

Vezetési folyamatok vizsgálata fényemittáló pórusos szilícium szerkezetekben

Ph.D. ÉRTEKEZÉS

Készítette:

Molnár Kund

**MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet
(MTA MFA), Budapest, 2001**

Feleségemnek és Szüleimnek

Kivonat

A pórusos szilícium (PS) szobahőmérsékleten nagy hatásfokú fotolumineszcenciájának (PL) felfedezése után 1990-ben a kutatások fő célja szilícium elektronikával integrálható PS fényemittáló diódák (LED-ek) készítése volt. Bár számos kutatócsoport sikeresen demonstrált elektrolumineszcenciát (EL), a PS-ban lezajló vezetési mechanizmusok és a fényemisszió feltételeinek általánosan elfogadott következetes magyarázata még mindig hiányzik.

A dolgozatban fém/PS/c-Si típusú struktúrákat vizsgáltam: Ag/PS/c-Si MESA szigetelt struktúrát p-típusú szubsztráton, és ITO/PS/c-Si struktúrát p- és n-típusú hordozón. A LED struktúrák készítését részletesen ismertetem. Az ITO/PS/c-Si szerkezet PS rétegének anódizálása alatt különböző teljesítményű halogén lámpákkal világítottam meg a szeleteket. Megvilágítást alkalmaztam a p-típusú szeletek esetében is, mely elősegíti a kisebb méretű szerkezetek kialakulását. A nagy pórusossággradiens a megvilágítás következményeként alakul ki.

A minták összetételét Rutherford visszaszórásos spektrometriával (RBS) analizáltam. Vékony, megvilágítással készült PS rétegek pórusosságát spektroszkópai ellipszometriával (SE) vizsgáltam. SEM és TEM felvételek készültek vastagabb rétegek töreteiről. Az elektromos mérési összeállításokat ismertetem.

A PS rétegek magas hőmérsékleten végzett foszfordiffúziós adalékolásának hatását vizsgáltam az Ag/PS/c-Si MESA PS LED-ek működésére. Kimutattam, hogy minden utólagos adalékolás, mely hatással van a PS/c-Si átmenetre, hátrányosan befolyásolja a LED-ek hatásfokát.

Az ITO/PS/c-Si szerkezeteken vákuumban vettem fel az áram-feszültség karakterisztikákat különböző hőmérsékleteken a fényintenzitással együtt. Mindkét szubsztráttípus esetében megállapítottam, hogy a látható EL-ért a felelős vezetési mechanizmus a Fowler-Nordheim alagútáram. Az áram-feszültség karakterisztika hőmérsékletfüggése és a kapacitás-feszültség karakterisztika frekvenciafüggése alapján az elektromos helyettesítőképeket meghatároztam.

A stabilitást és öregedést vizsgáltam levegőben és vákuumban, eljárást dolgoztam ki a környezeti hatások kiküszöbölésére. A szerkezetek fotoérzékenységet és a nedvesség befolyását szintén vizsgáltam.

Abstract

After the discovery of strong visible room-temperature photoluminescence (PL) from porous silicon (PS) in 1990 the ultimate goal of research was to fabricate high quality PS light emitting diodes (LEDs) that can be integrated with silicon microelectronics. Although electroluminescence (EL) in PS has been demonstrated by a number of groups, there is lack of a generally accepted, consistent explanation of the mechanisms of carrier transport in PS and the conditions of light emission.

In this work metal/PS/c-Si type structures have been investigated: Ag/PS/c-Si MESA isolated structure on p-type substrate and ITO/PS/c-Si structure fabricated on anodized p-type and n-type Si substrates. The fabrication of the LED structures is described in detail. In the case of the ITO/PS/c-Si structure halogen lamps of different powers were used during the anodization process to illuminate the wafers. Light assistance was applied even in the case of the p-type wafers to facilitate the formation of smaller particles. The large gradient in the porosity is the result of the illumination.

The sample composition has been analyzed by Rutherford Backscattering Spectrometry. Thin PS layers have been characterized by spectroscopic ellipsometry. SEM and TEM micrographs have been taken on the fracture surfaces of thicker layers. The experimental setups of the electrical measurements are presented.

The effects of high temperature phosphorus doping of PS layers on the performance of the Ag/PS/c-Si MESA type PS LEDs have been investigated. It is shown that any additional doping step affecting the transition region from PS into the single crystal will have a detrimental effect on EL compared to the non diffused case.

The ITO/PS/c-Si structure has been characterized in vacuum by recording the current-voltage characteristics and the simultaneous light emission at different temperatures. The dominating current carrying mechanism responsible for visible light emission in both substrate types has been identified to be Fowler-Nordheim tunneling. Equivalent circuits supported by the temperature dependence of the current-voltage characteristics and the frequency dependence of the capacitance-voltage characteristics are developed.

Stability and aging in air and vacuum were also investigated, and means for avoiding their detrimental effects in the experiments are suggested. Photosensitivity and the influence of adsorption of moisture are also discussed.

Tartalomjegyzék

0. Bevezetés	1
1. PS elektrolumineszcencia (EL)	7
1.1. Elektrolumineszcencia folyadékkontaktussal	7
1.2. Elektrolumineszcencia szilárd kontaktussal	8
1.2.1. Fém/PS szerkezetek, javasolt vezetési mechanizmusok	8
1.2.2. PS LED-ek dinamikus viselkedése	15
1.2.3. PS LED-ek n-típusú hordozón	17
1.2.4. LED-ek p-PS/n-PS homoátmenettel	20
1.2.5. Elektrolumineszcencia oxidált pórusos szilíciumból.....	23
1.2.6. A PS LED-ek stabilitása	25
2. Mintakészítés	28
2.1. Ag/PS MESA szerkezet	28
2.2. ITO/PS szerkezet	30
3. Az alkalmazott mérési eljárások	33
3.1. Szerkezetvizsgálat	33
3.1.1. Rutherford visszaszórásos spektrometria (RBS)	33
3.1.2. Spektroszkópiai ellipszometria (SE)	33
3.1.3. SEM és TEM	34
3.2. Optikai mérések	34
3.2.1. Fényintenzitás	34
3.2.2. Az emisszió spektruma	34
3.3. Elektromos mérések	35
3.3.1. Áram-feszültség (I-V) karakterisztika	35
3.3.2. C-V és G-V karakterisztika	35
3.3.3. Stabilitás	36
3.3.4. Nedvességérzékenység	36
3.3.5. Fotoérzékenység	36
3.3.6. Moduláció	37
4. Eredmények	38
4.1. A MESA Szerkezetek vizsgálata	38
4.1.1. Előzmények.....	38
4.1.2. RBS mérések	38
4.1.3. Az áram-feszültség és EL karakterisztika	39
4.1.4. A kapacitás-feszültség karakterisztika	42
4.1.5. A MESA szerkezetek AC elektromos helyettesítő kapcsolása	42

4.2. Az ITO/PS LED struktúrák vizsgálata	44
4.2.1. Az anódizálás alatti megvilágítás hatásának vizsgálata SE-val	44
4.2.2. Az összetétel vizsgálata RBS-val.....	46
4.2.3. A nedvesség hatásának vizsgálata	46
4.2.4. Az áram-feszültség és EL karakterisztika	48
4.2.5. Stabilitás	50
4.2.6. Az ITO/PS szerkezetek AC elektromos helyettesítő kapcsolása	52
4.2.7. A hőmérsékletfüggés vizsgálata	54
4.2.8. A PS szerkezet fotoérzékenysége	61
5. Kitekintés.....	64
6. Az elért új tudományos eredmények összefoglalása (Tézisek).....	66
7. Saját publikációk listája	68
8. Irodalmi hivatkozások	70
9. A dolgozatban használt jelölések és rövidítések listája	76
10. Függelék	77
11. Köszönetnyilvánítás	81

0. Bevezetés

A szilícium a félvezetőiparban viszonylag olcsó ára és kifinomult technológiája miatt uralkodó szerepet játszik. Alkalmazása a legkülönbözőbb érzékelőktől a legbonyolultabb integrált áramkörökig terjed. A szilícium talán egyetlen hiányossága, hogy viszonylag kis tiltott sáv szélessége ($E_g=1.12$ eV) és indirekt sáv szerkezete (0.1 ábra) miatt normál esetben csak gyenge infravörös fényt bocsát ki. Az energia és impulzus megmaradás elve ugyanis megköveteli fononok közreműködését is a rekombinációban. A direkt rekombinációhoz viszonyítva a foton keletkezés valószínűsége az indirekt rekombinációban sokkal kisebb, mivel az előbbiben két részecske helyett (elektron, lyuk), három részecske (elektron, lyuk, fonon) közreműködése szükséges az alábbi egyenletek szerint:

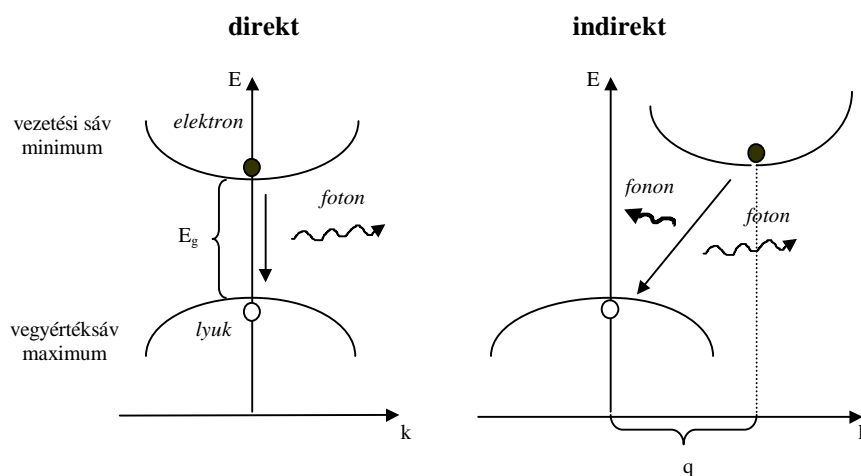
$$\text{Energiamérleg: } E_g = E_{\text{foton}} + E_{\text{fonon}} = \hbar\omega_k + \hbar\omega_q$$

$$\text{Impulzsmérleg: } \hbar k_c = \hbar k_v + \hbar k + \hbar q$$

ahol k_v a vegyérték sáv maximumához, k_c pedig a vezetési sáv minimumához, q pedig a fononimpulzushoz tartozó hullámszámvektor. Mivel a fotonimpulzus a fononimpulzushoz viszonyítva elhanyagolható, így:

$$k_c - k_v \approx q$$

vagyis az energia szélsőértékekhez tartozó elektron-impulzus (vagy hullámszám vektor) különbséget a keletkező fonon impulzusa veszi fel az alábbi ábra szerint:



0.1. Ábra. A direkt és az indirekt átmenet

A tömbi Si sávszerkezetében 6 paraboloid alakú ekvivalens minimum figyelhető meg a gyémánt kristályszerkezetnek megfelelően. A fenti ábra ennek az <100> irányú metszetét mutatja csupán. Az effektív tömegek anizotrópiája miatt az egyenlő energiájú felületekhez tartozó hullámszám vektorok halmaza forgási ellipszoidot alkot, vagyis a longitudinális és tranzverzális effektív tömegek nem egyeznek meg ($m_L \approx m_e$, $m_T \approx 0.2m_e$), Csökkenő szimmetria esetén az effektív tömegek különbözőképpen változnak. Pl.: egydimenziós Si szál vagy huzal létrejöttkor, ami a pórusos szilícium szerkezetét talán leginkább jellemzi, az elektronok energiáját két dimenzióban is korlátozzuk. Ennek következtében a tranzverzális effektív tömegérték csökken, míg a longitudinális nő, amely eredményeként a Si vezetési sávjának alsó éle felemelkedik [S4, F7, F8, F9], vagyis a tiltott sáv kiszélesedik a következőképpen:

$$\Delta E \cong \left(\frac{\hbar}{d}\right)^2 \cdot \frac{1}{2m_{eff}}$$

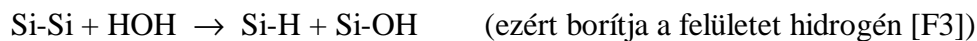
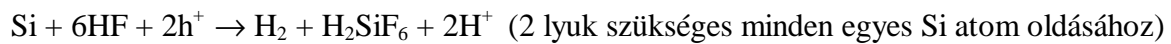
Amint láthatjuk nemcsak az effektív tömeggel, de a Si szál /huzal/ átmérőjével /d/ is fordítva arányos a sáv eltolódás.

Bár Uhlir már 1956-ban felfedezte a pórusos szilíciumot (PS) [S1], amikor Si egykristályt hidrogénfluoridban (HF) anódos előfeszítéssel mart (anódizálás), 1990-ig azonban a szilíciumnak ez az új formája csupán jó szigetelő tulajdonsága miatt bizonyult technológiailag érdekesnek (FIPOS = Fully Isolated by Porous Oxidized Silicon). Ebben az évben jelent meg Canham nagy figyelmet magára vonó cikke [F1], melyben a nagy pórusosságú PS szobahőmérsékleten nagy hatásfokú (1-10%) fotolumineszcenciájáról (PL) számol be. Ez potenciálisan felveti az olcsó, nagy megbízhatóságú szilícium alapú integrált optoelektronikai eszközök készítésének a lehetőségét. Mind az analóg mind pedig a digitális áramkörökben az aktív eszközök közötti jelátvitelt biztosító passzív vezetékek, melyek az alattuk levő szigetelővel és szilíciummal szalagkábelként alkotnak, egyre inkább korlátozzák a működési sebességet. Ugyanakkor a tranzisztorok igen nagy érzékenységük következtében már gyenge intenzitású fényvel is vezérelhetők, ráadásul az áramkör kevésbé lenne zajérzékeny. A szilícium fényemissziójának óriási gyakorlati jelentősége miatt a PS megismerése rendkívüli kutatási erőfeszítéseket váltott ki világszerte.

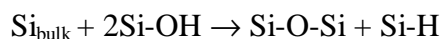
Kis pórusosság (a pórusok térfogata a PS teljes térfogatához viszonyítva) esetén, amikor a kialakuló pórusok (üregek) még nem érintkeznek egymással, az anyag a Si tömbi tulajdonságaival jól közelíthető. Nagy pórusosság (a pórusok alakjától függően legalább 50%, de inkább 80%) esetén viszont, amikor a legközelebbi szomszédos pórusok érintkezésbe kerülnek egymástól elszigetelt „Si-huzalok” jönnek létre. Kvantum effektusok (állóhullámok) akkor jelentkeznek, amikor a megmaradó Si váz jellemző méretei 50 \AA alá csökkennek. Az alkalmas marószert lassan és jól ellenőrizhető módon vékonyítja a Si váz falait, ugyanakkor passzívált felületet hoz létre. Hosszabb anódizálási idő, valamint HF-ban történő áztatás esetében demonstrálni lehetett, hogy az idő előrehaladtával a Si váz méretének csökkenése következtében a PL spektrum csúcsa a rövidebb hullámhosszak felé mozdul el.

Canhammel szinte teljesen egyidejűleg Lehmann és Gösele kimutatta, hogy a pár nanométer átmérőjű egydimenziós szálakban (huzal) nemcsak a Si tiltott sávjának kiszélesedése, de az oldódási mechanizmus is jól magyarázható [F2]. Mindkettőnek ugyanaz a kvantummechanikai oka. A méretek csökkenésével a valamilyen módon (pl. oxid borítással) határolt szilícium darabkákban (kvantum 0D dot: pötty, 1D wire: huzal, 2D well: gödör) az elektronok előfordulását leíró Ψ valószínűség-sűrűség függvény, a határfalakon történő visszaverődés következtében haladóhullám helyett már állóhullámba megy át, hasonlóan a szakadással lezárt távvezetékhez, ahol a Ψ állapot-függvénynek az U feszültség-függvény felel meg. Ennek eredményeként az elektronok tartózkodási helye most már csak az állóhullámok előfordulási helyére korlátozódik, azaz egy kis térrészre (pötty, huzal, gödör). Fizikailag az elektronokat az alacsonydimenziós szilícium határfelületén kialakuló potenciálgát tartja kvantum-fogságban (quantum confinement: QC). Míg a gyengén adalékolt p-típusú szeleteken egy nagy áramimpulzussal anódizálás közben a hordozóról leválasztott PS rétegek átlátszóak voltak a vörös-narancs színtartományban, addig az erősen adalékolt szeleteknél a tömbi szilíciumhoz hasonlóan ez nem mutatkozott meg.

A Si felületét hidrogén borítja s mivel a hidrogénnek és a Si-nak hasonló az elektronegativitása, ezért a savak gyakorlatilag nem oldják. Az anódizálás alatt a szubsztrát/elektrolit határfelülethez érkező lyukak a Si-H apoláros kovalens kötéseket megbontják és helyettük Si-F poláros kötések jönnek létre (l. reakcióegyenleteket [F2, F3, F5]). A kötött F ion polarizáló hatásának következtében egy másik F ion lép reakcióba, miközben H₂ gáz szabadul fel. A Si hátsó kötéseinek leszakítása után már oldatba mehet a Si, a felületen pedig egy hidrogénnel passzívált felület marad vissza. A sík felületből kiszakított Si atom egy atomi méretű üreget hagy maga után, mely a térerősség eloszlását úgy változtatja meg, hogy a lyukak erre a helyre koncentrálnak, felerősítve a felületi inhomogenitásokat.



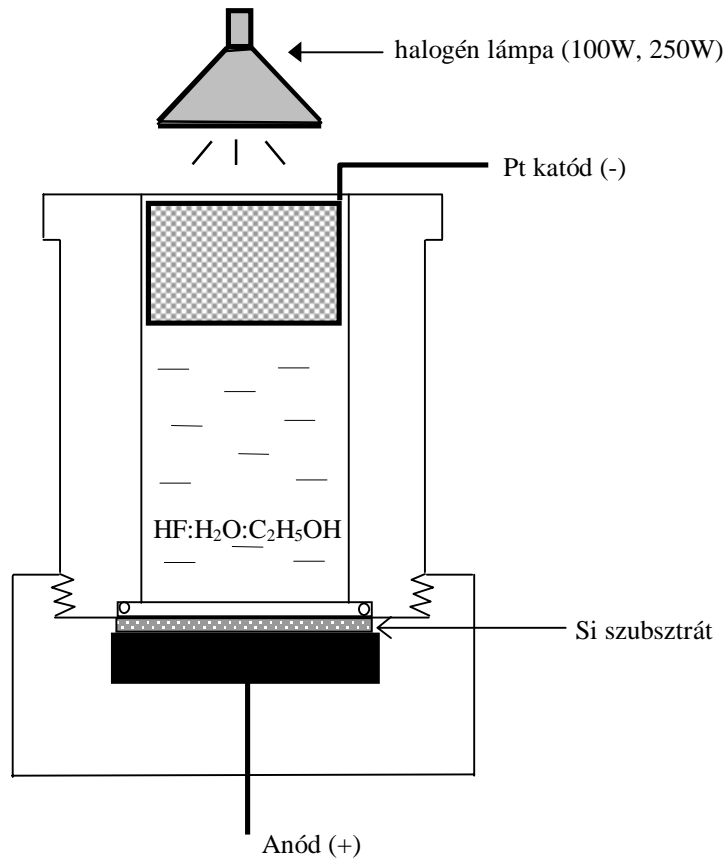
magasabb hőmérsékleten:



P⁺ és n szubsztrát esetében a pórusok közötti Si falakban lyukaktól kiürített réteg jön létre, így amikor a fal szélessége kisebb lesz a kiürített réteg szélességének a kétszeresénél, a marási folyamat leáll. P szeletnél a kvantumfogság következtében a tiltott sáv kiszélesedik, ami fényabszorpciós mérésekkel jól kimutatható. Ebben az esetben a falakban a kiürítés a kialakuló potenciálgátak miatt jön létre, azaz egy önkorlátozó folyamatról van szó.

A PS morfológiája tehát számos paramétertől függ [F3], így a felhasznált szubsztrát vezetési típusától (p vagy n), koncentrációjától, a szubsztrát orientációjától, az anódizálás során alkalmazott áramsűrűségtől, a marási időtől és az elektrolit összetételétől.

Az alkalmazott elektrolit rendszerint HF, víz és etanol keveréke. A HF alapvetően szükséges a maráshoz, az etanol pedig a jobb nedvesítés miatt kerül az összetevők közé. A pórusosság a HF koncentráció csökkenésével, az áramsűrűség növelésével nő. Túlságosan nagy áramsűrűségek és /vagy nagyon kicsi HF koncentráció esetén azonban a felület polírozó marása és nem PS kialakulása következik be. A 0.2 ábra az alkalmazott anódizáló cella felépítését szemlélteti.



0.2. Ábra. Az alkalmazott anódizáló cella vázlatja.

Az n típusú szubsztrátnál a maráshoz szükséges kisebbségi lyuk koncentrációt az anódizálás alatti megvilágítással lehet megnövelni. P típusú szubsztrát esetében a sötétben kialakuló PS réteg lumineszcenciája gyakran nem kielégítő, mely javítható több órás HF-ban [F1,E3, M3], vagy a lúgos oldatban (NaOH, KOH) történő áztatással [E2]. Ezeknél a módszereknél sokkal jobban ellenőrizhető és gyorsabb az anódizálás utáni megvilágítás [L2]. Közvetlenül az anódizálás után nyitott kapcsok mellett, halogénlámpával, különböző hullámhosszakig áteresztő szűrőket alkalmazva világították meg a p-típusú szeleteteket. Rövidebb hullámhosszakig áteresztő szűrőt használva rövidebb marási idő alatt lehetett ugyanazt a kék felé való eltolódást elérni a PL spektrumban. XPS vizsgálatok szerint a szűrő nélkül készített minták sokkal erőteljesebben oxidáltak voltak mint a szűrővel készültek [L1], ráadásul a szűrővel készült mintáknál a jobb minőségű oxidréteg következtében a PL intenzívebb volt. A PL intenzitás mindaddig folyamatosan nő, míg a PL spektrum csúcsa el nem éri a szűrő által átengedett legnagyobb energiájú fény hullámhosszát. Utána viszont csökken, mert a megvilágítás következtében az oxid-passzívált felület túl hosszú megvilágításnál degradálódik. Sikerült azt is kimutatni, hogy oxid nélkül megvalósítható a

hangolhatóság a vöröstől a kékig [L3], ami tovább erősítette a kvantumfogság magyarázatot a jelenségre.

A HF koncentrációt és az áramsűrűséget használva paraméterként, gyengén adalékolt p-szubsztráton megvizsgálták az anódizálási idő változtatásának a hatását [F5] a kialakuló PS vastagságára, pórusosságára, mechanikai stabilitására, és a PL intenzitásra.

Konstans HF koncentráció mellett nagy áramsűrűség és/vagy hosszú marási idő mechanikailag instabil rétegekhez vezetett. Ép rétegek készíthetők a töltéssűrűség helyes megválasztásával. Az ép rétegek pórusossága a vastagságuktól függetlenül azonos volt. Ebből az a következtetés vonható le, hogy a PS morfológiája egyedül a pórusossággal nem írható le. A pórus-sűrűséget is figyelembe kell venni, hiszen ugyanazt a pórusosságot kaphatjuk ritkán elhelyezkedő nagyméretű és sűrűn elhelyezkedő kisátmérőjű pórusok esetén. A PS réteg mechanikai stabilitását tehát sokkal inkább a megmaradó Si falak vastagsága mint a pórusosság mértéke határozza meg. Túlságosan vékony falak esetén a PS réteg megreped. Ugyanakkor a kis Si méretek az alacsonydimenziós kvantumfogság jelenséget erősíti. Ezt támasztja alá az a megfigyelés is, hogy a legintenzívebb PL-át a mechanikailag instabil PS mutatta.

Konstans áramsűrűség mellett a marási időt változtatva, a HF koncentráció növelésével növelhető a repedésektől mentesen előállítható PS réteg vastagsága. Hosszabb marási idő esetén a PL intenzitás növekszik. Az FTIR vizsgálatok azonos mértékű hidrogén passziválást mutattak rövidebb és hosszabb marási idő esetén. A rövidebb időnél észlelt gyengébb PL nem tulajdonítható a rosszabb passziváltság miatti nagyobb arányú nemradiatív rekombinációnak. Amennyiben kizárólag a felületi állapotok lennének felelősek a PL-ért, a PL intenzitásnak a felülettel és a felületi állapotsűrűséggel arányosnak kellene lennie. Mivel a mérések szerint az utóbbi a marási időtől függetlenül azonosnak tekinthető, a nagyobb PL intenzitás okát a hosszabb marási időnél bekövetkező felületnövekedésben kellene keresni. A felületek arányának különbsége sem magyarázta viszont a PL intenzitásbeli különbségeket. Konstans pórusosság mellett a hosszabb idő következménye nemcsak a felület növekedése, hanem a Si falak vékonyodása is, ami az erőteljesebb kvantumhatás következtében nagyobb PL intenzitást eredményez.

1. PS elektrolumineszcencia (EL)

1.1. Elektrolumineszcencia folyadékkontaktussal

Az elektrolumineszcencia jelenséget PS-ból először folyadékkontaktussal demonstrálták [A1-11]. Halimaoui és társai voltak az elsők akik anodikus oxidáció (AO) közben figyeltek meg EL-át p⁻ szubsztráton [A1]. Közvetlenül a PS készítése után az anódizáló cellában levő HF oldatot HCL vagy KNO₃ vizes oldatára cserélték. A kiindulási pórusosságtól függően egy bizonyos késleltetési idő után a teljes PS felület narancsos fényt bocsátott ki. Míg a késleltetési idő nagyon rövid a nagy pórusosságú fotolumineszkáló rétegeknél, addig alacsony pórusoságnál akár több száz másodperc is lehet. Ezeknél a rétegeknél az EL megjelenése közel egybeesik a PL megjelenésével. A késleltetési idő alatt az oxidáció következtében egyre nagyobb számban alakulnak ki a QC által megkövetelt szemcseméretű kristályok a PS szerkezet levékonyodása következtében, amit az emisszió spektrális eloszlásának kék felé tolódása és az EL intenzitás növekedése is alátámaszt. Az oxidáció a PS/szubsztrát határfelületnél kezdődik [A8], ahol az oxidációhoz szükséges lyukak a szubsztrát révén könnyen hozzáférhetőek, majd fokozatosan halad a PS réteg belseje felé. Az emisszió az anód potenciáljának hirtelen megnövekedéséig tart, melynek oka a PS/szubsztrát határfelület mentén egy összefüggő oxidaréteg kialakulása, és ennek következtében az áram megszakadása. A radiatív rekombinációhoz szükséges lyukak a p⁻ szubsztrátból, az elektronok pedig valószínűleg a PS felületét passziváló hidrogén oxidációjából származnak.

N szubsztráton katódos előfeszítéssel S₂O₈²⁻ perszulfát ionokat tartalmazó elektrolittal készített fotolumineszkáló PS rétegeken is sikerült EL-át demonstrálni [A2,A3,A4]. Az AO-val szemben a PS nem oxidálódik el, így sokkal tartósabb az EL. A rekombinációhoz szükséges elektronokat a szubsztrát, a lyukakat pedig a perszulfát ionok juttatják a PS-ba. A spektrum az előfeszítés növelésével reverzibilisen kék felé volt eltolható, mely a szemcseméreteloszlás és töltéshordozó injekció együttesével volt magyarázható [A5]. A becsült EL teljesítményhatásfok (power efficiency: PE, az optikai és a felvett elektromos teljesítmény hányadosa) 0.1%. A folyadékkontaktussal elért kedvező EL hatásfokot annak tulajdonították, hogy nagy felületen kontaktálható a PS réteg. Etanol alkalmazásával például jelentősen növelhető volt az EL intenzitás AO közben, melyet az etanol jó nedvesítőképeségével magyaráztak, ezáltal a PS teljes óriási belső felülete rendelkezésre áll [A11].

1.2. Elektrolumineszcencia szilárd kontaktussal

1.2.1. Fém/PS szerkezetek, javasolt vezetési mechanizmusok

Röviddel azután, hogy anodikus oxidáció alatt EL-át figyeltek meg sikerült 1991-ben demonstrálni, hogy szilárd kontaktussal is megvalósítható az EL vékony Au illetve ITO (indium-tin-oxide) kontaktusokkal. Richter és társai gyengén adalékolt n-típusú szubsztráton készítettek UV fényben narancs-vörösen fotolumineszkáló PS réteget [E1]. Az anódizálás alatt a szeletet egy halogén lámpával világították meg, majd 5x7 mm-es 12 nm vastagságú Au kontaktusokat gőzöltek a PS tetejére egy maszkon keresztül. A struktúra mindkét polaritásnál elektrolumineszkált. Nyitóirányban (szubsztrát negatív) meglehetősen nagy feszültség (200V) és 5 mA alkalmazása mellett sikerült az EL spektrumot is felvenni.

Gyengén adalékolt p⁻ típusú szubsztráton viszont Koshidának és társainak sikerült először a jelenséget megfigyelnie [E2]. Anódizálás előtt ohmikus hátlapkontaktust hoztak létre. Közvetlenül a marás után a PS rétegek UV fényben meglehetősen gyengén fotolumineszkáltak. A PL hatásfok növelése érdekében néhány mintánál közvetlenül az anódizálás után rövidrezárt kapcsok mellett megvilágítással alakították tovább a PS szerkezetet, vagy pár másodpercig hígított KOH oldatba mártották a rétegeket. A PL hatásfok növekedését a marás kezdetén kialakuló vékony PS réteg eltávolításának tulajdonították. EL csak az utókezelt mintáknál volt megfigyelhető. A vékony (3 μm) PS réteget tartalmazó LED (fényemittáló dióda) I-V karakterisztikája jó egyenirányítónak bizonyult, habár az idealítási tényező nagy volt (n=7). A Richter által megfigyelthez képest lényegesen kisebb feszültség (7V) és 90 mA/cm² áramsűrűség mellett sötétben jól megfigyelhető volt a narancs színű EL nyitó irányban (szubsztrát pozitív). Záróirányban nem volt EL. Nyitóirányban az EL intenzitás lineárisan növekedett az árammal. A becsült kvantumhatásfok 10⁻⁵ % volt. Konstans feszültség mellett az áram hanyatlott az EL intenzitás esésének kíséretében. Hasonló eredményeket ért el Namavar is ITO kontaktussal [E3]. Az EL-át a szubsztrátból származó lyukaknak és a kontaktusból származó elektronoknak a nanométerméretű Si szemcsékben történő radiatív rekombinációjával magyarázták.

A fém/PS/c-Si szerkezetek I-V karakterisztikájának analízise során kezdetben sokan az egyenirányító hatást egy a fém/PS határfelületen kialakuló Schottky potenciálgátnak tulajdonították, azaz:

$$I=I_S [\exp(e(V-IR_S)/nkT)-1], \text{ ahol } I_S=AT^2\exp(-e\phi_B/kT) \quad e\phi_B=e(\phi_M-\chi_{Si})$$

I_S a telítési áram, ϕ_B a potenciálgát magassága, A a Richardson állandó, R_S a soros ellenállás és n az idealitási tényező. A problémák ott kezdtek jelentkezni ennél a módszernél, hogy a mérési pontok csak nagy n (~ 100) és R_S paraméterű görbékkel voltak illeszthetők. A nagy R_S még magyarázhatónak látszott a PS nagy ellenállásával, viszont a szokatlanul magas n értékekre nem sikerült magyarázatot találni. Ezekben a munkákban a PS réteget csak mint soros ellenállás vették figyelembe, és megfeledeztek a PS-ban a vezetési mechanizmusról.

Namavar és társai például ITO/PS szerkezetek I-V karakterisztikájának analízisének korrekciót alkalmaztak, hogy a nagy R_S -t figyelembe tudják venni, így n értékére 10 adódott, amelyet az alacsony EL határfokkal együtt a vezető oxid és a PS közötti vékony oxidrétegnek illetve a felületi állapotokban dús határfületnek tulajdonítottak [E3, E4].

A fém/PS/p⁻c-Si szerkezetekben keresték az egyenirányító viselkedés okait különböző 10 nm vastagságú fémkontaktusokat (Ca, Mg, Sb, Au, Ag) használva [T17, T10]. A sötétben felvett I-V karakterisztikák a kis feszültségtartományban nagyon hasonlóak voltak a használt fémkontaktustól függetlenül. A diódák idealitási tényezőjére $n=2$ adódott. A fémkontaktus befolyása csak a nagyobb feszültségtartományban volt érzékelhető, ahol a soros ellenállás dominál. A PS réteg vastagságának növelése csak a soros ellenállás növekedését eredményezte. Az, hogy I_S és n független a fémkontaktus kilépési munkájától arra engedtek következtetni, hogy az I-V görbék jellege nem tulajdonítható egyszerűen egy fém/PS Schottky potenciálgátnak.

Egy előfeszítetlen dióda 135 μm vastagságú PS rétegének keresztmetszetét 2 μm átmérőjű lézernyalábbal végigpásztázva, és közben a PL intenzitást és az fotoáramot felvéve érdekes eredményt kaptak: A PL intenzitás körülbelül konstans volt a PS rétegen, míg a fotoáramot egy a PS/c-Si határfelület felé emelkedő aszimmetrikus csúcs dominanciája jellemezte az Si szubsztrátban, a fémkontaktus környékén pedig egyáltalán nem volt detektálható jel. A fotoáram eltűnik 0.5 V-nál nagyobb nyitóirányú előfeszítésnél (szubsztrát pozitívan van előfeszítve a fémkontaktushoz képest). A fotoáram iránya lyukaktól kiürített rétegre (amely a marás alatt alakul ki) utal a szubsztrátban (lyukak áramlanak a szubsztrát, elektronok pedig a PS felé).

Ez az eredmény megerősítette azt az elképzelést, hogy az egyenirányító hatás a PS/c-Si heteroátmenetnek tulajdonítható. A fémkontaktus hatása csak nagyobb feszültségeknél érzékelhető, ahol a PS rétegen a feszültségesés már jelentős. A soros ellenállás növekedése a fém kilépési munkájának növekedésével viszont gyenge Schottky potenciálgátra utal.

Hasonló következtetést láthatunk a T14 és T11 irodalomban. A p-típusú szubsztráton készült minták általában egyenirányító jelleget mutatnak, mely annál gyengébb minél vastagabb a PS réteg vastagsága. Vastag PS rétegek sok esetben szimmetrikus I-V karakterisztikát eredményeztek. A PS nagy felületi állapotosság miatt a fém/PS határfelületnél kiürített réteg nem jöhet létre, így majdnem ohmikusnak lehet tekinteni. A PS/c-Si határfelületen viszont szintén a PS nagy felületi állapotosság miatt kiürített réteg és beépített potenciál jön létre a c-Si -ban.

Ben-Chorin a záróirányban megfigyelt fotoáram spektrális eloszlását tanulmányozta [T11]. A fotoáram 1eV felett kezd növekedni és kb. 1.3 eV-nál csúcsosodik, azaz lényegesen a PS feltételezhető tiltott sáv szélessége (~2 eV) alatt. Nagyobb energiáknál a PS réteg fokozatosan átlátszatlanává válik, így ennek tulajdonítható a fotoáram csökkenése. A fényt tehát a c-Si-ban abszorbeálódik. Ez a megfigyelés is a c-Si-ban levő kiürített rétegre utal, melynek szélességére a becslés alapján 0.5 μ m adódott. A fotofeszültség hőmérsékletfüggése felvilágosítást adhat a soros ellenállástól függetlenül a potenciálgát magasságára:

$V_{PH} = \phi_B - (kT/e) \ln(I_{PH}/I_S)$, melyből $\phi_B \sim 0.6$ eV adódott.

Koshida [T12] szintén negatív szubsztrátelőfeszítésnél tanulmányozta a fotoáram spektrális eloszlását különböző hőmérsékleteken, mely a rövid hullámhosszknál (500 nm körül) mutatott csúcsot. Az előfeszítés növelésével viszont a csúcs a hosszabb hullámhosszak felé tolódott 200K felett. Ez alapján úgy tűnt, hogy a PS látható fényre érzékeny széles tiltott sáv szélességű félvezetőként viselkedik. Az előfeszítés növelésével a fotoáram mind nagyobb hányada származik az Si szubsztrátból (a kiürített réteg szélessége növekszik), amely viszont a hosszabb hullámhosszknál jelentkezik. Alacsony hőmérsékleteken viszont a szubsztrátból származó fotogenerált töltések csapdázódnak, így nem figyelhető meg vörös felé tolódás, hasonló a helyzet vastagabb PS réteg esetén.

A nagy idealitási tényező arra utal, hogy a feszültség nagy része a PS-rétegen esik. A PS réteg konduktanciája pedig a feszültségtől függ. Ben-Chorin [T11, T15] Pool-Frenkel mechanizmust javasolt az transzportfolyamatok leírására a PS-ban. A konduktancia ebben az esetben a következő összefüggéssel írható le:

$$G(V,T) = G_0 \exp(-E_a/kT) \exp(V/V^*)^{1/2}, \text{ ahol } (V^*)^{1/2} = kT/e (e/\pi\epsilon_0\epsilon_r d)^{-1/2}$$

ahol E_a az aktivációs energia, d a PS réteg vastagsága, ϵ_r a PS relatív dielektromos állandója.

Azaz az I_F/V logaritmus a $V^{1/2}$ függvényében ábrázolva lineáris görbét ad. Különböző hőmérsékleteken a 0 V előfeszítéshez extrapolált konduktancia értékeket, majd ezek arrhenius görbéjét ábrázolva $E_a \sim 0.5$ eV adódik, mely termikusan aktivált vezetési mechanizmusra utal. Csökkenő hőmérséklettel az ohmikus hozzájárulás is egyre hangsúlyosabban figyelhető meg.

A vékony PS diódák egyenirányító karakterisztikája, valamint a vastag diódák közel szimmetrikus I-V görbéje alapján a PS diódát egy dióda és egy erősen V függő ellenállás soros kapcsolásával modellezték. Vékony PS rétegek esetén az ellenállás kicsi, így nyitóirányban a telítési áramot meghaladhatja az áram, záróirányban viszont a PS/c-Si dióda korlátozza az áramot, így egyenirányító jelleget kapunk. Vastag minták esetében az ellenállás mindkét irányban korlátozza az áramot szimmetrikus karakterisztikát eredményezve.

A fenti modellt támasztja alá a megvilágítás alatt felvett I-V karakterisztika is: Záróirányban fotoáram jelenléte figyelhető meg. Kis feszültségnél a PS nagy ellenállása korlátoz. A zárófeszültség növelésével az áram növekszik a PS réteg konduktanciájának növekedését követve, majd nagy feszültségeknél telítésbe megy, eléri az előfeszítéstől független fotoáram értékét.

Hasonló megfigyelést tett E5 is ITO/PS struktúrákon. Itt a szerzők viszont a PS/c-Si határfelület kiszélesedő tiltott sáv szélességének tulajdonítják a fotovoltikus hatás hiányát, mely szerint az Si szubsztrátban generált elektronok a nagy vezetési sáv offset következtében nem képesek az ITO kontaktusig eljutni, illetve a generált lyukak pedig a vegyértéksáv offset miatt eleve nem jutnak a határfelület közelébe, így a Si szubsztrátban rekombinálnak. A záróirányú előfeszítés növelésével a potenciálgát kisimul, ezáltal lehetővé téve, hogy a fotogenerált lyukak a szubsztrát az elektronok pedig az ITO kontaktus felé haladhassanak.

A közismert Poole-Frenkel összefüggés a töltéshordozók Coulomb csapdákból történő elektromos tér által támogatott termikusan aktivált transzportjára vonatkozik, mely hopping jellegű vezetést eredményez. A Poole-Frenkel összefüggés alkalmazása egy olyan inhomogén anyagra mint a PS alátámasztható az Onsager modellel. A modellben a gerjesztett töltéshordozók Brown-mozgással diffundálnak a Coulomb-centrumok hatása alatt mielőtt kiszabadulnának, ez a távolság viszont lényegesen nagyobb mint a pórusméretek a PS-ban. Ilyen körülmények között már alkalmazható a Poole-Frenkel összefüggés, használható egy effektív ϵ_r [T15]. Az AC konduktancia mérések azt mutatják, hogy a Fermi-szint környékén nagyon nagy az állapot-sűrűség. A mérések szerint a csapdák a Fermi-szint alatt kb. 0.5 eV-al helyezkednek el, így feltételezhető, hogy a Fermi-szint a csapdaszint környékén helyezkedik el.

A kb. 0.4 eV szélességű PL spektrum, és a nagyon hasonló 0.5 eV-os aktivációs energia is ezt a feltételezést támasztotta alá.

Kocka a hordozó szubsztrátról nagy áramimpulzussal leválasztott különböző morfológiájú PS rétegekben vizsgálta a vezetési mechanizmust [T4]. P szubsztráton készített nanopórusos mintákon különböző hőmérsékleteken felvett I-V görbék kis feszültségeken ohmikusak, magasabb feszültségeken viszont a Poole-Frenkel mechanizmussal voltak leírhatók. Az áram aktivációs energiája (E_a) nagy feszültségeknél csökkent az előfeszítéssel, ahogyan az a Poole-Frenkel összefüggésből várható, viszont alacsony feszültségeknél E_a növekedett. Magyarátul egyrészt egy párhuzamos vezetési modell szolgálhat két különböző E_a -val, mint például a potenciálgáton (a nanoszemcse határfelületénél) keresztül illetve magasabb előfeszítésnél felette. A másik lehetőség a szemcsefelületi és szemcsén belüli tértöltéskorlátozott áram (space charge limited current: SCLC) transzport soros kombinációja. Az SCLC a nagyobb feszültségeknél válik meghatározóvá, amikor a csapdák egyre jobban betöltődnek az áram növekedésével. E_A 0.5 eV körüli értéke, mely lényegesen kisebb mint a PS optikai tiltott sáv szélessége, a töltéshordozók termikus generációját reprezentálja a fermi-szintről az optimális transzportszintbe.

Az átlagos úthossz amelyet egy töltéshordozó meg tud tenni a PS szerkezetben az un. time of flight (TOF) méréssel, azaz egy előfeszített diódán a fotoáram tranzienséből meghatározható [T25]. A megtett úthossz $\mu_D E t_D$, ahol μ_D a drift mobilitás, E a térerősség és t_D a repülés ideje. Nagy térerősségeknél (10^5 V/cm) a megtett út kb. 100 nm, amely lényegesen nagyobb mint az átlagos szemcseméret (2-3 nm), azaz az egyes nanoszemcsék közötti transzport lehetséges. Kisebb térerősségeknél (10^3 V/cm) viszont az úthossz már összemérhetővé válik a szemcsemérettel, azaz a fotogenerált töltéshordozók gyorsan csapdázódnak. Ezzel magyarázható a PL jó és az EL rossz hatásfoka.

Koshida a PS/c-Si diódát vékony Au kontaktuson keresztül fényel gerjesztve az előfeszítés növelésével a PL csillapítását illetve majdnem teljes kioltását figyelte meg az előfeszítés polaritásától függetlenül [T12]. A folyamat reverzibilis volt. A fotogerjesztett töltéshordozók a térerősség növelésével kiszabadulhatnak a vékony oxidréteggel borított nanoszemcsékből (alagútáram). Ez a jelenség is a QC elméletet erősítette meg, hiszen a megfigyelés azt bizonyítja, hogy a nanokristályokban fotogerjesztett töltéshordozók rekombinálnak a PL folyamatban. T18 a gerjesztő fény hullámhosszának a függvényében vizsgálta a PL csillapítást. A fény behatolásának mélysége függ a hullámhossztól, így az elektromos térerősség mélységi eloszlása tanulmányozható. A csillapítás a kis behatolási

mélységű rövid hullámhosszaknál volt a legerősebb, melyből az a következtetés vonható le, hogy a fémkontaktus közelében a legnagyobb a térerősség ($\sim 10^6$ V/cm). Az EL is rendszerint ebben a tartományban figyelhető meg [T19].

Burr lézer ablációval készített különféle hordozókra leválasztott vékony nanoszemcsés rétegeket vizsgált [T21]. A PL csúcsa jól hangolható volt a szemcsemérettel, amely kizárja a felületi állapotokból vagy oxidból származó lumineszcenciát, hiszen ezek csak az intenzitásra vannak befolyással, de nem az emisszió hullámhosszára. A PL intenzitás csökkent a hőmérséklet növekedésével, mivel alacsony hőmérsékleteken a rácsrezgések csökkenésével a radiatív rekombináció növekedhet. Az EL intenzitás esetében éppen fordított a helyzet, mely növekszik a hőmérséklettel. Mivel a radiatív rekombináció valószínűségének csökkenése ellenére növekszik az EL intenzitás, a nanoszemcsés filmben történő vezetési mechanizmusban keresendő a válasz. Az I-V karakterisztikák gyenge hőmérsékletfüggése miatt a nem termikus aktivált SCLC vagy alagútáram lehet a domináló vezetési mechanizmus, mivel egy lokalizált állapotok széles tartományának bevonásával zajló vezetés (hopping) lényegesen nagyobb hőmérsékletfüggést mutatna. Az alacsony EL hatásfok arra enged következtetni, hogy a töltéshordozók a nanoszemcsés filmben keresztül a kisebb ellenállású utat választják a nagyobb méretű szemcséken keresztül, melyek lesöntölik a lumineszkáló kisebb szemcsékhez vezető utat.

Peng p típusú szubsztráton az anódizálás alatti megvilágítással készült PS rétegekben vizsgálta a vezetési mechanizmust átlátszó Au kontaktussal [T1]. A különálló PS mintákon végzett optikai mérések alapján a PS abszorpciós élére $\sim 1,8$ eV adódott, ezt az értéket használták mint a PS tiltott sáv szélessége. A PS törésmutatójára $n_{PS}=1,8$ adódott, mely $\epsilon_{PS}=3,2$ relatív dielektromos állandónak felel meg. A PS nagy ellenállása miatt a felületi szivárgási áram által okozott hiba az I-V méréseknél nagy lehet, ezért a PS tetején védőgyűrűt (guard ring) használtak. Az ellenállás mérése alatt a gyűrűt és a kontaktust ugyanazon a potenciálon tartották. Nagyon kis feszültségeknél az I-V karakterisztika lineáris volt, melyből a PS fajlagos ellenállása meglehetősen nagyra bizonyult ($\rho_{PS}=10^{10}$ Ω cm).

PS és az egykristályos szilícium (c-Si) közötti tiltott sáv szélességkülönbség következtében egy heteroátmenet jön létre. Fotoemissziós és röntgenabszorpciós mérések szerint a valenciasáv és a vezetési sáv offsetjének hányadosa ($\Delta E_V/\Delta E_C$) 2. Az 1,8 eV -os sáv szélességet felhasználva a p típusú PS Fermi-szintje $\sim 0,5$ eV -al lejjebb helyezkedik el a sáv középtől, feltételezve azt, hogy az állapotsűrűség ugyanakkora PS-ban mint a c-Si-ban. A J-V karakterisztika egyenirányító, de teljesen különbözik egy Schottky diódától. A nyitóirányú

karakterisztika esetén az áramsűrűség egy $I=KV^m$ összefüggéssel volt leírható, ahol $m \sim 2$, mely SCLC áramra utalt. Ezek alapján az eszköz I-V karakterisztikáját a nagy ellenállású PS rétegben zajló vezetési folyamatok határozzák meg, a sávelhajlás a fém/PS határfelületnél pedig elhanyagolható.

Az eszközt két vezető közötti intrinsic félvezetővel (PS) modellezték, mely korlátozott számú termikusan generált szabad töltéshordozót tartalmaz. Nyitóirányú előfeszítés esetén lyukak és elektronok injektálódnak a PS-ba. Amikor a nyitóirányban a PS-ba injektált elektron és lyuk koncentráció összemérhetővé válik a termikusan generálttal, a I-V karakterisztika már eltér az ohmikusától:

$$I = \epsilon_{PS} \epsilon_0 \mu_{eff} A V^2 / d^3$$

ahol ϵ_{PS} a PS réteg relatív dielektromos állandója, μ_{eff} az effektív mozgékonyság, d a PS réteg vastagsága, A a kontaktus felülete. Azt tapasztalták, hogy az I-V karakterisztika nem változott a 140K-300K tartományban, ahogyan az tértöltéskorlátozott áramok esetén várható. Az I-V görbéből a μ_{eff} értékére számított érték $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ volt.

A záróirányú C-V mérések szintén a fém/PS határfelületnél a sávelhajlás elhanyagolhatóságát erősítették meg. Ezek alapján nagy frekvenciáknál a szerkezet kapacitása (C_T) a PS réteg lineáris kapacitásának ($C_{PS} = A \epsilon_{PS} \epsilon_0 / d$), és a PS/c-Si heteroátmenet kapacitásának (C_{hj}) soros kapcsolásaként modellezhető, azaz:

$$1/C_T = 1/C_{PS} + 1/C_{hj}$$

Kis feszültségeknél, amikor C_{hj} értéke nagy a mért kapacitás C_{PS} , nagyobb előfeszítésnél már C_{hj} -t is figyelembe kell venni. A C-V mérésekből kapott $\epsilon_{PS} = 3,3$ jól egybeesett az optikai mérésekből nyert értékkel.

1.2.2. PS LED-ek dinamikus viselkedése

Kozłowski látható illetve UV fényel mart n szubsztráton készült, valamint p-n típusú PS LED-ek dinamikus viselkedését vizsgálta 10-50V amplitúdójú négyszögjelekkel [T5]. Az impulzust követően az EL intenzitás lefutása (decay time) pár μs -on belül következett be a készítéstől függően. A leggyorsabbnak bizonyultak a legrövidebb hullámhosszon emittáló UV típusú minták (15 μs), a legnagyobb lefutási idő a p-n típusúaknál volt mérhető (30 μs), melyeknél viszont figyelembe kell venni, hogy a fénynek ebben az esetben az 1 μm -es kispórusosságú p fedőrétegen kell keresztülhaladnia. A látható fényel mart mintáknál a lefutás nem exponenciális, míg az UV típusúaknál exponenciális.

Az áram megindulása után egy rövid késleltetési idő (delay time) figyelhető meg, ez után bizonyos felfutási idő (rise time) szükséges mialatt az EL intenzitás eléri a maximum 63% ($1 - 1/e$) -át. A tipikus idők 50 μs körül voltak az egyszerű fémkontaktussal készült minták esetén. A p-n típusú LED-eknél a késleltetési idő csupán 1 μs a felfutási idő pedig 20 μs körüli volt. A késleltetési időben tapasztalt nagy különbséget a PS tetejének oxidáltságából kialakuló fém/oxid/PS parazita kapacitásnak tulajdonították. Az EL addig nem indulhat meg amíg a szerkezetben levő csapdák fel nem töltődnek. A felállított modell szerint bekapcsoláskor a csapdák kapacitását kell először feltölteni, melyből a késleltetési idő származik, ezután töltődik a kiszélesedett sávzélességű Si tartomány kapacitása a felfutási idő alatt. Kikapcsoláskor ugyanebből a kapacitásból valamint a fényemittáló tartományt jelképező ellenállásból kialakuló R-C tag okozza a lefutási időt.

Wang hasonló vizsgálatokat végzett p-típusú szubsztráton Au kontaktussal készített LED-eken [T20]. A kontaktus felvitele előtt forrásban levő HNO_3 -ban oxidálták a PS rétegeket, ezután már egy kellőképpen sima PS felület állt rendelkezésre. A mért késleltetési idő 0.1-1 μs volt, a késleltetési idő ugyanúgy mint a lefutási idő (~ 30 ns) függetlennek mutatkozott a feszültség amplitúdójától. A felfutási idő viszont csökkent a feszültség amplitúdójának növelésével, melyet az Au/PS átmenet kapacitásának töltési idejével magyaráztak. Az Au/PS határfelület felületi állapotsűrűsége határozza meg alapvetően a késleltetési időt, mely növekszik az előfeszítéssel, ez magyarázhatja a feszültségtől független késleltetési időt.

Peng a fém/PS szerkezet modulációs sávzélességét is megvizsgálta [T1] oly módon, hogy viszonylag nagy DC előfeszítésre különböző frekvenciájú ~1V amplitúdójú AC jelet szuperponált, közben pedig az AC EL intenzitást mérte [T1, R1]. Az AC EL intenzitás

mindaddig állandó amíg a τ rekombinációs élettartam rövidebb mint a töltéshordozók PS rétegen keresztüli transzportjához szükséges τ_t transzportidő:

$$\tau_t = d^2 / \mu_{PS} V$$

Egy bizonyos PS réteg vastagság d alatt illetve egy bizonyos előfeszítés V felett $\tau_t < \tau$, azaz az intenzitás csökken, mert a töltéshordozóknak nem áll elegendő idő rendelkezésre a rekombinációhoz. τ értékét sikerült csökkenteni, ha a rétegeket HNO_3 -ban részlegesen eloxidálták.

Alacsony frekvenciákon az AC EL intenzitás állandó, egy bizonyos frekvencia felett viszont elkezdi csökkenni a következő összefüggés szerint:

$$\frac{I(f)}{I(0)} = \frac{1}{1 + \left(\frac{f}{f_0}\right)^2}$$

ahol $I(0)$ az alacsony frekvencián, $I(f)$ pedig egy tetszőleges frekvencián mért AC EL intenzitás és f_0 ($=1/\tau_t$) a levágási frekvencia, amelynél az AC EL intenzitás a felére csökken (-3dB). A mért f_0 alapján μ_{PS} értékére $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ adódott. Az I-V görbékből számított értéktől való eltérést a pontatlan árammérésnek tulajdonították. Vékony PS LED-eknél előfeszítéstől függően f_0 legfeljebb 40 kHz volt. Nagy f_0 frekvenciákhoz a PS réteg vastagságát kell optimalizálni.

1.2.3. PS LED-ek n-típusú hordozón

N-típusú szeletek esetén a fényemittáló nanostruktúrák kialakításához az anódizálás alatt a szeleteket meg kell világítani, mivel a kémiai reakcióhoz lyukak szükségesek, melyeket fény segítségével lehet n-típusú szeletben generálni. N-típusú szubsztrátot sötétben anódizálva 50 nm -nél nagyobb Si szemcseméreteket kapunk. Az így kialakított PS rétegek nem fotolumineszkálóak. Nanoméretű szemcséket n szubsztráton például az anódizálás alatti megvilágítás alkalmazásával kaphatunk. A megvilágítás következtében a kialakuló PS réteg nem lesz homogén pórusosságú [S3]:

Az egykristályos n szubsztrát kis pórusosságú PS réteggel érintkezik, mely megfelel a sötétben kialakított PS-nak. A felső réteg egy nagypórusosságú lumineszkáló PS réteg, mely levegőn könnyen oxidálódik pár nap után. Vékony (100-150 Å) 80%-os transzparenciájú Au kontaktus maszkon keresztüli felpárologtatása után gyengén egyenirányító struktúrák jönnek létre, melyek többnyire nyitóirányban (szubsztrát negatív), de gyakran mind a két polaritásnál elektrolumineszkálnak. Az anódizáláshoz egy 500W-os halogénlámpát alkalmazva a külső kvantumhatásfoka a struktúráknak 10^{-3} - 10^{-4} %.

Mivel a PL az infravöröstől a kékig hangolható [L1, L2, L3], várható, hogy a PS LED-ek is képesek ebben a tartományban emittálni. Steiner a különböző megvilágítási technikák hatását vizsgálta a lumineszcenciára [N1, N3, S3]. Két különböző megvilágítással szeleteket készítettek; az egyik csoportot halogénlámpával világították meg, mely a látható fény tartományában emittált, a másik csoportot pedig UV fényt emittáló higanygőzlámpával. A látható fényvel készült minták a szokásos vörös fényt emittálták, az UV fényvel megvilágítottak viszont zöldes-kékes fényt mutattak. Az anódizálás alatt csökkennek az Si szemcsék méretei, miközben nő a tiltott sáv szélesség (QC). A látható fény energiája egy idő után már nem lesz elegendő az elektron-lyuk párok generációjához, és lokálisan leáll a marási folyamat. Az UV fény segítségével viszont kisebb struktúrák készíthetők mivel a nagyobb energiájú fény továbbra is képes elektron-lyuk párokat generálni. Ezzel a technikával az EL spektrum szinte a teljes látható tartományban hangolható.

Az UV típusú LED-ek spektruma az első üzemeltetésnél eltolódást mutatott a vöröstől a kék felé az áram növekedésének kíséretében [N1]. Magyarázatul egy felületi állapotokat bevonó modell szolgált, mely szerint kezdetben a felületi állapotokon keresztül zajlik a rekombináció (vörös), majd az áram okozta degradáció következtében a nagyobb energiakülönbséget biztosító széles tiltott sávból származó rekombináció dominál. Egy másik

magyarázat az oxidban levő állapotoknak a rekombináció mechanizmusába való bekapcsolódása lehet az áram okozta degradáció következtében.

A szerkezetek hatásfokát sikerült fokozni a fémkontaktus pórusok közé bejuttatásával (electroplating) [N2, N4]. Az anódizáláshoz alkalmazott elektrolit InCl_3 víz és etanol keveréke volt. Ezután került fel a vékony Au kontaktus. Az, hogy az In valóban behatolt a PS rétegbe RBS-el nyert megerősítést, mely szerint a PS réteg alján helyezkedik el az In túlnyomó része, kis mennyiségben azonban a legfelső lumineszkáló nanopórusos rétegben is van In csúcs. Az EL hatásfokában jelentős növekedést lehetett tapasztalni ($0.5 \cdot 10^{-2}\%$), mely az In akceptor jellegével volt magyarázható, mely p-n átmenetet hoz létre.

Koshida az anódizálás után elektropolimerizációval polipirolt jutott a pórusok közé, ezáltal az EL hatásfok és stabilitás jelentősen növekedett [N5], amit a megnövekedett kontaktusfelület és a PS-ba jutott elektróda, ezáltal a PS-on eső feszültség csökkenése és a hatékony injekció indokolt.

A fémkontaktus összetételének a változtatásával is sikerült növelni az UV típusú eszközök hatásfokát különböző összetételű kontaktusokkal, ráadásul ezáltal hangolni lehetett az EL spektrumát [N3]. Egyszerre aranyt és egy másik fémet párologtattak 1:1 arányban. A tiszta Au kontaktus esetén 530 nm (zöld), Sb/Au esetén 700 nm (vörös), In/Au esetén 455 nm adódott az emisszió maximumára. In/Au kontaktus esetén a kvantumhatásfok 250 szerese volt a tiszta Au kontaktusénak. Első alkalommal meglehetősen nagy záró feszültségnél a letörés közelében kellett működtetni pár másodpercig az eszközöket, mely a meglehetősen nagy oxidtartalmú felső nanopórusos rétegen nyit szűk utat az áram számára. Ezekon az utakon a nagy áramsűrűség következtében a fémkontaktus elektromigrációja lehetséges bizonyos lumineszcencia centrumokhoz a PS-ban, illetve az ezt borító oxidrétegben. A lumineszcencia rekombinációs energiája megváltozhat ezáltal, mely magyarázhatja a spektrum eltolódását különböző fémelektrodák esetén. Amennyiben a fémkontaktus felvitele előtt HF-ba való mártással eltávolították az oxidot (vele együtt a lumineszkáló réteget) nem tudtak EL-át megfigyelni.

Oguro 500 W-os lámpával készített $\sim 0.05\%$ külső kvantumhatásfokú Au/PS/n c-Si LED-eket [T18]. Az EL spektrum jól közelítette a rövid hullámhosszknál (kisebb behatolási mélység) felvett PL spektrumokat, azaz az EL valószínűleg a PS tetejéből származik. A hasonlóság alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy ugyanarról a nanokristályokban lezajló töltéshordozó rekombinációs folyamatról van szó mindkét esetben.

Záróirányban (szubsztrát pozitív) is jelentős áramok voltak mérhetőek, bár lényegesen kisebbek mint nyitóirányban. EL mind a két irányban megfigyelhető volt. Az EL intenzitás nagyobb áramsűrűségek esetén lineárisan nőtt az árammal, különböző hőmérsékleteken azonban az egyes görbék nem illeszkedtek egymásra, azaz egyedül az áramsűrűség változásának nem tulajdonítható az EL intenzitás hőmérsékletfüggése. Magasabb hőmérsékleteken nagyobb áramsűrűségeknel válik az EL intenzitás-áramsűrűség összefüggés lineárisá.

A felállított modell szerint az Si nanoszemcséket széles tiltott sáv szélességű anyag (oxid, hidrid stb.) veszi körül. Elegendően nagy előfeszítést alkalmazva egyes kristályszemcsék vegyértéksávja hasonló energiaszintre kerül egy szomszédos kristály vezetési sávjával. Ebben a helyzetben egyrészt az egyik kristály vezetési sávjából a szomszéd kristály vezetési sávjába következhet be forró elektron injekció ezáltal elektron-lyuk párokat képezve, másrészt elektron-lyuk generáció jöhet létre úgy is, hogy az egyik kristály vegyértéksávjából alagútárammal a szomszédos kristály vezetési sávjába kerül egy elektron. Ebben az esetben már jelentős áramok folyhatnak. Radiatív rekombináció azonban az elektron-lyuk pár generáció helyén nagyon kicsi valószínűségű, mert a nagy térerősség azonnal szétválasztja őket. Csak a fémkontaktus környékén lehet jelentős az elektronok és lyukak koncentrációja, így radiatív rekombináció onnan várható ezáltal a hatásfok is alacsony marad.

Lazarouk Al-t gőzölt az n szubsztráton megvilágítással készült PS réteg tetejére, majd a kontaktusnak szánt területeket fotorezisztával védte meg. Ezt követően ismételen elektrokémiai maratást használt a lakkal nem védett területekben az Al Al_2O_3 -á transzformálására. Záróirányban széles spektrumban erős fehér fényt emittáltak a minták az Al kontaktus peremén, az Al_2O_3 ablakon keresztül [N6, N7]. Ezzel a szerkezettel a becsült PE 0,01% volt [R5]. A modulációs sáv szélesség méréséhez gyors fotoelektron sokszorozót használtak, mely a PS LED-ek között egyedülállóan nagynak 200 MHz-nek adódott. A záróirányú I-V karakterisztika jól leírható volt egy olyan modellel, mely különböző letörési feszültségű diódák párhuzamos kapcsolásából állt. Állandó előfeszítés mellett is rendkívül stabilnak mutatkozott az eszköz.

1.2.4. LED-ek p-PS/n-PS homoátmenettel

Annak ellenére, hogy a fotolumineszcencia hatásfoka több százalék is lehet, a fém/PS LED-ek külső kvantumhatásfoka rendkívül alacsony (10^{-4} - 10^{-5} %). Nagyobb hatásfok eléréséhez elektronokat és lyukakat kell egyidejűleg az aktív rekombinációs tartományba hatékonyabban injektálni, amely pl. egy, a PS-ban kialakított p-n homoátmenettel érhető el [J1]. Ezen kívül a kontaktus/aktív réteg határfelület is jobb minőségű.

Az első PS homoátmenetet hasznosító PS LED-et egy MESA szerkezetben hozták létre [M3]. Gyengén adalékolt p szubsztrátot használtak, melynek hátlapján ohmikus kontaktust hoztak létre. Ezután bór illetve foszfor implantálással n^+/p^+ átmenetet készítettek a szelet előlapján. Az anódizálást ezután végezték el sötétben. A marási idő elején konstans áramsűrűség mellett a feszültség a kezdeti magas értékről alacsonyabbra esett vissza, mely megfeleltethető volt a p/n átmenet átmarásához szükséges időnek. Az anódizálás után még 30 percig HF-ban áztatták a szeletet, csak ezután helyezték fel a vékony Au kontaktust. Standard MESA marási eljárással alakították ki a végleges 1mm^2 felületű struktúrákat. Pozitív szubsztrát előfeszítésnél 5-10V -os feszültségeknél már megfigyelhető volt a szerkezet oldalából származó fényemisszió. Az EL-át az pórússal n^+/p^+ átmenetben lezajló elektron-lyuk rekombinációnak tulajdonították.

Steinernél a kiindulási anyag gyengén adalékolt n-típusú Si szelet volt [J1]. A szelet hátlapját az ohmikus kontaktus kialakítása érdekében foszforral, az előlapját borral implantálták. Hőkezelés után $1,8\ \mu\text{m}$ mélységben p-n átmenet jön létre (p^+ -réteg a szelet tetején). Ezután történt az anódizálás, melyhez 500W-os halogén lámpákat használtak, ezáltal lehetővé téve fotoáram megindulását a záróirányban előfeszített p-n átmenetben. A marás után vékony (15 nm) Au kontaktusokat gőzöltek fel maszkon keresztül.

A megvilágítás másik fontos következménye a kialakuló rétegszerkezet: A legfelső p^+ réteg az anódizálás után un. mezopórússá (kristályméretek 50-100 nm) válik. A p^+ réteg alatt az adalékolás profilja következtében egy vékony réteg p Si található, mely az alatta elhelyezkedő n-Si felső részével együtt, amelyben fény hatására a marás közben lyukak generálódnak, nanopórússal lesz. A QC miatt ez lesz az aktív réteg. Az n-Si alsó része oszlopos szerkezetű un. makropórússal lesz, mivel ide már nem hatol be a fény. Az anódizálás alatt felvett V-t karakterisztika kezdetben nagy feszültségesést mutat, mindaddig amíg a záróirányban előfeszített p-n átmenet át nem maródott [J2]. Feszültségugrás akkor is megfigyelhető volt, amikor a lámpát lekapcsolták, a fotoáram megszűnésének következtében.

A p-n LED I-V karakterisztikája jó egyenirányító hatást mutat, az EL már 2V-nál fotoelektronsokszorozóval mérhető, 25V-nál és 0.3 mA-nél pedig már szabad szemmel világosban is látható a piros-narancs színű emisszió. Ugyanakkor a szerkezet stabilitása kicsi: pár perc után az áram hanyatlását a fényemisszió degradációja kísérte. A külső QE $10^{-2}\%$ volt, mely a fém/PS szerkezetekhez képest 1-2 nagyságrend növekedést jelentett, és majdnem eléri a folyadékkontaktusos EL hatásfokát (10^{-1} - $10^{-2}\%$). A belső hatásfok a veszteségek becslésével legalább egy nagyságrenddel nagyobb [J2]. A nanopórusos aktív rétegben lejátszódó radiatív rekombinációhoz a szükséges lyukakat a mezopórusos p^+ réteg, míg az elektronokat az n szubsztrát biztosítja nyitóirány esetén.

Ugyanezen szerkezet optimalizált változata pulzus üzemmódban, mely segít elkerülni a LED-ek felmelegedését és így permanens degradációját, nagy hatásfokot mutatott [J3, J4, T6]. A külső kvantumhatásfoka a friss diódáknak a 0.2%-ot is elérte, a belső QE a veszteségek figyelembevételével pedig akár 4% is lehetett. Hosszabb marási idő után a p^+ réteg levált, így az alatta levő nagypórusosságú réteg PL-ja mérhetővé vált. A PL 0.6%-os külső kvantumhatásfoka nem sokkal haladta meg a külső EL kvantumhatásfokot. A p-n átmenet mélysége ezekben az esetekben 0.25, 0.6 illetve 1.6 μm volt. Az üzemeltetéshez különböző hosszúságú 0-40V-os négyszögjeleket használtak. Rövid 0.1-1 ms -os négyszögjelet alkalmazva az EL intenzitás állandó volt. Az EL a feszültségugrás után kevesebb mint 10 μs késéssel éri el a maximumát, és a jel megszűnése után 25-30 μs -os késéssel cseng le, melyet kapacitív hatásnak tulajdonítottak.

A mintákat sötétben tárolva az EL csupán 2 hétig volt megfigyelhető. Konstans feszültség mellett az eszközök 0.2 s múlva már degradálódtak, hosszabb pulzusok esetén is az EL intenzitás hanyatlott az áram kíséretében. Valószínűleg a PS szerkezet oxidációja következtében degradálódtak a minták. Kicsi és rövid ms-os jeleket használva a 50-80 s után teljesen reprodukálható EL-át figyeltek meg. Ráadásul magasabb hőmérsékleten rövidebb volt a visszaállási idő. Nagyobb kiindulási áram gyorsabb degradációt eredményezett. Így valószínűsíthető, hogy a PS szerkezetbe injektált töltéshordozók csapdázódása majd kiszabadulása játszódik le (Coulomb bloká). Az EL spektrum csúcsa vörös felé tolódott, az EL intenzitás pedig csökkent a minta melegítésével, amit a töltéshordozók kisebb szemcsékből történő termikusan aktivált szökésével, és termikusan aktivált nemradiatív folyamatokkal és rövidebb nemradiatív élettartamokkal magyaráztak. Konstans feszültség mellett az áram növekedett, az aktivációs energiára 0.1-0.2 eV adódott, ez termikusan aktivált vezetésre és a csapdák vezetési mechanizmusban betöltött szerepére utalt (band tail states).

A hosszabb anódizálási időtartam nagyobb EL küszöbfeszültséggel, az EL spektrum csúcsának a rövidebb hullámhosszak felé tolódásával valamint a QE növekedésével járt együtt, amely az átlagos Si szemcseméret csökkenésének azaz a tiltott sáv szélesség növekedésének, és a nagyobb potenciálgátak jobb töltéshordozó lokalizációjának tulajdonítható a QC elmélettel összhangban. Kisebb szemcseméreték elérhetőek voltak az anódizáló áramsűrűség csökkentésével is. A küszöbfeszültség az oxidációból adódó potenciálgátnövekedés miatt a minta öregedésével is kitolódott. Az EL küszöbfeszültség azzal volt magyarázható, hogy a küszöbfeszültség alatt a vezetésben csak a nagyobb Si szemcsék vesznek részt, melyekben radiatív rekombináció nem jöhet létre. Kis feszültségeknél az EL intenzitás monoton növekszik az árammal, jóval a küszöbfeszültség felett viszont már valamennyi aktív nanoszemcsét magába foglal az áram útja, így lineáris az összefüggés azaz konstans a kvantumhatásfok.

Peng a nyitóirányú I-V karakterisztikákat az $I=I_S e^{eV/nkT}$ összefüggéssel jól leírhatónak találta, ahol I_S a szaturációs áram, n pedig az idealitási tényező. 0,5 V alatt n értéke 2,1, mely a széles tiltott sáv szélességű félvezetőkre jellemző, és a kiürített rétegben lezajló jelentős rekombinációra utal [T1]. Magasabb feszültségeknél az I-V karakterisztika már erősen eltért az ideálistól, melyet nem lehet egyszerűen a szubsztrátból és a kontaktusból származó nagy soros ellenállásnak (R_S) tulajdonítani. A diffúziós áram, a tértöltési áram és a soros ellenállás hatását figyelembe véve, az eszközön eső feszültség három komponensen oszlik meg:

$$V=V_1(I)+V_2(I)+V_3(I)=(nkT/e)\ln((I/I_S)+1)+(I/K)^{1/2}+IR_S$$

ahol V_1, V_2 és V_3 a a p-n átmeneten, a tértöltési rétegen és a soros ellenálláson eső feszültségek. Az egyenlet kiváló illesztést biztosít a kísérleti görbékhez, mely alátámasztja a p-n átmenet létezését a PS-ban. A záró C-V karakterisztikák a PS réteg vastagságától függetlennek bizonyultak. A mért admittancia leírható volt egy a p-n átmenet konduktanciájának és kapacitásának párhuzamos kapcsolásából valamint a sorba kötött heteroátmenet kapacitásából álló modellel.

Az eszközök modulációs sáv szélességét csupán a rekombinációs élettartam τ határozza meg, azaz független az eszköz geometriájától [R1], és HNO₃-ban történő kezeléssel egészen 200 kHz-ig volt kitolható.

1.2.5. Elektrolumineszcencia oxidált pórusos szilíciumból

A PS szerkezet részleges oxidációjával sikerült a mikroelektronikai technológiában használatos standard eljárásokkal jó stabilitású, nagy hatásfokú, és egészen 1 MHz-ig modulálható LED-eket készíteni [C1,C2]. A passzívátlan PS LED szerkezetek súlyos hiányossága, hogy az anódizálást követően hidrogén borította PS felület az üzemeltetés következtében fokozatosan megszűnik, lógó kötések jönnek létre a felületen [C5], melyek a radiatív/nemradiatív rekombináció arányt jelentős mértékben lecsökkentik, így a hatásfok irreverzibilisen és drasztikusan csökken az üzemeltetés első órájában.

Első lépésként egy gyengén adalékolt p szubsztrát tetején vékony (~0.5 μm) p^+ réteget alakítanak ki diffúzióval. Ezután következik a p^+/p átmenet anódizálása, melynek következtében a felületen egy kis, alatta pedig egy nagy pórusosságú (~80%) PS réteg jön létre. A PS réteg teljes vastagsága 1.2-1.5 μm . Az ezt követő 800-900 °C-on végzett hígított oxigénben (10% O_2 nitrogénben) történő oxidáció célja, hogy a nanoszemcsék felületét borító Si-H kötések lecserélje sokkal stabilabb Si-O kötésekre, mely után a PL intenzitás sem degradálódik. A részleges oxidáció előnye, hogy megőrzi a PS kedvező transzporttulajdonságait, mely egy erős oxidáció után nem állna fenn, ugyanakkor a stabilitás jelentősen javul.

Részlegesen oxidált PS réteg jön létre akkor is, ha az anódizálás alatt megvilágítást alkalmazunk [C5]. Az FTIR spektrumok ebben az esetben Si-O-Si és O-Si-H kötésekről, míg magas hőmérsékleten oxidált mintáknál Si-O-Si kötésekről árulkodnak. A sötétben készített PS rétegeknél dominálnak az Si-H kötések. A részlegesen oxidált minták érdekessége, hogy a PL spektrumban alacsony hőmérsékleten (< 50K) a kék sáv dominanciája figyelhető meg, mely a hőmérséklettől független, a vörös sáv viszont csökken a hőmérséklettel. A nem oxidált minták hőmérséklettel csökkenő, az oxidált minták alacsony hőmérsékleten konstans PL intenzitása arra utal, hogy az oxidált mintáknál a mozgékonyág növekedésének a hőmérséklettel már nincs kedvezőtlen hatása a PL hatásfokra.

Összehasonlítás céljából ugyanazon a hőmérsékleten csak N_2 -ben hőkezelt minták is készültek. LPCVD-vel leválasztott implantált és hőkezelt 0.3 μm vastagságú n^+ poli-Si került a PS tetejére. A vékony poli-Si átlátszó a vörös-IR tartományban, melyre Al kontaktus került. Az N_2 -ben hőkezelt LED-ek esetében az áram feszültség karakterisztika egy $I \sim V^n$ ($1 \leq n \leq 3$) összefüggéssel volt leírható, mely az SCLC áramokra jellemző. A hígított oxigénben hőkezelt minták I-V karakterisztikája viszont Fowler-Nordheim (FN) jellegű $I \sim V^2 \exp(-1/V)$ [T2] volt, hasonló viselkedést figyeltek meg Si-al dúsított SiO_2 -ban [C4]. Az EL spektrumban is

különbségek voltak megfigyelhetőek; míg a nitrogénben hőkezelt mintáknál a csúcs 1.6 eV körül volt, addig az oxidált minták esetében 2 eV körül. Az EL intenzitás növekedett a hőmérséklettel a nitrogénben kezelt mintáknál, az oxidáltaknál viszont gyengén csökkent. Négyszögimpulzussal mindkét esetben 1 MHz-ig volt modulálható az EL intenzitás. Az EL küszöb feszültség valamivel magasabb volt az oxidált mintáknál (2V illetve 4-5V). Degradáció alig volt megfigyelhető több hetes impulzussal történő üzemeltetés alatt. A $PE \leq 10^{-3}$ volt. A nitrogénben hőkezelt LED-eknél a felületi állapotokat tartalmazó poliszilícium/PS határfelülettel volt magyarázható az elektromos és optikai viselkedés. Magasabb hőmérsékleten termikusan aktiválni lehet a csapdázódott töltéshordozókat. Alacsony hőmérsékleten viszont az akkumulálódott csapdázódott töltések gyakorlatilag kizárják a hatékony elektroninjekció lehetőségét a PS rétegbe.

DiMaria 1,9 eV és 2,7 eV energiájú elektrolumineszcenciát figyelt meg parányi Si szigetekből nem sztöchiometrikus SiO_2 -ban [C4]. Un. Single-Electron-Injector-Structure-t (SEIS) használtak, amely egy MOS kondenzátortól a Si-ban gazdag SiO_2 rétegben különbözik, ami a Si szubsztrát és a tömbi SiO_2 réteg között helyezkedik el. Elektroninjekció a tömbi SiO_2 vezetési sávjába FN alagútárammal történik a tömbi SiO_2 -hoz legközelebbi Si szigeteket tartalmazó Si-ban gazdag SiO_2 rétegekből. A szigetek között viszont közvetlen alagútáram lehetséges. Az EL diszkrét energiaátmenetekből származik összeköttetésben a kvantum méretű Si szigetekkel, és a körülhatároló SiO_2 -al. Az oxidált PS mintáknál a felső kispórusosságú réteg ehhez hasonlóan elektroninjektorként ('forró' elektronok) működik. A nanoszemcsék felületét borító vékony (~1 nm) SiO rétegen keresztül alagútáram lehetséges, mely független a hőmérséklettől, csak magasabb hőmérsékleteken teremtenek a csapdák egy új utat az áram számára.

Az előbb leírt PS LED-el sikerült első ízben demonstrálni egy egyszerű kapcsolással, hogy Si alapú integrált optoelektronika lehetséges [C3]. A standard bipoláris technológiában alkalmazott lépéseket kellett számos lépéssel kiegészíteni, lehetővé téve a PS LED integrálását. Az Si_3N_4 réteget használtak a PS réteg szelektív kialakításához, mely izolálási célból meg is maradt. Egy földelt emitteres kapcsolású pnp bipoláris tranzisztor felerősítette a bázisára adott jelet, mellyel a kollektor ágba helyezett PS LED áramát lehetett vezérelni. Az elektromos és EL mérések kimutatták, hogy mind a tranzisztor ($\beta \sim 100$) mind a PS LED karakterisztikái egymás mellé integrálva sem módosultak. Sikerült olyan mátrix kialakítása is, melyben külön-külön megcímezhető PS LED-ek vannak (display alkalmazás).

1.2.6. A PS LED-ek stabilitása

A kielégítő hatásfok elérésénél is még komolyabb problémának bizonyult a stabilitás, melyről még külön is érdemes néhány szót szólni. A HF általában nagyon jó passziválást biztosít. Rendkívül alacsony, 10^8 cm^{-2} alatti felületi állapotsűrűségnek megfelelő felületi rekombinációs sebességeket ($<1 \text{ cm/s}$) mértek, ami annak tulajdonítható, hogy a hidrogén borította felületen majdnem egyáltalán nincsenek lógó kötések.

A legtöbb PS LED gyenge stabilitással rendelkezik; perceken belül degradálódik levegőn, és órák alatt közepes vákuumban [S2]. A degradáció oka az, hogy az Si-H kötések, melyek passziválják az Si nanokristályok felületét nagyon labilisak, könnyen felszakadhatnak levegőn, fénynek kitéve, közepes hőmérséklet, valamint nagy elektromos térerősség hatására. Az eszközökben a hőmérséklet az EL küszöb feszültség felett még $100 \text{ }^\circ\text{C}$ -ot is elérhet, a lokális elektromos térerősség jóval meghaladhatja a tipikus makroszkópikus térerősség nagyságát (10^4 - 10^5 V/cm). Ilyen körülmények között az Si-H kötések viszonylag könnyen felszakadnak, melyet gyors degradálódás követ.

Canham igen hamar rámutatott SIMS mérések segítségével, hogy a pórusok felületének összetétele az elektrolitból való kivétel pillanatától levegőn folyamatosan változik [P1]. A frissen anódizált PS felület igen nagy fluortartalmú és a széntartalom is eleinte jelentős, ugyanakkor nedves levegőn tárolva a fluorkoncentráció fokozatosan csökken. A hidrogéntartalom igen stabil, az oxidáció alacsony hőmérsékleten kezdetben csak az Si hátsó kötéseit támadja. Az oxidáció térben nem egyenletesen megy végbe, degradálva mind az Si váz kristályosságát és passziváltságát. A PL spektrum idővel szélesebb és gyengébb lesz, valamint a rövidebb hullámhosszak felé tolódás figyelhető meg különösen a már eleve nagypórusosságú rétegeknél (erősödő QC hatás).

Linnros p-n átmenetű PS LED-ek stabilitását vizsgálta [P3]. Nagy hatásfok csak rövid feszültségpulzusoknál ($\leq 1 \text{ ms}$) volt észlelhető, hosszabb pulzusok alkalmazásánál az áram csökken az EL intenzitással együtt, a degradáció pedig maradandó lesz. Sötétben levegőn tárolva a mintákat az ellenállás jelentősen megnő és már 2 hét után nem figyelhető meg EL. A korábban publikált [J4] „exhausting” (elfáradás) hatást, melyet a PS réteg feltöltődésével hoztak összefüggésbe tovább vizsgálták. Egymást követő két 67 ms -os pulzus után az EL intenzitás reprodukálható volt, amennyiben a pulzusok közti késleltetés (recovery time) megfelelően volt beállítva. Magasabb hőmérsékleten ez az idő lényegesen csökkenthető volt. 2s-os késleltetésnél különböző hosszúságú impulzusokat használva ($0.1, 1, 10 \text{ ms}$) a teljes

üzemidő (arányos a PS-ban csapdázódott töltésmennyiséggel) bizonyult meghatározónak az EL degradáció szempontjából.

Kozlowski hidrogén peroxid (H_2O_2) oldatba mártással próbálta növelni a stabilitást [P2]. A nedves oxidáció időtartama jelentősen befolyásolta a végeredményt. A kezelés után az EL stabilitása jelentősen javult, mely infravörös abszorpciós mérések alapján a megszorodott O-Si-H és Si-O-H kötéseknek volt tulajdonítható.

Zhang p szubsztráton arany kontaktussal készült LED-ek hatásfokát próbálta fokozni [P4]. Anódikus oxidációval a pórusok alját passziválták, ezzel a kontaktus-szubsztrát szivárgási áram mérséklődött. Az Au-PS kontaktus minőségét jelentősen befolyásolja a PS felület durvasága, 20 nm vastag Au kontaktussal így nem lehetett jó vezető réteget kialakítani. Forró HNO_3 -ban oxidálták a mintákat pár percre, ezután a felület lényegesen simábbá, ezáltal jobban kontaktálhatóvá vált.

Sabet 0.5 ms-os 12V amplitúdójú pulzusokkal mérte p szubsztráton készült PS LED-ek PL és EL intenzitását különböző közegekben és hőmérsékleteken [P5]. Míg a PL intenzitás csupán 300 °C-ig maradt stabil addig az EL 500 °C-ig is. A mintákat vákuumba helyezték majd oxigén és levegő hozzáadása mellett sem tapasztaltak jelentős változást az EL viselkedésben. A PL viszont lényegesen gyengébb volt oxigénben mint vákuumban.

Zhang viszont a közeg jelentős befolyását mutatta ki [P6]. Erősen oxidáló környezetben az EL 30 percen belül jelentősen hanyatlik, inert gázban működtetve viszont lényegében véve stabil. A degradáció az oxidációval, ebből adódóan valószínűleg nemradiatív rekombinációs centrumként ható felületi defektekkel hozható összefüggésbe. P és n szubsztráton készült PS LED-ek stabilitása jelentősen javítható volt alumínium izopropoxid oldatban történő több napos áztatással, amely egy lassú és kíméletes oxidáció. Rámutatott arra is, hogy a lokális hőmérséklet jelentősen befolyásolja a stabilitást, azaz nagy teljesítményfelvétel mellett a melegedés következtében (> 120 °C) gyorsabb a degradáció. Az p-típusú minták stabilabbak voltak az n-típusúaknál, amit n-típus esetén az adalékolásból adódó nagyobb oxidációs rátával magyarázott. Működtetés előtt az elektrondiffrakció és TEM beágyazott Si nanokristályokat mutatott ki, működtetés után viszont már csak SiO_2 -ot.

A gyenge Si-H kötések lecserélésével erősebb Si-O kötésekre magas hőmérsékleten (800-900°C) és jobb hőelvezetéssel több hétre elérhető a stabil EL (1.2.5. fejezet). Ekkor a részlegesen eloxidált nanokristályokat egy vagy pár monoréteg SiO_2 borítja. A vékony oxidréteg még lehetővé teszi az elektronikus vezetést kristályról-kristályra. Az oxidréteg és az Si/ SiO_2 határfelület jó minőségét a hőkezelés magas hőmérséklete biztosítja. A hőkezelés inert gázban (N_2) vagy hígított oxigénben (10% O_2 nitrogénben) történik, az oxidáció

lassítása, és az oxidréteg vékonyságának érdekében. A jobb hőelvezetést alacsonyabb pórusosságú réteg beillesztésével lehet biztosítani a fém, és a nagy pórusosságú PS közé.

Sen különböző típusú (p, n, p⁺-n, n⁺-p) PS LED-eket hasonlított össze a hatásfok szempontjából [S9]. A PS réteg vastagságát próbálta egységesen beállítani. A túlságosan vékony rétegek gyenge PL-át és semmilyen EL-át nem mutattak, a nagyon vastagoknak viszont az ellenállása jelentős. A PL és EL spektrum összehasonlítása nehéz, hiszen a PL spektrum csúcsa a gerjesztő fény hullámhosszától erősen függ. A legnagyobb hatásfokot a p⁺-n típusú LED-eknél (1.2.4. fejezet) mérte, ugyanakkor viszont ezek degradálódtak a leggyorsabban. Pulzus üzemmódban [P3] –hoz hasonlóan szintén megfigyeltek reverzibilis és irreverzibilis változásokat a szerkezetben. Az EL emisszió a leggyengébb a p és n típusú LED-eknél volt. Az n⁺-p és különösen a p típusú minták nagyobb áramfelvétel mellett produkáltak a másik két típussal azonos EL intenzitást. A minták felületét AFM-el vizsgálva egyértelmű összefüggés mutatkozott a durvaság valamint a PL és EL hatásfok között, azaz a legjobban lumineszkáló p⁺-n típusú minták felülete volt a legsimább is. Az n típusú minták PL-ja volt ugyan a legerősebb, az EL viszont gyenge volt, amit a durva felülettel és nagyobb teljesítmény disszipációval hozott összefüggésbe. Az erős PL és a sima felület egyidejű teljesülése esetén lehet számítani erős EL-ra. Etanollal nedvesítve a minták jobb stabilitást mutattak az ellenállás csökkenéséből adódóan, viszont az EL intenzitás reverzibilisen gyengült. Héliumban a stabilitás jelentősen javult. Magasabb hőmérsékleteken az EL stabilabb ugyanakkor gyengébb is volt.

2. Mintakészítés

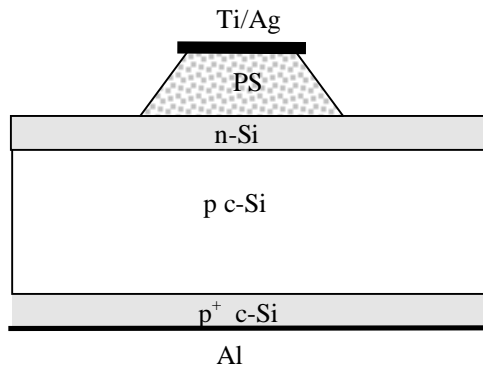
A vezetési mechanizmusok vizsgálatához a legalkalmasabbnak az 1. fejezetben tárgyalt viszonylag egyszerűbb fém/PS szerkezeteket találtam. Nagy hatásfok elérésére ezek a szerkezetek ugyan nem alkalmasak, viszont ez nem is volt célja a munkámnak. A leginkább vizsgált két PS LED szerkezet kialakítására kidolgozott technológiát írom le. Valamennyi minta egyetlen technológiai lépést kivéve a Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet (MFA) félvezető laborjában készült. Az ITO kontaktusok szintén a KFKI campus területén található Szilárdtest Fizikai Kutatóintézetben (SZFKI) készültek.

2.1. Ag/PS MESA szerkezet

P-típusú <100> orientációjú 5.1-6.9 Ωcm fajlagos ellenállású Si szeletek anódikus marásával 2 és 10 μm vastagságú PS rétegeket állítottam elő. Az anódizáláshoz a terem megvilágításán kívül külön megvilágítást nem használtam. Az áramsűrűség 10 mA/cm^2 volt (a mart felület 24 cm^2) és 1:1 HF:C₂H₅OH elektrolitot használtam, a marási idő 4 perc volt a vékonyabb illetve 20 perc a vastagabb PS rétegek esetében. A pórusosság a gravimetriai mérések alapján 70% alatti (~ 66%) volt, így UV lámpa alatt a rétegek alig fotolumineszkáltak.

Néhány szeletbe T=850 °C-on foszfort diffundáltam 15 illetve 30 percig. A foszfordiffúzió alatt a PS réteg pufferként működik. A foszfor keresztülhatolva a PS rétegen adalékolja az egykristályt, melyről a PS eltávolítása után I-V mérésekkel győződtem meg.

Kontaktusként 1mm átmérőjű 300Å Ti / 0.7 μm Ag kontaktusokat gőzöltem fel maszkon keresztül. Az eszközöket hígított NaOH-ban a PS fémkontaktus körüli MESA marásával szigeteltem. Az áztatás közben ügyelni kellett arra, hogy a marás lehetőleg csak a kontaktusok közötti PS eltávolításáig tartson, és az ezüst réteg ne sérüljön. A 2.1.1. ábra P diffúzióval készült MESA PS LED keresztmetszetét ábrázolja.



2.1.1. Ábra. A MESA PS LED keresztmetszete.

Az alábbi táblázat magában foglalja az összes technológiai lépést.

Sorszám	Technológiai lépés	Parméterek/megjegyzések
1.	Száraz oxidáció	$d_{\text{ox}}=1000\text{Å}$
2.	Hátlapmarás, kémia	
3.	B diffúzió a hátlapba	$T=1050\text{ °C}$, $t=30\text{ min}$
4.	Oxidmarás, kémia	
5.	Al párologtatás a hátlapra	
6.	Szinterelés	$T=450\text{ °C}$, $t=30\text{ min}$, formálógáz
7.	Anódizálás	1:1 fürdő, $J=10\text{ mA/cm}^2$, $t=4/20\text{ min}$
8.	Hátlapmarás	Al eltávolítása diffúzió előtt
9.	P diffúzió	$T=850\text{ °C}$, $t=15/30\text{ min}$
10.	Ti/Ag párologtatás előlapra	$d_{\text{Ti}}=300\text{ Å}$, $d_{\text{Ag}}=0.7\text{ μm}$, maszkon keresztül
11.	Al párologtatás a hátlapra	
12.	Szinterelés	$T=450\text{ °C}$, $t=30\text{ min}$, formálógáz
13.	MESA marás	Hígított NaOH-ban, $t\sim 1\text{ min}$

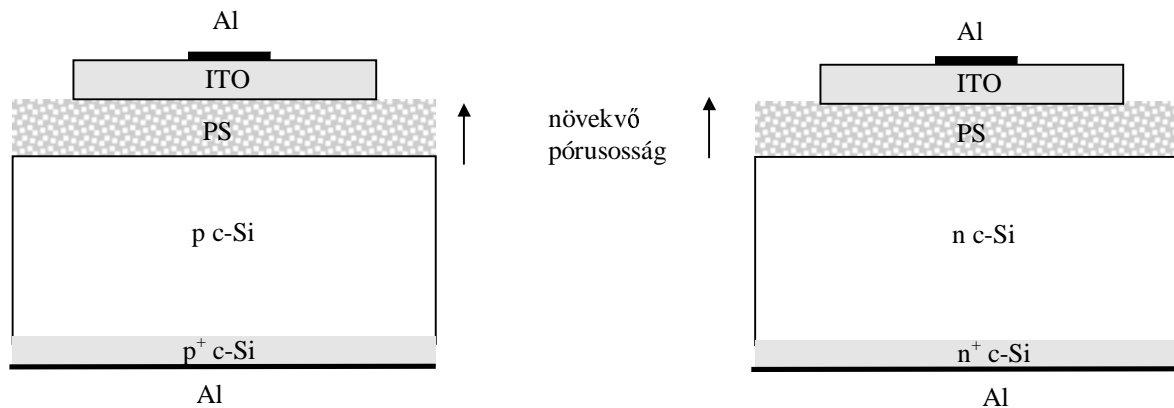
2.1.1. Táblázat. A MESA PS LED technológiája

2. 2. ITO/PS szerkezet

A fényemittáló struktúrák készítéséhez 5.1-6.9 Ωcm p-típusú és 4-6 Ωcm n-típusú $\langle 100 \rangle$ orientációjú Si szeleteket anódizáltam 1-15 percig. A szeletek hátoldalát ezt megelőzően diffúzióval adalékoltam és szinterelt Al kontaktussal láttam el. Az áramsűrűség a marás alatt 20 mA/cm^2 , a mart terület 24 cm^2 volt. 1:1 HF:C₂H₅OH elektrolitot használtam a p és 1:1:2 HF:H₂O:C₂H₅OH elektrolitot az n-típusú szeletek marásához.

Az anódizálás alatt különböző teljesítményű (100W és 250W) halogén lámpákat használtam a szeletek megvilágításához 15 cm távolságról. A felületet érő fényteljesítménysűrűség így 0.27 illetve 0.6 W/cm^2 volt. Megvilágítást alkalmaztam a p-típusú szeletek esetében is, mely elősegíti a kisebb méretű szerkezetek kialakulását. A megvilágítás következtében nagy pórusossággradiens jött létre, melyről a 4. fejezetben szólok részletesen. A szeletek erős PL-át mutattak, mely a PS réteg legfelső részének nagy pórusosságát igazolta. Míg az n-típusú szeletek esetében elegendőnek bizonyult a 100W-os lámpa teljesítménye, addig a p szubsztrátnál csak a 250W-os lámpával lehetett a többségi lyuk koncentrációt jelentősen megemelni és összemérhető hatásfokú LED-eket készíteni. Az n-típusú szubsztráton hosszabb marási idők voltak szükségesek működő struktúrák kialakításához, a teljes PS vastagság $10 \mu\text{m}$ körül volt.

A szeleteket a marás után vízben öblítettem és nitrogénnel szárítottam le. Ezután gőzöltem fel a 3 és 4 mm átmérőjű, 150/450 nm vastag, alacsony fajlagos ellenállású ($\rho < 0.3 \text{ m}\Omega\text{cm}$), transzparens (~80%), n-típusú ITO (indium-tin-oxide), majd végül az ITO tetejére 1 mm átmérőjű Al kontaktusokat mindkét esetben maszkon keresztül. A kész mintákat az oxidációtól és a nedvességtől védve egy száraz nitrogénnel öblített kályhában tároltam. Az ITO/PS LED-ek keresztmetszetét az 2.2.1.-es ábra mutatja.



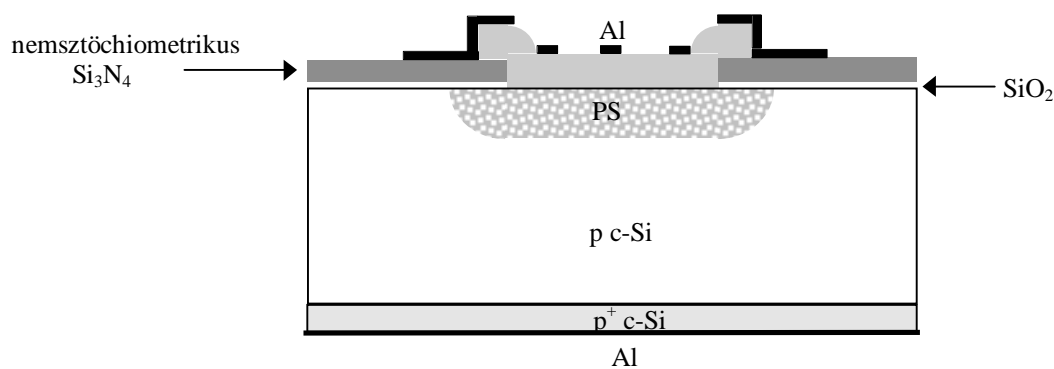
2.2.1. Ábra. Az ITO/PS LED-ek keresztmetszete.

A következő táblázat az ITO/PS technológiai lépéseit tartalmazza.

Sorszám	Technológiai lépés	Parméterek/megjegyzések
1.	Száraz oxidáció	$d_{ox}=1000\text{Å}$
2.	Hátlapmarás, kémia	
3.a.	B diffúzió a hátlapba	p-szelet, $T=1050\text{ °C}$, $t=30\text{ min}$
3.b.	P diffúzió a hátlapba	n-szelet, $T=1000\text{ °C}$, $t=15\text{ min}$
4.	Oxidmarás, kémia	
5.	Al párologtatás a hátlapra	
6.	Szinterelés	$T=450\text{ °C}$, $t=30\text{ min}$, formálógáz
7.a.	Anódizálás	p-szelet 1:1 fürdő, $J=20\text{ mA/cm}^2$, $t=4/8\text{ min}$, $P_{ill}=250\text{ W}$
7.b.	Anódizálás	n-szelet 1:1:2 fürdő, $J=20\text{ mA/cm}^2$, $t=10/15\text{ min}$, $P_{ill}=100/250\text{ W}$
8.	ITO párologtatás előlapra	$d_{ITO}=150/450\text{ nm}$, maszkon keresztül
9.	Al párologtatás előlapra	Maszkon keresztül

2.1.1. Táblázat. Az ITO/PS LED technológiája

Az előző két technológiával a szelet csaknem teljes felülete, a peremét kivéve, az anódizálást követően pórusossá válik. Annak érdekében, hogy más eszközöket is integrálni lehessen a marást szelektívvé kell tenni. Az 1. lépés után beiktattam egy nemsztöchiometrikus Si_3N_4 réteg leválasztást LPCVD eljárással, és a 6. lépés után pedig fotolitográfiával ablakot nyitottam az anódizálás számára plazmamarással. Az 1500Å vastagságú nemsztöchiometrikus nitrid a maximum 15-20 perces marási idő alatt megóvjá az alatta levő rétegeket. Az eszköz keresztmetszetét a 2.2.2. ábra szemlélteti.



2.2.2. Ábra. A planar technológiával készült ITO/PS LED-ek keresztmetszete.

Az ITO fotolitografálására $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ 10:10:1 arányú $50\text{-}53\text{ °C}$ -ra melegített oldat használható. A lakk eltávolítása után a PS tetején az ITO réteg jelentősen veszített vezetőképességéből, ezért inkább a maszkon keresztüli gőzöléssel dolgoztam. Mivel a PS tetejére leválasztott kontaktus nem biztosít tökéletes lefedettséget, a ráválasztott rétegek litografálása bizonytalan lehet. Hasonló problémákkal találtam magamat szembe LPCVD–vel leválasztott, majd erősen P implantált poliszilícium kontaktusoknál. Az irodalomban szereplő vékony ($100\text{-}200\text{ Å}$) transzparens arany rétegek tapasztalatom szerint nem biztosítottak használható összefüggő vezető réteget.

3. Az alkalmazott mérési eljárások

3.1. Szerkezetvizsgálat

3.1.1. Rutherford visszaszórásos spektrometria (RBS)

A minták összetételét valamint a PS rétegek oxidáltságának fokát RBS-val vizsgáltam 3560 keV energiájú ${}^4\text{He}^+$ nyalábot használva, melyet a KFKI-RMKI 5 MeV-os Van de Graaff gyorsítójából nyertem. Az ionáram 8 nA volt, amit egy Faraday kalitkával mértem, a mintát érő dózis 10 μC volt. A nyaláb a goniométerig (szórókamra) 10^{-4} Pa nyomású vákuumban haladt, a goniométer elé helyezett cseppfolyós nitrogénnel hűtött kifagyasztócső, valamint a hűtött kamrafelszín nyújtott védelmet a szennyeződésektől. Kétszer négykéses állítható résrendszer biztosította a szükséges $0.2 \times 0.5 \text{ mm}^2$ nyalábátmérőt. A detektor a nyaláb irányához képest 165° -ra helyezkedett el, a térszög 2.55 msr volt. Az ERD mérés után az RBS mérést 10° -os döntési szögnél megismételtem.

A hidrogén ${}^1\text{H}({}^4\text{He}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ tartalmat a rugalmasan meglökött magok detektálásának (elastic recoil detection: ERD) módszerével mértem. Az előreszóródott ${}^4\text{He}^+$ analizáló ionokat egy 18 μm vastagságú Mylar fólia fogta meg egy ORTEC detektor előtt, így biztosítva volt, hogy csak a meglökött céltárgyatombok jutnak el a detektorhoz. A mintát érő dózis 4 μC volt. A döntési szög és a visszaszóródás szöge 80° illetve 20° , az ERD detektor térszöge pedig 0.84 msr volt. A hidrogéntartalom meghatározását megnehezíti, hogy a mérés alatt egyrészt hidrokarbon rakódik le valamint hidrogén távozik a mintából, amit a kiértékelésnél nem vettem figyelembe.

3.1.2. Spektroszkópiai ellipszometria (SE)

Az SE eredményesen használható PS rétegek vastagságának, pórusosságának és összetételének vizsgálatára [I4-I8]. Mind a frissen készített mind pedig az oxidált rétegek modellezhetőek, a pórusosság gradiensek leírhatók [I5, I6].

Vékony, megvilágítással készült PS rétegek pórusosságát SE-val vizsgáltam. A kiértékelés egy multiréteg modellel készült a Bruggeman approximáción belül két különböző fázissal (finomszemcsélyű polikristályos és üreg) [I4, I5, I6]. A kiértékelés értelmezésénél figyelembe kell venni, hogy a modell nem tud különbséget tenni az oxid és üreg között, mivel mindkettő transzparens.

3.1.3. SEM és TEM

A PS LED szerkezet megértéséhez szekunder (SEM), és transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételek készültek töretekéről.

3.2. Optikai mérések

3.2.1. Fényintenzitás

Az integrált fény intenzitást ($\lambda < 600\text{nm}$) egy, a vákuum kriosztát ablaka felé épített fotoelektronsokszorozóval vettem fel különböző előfeszítéseknel és hőmérsékleteken. A fotoelektronsokszorozó kimenetén a detektált fényvel arányos feszültséget egy Keithley 617 programozható elektrométer olvasta le.

A modulációs méréseknél a kielégítő frekvenciaátvitel miatt fotodiódás műszert állítottam össze. A fotodióda a felületét érő fényvel arányos áramot generál (I_{SC}), melyet egy I/V átalakító feszültséggé alakít ($V_1 = -I_{SC}R_f$, $R_f = 101\text{ k}\Omega$), amit egy erősítőfokozat kimenetén mértem ($-V_1R_f/R_1$, $R_1 = 1.2\text{ k}\Omega$). A 2. Mellékleten (Függelék) a mérésbe beépítve látható a mérőeszköz. Záróirányú előfeszítéssel (13.5 V) a -3dB határfrekvencia növelhető, és a linearitás is javul, ugyanakkor a sötétáram és a zaj növekszik.

3.2.2. Az emisszió spektruma

Egy Photo Research PR-713PC Spectrascan dióda-sor spektroradiométert használtam a MESA szerkezetekből emittált fény spektrumának méréséhez a 390-830 nm-es tartományban. A nemtranszparens vastag fémkontaktus miatt csak a MESA mart PS hengerpalástjából érkező fényt tudtam detektálni egy $0.7\text{mm} \times 2\text{mm}$ négyzet nyíláson keresztül.

3.3. Elektromos mérések

A PS LED-ek üzemi paraméterei itt már a legtöbb esetben nem tették lehetővé hogy kizárólag standard mérőmódszerekre hagyatkozzam. A minta egy cseppfolyós nitrogénnel hűtött vákuum kriosztát mintatartóján helyezkedett el, melynek elektromos kivezetése biztosította a szubsztrátkontaktust. A PS réteg tetején elhelyezkedő fém vagy ITO elektródát egy pozícionálható mérőtűvel kontaktáltam. A hőmérsékletfüggést mindig a legalacsonyabb hőmérsékleten kezdve a 100-350K tartományban vizsgáltam. Csak bizonyos méréseknél engedtem levegőt vagy nitrogént a kamrába, ezáltal kontroláltam a környezet befolyását. A kamra tetején elhelyezkedő üveglap ugyanakkor lehetővé tette az EL intenzitásnak egyidejű felvételét akár kívülről is. Az utolsó három mérést kivéve valamennyi mérés számítógépezérléssel történt, a kriosztát vezérlését is beleértve.

3.3.1. Áram-feszültség (I-V) karakterisztika

Az I-V karakterisztikákat különböző hőmérsékleteken, részben feszültségkényszerrel, részben pedig áramgenerátorral vettem fel. Feszültségkényszerrel 10 mA-ig tudtam egy Hewlett-Packard 4140 B típusú pA mérő/DC feszültségforrással dolgozni. Ez viszont nem volt sokszor elegendő kielégítő EL intenzitások eléréséhez. Egy programozható áramgenerátorral (Keithley 224) viszont egészen 100 mA-ig tudtam I-V görbéket felvenni. A mérési összeállítást az 1. melléklet ábrázolja. Az alkatrészek egy dobozban, egy nyomtatott áramköri lapon helyezkednek el, csak az áramgenerátor, a feszültségmérő, valamint a PS LED-et reprezentáló dióda csatlakoztatása szükséges. Az elektrométer a PS diódán és a vele sorba kötött ellenálláson eső feszültség összegét adja. Váltakozó jel ráültetésével lehetőség van modulációs kísérletekre is.

3.3.2. C-V és G-V karakterisztika

Párhuzamos helyettesítőképet (R_p-C_p illetve G_p-C_p), azaz admittancia mérést alkalmazva vettem fel a nagyfrekvenciás C-V és G-V karakterisztikákat egy Hewlett-Packard 4275 A típusú multifrekvenciás LCR mérővel különböző frekvenciákon a 10 kHz - 1 MHz tartományban. A záróirányú előfeszítést egy Hewlett-Packard 4140 B típusú pA mérő/DC feszültségforrás biztosította.

3.3.3. Stabilitás

A PS LED-ek stabilitását vákuumban és levegőn vizsgáltam. Egy kiválasztott munkapontra (áramkényszerrel) egy adott amplitúdójú és frekvenciájú AC jelet szuperponáltam. A mintán eső DC feszültséget, az AC áram amplitúdóját és az EL intenzitást vettem fel az idő függvényében.

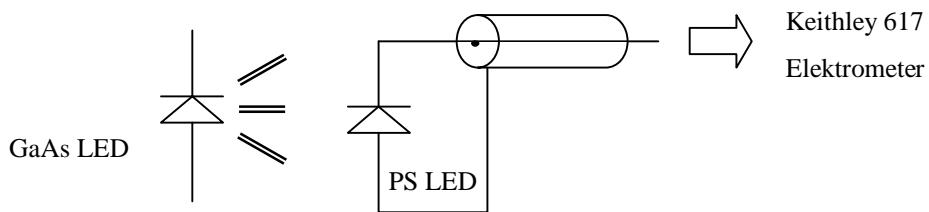
3.3.4. Nedvességérzékenység

A vákuum kriosztátban levő minta I-V karakterisztikáinak felvétele közben azt az érdekes jelenséget figyeltem meg, hogy szobahőmérsékleten a kriosztát fellevegőzése után a nyitóirányú karakterisztika teljesen reprodukálhatóan lényeges eltéréseket mutatott, amit sikerült a nedvesség hatásával megmagyarázni. A konklúzió az volt, hogy amennyiben nem kontrollált atmoszférában dolgozok, a nedvesség befolyását nem lehet kizárni a kísérletek alatt. A reprodukálhatóság is megkívánta, hogy amikor csak lehet, vákuumban végezzem a méréseket.

A jelenséget tovább vizsgálva, szobahőmérsékleten váltakozva vettem fel a nyitóirányú I-V görbéket vákuumban, valamint levegő és száraz nitrogén hozzáadásával, amiket egy szelepen eresztettem a kamrába.

3.3.5. Fotoérzékenység

A minták megvilágítás hatására fotodióda jellegű viselkedést mutattak. A jelenség vizsgálatához egy vörös fényt kibocsátó GaAs LED-et építettem a kriosztát belsejébe. A kriosztát teteje rázáráskor egy rúgó segítségével 6 mm-re állította be a minta felett a fényforrás-minta távolságot. Detektor összeállításban (3.3.1. ábra) a nyitott kapcsokon mért feszültséget (open circuit voltage: V_{OC}), valamint a rövidzárási áramot (short circuit current: I_{SC}) vettem fel különböző hőmérsékleteken és megvilágítási szinteken. A megvilágítási szintet mindig a GaAs LED áramával állítottam be. Az elektrométer felváltva árammérő (I_{SC}) illetve feszültségmérő (V_{OC}) üzemmódban működik.



3.3.1. Ábra. A fotodetektor konfiguráció

3.3.6. Moduláció

Az áramgenerátoros DC mérési elrendezést lock-in erősítőkkel kiegészítve az AC viselkedés tanulmányozására kínálkozik lehetőség (2. melléklet). Az első SR830DSP lock-in erősítő belső szinuszgenerátora biztosítja mind a referencia mind pedig a gerjesztőjelet, a műszer TTL kimenete adja egyidejűleg a referencia jelet a második lock-in erősítő számára, ezáltal a fáziskülönbség is mérhető. Az első lock-in a PS dióda AC áramát, a második pedig az AC EL intenzitást méri. Az SR830DSP csupán 100 kHz-ig teszi lehetővé a gerjesztést és a detektálást a referencia és a felharmónikusok frekvenciáján. Annak ellenére, hogy a PS minták meglehetősen gyenge AC EL jelet bocsátottak ki, a vizsgálható frekvenciatartományban nem volt tapasztalható csillapítás.

4. Eredmények

4.1. A MESA Szerkezetek vizsgálata

4.1.1. Előzmények

Gupta és társai a PS magas hőmérsékleten, diffúzióval történő utólagos adalékolásával kísérleteztek [M1, M2]. A szubsztráttal azonos típusú adalékolás esetében a PL megszűnt, ahogyan az egy magas hőmérsékletű kezelés után várható. A PS rétegeket ellentétes típusú szennyezővel átadalékolva azonban (p-PS rétegek n^+ illetve az n-PS rétegek p^+ diffúzió) az ellenállás jelentősen lecsökkent, a PL pedig megmaradt egy sokkal keskenyebb spektrummal. A p-típusú szubsztráton mart PS-ban n^+ -p átmenetet hoztak létre $POCl_3$ forrásból történő utólagos adalékolással 850 °C-on, majd a réteg tetejére nemtranszparens Ti/Pd/Ag kontaktust gőzöltek. A MESA PS dióda szerkezet a fémezés és a PS egy részének litográfiai úton történő eltávolításával jött létre. Nyitóirányú előfeszítésnél, nagy áramsűrűségeknél intenzív EL-át figyeltek meg a MESA szerkezet oldalából.

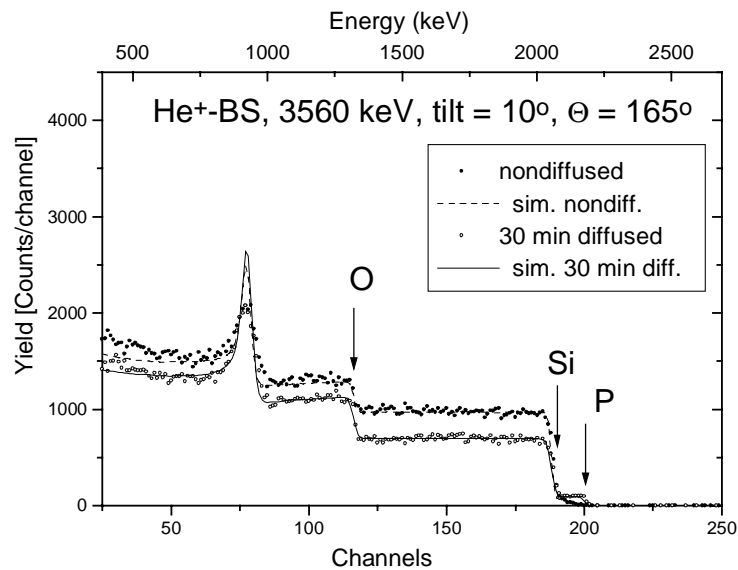
Nishimura és társai szintén p-PS rétegeken vizsgálták a diffúzió hatását. Sb adalékolat oxidüvegből különböző hőmérsékleteken és időtartamok alatt végezték a diffúziót [M4]. ITO kontaktust használtak transzparens kontaktusként. Összehasonlítás céljából diffúzió nélkül is készítettek PS diódákat. A soros ellenállás értéke 1-2 nagyságrenddel alacsonyabbnak és homogénebb eloszlásúnak bizonyult az Sb diffundált szeleteknél. A diffúzió hatására az EL intenzitás erősebben növekedett a vastagabb PS rétegeknél, melynek okát abban látták, hogy a p-n átmenet a vékonyabb rétegeknél valószínűleg a szubsztrátban jön létre és nem a PS rétegen belül. Az alacsonyabb diffúziós hőmérséklet mindig kedvezőbbnek, a hosszabb diffúziós időtartam viszont mindig kedvezőtlenebbnek bizonyult az EL szempontjából.

A munka első részében az első működő, MESA technológiával előállított szerkezeteken próbáltam tisztázni az utólagos adalékolás hatását az I-V karakterisztikák, az emittált fény intenzitásának és spektrumának analízise alapján.

4.1.2. RBS mérések

Az 4.1.1. ábrán látható egy 10 μ m vastag nem diffundált, valamint egy ugyanolyan vastagságú 850 °C-on 30 percig P diffundált minta spektruma. A diffúzió hatása nemcsak a pórusos mátrix P adalékolásában mutatkozik meg, hanem a jelentősebb oxidáltsági fokban is.

Míg a levegőn bekövetkezett oxidáció következtében a nemdiffundált minta 1.15 O atomot tartalmaz Si atomonként, addig a P diffundált minta esetében 2.5 O atom és 0.13 P atom jut minden egyes Si atomra, mely jóval a sztöchiometrikus arány felett van. Valószínűleg az oxigén részben P_2O_5 részben pedig adszorbeált víz képződésére használódik el. Az RBX programmal [I1] készült szimulált spektrumok kompakt anyagok esetében éles oxigén rezonanciacsúcsokat jeleznek a mért eredményekkel szemben, melynek oka a PS által okozott energiaelkenődés [I2, I3] ami itt nem lett figyelembe véve.



4.1.1. Ábra.

Egy 10 μm vastagságú PS réteg mért és szimulált RBS spektruma diffúzió nélkül (●) és diffúzióval (○)

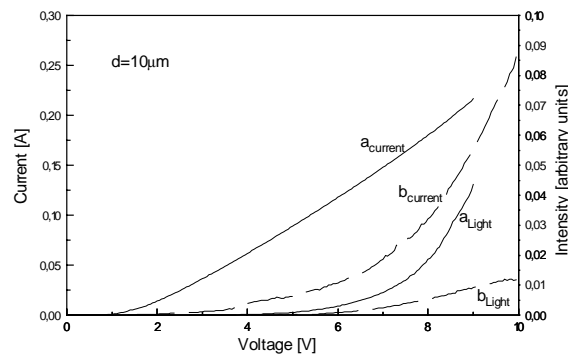
4.1.3. Az áram-feszültség és EL karakterisztika

A MESA marás előtt a minták gyenge egyenirányító jelleget mutattak. A MESA marás után a PS vastagságától és a szubsztrát adalékoltságától függően jó egyenirányító karakterisztika volt mérhető. Kezdetben erősen adalékolts 0.01 Ωcm p^+ szubsztrátokon is kísérleteztem, ezeknél a letörés 2.5-4V volt, a p szubsztrátnál viszont érthetően magasabb, 20-30 V felett volt. A minimális áram, mely az EL-hoz szükséges, körülbelül 150 mA volt.

Stabil fehér fény emisszióját figyeltem meg a szivacsos szerkezetű p-PS-ből nyitóirányú előfeszítésnél (a fémkontaktus negatívan van előfeszítve a földelt p szubsztráthoz képest). A p^+ szubsztráton készült LED-ek az első üzemeltetésnél pár percig vöröses-narancsos fényt emittáltak, mely az áram visszaesése mellett tolódott zöld-kék emisszió felé. Záróirányban (a fémkontaktus pozitívan van előfeszítve a földelt p szubsztráthoz képest) még a letörésnél sem következett be fényemisszió. Az EL levegőn 8 óránál is tovább tartott,

miközben az áram lassan, de folyamatosan csökkent. Az áram csökkenésének mértéke annál nagyobb volt minél nagyobb volt az áram kezdetben.

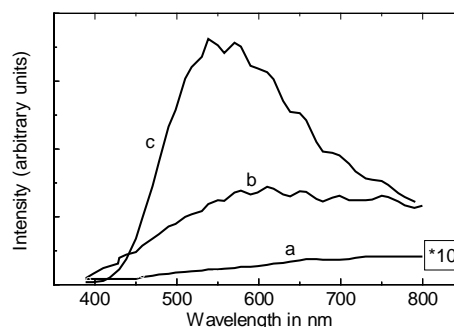
A 4.1.2. ábra nyitóirányban mutatja a fényintenzitást és az áramot a feszültség függvényében 10 μm vastagságú PS minták esetén. Az (a) minta nem, a (b) minta viszont 30 perc P-diffúziót kapott. A fényintenzitás ebben a tartományban is egy fél nagyságrenddel nagyobb a nemdiffundált minta esetében.



4.1.2. Ábra.

Nemdiffundált (a), és 30 percig P diffundált (b) PS minta nyitóirányú I-V és EL-V karakterisztikái

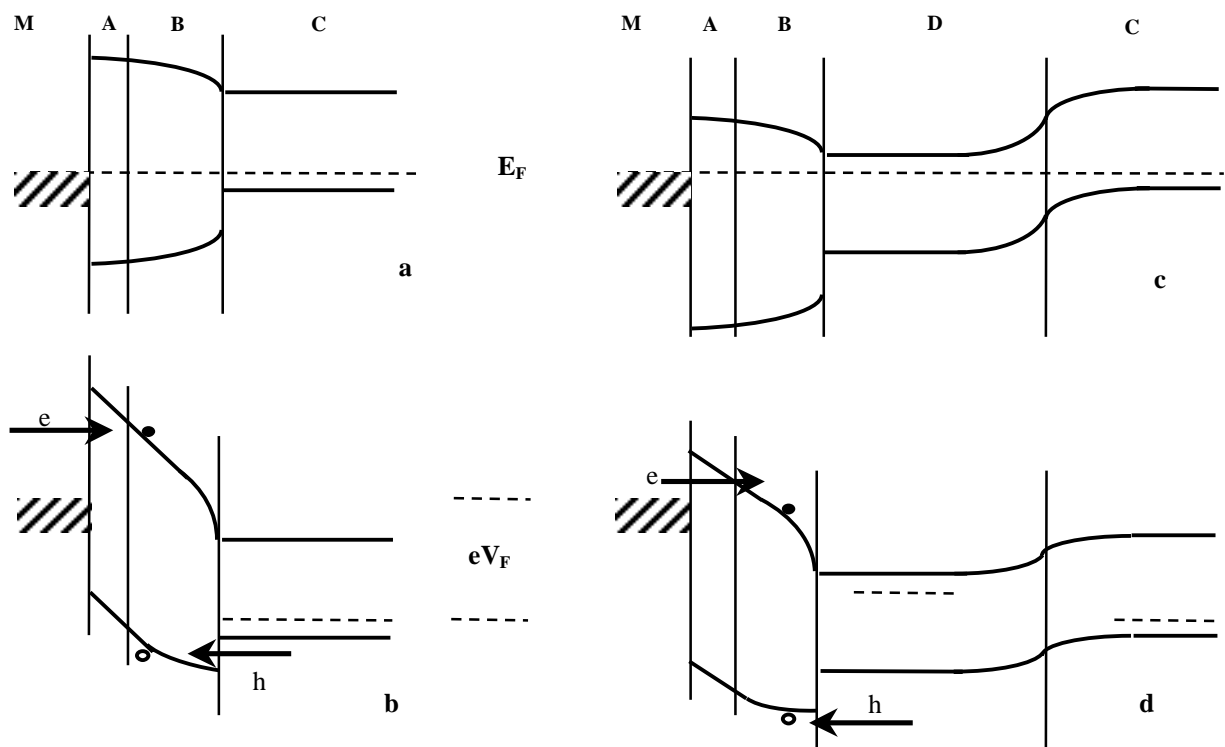
A 4.1.3. ábra az azonos áramerősség mellett mért EL intenzitást mutatja a hullámhossz függvényében. A nemdiffundált (c) minta spektrális eloszlásának csúcsa 540 nm, mely kékes-zöldes fénynek felel meg. A 15 percig diffundált (b) valamint a 30 percig diffundált (a) minta spektrumának csúcsa 610 nm-nél, illetve 760nm-nél ehhez képest a hosszabb hullámhosszak felé mutat eltolódást.



4.1.3. Ábra.

EL spektrumok önkényes skálán: (a) 30 percig, (b) 15 percig diffundált és (c) nemdiffundált 5 μm PS MESA LED esetén

Magyarázatul a 4.1.4. ábrán látható leegyszerűsített sáv szerkezet szolgálhat.



4.1.4. Ábra.

A MESA PS LED-ek sematikus sávszerkezete.

Az (a) és (c) az egyensúlyi, (b) és (d) a nyitóirányú előfeszítést (V_F) mutatja.

Az (a) és (b) ábrán 4 régiót különböztethetünk meg: **M** a fémelektroda, **A** a PS tiltott sávszélessége kb. 2 eV, **B** az átmeneti tartomány, mely kb. 20 nm széles PS/c-Si átmenetnek felel meg. **C** a földelt p típusú Si szubsztrát. Az (c) és (d) ábrákon már a **D**-vel jelölt, diffúzióval létrehozott egykristályos n-p átmenet is szerepel. Mélysége a diffúziós idővel és a PS vastagságával állítható be.

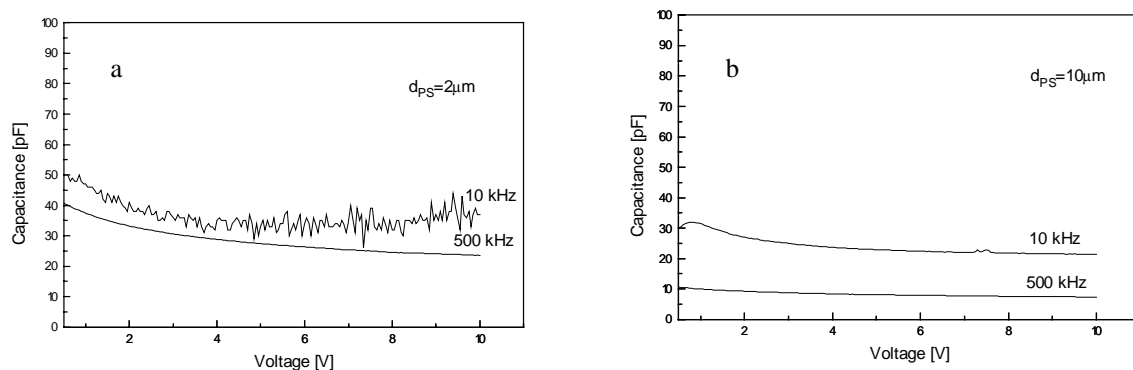
Az egyensúlyi állapotot tükrözi mindkét esetben a felső ábra, a nyitóirányban előfeszítettet az alsó. A nyitóirányú előfeszítés a fém kontaktusból elektronok injekcióját, a szubsztrátból lyukak injekcióját a váltja ki PS-ba.

A nanokristályok mérete a **B** átmeneti tartományban változik, így a QC modell alapján különböző radiatív rekombinációs folyamatok lehetségesek, tehát a rekombináció helyének a mélysége határozza meg a kibocsátott EL hullámhosszat. Ehhez viszont feltétlenül szükséges lyukak jelenléte a PS vegyértéksávjában. Minél beljebb hatolunk az átmeneti régióban a PS felé annál nagyobbá válik a sávszélesség. Azaz, ha például az előfeszítés növelésével több lyuk érheti el a nagyobb sávszélességű tartományokat az EL csúcs a kék felé tolódik el a spektrális eloszlás keskenyedésének kíséretében.

A foszfordiffúzió esetében a p-szubsztrátról injektált lyukaknak a **C** és **D** tartomány közötti potenciálgáton kell túljutniuk, mely annál magasabb, minél kisebb a nyitóirányú előfeszítés és minél nagyobb volt a foszforadalékolás foka. Az adalékolt esetben tehát az **A** tartományban a radiatív rekombináció valószínűsége kisebb mint a nem adalékoltnál, mely a mért EL intenzitásban és spektrális eloszlásban mutatkozik meg, amelyben alig vannak kék komponensek.

4.1.4. A kapacitás-feszültség karakterisztika

A 4.1.5. ábrán a mért záróirányú C-V karakterisztikák egy $2\ \mu\text{m}$ (a) és egy $10\ \mu\text{m}$ (b) minta esetében 10 és 500 kHz-en látható. Az (a) mintánál a kapacitás erősebben függ a feszültségtől és a mért kapacitás értékek nagyobbak mint (b) esetében. A magasabb frekvencián a kapacitás mindkét mintánál kisebb.



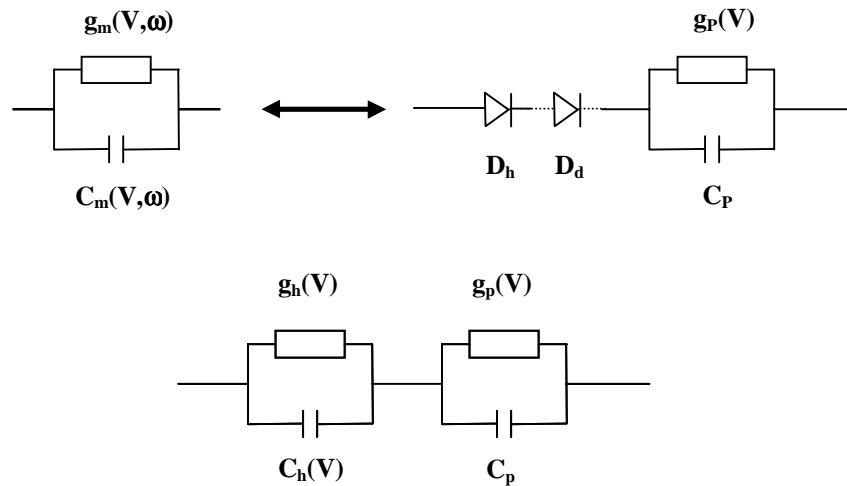
4.1.5. Ábra.

A mért C-V karakterisztikák 10 és 500 kHz-en. A nemdiffundált PS réteg vastagságok $2\ \mu\text{m}$ (a) és $10\ \mu\text{m}$ (b).

4.1.5. A MESA szerkezetek AC elektromos helyettesítő kapcsolása

A C-V méréseket a 4.1.6. ábrán látható általános helyettesítő kapcsolással tudtam magyarázni. A modellben C_p képviseli a PS réteg kapacitását, melyet a geometria határoz meg és munkaponttól független, g_p a PS differenciális munkaponttól függő konduktanciája, C_h és g_h a PS/egykristályos Si heteroátmenet nemlineáris kapacitása és differenciális konduktanciája, D_d jelképezi a diffundált mintáknál kialakuló egykristályos p-n homoátmenetet. A kapacitásértékeket a bal felső sarokban látható kétpólus admittanciájának adott frekvencián történő mérésével kaptam.

Az admittancia tapasztalt erős frekvenciafüggése az R-C hálózat felépítéséből következik. A 4.1.5. ábrán a vékonyabb struktúránál C_p összemérhetővé válik C_h -val, ami a mért kapacitás nagyobb feszültségfüggésében mutatkozik meg.



4.1.6. Ábra.

A MESA PS LED-ek AC helyettesítő kapcsolása, mely a heteroátmenetet (D_h) és a diffúziós tagot is tartalmazza (fent jobbra). Alul a kisjelű helyettesítőkép látható.

A fentiek alapján a következő konklúziókat vonhatjuk le:

Nyitóirányban a szubsztrát lyukakat, a fémkontaktus pedig elektronokat injektál a PS-ba, melyek ott részben radiatív úton rekombinálódnak. Az injekciós hatások egyenesen arányos a szubsztrát adalékkoncentrációjával és fordítottan arányos a P diffúzió mélységével. Azaz minden utólagos adalékolás, mely hatással van a PS/c-Si átmenetre, hátrányosan befolyásolja a LED-ek hatásfokát, mely a PS réteg vastagságának növelésével csökkenthető.

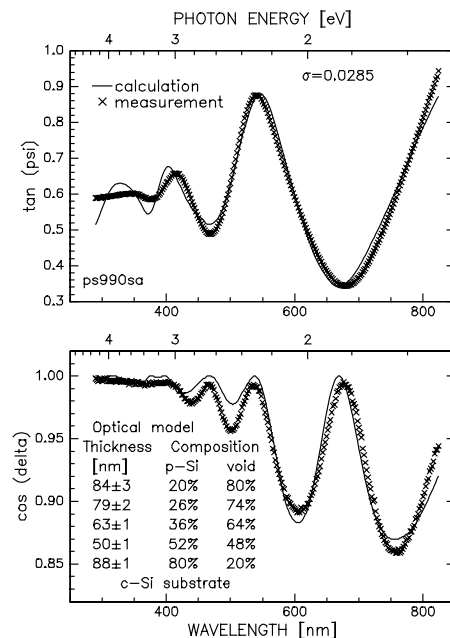
A MESA LED-ekhez használt PS rétegek alig mutatattak PL-át, mely a kis pórusosságnak tulajdonítható. Valószínű, hogy a MESA marás után a szerkezet peremén lumineszkáló nanoméretű szerkezetek alakulnak ki, melyeket a kispórusosságú középső rész söntől. Annak érdekében, hogy a nagypórusosságú nanopórusos rész is becsatlódjon a vezetésbe és EL-át figyelhessünk meg, nagy áramsűrűségek szükségesek. Hatékonyabb szerkezetek akkor lehetségesek, ha sikerül olyan technológiát kidolgozni, melyben minél nagyobb arányban a nanoméretű szerkezetek vannak bevonva a vezetésbe, ebben az esetben már a nehezen kontrollálható MESA marás nélkül, átlátszó kontaktussal, alacsony áramsűrűségek mellett is lehetséges az EL vizsgálata, ilyen PS LED-ek vizsgálatáról szól a következő fejezet.

4.2. Az ITO/PS LED struktúrák vizsgálata

n-ITO/PS/egy kristályos Si LED-ek elektromos viselkedését és EL-ját vizsgáltam egyszerre n- és p-típusú szubsztráton. Az EL és a különböző vezetési mechanizmusok közötti összefüggést próbáltam tisztázni különböző PS rétegekben.

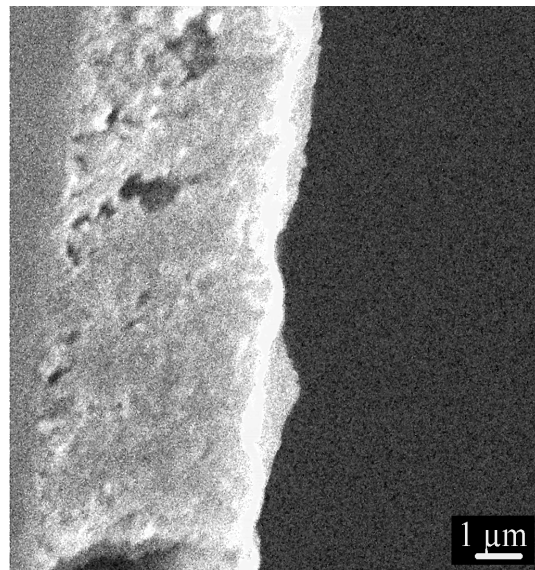
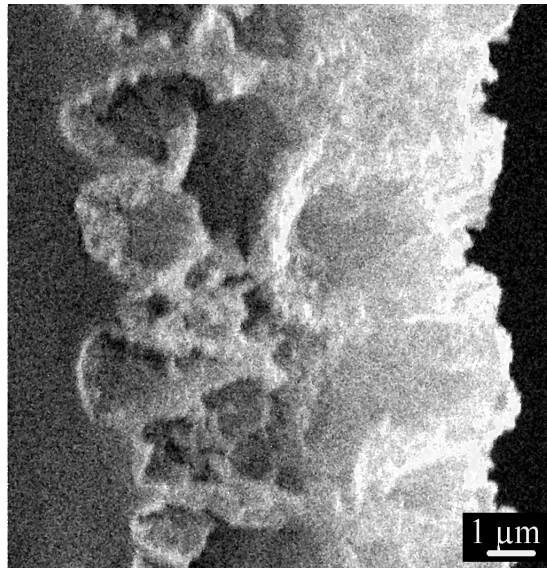
4.2.1. Az anódizálás alatti megvilágítás hatásának vizsgálata SE-val

A 4.2.1. ábrán látható spektrumokat, egy megvilágítás alkalmazásával 1 percig mart, p szubsztráton készült PS mintán mértem. A pórusosságban nagy gradiens figyelhető meg, amely a megvilágítás következménye. (A lyukgeneráció csak a kisebb behatolási mélységű rövidebb hullámhosszknál hatékony.) A réteges szerkezetet jól dokumentálja a pórusosság gyors változása a pórusos/egy kristályos Si átmenet felé haladva. Az n-típusú szeletek esetében a pórusossággradiens még nagyobb, 90% feletti extrém pórusosságokat is lehetett detektálni a felső rétegben. Az SE eredményeket jól alátámasztják a töreteken készített SEM felvételek (4.2.2. ábra).



4.2.1. Ábra.

Egy 1 percig megvilágítás mellett mart p-Si réteg SE spektrumi, és egy multiréteg (5 réteg) modell alkalmazásával kapott vastagság és átlagpórusosság értékek.

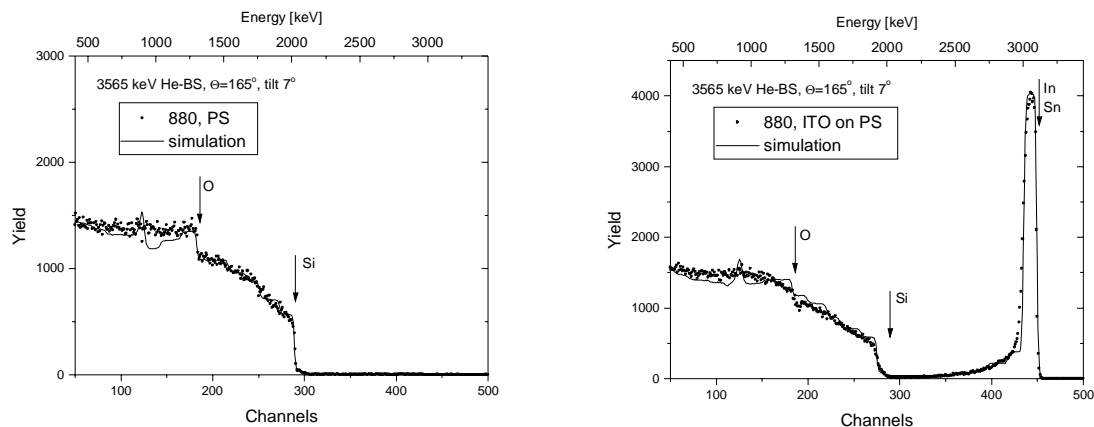


4.2.2 Ábra.

SEM felvételek egy 15 percig megvilágítás mellett mart n-PS (felül),
és egy 12 percig mart p-PS (alul) minta töretéről.

4.2.2. Az összetétel vizsgálata RBS-val

A minták oxidáltságának mértékéről RBS-val bizonyosodtam meg hasonló n-PS mintákon (4.2.3. ábra). A PS réteg 1.7 O atomot tartalmazott Si atomonként. Az ITO kontaktuson 1.75 O atom jutott minden egyes In atomra, az In/Sn arány pedig 10 volt a szimuláció szerint.

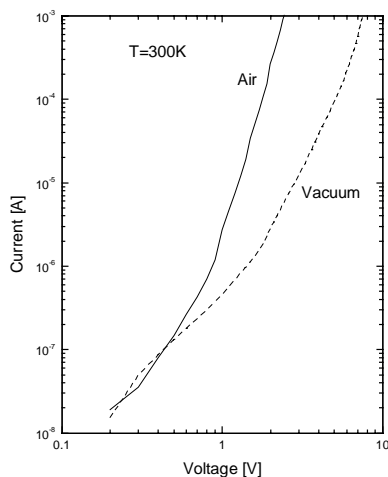


4.2.3. Ábra.

Megvilágítás mellett mart PS réteg mért és szimulált RBS spektruma (balra)
valamint az ITO kontaktuson végzett mérés és szimuláció (jobbra)

4.2.3. A nedvesség hatásának vizsgálata

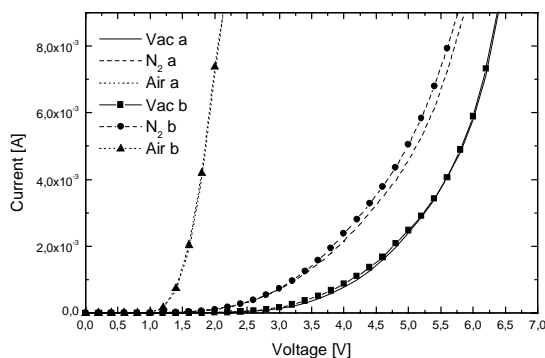
Szobahőmérsékleten levegőn és vákuumban vizsgáltam az ITO/PS/p-Si LED struktúrák I-V karakterisztikáját. Nyitóirányú előfeszítésnél két lényegesen eltérő karakterisztikát kaptam (4.2.4. ábra). Levegőn a vákuumhoz képest a PS réteg konduktanciája megnövekszik nedvesség adszorpciója következtében. Ennek következményeként az egykristályos/pórusos átmeneten eső feszültség megnövekszik, amelynek a következménye a meredekebb I-V karakterisztika levegőn. Ez a figyelemreméltó jelenség teljesen reverzibilis, és jelentős kihatással van LED-ek elektromos viselkedésére.



4.2.4 Ábra.

Levegőn illetve vákuumban mért nyitóirányú I-V karakterisztikák szobahőmérsékleten (4 percig mart p-PS), az ismételt mérések jól reprodukálható viselkedést mutatnak

Továbbvizsgáltam a jelenséget száraz nitrogénben is, melynek H₂O tartalma 1000-2000 ppm (a levegőé kb. 15-szörös) . Tetszőleges sorrendben váltogatva a közeget (vákuum-levegő-nitrogén) a felvett I-V karakterisztikák jó reprodukálhatóságot mutatnak (4.2.5. ábra). A görbék sorrendje a nedvességtartalombeli különbségeket jól tükrözi. Egy adott munkaponton folyamatos üzemeltetés mellett már csak 10-15%-os, csak a leolvasás időtartamára üzemeltetve a diódát pedig 25-30-szoros változás volt mérhető, instabilitási effektusokkal kísérve. Kapacitásmérések már lényegesen kisebb érzékenységet mutattak. A levegőn mért érték csupán 22-24 %-al haladta meg a nitrogénben mértet.



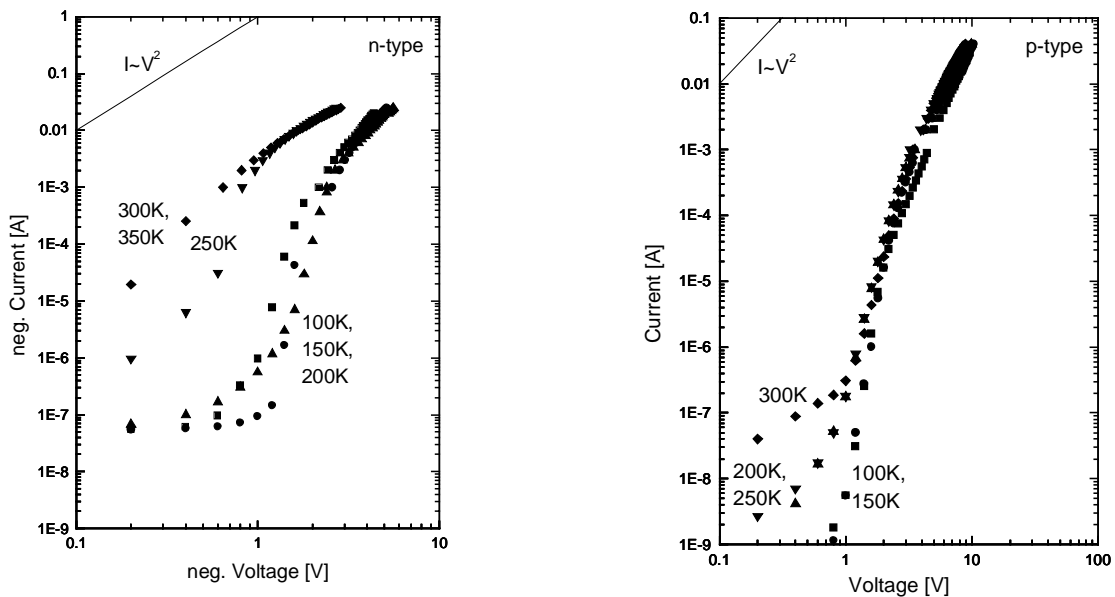
4.2.5 Ábra.

Vákuumban, nitrogénben és levegőn mért nyitóirányú I-V karakterisztikák szobahőmérsékleten (4 percig mart p-PS), az (a) az első, (b) pedig tetszőleges sorrendben történő közegváltások után végzett ismételt mérést jelöl.

4.2.4. Az áram-feszültség és EL karakterisztika

A p-típusú LED struktúrák esetében EL csak nyitóirányban (a p szubsztrát pozitívan van előfeszítve a földelt ITO kontaktushoz képest) volt megfigyelhető, míg az n-típusú LED-ek intenzíven csak záróirányú előfeszítésnél elektrolumineszkáltak (az n szubsztrát szintén pozitívan van előfeszítve a földelt ITO kontaktushoz képest).

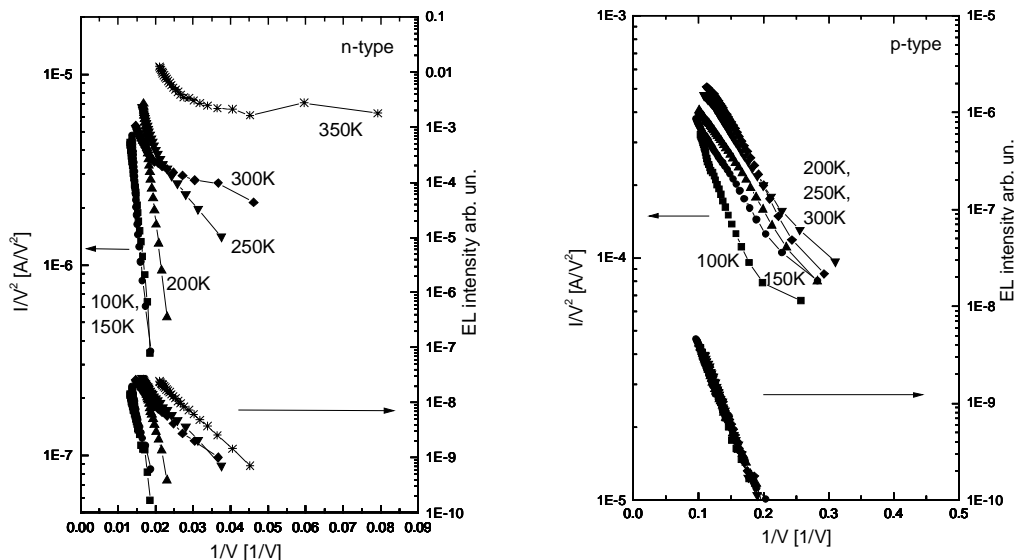
A 4.2.6. ábra az n- illetve p-típusú struktúrák nyitó I-V karakterisztikáját mutatja log-log skálán, melyen a hőmérséklet a paraméter. Lényeges különbség látható a két eredmény között. Az n-PS esetén a viselkedés kis feszültségeknél ohmikus jelleget mutat átmenettel az SCLC áramok felé, (segítségként az $I \sim V^2$ karakterisztika meredeksége ($m=2$) be van rajzolva.) A p-típusú LED-eknél az SCLC tartomány sokkal kisebb feszültségekre korlátozódik ($V < 1V$), nagyobb áramok esetén a görbe nem illeszthető négyzetes függvényvel, ugyanakkor fényemisszió a p-típusú struktúra esetén csak ebben a tartományban volt megfigyelhető, azaz nem az SCLC tartományból.



Ábra. 4.2.6.

Nyitóirányú I-V karakterisztikák különböző hőmérsékleteken:

balra 10 μm vastag n-PS, jobbra 5 μm PS vastag p-PS



4.2.7. Ábra.

Az n-típusú LED záróirányú (balra), és a p-típusú LED nyitóirányú (jobbra) F-N görbái.

A jobboldali tengely az EL intenzitásra vonatkozik.

A karakterisztikákból az effektív többségi töltéshordozó mozgékonyságok számolhatóak (a levezetés a 3. mellékletben megtalálható). Erre n-típus esetén körülbelül $66 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, p-típus esetén $1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ adódik, amennyiben mindkét esetben a relatív dielektromos állandót $\epsilon=3.6$ -nak vesszük az átlagpórusosságok alapján a Bruggeman modellből. A morfológiákat tekintve egy ilyen approximáció megbízhatósága kérdéses (4.2.2. ábra). A p-típusú struktúrák első közelítésben viszonylag izotrópnak tekinthetőek, ez viszont az n-típusú struktúrák esetében egyáltalán nem állítható.

Az 4.2.7. ábra pozitív szubsztrát előfeszítésnél mutatja az F-N (I/V^2 ábrázolva $1/V$ függvényében) görbéket a két típusnál. A hőmérséklettől függetlenül lineáris tartományok láthatóak, amelyek az $I \sim V^2 \exp(-b/V)$ [T2] alagútáram dominanciáját jelzik, mely -ahogyan az várható- az alacsony hőmérsékletű tartományban csak gyengén függ a hőmérséklettől. A magasabb hőmérsékleteken észlelt hőmérsékletfüggés ($T > 200\text{K}$ n-típus és $T > 100\text{K}$ p-típus esetén) a Poole-Frenkel és esetleg az ohmikus áramok hozzájárulásával magyarázható.

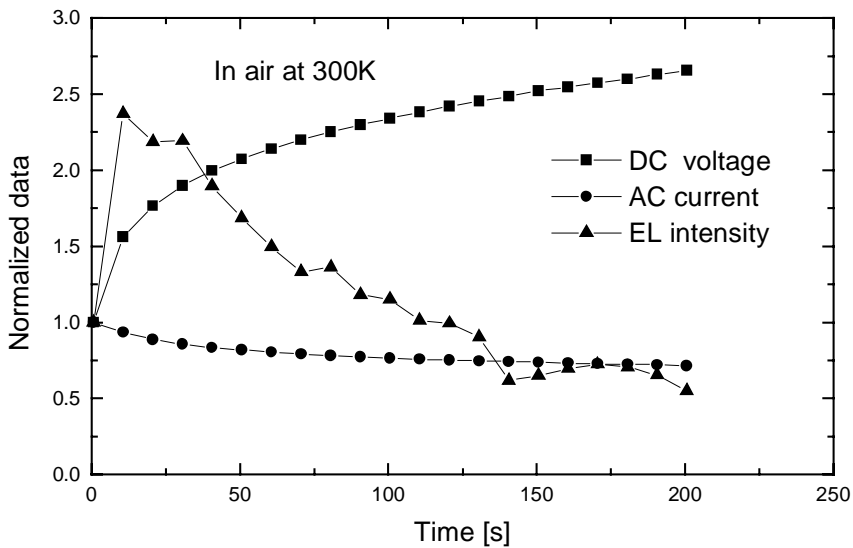
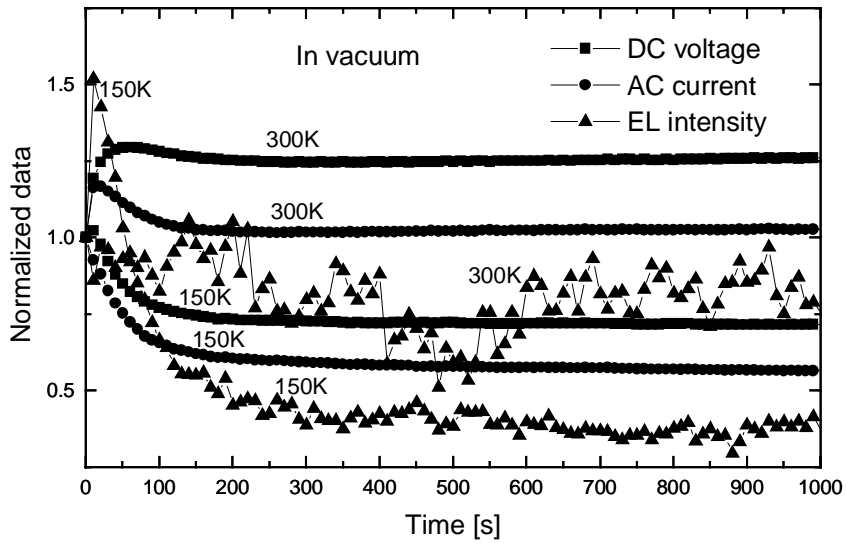
A p-típusú LED esetében a 100 K-en felvett görbe meredekségéből a potenciálgát magasságára 0.81 eV adódik 5nm-es illetve 2.37 eV adódik 1nm-es SiO_x réteget feltételezve (levezetés a 4. mellékletben). Az n-típusú LED esetében azonban ez a közelítés sem állja meg a helyét, mivel záróirányban a mintán eső feszültség nagy része az egykristályos Si kiürített rétegén esik. Az ilyen becslések meglehetősen spekulatív jellegűek, hiszen a nanokristályok lokális oxidáltsági foka ismeretlen.

Az átlagos térerősség az n-típusú struktúrák esetében $5 \times 10^4 \text{V/cm}$, a p-típusúaknál $2 \times 10^4 \text{V/cm}$ volt. Az anódizált rétegek mikrostruktúráját figyelembe véve, amelyben Si szemcsék lehetnek 1-5 nm vastagságú SiO_x -ba beágyazódva, a lokális térerősség meghaladhatja az alagútáramhoz szükséges mértéket.

4.2.5. Stabilitás

A stabilitás vizsgálat közben megfigyelhető tranziens a 4.2.8. ábra szemlélteti egy n-típusú struktúra esetében vákuumban és levegőn. Az eszközt $I=20\text{mA}$ DC árammal hajtottam meg melyre egy 10 kHz-es 1V amplitúdójú AC jelet szuperponáltam. A mintán levő DC feszültséget, az AC áram amplitúdóját és az EL intenzitást vettem fel az idő függvényében. Az ábrán az adatok a kiindulási értékre normált skálán láthatóak. Ezek alapján az eszközök viselkedése kvalitatívan összehasonlítható különböző hőmérsékleteken vákuumban illetve levegőben.

Habár vákuumban az oxidáció hatására bekövetkező összetételbeli változások kizárhatóak, mégis megfigyelhető az üzemeltetés első 250s-ában egy tranziens a mért értékek telítődése előtt. A tranziens alatt a struktúra termikus kapacitása feltöltődik a felvett elektromos teljesítmény disszipációja következtében. A lokális kristályhőmérséklet megemelkedik a környezet hőmérsékletéhez képest. Mind a DC ellenállás mind az AC konduktancia (melyeket a DC feszültség illetve az AC áram reprezentál) változik. Szobahőmérsékleten a DC feszültség egyensúlyi értéke magasabb mint a kiindulási, a differenciális konduktancia viszont visszaáll a kiindulási értékre a tranziens után. 150K-en mind a DC feszültség mind az AC áram alacsonyabb egyensúlyi értéket vesz fel a kiinduláshoz képest. Az EL intenzitásban a munkaponteltolódásnak megfelelő változás következik be.



4.2.8. Ábra.

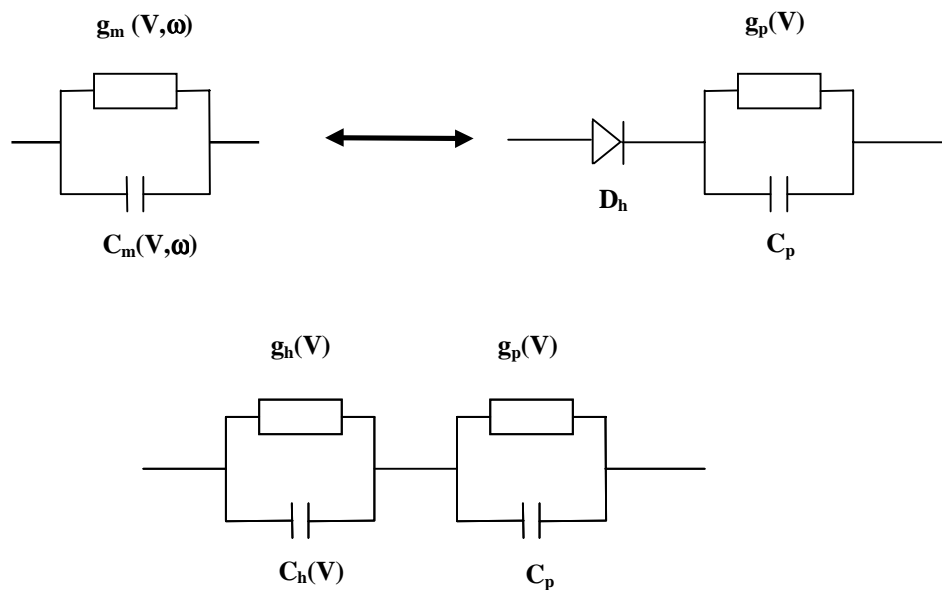
N-típusú (10 μm vastag PS) LED tranziens viselkedése 150K és 300K hőmérsékleten vákuumban (felül) és 300K hőmérsékleten levegőn (alul)

Levegőn viszont nem észlelhető az ellenállás telítődése a fenti tranziens időtartamán belül; a kiindulási érték gyors növekedése jelzi a pórusos mátrix termikus oxidációját. A folyamatot az EL intenzitás degradációja kíséri, mely az eszköz élettartamának a végét jelzi. Az n-típusú minta a p-típushoz képest sokkal nagyobb elektromos teljesítményt vesz fel, valamint a minta pórusossága is nagyobb. Ezzel magyarázható a p-típusú minták nagyobb stabilitása.

A lokális kristályhőmérséklet megbecsülhető a DC feszültség kiindulási és végső értékéből konstans árammal történő meghajtás esetében a záróirányú I-V karakterisztikák alapján, mely ebben az esetben legalább 200K-el melegebb volt mint a környezet hőmérséklete. A lokális hőmérsékletnövekedés nyilvánvaló kihatással van a pórusos mátrix oxidáltsági állapotára a működtetés alatt.

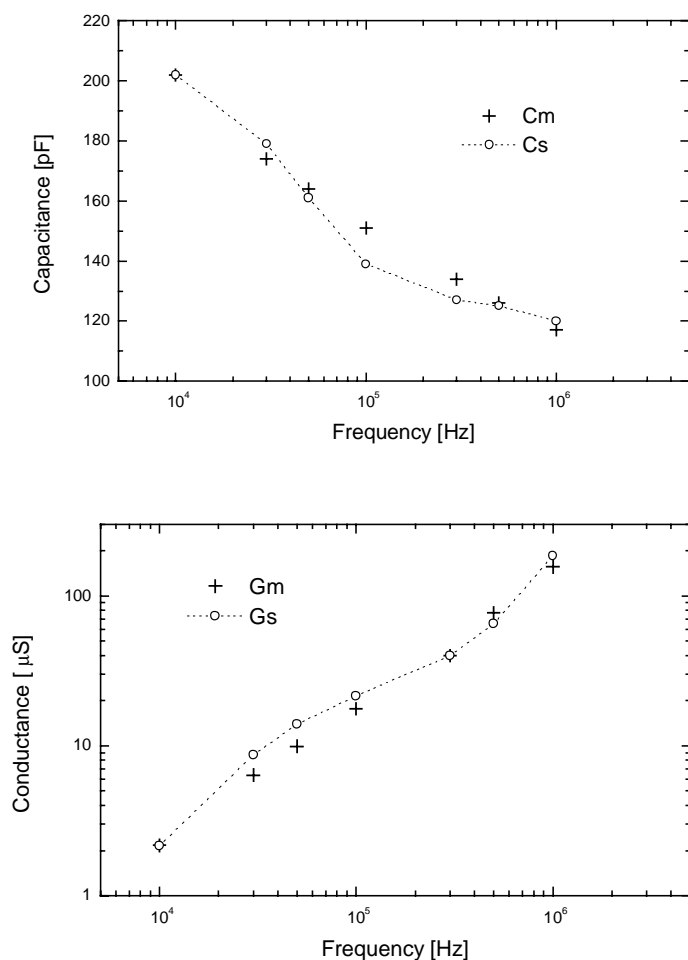
4.2.6. Az ITO/PS szerkezetek AC elektromos helyettesítő kapcsolása

Az admittancia mérések alapján a MESA szerkezetekhez hasonló helyettesítő kapcsolat használható (4.2.9. ábra). A záróirányban különböző frekvenciákon felvett C-V és G-V görbék egy bizonyos feszültség után az előfeszítéstől közel független tartományt mutatnak. A 4.2.10. ábra ezeknek az előfeszítéstől független kapacitásértékeknek a felhasználásával készült egy p-típusú LED szerkezeten. Nagy frekvenciákon a helyettesítőkapcsolás a C_h és C_p kapacitások soros kapcsolásává egyszerűsödik ($C_h \times C_p$). A kis frekvenciákon ugyanakkor a konduktanciák g_h és g_p soros eredője ($g_h \times g_p$) mérhető.



4.2.9. Ábra.

Az ITO/PS LED AC helyettesítőképe a PS/c-Si heteroátmenettel és a PS réteggel (fent jobbra), és a polaritástól független kisjelű helyettesítőkép (alul).



4.2.10. Ábra.

Admittancia mérés (+) és szimuláció (o) egy 5 μm vastag p-PS LED-en 20 V zárírányú előfeszítésnél. Felül a kapacitás alul a konduktancia látható a frekvencia függvényében. Modellparaméterek: $C_p=208$ pF, $C_h=328$ pF, $g_p=1.1$ μs, $g_h=152$ μs és egy soros ellenállás (szubsztrátellenállás) $R_{sub}=268$ Ω mely javítja az illesztést.

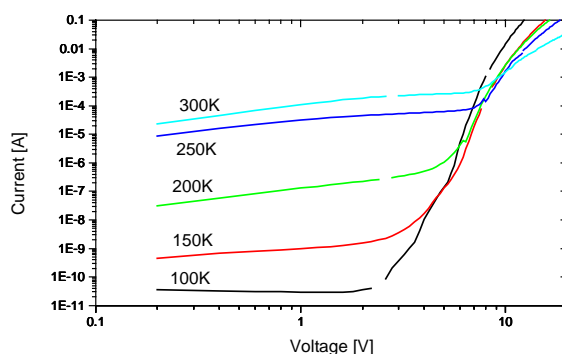
A fentiek alapján a következő konklúziókat vonhatjuk le:

Kísérleti úton sikerült kimutatni, hogy pontos mérések PS EL eszközökön, csak vákuumban (vagy kontrollált inert atmoszférában, vagyis nem levegőn) végezhetők el, és a termikus egyensúly állapotát kell fenntartani a mérések alatt, azaz eszközstruktúráról és működtetési körülményektől függően több száz másodperc késleltetési időt kell beiktatni.

Először sikerült kimutatni, hogy mindkét szubsztráttípus esetében az EL beindulásához a Fowler-Nordheim alagútáram általi áraminjekció szükséges. A p-típusú LED-ek esetében ez nyitó, n-típusú LED-ek esetében pedig záró irányban jön létre. Mivel az alagútáram csak akkor válhat domináló vezetési mechanizmussá, ha izolált (valószínűleg oxiddal) nanoszemcsék vannak, a kísérleti eredmények ahhoz a következtetéshez vezetnek, hogy a hatékony radiatív rekombináció inkább nanoszemcsékből mint nanohuzalokból származik.

4.2.7. A hőmérsékletfüggés vizsgálata

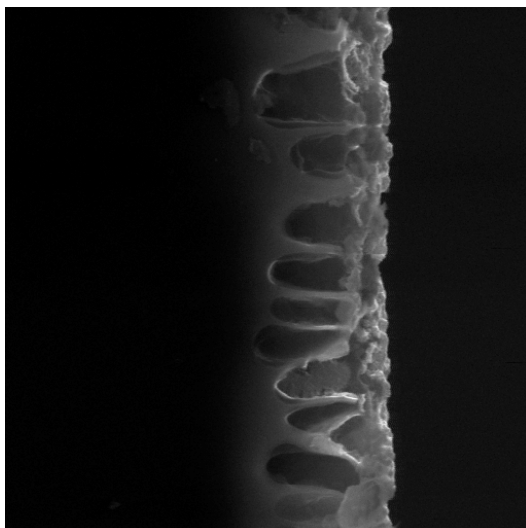
A 4.2.4. fejezetben nagy térerősségeknél sikerült az FN alagútárammal beazonosítani azt a mechanizmust, mely a PS-ban a radiatív rekombinációhoz a töltéshordozókat szállítja. Különösen kis térerősségeknél azonban a hőmérsékletfüggés szembetűnő (4.2.7. ábra).



4.2.7.1. Ábra.

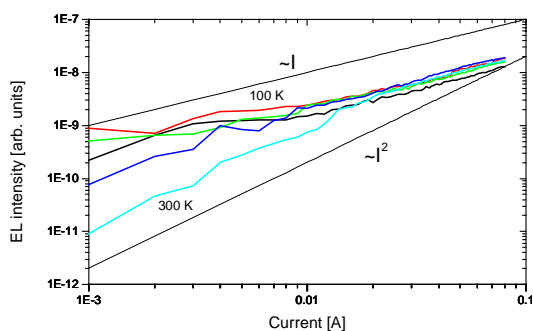
Egy n-típusú PS LED különböző hőmérsékleteken felvett záróirányú I-V karakterisztikái.

A 4.2.7.1. ábra egy n-típusú PS LED ($t_{PS}=10\mu m$) záróirányú előfeszítésnél felvett jellemző I-V karakterisztikáit mutatja öt különböző hőmérsékleten. A heteroátmenet blokkoló hatása jól kivehető, a szivárgási áram pedig a várt viselkedést mutatja, vagyis növekszik a hőmérséklettel úgyszintén a letörési feszültség is. A letörés ugyanakkor már nagyon kis záróirányú előfeszítéseknél ($<5V$) bekövetkezik, mely a kiscsücsös morfológiai struktúrák (4.2.7.2. ábra) lokális letörésének tulajdonítható.



4.2.7.2. Ábra.
Egy n-típusú PS/c-Si átmentről készített TEM felvétel

Az emittált fényintenzitás a záróáram függvényében a 4.2.7.3. ábrán látható. A fényintenzitás és az áram közötti összefüggés hatványfüggvénnyel leírható, melynél a kitevő 1 és 2 között változik, mint ahogyan azt az $\sim I$ illetve $\sim I^2$ görbék mutatják.

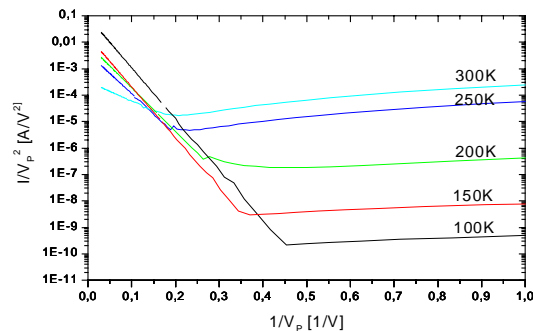


4.2.7.3. Ábra.

Az emittált fény intenzitása az áram függvényében ábrázolva különböző hőmérsékleteken. Az összefüggés lineáris és négyzetes arányosság között változik.

A 4.2.7.4. ábra már FN formában ábrázolja az áram feszültség adatokat, a mért áram (I) és a PS-on eső feszültség (V_P) felhasználásával. Ehhez a letörési feszültséget (V_{BR}) kell valamennyi hőmérsékleten megállapítani a 4.2.7.1. ábra alapján. A mért feszültségből (V) ezt levonva a PS-on eső feszültség meghatározható. A 4.2.7.4. ábra különösen kis feszültségeknél nagy eltéréseket mutat a várt FN viselkedéstől. Az anomáliát korigálhatjuk, ha nemcsak a nemlineáris FN áramot vesszük számításba, hanem egy a heteroátmenettel párhuzamosan folyó, valamint a PS-ban a töltéshordozók termikus generációjából adódó

áramot is. Mindkettő lineáris jellegű és hőmérsékletfüggő. Ezek figyelembevételével a következő összefüggéseket írhatjuk fel:



4.2.7.4. Ábra.

A PS-on eső feszültség és a mért áram felhasználásával készült Fowler-Nordheim ábrázolás.

$$V = V_{BR} + V_P$$

$$I = I_R + I_L = I_{FN} + I_P + I_L = K_1 V_P^2 \exp(-K_2/V_P) + V_P/R_P + V/R_L$$

$$\ln(I/V_P^2) = \ln[K_1 \exp(-K_2/V_P) + 1/(R_P V_P) + V/(R_L V_P^2)]$$

Nagy térerősségeknél ($V \rightarrow \infty$ és $V_P \rightarrow \infty$) így:

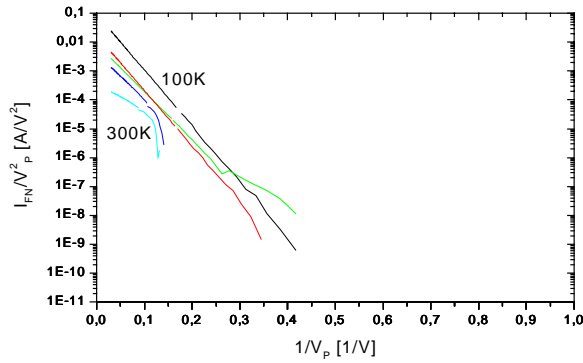
$$\ln(I/V_P^2) \cong \ln[K_1 \exp(-K_2/V_P)] = \ln K_1 - K_2/V_P, \text{ azaz szabályos FN görbét kapunk}$$

Kis térerősségeknél ($V \rightarrow V_{BR}$ és $V_P \rightarrow 0$) tehát:

$$\ln(I/V_P^2) \cong \ln[(1/R_P V_P) + (V/R_L V_P^2)], \text{ és ha } R_P \gg R_L \text{ akkor:}$$

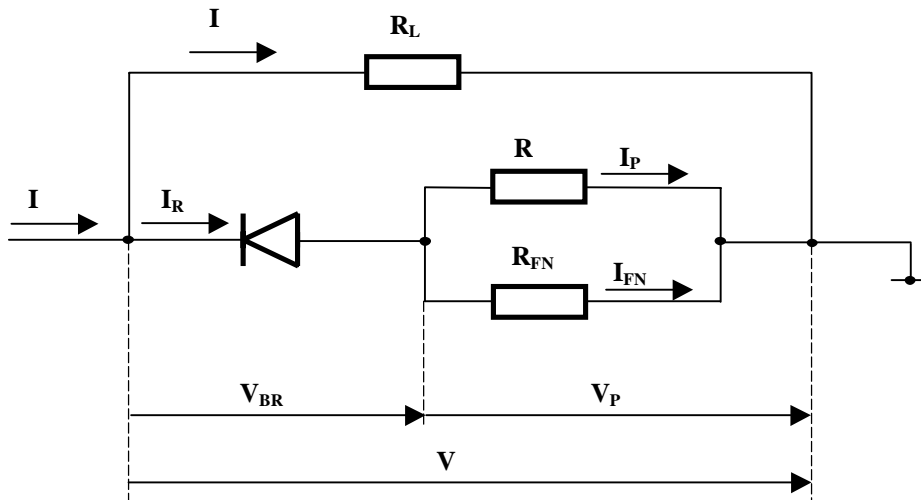
$$\ln(I/V_P^2) \cong \ln(V/R_L V_P^2), \text{ vagyis logaritmus jellegű az I-V görbe FN ábrázolásban.}$$

ahol R_P a PS lineáris ellenállása, amely a töltések termikus generációjából származik. A 4.2.7.1. ábra alacsony feszültségű egyes meredekségű szakaszaiból, melyek a log-log ábrázolásban ohmos vezetésre utalnak az ITO kontaktus és az egykristály közötti párhuzamos söntellenállás (R_L) meghatározható (az 1 V-nál mért áram reciproka). A mért áramból levonva a söntellenálláson folyó áramot (I_L), valamint a mért feszültségből levonva a záróirányban előfeszített heterodiódán a letörésnél eső feszültséget (V_{BR}), a PS-on átfolyó áram és a rajta eső feszültség meghatározható.



4.2.7.5. Ábra.
A hőmérsékletfüggő komponensek figyelembevételével
korrigált Fowler-Nordheim karakterisztika

A 4.2.7.5 ábra megerősíti a fenti koncepciót, ahol már az R_L ellenállásra vonatkozó $V/(R_L V_p^2)$ -t is levontam az FN ábrázolásban. A kapott lineáris függés a transzportmechanizmus alagútáram jellegét tükrözi, abban a tartományban ahol fényemisszió figyelhető meg a 4.2.7.3. ábrán.



4.2.7.6. Ábra.
A DC viselkedést leíró helyettesítőképek, mely a PS LED általános viselkedését írja le.

A fenti megfontolások alapján javasolt helyettesítőképet a 4.2.7.6. ábra n-típusú LED-nél záróirányú előfeszítésnél ábrázolja.

A párhuzamos söntellenállás R_L az egykristályos szilícium és a fémkontaktus (ITO) között nagymértékben függ a morfológiától, amely a szubsztrát típusának megválasztásával, és az anódizálás paramétereivel befolyásolható. Az n-típusú struktúrában megfigyelhető

egykristályos „oszlopok”, melyek a makropórusos rész alján találhatóak, járulnak valószínűleg leginkább hozzá az R_L egykristályos ellenálláshoz. Hasonló oszlopok nem figyelhetőek meg a p-típusú PS morfológiákban.

A heteroátmenetet a dióda reprezentálja hőmérsékletfüggő feszültségeséssel (V_{BR}). A letörési feszültség a PS/c-Si átmenet struktúráját is tükrözi. Egy olyan struktúrában, amely a 4.2.7.2. ábrán is látható a lokális görbületi sugarak nagy szórása magában hordozza az alacsony V_{BR} -t, ugyanakkor a homogénebb nanopórusos p-típusú PS-ban a letörési feszültség sokkal magasabb volt. V_{BR} növekszik a hőmérséklettel ugyanúgy mint egy avalanche letörésnél.

A PS ellenállását az R_p és az R_{FN} ellenállások párhuzamos kapcsolása reprezentálja, melyek közül az utóbbi nemlineáris ellenállás felelős a alagútárammal történő vezetésért. A 4.2.7.5. ábra csak a PS rétegen eső feszültség V_p és az FN áram I_{FN} felhasználásával készült.

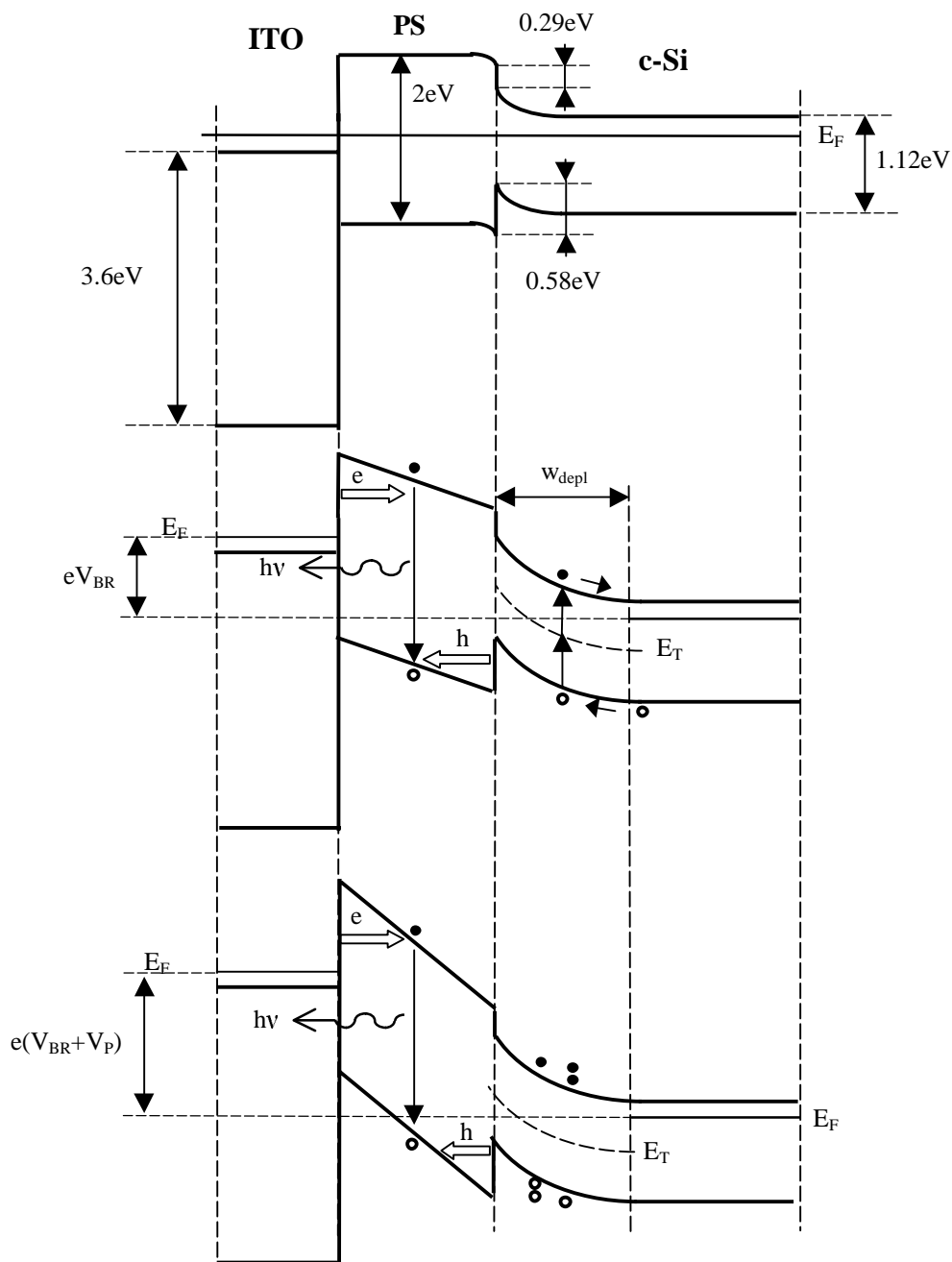
A helyettesítőképek általánosan érvényes függetlenül a polaritástól, a szubsztrát típusától és az előfeszítéstől. Nyilvánvalóan minden egyes komponens értéke dimenzió-, morfológia- és technológiafüggő, és a nagy EL intenzitás eléréséhez optimalizáció szükséges.

A PS LED-eknél megfigyelt fényemisszió n-típusú szubsztrát esetében mutatkozott a legnagyobb záróirányú előfeszítésnél. A fényemittálás mechanizmusát a 4.2.7.7. ábra sematikus sávszerkezete szemlélteti. Legfelül az előfeszítés nélküli eset van ábrázolva termikus egyensúlyban. Az egykristályos/pórusos Si átmenetnél beépített potenciál és kiürített réteg jön létre a nagy felületi állapotűrűség következtében. Mint azt Ben-Chorin javasolta [T11] az egyenirányító viselkedést valóban a Fermi-szintet kitűző felületi állapotok hozzák létre, azonban az általa javasolt Schottky jellegű határátmenet megközelítésével szemben, melynél a többségi töltéshordozók a meghatározó tényezők, a záróáramot a kisebbségi töltéshordozók szállítják, melyek az egykristályos szubsztrátból származnak. Schottky típusú PS/c-Si átmenetnél a lyuk injekció nem lenne lehetséges a záróirányban előfeszített n-típusú szubsztrátból a PS-ba. Tapasztalatom szerint ugyanakkor ebben az esetben volt a leghatékonyabb az EL emisszió. Ezért abból kell kiindulni, hogy a heteroátmenet mindkét típusú töltéshordozót képes injektálni. A PS tiltott sáv feltételezhető szélessége $2eV$, a vegyértéksáv és a vezetési sáv offszetjének aránya 2:1 [T1] alapján.

Középen a gyenge záróirányú előfeszítésnél kialakuló állapot látható, amikor $V_m = V_{BR}$. Az egykristályban egyre kiszélesedő kiürített rétegben a töltéshordozók generációja is szemléltetve van. A lyukak a PS rétegen keresztül alagútárammal haladnak az ITO kontaktus felé. A töltéshordozó generációval keletkező elektronokat a térerősség a kiürített rétegből kifelé a szubsztrát felé sodorja. Az ITO kontaktus felől szintén juthatnak alagútárammal

elektronok a PS-ba, viszont kis térerősegeknél ez nem lehet számottevő. A radiatív rekombináció valószínűsége ebből adódóan elhanyagolhatóan kicsi.

A legelső ábra már a nagy térerősegeknél kialakuló helyzetet demonstrálja, ahol $V_m > V_{BR}$. A kiürített réteg ekkor már nem tud az egykristályban tovább terjedni. Az előfeszítés növelése ekkor már a PS rétegen eső feszültséget (V_p) növeli. Ebből adódóan mindkét típusú töltéshordozóra az alagútáram valószínűsége növekszik, ezáltal a radiatív rekombináció valószínűsége a fényintenzitással együtt növekszik. (Az avalanche multiplikáció a kiürített rétegen belül szintén ábrázolva van)



4.2.7.7. Ábra.
Az n-PS LED-ek sematikus sávszerkezete.

A fentiek alapján a következő konklúziókat vonhatjuk le:

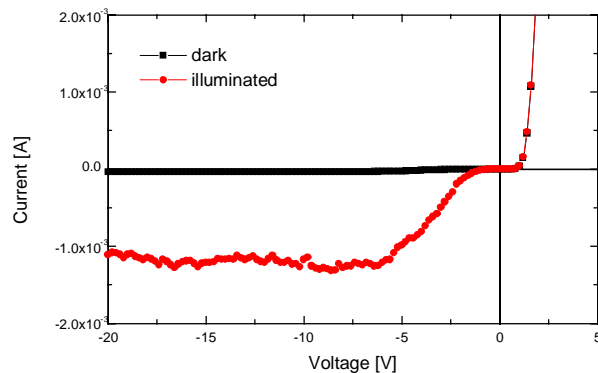
1. Az EL bekövetkezése a hőmérséklettől független Fowler-Nordheim alagútáram dominanciájának tulajdonítható, függetlenül a struktúra típusától és attól, hogy nyitó (többségi injekció a szubsztrátból) vagy záróirányú az előfeszítés.
2. Az EL-nak a fém vagy ITO elektródájú PS LED-ekben a PS rétegben kell bekövetkeznie az injektált elektronok lyukakkal történő radiatív rekombinációja révén, amihez a lyukakat a szubsztrát szállítja függetlenül az Si típusától.
3. A lyukakat az n-típusú szubsztrát záróirányban (pozitív szubsztrát előfeszítésnél) driftárammal szállítja. A lyukak az egykristályos szubsztrát kiürített rétegében is generálódnak. Valamennyi lyuk a PS réteg vegyértéksávjába jut alagútárammal, és a rekombináció leginkább ott következik be. Ez egy hatékony módja a lyukak PS rétegbe való juttatásának, annak ellenére, hogy a lyukak kisebbségi töltéshordozók az n-szubsztrátban.

A p-típusú Si-ban a többségi lyukak injektálódnak. A lyukak rekombinációja azonban már nemradiatív módon már a kiürített rétegben bekövetkezik. Az alagútárammal a PS-ba juttatható lyukak száma ill. koncentrációja is kisebb lesz, melynek következményeként a radiatív rekombináció valószínűsége, és a vele járó látható fényemisszió is kisebb. Ez a magyarázata az n-PS LED-ek nagyobb kvantumhatásfokának ($\eta = N_{\text{foton}}/N_{\text{elektron}}$) a p-PS LED-ekhez képest.

4. Az EL-hoz szükséges áramerősség p-PS-ban kis nyitófeszültségeknél elérhető, n-PS-nél viszont csak letörés után. Ez magyarázza azt, hogy az n-PS LED-ek jobb kvantumhatásfoka ellenére a teljesítményhatásfok ($P_{\text{light}}/P_{\text{in}}$) körülbelül azonos mindkét struktúrában.

4.2.8. A PS szerkezet fotoérzékenysége

A 4.2.8.1. ábra a p-PS LED-ek jellegzetes I-V karakterisztikáját mutatja megvilágítás mellett illetve sötétben. Nagy záróirányú előfeszítésnél a fotoáram konstans, kis feszültségeknél viszont már feszültségfüggővé válik, nagyon kis előfeszítésnél pedig jelentéktelen.



4.2.8.1. Ábra.

Sötétben illetve megvilágítás mellett felvett I-V karakterisztika (4 percig mart p-PS LED)

4.2.8.2. ábra a PS LED helyettesítőképet mutatja fotodetektor konfigurációban. A mért I_{SC} illetve V_{OC} előjele n-típusú PS LED-eknél pozitív p-típusúaknál pedig negatív. Üresjárásban:

$$I_O = I_F - I_D - I_L = 0$$

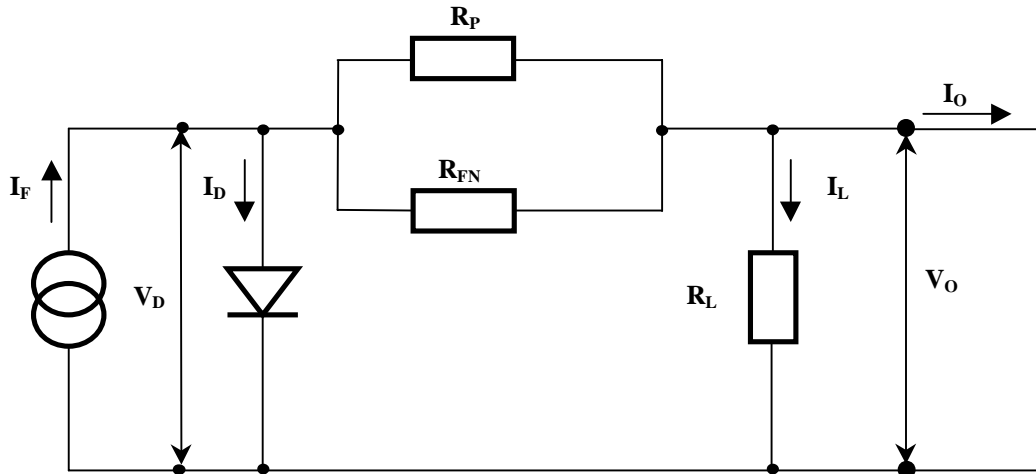
$$I_F = I_D + I_L = I_S [\exp(V_D/(nV_T)) - 1] + I_L$$

Ahol I_F a fény által generált áram, I_D a heterodiódán átfolyó áram és I_S a szaturációs áram. A mért V_{OC} az R_L ellenálláson eső feszültség:

$$V_{OC} = I_L R_L, \quad I_L = I_F - I_S [\exp(V_D/(nV_T)) - 1]$$

A heterodiódán eső feszültség:

$$V_D = I_L [(R_P \times R_{FN}) + R_L]$$



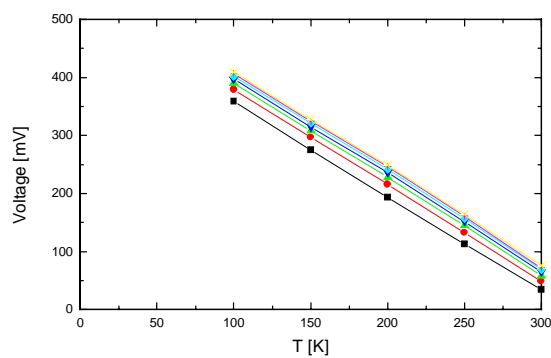
4.2.8.2. Ábra.

A PS LED helyettesítőképe fotodetektor konfigurációban.

Rövidre zárt kapcsoknál a kimenten mért áram $I_O = I_{SC}$ (az R_L ellenállás rövidre van zárva):

$$I_{SC} = I_F - I_D = I_F - I_S [\exp(V_D/(nV_T)) - 1], \quad V_D = I_{SC} (R_P \times R_{FN})$$

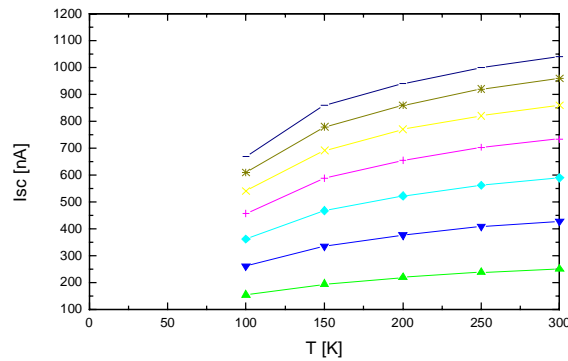
Az előfeszítetlen PS LED-ben az erősen feszültségfüggő R_{FN} ellenállás nagyon nagy ellenállást képvisel, ezért a mért I_{SC} nagyon kicsi. Előfeszítéssel R_{FN} csökken, így egyre kevésbé korlátozza a fotoáramot, mely fokozatosan telítésbe megy.



4.2.8.3. Ábra.

A mért V_{OC} a hőmérséklet függvényében különböző fényerősségű megvilágítás (növekvő jel) mellett (4 percig tart p-PS LED).

A 4.2.8.3. és 4.2.8.4. ábrák a mért V_{OC} -t és I_{SC} -t ábrázolják a hőmérséklet függvényében, a megvilágítás erősségével paraméterezve. A V_{OC} hasonló jellegű viselkedést mutatott mind a p- mind az n-típusú mintákon, a hőmérséklet növelésével csökken a mért V_{OC} . A p-PS LED-eken mért I_{SC} viszont legalább egy nagyságrenddel kisebb volt az n-PS LED-eken mérthez képest, a hőmérséklet növelésével I_{SC} is növekszik.



4.2.8.4. Ábra.

A mért I_{SC} a hőmérséklet függvényében különböző fényerősségű megvilágítás (növekvő jel) mellett (15 percig tart n-PS LED).

Az R_L ellenállás feszültségosztóként viselkedik, melynek következtében $V_{OC} \neq V_D$, tehát nem tipikus fényelem jellegű a PS LED viselkedése. A hőmérséklet csökkenésével R_L növekszik, így $V_{OC} \rightarrow V_D$.

5. Kitekintés

A PS LED-ek hatásfoka, EL modulációs sáv szélessége és stabilitása a jelentős eredmények ellenére is még komoly kívánnivalókat hagy maga után. Úgy tűnik, hogy a nagysebességű távközlésbe egyelőre nem szólhat bele a PS. Ennek ellenére a kilencvenes évek végére sem tört meg a PS iránti érdeklődés, hiszen a PS alkalmazása számos területen nagyon ígéretesnek mutatkozik:

Mikromechanikai alkalmazások:

A szilícium adalékkoncentrációjától és típustól függően szelektíven pórusossá tehető, könnyen strukturálható.

Optoelektronikai alkalmazások:

Display, Hullámvezetők, fotódetektorok, téremissziós eszközök

PS Napelemek:

PS/c-Si heteroátmenet alkalmazásával a rövidzárási áram jelentősen növelhető, antireflexiós réteggént javítja abszorpciót. A PS nagy felületi rekombinációs sebessége ellenére jó hatásfokok érhetőek el.

Orvosbiológiai alkalmazások:

A PS biokompatibilis anyagnak mutatkozik, szövetek tenyészthetők a PS-on. A PS a híd szerepét töltheti be a mechanikus eszközök és az emberi szövet között, közvetíthet az idegrendszerhez. Új generációs biochippek készíthetők.

Analitikai eszközök:

Biokémiai analízis: A tömegspektrometria biokémiai analízisre való alkalmassága PS-al kombinálva leegyszerűsítheti biológiai molekulák analízisét. (Desorption/Ionization Mass Spectrometry on Porous Silicon, Jing Wei, Jillian Buriak és Gary Siuzdak, Nature 2000 május 20.)

A PS felületén lézerfény hatására különböző kémiai reakciók valósíthatók meg. Az energiaelnyelődés hatására a biomolekulák légnemű állapotba kerülnek, így tömegspektroszkópiával analizálhatók. A PS kiválóan használható szokásos fényelnyelő anyagok helyett, kis molekulatömegek is jól mérhetők háttérhatások nélkül.

Érzékelő alkalmazások:

PS nedvességérzékelők: Nedvesség adszorpciója következtében változik a PS réteg konduktanciája, nagy érzékenység, egyszerűen mérhető.

PS optikai bioérzékelő: A PS réteg aljáról és tetejéről való visszaverődés következtében interferencia gyűrűk alakulnak ki. Az effektív optikai vastagság változik a gyűrűk pedig eltolódnak különböző proteinek megkötődésekor. A biokémiai módosítás előtt a PS réteget oxidálni kell a stabilitás érdekében. (J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 7925-30)

PS mikroüreg rezonátor mint bioérzékelő: PS mikroüreg rezonátor nagy érzékenységgel reagál a törésmutató változására. A visszaverődési és PL spektrum változik pl. kémiai vagy biológiai anyagok hatására. A rezonátor PL spektrumának csúcsai nagyon keskenyek egyetlen PS réteg PL spektrumához képest, melyből következően nagyon érzékenyen reagál kis változásokra. A rezonátor reflexiója a 100 %-ot is elérheti a levegő/PS/c-Si szerkezet 30 %-os reflexiójával szemben, eltolódások a spektrumban könnyen nyomkövethetők:

Kémiai érzékelés: bizonyos molekulák hatására reverzibilisen csökken a PL intenzitás a spektrum pedig eltolódik.

PS DNA bioérzékelő: rendkívül szelektív; csak DNA-komplementer DNA kötődés eredményez nagy eltolódást a PL spektrumban, a változás egyébként jelentéktelen. Vírus, protein, és lipid bioérzékelő készítése is lehetséges.

(S. Chan, P. M. Fauchet, Y. Li, L. J. Rothberg, and B. L. Miller, "Porous Silicon Microcavities for Biosensing Applications", Phys. Stat. Sol. A 182, 541 2000.)

6. Az új tudományos eredmények összefoglalása

(Tézisek)

1. Si alapú fényemittáló diódákat (LED) valósítottam meg szilárd kontaktussal (Ag, Al ill. ITO) különböző pórusos szerkezeteken. Kidolgoztam a Si-LED előállítási technológiáját planáris kivitelben a pórusos dióda laterális szigetelése nélkül (blanket) [K2, K4, K9] valamint nitrid szigeteléssel, ill. MESA-mart, nem-planáris kivitelben p- és n-típusú Si szubsztráton [K6, K7, K10, K11].

2. Új eljárást dolgoztam ki a pórusosság optimális beállítására p-típusú Si szubsztrát anódizációja során (utókezelés nélkül), melynek lényege a többségi lyukkonzentráció nemegyensúlyi megemelése az elektrokémiai marás alatti intenzív megvilágítással [K2, K4].

3. Kimutattam, hogy passzívátlan pórusos Si alapú LED-ek megbízható elektromos és optikai minősítése csupán a környezeti hatások kiküszöbölésével lehetséges. Ennek megfelelően eljárást dolgoztam ki kontrollált atmoszférában (vákuumkriosztátban) történő eszközminősítésre [K2, K4, K9].

4. MESA típusú LED szerkezetekben kísérletileg kimutattam az elektrolumineszcens spektrum megváltozásának az okát a diffúziós adalékolás következtében, ami az egykristályos szubsztrátból injektált többségi töltéshordozók rekombinációjára vezethető vissza az ellentétes típusú rétegben, amely a diffúzió során alakult ki [K6, K7, K10, K11].

5. Módszert dolgoztam ki a pórusos Si alapú LED-ek egyen- és váltakozóáramú elektromos és optikai viselkedésének egyidejű mérésére, amely lehetővé teszi mind az elektromos (admittancia), mind az optikai (fényintenzitás) paraméterek hőmérsékletfüggő felvételét különböző frekvenciákon és munkapontokban [K2].

6. Kimutattam, hogy az elektrolumineszcencia mindkét szubsztrát típus esetében csak Fowler-Nordheim típusú áramból jön létre, amely az alacsonydimenziós (1D kvantumhuzal, ill. 0D kvantumpötty) szerkezetek bekapcsolását jelenti a rekombinációs folyamatokba [K2, K4, K9].

7. Pórusos Si LED szerkezeteken bebizonyítottam, hogy a letörést megelőzően a zárókarakterisztika hasonló módon írható le, mint a hagyományos p-n-átmenetekben.

Az eltérő morfológiájú szerkezetekben letörés után ($V_R > V_{BR}$) n-típus esetén ($V_{BR} < 10V$) fellép a Fowler-Nordheim áram és a fényemisszió. P-típusú LED-eken ($V_{BR} > 30V$) $V_R < 30V$ mellett nem észlelhető fényemisszió, a hagyományos zárókarakterisztika figyelhető meg [K1, K3].

8. Meghatároztam a pórusos Si fényemittáló eszköz általános helyettesítő kapcsolását, amely leírja a LED elektromos viselkedését mind nyitó-, mind záróirányban mindkét szubsztrát típus esetén. A kapcsolat a szubsztrát-pórusos Si heterodiódából, és az ezzel sorbakapcsolt nemlineáris (F-N) és lineáris (pórusos Si) ellenállás párhuzamos kapcsolásából, valamint az ezeket áthidaló „egykristályos szigetek” ellenállásából tevődik össze. A paraméterek meghatározását a hőmérsékletfüggő egyenáramú jelleggörbék alapján végeztem el [K1, K3, K5].

7. Saját publikációk listája

Külföldi:

- [K1] Cikk: Porous silicon light emitting diodes-mechanisms in the operation
K. Molnár, T. Mohácsy, M. Ádám and I. Bársony
Optical Materials Vol. 17 No. 1-7. (June-July 2001) pp. 111-116
- [K2] Cikk: Characterization of ITO/porous silicon LED stuctures
K. Molnár, T. Mohácsy, P. Varga, É. Vázsonyi and I. Bársony
Journal of Luminescence 80 (1999) pp. 91-97
- [K3] Cikk: On the nature of Metal-Porous Si-single crystal Silicon (MPS) diodes
K. Molnár, T. Mohácsy, A. H. Abdulhadi, J. Volk, and I. Bársony
Physica Status Solidi (a) Vol. 197 No. 1/2 (May 2003)
- [K4] Előadás: Characterization of ITO/porous silicon LED stuctures
K. Molnár, T. Mohácsy, P. Varga, É. Vázsonyi, K. Ferencz and I. Bársony
E-MRS Spring Meeting, Strasbourg (B-V.2), France, June 16-19, 1998
- [K5] Poszter: Porous Si LEDs – Mechanisms in the operation
K. Molnár, T. Mohácsy, M. Ádám and I. Bársony
E-MRS 2000 Spring Meeting, Strasbourg (G-PI26), France, May 30-June 2, 2000
- [K6] Poszter: Metallized porous-crystalline silicon LED structures
K. Molnár, T. Mohácsy, P. Varga and I. Bársony
Autumn School: Advanced Semiconductors Halle, Germany, September 20-25, 1997
- [K7] Poszter: Bright blue-green electroluminescence from porous silicon
K. Molnár, T. Mohácsy, Cs. Dücső, M. Ádám and I. Bársony
E-MRS 1996 Spring Meeting, Strasbourg (L-II/P15), France, June 4-7, 1996

Hazai:

- [K8] Előadás: ITO/pórusos szilícium LED struktúrák vizsgálata
Molnár K., Mohácsy T., Varga P., Vázsonyi É., Ferencz K. és Bársony I.
MTA Szabolcs-Szatmár-Bereg megyei Tudományos Testületének VII.
Közgyűlése, 1998 szeptember 25-26, Nyíregyháza
- [K9] Előadás: ITO/pórusos szilícium LED struktúrák vizsgálata
Molnár K., Mohácsy T., Varga P., Vázsonyi É., Ferencz K. és Bársony I.
Fizikus Vándorgyűlés, Gödöllő, 1998 augusztus 25-28 (Kivonatok Gyűjteménye p.95.)
- [K10] Előadás: Porous silicon - promises and prospects
I. Bársony, K. Molnár, T. Mohácsy, E. Vázsonyi, M. Ádám, T. Lohner
1997 Hungarian - Korean Seminar on Integrated Circuits and Devices,
Budapest, Hungary, June 24-26, 1997, (Proceedings: 229-238 old.)

- [K11] Előadás: Metallized diffused porous-crystalline silicon LED structures
K. Molnár, T. Mohácsy, and I. Bársony
7th Joint Vacuum Conference - JVC-7, Debrecen, Hungary, May 26-29, 1997,
(Book of abstracts: 105 old.)
- [K12] Poszter: Characterization of ITO/porous silicon LED structures
K. Molnár, T. Mohácsy, P. Varga, É. Vázsonyi, K. Ferencz and I. Bársony OPTIKA
'98, 5th Congress on Modern Optics (OM14), 14-17 Sep., 1998, Budapest
- [K13] Díj: Dr. Ferenczi György Emlékalapítvány, 1998. évi Ferenczi-díj

Hivatkozás:

- [14] Ellipsometric characterization of oxidized porous silicon layer structures
T. Lohner, M. Fried, P. Petrik, O. Polgár, J. Gyulai, W. Lehnert,
Materials Science Engineering B69-70 (2000) 182-193
- [15] Spectroellipsometric characterization of ion implanted semiconductors and porous silicon, T. Lohner, N. Q. Khánh, Zs. Zolnai, Acta Physica Slovaca, Vol. 48 No. 4., 441-450 old.

Opponálás:

- [16] Electron Device Letters (2000)
[17] Journal of Luminescence (1998)

8. Irodalmi hivatkozások

EL PS-ből (áttekintés):

- [S1] Porous silicon: from luminescence to LEDs, Reuben T. Collins és tsai.,
Physics Today 1997 január, 24-31 old.
- [S2] Photoluminescence and electroluminescence from porous silicon, Philippe M. Fauchet,
Journal of Luminescence 70 294 1996
- [S3] Porous silicon electroluminescent devices, W. Lang és tsai.,
Journal of Luminescence 57 1993, 341-349 old.
- [S4] Light emission from porous silicon and related materials,
Physics Reports Vol. 263 No. 1 1995 december, 111 old.
- [S5] Porous silicon electroluminescent devices, Walter Lang,
Autumn School 1997: Advanced Semiconductors, Halle, Germany, September 20-25, 1997
- [S6] Properties of porous silicon, Edited by Leigh Canham,
EMIS Datareviews Series No. 18 1997 UK
- [S7] Porous silicon: material properties, visible photo- and electroluminescence, G. Bomchil és tsai.,
Applied Surface Science 65/66 1993, 394-407 old.
- [S8] Porous silicon: a route towards a Si-based photonics?, L. Pavesi,
Microelectronics Journal 27 1996, 437-448 old.
- [S9] Assessment of conditions influencing porous Si Electroluminescence, S. Sen és tsai.,
Journal of the Electrochemical Society Vol. 144 No. 6 1997 június, 2230-2233 old.

PS készítés és Fotolumineszcencia:

- [F1] Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, L. T. Canham, Applied Physics Letters 57 (10) 1990 szeptember 3, 1046-1048 old.
- [F2] Porous silicon formation: A quantum wire effect, V. Lehmann, U. Gösele,
Applied Physics Letters 58 (8) 1991 február 25., 856-858 old.
- [F3] Porous silicon formation mechanisms, R. L. Smith, S. D. Collins,
Journal of Applied Physics 71 (8) 1992 április 15., R1-R22 old.
- [F4] Formation mechanism of porous silicon layer by anodization in HF solution, T. Unagami,
Journal of the Electrochemical Society Vol. 127 No. 2 1980 február, 476-483 old.
- [F5] Relationship of processing parameters to photoluminescence intensity and mechanical failure in thick porous silicon layers, W. K. Chang és K. K. Gleason,
Journal of the Electrochemical Society Vol. 144 No. 4 1997 április, 1441-1446 old.
- [F6] Photoluminescence studies of thermal impurity diffused porous silicon layers, K. B. Sundaram és tsai.,
Journal of Materials Science 8 1997, 163-169 old.
- [F7] First-principles calculations of the electronic properties of silicon quantum wires, A. J. Read és tsai.,
Physical Review Letters Vol. 69 No. 8 1992 augusztus 24, 1232-1235 old.
- [F8] Absorption and emission of light in nanoscale silicon structures, M. S. Hybertsen,
Physical Review Letters Vol. 72. No. 10 1994 március 7, 1514-1517 old.

- [F9] Intrinsic origin of visible light emission from silicon quantum wires: Electronic structure and geometrically restricted exciton, T. Ohno és tsai.,
Physical Review Letters Vol. 69. No. 16 1992 október 19, 2400-2403 old.

Megvilágítás anódizálás alatt:

- [L1] Post-anodization filtered illumination of porous silicon in HF solutions: an effective method to improve luminescence properties, H. Koyama és tsai.,
Applied Physics Letters Vol. 65 No. 13 1994 szeptember 26., 1656-1658 old.
- [L2] Photo-assisted tuning of luminescence from porous silicon, H. Koyama és tsai.,
Journal of Applied Physics Vol. 74 No. 10 1993 november 15, 6365-6367 old.
- [L3] Oxide-free blue photoluminescence from photochemically etched porous silicon, H. Mizuno és tsai.,
Applied Physics Letters Vol. 69 No. 25 1996 december 16., 3779-3781 old.

PS Elektrolumineszcencia folyadék kontaktussal:

- [A1] Electroluminescence in the visible range during anodic oxidation of porous silicon films, A. Halimaoui és tsai., Applied Physics Letters 59 (3) 1991 július 15, 304-306 old.
- [A2] Efficient visible electroluminescence from highly porous silicon under cathodic bias, L. T. Canham és tsai., Applied Physics Letters 61 (21) 1992 november 23., 2563-2565 old.
- [A3] Visible light emission from a porous silicon/ solution diode, P. M. M. C. Bressers és tsai.,
Applied Physics Letters 61 (1) 1992 július 6., 108-110 old.
- [A4] Voltage-Controlled Spectral Shift of Porous Silicon Electroluminescence, A. Bsiesy és tsai.,
Physical Review Letters Vol. 71 No. 4 1993 július 26., 637-640 old.
- [A5] Relation between porous silicon photoluminescence and its voltage-tunable electroluminescence, A. Bsiesy és tsai., Applied Physics Letters 65 (26) 1994 december 26, 3371-3373 old.
- [A6] Photoluminescence of high porosity and of electrochemically oxidized porous silicon layers, A. Bsiesy és tsai., Surface Science 254 1991, 195-200 old.
- [A7] Electroluminescence of heavily doped p-type porous silicon under electrochemical oxidation in galvanostatic regime, S. Billat,
Journal of the Electrochemical Society Vol. 143 No 3 1996 március, 1055-1061 old.
- [A8] Emission of visible light from porous silicon during anodic oxidation, B. M. Lacquet, D. F. Malan,
Optical Engineering Vol. 33. No. 9 1994 szeptember, 2898-2902 old.
- [A9] Mechanisms of visible-light emission from electro oxidized porous silicon, J. C. vial és tsai.,
Physical Review Letters Vol. 45 No. 24 1992 június 15., 14171-14176 old.
- [A10] Analysis of the electroluminescence observed during the anodic oxidation of porous layers formed on lightly p-doped silicon, M. Ligeon és tsai.,
Journal of Applied Physics 74 (2) 1993 július 15., 1265-1271 old.
- [A11] Influence of wettability on anodic bias induced electroluminescence in porous silicon, A. Halimaoui,
Applied Physics Letters 63 (9) 1993 augusztus 30., 1264-1266 old.

Első működő PS LED-ek:

- [E1] Current induced light emission from a porous silicon device, A. Richter és tsai.,
IEEE Electron Device Letters Vol. 12. No. 12. 1991 december, 691-692 old.
- [E2] Visible electroluminescence from porous silicon, N. Koshida és tsai.,
Applied Physics Letters 60 (3) 1992 január 20, 347-349 old.

- [E3] Visible electroluminescence from porous silicon np heterojunction diodes, F. Namavar és tsai., Applied Physics Letters 60 (20) 1992 május 18, 2514-2516 old.
- [E4] Current injection mechanism for porous-silicon transparent surface light-emitting diodes, H. Maruska és tsai., Applied Physics Letters 61 (11) 1992 szeptember 14, 1338-1340 old.
- [E5] Energy bands in quantum confined silicon light-emitting diodes, H. Maruska és tsai., Applied Physics Letters 63 (1) 1993 július 5, 45-47 old.

PS LED MESA struktúrával:

- [M1] Intense light emission in diffused porous silicon junctions, V K Jain és tsai., Pure Applied Optics 3 1994, 225-229 old.
- [M2] Technologies for porous silicon devices, A. Gupta és tsai., Semiconductor Science and Technology 10 1995, 698-702 old.
- [M3] Visible light emission from heavily doped porous silicon homojunction pn diodes, Z. Chen és tsai., Applied Physics Letters 62 (7) 1995 február 15, 708-710 old.
- [M4] Effects of antimony diffusion into porous silicon light emitting diodes, K. Nishimura és tsai., Japanese Journal of Applied Physics Vol. 36 1997, L643-646 old.

PS LED-ek p-n homoátmenettel:

- [J1] Light-emitting porous silicon diode with an increased electroluminescence quantum efficiency, P. Steiner és tsai., Applied Physics Letters 62 (21) 1993 május 24, 2700-2702 old.
- [J2] Porous silicon light-emitting p-n junction, W. Lang és tsai., Journal of Luminescence 57 1993, 169-173 old.
- [J3] A porous silicon light-emitting diode with a high quantum efficiency during pulsed operation, N. Lalic, J. Linnros, Thin Solid Films 276 1996, 155-158 old.
- [J4] High quantum efficiency for a porous silicon light emitting diode under pulsed operation, J. Linnros és N. Lalic, Applied Physics Letters Vol. 66 No. 22 1995 május 29, 3048-3050 old.

n-Si/PS LED-ek:

- [N1] A phenomenological investigation on porous silicon electroluminescence, P. Steiner és tsai., Materials Research Society Symp. Proc. Vol. 298 1993, 397-402 old.
- [N2] Electroluminescence from porous silicon after metal deposition into the pores, P. Steiner és tsai., Thin Solid Films 255 1995, 49-51 old.
- [N3] Influence of different metallic contacts on porous silicon electroluminescence, P. Steiner és tsai., Thin Solid Films 276 1996, 159-163 old.
- [N4] Enhanced blue-light emission from an indium-treated porous silicon device, P. Steiner és tsai., Japanese Journal of Applied Physics Vol. 33 1994, 6075-6077 old.
- [N5] Visible electroluminescence from porous silicon diodes with an electropolymerized contact, N. Koshida és tsai., Applied Physics Letters Vol. 63 No. 19 1993 november 8, 2655-2657 old.
- [N6] Stable electroluminescence from reverse biased n-type porous silicon-aluminum Schottky junction device, S. Lazarouk és tsai., Applied Physics Letters Vol. 68 No. 15 1996 április 8, 2108-2110 old.
- [N7] Visible light from aluminum-porous silicon Schottky junctions, S. Lazarouk és tsai., Thin Solid Films 276 1996, 168-170 old.

El oxidált PS-ból poliszilícium kontaktussal:

- [C1] Stable and efficient electroluminescence from a porous silicon-based bipolar device, L. Tsybeskov és tsai., Applied Physics Letters 68 (15) 1996 április 8, 2058-2060 old.
- [C2] Efficient electroluminescence from oxidized porous silicon, L. Tsybeskov és tsai., Electrochemical Society Proc. 95-25, 34-47 old.
- [C3] Silicon-based visible light-emitting devices integrated into microelectronic circuits, K. D. Hirschman és tsai., Nature Vol. 384 1996 november 28, 338-341 old.
- [C4] Electroluminescence studies in silicon dioxide films containing tiny silicon islands, D. J. DiMaria és tsai., Journal of Applied Physics 56 (2) 1984 július 15., 401-416 old.
- [C5] Photoluminescence and electroluminescence in partially oxidized porous silicon, L. Tsybeskov, S. P. Duttagupta és P. M. Fauchet, Solid State Communication (USA) Vol. 95 No. 7. 1995, 429-433 old.
- [C6] A Si-based light-emitting diode with room-temperature electroluminescence at 1.1 eV, L. Tsybeskov és tsai., Applied Physics Letters Vol. 69 No. 22 1996 november 25, 3411-3413 old.

Töltéshordozó transzportfolyamatok vizsgálata PS-ban:

- [T1] Carrier transport in porous silicon light-emitting devices, C. Peng és tsai., Journal of Applied Physics Vol. 80 No. 1 1996 július 1., 295-300 old.
- [T2] Physics of semiconductor devices, S. M. Sze, Wiley Interscience, New York 1969, 403 old.
- [T3] Electrical, photoelectrical and electroluminescent properties of porous Si-c-Si heterojunctions, D. Dimova-Malinovska és tsai., E-MRS Symposium L-II-P2 1996
- [T4] Charge transport in porous silicon: considerations for achievement of efficient electroluminescence, J. Kocka és tsai., Thin Solid Films 276 1996, 187-190 old.
- [T5] Time resolved electroluminescence of porous silicon, F. Kozlowski és tsai., Thin Solid Films, 276 1996, 164-167 old.
- [T6] Characterization of a porous silicon diode with efficient and tunable electroluminescence, Nenad Lalic és Jan Linnros, Journal of Applied Physics 80 (10) 1996 november 15., 5971-5977 old.
- [T7] Mechanism of ac electrical transport of carriers in freshly prepared and aged porous silicon, V. P. Parkhutik és tsai., Journal of the Electrochemical Society, Vol. 143 No. 12 1996 december, 3943-3949 old.
- [T8] High-speed semiconductor devices, S. M. Sze, Wiley Interscience, New York 1990, 81. old.
- [T9] Transistors, R. M. Warner és B. L. Grung, Wiley Interscience, New York 1983, 548 old.
- [T10] Behavior of a rectifying junction at the interface between porous silicon and its substrate, N. J. Pulsford és tsai., Journal of Applied Physics Vol. 75 No. 1 1994 január 1., 636-638 old.
- [T11] Band alignment and carrier injection at the porous-silicon-crystalline silicon interface, M. Ben-Chorin és tsai., Journal of Applied Physics Vol. 77 No. 9 1995 május 1., 4482-4488 old.
- [T12] Electrical properties of luminescent porous silicon, H. Koyama, N. Koshida, Journal of Luminescence 57 1993, 293-299 old.
- [T13] Electric and photoelectric properties of high porosity silicon, J. Kocka és tsai., Physica Status Solidi (b) 190 1995, 27-33 old.
- [T14] About the I-V characteristics of metal-porous silicon diodes, G. Giebel, L. Pavesi, Physica Status Solidi (a) 151 1995, 355-361 old.

- [T15] Nonlinear electrical transport in porous silicon, M. Ben-Chorin és tsai.,
Physical Review B Vol. 49 No. 4 1994 január 15, 2981-2984 old.
- [T16] Investigations of the electrical properties of porous silicon, R. C. Anderson és tsai.,
Journal of the Electrochemical Society Vol. 138 No. 11 1991 november 11, 3406-3411 old.
- [T17] Carrier injection and transport in porous silicon Shottky diodes, N. J. Pulsford és tsai.,
Journal of Luminescence 57 1993, 181-184 old.
- [T18] Mechanism of visible electroluminescence from metal/porous silicon/n-Si devices, T. Oguro és tsai.,
Journal of Applied Physics Vol. 81 No. 3 1997 február 1, 1407-1412 old.
- [T19] A model for the electroluminescence of porous n-silicon, F. Kozlowski, P. Steiner és W. Lang,
Journal of Luminescence 57 1993, 163-167 old.
- [T20] Transient electroluminescence behavior and mechanism of a Shottky-type porous silicon diode, J. Wang és tsai.,
Journal of Applied Physics Vol. 75 No. 2 1994 január 15, 1070-1073 old.
- [T21] Carrier transport in thin films of silicon nanoparticles, T. A. Burr és tsai.,
Physical Review B Vol. 56 No. 8 1997 augusztus 15, 4818-4824 old.
- [T22] Light emission from nanocrystalline Si thin-film light emitting diodes due to tunneling carrier injection, T. Toyama, Y. Kotani és H. Okamoto,
Applied Physics Letters Vol. 72 No. 12 1998 március 23., 1489-1491 old.
- [T23] Hopping transport on a fractal: ac conductivity of porous silicon, M. Ben-Chorin és tsai.,
Physical Review B Vol 51. No. 4. 1995 január 15, 2199-2213 old.
- [T24] Transport study of self-supporting porous silicon, A. Fejfar és tsai.,
Applied Physics Letters Vol. 66 1995 február 27., 1098-1100 old.
- [T25] Electric and photoelectric properties of high porosity silicon, J. Kocka és tsai.,
Physica Status Solidi (b) 190 1995, 27-33 old.

EL Frekvenciafüggés:

- [R1] The frequency response of porous silicon electroluminescent devices, C. Peng és P. M. Fauchet,
Applied Physics Letters 67 (17) 1995 október 23., 2515-2517 old.
- [R2] High-speed semiconductor devices, S. M. Sze, Wiley Interscience, New York 1990, 590 old.
- [R3] The frequency response of an amplitude-modulated GaAs luminescence diode, Yung S. Liu és Donald A. Smith, Proceedings of the IEEE, 1975 március, 542-544 old.
- [R4] Frequency response of Ga_{1-x}Al_xAs light-emitting diodes, Hirofumi Namizaki és tsai.,
IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. ED-21, NO. 11, 1974 november, 688-691 old.
- [R5] 200 Mhz optical signal modulation from a porous silicon light emitting device, M. Balucani, S. La Monica és A. Ferrari, Applied Physics Letters Vol. 72 No. 6 1998 február 9., 639-640 old.

EL Stabilitás / Passziválás:

- [P1] Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature, L. T. Canham és tsai.,
Journal of Applied Physics Vol. 70 No. 1 1991 július 1, 422-431 old.
- [P2] Stability of electroluminescence and photoluminescence of porous silicon, F. Kozlowski és tsai.,
Thin Solid Films 276 1996, 284-286 old.
- [P3] Instabilities in electroluminescent porous silicon diodes, J. Linnros és tsai.,
Applied Physics Letters Vol. 69 No. 6 1996 augusztus 5, 833-835 old.

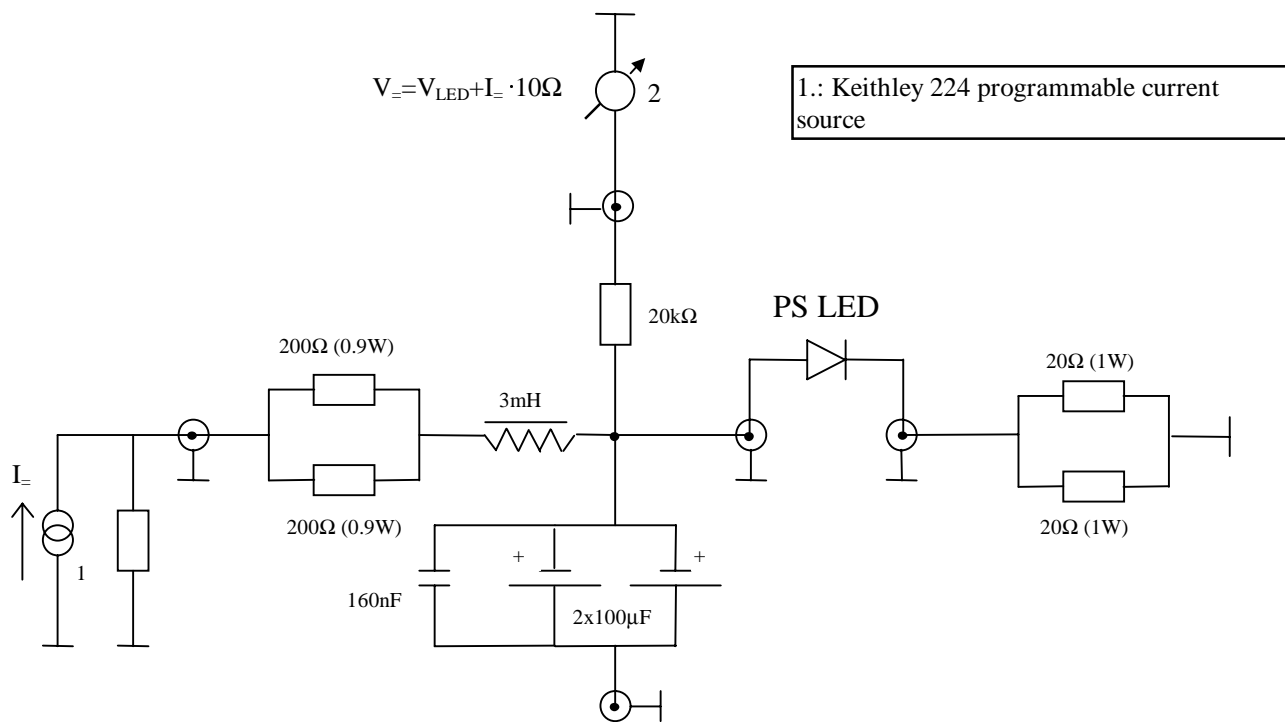
- [P4] Improvement of electroluminescence properties of light-emitting porous silicon, F. L. Zhang és tsai., Semiconductor Science and Technology 8 1993, 2015-2017 old.
- [P5] Electroluminescence in porous silicon, R. Sabet-Dariani és tsai., Journal of Applied Physics Vol. 75 No. 12 1994 június 15, 8008-8011 old.
- [P6] Surface modification of porous silicon by aluminum isopropoxide and its impact on electroluminescence, L. Zhang és tsai., Journal of the Electrochemical Society Vol. 143 No. 4 1996 április, 1390-1394 old.

Szerkezetvizsgálat:

- [I1] E. Kótai, Nucl. Instr. and Methods B85 (1994) 588.
- [I2] F. Pászti and E. Szilágyi, Pore structure investigations in porous silicon by ion beam methods, JVC-7
- [I3] F. Pászti, E. Szilágyi, Zs. Horváth, A. Manuaba, G. Battistig, Z. Hajnal, É. Vázsonyi, Morphological investigation of porous samples by resonant Rutherford backscattering Spectrometry, IBA-13
- [I4] M. Fried, T. Lohner, O. Polgar, P. Petrik, E. Vazsonyi, I. Barsony, J.P. Piel, J. L. Stehle, Thin Solid Films 276, (1996) 223
- [I5] M. Fried, H. Wormeester, E. Zoethout, T. Lohner, O. Polgár, I. Bársony, In situ spectroscopic ellipsometric investigation of vacuum annealed and oxidized porous silicon layers, Thin Solid Films 313-314, (1998), 459-463 old.
- [I6] M. Fried, O. Polgár, T. Lohner, S. Strehlke, C. Levy-Clement, Comparative study of the oxidation of thin porous silicon layers studied reflectometry, spectroscopic ellipsometry and secondary ion mass spectroscopy, Journal of Luminescence 80 1999, 147-152 old.
- [I7] C. Robert. L. Bideux, B. Gruzza, M. Cadoret, T. Lohner, M. Fried, E. Vázsonyi, G. Gergely, Spectroellipsometry and electron spectroscopy of porous Si thin thin films on p⁺ substrates Thin Solid Films 317, (1998), 210-213 old.
- [I8] T. Lohner, D. J. Wentink, E. Vázsonyi, M. Fried, Characterization of porous silicon layer structures by spectroellipsometry, Proc. of the 2nd Japan-Central Europe Joint Workshop on Modeling of Materials and Combustion, Nov 7-9, 1996, Budapest

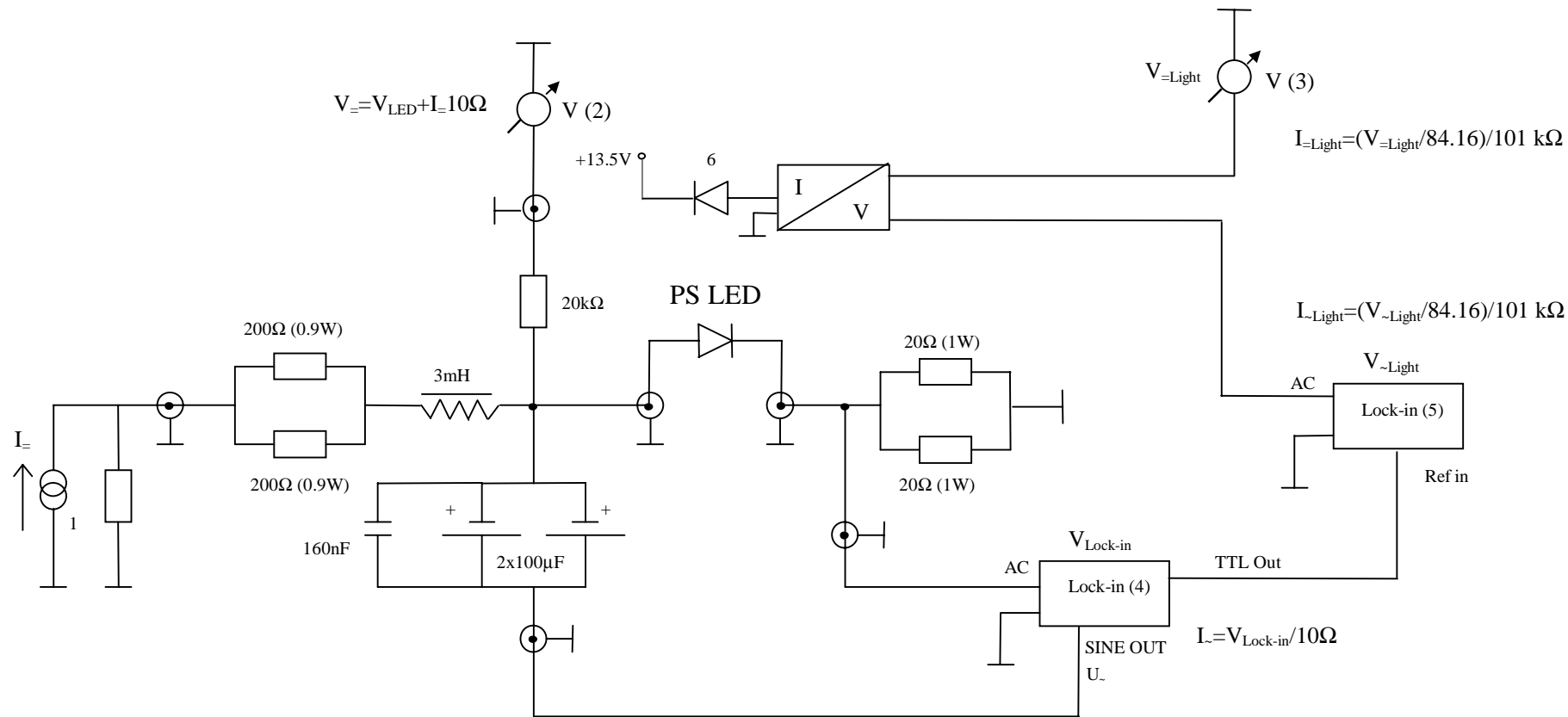
9. A dolgozatban használt jelölések és rövidítések listája

AO	:	anodikus oxidáció
RBS	:	Rutherford Backscattering Spectrometry (visszaszórásos spektrometria)
c-Si	:	egykristályos szilícium
EL	:	elektrolumineszcencia
FN	:	Fowler-Nordheim
HF	:	hidrogénfluorid
I_s	:	szaturációs áram
I_{sc}	:	short circuit current (rövidzárási áram)
ITO	:	indium-tin-oxide (indium-ón-oxid)
LED	:	light-emitting diode (fényemittáló dióda)
n	:	idealitási tényező
PE	:	power efficiency (teljesítményhatásfok)
PL	:	fotolumineszcencia
PS	:	pórusos szilícium
QC	:	quantum confinement (kvantum-fogság)
QE	:	quantum efficiency (kvantumhatásfok)
SCLC	:	space charge limited current (töltéskorlátozott áram)
SE	:	spectroscopic ellipsometry (spektroszkópai ellipszometria)
SEM	:	szekunder elektronmikroszkópia
TEM	:	transzmissziós elektronmikroszkópia
V_{BR}	:	break-down voltage (letörési feszültség)
V_{OC}	:	open circuit voltage (nyitott kapcsokon mért feszültség)



1. melléklet. Az áramgenerátoros DC mérési összeállítás

- 1.: Keithley 224 programozható áramgenerátor
- 2.: Keithley 617 programozható elektrometer 1.
- 3.: Keithley 617 programozható elektrometer 2.
- 4.: Stanford Research Systems SR830DSP Lock-in erősítő 1.
- 5.: Stanford Research Systems SR830DSP Lock-in erősítő 2.
- 6.: Hamamatsu Si PIN fotódióda S1223-01



2. melléklet. Az AC mérési összeállítás lock-in erősítővel

3. melléklet.

Az effektív többségi töltéshordozó mozgékonyaságok számítása SCLC áram I-V karakterisztikájából [T2]:

$$I = AKV^2 \quad K = \frac{8 \varepsilon \mu}{9 d^3}$$

d a PS réteg vastagsága, ε a PS dielektromos állandója, μ az effektív töltéshordozó mozgékonyaság, A a PS keresztmetszete.

$$\lg I = \lg(AK) + 2 \lg V$$

Azaz az áram logaritmusát a feszültség logaritmusának függvényében ábrázolva egy $m=2$ meredekségű egyenest kell kapnunk, mely $V=1$ V-nál ($\log 1=0$) az y tengelyt b -nél metszi, tehát:

$$\lg(AK) = b, \text{ melyből}$$

$$\mu = b \frac{9 d^3}{8 \varepsilon A} \left(\frac{m^2}{Vs} \right)$$

4. melléklet.

A potenciálgát magasságának számítása alagútáram I-V karakterisztikájából [T2]:

$$I \approx A \frac{V^2}{d^2} \exp\left(-\frac{E_0}{V} d\right) \quad E_0 = \frac{4\sqrt{2m^*} (q\phi_B)^{3/2}}{3q\hbar}$$

d az oxidréteg vastagsága, A a PS keresztmetszete, m^* az effektív tömeg és ϕ_B a potenciálgát magassága.

$$\lg \frac{I}{V^2} \approx \lg \frac{A}{d^2} - E_0 d \frac{1}{V} \lg e$$

Azaz $\lg(I/V^2)$ -et $1/V$ függvényében ábrázolva egyenest kell kapnunk, melynek meredeksége:

$$m = -E_0 d \lg e = -\frac{4\sqrt{2m^*} (q\phi_B)^{3/2}}{3q\hbar} d \lg e$$

melyből:

$$\phi_B = \sqrt[3]{\left(\frac{3}{4 \lg e 2\pi}\right)^2 \left(\frac{mh}{d}\right)^2 \frac{1}{2m^* q}} \quad m^* \sim 0.4 m_e$$

11. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek **Gyulai József** akadémikusnak a dolgozat elkészítéséhez nyújtott támogatásáért, tanácsaiért és azért, hogy az intézet keretein belül kutathattam.

Különösen köszönöm **Dr. Bársony Istvánnak** és **Mohácsy Tibornak** a mérési eredmények feldolgozásához, eszközfizikai értelmezéséhez, a publikációk elkészítéséhez nyújtott segítségét és a sok-sok izgalmas diszkusziót. Mohácsy Tibornak külön köszönettel tartozom a mérések összeállításához és mérőműszerek megtervezéséhez nyújtott nélkülözhetetlen segítségéért. Mindkettőjüknek hálával tartozom a dolgozat befejező szakaszához nyújtott támogatásukért és segítségükért, amikor Ők is gyakran saját szabadidejüket áldozták fel a dolgozat elkészülésének érdekében.

Köszönettel tartozom az **MFA félvezető laboratórium összes munkatársának**, ahol az összes minta és az összes elektromos mérés készült és ahol először férkőzhettem a félvezető technológia mindennapi közelségébe. A teljesség igénye nélkül szeretném megköszönni **Dr. Dücső Csabának** és **Ádám Antalnénak** támogatásukat. Dücső Csabának külön az LPCVD rétegleválasztásokat, Ádám Antalnénak pedig a publikációk elkészítéséhez nyújtott segítségét, továbbá **Páyer Károlynénak** a PS rétegek és a mintakészítéshez nyújtott segítségét, **Majoros Ákosnak** a termikus oxidnövesztéseket és diffúziókat, **Dr. Szabó Imrének** és **Ferenc Jánosnak** a plazmamarásokat, **Iványi Csabának** a fémezéseket és **Gondos Lajosnak** a mérőműszerek elkészítéséhez nyújtott segítségét.

Köszönöm **Vázsonyi Évának** a PS rétegek készítéshez nyújtott tanácsait, és azt, hogy a pórusos szilícium technológiát meghonosította, ezzel lehetővé téve számomra, hogy a PS LED technológia kifejlesztésén dolgozzak.

Köszönöm **Dr. Ferencz Kárpátnak** (SZFKI) az ITO kontaktusok leválasztását, melyekkel először sikerült átlátszó kontaktussal PS LED-eket készítenem.

Köszönöm **Dr. Varga Péternek** és **Dr. Püspöki Sándornak** az optikai mérések összeállításához kapott segítségét és műszereket, **Dr. Rácz Miklósnak** a spektrumméréseket.

Köszönöm **Illés Árpádnak** mérőműszerek megtervezéséhez nyújtott segítségét, **Mosoni Tamásnak** pedig a mérőszoftverek megírását.

Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni **Dr. Szilágyi Editnek** (RMKI) az RBS méréseket, **Dr. Lohner Tivadarnak** és **Dr. Fried Miklósnak** az SE méréseket, valamint **Dr. Vértessy Zófiának** a SEM és **Dr. Tóth Attilának** a TEM felvételeket.

A kutatásom anyagi kereteit, valamint a konferenciákon való részvételemet a doktoranduszi ösztöndíjam és a következő számú OTKA-k biztosították: T02802, F019165, T02802, T023534 és T033094.

**Vezetési folyamatok vizsgálata fényemittáló
pórusos szilícium szerkezetekben**

Ph.D. ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Készítette:
Molnár Kund

MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet
(MTA MFA), Budapest, 2002

Kapcsolódó fontosabb publikációk:

[K1] K. Molnár, T. Mohácsy, M. Ádám and I. Bársony, "Porous silicon light emitting diodes-mechanisms in the operation", *Optical Materials*, vol. 17, no. 1-2, pp. 111-116, June-July 2001.

[K2] K. Molnár, T. Mohácsy, P. Varga, É. Vázsonyi and I. Bársony, "Characterization of ITO/porous silicon LED structures", *Journal of Luminescence*, 80, pp. 91-97, 1999.

[K3] K. Molnár, T. Mohácsy, A. H. Abdulhadi, J. Volk, and I. Bársony, "On the nature of Metal-Porous Si-single crystal Silicon (MPS) diodes", *Physica Status Solidi (a)*, vol. 197, no. 1/2, May 2003.

[K10] I. Bársony, K. Molnár, T. Mohácsy, E. Vázsonyi, M. Ádám, T. Lohner, "Porous silicon - promises and prospects", *Hungarian - Korean Seminar on Integrated Circuits and Devices*, Budapest, Hungary, June 24-26, 1997, pp. 229-238

[K13] Dr. Ferenczi György Emlékalapítvány, 1998. évi Ferenczi-díj

Egyéb publikáció:

K. Molnár, G. Rappitsch, Z. Huszka and E. Seebacher, "MOS varactor modeling with a subcircuit utilizing the BSIM3v3 model", *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 49, no. 7, pp. 1206-1211, July 2002.

Kivonat

A pórusos szilícium (PS) szobahőmérsékleten nagy hatásfokú fotolumineszcenciájának (PL) felfedezése (1990) után a kutatások fő célja szilícium elektronikával integrálható PS fényemittáló diódák (LED-ek) készítése volt. Bár számos kutatócsoport sikeresen demonstrált elektrolumineszcenciát (EL), a PS-ban lezajló vezetési mechanizmusok és a fényemisszió feltételeinek általánosan elfogadott következetes magyarázata még mindig hiányzik.

A dolgozatban fém/PS/c-Si típusú struktúrákat vizsgáltam: Ag/PS/c-Si MESA szigetelt struktúrát p-típusú szubsztráton, és ITO/PS/c-Si struktúrát p- és n-típusú hordozón. A LED struktúrák készítését részletesen ismertetem. Az ITO/PS/c-Si szerkezet PS rétegének anódizálása alatt különböző teljesítményű halogén lámpákkal világítottam meg a szeleteket. Megvilágítást alkalmaztam a p-típusú szeletek esetében is, mely elősegíti a kisebb méretű szerkezetek kialakulását. A nagy pórusossággradiens a megvilágítás következményeként alakul ki.

A minták összetételét Rutherford visszaszórásos spektrometriával (RBS) analizáltam. Vékony, megvilágítással készült PS rétegek pórusosságát spektroszkópiai ellipszometriával (SE) vizsgáltam. SEM és TEM felvételek készültek vastagabb rétegek töreteiről. Az elektromos mérési összeállításokat ismertetem.

A PS rétegek magas hőmérsékleten végzett foszfordiffúziós adalékolásának hatását vizsgáltam az Ag/PS/c-Si MESA PS LED-ek működésére. Kimutattam, hogy minden utólagos adalékolás, mely hatással van a PS/c-Si átmenetre, hátrányosan befolyásolja a LED-ek hatásfokát.

Az ITO/PS/c-Si szerkezeteken vákuumban vettem fel az áram-feszültség karakterisztikákat különböző hőmérsékleteken a fényintenzitással együtt. Mindkét szubsztráttípus esetében megállapítottam, hogy a látható EL-ért a felelős vezetési

mechanizmus a Fowler-Nordheim alagútáram. Az áram-feszültség karakterisztika hőmérsékletfüggése és a kapacitás-feszültség karakterisztika frekvenciafüggése alapján az elektromos helyettesítőképeket meghatároztam.

A stabilitást és öregedést vizsgáltam levegőben és vákuumban, eljárást dolgoztam ki a környezeti hatások kiküszöbölésére. A szerkezetek fotoérzékenységet és a nedvesség befolyását szintén vizsgáltam.

Az új tudományos eredmények összefoglalása (Tézisek)

1. Si alapú fényemittáló diódákat (LED) valósítottam meg szilárd kontaktussal (Ag, Al ill. ITO) különböző pórusos szerkezeteken. Kidolgoztam a Si-LED előállítási technológiáját planáris kivitelben a pórusos dióda laterális szigetelése nélkül (blanket) [K2, K4, K9] valamint nitrid szigeteléssel, ill. MESA-mart, nem-planáris kivitelben p- és n-típusú Si szubsztráton [K6, K7, K10, K11].

2. Új eljárást dolgoztam ki a pórusosság optimális beállítására p-típusú Si szubsztrát anódizációja során (utókezelés nélkül), melynek lényege a többségi lyukkoncentráció nemegyensúlyi megemlése az elektrokémiai marás alatti intenzív megvilágítással [K2, K4].

3. Kimutattam, hogy passzívátlan pórusos Si alapú LED-ek megbízható elektromos és optikai minősítése csupán a környezeti hatások kiküszöbölésével lehetséges. Ennek megfelelően eljárást dolgoztam ki kontrollált atmoszférában (vákuumkriosztátban) történő eszközminősítésre [K2, K4, K9].

4. MESA típusú LED szerkezetekben kísérletileg kimutattam az elektrolumineszcens spektrum megváltozásának az okát a diffúziós adalékolás következtében, ami az egykristályos szubsztrátból injektált többségi töltéshordozók rekombinációjára vezethető vissza az ellentétes típusú rétegben, amely a diffúzió során alakult ki [K6, K7, K10, K11].

5. Módszert dolgoztam ki a pórusos Si alapú LED-ek egyen- és váltakozóáramú elektromos és optikai viselkedésének egyidejű mérésére, amely lehetővé teszi mind az elektromos (admittancia), mind az optikai (fényintenzitás) paraméterek hőmérsékletfüggő felvételét különböző frekvenciákon és munkapontokban [K2].

6. Kimutattam, hogy az elektrolumineszcencia mindkét szubsztrát típus esetében csak Fowler-Nordheim típusú áramból jön létre, amely az alacsonydimenziós (1D kvantumhuzal, ill. 0D kvantumpötty) szerkezetek bekapcsolását jelenti a rekombinációs folyamatokba [K2, K4, K9, K13].

7. Pórusos Si LED szerkezeteken bebizonyítottam, hogy a letörést megelőzően a zárókarakterisztika hasonló módon írható le, mint a hagyományos p-n-átmenetekben.

Az eltérő morfológiájú szerkezetekben letörés után ($V_R > V_{BR}$) n-típus esetén ($V_{BR} < 10V$) fellép a Fowler-Nordheim áram és a fényemisszió. P-típusú LED-eken ($V_{BR} > 30V$) $V_R < 30V$ mellett nem észlelhető fényemisszió, a hagyományos zárókarakterisztika figyelhető meg [K1, K3].

8. Meghatároztam a pórusos Si fényemittáló eszköz általános helyettesítő kapcsolását, amely leírja a LED elektromos viselkedését mind nyitó-, mind záróirányban mindkét szubsztrát típus esetén. A kapcsolás a szubsztrát-pórusos Si heterodiódából, és az ezzel sorbakapcsolt nemlineáris (F-N) és lineáris (pórusos Si) ellenállás párhuzamos kapcsolásából, valamint az ezeket áthidaló „egykristályos szigetetek” ellenállásából tevődik össze. A paraméterek meghatározását a hőmérsékletfüggő egyenáramú jelleggörbék alapján végeztem el [K1, K3, K5].

**Investigation of Transport Processes in
Porous Silicon Light-Emitting Structures**

Ph.D. THESIS

by
Kund Molnár

HAS Research Institute for Technical Physics and Materials
Science (MTA MFA), Budapest, 2002

Related publications:

- [K1] K. Molnár, T. Mohácsy, M. Ádám and I. Bársony, "Porous silicon light emitting diodes-mechanisms in the operation", *Optical Materials*, vol. 17, no. 1-2, pp. 111-116, June-July 2001.
- [K2] K. Molnár, T. Mohácsy, P. Varga, É. Vázsonyi and I. Bársony, "Characterization of ITO/porous silicon LED structures", *Journal of Luminescence*, 80, pp. 91-97, 1999.
- [K3] K. Molnár, T. Mohácsy, A. H. Abdulhadi, J. Volk, and I. Bársony, "On the nature of Metal-Porous Si-single crystal Silicon (MPS) diodes", *Physica Status Solidi (a)*, vol. 197, no. 1/2, May 2003.
- [K10] I. Bársony, K. Molnár, T. Mohácsy, E. Vázsonyi, M. Ádám, T. Lohner, "Porous silicon - promises and prospects", *Hungarian - Korean Seminar on Integrated Circuits and Devices*, Budapest, Hungary, June 24-26, 1997, pp. 229-238.
- [K13] Dr. György Ferenczi foundation, 1998 Ferenczi prize.

Other publication:

K. Molnár, G. Rappitsch, Z. Huszka and E. Seebacher, "MOS varactor modeling with a subcircuit utilizing the BSIM3v3 model", *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 49, no. 7, pp. 1206-1211, July 2002.

Abstract

After the discovery of strong visible room-temperature photoluminescence (PL) from porous silicon (PS) in 1990 the ultimate goal of research was to fabricate high quality PS light emitting diodes (LEDs) that can be integrated with silicon microelectronics. Although electroluminescence (EL) in PS has been demonstrated by a number of groups, there is lack of a generally accepted, consistent explanation of the mechanisms of carrier transport in PS and the conditions of light emission.

In this work metal/PS/c-Si type structures have been investigated: Ag/PS/c-Si MESA isolated structure on p-type substrate and ITO/PS/c-Si structure fabricated on anodized p-type and n-type Si substrates. The fabrication of the LED structures is described in detail. In the case of the ITO/PS/c-Si structure halogen lamps of different powers were used during the anodization process to illuminate the wafers. Light assistance was applied even in the case of the p-type wafers to facilitate the formation of smaller particles. The large gradient in the porosity is the result of the illumination.

The sample composition has been analyzed by Rutherford Backscattering Spectrometry. Thin PS layers have been characterized by spectroscopic ellipsometry. SEM and TEM micrographs have been taken on the fracture surfaces of thicker layers. The experimental setups of the electrical measurements are presented.

The effects of high temperature phosphorus doping of PS layers on the performance of the Ag/PS/c-Si MESA type PS LEDs have been investigated. It is shown that any additional doping step affecting the transition region from PS into the single crystal will have a detrimental effect on EL compared to the non diffused case.

The ITO/PS/c-Si structure has been characterized in vacuum by recording the current-voltage characteristics and the

simultaneous light emission at different temperatures. The dominating current carrying mechanism responsible for visible light emission in both substrate types has been identified to be Fowler-Nordheim tunneling. Equivalent circuits supported by the temperature dependence of the current-voltage characteristics and the frequency dependence of the capacitance-voltage characteristics are developed.

Stability and aging in air and vacuum were also investigated, and means for avoiding their detrimental effects in the experiments are suggested. Photosensitivity and the influence of adsorption of moisture are also discussed.

Review of new scientific results (Theses)

1. I fabricated Si based light-emitting diodes (LEDs) with solid-state contacts (Ag, Al and ITO) on different porous structures. I developed the Si-LED planar technology without lateral isolation of the porous diode (blanket) [K2, K4, K9] and with nitride isolation and the MESA etched nonplanar technology on p- and n-type Si substrates [K6, K7, K10, K11].

2. I developed a new method of adjusting the optimum porosity during anodization on p-type Si substrates (without post anodization treatment). The point is the none equilibrium increase of the majority hole concentration with intense illumination during electrochemical etching [K2, K4].

3. I showed that reliable electrical and optical characterization of unpassivated porous Si based LEDs is only possible by excluding the influence of the ambient. According to this finding I developed a device characterization method in controlled atmosphere (in vacuum cryostat) [K2, K4, K9].

4. In the case of the MESA type LED structures I proved experimentally that the change in the electroluminescence spectrum is due to recombination of injected majority carriers from the crystalline substrate in the opposite doping type region, which is created by diffusion [K6, K7, K10, K11].

5. I developed a characterization method of DC and AC electrical and optical behavior of porous Si based LEDs. The setup enables simultaneous temperature dependent recording of the electrical (admittance) and optical (intensity) parameters at different frequencies and bias points [K2].

6. I demonstrated in case of both substrate types that electroluminescence originates from Fowler-Nordheim type of current, which means the inclusion of low dimensional structures (1D quantum wire or 0D quantum dot) in the recombination process [K2, K4, K9, K13].

7. I proved that in porous Si LEDs before breakdown the reverse characteristics can be described similar to traditional p-n junctions. In structures having different morphologies after breakdown ($V_R > V_{BR}$), in the case of n-type ($V_{BR} < 10V$) Fowler-Nordheim current and light emission occurs. In the case of the p-type structures ($V_{BR} > 30V$) $V_R < 30V$ no light emission can be detected and the traditional reverse characteristics can be observed [K1, K3].

8. I determined the generally valid equivalent circuit of porous Si light emitting devices, which describes the electrical behavior of the LED both under forward and reverse operation in the case of both substrate types. The circuit consist of the substrate-porous Si heterojunction, in series the parallel connection of a nonlinear (F-N) and a linear (porous Si) resistance and the shunting resistance of the crystalline islands. Parameter extraction have been done using the DC characteristics recorded at different temperatures [K1, K3, K5].