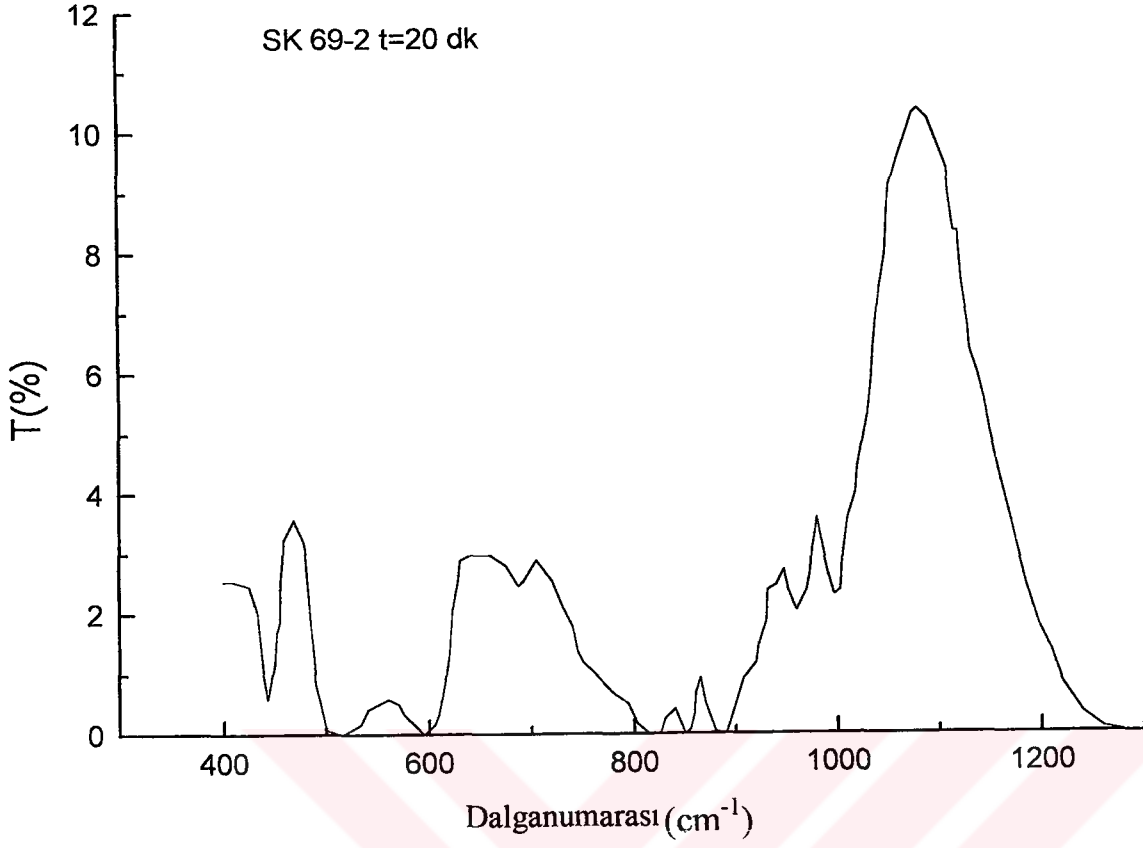
Şekil.21 68 no'lu örneğin 400-1200 cm^{-1} arasındaki IR spektrumu



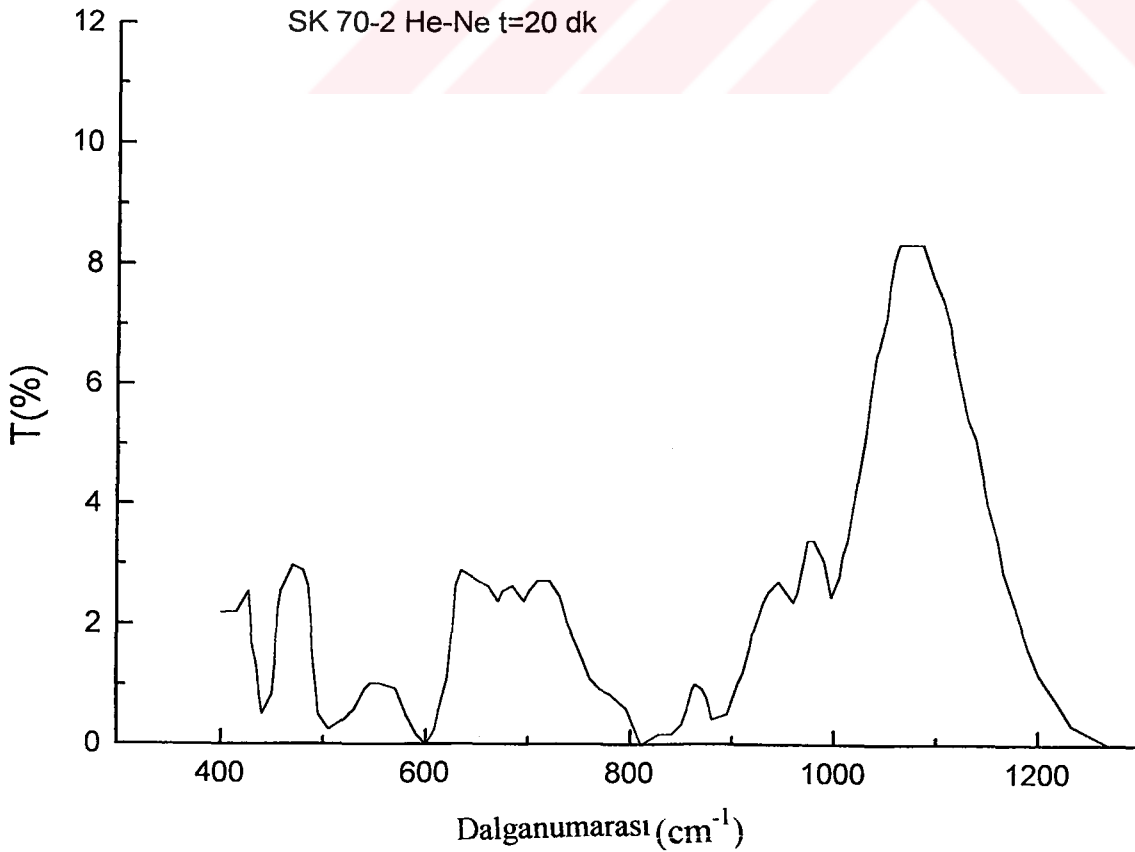
Şekil.22 69 no'lu örneğin 2000-2500 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu



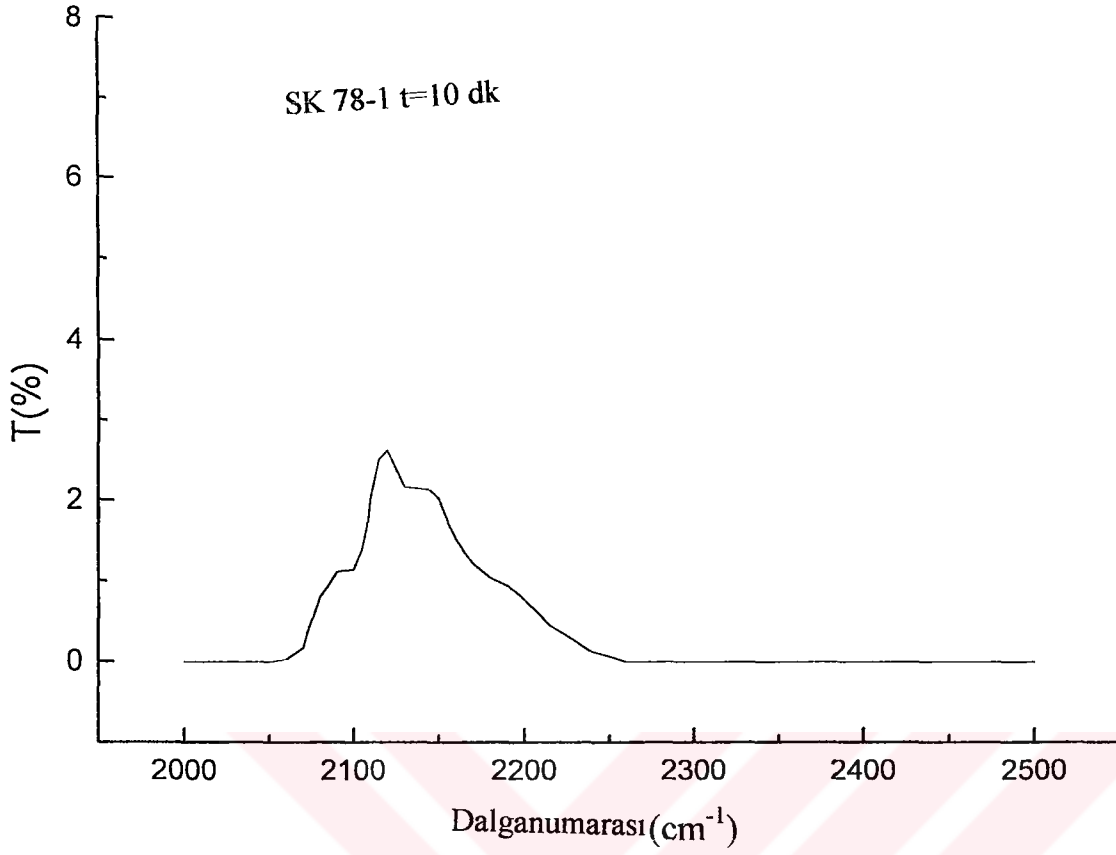
Şekil.23 70 no'lu örneğin 2000-2500 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu



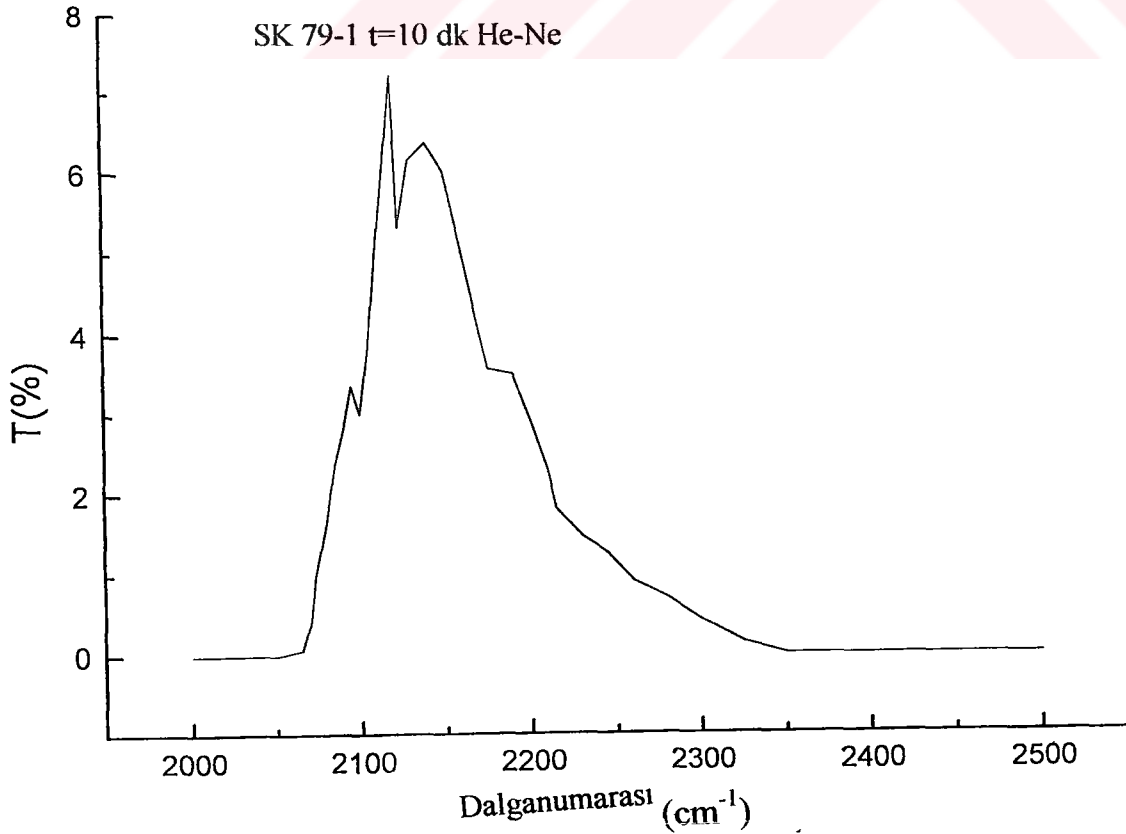
Şekil.24 69 no'lu örneğin 400-1200 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu



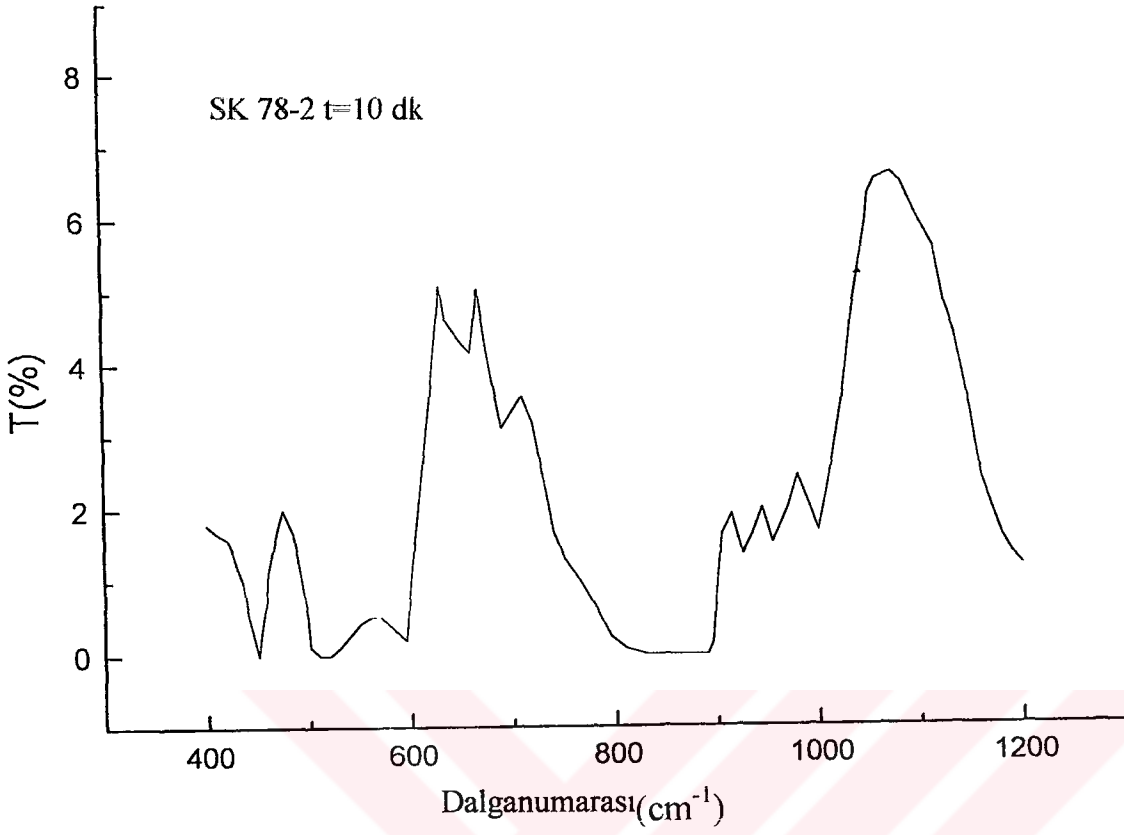
Şekil.25 70 no'lu örneğin 400-1200 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu



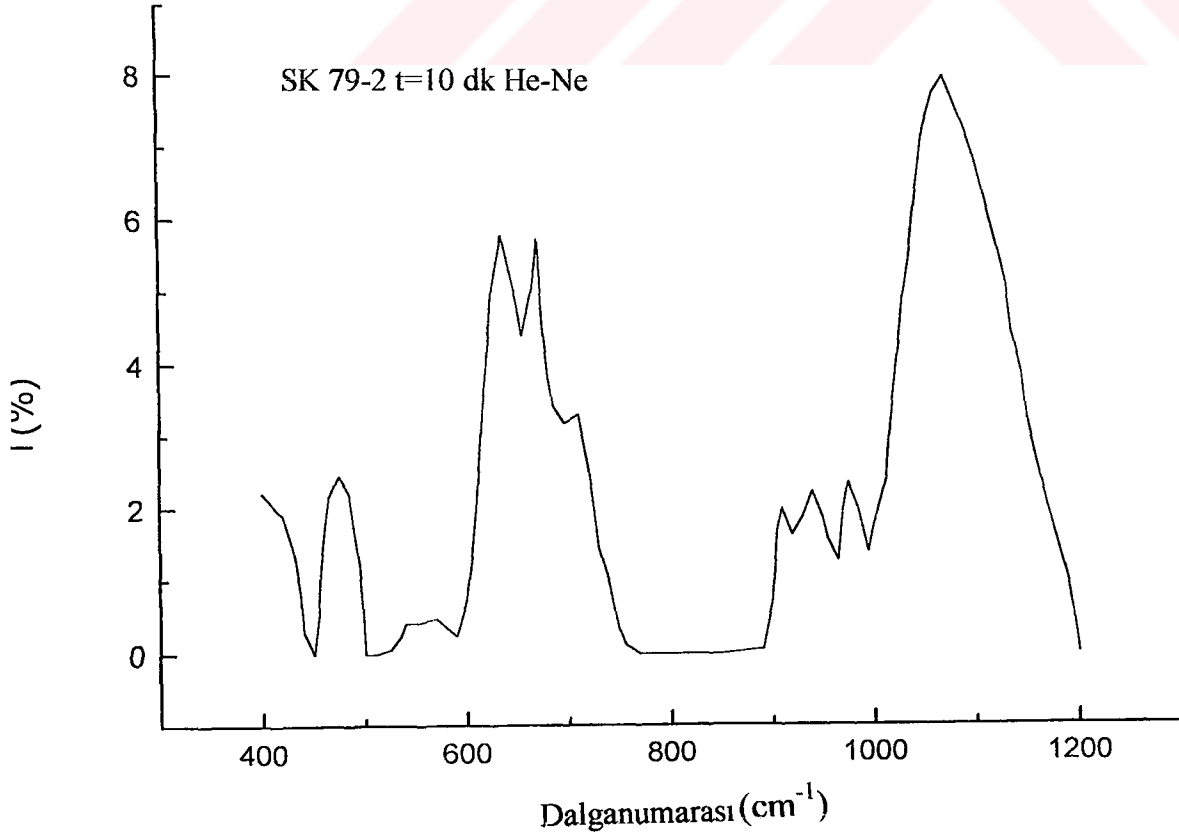
Şekil.26 78 no'lu örneğin 2000-2500 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu



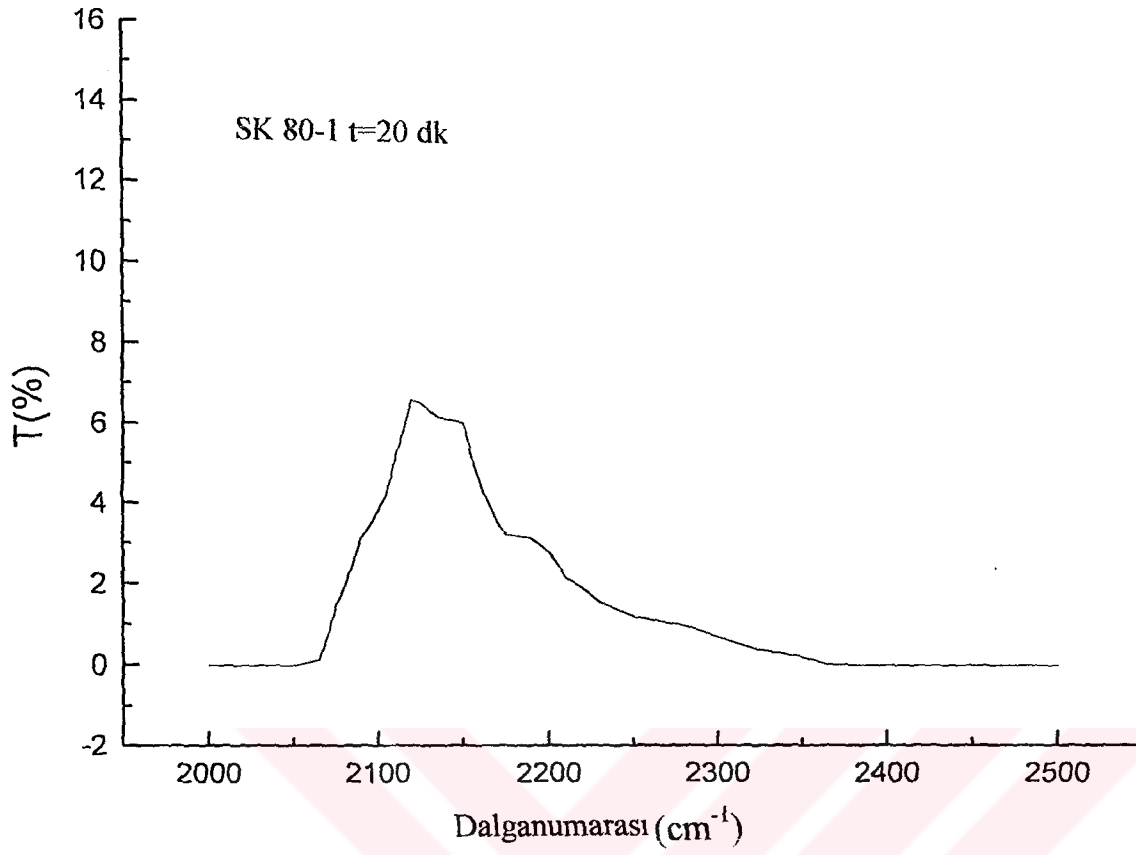
Şekil.27 79 no'lu örneğin 2000-2500 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu



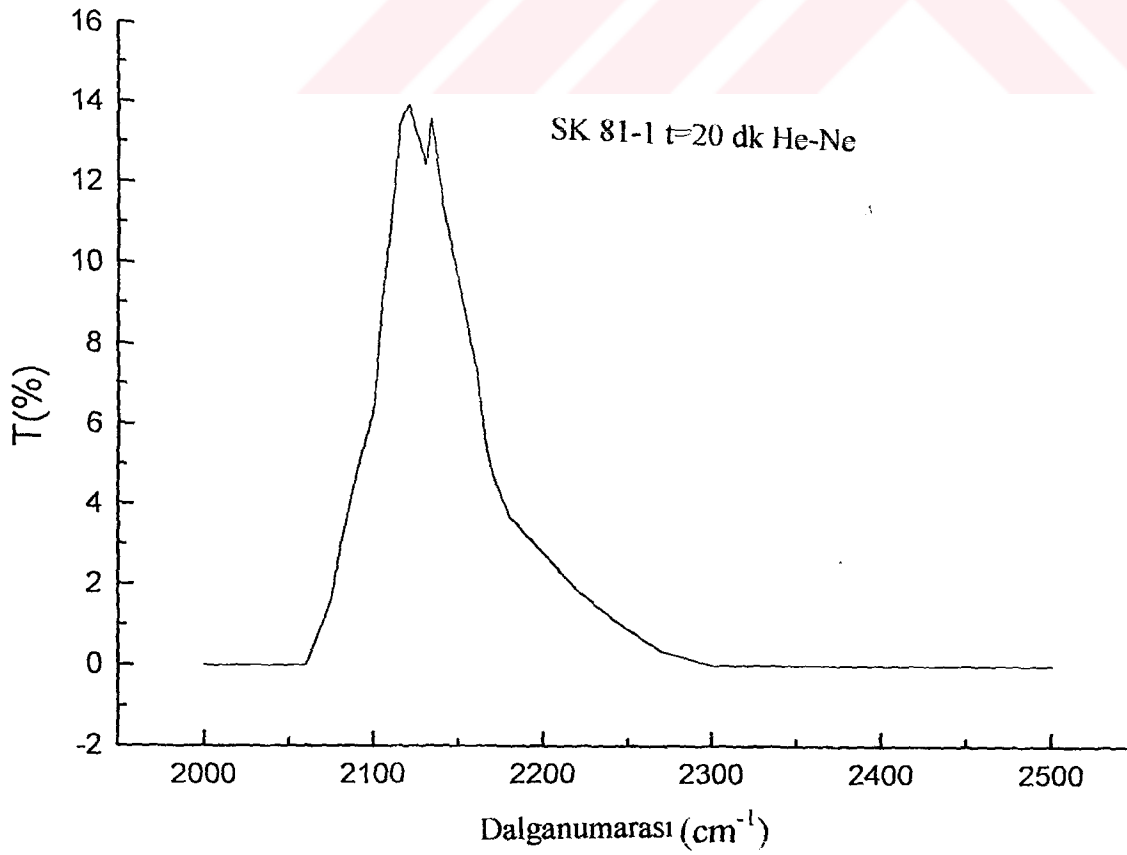
Şekil.28 78 no'lu örneğin 400-1200 cm^{-1} arasındaki IR spektrumu



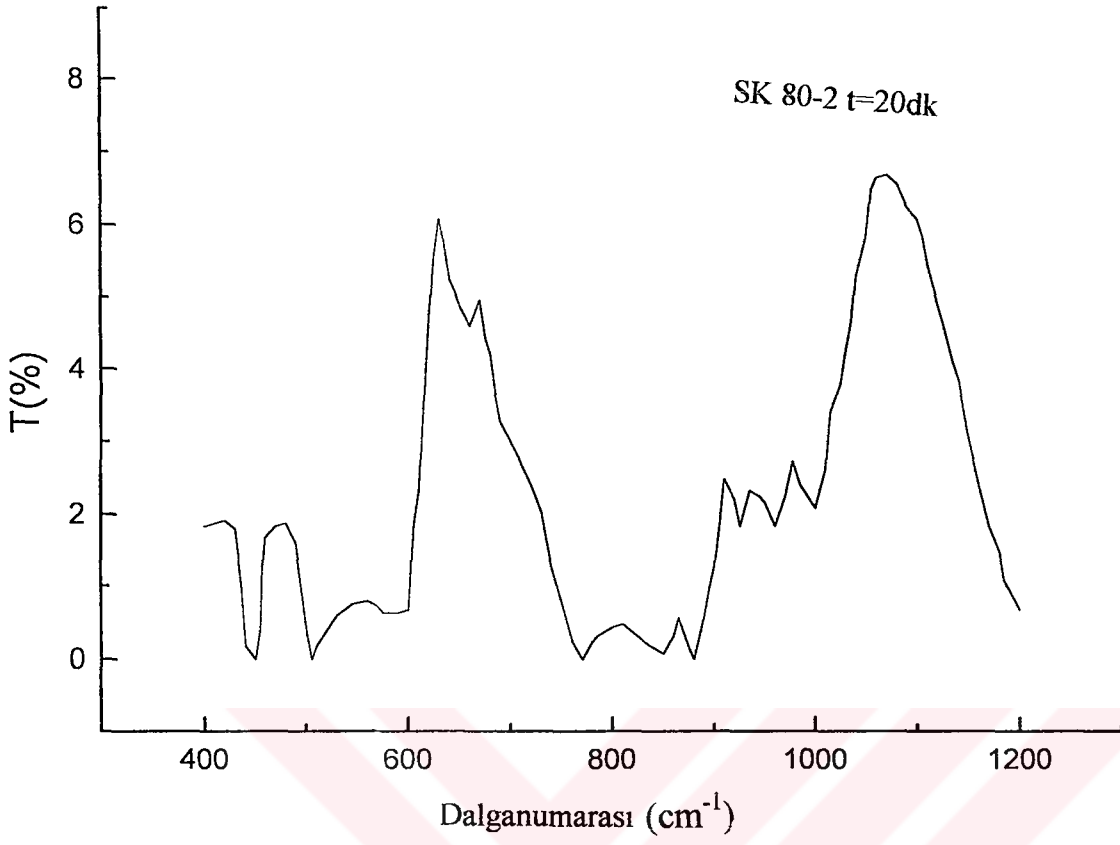
Şekil.29 79 no'lu örneğin 400-1200 cm^{-1} arasındaki IR spektrumu



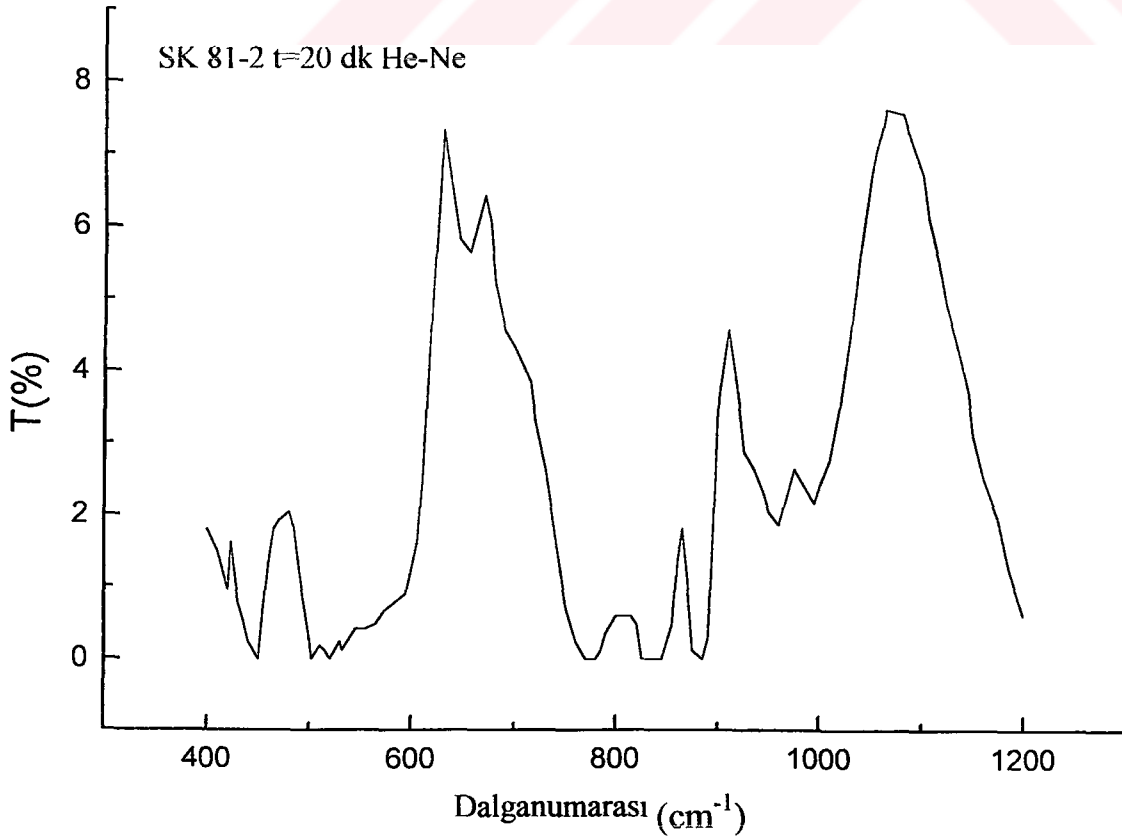
Şekil.30 80 no'lu örneğin 2000-2500 cm^{-1} arasındaki IR spektrumu



Şekil.31 81 no'lu örneğin 2000-2500 cm^{-1} arasındaki IR spektrumu



Şekil.32 80 no'lu örneğin 400-1200 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu



Şekil.33 81 no'lu örneğin 400-1200 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu

3.2.1 INFRARED SPEKTRUMLARININ YORUMU

67 ve 68 no'lu örnekler 10'ar dakika asidik çözeltide bırakılmış ve 68 no'lu örnek işlem süresince He-Ne lazerine maruz kalmıştır. Bu örneklerde 400-1200 cm^{-1} arasında ışığa (He-Ne) maruz kalan örnekte (68) hidrojen ilgili bantlarda az bir artış gözlenmiştir (şekil 18-19). Özellikle 840 cm^{-1} 'de pik belirgin bir hal almıştır. Oksijen bandındada (1070 cm^{-1}) az bir artış söz konusudur. Daha sonra iki yeni örnek (69-70) 20'şer dakika asidik çözeltide bırakılmış ve 70 no'lu örnek işlem süresince He-Ne lazerine maruz kalmıştır. Bu örneklerde ise 400-1200 cm^{-1} arasında hidrojen bantlarında kayda değer bir değişiklik gözlenmezken oksijen bandında (hidrojen bandına göre) dikkate değer bir azalma gözlenmemiştir (şekil 20-21).

69 no'lu örnek 67 no'lu örneğe göre 10 dakika daha fazla asidik çözeltide bırakılmıştır. Bu iki numuneyi kıyaslırsak 630,665,710,940,980 ve 1070 cm^{-1} bantlarında zamana bağlı olarak 69 no'lu örnekte bir artış söz konusudur. Buna rağmen 840-870 cm^{-1} 'de ise net bir değişiklik gözlenememiştir (şekil 18-20).

Aynı numunelerin (67-68-69-70) IR spektrumlarına 2000-2500 cm^{-1} bant aralığında da bakılmıştır. 67-68 no'lu örneklerde He-Ne lazer etkisi net bir şekilde gözlenemezken (şekil 22-23), 69-70 nolu örneklerde ise hem zamanın hemde He-Ne lazerinin etkisi net bir şekilde görülebilmektedir (şekil 24-25). Şekil 25'de görüldüğü gibi He-Ne lazeri şekil 24'e göre genel spektrumda azaltıcı bir etki yapmıştır.

78 ve 79 no'lu n tipi örnekler 10 dk asidik çözeltide bırakılmış ve 79 no'lu örnek işlem süresince He-Ne lazerine maruz kalmıştır. Bu örneklerde 400-1200 cm^{-1} arasında p-tipi örneklere (67-68) kıyasla 840-870 cm^{-1} hariç diğer hidrojen bantları oksijen bandının yanında kuvvetli bir yapı sergilemektedirler (şekil 26-27). Yani oksijenlenmeye göre hidrojenlenmenin daha fazla olduğu gözlenebilmektedir. n-tipi örneklerde (78-79) p-tipi örneklere nazaran He-Ne lazer etkisi daha belirgin gözükmemektedir. Özellikle He-Ne lazer etkisi 630-665-710 cm^{-1} bantlarında belirgindir (şekil 26-27). n-tipi örnekte oksijenlenme 67 no'lu p-tipi örneğe göre daha azdır. 78 no'lu örneğe göre 79 no'lu örnekte ise He-Ne lazerinin oksijenlenmeye pozitif bir etki yaptığı gözlenmiştir.

İki yeni n tipi örnek (80-81) 20'ser dakika asidik çözeltide bırakılmış ve 81 no'lu örnek işlem süresince He-Ne lazerine maruz kalmıştır. Bu örneklerde He-Ne lazerinin tüm gözlenen bantları kuvvetlendirdiği görülebilmektedir (şekil 28-29). 840-870 cm^{-1} bantları 80 no'lu örnekte 78-79'a göre ilk defa gözlenmiş, 81'de He-Ne lazeri etkisi sonucu daha da kuvvetli gözlenmiştir. 910 cm^{-1} bantının yaptığı pik ise (şekil-29) oldukça dikkati çekmektedir. Bunun yanında 940-980 cm^{-1} bantları He-Ne lazerinden fazla etkilenmemişlerdir. 630-665-710 cm^{-1} bantlarında He-Ne lazerinin etkisi net olarak gözlenebilmektedir. 81 no'lu numunede 80'e göre bantın (630-665-710 cm^{-1}) oldukça kuvvetlendiği görülmektedir. Ayrıca oksijenlenmenin He-Ne lazer etkisi sonucu arttığı görülebilmektedir. Genel olarak 80'e göre 81'de He-Ne lazer etkisinin hidrojenlenmeye pozitif bir etki yaptığını söyleyebiliriz.

n-tipi örneklerin (78-79-80-81) IR spektrumlarına 2000-2500 cm^{-1} bant aralığında da bakılmıştır. 78-79 (şekil 30-31) no'lu örneklerde spektrumun 67-68 (şekil 22-23) no'lu örneklere oranla çok daha kuvvetlendiği bulunmuştur. 78 ve 79 no'lu örneklerde enerji bantları daha kuvvetli bir şekilde gözlenebilmektedir. Özellikle 79 no'lu örnekte He-Ne lazer etkisi pik sayısını ve şiddetini arttırmıştır (2120,2200 cm^{-1}).

Aynı spektral bölgede n-tipi 80-81 no'lu örneklerde He-Ne lazerinin etkisi çok şiddetli bir şekilde gözlenmektedir (şekil 32-33). 80 no'lu örnekte 78'e göre genel olarak spektrumda bir artış gözlenirken (şekil 30-32), 79'da birçok pikten oluşan spektrum 81 no'lu örnekte 2120 cm^{-1} 'in baskın olduğu ve 78'e göre şiddetinin çok arttığı daralan bir spektrum olarak gözlenmektedir.

Genel olarak özetlersek He-Ne lazerinin p-tipi örneklerde etkisi net olarak gözükmemektedir. Ancak He-Ne lazerinin n-tipi örneklerde enerji bantlarını kuvvetlendirdiği gözlenmiştir. Bu sonucun n-tipi örneklerde He-Ne lazerinin yüzeydeki gözenekli tabakayı kalınlaştırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. He-Ne lazeri düştüğü yüzeyde elektron-boşluk çifti yaratmaktadır. Yapılan çalışmalarda n tipi gözenekli silisyum daha sütunsu yapı sergilerken p tipi gözenekli silisyumun daha süngerimsi yapı sergilediği belirtilmiştir[13]. Işığın böylece n tipi örneklerde gözenekli tabakaya daha iyi nüfuz edebildiği düşünülebilir. Deneyde kullanılan bazı silisyum levhaların kirli çıkması, bazı asitlerin eski olması, yüksek iletkenlikli numunelerde IR

aygıtların belli dalgaboylarından sonra duyarsız kalması deneyin eksik yönleridir. Ancak var olan sonuçlar ilginç ipuçları vermektedir. Sonuç olarak He-Ne lazer etkisi altında örneklerin asidik çözeltiye maruz kalma süresini değiştirerek belli bant aralıklarında ($2120, 910\text{cm}^{-1}$) keskin pikler elde edilmiştir (şekil 29-33).

3.3 TAVLAMA

Tavlama işlemi birçok çalışmada gözenekli silisyuma uygulanmış ve yüzeydeki yapıların yüzeyden kayboluşuna eşlik eden yapısal ve fotoluminesans özellikler incelenmiştir. Yavaş ısıtılarak (yüzeyde termal stresler yaratmamak için) tavllanmış örneklerde yapılan çalışmalarda yüzeydeki hidrojen desorpsiyonunun fotoluminesans şiddetini önemli ölçüde azalttığı belirtilmiştir[18]. Ayrıca belli yapıların, örneğin SiH_2 [7], fotoluminesans şiddetindeki artışa karşılık geldiği belirtilmiştir.

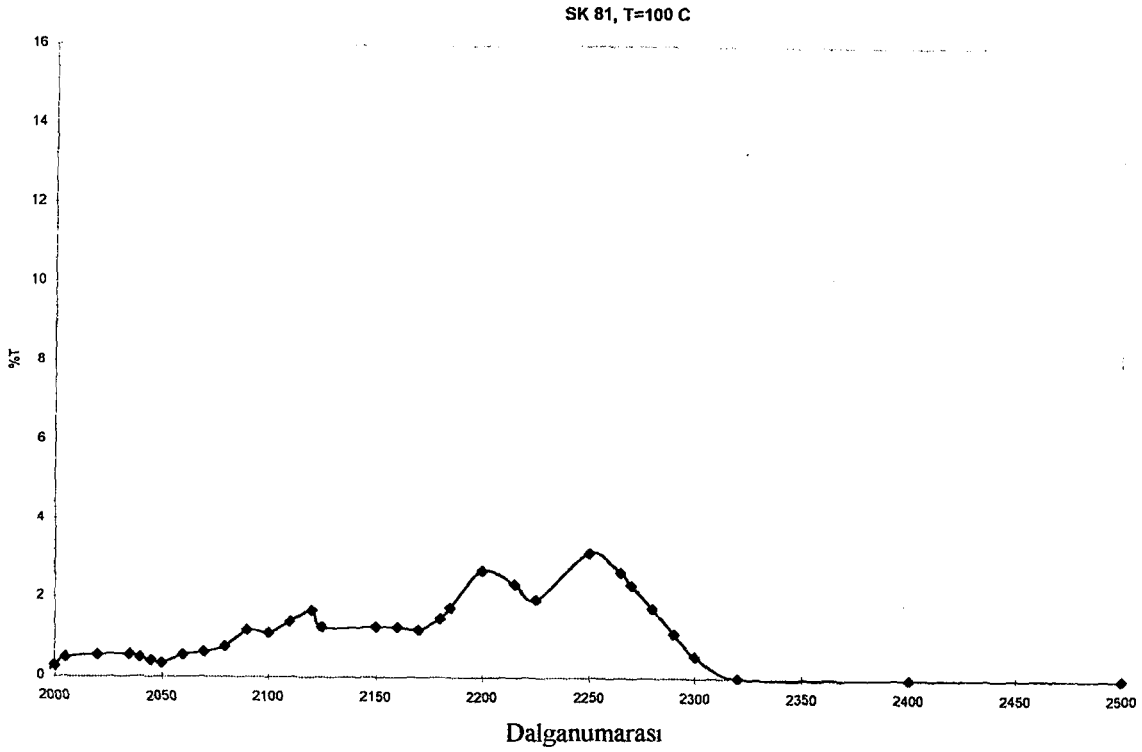
Bu çalışmadaki amaç, IR spektrumlarında He-Ne lazerinin etkisinin en açık biçimde gözlemlendiği 80-81 no'lu örnekleri tavlayarak, örneklerdeki değişimleri incelemektir. Örnekler sırasıyla $100, 200, 300, 400, 450^\circ\text{C}$ 'de tavllanmış ve her tavlandıktan sonra IR spektrumları alınarak yapılar incelenmiştir. Örnekler tavlama sıcaklığına yavaşça ısıtılmışlar daha sonra ısıtılan sıcaklıkta 15 dk boyunca sabit sıcaklıkta kalmışlardır. Daha sonra fırında kendi kendilerine soğumaya bırakılmışlardır. Örneklerin tavlama hızları tablo 4.3.2.1'de verilmektedir.

Deneyde sırası ile $100-200^\circ\text{C}$ için Cole-Parmer, $300-450^\circ\text{C}$ için Carbolite fırınlar kullanılmıştır. Cole-Parmer hava dolaşımı ile ısıtma işlemini sağlamaktadır. Carbolite ise klasik rezistans ve tuğlalı bir fırındır. Tüm örneklerin tavlama işlemleri hava ortamında gerçekleştirilmiştir.

3.3.1 TAVLAMA SPEKTRUMLARI

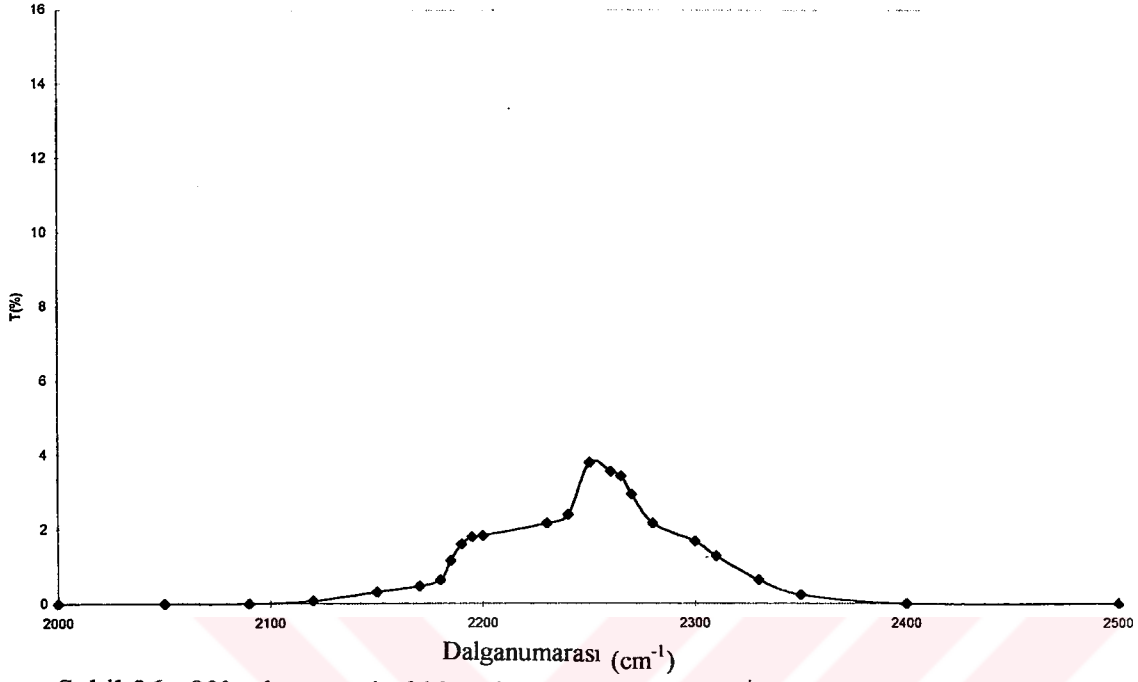


Şekil.34 80'nolu örneğin 100°C için 2000-2500 cm^{-1} arasındaki IR spektrumu

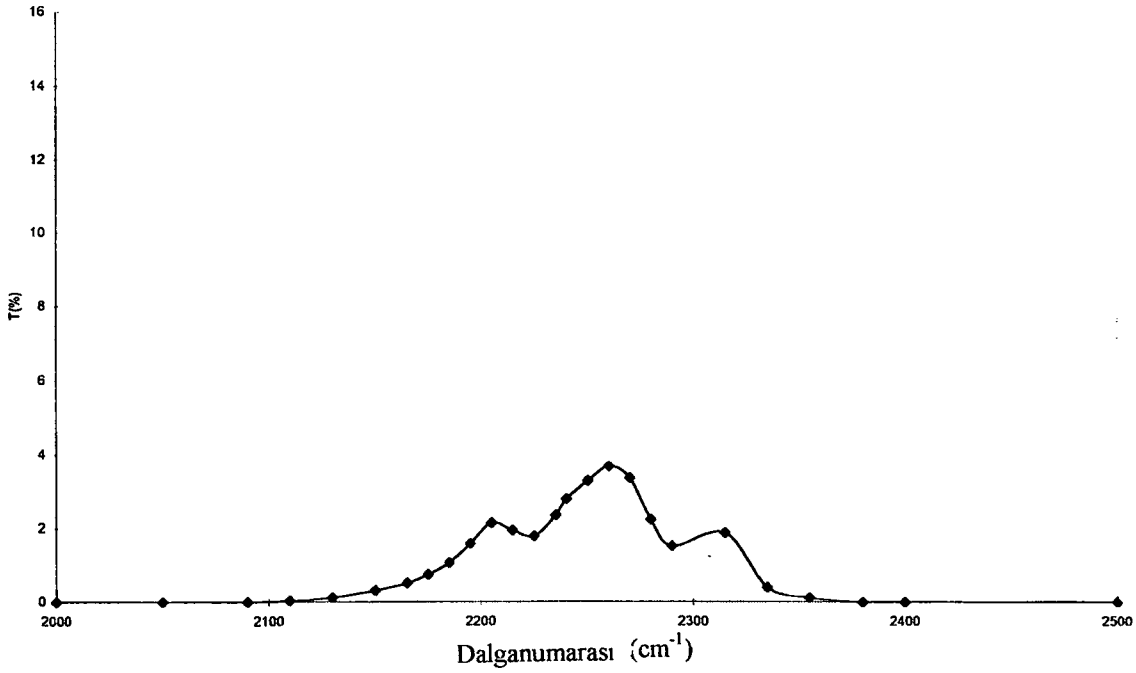


Şekil.35 81'nolu örneğin 100°C için 2000-2500 cm^{-1} arasındaki IR spektrumu

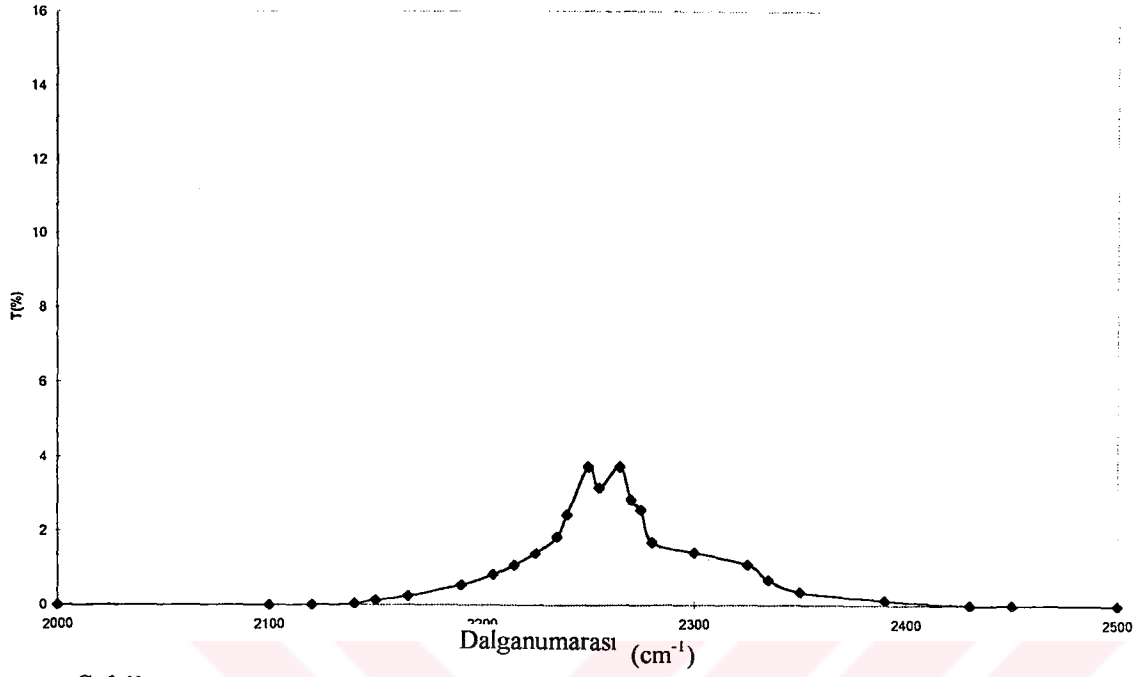
SK 80 A, T=200 C

Şekil.36 80'nolu örneğin 200°C için 2000-2500 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu

SK 81 A, T=200 C

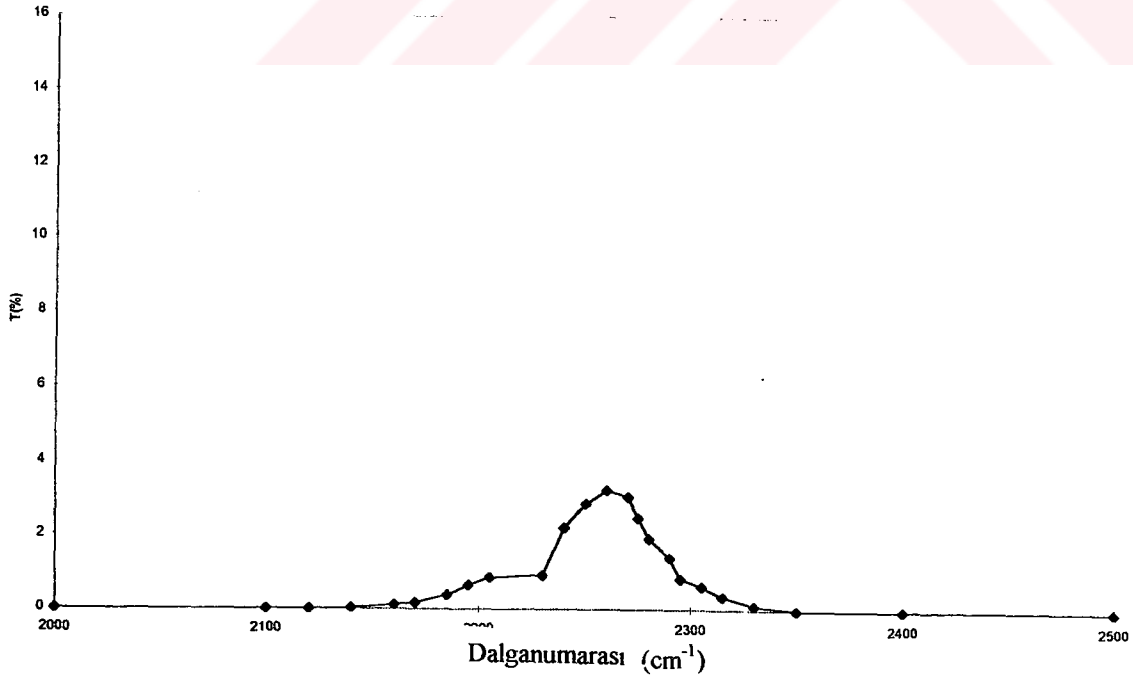
Şekil.37 81'nolu örneğin 200°C için 2000-2500 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu

SK 80 A, T=300 C



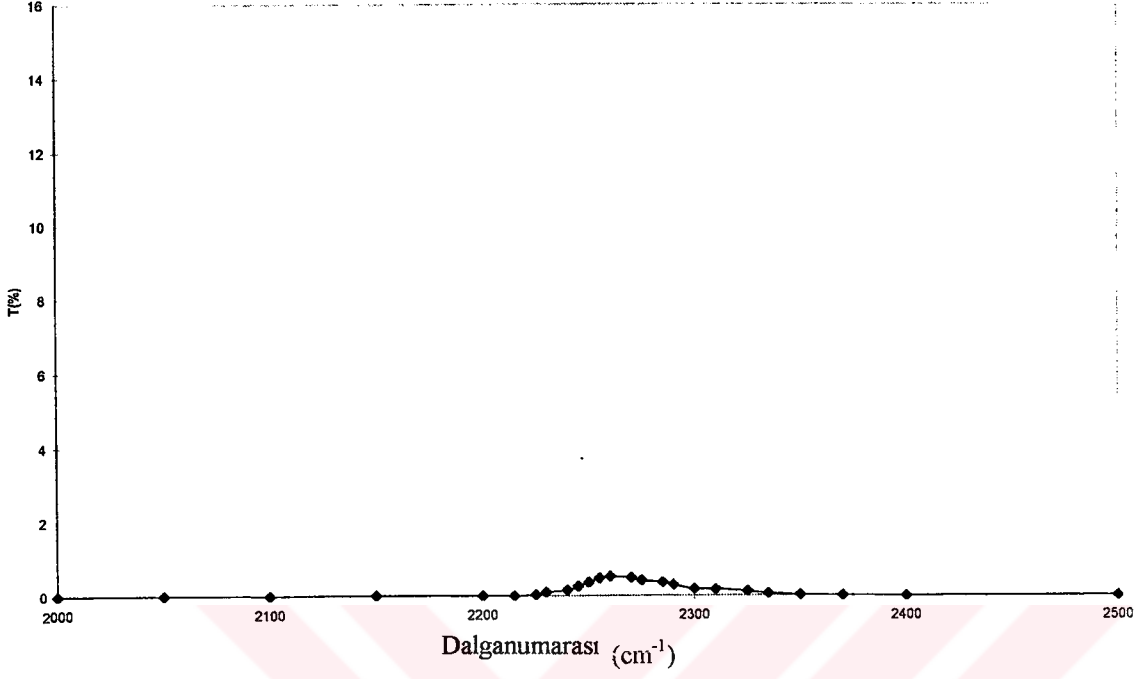
Şekil.38 80'nolu örneğin 300°C için 2000-2500 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu

SK 81 A, T=300 C



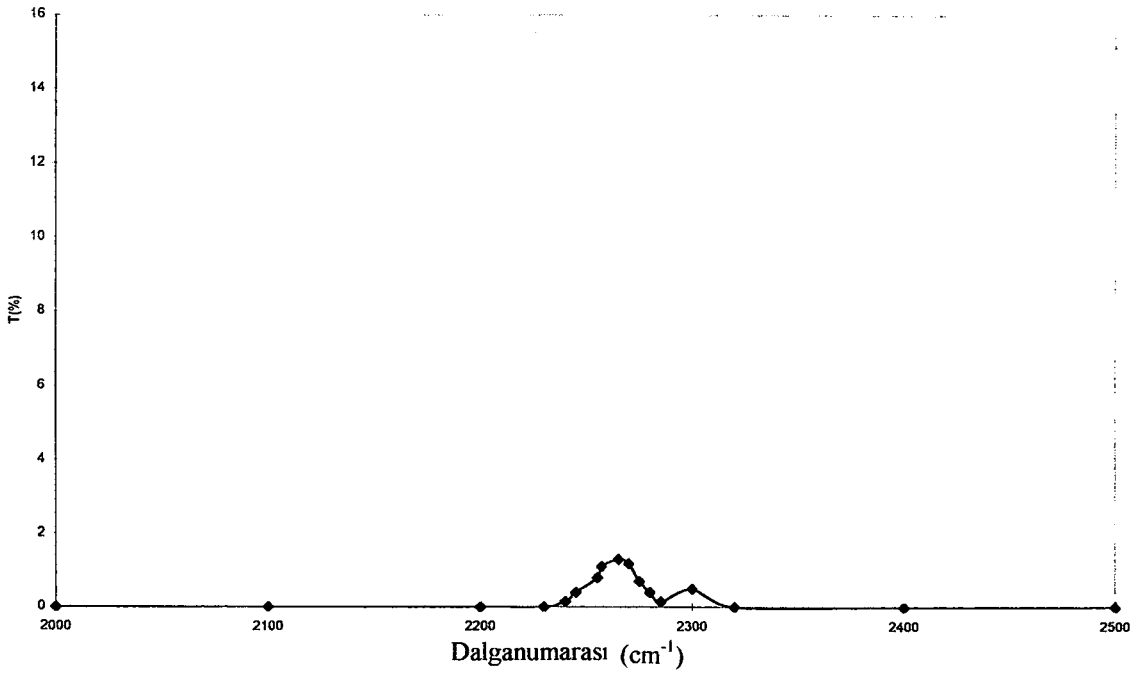
Şekil.39 81'nolu örneğin 300°C için 2000-2500 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu

SK 80 A, T=400 C

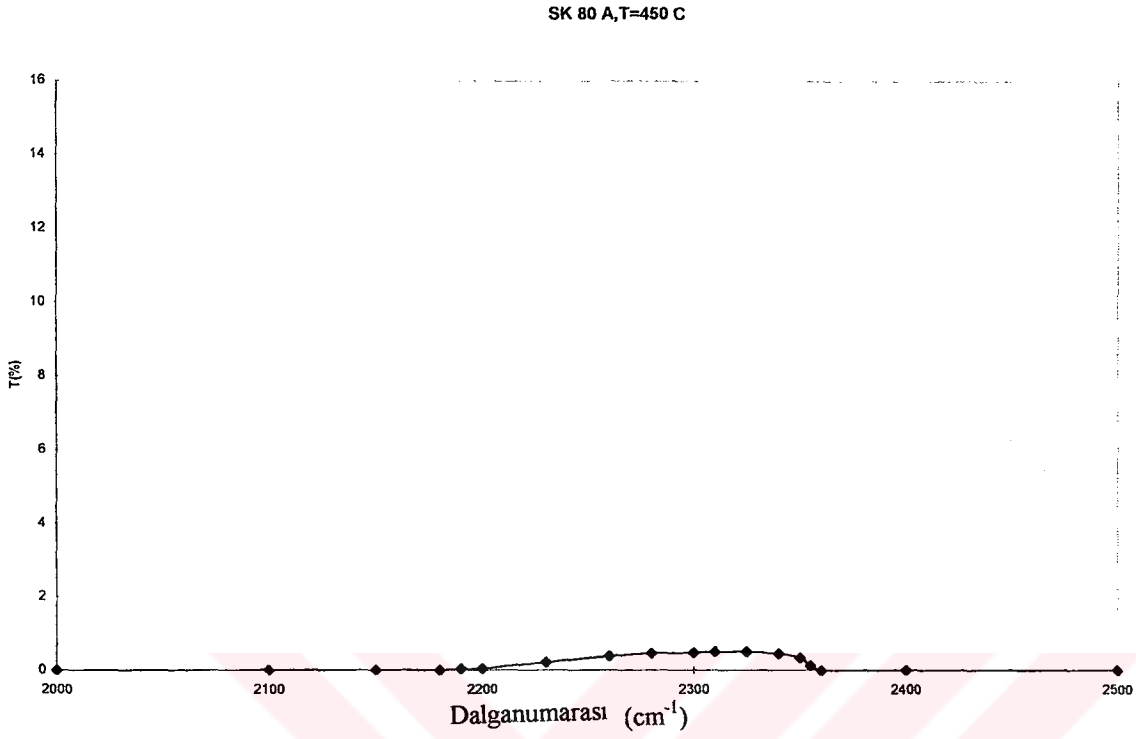


Şekil.40 80'nolu örneğin 400°C için 2000-2500 cm^{-1} arasındaki IR spektrumu

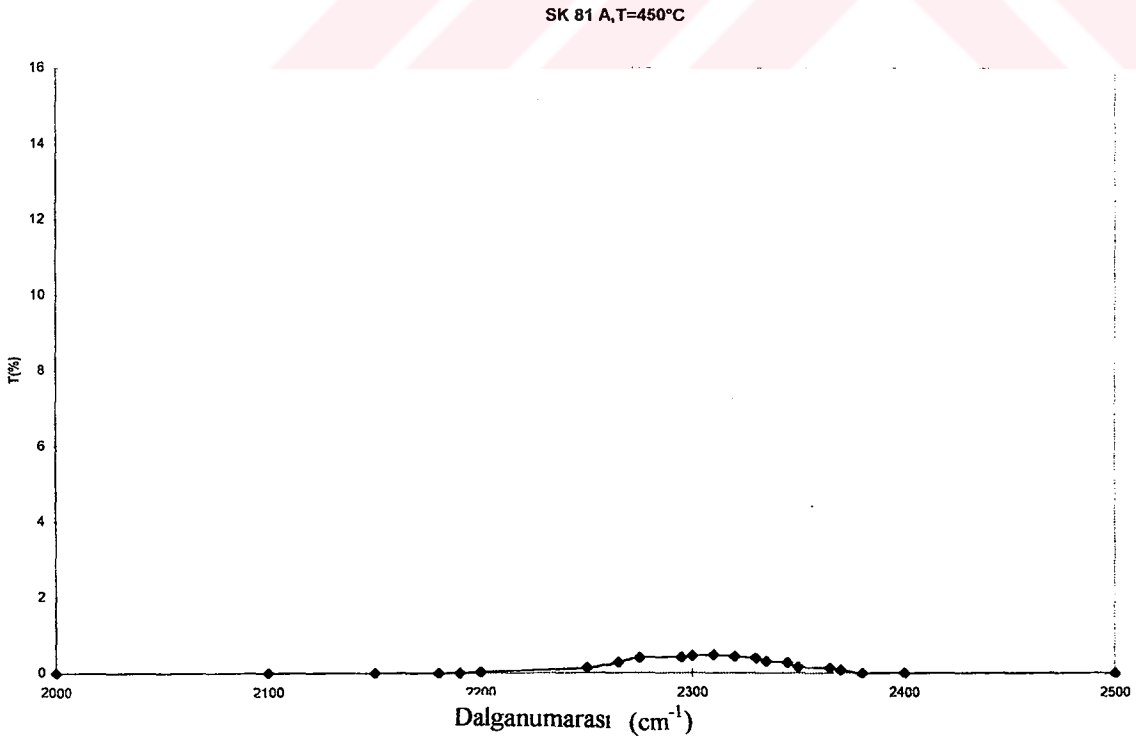
SK 81 A, T=400 C



Şekil.41 81'nolu örneğin 400°C için 2000-2500 cm^{-1} arasındaki IR spektrumu

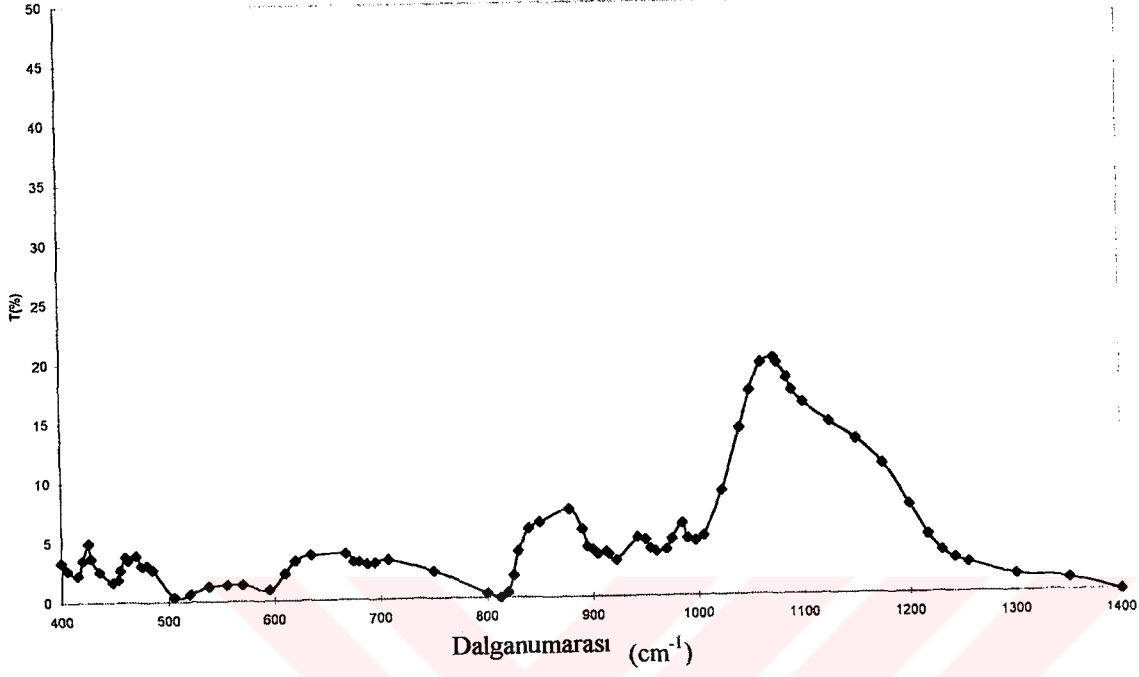


Şekil.42 80'nolu örneğin 450°C için 2000-2500 cm^{-1} arasındaki IR spektrumu

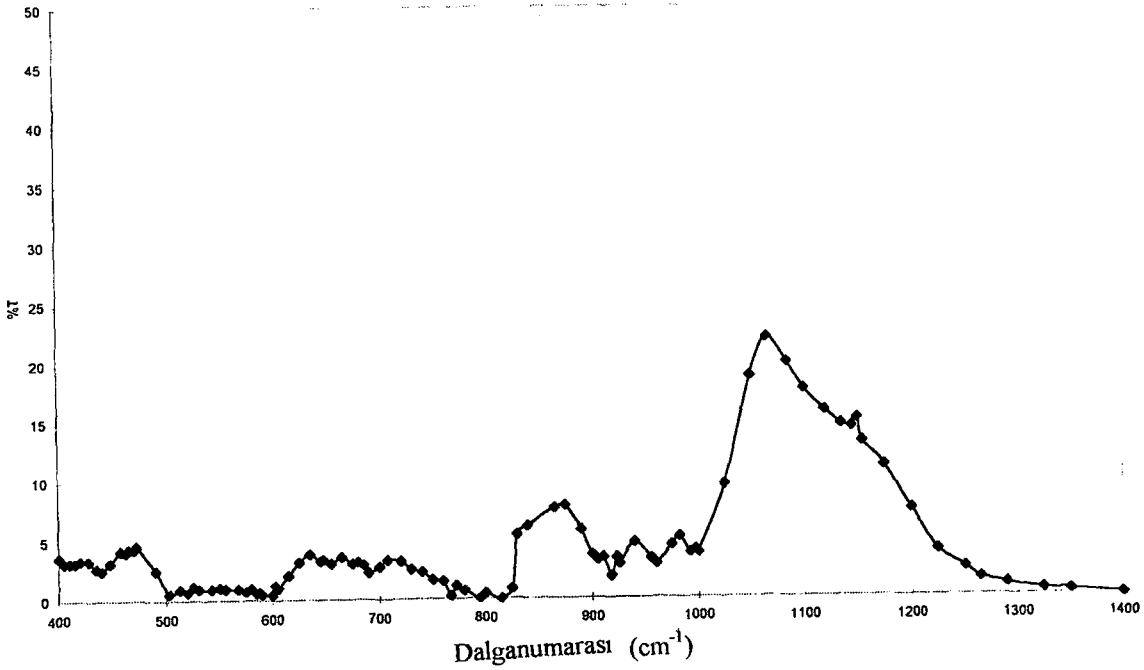


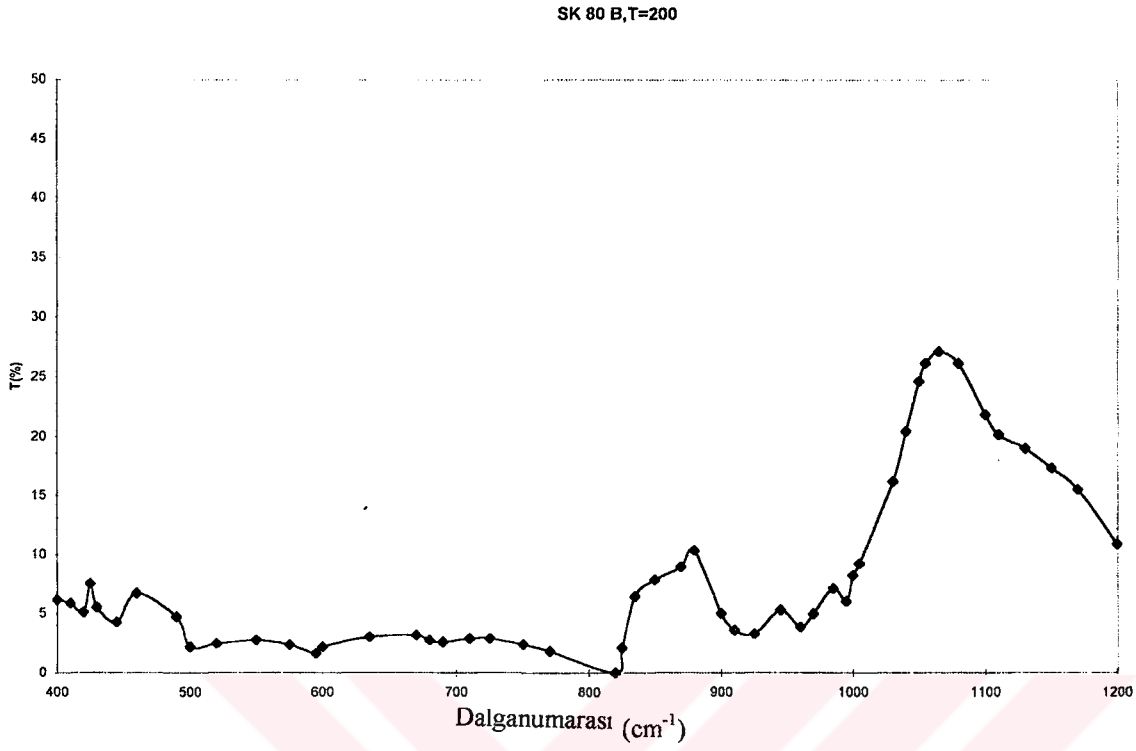
Şekil.43 81'nolu örneğin 450°C için 2000-2500 cm^{-1} arasındaki IR spektrumu

SK 80B, T=100 C

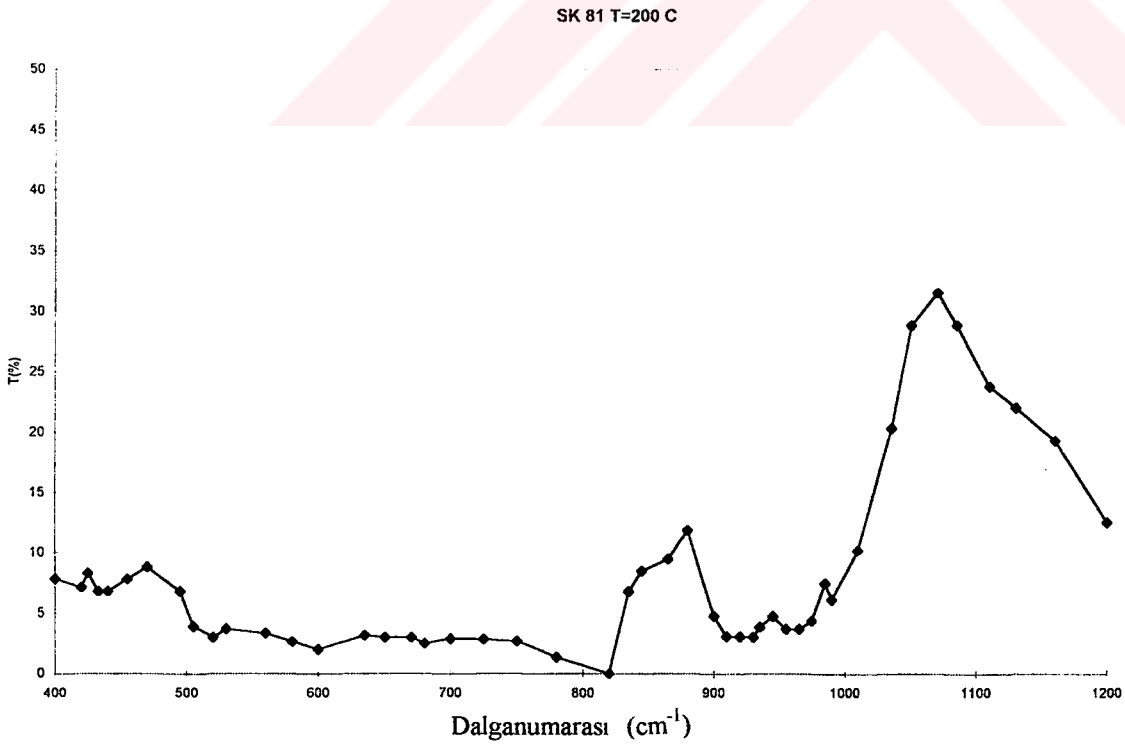
Şekil.44 80'nolu örneğin 100°C için 400-1200 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu

SK 81 B, T=100 C

Şekil.45 81'nolu örneğin 100°C için 400-1200 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu

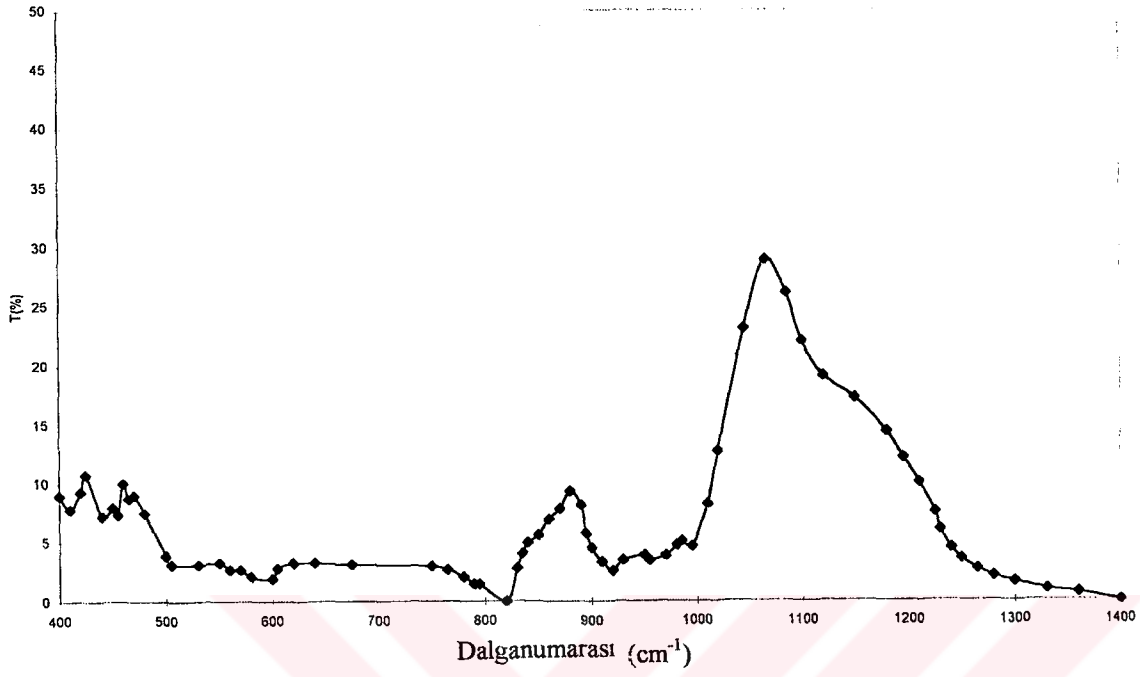


Şekil.46 80'nolu örneğin 200°C için 400-1200 cm^{-1} arasındaki IR spektrumu

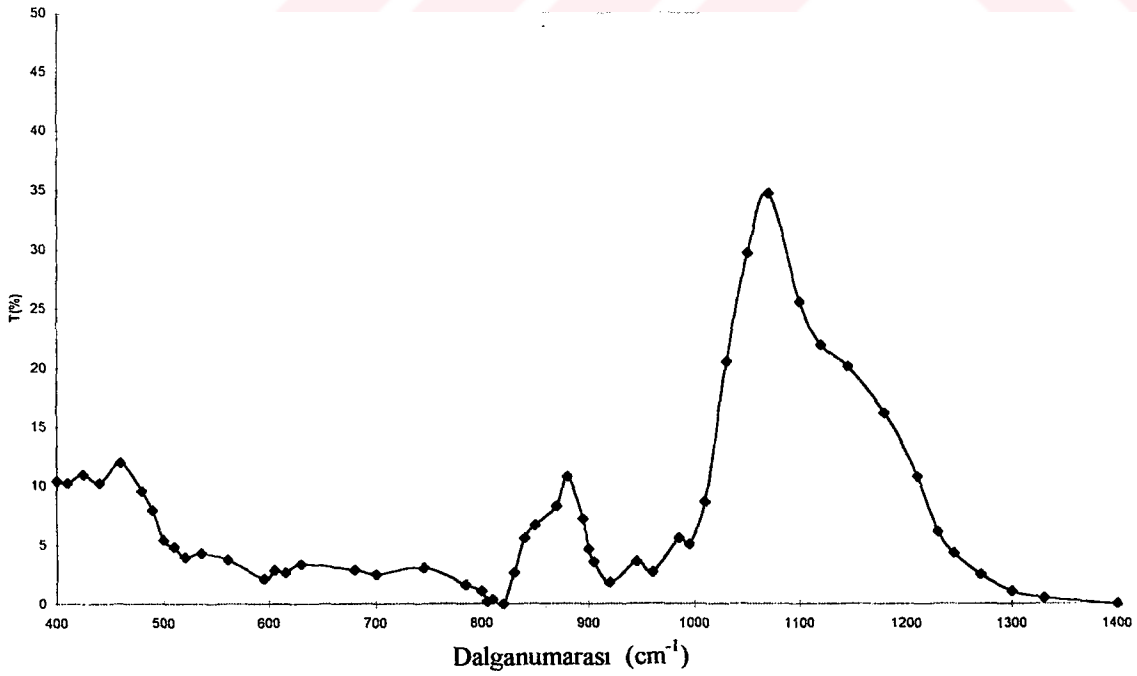


Şekil.47 81'nolu örneğin 200°C için 400-1200 cm^{-1} arasındaki IR spektrumu

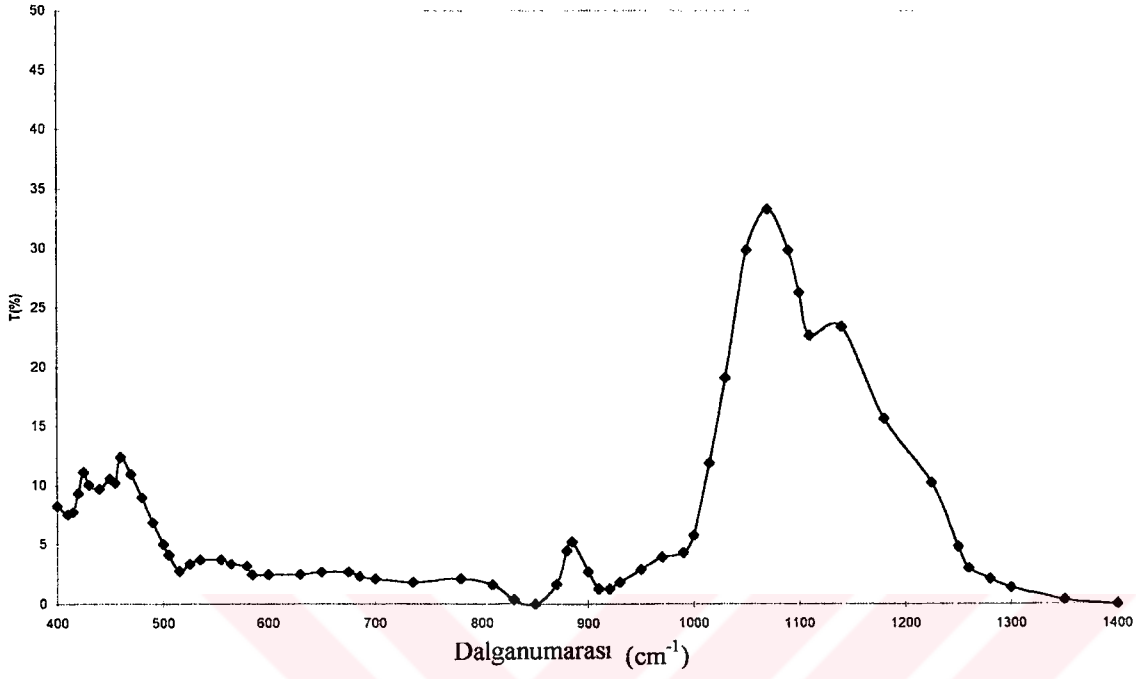
SK 80 B, T=300 C

Şekil.48 80'nolu örneğin 300°C için 400-1200 cm^{-1} arasındaki IR spektrumu

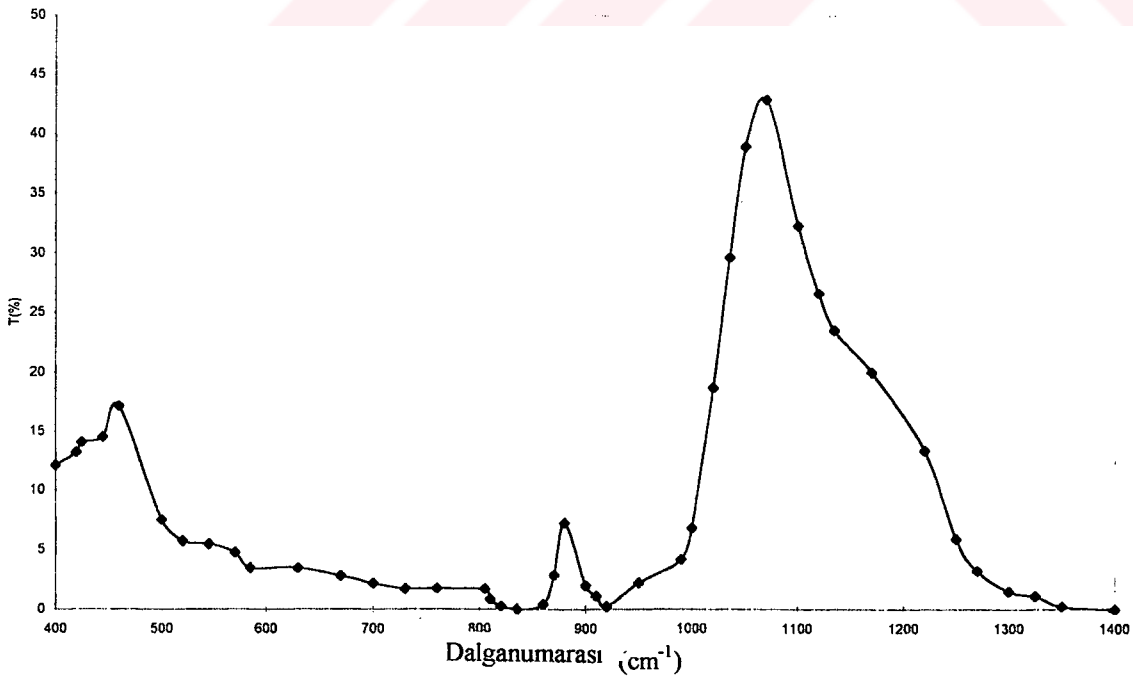
SK 81 B, T=300 C

Şekil.49 81'nolu örneğin 300°C için 400-1200 cm^{-1} arasındaki IR spektrumu

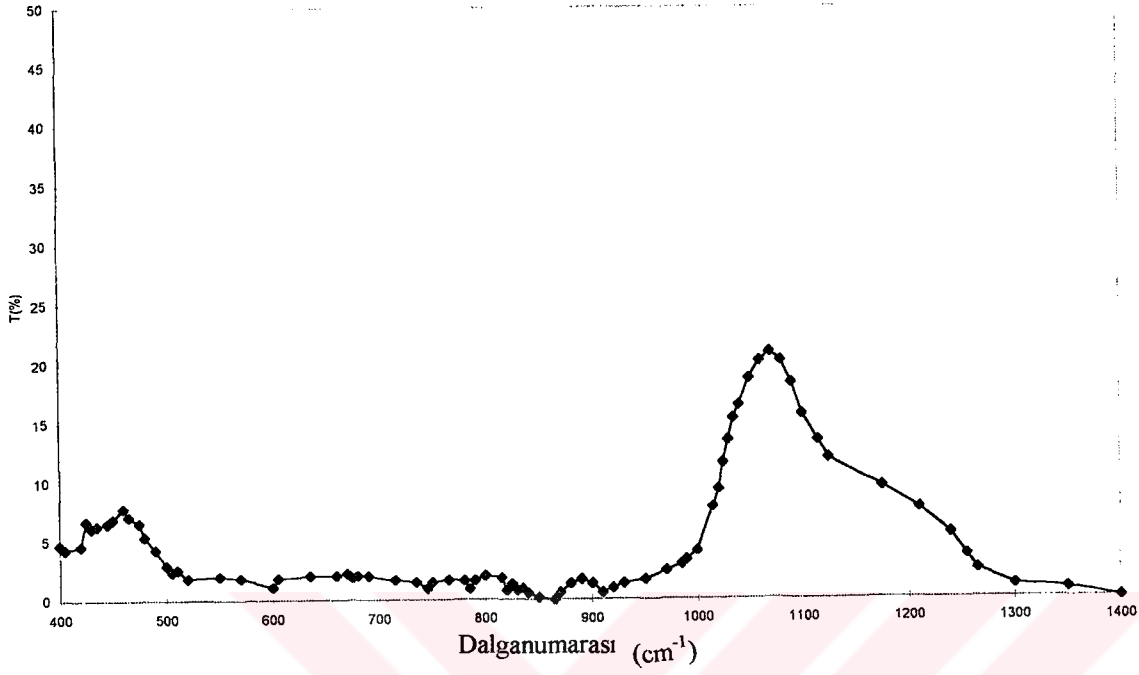
SK 80 B, T=400 C

Şekil.50 80'nolu örneğin 400°C için 400-1200 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu

SK 81 B, T=400 C

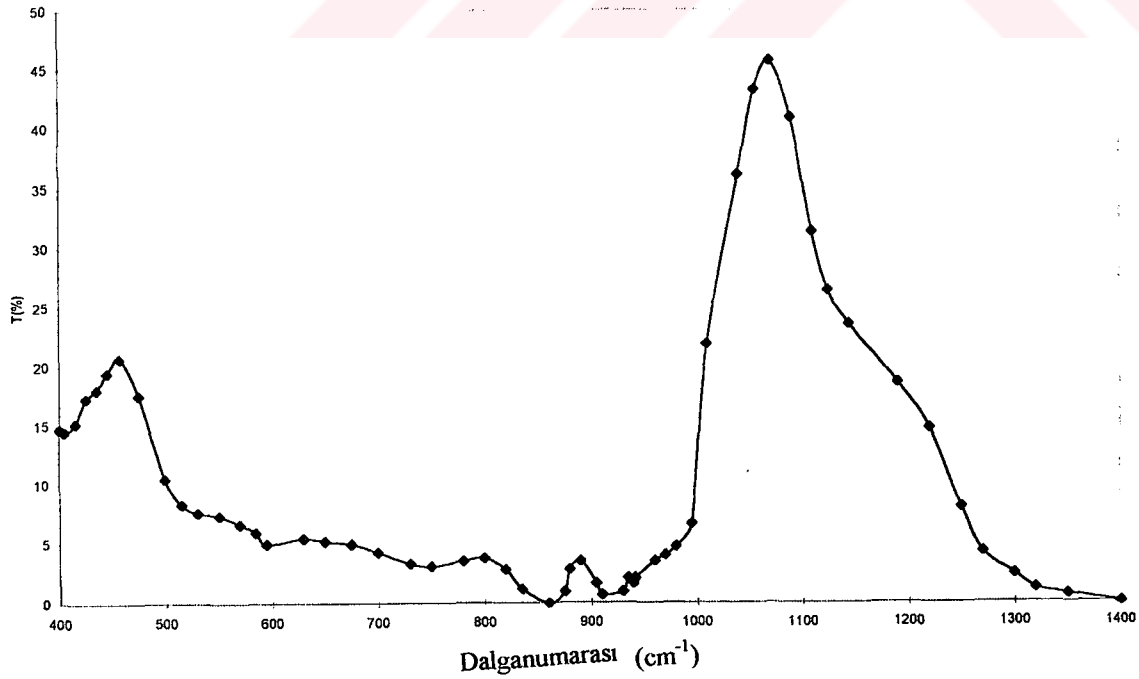
Şekil.51 81'nolu örneğin 400°C için 400-1200 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu

SK 80 B,T=450 C



Şekil.52 80'nolu örneğin 450°C için 400-1200 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu

SK 81 B,T=450 C



Şekil.53 81'nolu örneğin 450°C için 400-1200 cm⁻¹ arasındaki IR spektrumu

3.3.2 TAVLAMA SPEKTRUMLARI YORUMU

Tablo 3.3.2.1

ÖRNEK NO	TAVLAMA SICAKLIĞI (°C)	TAVLAMA ZAMANI (DK)	TAVLAMA HIZI (°C/h)	TAVLAMADA KALMA SÜRESİ (DK)
80/81	0-100	30	200	15
80/81	0-197	60	147	15
80/81	0-300	49	367	15
80/81	0-400	46	522	15
80/81	0-450	72	375	15

Tavlanan örneklerin (80-81) 2000-2500 cm^{-1} spektral bölgesinde 300°C'ye kadar tavlanan örneklerde (şekil 33-38) 2200 ve 2250 cm^{-1} bantları belirgin ve baskındır. Ancak T=200°C'de 81 no'lu örnekte (şekil 36) 2300 cm^{-1} civarında yeni bir bant (IR spektrumlarında gözlenmeyen) gözlenmektedir. Bu bantın Si-H gerilme modu ile ilgili bir bant olduğu referans [5]'de belirtilmiştir. T=300°C'de ise 80-81'de 2250 cm^{-1} baskın bant olmaya devam etmektedir (şekil 37-38). Diğer bantlar iyice zayıflamış gözükmemektedir. T=400°C'de ise 80'de 2250 cm^{-1} bantında çok az bir absorpsiyon görünmekte (şekil 39) ve 81'de ise (şekil 40) aynı bantın daha şiddetli olduğu görülmektedir. Burada (81) 2300 cm^{-1} bantıda açık olarak gözlenebilmektedir. T=450°C'de ise spektrumların (şekil 41-42) iyice zayıfladığı görülmektedir.

Sonuç olarak tavlama ile 300°C'ye kadar yüzeydeki monohidrid yapılar yerlerini multihidrid yapılara bırakmaktadır. Hidrojenlenmede ise artan tavlama sıcaklığı ile bir azalma eğilimi görülmektedir. Özellikle T=400°C ve T=450°C'de spektrumların iyice zayıfladığı gözlenmektedir. Yükselen sıcaklıklardaki hidrojen desorpsiyonu daha önceki çalışmalarla uyum içerisindedir.

Tavlanan örneklerin (80-81) 400-1200 cm^{-1} spektral bölgesinde IR spektrumlarındaki bakılmıştır. Bütün sıcaklıklarda 630-665 cm^{-1} bantlarının sıcaklıkla iyice zayıfladığı, buna karşılık olarak 840-870 cm^{-1} multihidrid bantlarının oldukça

kuvvetlendiği gör÷lmektedir (şekil 43-52). Daha önce yapılan ölç÷mlerde (2000-2500 cm^{-1} spektral bölgede) monohidrid yapıların tavlama ile birlikte multihidrid yapılara dönüşmesiyle uyum içindedir.



4.SONUÇLAR

He-Ne lazerinin p-tipi örneklerde etkisi tam olarak gözükmemektedir. Ancak He-Ne lazerinin n-tipi örneklerde enerji bantlarını kuvvetlendirdiği gözlenmiştir. Bu sonucun n-tipi örneklerde He-Ne lazerinin yüzeydeki gözenekli tabakayı kalınlaştırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan çalışmalarda n-tipi gözenekli silisyum daha sütunsu yapı sergilerken p-tipi gözenekli silisyumun daha süngerimsi yapı sergilediği belirtilmiştir [13]. He-Ne lazerinin böylece n-tipi örneklerde gözenekli tabakaya daha iyi nüfuz edebildiği düşünülebilir. Deneyde kullanılan bazı silisyum levhaların kirli çıkması, bazı asitlerin eski olması, yüksek iletkenlikli numunelerde IR aygıtların belli dalga boylarından sonra duyarsız kalması deneyin eksik yönleridir. Ancak var olan sonuçlar ilginç ip uçları vermektedir. Sonuç olarak He-Ne lazer etkisi altında örneklerin asidik çözeltiye maruz kalma süresini değiştirerek belli bant aralıklarında $(2120,910) \text{ cm}^{-1}$ aralıklarında keskin pikler elde edilmiştir.

Tavlanan örneklerde $2000-2500 \text{ cm}^{-1}$ arasında 300°C 'ye kadar yüzeydeki monohidrid yapılar yerlerini multihidrid yapılara bırakmaktadır. Hidrojenlenmede ise artan tavlama sıcaklığı ile azalma eğilimi görülmektedir. $400-1200 \text{ cm}^{-1}$ arasında ise tüm sıcaklıklarda $630-665 \text{ cm}^{-1}$ bantlarının sıcaklıkla iyice zayıfladığı, buna karşılık olarak $840-870 \text{ cm}^{-1}$ multihidrid bantlarının oldukça kuvvetlendiği görülmektedir (şekil 43-52). Bu $2000-2500 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki sonuçlarla uyum içerisindedir.

KAYNAKLAR

- [1] L.T.Canham, Appl.Phys.Lett, 57(10)1990
- [2] V.Lehmann & U.Gosele, Appl.Phys.Lett, 58(8)91
- [3] Kanemitsu et-al, Physical Review B, 48(4),2827,93
- [4] Xinwei ZHAO, Jpn.J.Appl.Phys.Lett, vol 33, pp 649, 94
- [5] M.A.Tischler et-al, Appl.Phys.Lett, 67(5)92
- [6] Ş.Kalem, M.Rosenbauer, Appl.Phys.Lett, 67(17)95
- [7] C.Tsai et-al, Appl.Phys.Lett, 60(14)92
- [8] M.S.Brandt et-al, Solid State Comm, 81, 307, 92
- [9] M.Stutzmann et-al, Adv. Solid State Phys, 32, 179, 92
- [10] J.Yan et-al, Appl.Phys.Lett, 64(11)94
- [11] Kun-Hsi Li et-al, Appl.Phys.Lett, 64(18)94
- [12] Light Emission From Silicon, L.C.Kimerling, J.Michel et-al, Solid State Physics, Vol.50, 97
- [13] Porous Silicon: From Luminescence to LEDs, Physics Today, Ocak 97
- [14] Katıhal Fiziğine Giriş, C.Kittel, Bilgitek Yay. İst 96
- [15] Nanoscaled & Ultrafast devices, Physics Today,22,Ocak 90
- [16] Nanofabrication, Physics Today, 24,Ocak,90
- [17] Supercomputer Images of electron Device Physics, Physics Today, 34, Ocak, 90

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	27.06.1971	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1982-1989	Özel Doğuş Lisesi
Lisans	1989-1994	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Ed.Fak. Fizik bölümü
Yüksek lisans	1994-.....	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Bil Enst.
Çalıştığı kurum	1995	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Bil Enst Araştırma Görevlisi