

ZnSe/Si HETEROEKLEM YAPININ FOTOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hüseyin Kaan KAPLAN *
Sertan Kemal AKAY **

Alınma: 18.01.2018; düzeltme: 01.03.2019; kabul: 18.03.2019

Öz: ZnSe/Si Heteroeklem yapı, n-tipi silisyum (Si) alttaş üzerine çinko selenit (ZnSe) ince filmin termal buharlaşma tekniği kullanılarak kaplanmasıyla üretilmiştir. Üretilen filmin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri, x-ışınları kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve UV-vis spektrofotometre yardımıyla incelenmiştir. XRD ve SEM analizleri ZnSe ince filmin Si alttaş üzerini kaplayacak şekilde ve poli kristal yapıda olduğunu göstermektedir. ZnSe ince filmin Zn – Se elemental kompozisyonunun belirlenmesi için 5 farklı bölgede EDX analizi gerçekleştirilmiştir. Yasak enerji bant aralığı yaklaşık 2,86 eV olarak hesaplandı. Üretilen yapının elektriksel parametreleri hem standart yöntem hem de Cheung-Cheung yöntemiyle elde edildi. Akım – voltaj ölçümlerinden bariyer yüksekliği, idealite faktörü ve seri direnç değerleri belirlendi. Ayrıca, heteroeklem yapının dalga boyuna bağlı foto tepki ölçümleri gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Si, ZnSe, Heteroeklem, Fotoelektrik özellikler, Termal buharlaşma

Investigation of Photoelectrical Properties ZnSe/Si Heterojunction Structure

Abstract: The ZnSe/Si heterojunction structure was fabricated by coating ZnSe thin film onto n-type Si substrate using thermal evaporation technique. The structural and optical properties of the produced film were investigated by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and UV-vis spectrophotometer. The XRD and SEM analysis showed that ZnSe thin film is well coated on Si surface and has polycrystalline structure. EDX analysis was performed in 5 different regions in order to determine the elemental composition of ZnSe thin film. The energy band gap is found approximately 2.86 eV. Electrical parameters of the fabricated structure were determined with both standard method and Cheung-Cheung method. The ideality factor, barrier height and series resistance values were determined from current – voltage measurements. In addition, the wavelength dependent photo response measurements of heterojunction structure were performed.

Keywords: Si, ZnSe, Heterojunction, Photoelectrical properties, Thermal evaporation

* Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nilüfer, Bursa, Türkiye

** Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 16059, Nilüfer, Bursa, Türkiye

İletişim Yazarı: Sertan Kemal Akay (kakay@uludag.edu.tr)

1. GİRİŞ

Heteroeklemler iki farklı yarıiletken yapı arasında ilginç elektriksel ya da elektro optik özelliklere sahip kontaklardır. Heteroeklemler, sadece n ve p tipi gibi iki farklı yarıiletkenin bir araya getirilmesiyle oluşan yapılar değil aynı zamanda metal ve yarıiletkenler arasında oluşturulan omik kontaklar olarak da bilinmektedirler (Milnes ve diğ., 1972). Bir heteroeklemi en iyi anlamının yolu enerji bant yapılarını incelemektir. Optoelektronik cihazlarda, enerji ve potansiyel değişimlerini kontrol ederek yük iletim kontrolünü sağlamaları nedeniyle önemli bir yere sahiptirler (Kaplan 2017).

Periyodik tablonun II-VI grubunda yer alan yarıiletken bileşikler, ilginç optik ve elektrik özellikleri nedeniyle teknolojide yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu yapılardan biri olan Çinko Selenit (ZnSe), 2,7 eV' luk direkt bant aralığı nedeniyle foto diyotlar, ışık yayan diyotlar, lazer diyotlar gibi optoelektronik cihazların üretiminde ve güneş pillerinde önemli bir yere sahiptir (Güzeldir ve diğ., 2010; Yudar ve diğ., 2017).

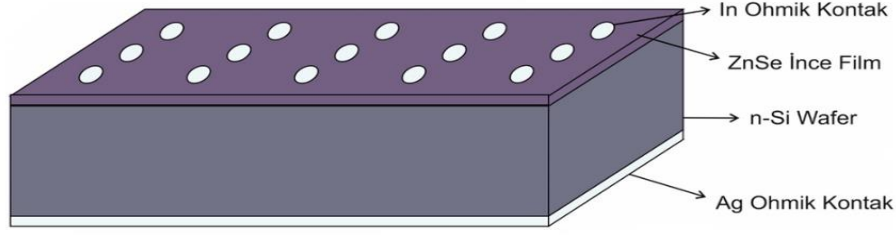
ZnSe ince filmler, moleküler demet epitaksi, metal organik kimyasal buhar depolama, radyo frekans saçtırma, puls lazer depolama, termiyonik vakum ark, termal buharlaşma ve elektrodepozisyon gibi çeşitli teknikler yardımı ile üretilmektedir. Vakum buharlaşma gibi teknikler depolama parametrelerinin kontrolü sayesinde yüksek kalitede malzeme üretilmesine olanak sağlamaktadır (Gonzalez ve diğ., 2014).

Bu çalışmada, katkısız ZnSe ince filmler aynı anda ve aynı vakum şartları altında hem cam hem de n-tipi Silisyum (Si) alttaş üzerine termal buharlaşma tekniği kullanılarak üretildi. n-tipi Si üzerine büyütülen katkısız ZnSe ile ZnSe/Si heteroeklem yapı elde edildi. Cam üzerine büyütülen ZnSe ince film kullanılarak oda sıcaklığında UV-Vis soğurma ve geçirgenlik ölçümleri yapıldı. Üretilen filmin yapısal ve morfolojik özellikleri XRD ve SEM, elektriksel özellikleri Akım-Voltaj grafikleri ve optik özellikleri de UV-vis spektrofotometre yardımıyla karakterize edildi.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. In/ZnSe/Si/Ag Heteroeklem Yapının Üretimi

In/ZnSe/n-Si/Ag heteroeklem yapıyı üretmek için (100) yönelimli ve 1-10 ohm.cm öz direncine sahip n-tipi Si alttaş kullanıldı. Üretimden önce n-tipi Si ve cam alttaşlar 5 dakika süre ile etanol ve ardından ultra saf su ile ultrasonik temizleyici sistemi kullanılarak ön temizlik işlemleri gerçekleştirildi. Si alttaşlar üzerindeki doğal oksit tabakasının temizlenmesi ve diğer pürüzlülüklerin giderilmesi için %10 HF (Hidroflorik asit) çözeltisinde 2 dakika süre ile aşındırma uygulanmış ve hemen akabinde ultra saf su ile durulama yapıldı. Durulamadan sonra n-tipi Si alttaşlar mat yüzeylerine omik kontak yapmak amacıyla hemen kaplama ünitesine yerleştirildi. %99,995 saflığa sahip 50 mm çapında Ag (Gümüş) parçacık 10^{-5} Torr basınç altında n-tipi Si alttaşların arka yüzeylerine 130 nm kalınlığında olacak şekilde kaplandı. Daha iyi bir omik kontak oluşması için numuneler N_2 atmosferinde $150^{\circ}C$ ' de 10 dakika süre ile ısıtılma tabi tutuldu. n-tipi Si parlak yüzeyi kenarları maskelendikten sonra %10 HF asit çözeltisinde 2 dakika süre ile aşındırma uygulanmış ve ultra saf su ile durulandı. Temizleme işlemlerinin ardından numuneler termal buharlaştırıcı sistemine yerleştirildi. Vakuma alma işleminden sonra n-tipi Si alttaşın üst yüzeyine ZnSe ince film kaplaması için %99,99 saflıkta, 2 mm kalınlığında ve 30 mm çapında ZnSe kütlesi kullanıldı. Kaplama işlemi 10 dakika, 105 A akım ve 10^{-5} Torr basınç altında gerçekleştirildi. Kaplama sırasında alttaş dönme hızı 9 rpm olmuştur. Son olarak, In/ZnSe/n-Si/Ag heteroeklem yapıyı elde etmek için ZnSe ince film üzerine uygun bir metal maske yardımıyla 2 mm çapında indiyum (In) noktalar buharlaştırılarak ön omik kontak oluşturuldu. Bu işlemler sonucunda üretilen yapı $150^{\circ}C$ ' de 10 dakika süre ile ısıtılma tabi tutularak In/ZnSe/n-Si/Ag heteroeklem yapı elde edildi (Şekil 1).



Şekil 1:

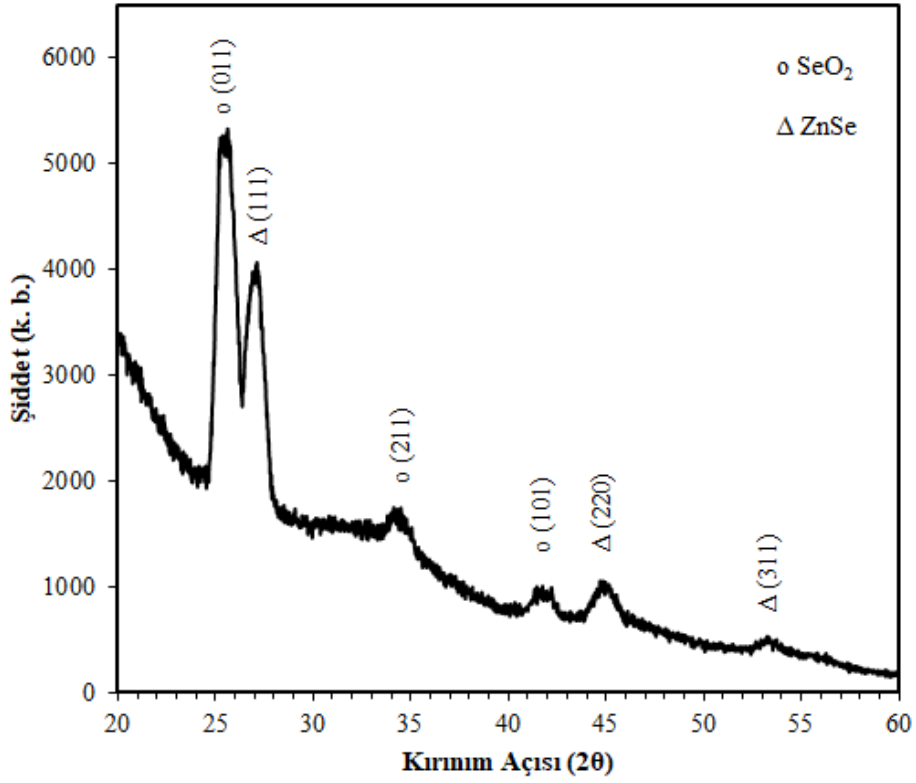
In/ZnSe/n-Si/Ag heteroeklem yapının şematik gösterimi(ölçekli değildir)

ZnSe ince film kalınlığı termal buharlaşma ünitesinde, üretim aşamasında kuartz kalınlık monitörü kullanılarak 200 nm olarak ölçüldü. ZnSe ince filmin kristal özelliklerini incelemek için Shimadzu XRD-6000 (XRD, Japonya) X-ışını kırınımı cihazı kullanıldı. Analizler, Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) ışınımı kullanılarak 40,0 kV ve 30,0 mA altında gerçekleştirildi. Filmin yüzey morfolojisi Carl Zeiss Evo40 (Carl Zeiss, İngiltere) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile 20 kV potansiyel altında incelendi. ZnSe ince filmin optik soğurma ölçümleri için 2700 Shimadzu UV-Vis spektrofotometre (Japonya) kullanıldı. Heteroeklem yapının dalga boyuna bağlı foto tepki ölçümleri Oriel Apex2 100 W kuartz tungsten halojen lamba, Corner stone 260 Monokromator ve SR830 DSP yükselteci yardımıyla gerçekleştirildi.

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

3.1. XRD Analizleri

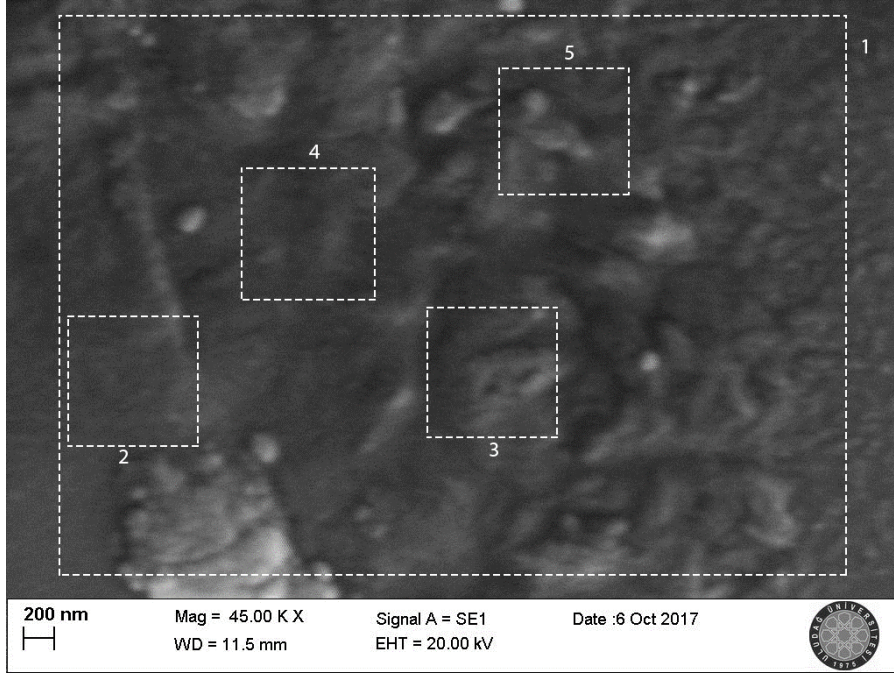
ZnSe ince filmin XRD analiz sonuçları Şekil 2’de görülmektedir. Elde edilen piklerden ZnSe ince filmin kübik yapıya sahip olduğu ortaya çıkmıştır. XRD deseninden görülebileceği gibi, ZnSe ince film farklı düzlemlere ve yönetime sahip olan polikristallerden oluşmaktadır. Ayrıca yapıda Orosel ve diğ. (2004) ve Park ve diğ. (2016) çalışmalarındaki SeO₂ pikleri ile örtüşen piklere de rastlanılmıştır. Her iki faz ile ilgili yönelimler şekil üzerinde belirtilmiştir. Kristal yapıya ait elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur (Güzeldir ve diğ., 2010). ZnSe ince filmin ortalama kristal boyutu en baskın kristal yönelimi (111) için Debye-Scherrer formülü (Cullity, 1978) kullanılarak 100 Å olarak ölçüldü. Ayrıca, dislokasyon yoğunluğu Williamson Smallman bağıntısı ve örgü gerilmesi de $\epsilon = \beta/4 \tan \theta$ denklemi (Salih ve diğ. 2017) kullanılarak sırasıyla $10 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ ve $1,98 \times 10^{-2}$ olarak elde edildi.



Şekil 2:
Si üzerine büyütülen ZnSe ince filmin XRD deseni

3.2. Üretilen ZnSe İnce Filmin SEM Analizi

Yüzey morfolojisinin görüntülenmesinde SEM cihazı yaygın olarak tercih edilmektedir. Şekil 3' de, ZnSe ince filmin yüzey morfolojisinin SEM cihazı ile görüntülenmesi verilmektedir. Elde edilen görüntüden ve yüzey üzerinde 5 farklı bölgede (Şekil 3 üzerinde ölçüm alınan bölgeler gösterilmiştir) gerçekleştirilen EDX analizinden kaplamanın tüm yüzeye homojen bir şekilde dağıldığı ve yapının %51 Zn ve %49 Se atomik bileşenden oluşacak şekilde gerçekleştiği sonucuna varıldı. Herhangi bir ısıl işleme tabi tutulmadan SEM görüntüleri alındığından, yüzey üzerinde kısmi bölgelerde topaklaşma şeklinde birikimlerin olduğu gözlemlendi. ZnSe ince filmin yüzey yapısı ile ilgili en net görüntülere, kullanılan cihazın çözünürlüğü de göz önüne alınarak 45000 büyütmede, 200 nm ölçeğinde ve 20 kV potansiyel altında ulaşıldı.



Şekil 3:

ZnSe ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analizlerinin gerçekleştirildiği bölgeler

3.3. In/ZnSe/n-Si/Ag Heteroeklem Yapının Akım-Voltaj (I-V) Davranışları

In/ZnSe/n-Si/Ag heteroeklem yapının oda sıcaklığında ölçülen yarı logaritmik karanlık akım-voltaj (I-V) grafiği Şekil 4’ de görülmektedir. Elektriksel ölçümlerin yapıldığı numune (1x1) cm² boyutundadır ve 1 mm çapında In omik kontakta sahiptir. Karanlık I-V grafiğinden, oluşturulan yapının doğrultucu özellik gösterdiği ve artan akım ile voltajın arttığı görülmektedir. Heteroeklem yapılar için kullanılan ve akım taşıma mekanizması olarak da bilinen termiyonik emisyon teorisi yardımıyla akım voltaj değişimi aşağıda Denklem 1 ile verilmektedir (Sze, 1981).

$$I = I_S \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

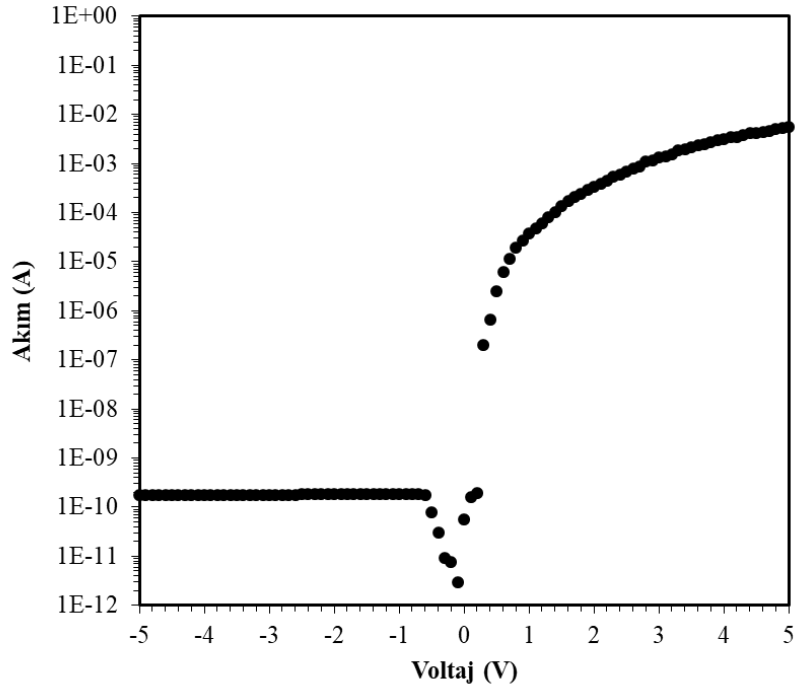
Burada n, q, k ve T sırasıyla idealite faktörü, elektronik yük, Boltzmann katsayısı ve mutlak sıcaklıktır. I_S ise, doyum akımı olarak bilinir ve

$$I_S = AA^*T^2 \left[\exp\left(\frac{q\phi_b}{kT}\right) \right] \quad (2)$$

denklemini ile ifade edilir. A, diyot alanı, A*, Richardson sabiti (n- tipi Si için =112 AK⁻²m⁻²) ve ϕ_b , bariyer yüksekliğidir. İdealite faktörü n, yarı logaritmik I-V grafiğinin ileri besleme eğrisi yardımıyla belirlenebilir ve denklem 1’ den türetilerek aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir (Rhoderick ve diğ., 1988).

$$n = \frac{q}{kT} \left(\frac{dV}{d(\ln(I))} \right) \quad (3)$$

İdealite faktörü n , 1,26 olarak ölçüldü. Bu bulgu ideal değer olan 1'e yakın olarak gerçekleşmiştir. Bununla birlikte üretilen In/ZnSe/n-Si/Ag heteroeklem yapının ideal bir diyot gibi davrandığı sonucu ortaya çıkmıştır. Yokoyama ve diğ. (2000)' nin bulguları ile bu çalışmada elde edilen idealite faktörü n , uyumluluk göstermektedir. Φ_b bariyer yüksekliği de 0,87 eV olarak ölçüldü.



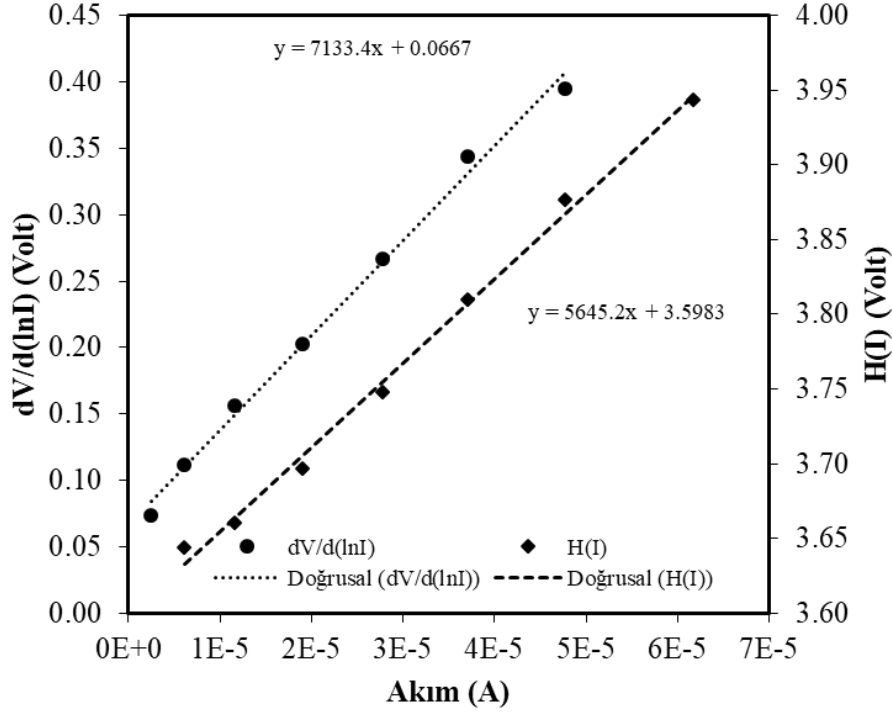
Şekil 4:

In/ZnSe/n-Si/Ag Heteroeklem yapının oda sıcaklığında yarı logaritmik Akım-Voltaj grafiği

ZnSe/n-Si heteroeklem yapının elektriksel özelliklerine etki eden önemli bir diğer parametrede seri direnç etkisidir. Bu parametre Cheung-Cheung (1986) yöntemi kullanılarak belirlenmektedir. Kullanılan yöntem Denklem 4' de verilmektedir.

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = \frac{nkT}{q} + IR_S \quad (4)$$

Burada R_S , seri dirençtir. Şekil 5'de görülen $dV/d(\ln I) - I$ ve $H(I) - I$ fonksiyonlarına ait grafikleri kullanarak diyot parametreleri n , Φ_b ve R_S belirlenebilir. Şekil 5'deki grafiklerden elde edilen veriler, denklem 4'te kullanılarak R_S değeri 5,6 k Ω olarak hesaplandı. R_S değerinin yüksek olması üretilen filmde oluşan oksitlenmeden ileri gelmektedir. Ayrıca n , idealite faktörü 2,67 ve Φ_b , bariyer yüksekliği değeri de 0,74 eV olarak belirlendi. Ölçümler sonucunda elde edilen değerlerin karşılaştırılması Tablo 1' de belirtildiği gibidir.



Şekil 5:

In/ZnSe/n-Si/Ag Heteroeklem yapının oda sıcaklığındaki $dV/d(\ln I)$ -I ve $H(I)$ -I grafikleri

Tablo 1. In/ZnSe/n-Si/Ag Heteroeklem yapının Akım-Voltaj parametreleri

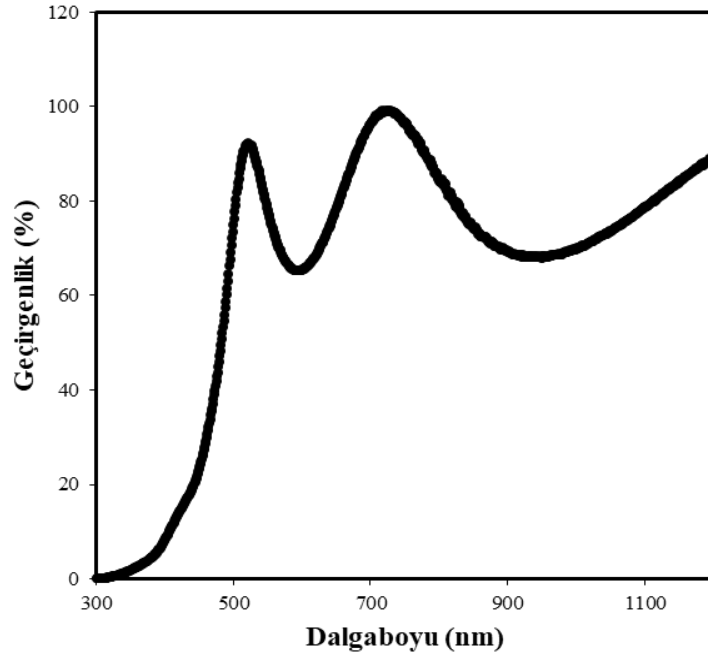
Elektriksel parametreler	n	Φ_b (eV)	R_s (k Ω)
Standart Yöntem	1,26	0,87	--
Cheung-Cheung Yöntemi	2,67	0,74	5,1

3.4. ZnSe İnce Filmin Optik Özellikleri

ZnSe ince filmin 300-1200 nm dalga boyu aralığındaki optik soğurma spektrumu Şekil 6' da görüldüğü gibidir. ZnSe ince filmin 700-800 nm aralığında optik geçirgenliği %99,2' ye ulaşmaktadır. ZnSe ince filmin yasak enerji bant aralığını (E_g) belirlemek için Tauc denklemi kullanıldı (Tauc, 1974).

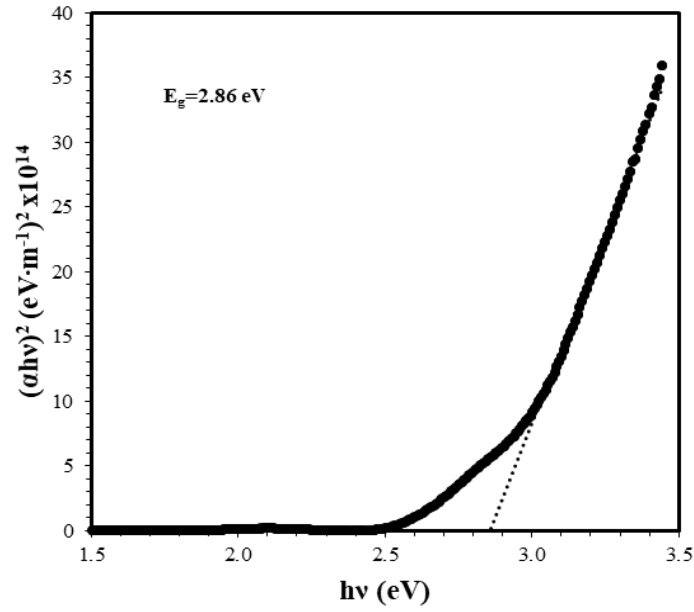
$$\alpha hv = K(hv - E_g)^m \quad (5)$$

Burada α , soğurma katsayısı, h , Planck sabiti, ν , foton frekansı, K , bir sabit ve m ince filmin optik geçiş türüne ait bir katsayıdır. ZnSe direkt bant geçişli bir yapı olduğundan m katsayısı 1/2 olarak alındı. E_g , yasak enerji bant aralığı $(\alpha hv)^2$ nin hv 'ye bağlı değişimi çizilerek belirlenir (Şekil 7). Şekil 7' de görülen fit doğrusunun yatay eksenini kestiği nokta E_g , yasak enerji bant aralığı değerini vermektedir. Bu değer 2,86 eV olarak hesaplandı.



Şekil 6:

ZnSe ince filmin 300-1200 nm dalga boyu aralığındaki optik geçirgenlik değişimi



Şekil 7:

ZnSe ince filmin $(\alpha hv)^2$ nin Foton Enerjisi $h\nu$ 'ye bağlı değişimi

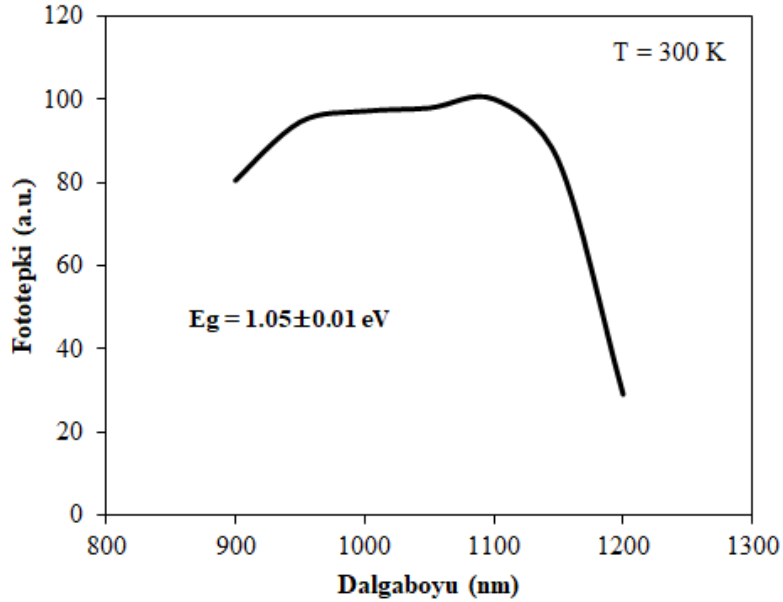
3.5. In/ZnSe/n-Si/Ag Heteroeklem Yapının Foto Duyarlılık Davranışı

In/ZnSe/n-Si/Ag heteroeklem yapının oda sıcaklığında foto tepkisinin dalga boyuna bağlı değişimi Şekil 8’ de görülmektedir. Şekil 8’ de, foto tepkinin %50’ ye düştüğü değere karşılık gelen dalga boyundan Si tabakasının yasak enerji aralığı $1,05 \pm 0,01$ eV olarak hesaplandı.

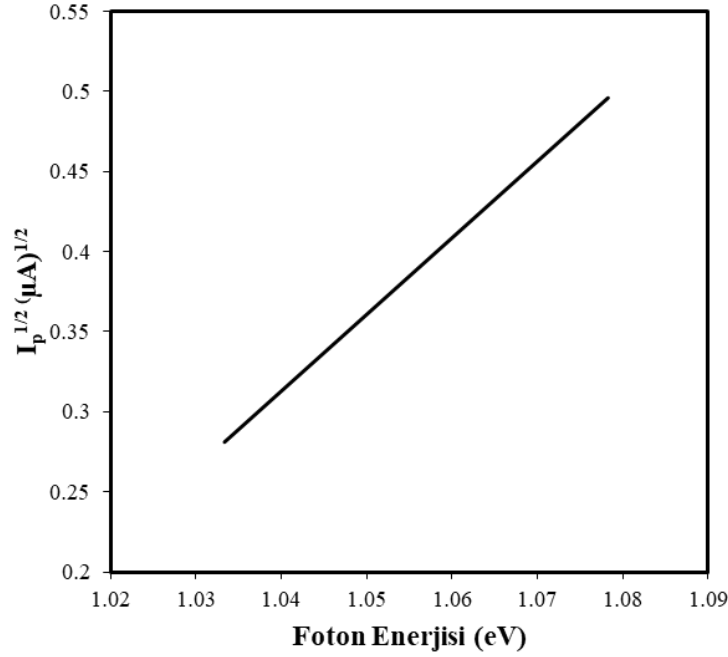
Fotoakım yasak bant enerjisi E_g ile foton enerjisi $h\nu$ arasındaki enerji fazlalığına bağlıdır. Yasak bant kenarından enerji fazlalığı ile bağlantılı olarak fotoakım bant aralığı türünü belirler.

$$I \propto (h\nu - E_g)^2 \quad (6)$$

ZnSe gibi direkt bantlı yarıiletkenler için Denklem 6 ifadesi kullanılarak Şekil 9’ daki foto tepkinin foton enerjisine bağlı değişim grafiği çizilebilir. Şekil 9’ daki grafiğin enerji eksenini kestiği değerden Si yasak bant aralığı 0,98 eV olarak belirlendi. Kaplan ve diğ. (2018) çalışmalarında elde ettikleri değer ile $(1,01 \pm 0,02)$ eV değeri ile uyumludur.



Şekil 8:
ZnSe ince filmin foto duyarlılığın dalga boyuna bağlı değişimi



Şekil 9:

Fotoakımın karekökünün bant kenarı yakınındaki foton enerjisi $h\nu$ ' ye bağlı değişimi

4. SONUÇLAR

ZnSe nano yapıları ince filmler n-Si ve cam altlık üzerine termal buharlaşma tekniği kullanılarak başarılı bir şekilde büyütüldü. Üretilen filmin kalınlığı 200 nm olarak ölçüldü. XRD ve SEM analizleri, ZnSe ince filmin Si yüzeyi üzerine iyice kaplandığını ve poli kristal karakterizasyon sergilediğini gösterdi. Enerji dağılımlı x-ışınları analizi ZnSe ince filmin Zn:Se oranının yaklaşık 1 olduğunu göstermektedir. Optik ölçümler ZnSe ince filmin 500-750 nm bölgesinde en yüksek optik geçirgenlik değerlerine sahip olduğu sonucunu ortaya çıkardı. Yasak enerji bant aralığı 2,86 eV olarak hesaplandı. In/ZnSe/n-Si/Ag heteroeklem yapının akım-voltaj ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Elektriksel ölçümler hem standart yöntem hem de Cheung-Cheung yöntemiyle karşılaştırma yapılarak elde edildi. Bariyer yüksekliği, idealite katsayısı ve seri direnç 0,74 eV, 1,26 ve 5,1 k Ω olarak belirlendi. ZnSe/n-Si heteroeklem yapının dalga boyuna bağlı foto tepki değişimleri incelendi. Uzun dalga boyu bölgesinde gerçekleştirilen ölçümler ZnSe ince filmin cam tabaka olarak kullanılabilirliğini, yani uzun dalga boyu bölgesinde ZnSe ince filmin gelen ışınmayı tamamen geçirdiği ve soğurmanın heteroeklemin Si tarafında olduğunu gösterdi. Sonuç olarak üretilen yapının 900-1200 nm dalga boyları arasındaki bölgede foto detektör olarak kullanılabilirliği belirlendi.

KAYNAKLAR

1. Cheung, S.K., Cheung, N.W. (1986) Extraction of Schottky diode parameters from forward current voltage characteristics, Applied Physics Letters, 49, 85-87 doi.org/10.1063/1.97359
2. Cullity, B.D. (1978) Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA
3. Gonzalez, A.P.P., Lora, H.G.C., Carreno, L.D.L., Martinez, H.M., Salcedo, N.J.T. (2014) Physical properties of ZnSe thin films deposited on glass and silicon substrates, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 75, 713-725. doi:10.1016/j.jpcs.2014.01.012

4. Güzelidir, B., Sağlam, M., Ateş, A. (2010) Analysis of the electrical characteristics of Zn/ZnSe/n-Si/Au-Sb structure fabricated using SILAR method as a function of temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 506, 388-394. doi:10.1016/j.jallcom.2010.07.013
5. Milnes, A.G., Feucht, D. L. (1972) *Heterojunctions and Metal- Semiconductor Junctions*, Academic Press, New York and London.
6. Rhoderick, E.H., Williams, R.H. (1988) *Metal-Semiconductor Contacts*, 2.nd eddition, Oxford, London
7. Orosel, D., Leynaud, O., Balog, P., Jansen, M. (2004) Pressure-temperature phase diagram of SeO₂. Characterization of new phases, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 1631-1638, doi:10.1016/j.jssc.2003.12.028
8. Park, G.D., Lee, J.H., Kang, Y.C. (2016) Superior Na-ion storage properties of high aspect ratio SnSe nanoplates prepared by a spray pyrolysis process, *Nanoscale*, 8, 11889-11896, doi:10.1039/C6NR01152G
9. Salih, A.T., Najim, A.A., Muhi, M.A.H., Gbashi, K.R. (2017) Single-material multilayer ZnS as anti-reflective coating for solar cell applications, *Optics Communications*, 388, 84-89 doi:10.1016/j.optcom.2016.12.035
10. Sze, S.M. (1981) *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York
11. Yokoyama, M., Chen, N.T., Ueng, H.Y. (2000) Growth and characterization of ZnSe on Si by atomic layer epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, 212, 97-102 doi:10.1016/S0022-0248(00)00004-X
12. Yudar, H.H., Pat, S., Korkmaz, Ş., Özen, S., Şenay, V. (2017) Zn/ZnSe thin films deposition by RF magnetron sputtering, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 2833-2837 doi:10.1007/s10854-016-5866-6
13. Kaplan, H.K., Akay, S.K., Ahmetoğlu, M. (2018) Photoelectrical properties of fabricated ZnS/Si heterojunction device using thermionic vacuum arc method, *Superlattices and Microstructures*, 120, 402-409 doi:10.1016/j.spmi.2018.05.055

