T.C. GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FERROELEKTRİK YARIİLETKEN KRİSTALLERİN OPTİK VE FOTOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YASİN ŞALE DOKTORA TEZİ FİZİK ANABİLİM DALI

> GEBZE 2016

T.C. GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FERROELEKTRİK YARIİLETKEN KRİSTALLERİN OPTİK VE FOTOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YASİN ŞALE DOKTORA TEZİ FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI PROF. DR. RAUF SÜLEYMANLI

> GEBZE 2016

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

OPTICAL AND PHOTOELECTRICAL PROPERTY INVESTIGATIONS OF FERROELECTRIC SEMICONDUTOR CRYSTALS

YASİN ŞALE A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY DEPARTMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISOR PROF. DR. RAUF SÜLEYMANLI

> GEBZE 2016



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/06/2016 tarih ve 2016/43 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 27/07/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Yasin ŞALE'nin tez çalışması FİZİK Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE	
(TEZ DANIŞMANI)	: PROF.DR. RAUF SÜLEYMANLI
ÜYE	: PROF.DR. MIRHASAN SEYITSOY
ÜYE	: PROF.DR. FERID SALEHLI (İTÜ)
ÜYE	: PROF.DR. SAİT EREN SAN
ÜYE	: DOÇ.DR. KEMAL ÖZDOĞAN (YTÜ)

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...... tarih ve sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada TIGaSe₂ ferroelektrik–yarıiletken kristalinin optik, elektriksel taşınım ve fotoelektriksel özellikleri deneysel açıdan incelenmiştir. Deneysel çalış-malar sonucunda, TIGaSe₂ kristalinin elektrik alan, aydınlatma, sıcaklık gibi dış etkilere aşırı hassâs olduğu ortaya koyulmuştur.

Optik ölçümleri sonucunda, TIGaSe₂ kristalinin düzensiz sistemlere hâs Urbach kuyruğuna sâhip olduğu gösterilmiştir. Bunun yanında, kristalin düzensizliğinin sıcaklık ve tavlama ile kontrol edilebildiği de kaydedilmiştir. Yine optik ölçümlerine başka açıdan baktıkta, belli dalgaboyuna sâhip ışık demeti için tavlama öncesi ve sonrasında geçirgen-lik spektrumlarının sıcaklık bağımlılığının temelden değiştiği gösterilmiştir.

Optik ölçümlerinden aldığımız ilhâmla, tavlama, sıcaklık ve elektrik alan altında soğutmanın TIGaSe₂ kristalinin elektriksel iletim özelliklerine etkisi incelenmiştir. Dış etkiler, iletkenliğin karakterini temelden değiştirmektedir. Bundan başka, amorf yapıların âdetâ parmak izi olan anahtarlama özelliği de gözlemlenmiştir. Bu iki özellik de tavlama ve elektrik alanda soğutma ile kontrol edilebilmektedir.

TIGaSe₂ kristalinin fotovoltaik sinyalinde hâfiza etkisinin varlığı kaydedilmiştir. Bu etki, yaptığımız deneysel çalışmalarda ilk defâ kendisini T_{ann} tavlama sıcaklığında derin ve keskin bir çukur veyâ keskin bir tepecik olarak göstermiştir. Ayrıca, tavlama öncesi ve sonrasında akım şiddeti ve doğrultma özelliklerinin temelden değiştiği göste-rilmiştir.

Amorf yapılarda karşılaşılan önemli özelliklerinden birisi de Staebler–Wronski etkisidir. Bu etki yaptığımız önaydınlatmalı elektriksel taşınım deneyleri sonucunda TIGaSe₂ kristalinde gözlemlenmiştir.

Tüm bu deneysel bulgular ışığında TIGaSe₂ ferroelektrik–yarıiletken kristalinin amorf yapıların sâhip olduğu birçok özelliği taşıdığı ortaya çıkmaktadır. Çalışmamızda bu davranışın muhtemel sebepleri sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Üçlü Talyum kalkojenleri, amorf yarıiletkenler, Staebler Wronski etkisi, hâfıza etkisi.

SUMMARY

In this work optical, electrical transport and photoelectrical properties of ferroelectric-semiconductor TlGaSe₂ crystals are experimentally investigated. As a result, high sensitivity of TlGaSe₂ crystals to various external perturbations such as electrical field, preillumination, temperature, annealing, etc. are recorded.

Optical measurements revealed that TlGaSe₂ crystal has an Urbach tail spesific to disordered systems. Besides, it is found that degree of disorder might be controlled by temperature and annealing. After looking from another point of view it is shown that for a particular photon wavelength, temperature dependance of transmission spectra has dramatically changed.

By the ispiration acquired from optical measurements, possible effects of annealing, temperature and electric field cooling on electrical transport properties of TlGaSe₂ crystal are investigated. Furthermore, another property of amorphous structures, switching effect is observed. Both these properties can be controlled by annealing and electrical field.

Memory effect on photovoltaic signal of TlGaSe₂ crystal is revealed. This effect shows itself as either a deep or a peak at annealing temperature T_{ann} . Withal it is shown that current strength and rectification properties might be changed drastically after annealing procedure.

Another important property of amorphous structures is Staebler--Wronski effect. This effect is observed in TlGaSe₂ crystal through electrical transport measurements under preillumination.

Under the light of all these experimental investigations it has clearly shown that TlGaSe₂ ferroelectric-semiconductor shows some unusual behaviour which are characteristic to amorphous structures. In this work possible causes for this behaviour are proposed.

Key Words: Thallium chalcogenides, amorphous semiconductors, Staebler-Wronski effect, memory effect.

TEŞEKKÜR

Muhterem hocam Prof.Dr. Rauf SÜLEYMANLI'ya, uzun soluklu çalışmam boyunca üzerimden bir ân olsun eksik etmediği maddî-mânevî desteği ve eşsiz rehberliği için sonsuz teşekkürü borç bilir, hurmetle ellerinden öperim.

Muhterem hocam Prof.Dr. MirHasan SEYİTSOY'a deneysel çalışmalarım dâhilinde ve hâricinde yapmış olduğu yardımlarından ve katkılarından ötürü teşekkür ederim.

Sevgili abim, lâboratuvar arkadaşım Dr. Ertan Balaban'a deneysel çalışmalarımız boyunca teşrîk-i mesâ'îsinden ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Bunca sene boyunca çeşitli şekillerde etkileşimde bulunduğum tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim. Muhakkak onların da bu çalışmada tuzu biberi olmuştur.

Hayat arkadaşım, sevgili eşim Dr. Asiye Gonca ŞALE'ye ve biricik kızımız Zeynep Şehnâz'a aslında yalnızca varlıkları dolayısıyla bile binlerce teşekkür etsem azdır. Her hâlleriyle, her tavırlarıyla ve her şeyleriyle benimle berâberler olduklarından ötürü eşime ve kızıma nihâyetsiz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLOLAR DİZİNİ	xxii

1. GİRİŞ	1	
2. GENEL BİLGİLER		
2.1. Temel Tanımlar ve Kavramlar	5	
2.1.1. Kristal Yapı	5	
2.1.2. Amorf Yapılar	6	
2.2. Katılarda Temel Optik Süreçler	8	
2.2.1. Madde-Etkileşmesi	8	
2.2.2. Urbach Kuralı	9	
2.2.3. Wronski Etkisi	11	
2.2.4. Ekzitonlar	12	
2.3. Katılarda Temel Elektriksel İletim Mekanizmaları	13	
2.3.1. Elektrot Sınırlı İletim Mekanizmaları	13	
2.3.2. Hacim Yük Sınırlı İletim Mekanizmaları	18	
3. TIGaSe ₂ KRİSTALİ HAKKINDA LİTERATÜR İNCELEMESİ	25	
3.1. TlGaSe ₂ Kristali ve Fiziksel Özellikleri	25	
3.1.1. TlGaSe2 Kristalinin Târihçesi	25	
3.1.2. TlGaSe2 Kristalinin Yapısal Özellikleri	27	
3.1.3. TlGaSe ₂ Kristalinin Elektriksel Özellikleri	29	

3.1.4. TlGaSe2 Kristalinin Optik Özellikleri	31	
3.1.5. TlGaSe2 Kristalinin Diğer Özellikleri	33	
4. DENEYSEL YÖNTEMLER		
4.1. Deneysel Düzenek ve Uygulanan Yöntemler	37	
4.1.1. Genel Teçhîzât	37	
4.1.2. Optik Ölçümler	41	
4.1.3. Elektriksel Ölçümler	43	
5. OPTİK ÖZELLİKLER VE URBACH KUYRUGU	47	
5.1. Oransız Fazlı TlGaSe2 Ferroelektrik Yarıiletkeninde Urbach Kuyruğu	47	
5.1.1. Deneysel Yöntem	48	
5.1.2. Deneysel Sonuçlar	49	
5.1.3. Sonuçların Tartışılması	55	
5.2. TlGaSe2 Katmanlı Ana Soğurma Kenârı ve Kusurlar	64	
5.2.1. Deneysel Yöntem	66	
5.2.2. Deneysel Sonuçlar	66	
5.2.3. Sonuçların Tartışılması	71	
5.3. Optik İncelemelerinin Sonuçları	73	
6. ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER VE ANAHTARLAMA	74	
6.1. TlGaSe2 Kristallerinde Gömülmüş Elektrik Alan Kontrollü Elektronik		
İletim	74	
6.1.1. Deneysel Yöntem	75	
6.1.2. Deneysel Sonuçlar	76	
6.1.3. Sonuçların Tartışılması	84	
6.2. TlGaSe2 Katmanlı Kristalinde Anahtarlama Fenomeni	86	
6.2.1. Deneysel Yöntem	88	
6.2.2. Deneysel Sonuçlar	89	
6.2.3. Sonuçların Tartışılması	91	
6.3. İletim Özellikleri İncelemelerinin Sonuçları	96	
7. FOTOELEKTRİK ÖZELLİKLER VE HÂFIZA ETKİSİ	97	
7.1. Katmanlı Yarıiletken TlGaSe2 Kristalindeki Gömülmüş İç Elektrik		
Alana Bağlı Kuvvetlenmiş Eksitonik Fotoiletkenlik	97	
7.1.1. Deneysel Yöntem	98	
7.1.2. Deneysel Sonuçlar	99	

7.1.3. Sonuçların Tartışılması	104
7.2. TlGaSe2'de Fotovoltaik Etki ve Hâfiza Etkisi	108
7.2.1. Deneysel Yöntem	111
7.2.2. Deneysel Sonuçlar	111
7.2.3. Sonuçların Tartışılması	114
7.3. Fotoelektrik Özellik İncelemelerinin Sonuçları	118
8. ÖNAYDINLATMA VE WRONSKİ ETKİSİ	127
8.1. Yarıiletken TlGaSe2'de Elektriksel Taşınım Özelliklerinin	127
Önaydınlatma Etkisiyle Değişimi	
8.1.1. Deneysel Yöntem	128
8.1.2. Deneysel Sonuçlar	129
8.1.3. Sonuçların Tartışılması	131
8.2. Önaydınlatmalı İncelemelerinin Sonuçları	134
9. SONUÇLAR	
KAYNAKLAR	139
ÖZGEÇMİŞ	150
EKLER	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve		Açıklamalar
<u>Kısaltmalar</u>	:	
A^*	:	Richardson katsayısı
Å	:	Angström
a	:	Ortalama atlama mesâfesi
α	:	Soğurma katsayısı
C_{2h}^6	:	Monoklinik simetri grubu
∇	:	Nabla operatörü
d	:	Kristal kalınlığı
ε	:	Dielektrik sâbiti
ε_0	:	Boşluğun dielektrik sâbiti
ε_r	:	Bağıl dielektrik sâbit
E	:	Elektrik alan şiddeti
$ec{E}$:	Elektrik alan vektörü
E_C	;	İletkenlik bandı enerjisi
E_F	:	Fermi enerjisi
E_g	:	Yasak bant aralığı
E_g^{dir}	:	Dolaysız yasak bant aralığı
E_g^{ind}	:	Dolaylı yasak bant aralığı
E_u	:	Urbach enerjisi
eV	:	Elektron volt
ϕ_B	:	Engel potansiyeli
Φ_B	:	Engel potansiyeli enerjisi
h	:	Planck sâbiti
\hbar	:	Planck sâbitinin 2π 'ye bölünmüş hâli
ω	:	Foton frekansının 2π katı
J	:	Akım yoğunluğu
$ec{k}$:	Dalga vektörü
μ	:	Elektriksel hareketlilik
m^*	:	Etkin kütle

m_T^*	: Tünelleme etkin kütlesi
N_C	: İletim bandı durum yoğunluğu
n	: Yük taşıyıcı yoğunluğu
n_b	: Tânecik sınır tuzak yoğunluğu
σ	: Elektriksel iletkenlik
σ_{\parallel}	: Katmanlara paralel yönde elektiksel iletkenlik
σ_{\perp}	: Katmanlara dik yönde elektiksel iletkenlik
sgn	: Signum işâret fonksiyonu
q	: Elektriksel yük
T	: Mutlak sıcaklık
T_{ann}	: Tavlama sıcaklığı
T_i	: Paraelektrik–INC faz geçiş sıcaklığı
T_c	: INC–Ferroelektrik faz geçiş sıcaklığı, Curie sıcaklığ
V	: Gerilim
V_{th}	: Eşik gerilimi
λ	: ışığın dalgaboyu
AC	: Alternatif akım
СҮІ	: Camsı yarıiletkenler
DC	: Doğru akım, oransızlaşma
DDW	: Kusur yoğunluğu dalgası
DOS	: Durum yoğunluğu
EDX	: Enerji dağınımlı X ışını kırınımı
INC	: Oransız faz
IV	: Akım-voltaj
LED	: Işık saçan diyot
MIS	: Metal-yalıtkan-yarıiletken
PC	: Fotoiletkenlik
PICTS	: Fotoetkili geçici akım spektroskopisi
PFE	: Poole-Frenkel emisyonu
PV	: Fotovoltaik
QE	: Kuantum etkinliği
TSC	: Isıyla uyarılmış akım
XRD	: X ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		
2.1:	İdeal kristaldeki elektronların bant yapısı.	5
2.2:	a) Topolojik, b) spin, c) yerleşme, d) titreşim düzensizliği [1]. Açıklamalar	7
	için metne mürâcaât ediniz.	
2.3:	Işık–madde etkileşiminde olası durumlar.	8
2.4:	F. Urbach'ın [2] yayınından alınan ve bugün Urbach yasası dediğimiz	11
	yasayı sunduğu grafkler. a) soğurma katsayısının yarılogaritmik ölçekte	
	doğrusal davranışı ve eğimin $1/kT$ ile ilişkisi b) doğrunun eğiminin	
	sıcaklıkla azalması.	
2.5:	Farklı sıcaklıklardaki soğurma eğrilerinin E_0 Urbach enerjisine	12
	yakınsaması gösterilmektedir.	
2.6:	MIS yapıda enerji diyagramı. Metal, dielektrik ve yarıiletken alttaşa göre	15
	negatif beslemededir. Elektronlar engeli sıcaklık yardımıyla aşmaktadırlar.	
2.7:	MIS yapıda Fowler-Nordheim tünellemesi için enerji diyagramı. Elekt-	16
	ronlar engeli tünellemeyle geçmektedir.	
2.8:	MIS yapıda doğrudan tünelleme için enerji diyagramı. Elektronlar di-	17
	elektriğin tamamını tünellemeyle geçmektedir.	
2.9:	MIS yapıda termiyonik alanlı tünelleme için enerji diyagramı. Elektronlar	17
	üçgensel bölgeden tünellemeyle geçmektedir.	
2.10:	MIS yapıda çeşitli emisyon tipleri için enerji bant diyagramları.	18
2.11:	PFE için enerji bant diyagramı. İçteki şekil elektrik alan yokken (kesikli	19
	çizgi) ve varken (tam çizgi) elektronun gördüğü engel yüksekliğini göster-	
	mektedir. İkisi arasındaki enerji farkı Δ ile gösterilmiştir.	
2.12:	Atlamalı iletim için enerji bant diyagramı.	21
2.13:	Omik iletim için enerji bant diyagramı.	22

2.14:	İyonik iletim için enerji bant diyagramı ve engelin oluşumu.	23
2.15:	Tânecik sınırlı iletim için yük dağılımı ve kıtlık bölgesinin oluşumu.	24
3.1:	TlGaSe ₂ üzerine yapılan yayınların yıllara göre dağılımı. WoS'dan	
	alınmıştır	26
3.2:	TlGaSe ₂ 'nin kristal yapısı. Târîf için metne mürâcaât ediniz.	28
3.3:	TlGaSe ₂ 'nin için σ_{\parallel} ve σ_{\perp} 'in sıcaklıkla değişiminin Arrhenius çizimi.	30
3.4:	TlGaSe ₂ 'nin için σ_{\perp} 'in sıcaklıkla değişiminin Mott koordinatlarıyıla	
	gösterimi.	31
3.5:	TlGaSe ₂ 'nin için σ_{\parallel} 'in sıcaklıkla değişiminin Mott koordinatlarıyla	
	gösterimi.	31
3.6:	Bir TlGaSe ₂ numûnesinin soğurma spektrumunda ekzitonun görünümü	33
3.7:	TlGaSe $_2$ kristalinin oda sıcaklığındaki çiftkırıcılığının foton enerjisine	
	bağımlılığı.	34
3.8:	Monoklinik yapıdaki TlGaSe ₂ 'nin bant yapısı. Kesikli çizgiler birbi-	
	rine bağlı olduğu varsayılan noktaları birleştirmektedir. Taralı yerler	
	ise yasak enerji bölgesini göstermektedir.	36
4.1:	Thermo Oriel Zenon lambanın çalışır haldeki görünümü.	38
4.2:	Soldan sağa, beyaz LED, soğutuculu beyaz LED ve kırmızı yarıiletken	
	lazer.	38
4.3:	Optik masa üzerinde monokromatör, ona bağlı fotoçoğaltıcı, kreos-	
	tatın soğuk ucu (İng. cold finger) ve lamba.	39
4.4:	Thermo Oriel Zenon lambanın farklı kırınım ızgaraları için spektrumu.	
	a) 1200 çizgi/mm, b) 1800 çizgi/mm, c) 2400 çizgi/mm. En çok ışımanın	
	400 - 500 nm bölgesinde olduğu görülmektedir.	39
4.5:	Thermo Oriel Zenon lambanın 1800 çizgi/mm için spektrumu. En çok	
	ışımanın $400 - 500 nm$ bölgesinde olduğu görülmektedir.	40
4.6:	Optik kreostatın pencereli kısmı.	41
4.7:	Optik kreostatın gövdesi.	42
4.8:	Fotoçoğaltıcının monokromatör üzerinde duruşu.	43
4.9:	Keithley 6517A elektrometre.	43
4.10	Numûne tutucunun şekli ve bâzı önemli ölçüleri. Tutucu bakır somun–	
	civata takımının delinmesiyle elde edilmiştir.	44

4.11:	Numûne tutucu ve numûnenin konumu.	44
4.12:	Somun–civata takımından yapılmış tutucular.	44
4.13:	Elektriksel ölçümlerde kullandığımız 4'lü numûne tutucu ve numûnenin	
	tutucu üzerindeki konumu.	45
4.14:	TlGaSe $_2$ kristaline vurulan kontakların şekli. a) İkili kontak. Her ikisi	
	de aynı yüzeyde. b) Dörtlü kontak. Üçü aynı, diğeri farklı yüzeyde.c)	
	Dörtlü kontak. Yüzeylere ikişer olacak şekilde.	45
5.1:	TlGaSe $_2 - 1$ numûnesi için tavlama öncesinde farklı sıcaklıklardaki	
	soğurma spektrumu.	49
5.2:	TlGaSe $_2 - 1$ numûnesi için tavlama öncesinde farklı sıcaklıklardaki	
	soğurma spektrumunun yarılogaritmik skalada çizimi.	50
5.3:	TlGaSe $_2 - 1$ numûnesi için tavlama sonrasında farklı sıcaklıklardaki	
	soğurma spektrumunun yarılogaritmik skalada çizimi.	50
5.4:	TlGaSe $_2 - 2$ numûnesi için tavlama öncesinde farklı sıcaklıklardaki	
	soğurma spektrumu.	51
5.5:	TlGaSe $_2 - 2$ numûnesi için tavlama öncesinde farklı sıcaklıklardaki	
	soğurma spektrumunun yarılogaritmik skalada çizimi.	51
5.6:	${\rm TlGaSe}_2-2$ numûnesi için tavlama sonrasında farklı sıcaklıklardaki	
	soğurma spektrumunun yarılogaritmik skalada çizimi.	52
5.7:	$TlGaSe_2 - 3$ numûnesi için tavlama öncesinde farklı sıcaklıklardaki	
	soğurma spektrumu.	52
5.8:	$TlGaSe_2 - 3$ numûnesi için tavlama öncesinde farklı sıcaklıklardaki	
	soğurma spektrumunun yarılogaritmik skalada çizimi.	53
5.9:	TlGaSe $_2 - 3$ numûnesi için tavlama sonrasında farklı sıcaklıklardaki	
	soğurma spektrumunun yarılogaritmik skalada çizimi.	53
5.10:	$TlGaSe_2 - 1$ numûnesi için tavlama öncesinde Urbach enerjisini bul-	
	mak için yapılan uydurma.	54
5.11:	TlGaSe $_2 - 1$ numûnesi için tavlama sonrasında Urbach enerjisini bul-	
	mak için yapılan uydurma.	55
5.12:	${\rm TlGaSe}_2-2$ numûnesi için tavlama öncesinde Urbach enerjisini bul-	
	mak için yapılan uydurma.	56
5.13:	${\rm TlGaSe}_2-3$ numûnesi için tavlama öncesinde Urbach enerjisini bul-	
	mak için yapılan uydurma.	57

5.14:	TlGaSe $_2 - 1$ numûnesi için tavlama öncesinde ve sonrasında soğurma	
	eğrilerinin sıcaklıkla değişimi.	57
5.15:	${\rm TlGaSe}_2-2$ numûnesi için tavlama öncesinde ve sonrasında soğurma	
	eğrilerinin sıcaklıkla değişimi.	58
5.16:	TlGaSe $_2 - 3$ numûnesi için tavlama öncesinde ve sonrasında soğurma	
	eğrilerinin sıcaklıkla değişimi.	58
5.17:	$TlGaSe_2 - 1$ numûnesi için tavlama öncesinde ve sonrasında Urbach	
	enerjisinin sıcaklıkla değişimi.	59
5.18:	$TlGaSe_2 - 2$ numûnesi için tavlama öncesinde ve sonrasında Urbach	
	enerjisinin sıcaklıkla değişimi.	59
5.19:	TlGaSe $_2 - 3$ numûnesi için tavlama öncesinde ve sonrasında Urbach	
	enerjisinin sıcaklıkla değişimi.	60
5.20:	${\rm TlGaSe}_2$ numûnesinin tavlama öncesinde optik geçirgenliğinin $15-$	
	300 K arasındaki değişimi.	67
5.21:	TlGaSe ₂ numûnesinin $T_{ann} = 113 K$ sıcaklığında 5 saat boyunca tav-	
	lanmasından sonra optik geçirgenliğinin $15-300K$ arasındaki değişimi.	68
5.22:	$TlGaSe_2 num \hat{u}nesinin tavlama \ddot{o}ncesinde farklı dalgaboylarına \hat{a}id geçir-$	
	genlik eğrilerinin $15 - 300 K$ arasında sıcaklıkla değişimi.	68
5.23:	TlGaSe ₂ numûnesinin tavlama sonrasında farklı dalgaboylarına âid	
	geçir-genlik eğrilerinin $15 - 300 K$ arasında sıcaklıkla değişimi. A_1 ,	
	A_2, A_3, A_5 tepeciklerinin tavlama sonrasında ortaya çıktığı görülmek-	
	tedir.	69
5.24:	TlGaSe $_2$ numûnesinin geçirgenliğinin tavlama öncesinde farklı iki sıcaklık	K
	için gösterimi.	69
5.25:	TlGaSe ₂ numûnesinin geçirgenliğinin tavlama sonrasında farklı iki	
	sıcaklık için gösterimi.	70
6.1:	U Au–In paralel numûnesinin 80 ye 300 K'de alınan alanlı ye alansız	
0111	IV karakteristikleri.	77
6.2:	U Au–In dik numûnesinin 80 ve 300 K'de alınan alanlı ve alansız IV	
	karakteristikleri.	77
6.3:	F Au–In paralel numûnesinin 80 ve 300 K'de alınan alanlı ve alansız	
	IV karakteristikleri.	77

6.4:	F Au–In dik numûnesinin 80 ve $300 K$ 'de alınan alanlı ve alansız IV	
	karakteristikleri.	78
6.5:	Y Au-Cu dik numûnesinin 80 ve 300 K'de farklı elektrik alanlarda	
	alınmış olan IV karakteristikleri.	78
6.6:	K Au–In dik numûnesinin 80 ve 300 K'de farklı elektrik alanlarda	
	alınmış olan IV karakteristikleri.	78
6.7:	F-kristalinin paralel yönde ölçülen sıcaklık-akım grafikleri. Alanlı soğutm	na
	etkisinin yüksek sıcaklıklarda kaybolduğu görülmektedir.	79
6.8:	F–kristalinin dik yönde ölçülen sıcaklık–akım grafikleri. Alanlı soğutma	
	etkisinin yüksek sıcaklıklarda kaybolduğu görülmektedir.	79
6.9:	F–kristalinin paralel yönde ve $310nm$ dalgaboyundaki ışık altında ölçülen	
	sıcaklık-kuantum etkinlik grafikleri. Alanlı soğutma etkisinin yüksek	
	sıcaklıklarda kaybolduğu görülmektedir.	80
6.10:	F–kristalinin dik yönde ve $310nm$ dalgaboyundaki ışık altında ölçülen	
	sıcaklık-kuantum etkinlik grafikleri. Alanlı soğutma etkisinin yüksek	
	sıcaklıklarda kaybolduğu görülmektedir.	80
6.11:	F-kristali için farklı sıcaklıklarda alansız durumda katmanlara paralel	
	yönde ölçülen kuantum etkinliği.	81
6.12:	F-kristali için farklı sıcaklıklarda alanlı durumda katmanlara paralel	
	yönde ölçülen kuantum etkinliği.	82
6.13:	F–kristali için farklı sıcaklıklarda alansız durumda katmanlara dik yönde	
	ölçülen kuantum etkinliği.	82
6.14:	F–kristali için farklı sıcaklıklarda alanlı durumda katmanlara dik yönde	
	ölçülen kuantum etkinliği.	83
6.15:	Y-tipi Au-Cu dik numûnesinin alansız durumda akım kontrollü IV	
	eğri-lerinde S-tipi iletkenliğin görünümü ve anahtarlama sıcaklığının	
	sıcaklıkla değişimi.	83
6.16:	Y-tipi Au-Cu dik numûnesinin alanlı durumda akım kontrollü IV eğrilerin	de
	S-tipi iletkenliğin görünümü ve anahtarlama sıcaklığının sıcaklıkla	
	değişimi. Alanlı soğutma eşik voltajını düşürmektedir.	84
6.17:	Tüm numûnelerin 290 K 'de akım taramalı IV karakteristikleri.	91
6.18:	F Au-In dik numûnesinde anahtarlama etkisinin karanlıktaki sıcaklık	
	bağımlılığı.	92

xvii

- 6.19: F Au–In dik numûnesinde numûnesinde anahtarlama etkisinin $\lambda = 630 nm$ dalgaboyundaki ışıkla aydınlatma sonrasında sıcaklığa bağımlılığı. 92
- 6.20: B In–In dik numûnesinde anahtarlama etkisinin karanlıktaki sıcaklık bağımlılığı. Şekil 6.21 ile skalalar farklıdır.93
- 6.21: B In–In dik numûnesinde anahtarlama etkisinin $\lambda = 630 nm$ dalgaboyundaki ışıkla aydınlatma sonrasında sıcaklığa bağımlılığı. Şekil 6.20 ile skalalar farklıdır.

93

94

94

95

- 6.22: F Au–In dik numûnesinde anahtarlama etkisinin karanlıkta normal şartlardaki sıcaklığa bağımlılığı. Şekil 6.23 ile skalalar farklıdır.
- 6.23: F Au–In dik numûnesinde anahtarlama etkisinin karanlıkta 113 K'de 5 saat tavlama sonrasındaki sıcaklığa bağımlılığı. Şekil 6.22 ile skalalar farklıdır.
- 6.24: B In–In dik numûnesinde fotoiletkenliğin farklı sıcaklıklardaki grafikleri.
- 7.1: Au/Y-tipi TlGaSe₂/Cu numûnesinin 90 K'de ölçülmüş IV karakteristikleri. Karanlık (kırmızı) ve $\lambda = 600 nm$ 'lik ışık demetine mâruz bırakılarak alınmış (siyah) IV karakteristikleri: alansız durumda [1]. 100
- 7.2: Au/Y-tipi TlGaSe₂/Cu numûnesinin 90 K'de ölçülmüş IV karakteristikleri. Karanlık (kırmızı) ve $\lambda = 600 nm$ 'lik ışık demetine mâruz bırakılarak alınmış (siyah) IV karakteristikleri: 80 K'e kadar soğuturken Au elektroda -15 V uygulamakla elektrik alan gömüldükten sonra [1]. 100
- 7.3: Au/Y-tipi TlGaSe₂/Cu numûnesinin 90 K'de ölçülmüş IV karakteristikleri. Karanlık (kırmızı) ve $\lambda = 600 nm$ 'lik ışık demetine mâruz bırakılarak alınmış (siyah) IV karakteristikleri: 80 K'e kadar soğuturken Au elektroda +15 V uygulamakla elektrik alan gömüldükten sonra [1]. 101
- 7.4: Au/F–tipi TlGaSe₂/In numûnesinin 90 K'de katmanlara dik yönde alınmış DC fotoiletkenlik spektrumu: alansız (siyah) ve alanlı numûnenin ileri besleme yönündeki (m. +15 V) fotoakım spektrumu. numûne önceden Au elektroda +15 V uygulanarak karanlıkta soğutulmuştur. 102
- 7.5: Au/F–tipi TlGaSe₂/In numûnesinin 90 K'de katmanlara dik yönde alınmış DC fotoiletkenlik spektrumu: Şekil 7.1 gibi yalnızca ters besleme yönünde (m. –15 V) ölçülmüş fotoakım.

7.6:	Au/F-tipi TlGaSe ₂ /In dik numûnesinin alanlı durumda ters besleme	
	yönünde (m. $-15V$) farklı sıcaklıklar için alınmış fotoakım spektrum-	
	ları. İç alan Au elektrodun a $+15V$ uygulayarak gömülmüştür.	104
7.7:	Au/F-tipi TlGaSe ₂ /In dik numûnesinin alanlı durumda ters besleme	
	yönünde (m. $-15V$) farklı sıcaklıklar için alınmış fotoakım spektrum-	
	ları. İç alan Au elektroduna $+15V$ uygulayarak gömülmüştür.	105
7.8:	Şekil 7.4 ile aynı fakat akım katmanlara paralel yönde ölçülmüştür.	106
7.9:	Şekil 7.5 ile aynı fakat akım katmanlara paralel yönde ölçülmüştür.	107
7.10	: INC modülâsyonu, ona binen hareketli kusurlar ve DDW oluşumu.	
	Yerde-ğiştiren atomlar $\left[110\right]$ düzleminde yatmaktadırlar. Modülâsyon	
	dalgası ise (001) yönünde yâni kristalin $c{\rm -ekseninde}$ yönelmektedir.	109
7.11	: Au-In elektrotlarına sâhip U-tip TlGaSe2 numûnesinden geçen ka-	
	ranlık akımın sıcaklık bağımlılığı. Kontaklar kristalin üst tarafında aynı	
	yüzündedir. Bu eğriler farklı sıcaklıklarda elde edilen IV karakteris-	
	tiklerinden oluşturulmuştur. Ölçümler $\pm 10 V$ arasında alınmıştır. İleri	
	besleme $(+10V)$ Au elektroduna pozitif gerilim uygulanmasına göre	
	adlandırılmaktadır.	114
7.12	: INC fazında 113 K'de 5 saat tavlanan Au–In elektrotlarına sâhip U–	
	tip TlGaSe $_2$ numûnesinden geçen karanlık akımın sıcaklık bağımlılığı.	
	Kontaklar kristalin üst tarafında aynı yüzündedir. Bu eğriler farklı sıcaklı	k-
	larda elde edilen IV karakteristiklerinden oluşturulmuştur. Ölçümler	
	$\pm 10V$ arasında alınmıştır. İleri besleme (+10 $V)$ Au elektroduna po-	
	zitif gerilim uygulanmasına göre adlandırılmaktadır.	115
7.13	: Şekil 7.11'dekinin aynısı yalnız Au–In kontaklar katmanlara dik yönde	
	vurulmuştur.	116
7.14	: Şekil 7.12'dekinin aynısı yalnız Au–In kontaklar katmanlara dik yönde	
	vurulmuştur.	117
7.15	: Şekil 7.13'dekinin aynısı yalnız B-tip TlGaSe ₂ numûnesinde In–In	
	kontaklar katmanlara dik yönde vurulmuştur.	118
7.16	: Şekil 7.14'dekinin aynısı yalnız B-tip TlGaSe ₂ numûnesinde In–In	
	kontaklar katmanlara dik yönde vurulmuştur.	119
7.17	: Au/U-tip TlGaSe ₂ /In numûnesinin katmanlara dik yöndeki fotovoltaik	
	cevâbı.	120

7.18:	Au/U-tip TlGaSe ₂ /In numûnesinin katmanlara dik yöndeki fotovoltaik	
	cevâbı. Ölçümde numûne tavlama sonrasında 310 ve $680nm$ dalgabo-	
	yundaki ışıklara mâruz bırakılmıştır.	121
7.19	Şekil 7.17'dekinin aynısı yalnız Au/U-tip TlGaSe ₂ /In katmanlara dik	
	yönde kontaklar vurulmuştur.	122
7.20:	Şekil 7.18'dekinin aynısı yalnız Au/U-tip TlGaSe ₂ /In katmanlara dik	
	yönde kontaklar vurulmuştur.	123
7.21:	Şekil 7.17'dekinin aynısı yalnız In/B-tip TlGaSe ₂ /In katmanlara dik	
	yönde kontaklar vurulmuştur.	124
7.22:	Şekil 7.18'dekinin aynısı yalnız In/B-tip TlGaSe ₂ /In katmanlara dik	
	yönde kontaklar vurulmuştur.	125
7.23	INC modülâsyon dalgasının dalga vektörünün sıcaklığa bağımlılığı.	
	Kesikli çizgiler tavlama öncesini, düz çizgiler tavlama sonrasını göster-	
	mektedir.	126
8.1:	Y Au–Cu dik numûnesinin karanlık akımına önavdınlatmanın etkisi.	
	Sivah doğrularla, üstel artıs bölgesinde karanlık iletkenliğin karanlık	
	ve önaydınlatmalı durumdaki aktivasyon enerjileri gösterilmistir: sırasıyl	a
	0.150 eV ve $0.312 eV$.	130
8.2:	Y Au–Cu dik numûnesinin 310 nm'deki fotoakımına önaydınlatmanın	
	etkisi.	131
8.3:	Y Au–Cu dik numûnesinin 608 nm'deki fotoakımına önaydınlatmanın	
	etkisi.	132
8.4:	Y Au–Cu dik numûnesinin 824 nm'deki fotoakımına önaydınlatmanın	
	etkisi.	133
8.5:	80 K'de aydınlatmanın F Au–In numûnesinin paralel yöndeki fotoilet-	
	kenlik spektrumuna etkisi.	134
8.6:	80 K'de aydınlatmanın F Au–In numûnesinin dik yöndeki fotoiletken-	
	lik spektrumuna etkisi.	135
8.7:	Aydınlatmanın U Au–In paralel numûnesinin karanlık akımının sıcaklık	
	bağımlılığına etkisi: numûne "soğuma süresince" ve "yalnızca soğutma	
	sonrasında" aydınlatılma durumu.	136

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:Sayfa3.1: Farklı yazarlara göre TlGaSe2 kristalinin bâzı özellikleri. Referanslar26



metin içinde belirtilmiştir.

1. GİRİŞ

İnsanoğlunun doğayı ve onda gerçekleşen fenomenleri anlama ve anlamlandırma çabası günümüze dek bilimin her alanında aynı şevk ve heyecân içerisinde devâm etmektedir. Fizik özelinde devâm edecek olursak, târihin her diliminde olduğu gibi günümüzde de Fizik mahfillerinde otoriteler tarafından kâinâtın yapı-sından tutun atomaltı dünyâya kadar geniş yelpâze içerisinde birçok varsayım yapılmakta, modeller, teoriler ortaya atılmakta ve bu deverânla berâber Fizik canlılığını devâm ettirmektedir.

Yukarıda çizdiğimiz genel tablo, anahatlarıyla bilim mecrâsında işlerin nasıl yürüdüğünü îzâh etmektedir. Genel tablo böyle olmakla berâber, bilimin ilerlemesi atlamalarla değil, küçük adımlarla meydâna gelmektedir. Bu ilerleme dünyânın dört bir yanında çalışan bilim insanlarının çabalarıyla olmaktadır. Bu ordu içerisin-deki herbir nefer bilime bir damla karârınca katkıda bulunmaktadır. Elinizde tuttu-ğunuz çalışma da böyle bir teşebbüsün netîcesi olarak ortaya çıkmıştır.

Çalışmamıza konu olan malzeme, TlGaSe₂, açık adiyle Talyum Galyum di–Selenid, ferroelektrik–yarıiletken bir kristaldir. Talyum kalkojenleri âilesi ile birlikte ilk defâ sentezlenmesi ve târih sahnesine çıkışı 60'lı yılların başına rastlamaktadır. O günden îtibâren TlGaSe₂ kristali katıhal fiziği câmiâsının ilgi odağı olmuştur ve birçok farklı deneysel grupta incelenmiştir.

Yapısal, optik, elektriksel ve ısısal iletim, faz geçişi vs. özellikleri üzerine yapılan incelemeler sonucunda TlGaSe₂ kristalinin ilgili fiziksel özellikleri için birçok model önerilmiş ve açıklamalar getirilmiştir. Bu kadar geniş spektrumda yapılan çalışmaların sonucunda yapılan varsayımlar genelde birbirleriyle uyuşma göstermemektedir. Daha doğrusu, bir olguyu açıklayan model diğerini açıklayama-makta ve TlGaSe₂'nin herkesçe mâlûm olan ilginç davranışlarının kökeni hakkında tatmîn edici şumûllü bir resim ortaya koymak mümkün olmamaktadır.

Çalışmamızın en önemli sonuçlarından birisi, aslında en önemlisi işte böyle bir boşluğu doldurmasıdır. Özü îtibâriyle TlGaSe₂ kristaline dâir söylediğimiz şey onun belli şartlar altında, amorf yarıiletkenlere benzer özellikler göstermesidir. Diğer taraftan, yapısal incelemeler TlGaSe₂'nin apaçık kristal yapıda olduğunu defâatle göstermiştir. Peki TlGaSe₂'deki bu davranışın kaynağı nedir? Çalışmamızın ilerleyen bölümlerinde bu sorunun kaynakları ve cevaplarını bulacaksınız. Amorf yarıiletkenler, yapısal olarak düzensizliğe sâhip yarıiletkenler olarak tanımlanabilir. Fakat, literatürden bildiğimiz kadarıyla, bir malzeme yapısal olarak amorf olmasa dahî onlara benzer fiziksel özellikler gösterebilirler. Yüksek derecede kompanse olmuş yarıiletkenlerin kristallerin amorf yarıiletkenler için uygun bir model olduğunu Sovyet teorik fizikçisi B.I. Shklovskii 70'li yıllarda yazmış olduğu bir dizi makâlede göstermiştir. Buna göre, aşırı kompanse olmuş bir kristalde düzenli kristal örgü üzerinde rasgele dağılmış yüklü kusurlar yük taşıyıcısının periyodik potansiyelin yanında rasgele Coulomb kuvvetini de hissetmesini sağlar.

Bizim çalışmalarımızın kronolojisi açısından TlGaSe₂ kristalinin amorf yapılara benzer davranışları tesbît ettiğimiz ilk ipuçları, çeşitli TlGaSe₂ numûneleriyle yapılan optik geçirgenlik ölçümlerinden gelmiştir. Bunlara göre TlGaSe₂ kristallerinin soğurma katsayılarının yasak bant kenârında davranışı, düzensiz yapılara özgü Urbach kuyruğu şeklinde olmaktadır. Bu kuyruğun varlığı, düzensizlikler sebebiyle durum yoğunluğunun valans bandının üzerine ve iletim bandının aşağısına kayarak yasak bant aralığına uzanmasıdır. Oluşan bu uzantılar arasında meydâna gelen elektronik geçişler Urbach kuyruğunun sebebini oluşturmaktadır. Bundan başka, örgü titreşimlerinin meydâna getirdiği düzensizlik de iletim ve valans bandında sapmalara neden olmakta ve yine Urbach kuyruğu ortaya çıkmaktadır.

Amorf yapıların önemli özelliği fiziksel özelliklerinin dış etkilere hassâs şekilde bağımlı olmasıdır. Bu bağımlılık kendisini, genelde yarıiletkenlerdekinin tersine göstermektedir. Örneğin, ışığa mâruz bırakılan amorf yapıların taşınım özellikleri olumsuz olarak etkilenmektedir. Bundan başka, ısısal genleşme katsayısı dahî, örneğin, dış elektrik alan ve ışığın etkisiyle karakter değiştirmektedir. TlGaSe₂ tek kristali için buna benzer sonuçlar grubumuzda farklı zamanlarda elde edilmişlerdir.

Yukarıdaki paragrafta bâzı örneklerini verdiğimiz gibi, farklı gruplar tarafından farklı zaman dilimlerde incelenen çeşitli fiziksel özellikler TlGaSe₂ kristali için ilginç olan davranışların varlığını ortaya çıkarmıştır. Yapılan XRD incelemelerinde TlGaSe₂-nin açıkça düzenli bir kristal yapıya sâhip olduğu görüldüğünden, bu sıradışı davranışları açıklamak için TlGaSe₂ kristalinin elektronik özelliklerini daha yakından incelemek îcâb etmiştir.

Yukarıda sıraladığımız sıradışı özellikler, TlGaSe₂ kristalini deneysel incelemeler açısından son derece câzib hâle getirmektedir. Teknolojik uygulamalara dâhil edilmesi, bir cihâza dönüştürülmesi vs. gibi sorular bir tarafa, karakteristik olarak bu özelliklere sâhip bir yapı olması bile tek başına bu kristalin yoğun şekilde incelenmesi için yeterlidir. Bu yazdıklarımızdan TlGaSe₂ kristalinin teknolojik uygulamalar açısından ümîdsiz veyâ kısır olduğu sonucu çıkarılmamalıdır. Zîrâ literatürde bu kristallerin yarıi-letken ve optoelektronik cihâz uygulamaları açısından ne şekilde kullanılabileceğine dâir mâlûmat mevcûddur.

Kısaca TlGaSe₂ kristallerinin elektriksel iletim ve optoelektronik özelliklerine dâir deneysel bulgularımız sunalım. Bunlardan ikisi, dış elektrik alan ve önaydınlatma sonrasında karanlık iletkenlik, fotoiletkenlik, fotovoltaik sinyal gibi özelliklerin kuvvetlice etkilenmesidir. Bunlara göre, sıralanan etkilerin kristalin soğutulması sürecinde uygulanmasından sonra yapılan ölçümlerde tüm bu sinyaller, özellikle son ikisi, dış etkiye mârûz bırakılmamış duruma göre 2–3 mertebe artmaktadır. Ayrıca IV karakteristikleri de uygulanan alanın yönüne göre davranış değiştirmektedir. Yâni, bir nev'î kristal–metal arayüzündeki olaylar uygulanan alandan tamâmen etkilenmektedir. Bu oldukça garip bir olaydır. Zîrâ bilinen metal–yarıiletken (MS) arayüzlerinde, iki malzemenin iş fonksiyonlarının birbirine göre durumuna ve yarıiletkenin iletkenlik tipine göre ya Ohmik veyâ Schottky tipi eklem oluşmaktadır. Diğer bir deyişle, ilkinde arayüzde bir engel oluşmazken, ikincisinde bir potansiyel engeli peydâ olmaktadır. Yâni, arayüzün karakteristiği malzemelere özgüdür ve dış alana bağlı olmamalıdır.

Yukarıdaki fenomeni açıklayabilmek için TlGaSe₂ kristali yüzeyinde yalıtkan özellikte bir ölü katmanın vârolduğunu varsaydık ve tüm deneysel sonuçlarımız da bu varsayımı destekler nitelikteydi. Buna göre, aslında elimizdeki yapı MS değil, metal– yalıtkan–yarıiletken (MIS) sistemi hâlini almaktadır. Böylece, yalıtkan bölgedeki yük dağılımı soğutma sürecinde uygulanan elektrik alan sâyesinde asimetrik hâle gelmekte ve metal ile yarıiletken arasında bir elektrik alan oluşmaktadır. Buna gömülmüş elektrik alan denmektedir. Bu alan, uygulanan dış alanın kaldırılması hâlinde varlığını sürdürmekte ve MIS yapısının tüm elektriksel ve optoelektronik davranışını değiştirmektedir. Dahası, dış alanın yönüne bağlı olarak bu özellikler ayarlanabilmektedir. Tüm bunlar kristal katmanlarına dik ve paralel yüzeylerde gözlemlenmektedir.

TlGaSe₂ kristaliyle yapmayı plânladığımız daha birçok deneysel çalışma sırada beklemektedir. Bunlar en başta optik soğurma katsayısının dış etkiler altında değişmesi ve kristaldeki tuzak seviyelerinin tabîatlarının incelenmesidir.

Tezimiz, birinci bölüm olan Giriş'ten sonra sonra katılarda temel iletim ve optik mekanizmalarını kısaca açıklayan Genel Bilgiler bölümü gelmektedir. Bundan sonra, ikinciyle yaklaşık aynı uzunlukta olan TlGaSe₂ Kristali Hakkında Literatür İncelemesi kısmı gelmektedir. Dördüncü bölümde kullanılan teçhîzât ve uygulanan deneysel yöntemler kısaca tanıtılmıştır. Beş, altı, yedi ve sekizinci bölümlerde deneysel çalışmalar sonuçlarıyla berâber sunulmuştur. Dokuzuncu bölümde sonuçlar toparlanarak maddeler hâlinde sıralanmıştır. Bunlardan başka, metin içerisinde çokça Türkçe İngilizce karşılıklar kullanmak zorunda olduğumuzdan İngilizce terimlere Türkçe karşılıkların verildiği bir liste Ek kısmına konulmuştur.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Temel Tanımlar ve Kavramlar

2.1.1. Kristal Yapı

Atomların periyodik bir şekilde dizilimi sonucunda kristal yapı oluşmaktadır. Kristal yapı, örgü öteleme vektörü diye adlandırılan bir vektör yardımıyla oluşturu-lur. Öteleme vektörü n_1, n_2, n_3 tamsayılar olmak üzere $\vec{T}_{n_1n_2n_3} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ şeklinde tanımlanır. Burada \vec{a}_i vektörleri, kristali oluşturmak için gerekli en küçük birimi temsîl eden vektörlerdir ve genel olarak ne dik, ne de birim vektördürler. Elektronların böyle bir periyodik ortamda hareketinin çok önemli bâzı sonuçları vardır. Bunlardan en önemlisi, kristal içerisinde yalnızca belli enerjilere sâhip elektronların hareket edebileceğidir. Bu özellik, kristal bant yapısı şeklinde ifâde edilir. Böylece, elektronların bulunabileceği enerji seviyelerinin yanında (izinli bantlar), bulunamayacakları da mevcûddur (yasak bantlar). İzinli bantlar yasak bantlarla ayrılmışlardır. Elektronun bir izinli banttan diğerine geçebilmesi için yasak bant aralığını aşması gerekmektedir. Bu geçişler çeşitli şekillerde meydâna gelebilir: elektromanyetik ışınımların soğurulması, sıcaklık gibi. Burada yazdıklarımız ideal bir kristal yapı için doğrudur. Gerçek hayatta ideal kristaller vârolamazlar.



Şekil 1.1: İdeal kristaldeki elektronların bant yapısı.

Sonlu sıcaklılarda kristalde çeşitli kusurların olması kaçınılmazlığı temel istatistik mekanik hesaplarıyla gösterilebilir. Kusurları bir örgü noktasında atom kaybı, örgü noktası dışında bir atomun yerleşmesi oluşturabilir. Bunlardan başka, yabancı atomların kristal yapısı içerisinde bulunması da pratikte kaçınılmazdır. Böyle kusurlar, periyodikliğin bozulmasıyla yasak bant aralı-ğında elektronların (veyâ hollerin) bulunabilecekleri seviyeler oluşturur [2].

2.1.2. Amorf Yapılar

Amorfların ne olduğunu anlamak için fiziksel sistemlerde karşılaşılan çeşitli rasgelelik biçimlerini tanımakta fayda vardır. En çok karşılaşılan rasgelelik çeşitleri topolojik (veyâ geometrik), spin, yerleşme, titreşim tipleridir. Bunların şematik gösterimleri Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

Rasgelelik kavramı mutlak olarak birşey belirtmez; onu bir referansa göre anlamak lâzımdır ve mümkündür. Bu referans, ideal kristal yapıdır. Şimdi kısaca yukarıda adı geçen kavramları îzâh edelim.

- Topolojik düzensizlik ideal kristallerin en önemli özelliği olan öteleme dönüşümü altında değişmez kalmaması hâlidir. Bu düzensizliğin bir derecesi vardır. Düzensizlik bâzen kısa menzilli (yerel), bâzen de uzun menzilli olabilir [3].
- Spin düzensizliği (veyâ manyetik düzensizlik), kristal örgünün arka plânda mevcûd olduğu fakat örgü noktalarında rasgele yönelmiş spinlerin bulunduğu hâldir. Bu durum seyreltik manyetik alaşımlarda ortaya çıkabilmektedir. Seyreltik olma özelliği, spin–spin etkileşmesinin rasgeleliği bozmayacak kadar küçük kalabilmesi için gereklidir. Aksi takdîrde değiş-tokuş etkileşmesi sâyesinde spinler kendiliğinden yönelime sâhip olabilirler. Seyreltiklik için yaklaşık sınır âzamî %10-dur [3].
- Yerleşme düzensizliği, yine kristal örgünün bozulmadan kaldığı fakat bu sefer, örgü noktalarında yabancı atomların rasgele olarak dağıldığı hâldir. Bunlara alaşımlarda rastlamak mümkündür [3].
- Titreşim düzensizliği ideal kristal aslen (0 K titreşimi gözardı edilirse) sadece 0 K'de yâni atomların örgü noktalarında çakılı oldukları durumda geçerlidir.



Şekil 2.2: a) Topolojik, b) spin, c) yerleşme, d) titreşim düzensizliği. Açıklamalar için metne mürâcaât ediniz.

Sonlu sıcaklıklarda atomlar denge konumları civârında titreşim hareketi yaparlar ve böylece öteleme simetrisi kaybolur. Fakat bu düzensizliği atomların tamâmen ötelemeden bağımsız olarak yerleştikleri topolojik düzensizlikle karıştırmamak lâzımdır. Zirâ burada atomlar örgü noktalarında olmamakla birlikte, bu noktaların çok yakın civârlarında bulunmaktadırlar [3].

Çalışmamızın önemli bir kısmı maddelerin optik özellikleriyle ilgili olduğundan dolayı, aşağıdaki satırlarda optik madde–ışık etkileşmesi fenomeni üzerine açıklamaları bulacaksınız.

2.2. Katılarda Temel Optik Süreçler

2.2.1. Madde-ışık etkileşmesi

Elektromanyetik dalgalar bir malzemeyle karşılaştıklarında iki ortam arasında genel olarak üç durum meydâna gelebilir: Yansıma, soğrulma, geçme.



Şekil 2.3: Işık–madde etkileşiminde olası durumlar.

Yukarıda sıraladığımız olası durumların ağırlığı maddeden maddeye olduğu gibi, ışığın elektromanyetik spektrumun hangi bölgesine âid olduğuna bağlı olarak da değişim göstermektedir. Yâni, maddesel ortam belli dalgaboylu ışığı geçirirken bir diğerini geçirmeyebilir. Aynı şeyler yansıma ve soğrulma için de geçerlidir.

Klâsik optiğin alanına giren bu konuları [4]'da ayrıntılarıyla bulmak mümkündür. İleride bizi daha çok ilgilendirmeyeceğinden bu konuyu burada sonlandırıyoruz. Aşağıda ise deneysel bulgularımızla daha çok ilgisi bulunan optik özellikleri sıralayıp açıklayacağız.

Katıhal fiziği açısından maddeyle ışığın etkileşimi, temiz bir yarıiletkende, valans bandındaki bir elektronun bir foton soğurması durumunda olabileceklerle ilgilidir. Burada genel olarak iki durum mevcûddur: Dolaysız ve dolaylı geçişler.

Dolaysız geçişler, valans bandı tepesi ve iletim bandı dibinin Brilloun bölgesinin k = 0 noktasında olduğu durumda gerçekleşir. Valans bandındaki elektron bir fotonu

soğurur. Fotonun momentumu küçük olduğundan, pratikte elektronun momentumu değişmez. Böylece elektron \vec{k} durum vektörü değişmeden $E_1 \rightarrow E_2$ geçişi yapar. Burada korunum yasalarını, fotonun frekansı ω ise,

$$\hbar\omega = E_2 - E_1 \tag{2.1}$$

$$\hbar \vec{k}_2 - \hbar \vec{k}_1 = 0 \tag{2.2}$$

şeklinde yazabiliriz. Dolaysız geçişlerde soğurma katsayısı

$$\alpha_{dir} \sim (\hbar\omega - E_q)^{1/2} \tag{2.3}$$

şeklinde foton enerjisine bağlıdır.

Dolaylı geçişler ise valans bandı tepesiyle iletim bandı dibinin Brilloun bölgesinin farklı noktalarında olduğu zaman gerçekleşir. Fakat bu olayın meydâna gelmesi için elektronun momentumunun hatrı sayılır derecede değişmesi gerekir. Bu ise elektron–foton etkileşimesine bir üçüncü parçacığın, momentum kaynağı fononların katılmasıyla gerçekleşebilir. Bu durumda korunum yasaları,

$$\hbar\omega = E_2 - E_1 \pm \hbar\Omega \tag{2.4}$$

$$\hbar \vec{k}_2 - \hbar \vec{k}_1 = \hbar \vec{q} \tag{2.5}$$

şeklindedir. Burada (+) geçişte fonon yarandığını, (-) ise fonon soğurulduğunu işâret etmektedir. Dolaylı geçiş durumunda soğurma katsayısı foton enerjisine

$$\alpha_{ind} \sim (\hbar \omega - E_g)^2 \tag{2.6}$$

şeklinde bağlıdır.

2.2.2. Urbach Kuralı

Katıların optik özelliklerden bir tânesi de Urbach kuyruğu ve onun dış etkiler altında davranışıdır. Urbach kuralı F. Urbach tarafından ortaya koyulan empirik bir

kuraldır ve kısaca $\alpha(\hbar\omega)$ 'nın soğurma kenârındaki davranışının üstel olduğunu söylemektedir [5]. Bu ilişki

$$\frac{d\ln\alpha}{d(\hbar\omega)} = -\frac{1}{kT} \tag{2.7}$$

ifâdesiyle verilir.

F. Urbach'ın çeşitli fotoğraf emülsiyonlarının soğurma özelliklerini incelemesinden çıkan bu yasa daha sonraları birçok farklı katı sistemde de gözlenmiştir. Bundan kısa süre sonra da deneysel çalışmalara çok çeşitli teorik çalışmalar eşlik etmiştir. Aşağıdaki resimde Urbach'ın orijinal makalesinden alınan ve AgBr emülsiyonu sonuçlarını gösteren grafikler görülmektedir [5]. Grafiklerden soğurma katsayısının logaritmasının foton enerjisiyle doğru orantılı olduğu göze çarpmaktadır. Orantı katsayısı ise 1/kT ile doğrudan ilişkilidir.

Daha sonraki deneysel sonuçları da açıklayabilmek için bu yasa aşağıdaki şekilde geliştirilmiştir ve *Urbach-Martienssen* yasası adını alır [6]:

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 \exp\left[-\sigma(T) \frac{E_0 - \hbar\omega}{kT}\right], \quad \hbar\omega < E_0$$
(2.8)

Burada E_0 ve α_0 numûneye özgü parametrelerdir. Bunların ilkine Urbach enerjisi adı verilir ve yaklaşık olara T = 0 K'deki en düşük enerjili serbest ekzitonun enerjisine denk gelmektedir.

Urbach enerjisinin numûneye, daha doğrusu, numûnenin belli bir hâline mah-sûs olduğundan, faz geçişlerinin tesbît edilmesinde Urbach kânûnuna dayanan yöntemler geliştirilmiştir. Aşağıda Şekil 2.5'de bir numûnenin aynı bir fazı için farklı sıcaklıklardaki eğrilerin E_0 'a yakınsaması gösterilmektedir.

Fenomenolojik soğurma katsayısı ifâdesi Denklem 2.8 çok farklı sistemler için sağlandığından, herbir farklı sistem için mikroskopik modeller önerilmiştir; iyonik kristaller, moleküler kristaller vs. gibi. Genel olarak şunu söyleyebiliriz ki Urbach kuyruğu kökü ne olursa olsun malzemedeki düzensizliklerden kaynaklanmaktadır. Örneğin temiz kristallerde Urbach kuyruğunun kaynağı, özellikle yüksek sıcaklıklarda, örgü titreşimleri iken, amorf yapılarda ise yapının düzensizliğinin tâ kendisidir. Bunların ilkinde kuyruğu sıcaklıkla değiştirmek mümkün olmakla berâber, ikincisinde sıcaklık kuyuruğu temelde değiştirmemektedir.



Şekil 2.4: F. Urbach'ın orijinal yayınından alınan ve bugün Urbach yasası dediğimiz yasayı sunduğu grafikler. a) soğurma katsayısının yarılogaritmik ölçekte doğrusal davranışı ve eğimin 1/kT ile ilişkisi b) doğrunun eğiminin sıcaklıkla azalması.

2.2.3. Wronski Etkisi

Düzensiz yapıların önemli özelliklerinden birisi, ışıkla iletkenliğinin azalmasıdır. Yarıiletkenlerdekinin tersine, amorflarda ışık iletkenliği ar-tırmaz, tam tersine azaltır. Bu etki ilk olarak Si : H hidrojenlenmiş silikonda gözlemlenmiştir ve açıklamalar



Şekil 2.5: Farklı sıcaklıklardaki soğurma eğrilerinin E_0 Urbach enerjisine yakınsaması gösterilmektedir.

öncelikle bu yapı üzerinden geliştirilmiştir. Özü îtibâriyle oldukça karışık olan bu fenomenin açıklamalarından en yaygın olanı şudur: Soğrulan ışık elektron-hol çiftleri oluşturur. Bu çiftler, zayıf olan Si - Si bağları yakınında birleşir ve ortaya çıkan enerji Si - Si bağlarını kırar. Bunların yakınındaki bir H atomu, Si atomlarından birisiyle bağ yapar ve diğeri boşta kalır. Boştaki bu bağlara literatürde askıda bağlar (İng. *dangling bonds*) denmektedir. Bu bağlar, elektron-hol çiftlerini tutabilir ve iletimin azalmasına yol açabilirler.

2.2.4. Ekzitonlar

Görece temiz numûnelerin soğurma spektrumlarında karşılaşılan ekziton tepeleri deneysel pratikte önemli yer tumaktadır. Bu tepelerin konumu E_g 'nin sıcak-lıkla azalmasından ötürü sıcaklıklığın artmasıyla düşük frekans tarafına kaymaktadır. Ekziton tepesinin varlığı E_g 'nin sıcaklık bağımlılığını belirlemek için oldukça elverişli bir yöntemdir. Sıcaklıktan başka, literatürde soğurma spektrumunun basınçla değişimi de önemli yer tutmaktadır. Bu durumda yasak bant aralığı, sıcaklıktakinin tersine, basıncın artmasıyla artmaktadır. Burada zikrettiğimiz husûslar yarıiletken-ler için genel bilgiler olup istisnâi birçok durumla karşılaşılabilmektedir.

2.3. Katılarda Temel Elektriksel İletim Mekanizmaları

Bu kısımda, [7] makâlesinden faydalanarak temel iletim mekanizmaları ve modeller sunulacaktır. Bunların bâzısı bizi ilgilendirmekteyken bâzıları tamlık açısından teze alınmıştır.

Yarıiletkenlerin düşük sıcaklıklarda iletkenliğinin genelde düşük olması onları dielektrikler sınıfına daha yakın kılmaktadır. Diğer yandan, yarıiletkenler yüksek sıcaklıklarda metallere benzer davranmaktadır. Bu yüzden dielektriklerde iletim mekanizmalarını sıralamak, faydalı olacaktır.

Dielektriklerde iletim mekanizmaları genel olarak elektrot sınırlı ve hacim sınırlı olarak ikiye ayrılır. Aşağıda bu iki genel sınıfı açıklayacak ve temel denklemlerini vereceğiz.

2.3.1. Elektrot Sınırlı İletim Mekanizmaları

Bu tip iletim, elektrot–dielektrik arayüzünün elektriksel özelliklerine sıkıca bağlıdır. Burada en önemli iletim mekanizmalar aşağıda sıralanmıştır.

2.3.1.1. Schottky emisyonu

Termiyonik emisyon da denmektedir. Schottky emisyonunda iletim, ısısal uyarımla metal–dielektrik arasındaki potansiyel engelini aşabilen elektronların dielektriğe geçme-siyle tanımlanır. Şekil 2.6'de MIS (metal–yalıtkan–yarıiletken) yapısında termiyonik emisyonun enerji diyagramı görülmektedir. Şekilde metal, dielektrik ve yarıiletken alttaşa (İng. *substrate*) göre negatif beslemededir. Burada, engeli aşan elektrondan dolayı bir görüntü kuvveti meydâna gelir ve bu da engelin düşmesine yol açar. Buna Schottky etkisi denir. Schottky emisyonunun matematiksel ifâdesi şöyledir:

$$J = A^* T^2 \exp\left[\frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0})}{kT}\right]$$
(2.9)

$$A^* = \frac{4\pi q k^2 m^*}{h^3} = 120 \frac{m^*}{m_0}$$
(2.10)

Denklem 2.9 ifâdesinde paydaki kareköklü terim yukarıda açıklanan Schottky etkisinden gelmektedir. Denklem 2.9'de A^* Richardson sâbiti, m_0 elektronun serbest kütlesi, m^* elektronun etkin kütlesi, T mutlak sıcaklık, q elektronun yükü, $q\phi_B$ Schottky engeli yüksekliği, E uygulanan elektrik alan, k Boltzmann sâbiti, h Planck sâbiti, ε_0 boşluğun elektriksel geçirgenliği ve ε_r dinamik dielektrik sâbitidir. Dielektrik ve optik katsayılar arasındaki klâsik ilişkilerden bildiğimiz üzere dielektrik sâbiti, kırılma indisinin karesine yakın olmalıdır.

Arayüzdeki engel yüksekliğini belirlemenin en iyi yöntemi Schottky çizimidir. Buna göre $\log(J/T^2)$ 'ye karşı $E^{1/2}$ grafiği doğrusal olmalıdır. Daha doğrusu, Schottky emisyonunun etkili olduğu elektrik alan bölgesinin doğrusal olması gerekir.

2.3.1.2. Fowler-Nordheim Tünellemesi

Klâsik fizik kânunlarına göre engel potansiyelinden daha düşük enerjili bir elektron engelden tamâmen yansıyacaktır. Fakat kuantum mekaniğinde, eğer engelin genişliği yeterince küçükse (< 100Å) elektron demetinin geçme ihtimâli sonludur. Tünelleme ihtimâlini artıran en önemli etmenlerden biri uygulanan elektrik alan şiddetidir. Alan şiddeti ne kadar yüksek olursa geçme ihtimâli de o kadar yüksek olur. Fowler– Nordheim tünellemesinin matematiksel ifâdesi,

$$J = \frac{q^2 E^2}{8\pi h \phi_B} \exp\left[\frac{-8\pi (2qm_T^*)^{1/2}}{3hE} \phi_B^{3/2}\right]$$
(2.11)

ile verilir. Burada m_T^* tünelleme etkin kütlesidir. Tünelleme akımını elde etmek için düşük sıcaklıklarda IV karakteristiğini ölçmek gerekmektedir. Bu sıcaklıklarda termiyonik emisyon ihmâl edilebilir seviyededir ve tersine tünelleme baskındır. Nasıl Schottky çizimi varsa Fowler–Nordheim çizimi de vardır. Buna göre $\ln(J/E^2) - E^{-1}$



Şekil 2.6: MIS yapıda enerji diyagramı. Metal, dielektrik ve yarıiletken alttaşa göre negatif beslemededir. Elektronlar engeli sıcaklık yardımıyla aşmaktadırlar.

grafiği doğrusal olmalıdır. Doğrunun eğimi,

$$-6.83 \times 10^7 \sqrt{\frac{m_T^*}{m_0} \phi_B^3} \tag{2.12}$$

olur.

Elektron etkin kütlesi ve engel yüksekliğini belirlemek için düşük sıcaklıkta tünel akımıyla yüksek sıcaklıkta termiyonik emisyon akımı ölçülüp gerekli hesaplar yapılır.

2.3.1.3. Doğrudan Tünelleme

Eğer uygulanan elektrik alan yeterice yüksekse, o hâlde bantlar doğrusal olarak çok fazla eğilirler ve yük taşıyıcıları üçgensel bir potansiyel engeliyle karşılaştıklarından etkin olarak daha ince bir dielektrik bölgeden geçer. Bu Fowler–Nordheim tünellemesidir. Eğer alan yeterince büyük değilse o hâlde yük taşıyıcıları dielektrik


Şekil 2.7: MIS yapıda Fowler–Nordheim tünellemesi için enerji diyagramı. Elektronlar engeli tünellemeyle geçmektedir.

katmanın tamâmını görürler. Bu durumda doğrudan tünelleme oluşur. Doğrudan tünelleme için birçok ifâde mevcûddur. Bunlardan birisi,

$$J \sim \exp\left\{-\frac{8\pi (q\phi_B)^{3/2} \sqrt{2m_{et}}}{3hq|E|} \left[\frac{3|V|}{2\phi_B}\right]\right\}$$
(2.13)

şeklinde verilir. Burada V dielektrik üzerindeki gerilimi göstermektedir. Gerisi önceki gibidir. Doğrudan tünellemenin enerji bant diyagramı Şekil 2.8'de gösterilmektedir.

2.3.1.4. Termiyonik Alanlı Emisyon

Bu emisyon tipi, alan emisyonu ve Schottky emisyonu arasında yeralır. Bu durumda tünellenen elektronların enerjileri metalin Fermi enerjisi ile dielektriğin iletim bandı kenarı arasında olmalıdır. Termiyonik alanlı tünellemenin matematiksel ifâdesi şöyledir:

$$J = \frac{q^2 \sqrt{m} (kT)^{1/2} E}{8\hbar^2 \pi^{5/2}} \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \exp\left[\frac{\hbar^2 q^2 E^2}{24m (kT)^3}\right]$$
(2.14)



Şekil 2.8: MIS yapıda doğrudan tünelleme için enerji diyagramı. Elektronlar dielektriğin tamamını tünellemeyle geçmektedir.



Şekil 2.9: MIS yapıda termiyonik alanlı tünelleme için enerji diyagramı. Elektronlar üçgensel bölgeden tünellemeyle geçmektedir.



Şekil 2.10: MIS yapıda çeşitli emisyon tipleri için enerji bant diyagramları.

Termiyonik alanlı emisyonun enerji bant diyagramı Şekil 2.9'da gösterilmiştir. Farklı emisyon mekanizmalarının enerji bant diyagramlarının mukâyesesi Şekil 2.10'da görülebilir.

2.3.2. Hacim Yükü Sınırlı İletim Mekanizmaları

Hacim sınırlı iletim mekanizmaları dielektriğin elektriksel özelliklerine bağlıdır. Bu tip iletimde en önemli parametrelerden birisi dielektrikteki tuzak seviyeleridir. Sâhip oldukları hacim limitli iletim mekanizması tipine bağlı olarak dielektrik filmlerin tuzak enerji seviyeleri, tuzak konumları, tuzak yoğunluğu, elektronik hareketlilik, dielektrik rahatlama zamanı ve iletim bandındaki durum yoğunluğu gibi çeşitli parametreleri elde edilebilmektedir. Aşağıda bunlardan bahsedeceğiz.

2.3.2.1. Poole-Frenkel emisyonu

Poole–Frenkel emisyonu (PFE), Schottky emisyonununkine benzer mekanizmaya sâhiptir. Yâni, elektronların ısısal uyarılması elektronların tuzaklardan iletkenlik bandına geçerler. Bundan dolayı buna iç Schottky emisyonu da denir. Tuzaktaki bir elektronun varlığında, uygulanan alan sonucunda elektronun Coulomb potansiyel enerjisi azalır. Bu azalma elektronların ısısal yoldan uyarılma ihtimâlini artırır ve iletim bandına geçen elektronların sayısı artar. PFE-nun enerji bant diyagramı Şekil 2.11de görülebilir. PFE'nun matematiksel ifâdesi şöyledir:



Şekil 2.11: PFE için enerji bant diyagramı. İçteki şekil elektrik alan yokken (kesikli çizgi) ve varken (tam çizgi) elektronun gördüğü engel yüksekliğini göstermektedir. İkisi arasındaki enerji farkı Δ ile gösterilmiştir.

$$J = q\mu N_C E \exp\left[-\frac{q(\phi_T - \sqrt{qE/\pi\varepsilon_i\varepsilon_0})}{kT}\right].$$
 (2.15)

Burada μ elektronik sürüklenme hareketliliği, N_C iletim bandındaki durum yoğunluğu, $q\phi_T$ tuzak enerji seviyesidir. PFE elektrik alan altında ısısal uyarılma etkisi olduğundan, yüksek sıcaklık ve elektrik alan altında karşılaşılır.

Denklem 2.15'ye göre PFE'nda $\ln(J/E) - E^{1/2}$ grafiği doğrusaldır ve tuzak seviyesi doğrunun *x*-eksenini kestiği noktadan bulunabilir.

2.3.2.2. Atlamalı İletim

Atlamalı iletim, tuzaklanmış elektronların bir tuzaktan ötekine atlarken tünellenmesiyle meydâna gelir. Şekil 2.12'de atlamalı iletimin enerji bant diyagramları görülmektedir. Atlamalı iletimin matematiksel ifâdesi

$$J = qan\nu \exp\left[\frac{qaE}{kT} - \frac{E_a}{kT}\right]$$
(2.16)

şeklindedir. Burada a ortalama atlama mesâfesi, diğer bir deyişle tuzaklar arası ortalama mesâfe, n dielektriğin iletim bandındaki elektron yoğunluğu, ν elektronların tuzaklardaki ısısal titreşim frekansı, E_a aktivasyon enerjisidir. Aktivasyon enerjisi, tuzak seviyesi ile iletim bandının dibi arasındaki enerji olarak tanımlanır.

PFE termiyonik etkinin elektrik alanlısına karşılık gelirken atlamalı iletim tünelleme etkisinin elektrik alanlısına karşılık gelir.

2.3.2.3. Ohmik İletim

Ohmik iletim, hollerin valans bandındaki ve elektronların iletim bandındaki hareketlerinden kaynaklanır. Bu iletim mekanizmasında akım yoğunluğu ile elektrik alan arasında doğrusal bir ilişki vardır. Dielektriklerin yasak bant aralığı çok geniş olsa da iletkenlik bandında sıcaklıkla uyarılmış elektronlar yine de bulunabilir. Örneğin, elektronlar valans bandından da safsızlık seviyelerinden de iletim bandına geçebilirler. Taşıyıcı sayısı azdır fakat sıfır değildir. Ohmik iletimin matematiksel ifâdesi

$$J = \sigma E = nq\mu E, \qquad n = N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right]$$
(2.17)



Şekil 2.12: Atlamalı iletim için enerji bant diyagramı.

ile verilir. Burada σ elektriksel iletkenlik, n iletim bandındaki elektron yoğunluğu, μ elektronik hareketlilik ve N_C iletim bandındaki etkin durum yoğunluğudur. Ohmik iletime âit enerji bant diyagramı Şekil 2.13'de görülmektedir.

Dielektrikte yasak bant aralığının yüksek olmasından, E_F yasak bandın ortasına yakın yeralır. O zaman $E_C - E_F \sim E_g/2$ olur. Bu durumda $J = q\mu E N_C \exp(-E_g/2kT)$ hâlini alır. Bu akımın mertebesi küçüktür. Bu yüzden bu mekanizma diğerlerinin görülmemesi durumunda gözlenebilir hâl almaktadır.

2.3.2.4. Uzay Yükü Sınırlı İletim

Uzay yükü sınırlı iletim (UYSİ) mekanizması vakum diyodunda elektronların taşınımındakine benzerdir. Poisson denklemi, enerjinin korunumu kânûnuyla birleştirildiğinde UYSİ için akım yoğunluğu kolaylıkla bulunur ve Child–Langmuir kânûnu adıyla bilinir:

$$J = \frac{4\varepsilon_0}{9} \left(\frac{2e}{m}\right)^{1/2} \frac{V^{3/2}}{d^2}.$$
 (2.18)



Şekil 2.13: Omik iletim için enerji bant diyagramı.

Katı bir malzemede UYSİ, ohmik kontaktan içeri giren elektronlardan dolayı meydâna gelir.

2.3.2.5. İyonik İletim:

İyonik iletim adından da anlaşılacağı üzere iyonların elektrik alan altındaki hareketinden kaynaklanır. İyonların hareketi, malzeme içerisindeki örgü kusurlarından kaynaklanabilmektedir. Dış alanın kusur enerji seviyelerinde etkisiyle iyonlar bir kusur mevkîinden diğerine potansiyel engelini aşarak atlayabilir. İyonik iletimin matematiksel ifâdesi,

$$J = J_0 \exp\left[-\left(\frac{q\phi_B}{kT} - \frac{Eqd}{2kT}\right)\right],$$
(2.19)

ile verilir. Burada J_0 orantı katsayısı ve $q\phi_B$ potansiyel engeli yüksekliği, E uygulanan elektrik alan ve d iki komşu kusur noktası arasındaki ortalama mesâfedir. Şekil 2.14'te iyonik iletimin enerji bant diyagramları ve engelin oluşumu görülmektedir.



Şekil 2.14: İyonik iletim için enerji bant diyagramı ve engelin oluşumu.

2.3.2.6. Tanecik Sınırı Sınırlı İletim

Polikristal dielektrik malzemede tânecik sınırlarının direnci, taneciklerinkinden çok yüksek olabilir. Böylece iletim akımı tânecik sınırlarının elektriksel özellikleriyle sınırlanabilmektedir. Tânecik sınırı, tânecik sınırı potansiyel enerji engeli oluşturacaktır. Bu engelin yüksekliği, bağıl dielektrik sâbitiyle ters orantılıdır ve şöyle yazılabilir:

$$\Phi_B = q\phi_B = \frac{q^2 n_b^2}{2\varepsilon N} \tag{2.20}$$

Burada n_b tânecik sınırı tuzak yoğunluğu, ε bağıl dielektrik sâbiti ve N katkı yoğunludur.

Şekil 2.15'de tânecik sınırında yük dağılımı ve etrâfında kıtlık bölgesinin oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 2.15: Tânecik sınırlı iletim için yük dağılımı ve kıtlık bölgesinin oluşumu.

3. TIGaSe₂ KRİSTALİ HAKKINDA LİTERATÜR İNCELEMESİ

3.1. TlGaSe₂ Kristali ve Fiziksel Özellikleri

Bu kısımda kristalimizin fiziksel özelliklerine dâir yazılan eserler ana hatlarıyla zikredilecektir. Genel olarak kristal için yenilik arzeden eserlerin seçilmesine dikkat edilmiştir. Aşağıdaki satırların okuyucu için TlGaSe₂ kristali hakkında önemli noktaları ve kritik başlıkları ihtivâ etmesi hedeflenmiştir.

3.1.1. TlGaSe₂ Kristalinin Târihçesi

TlGaSe₂ kristali ilk olarak 1963 senesinde patenti alınarak bilim dünyasına adımını atmıştır [12]. Sözkonusu kristal bu patentte birçok diğer talyum içeren yarıiletkenle berâber yeralmıştır. Bunlar, patentte kullanıldığı şekliyle, $TlbX_2$ for-mülüyle verilen, b = In, Ga elementleriyle, X ise S, Se, Te elementlerinin tüm kombinasyonlarından oluşan $TlInS_2, TlInSe_2, TlInTe_2, TlGaS_2, TlGaSe_2, TlGaTe_2$ kristalleridir.

Bu patentte, sözü geçen kristallerin yarıiletken oldukları, iyi fotoiletkenlik ve termoelektrik özelliklere sâhip oldukları kaydedilmiştir. Bundan başka, $TlbX_2$ kristallerinin üretim metodu da ayrıntılı şekilde verilmiştir. Patentteki üretim metodu günümüzde de sıklıkla kullanılan eriyikten katılaştırma metodudur.

Yukarıda zikrettiğimiz patentin ortaya çıkışından sonra bu âilenin tüm fertleri üzerine günümüze kadar birçok çalışma yapılmıştır. Bunlardan kronolojik olarak en önemlisi, bu altı elementin kristal parametrelerinin, yoğunluklarının ve renklerinin ilk defâ rapor edildiği yayın olan Hahn 1967 makalesidir [13]. Bu yayına göre TlGaSe₂, tetragonal yapıya sahip turuncu-kırmızı renkte bir kristaldir. Yoğunluğu $6.47 gr/cm^3$ 'tür. Örgü parametreleri a = b = 7.62 Å, c = 30.5 Å olarak verilmiştir.

Bundan sonrasında târihçemizi TlGaSe₂ kristaline hasrederek devam edeceğiz. Bu kristalin temel yapısal özelliklerinin net bir şekilde açıkça belirtildiği ilk yayın T.J. Isaacs tarafından kaleme alınmıştır [14]. Ayrıntılarını yine ileride vereceğimiz yayında yazar, kristal eksen uzunluklarını, eksen eğimlerini, kristalin uzay grubunu, birim hücre hacmini,

Yazar	a	b	с	β	yoğunluk	renk
Offergeld (1963)	-	-	-	-	-	sarı
Hahn (1967)	7,62	7,62	30,5	90°	6,47	turuncu-kırmızı
Isaacs (1973)	7,60	7,60	31,36	90°20′	6,40	koyu kırmızı

Tablo 3.1: Farklı yazarlara göre TlGaSe₂ kristalinin bâzı özellikleri. Referanslar metin içinde belirtilmiştir.



Şekil 3.1: TlGaSe₂ üzerine yapılan yayınların yıllara göre dağılımı. WoS'dan alınmıştır

yoğunluğunu, piezoelektrik ve Raman özelliklerini incelemiş ve rapor etmiştir. Bu makâle ileriki yaklaşık 40 yıl boyunca tüm araştırmacılar için âdetâ bir mihenk taşı vazifesi görecektir. 70'li yıllardan başlayarak, özellikle 80'lerden sonra kristalin birçok fiziksel özelliği üzerine deneysel çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Bunlardan bazılarını şu başlıklar altında toplayabiliriz:

 Üretim teknikleri, kristal yapı analizi (XRD, AFM, nötron kırınımı gibi) [8, 11– 15]

- Optik yansıma, soğurma, geçirgenlik, lüminesans, dielektrik spektroskopisi incelemeleri, bunların katkılama ve dış etkiler altında değişimi [16–25]
- Elektriksel iletkenlik incelemeleri, Hall etkisi, zaman çözünürlüklü incelemeler [26–32]
- Fotoelektronik incelemeler: fotoiletkenlik, fotovoltaik cevap, TSC [23, 33–36]
- Ferroelektrik-Oransız-Paraelektrik faz geçişleri incelemeleri, Hâfiza Etkisi incelemeleri [37–46]
- Isısal genleşme, ısı kapasitesi incelemeleri [47–53]
- Bant yapısı, tuzak, safsızlık vs seviyeleri incelemeleri [54-57]
- Raman ve IR incelemeleri ve bunların dış etkilerle değişimi [58-60]
- Paramanyetik, ferromanyetik, çekirdek, çekirdek kuadrupol manyetik rezonans incelemeleri (EPR, FMR, NMR, NQR) [61–63]
- Yarıiletken cihaz üretim çalışmaları: UV detektör, anahtarlama özelliği [64-66]
- Teorik ve Hesaplamalı çalışmalar [38, 54, 55, 60, 67–71]

Yaklaşık 50 yıllık ömründe birçok farklı yönden incelenmiş bu kristalin yapısal ve bâzı bant yapısı özellikleri hâricinde diğer fiziksel özelliklerinin hangi mekanizmayla meydana geldiği kesin olarak bilinmemektedir. Örneğin, iletkenlik mekanizmaları, faz geçişleri, termoelastik özellikler üzerine yapılan çalışmalarda farklı birçok model önesürülmüştür. Fakat TlGaSe₂ kristalinin tüm fiziksel özelliklerini açıklayabilecek bütünleyici-birleştirici bir model sözkonusu değildir.

Tez çalışmamızda ortaya koyduğumuz önemli noktalardan ilki, birbirinden bağımsız deneyler ve çalışma grupları tarafından raporlanan birçok deneysel sonucu anlamaya yarayan bir modelin ortaya koyulmuş olmasıdır. Bu modelin ayrıntılarını ve mekanizmalarını tartışmayı ilerideki bölümlere bırakıyoruz.

3.1.2. TlGaSe₂ Kristalinin Yapısal Özellikleri

TlGaSe₂ kristali katmanlı yapıya sâhiptir. Monoklinik simetrideki kristal $C2/c-C_{2h}^6$ uzay grubuna dâhildir. Kristal örgü parametreleri a = 10.772Å; b = 10.771Å; c = 10.771Å; c = 10.772Å; b = 10.771Å; c = 10.772Å; b = 10.771Å; c = 10.772Å; b = 10.771Å; c = 10.772Å; b = 10.771Å; c = 10.772Å; b = 10.771Å; c = 10.772Å; b = 10.771Å; c = 10.772Å; b = 10.771Å; c = 10.772Å; b = 10.771Å; c = 10.772Å; b = 10.771Å; c = 10.772Å; b = 10.771Å; c = 10.772Å; b = 10.771Å; c = 10.772Å; b = 10.771Å; c = 10.772Å; b = 10.771Å; c = 10.772Å; b = 10.771Å; c = 10.772Å; b = 10.771Å; c = 10.772Å; b = 10.771Å; c = 10.771Å

15.636Å; $\beta = 100.6^{\circ}$; Z = 16'dır. Bu yapı birim hücre içerisinde [001] doğrultusu boyunca dizilmiş iki anyon tabaka şeklinde kristalleşir. Bu doğrultu kristalin c^* doğrultusudur (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: TlGaSe₂'nin kristal yapısı. Târîf için metne mürâcaât ediniz.

Yukarıdaki şekli açıklayalım. Öncelikle, şekilde iki adet birim hücre yeralmaktadır. Katmaların yapıtaşları, dört adet düzgün dörtyüzlü $GaSe_4$ 'ün birleşiminden oluşan ve birbirlerine köşelerinden bağlı olan Ga_4Se_{10} düzgün dörtyüzlüleridir. Bu düzgün dörtyüzlülerin ortasında Ge, köşelerinde ise Se atomları yeralmaktadır. Ortalama Ge - Se bağ uzunluğu 2.39 Å'dır. Bu değer serbest atomların kovalent yarıçaplarının, sıra-sıyla 1.26 Å, 1.17Å toplamına yakındır. Ortalama Se - Ge - Se bağ açısı ise yaklaşık 109.5°'dir. Bu yapının mevcudiyeti, sp^3 kovalent Ga - Se bağlarının varlığını destekler niteliktedir. İki ardışık katman birbirlerine 90° yapacak şekilde dönmüş olarak yerleşmiştir. Bu iki katman birbirlerine Tl^{+1} iyonlarıyla bağlanmışlardır. Şekilden de görüldüğü gibi talyum iyonları, iki katmanın arasında kalan üçgen prizmatik bölgeye, [110] ve [110] hatları boyunca yerleşmiştir. Böylelikle talyum zincirleri Ga_4Se_{10} yapılarının kenarlarına paralel halde dizilmiş olurlar. Diğer taraftan, herbir talyum atomu altı adet Se ile üçgen prizma oluşturacak şekildedir. Ortalama Tl - Se bağ uzunluğu 3.45Å'dır. Bu değer Tl^{1+} ve Se^{2-} 'nin, sırasıyla 1.50 Å ve 1.98 Å olan iyonik yarıçaplarının toplamından azıcık daha küçüktür.

TlGaSe₂ kristalinde Ga katyonu yerine In katyonu, Se anyonu yerine S ve Teanyonları yerdeğiştirebilmekte ve böylece, örneğin, $TlIn_xGa_{1-x}Se_2$, $0 \le x \le 1$ gibi karışık kristaller, diğer bir deyişle katı çözeltiler oluşabilmektedir. Benzer durumlar âilenin diğer kristalleri için de geçerlidir. Konsantrasyona bağlı olarak kristal örgü parametresi de değişmektedir. Öyle ki belirli x değerlerinde yapısal faz geçişleri meydâna gelmektedir. Tez çalışmamızla direkt alâkası olmamakla berâber, örnek teşkîl etmesi açısından, $TlGa(S_{1-x}Se_x)_2$ ve $Tl_{2x}In_{2(1-x)}Se_2$ karışık bileşiklerin incelemelerini sırasıyla [72, 73] makalelerinden tâkîb etmek mümkündür.

3.1.3. TlGaSe₂ Kristalinin Elektriksel Özellikleri

TlGaSe₂ katmanlı kristali elektriksel iletkenlik açısından yarıiletken davranış gös-termektedir. İletkenliği *p*-tipidir ve katmanlı yapısı sebebiyle anizotropik karakterdedir. İletkenlik tensörünün katmanlara dik ve paralel bileşenlerinin oranı geniş sıcaklık aralığında $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel} \sim 10^6 - 10^8$ mertebesindedir [74]. Yâni TlGaSe₂ kristali elektriksel açıdan yüksek anizotropiye sâhiptir. Bu oran âilenin diğer üyelerinden olan $TlInS_2$ ve $TlGaS_2$ üçlü bileşikleri için sırasıyla 10^1 ve 10^3 kadardır [75, 76]. [77]'a göre bu oranlar 10^5 , 10^4 ve 10^1 'dir. Şekil 3.3'de σ_{\parallel} ve σ_{\perp} 'in sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir [77].

Fiziksel özelliklerinde yukarıdaki gibi yüksek anizotropi gösteren malzemelere düşük boyutlu sistemler denmektedir. Anizotropinin şekline göre *iki* veyâ *bir boyut benzeri* (quasi 1D, 2D) sistemler olarak adlandırılırlar.

Yukarıdaki alıntılarda farklı yazarların bildirdikleri $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ oranlarındaki fark dikkat çekmektedir. Bu farklılık kristalin üretim sürecinde, istenmeyen yapısal kusurlardan ve safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Bunlardan ilki, en çok katmanların dizilimlerindeki problemlerden meydâna gelir. İkincisi ise kristalin büyütülmesi esnasında



Şekil 3.3: TlGaSe₂'nin için σ_{\parallel} ve σ_{\perp} 'in sıcaklıkla değişiminin Arrhenius çizimi.

çevre koşullarından meydâna gelir. Bunlardan başka, kristali oluşturan bileşiğin yapısındaki stokiyometrik problemler de böylesi farklılıklara yol açabilir. Bu tip stokiyometriden kaymalar, kristal içerisinde boşlukların (vacancy) oluşmasına yol açabilmektedir. Böylesi boşluklar kristalin taşınma özelliklerini etkileyebilmektedir. Meselâ Tl-GaSe₂ kristalinin p-tipi iletkenlik göstermesinin sebebi olarak, kalkojen atomu olan Selenyum mikdâ-rının stokiyometriden sapması olduğu bildirilmiştir.

TlGaSe₂ kristalinde etkili olan diğer bir elektriksel iletim mekanizması *atlama*dır (İng. *hopping*). TlGaSe₂ kristalinde atlamalı iletkenlik, hem katmanlara paralel hem de dik yönde gözlenmiştir [74]. Bu kristallerde atlamalı iletkenlik, bant iletkenliğinde olduğu gibi anizotropiktir. Kristal katmanlarına dik ve paralel yönlerdeki atlamalı iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı da oldukça değişiktir: Paralel durumda izinli bantlara çıkış 10 - 30 K sıcaklıklarında meydâna gelirken, bu geçiş dik yönde yaklaşık 210 K'de gözlenmektedir ve geniş sıcaklık aralığında atlama mekanizması iletkenliği idâre etmektedir [74].



Şekil 3.4: TlGaSe₂'nin için σ_{\perp} 'in sıcaklıkla değişiminin Mott koordinatlarıyıla gösterimi.



Şekil 3.5: TlGaSe₂'nin için σ_{\parallel} 'in sıcaklıkla değişiminin Mott koordinatlarıyla gösterimi.

3.1.4. TlGaSe₂ Kristalinin Optik Özellikleri

TlGaSe₂ kristalinin optik özellikleri bir çok açıdan incelenmiştir. Kristalin optik özellikleri de diğer fiziksel özellikleri gibi ilgi çekicidir. Bunlardan bâzılarını aşağıda sıralıyoruz.

TlGaSe₂ kristali sırasıyla 2.05 ve 2.15 eV'luk dolaylı ve dolaysız (literatürde *indirect* ve *direct* şeklinde geçmektedir) geçiş enerjilerine sâhiptir [78]. Buradan TlGaSe₂nin dolaylı bir yarıiletken olduğu anlaşılmaktadır.

TlGaSe₂'nin çeşitli fiziksel özellikleri incelenmeye başladıktan sonra ilk defâ 1983 yılında bant yapısına dâir grup teorik hesaplamalar yapılmıştır [54]. Bu çalışmadan çıkan bant yapısı taşıyıcı dağınım bağıntısını vermemekte fakat, bantların dizilimi ve soğurma katsayısının soğurma kenarındaki davranışı ve polarizasyon bağımlılığını vermektedir. Yâni, optik özellikler açısından başarılı, elektriksel iletim açısından başarılı değildir. Bu çalışmada psödopotansiyel metodu kullanılmış olduğunu not edelim (Bakı-nız Şekil 3.8).

Yukarıdaki şekilde bir TlGaSe₂ numûnesinden alınmış soğurma spektrumundaki karakteristik ekziton tepesi görülmektedir.

Çiftkırıcılık, TlGaSe₂'nin diğer bir optik özelliğidir. Burada yalnızca kısaca üzerinden geçmekle yetineceğiz. Bilindiği gibi çiftkırıcılık, ışığın kutuplanmasına ve kristale giriş yönüne bağlı olarak kristal içerisinde farklı kırılma indisleriyle karşılaşması olayıdır. TlGaSe₂ kristalinin optik ekseni, tekeksenli (*uniaxial*) kristallerde olması gerektiği gibi *c* eksenine paraleldir. Şekil 3.7'te çiftkırıcılığın foton enerjisiyle değişimi verilmiştir [21]. Çiftkırıcılık, olağan (İng. *ordinay*) ve olağandışı (İng. *extraordinary*) kırılma indisleri arasındaki en büyük fark olarak adlandırılır.

3.1.5. TlGaSe₂ Kristalinin Diğer Özellikleri

3.1.5.1. Isısal genleşme

TlGaSe₂ kristali 1s1sal genleşme fenomeni açısından ilginç özelliklere sâhiptir. Bunlardan ilki geniş sıcaklık aralığında sâhip olduğu negatif lineer 1s1sal genleşme



Şekil 3.6: Bir TlGaSe₂ numûnesinin soğurma spektrumunda ekzitonun görünümü

(NLTE) katsayısı, ondaki anizotropi, daha da önemlisi, NLTE katsayısının negatif olduğu sıcaklık aralığının başta tavlama olmak üzere ışık ve dış elektrik alanla etkilenmesidir [51, 52]. Burada bahsi geçen dış etkiler ölçüm yapılmadan evvel belirli şekillerde kristale uygulanmaktadır. Örneğin elektrik alanlı ölçümlerde lineer ısısal genleşme (LTE) katsayısı ölçülmeden önce kristal belli bir elektrik alan altında bırakılarak soğutulur. Daha sonra alan kaldırılır ve LTE katsayısı ölçülür. Alansız ölçüm sonucuyla alanlı ölçümün sonucu mukâyese edilir. Benzer süreç ışık için de geçerlidir.

Bizi bu tez çalışmasına iten temel sonuçlar ısısal genleşme ölçümlerinden elde edilenler idi. Gerçekten, LTE katsayısını belirgin şekilde değştirmeye muktedir olan etkilerin elektriksel, optik ve fotoelektrik özellikleri daha derinden etkilemesini beklemek doğaldır. Zîrâ elektrik alan ve ışığın elektriksel ve optik özelliklerle âdetâ tanımı itibâriyle bir ilişkisi vardır. Bu ilişki ısısal genleşmede bu kadar bâriz değildir. Biz de tersten yol alarak ısısal genleşmeden aldığımız ilhâmla optik ve fotoelektrik özellikleri bahsi geçen dış etkiler altında incelemeye koyulduk.



Şekil 3.7: TlGaSe₂ kristalinin oda sıcaklığındaki çiftkırıcılığının foton enerjisine bağımlılığı.

3.1.5.2. Faz geçişleri

TlGaSe₂ kristalinin sıcaklıkla tetiklenen faz geçişi özellikleri literatürde önenmli yer tutmaktadır. İlgili referansları 3.1.1 kısmında vermiştik. Yüksek sıcaklıktan inerken $Tl - GaSe_2$ kristalinin gösterdiği belli başlı faz geçiş bölgeleri şöylece sıralanabilir: $T_i \sim 117 - 120 K$ arasında paraelektrik fazdan oransız faza geçiş, $T_c \sim 107 -$ 110 K arasında oransız fazdan ferroelektrik faza geçiş. T_c geçişi birinci dereceden, T_i geçişi ise ikinci dereceden olduğu bildirilmiştir. Genel olarak söylemek gerekirse, düşük sıcaklık fazları üzerine ayrıntılı çalışmalar sona ermiş değildir. Ayrıntılı literatür için [46] ve oradaki referanslara mürâcaât edilebilir.

X-ışını kırınımı deneylerine göre tek kristal TlGaSe₂ 117 – 110 K arasında oransız fazdadır ve modülâsyon dalga vektörü $(\delta, \delta, 1/4)$ ile karakterize edilir. Burada δ ters uzay biriminde yaklaşık 0.02'dir. Sıcaklık 117 K'den 110 K'e düşerken δ

da düşer, tâ ki süreksiz bir şekilde $T_c = 110 K$ 'de sıfır değerini görene kadar. Bu noktada artık oranlı faza geçilmiştir. Bu fazda kristal c eksenindeki örgü mesâfesi, yüksek sıcaklıktakinin 4 katına çıkar.

Nötron kırınımı sonuçlarına göre ise oransız faz 107 – 118 K aralığındadır ve modülâsyon dalga vektörü (δ , 0, 1/4) şeklindedir. Burada ise $\delta = 0.04$ 'tür. Sıcaklık düşünce, $q_c = (0, 0, \pm 0.25)$ konumunda ilâve kırınım tepeleri ortaya çıkmaktadır. Yazarlar bunu modülâsyonun c yönüne paralel olabileceği şeklinde açıklamışlardır [12].



Şekil 3.8: Monoklinik yapıdaki TlGaSe₂'nin bant yapısı. Kesikli çizgiler birbirine bağlı olduğu varsayılan noktaları birleştirmektedir. Taralı yerler ise yasak enerji bölgesini göstermektedir.

4. DENEYSEL YÖNTEMLER

Çalışmalarımız boyunca yaptığımız çeşitli deneysel teknikler, düzenekler, deneylerden alınan sonuçlar ve genel değerlendirmeler bu kısmın konusunu oluştura-caktır. Kısma öncelikle deneysel techîzâtın kısaca tanıtılmasıyla başlayıp daha aşağıda, kullandığımız düzeneklerin şemaları verilecektir.

4.1. Deneysel Düzenek ve Uygulanan Yöntemler

4.1.1. Genel Techîzât

4.1.1.1. Thermo Oriel Zenon Lamba ve Işık Kaynakları

Ana ışık kaynağımız. 300 W gücüne kadar çıkabilmektedir. Beyaz renkte ışık üretir. Zenon lambadan başka, spektral ölçümler dışında, ışıklı ölçümleri yaparken kullandığımız diğer ışık kaynakları, beyaz LED ve kırmızı yarıiletken lazerdir. Işık altında soğutma vs. gibi deneylerde kristali uyarmak için kullanılmışlardır (Bkz. Şekil 4.1–4.5).

4.1.1.2. Triax 550 UV-VIS-IR Spektrometre

Bu cihaz bir monokromatördür ve üç farklı kırınım ızgarasına (İng. *diffraction grating*) sâhiptir. Biz deneysel çalışmala-rımızda deneysel çalışmalarımıza uygun olması dolayısıyla (b)'de verilmiş olan 1800 çizgi/mm'lik ızgarayı kullandık. Şekillerden de görüleceği üzere bu lambanın UV bölgedeki uzantısı diğerlerine nazaran daha belirgindir. Ayrıca görünür bölgede de şiddet yüksektir. Ayrıntılı spektrumu aşağıda bulmak mümkündür.



Şekil 4.1: Thermo Oriel Zenon lambanın çalışır haldeki görünümü.



Şekil 4.2: Soldan sağa, beyaz LED, soğutuculu beyaz LED ve kırmızı yarıiletken lazer.

4.1.1.3. Çeşitli optik elemanlar

Işık demetlerinin yönlendirilmesi ve çeşitli şekillerde kullanılabilmesi için çeşitli odak uzaklıklarına sahip mercekleri, yoğunlaştırıcıları, diyaframları ve çeşitli tiplerde



Şekil 4.3: Optik masa üzerinde monokromatör, ona bağlı fotoçoğaltıcı, kreostatın soğuk ucu (İng. *cold finger*) ve lamba.



Şekil 4.4: Thermo Oriel Zenon lambanın farklı kırınım ızgaraları için spektrumu. a) 1200 çizgi/mm, b) 1800 çizgi/mm, c) 2400 çizgi/mm. En çok ışımanın 400 – 500 nm bölgesinde olduğu görülmektedir.

tutucuları içermektedir.

4.1.1.4. Optik Kreostat

İlk paragrafta da bahsi geçtiği üzere deneyler sıcaklık kontrolü altında gerçekleştirilecektir. Bu sebeple sistemin dış şartlardan izole edilmesi gerekmektedir. Kreostatın kullanılma amacı budur. Kreostatın içerisi deney süresince düşük basınç altında tutulmaktadır (yaklaşık 1 *militorr*). Kreostatın uç kısmının dik kesiti karedir ve dört tarafında 18 mm çapında dört pencere bulunmaktadır. Cihazın alt tarafında helyum pompası bulunmaktadır ve kapalı devre helyum pompasından kreostata kadar gelen



Şekil 4.5: Thermo Oriel Zenon lambanın 1800 çizgi/mm için spektrumu. En çok ışımanın 400 - 500 nm bölgesinde olduğu görülmektedir.

helyum bu ikinci pompa sayesinde numûneye kadar ulaştırılır. Kreostat monokromatörün çıkış penceresi önündedir (Bkz. Şekil 4.6, 4.7).

4.1.1.5. Hamamatsu R-1527 Fotoçoğatlıcı (PMT)

Özellikle geçirgenlik ölçümlerinde kullanılmaktadır. Monokromatörden alınan ışığın voltaj sinyaline dönüştürülmesini sağlar.

4.1.1.6. Keathley 6517 A Elektrometre

Elektriksel ölçümlerde aynı anda hem voltaj uygulayıp aynı anda akım ölçümü yapılabilir. Çok düşük sapmalarla DC gerilim uygulayabilir ve aynı zamanda $10^{-15} A$ mertebesinde akımlar ölçülebilir.



Şekil 4.6: Optik kreostatın pencereli kısmı.

4.1.1.7. Lakeshore 340 Sıcaklık Kontrol Ünitesi

Sıcaklık kontrolü sağlamakta kullanılır. Hassasiyeti 0.005 K kadardır. Sıcaklığın artış miktarı vs gibi parametreleri kontrol etmek de mümkündür.

4.1.2. Optik Ölçümler

Optik nicelikleri belirlemek için öncelikle numûnenin geçirgenlik spektrumunu elde etmek gerekiyor. Bunu sağlamak için yukarıdakilerden başka optik ölçümlere has bir numûne tutucu tasarladık. Ayrıntılarını Şekil 4.10, 4.11'den tâkib edebilirsiniz.

Numûne tutucu, ölçüm süresince numûnenin dış şartlardan etkilenmeden yerleştirildiği parçadır. Çeşitli şekillerde yapılabildiği gibi biz optik geçirgenlik ölçümleri



Şekil 4.7: Optik kreostatın gövdesi.

için kullandığımız tutucuyu, bakırdan yapılma bir somun–civata takımını simetri ekseni üzerinden 3 mm'lik bir matkapla delmek sûretiyle elde ettik ve bunlardan çok sayıda ürettik. Böylece tutucuya yapıştırdığımız numûneyi sökmeye gerek kalmadan, farklı tutuculara farklı numûnelerin yapıştırılmasıyla çok sayıda numûneyle kolaylıkla geçirgenlik ölçümleri yapılabilmiştir. Genel olarak tutucu çizimleri ve fotoğrafları aşağıdadır (Bkz. Şekil 4.10, 4.11).



Şekil 4.8: Fotoçoğaltıcının monokromatör üzerinde duruşu.



Şekil 4.9: Keithley 6517A elektrometre.

4.1.3. Elektriksel Ölçümler

Elektriksel ölçümlerde kullandığımız tutucu tipi, optik tutucu durumundakinin aksine, bizim için yeni değildi. Tutucular birbirilerinden, sâhibi oldukları kontak noktası sayısıyla ayrılmaktadırlar. Kimisinde 2 ve kimisinde de 4 kontak noktası bulunmaktadır. İlk yaptığımız ölçümlerde 2'li, ilerleyen zamanlarda da 4'lü tutucuları kullandık. Elektriksel tutucunun fotoğrafi aşağıdadır.



Şekil 4.10: Numûne tutucunun şekli ve bâzı önemli ölçüleri. Tutucu bakır somun–civata takımının delinmesiyle elde edilmiştir.



Şekil 4.11: Numûne tutucu ve numûnenin konumu.



Şekil 4.12: Somun–civata takımından yapılmış tutucular.

Aslında en başından dörtlü tutucuları kullanmak gerekirdi fakat daha işin en başından bunları kestirmek zordur. Dörtlü tutucunun avantajı, kristalin arkasına ve



Şekil 4.13: Elektriksel ölçümlerde kullandığımız 4'lü numûne tutucu ve numûnenin tutucu üzerindeki konumu.



Şekil 4.14: TlGaSe₂ kristaline vurulan kontakların şekli. a) İkili kontak. Her ikisi de aynı yüzeyde. b) Dörtlü kontak. Üçü aynı, diğeri farklı yüzeyde.c) Dörtlü kontak. Yüzeylere ikişer olacak şekilde.

önüne ikişer kontak vurabilmek böylece farklı konfigürasyonlarda elektriksel ölçüm yapabilmektir. Örneğin, iletkenliği kristal katmanlarına hem dik hem de paralel yönde ölçmek mümkün olur. Diğer türlü, numûneyi tekrardan kontaklamak gerekecektir. Bu ise zamân ve emek isrâfi bir yana, nârin olduğu bilinen TlGaSe₂ kristalinin belki de kırılıp ziyân olmasına sebep olabilir.

Şekil 4.14'de farklı kontak konfigürasyonları görülmektedir. Bu kontakların kullanıldığı deneyler farklıdır. Meselâ Şekil 4.14–(a)'daki kofigürasyonla yalnızca yatmanlara paralel yöndeki ölçümler gerçekleştirilebilir. Bundan farklı olarak Şekil 4.14– (b)'deki konfigürasyonda katmanlara paralel ve dik yöndeki elektriksel ölçümler yapılabilir. Bu ölçümlerden başka, numûnenin soğutulurken katmanlara dik (paralel) yönde uygulanan elektrik alan altında kalması ve soğutma sonrasında ölçümün katmanlara dik (paralel) ve paralel (dik) yönde ölçülmesi deneyleri de yapılabilmiştir. Bizler bu deneyleri parpar, pardik, dikpar, parpar şeklinde adlandırdık. Bu isimlerde ilk hece soğuturken uygulanan alanın katmanlara göre yönelimini, ikinci hece ise ölçümün yapıldığı yönü belirtmektedir. Aşağıdaki sonuçlardan görüleceği üzere, çapraz ölçümlerde bir yönde uygulanan alanın diğer yöndeki iletkenliği etkilemiştir.

Şekil 4.14–(c)'deki kuruluşta, FET geometrisinde ölçümler yapılabilmiştir.

5. OPTİK ÖZELLİKLER VE URBACH KUYRUĞU

5.1. Oransız Fazlı TlGaSe₂ Ferroelektrik Yarıiletkeninde Urbach Kuyruğu

Bu çalışmada INC faza sâhip ferroelektrik yarıiletken TlGaSe₂ tek kristalinin optik soğurma kenarı incelenmiştir. TlGaSe₂, sıcaklığa bağlı faz geçişerine sâhip katmalı ferroelektrik yarıiltken bir kristal olarak bilinmektedir. Sıcaklıkla geçirdiği değişimler daha önceki kısımlarda ayrıntılı olarak sıralanmıştır. Bu yüzden tekrâren yazmayacağız. Fakat gerekli literatüre [42, 79] makâlelerinden ulaşmak mümkündür.

Geçmiş yıllarda bâzı gruplar TlGaSe₂ kristalinin fiziksel özelliklerinin 140-220 Ksıcaklıkları arasındaki ilginç davranışlarını rapor etmişlerdir. Bunları kısaca sıra-layalım. Milimetre altı (İng. sub-millimeter) dielektrik spektroskopisi çalışmaları bu sıcaklık aralığında ilginç örgü dinamiğini açığa çıkarmıştır [40]. 140 - 200 K sıcaklık aralığında TlGaSe₂ kristalinin optik geçirgenlik spektrumunda sıcaklığa bağlı olarak bâriz salınımlar gözlemlenmiştir [80, 81]. İlgili sıcaklık aralığında TlGaSe₂ kristalinde yeni bir fazın vârolma ihtimâli nükleer çekirdek rezonansı spektrumu incelemelerinde raporlanmıştır [82]. 140-220 K aralığında düzensiz fazın apaçık varlığı TlGaSe₂'nin 100 Hz-13 MHzaralığında inelenen dielektrik rahatlama spektrumunda görülmüştür [55, 83]. TlGaSe₂'nin taşınım özellikleri de bu düzensiz fazda etkilenmektedir [53, 84-86]. Buna nazaran bahsi geçen düzensiz faz X-ışını kırınımı incelemelerinde kendisini göstermemiştir [16, 42]. Başka bir çalışmada ise yeni faza geçişin en belirgin tarafının katmanlar arası kusurlara ve safsızlıklara olan hassâsiyeti olduğu gösterilmiştir [87]. Bu nokta, yeni fazın yapısal incelemeler vâsıtasıyla kaydedilmesi açısından kritik önemi hâizdir. Bu, aynı zamanda TlGaSe₂'nin çeşitli fiziksel özelliklerini incelemekle de tesbît edilebilmektedir. Yeni fazın bulunması muhtemel 140 - 220 K sıcaklık aralığında soğurma sürecinde, karşılaşılan ilginçlikler bu çalışmanın ana damarını teşkîl etmektedir.

Yayınların kâhir ekseriyetinde TlGaSe₂, $E_g^{ind} = 2.05 \, eV$ yasak bant enerjili dolaylı yarıiletken olarak ele alınmaktadır. Fakat, apaçık dolaysız eksiton tepeciği 2.15 eV'ta görülmüştür. Bâzı makâlelerde TlGaSe₂ kristalinin Urbach kuyruğu incelenmiştir [22, 88?]. Genel olarak, yapılan çalışmalar $h\nu > 2.0 eV$ yüksek enerji bölgesini hedef almaktaydı. Bizim çalışmamız daha çok düşük dalgaboyu kısmıyla ilgilidir, 1.8 - 2.1 eV. Bâriz olmayan Urbach kuyruğu bu enerji aralığında gözlemlenmiştir. Burada belli bir sıcaklık aralığında sıcaklık arttırılırken soğurma kuyruğu yüksek enerjilere kayıp alışılmadık davranışını sergiler. Bunun yanında, farklı sıcaklıklarda alınmış soğurma eğrilerinden elde edilen yakınsama veyâ kesişim noktası, yasak bant aralığı E_g 'den düşük bir noktada görülmektedir. Bu durumda, soğurma eğrilerinin sıcaklığın artmasıyla kayması kesişim noktasında işâret değiştirmektedir: soğurma kenarının anormal davranışı, kesişme enerjisinden düşük enerjilerde gözlemlenirken normal davranış yüksek enerjilere kaymasıyla gerçekleşir.

Ayrıca, $h\nu \gg E_g$ enerji bölgesinde yarıiletken için geçirgenlik bölgesinin varlığı gözlemlenmiştir öyle ki soğurma katsayısı enerjiye bağlı olmayan katsayı, sıcaklıkla ciddî şekilde değişmektedir. İlâveten, bu davranış numûne seçmektedir ve tavlamayla kuvvetlice değiştirilebilmektedir. Kristalin INC fazı içerisinde uzun zaman tavlanması tüm spektrumda soğurma katsayısının sıcaklık bağımlılığını değiştirdiğinden tavlama etkisinin incelenmesi özellikle etkileyicidir. En önemli değişim, tavlama sonrasında anormal Urbach kuyruğunun gözlenmiyor olmasıdır. Artık soğurma kenarı sıcaklığın artmasıyla uzun dalgaboyu tarafına kaymaktadır.

Bu çalışmada, TlGaSe₂ kristalinde gözlemlenen anormal soğurma kenarı davranışının, varlığı daha önceki çalışmalarda önerilen [50, 52, 83–87] yeni düzensiz durumdan kaynaklandığı gösterilmiştir.

5.1.1. Deneysel Yöntem

Bu çalışmada farklı teknolojik köklerden alınmış numûnelerimizi TlGaSe₂ – 1, TlGaSe₂ – 2, TlGaSe₂ – 3 şeklinde adlandırdık. numûnelerin kalınlıkları $d \approx 180 - 200 \,\mu m$ aralığındadır. Işık demeti kristal katmanlarına dik yönde gönderilmiştir. Ölçümler $10 - 300 \,K$ sıcaklık aralığında yapılmıştır. Deneyler, özellikleri daha önceki kısımlarda verilmiş olan kapalı devre He kreostat içerisinde yapılmıştır. Işık sinyalini kaydetmek için Hamamatsu R–1527 model fotoçoğaltıcı kullanılmıştır (Bkz. Şekil 4.8).

INC fazda hâfiza etkisini incelemek için tavlama süreci aşağıdaki gibi uygulanmıştır. Öncelikle numûne $\sim 10 K$ sıcaklığına kadar soğutulur ve burada yaklaşık yarım saat bekletilir. Daha sonra sistem tavlama sıcaklığına çıkarılır. Bizim için bu sıcaklık 113 K'dir ve kristalin INC fazda bulunmasını garanti eder. Numûne bu sıcaklıkta 5 saat kadar bekletilir, ki tavlama bu demektir, ve sonrasında numûne yine 10 K sıcaklığına indirilir. Bundan sonra optik geçirgenlik spektrumları belli sıcaklık aralıklarıyla alınır.

5.1.2. Deneysel Sonuçlar

Şekil 5.1– 5.9, 10 - 300 K sıcaklık aralığında alınmış soğurma spektrumlarını göstermektedir. Şekil 5.1 TlGaSe₂–1 numûnesi için karakteristiktir ve düşük sıcaklıklarda belirgin olan 2.15 eV yakınındaki eksiton tepeciğiyle kendini gösterir. TlGaSe₂ kristallerinde bu tip spektrumlarla düşük sıcaklıklarda sıklıkla karşılaşılır [89, 90]. Sıcaklığın artmasıyla eksiton tepeciği tedrîcen söner ve 100 K üzerindeki sıcaklıklarda neredeyse tamâmen yokolur. Yazar, 2.03 eV civârında soğurma spektrumlarının kesiştiği spektral aralığa dikkatinizi çekmek ister. Böylesi kesişmeler başka çalışmalarda da ortaya çıkmıştır fakat dâimâ gözardı edilmiş, üzerinde durulmamıştır [90].



Şekil 5.1: TlGaSe $_2 - 1$ numûnesi için tavlama öncesinde farklı sıcaklıklardaki soğurma spektrumu.



Şekil 5.2: TlGaSe $_2 - 1$ numûnesi için tavlama öncesinde farklı sıcaklıklardaki soğurma spektrumunun yarılogaritmik skalada çizimi.



Şekil 5.3: TlGaSe₂-1 numûnesi için tavlama sonrasında farklı sıcaklıklardaki soğurma spektrumunun yarılogaritmik skalada çizimi.

Başka köklerden alınan diğer iki numûnenin, TlGaSe₂ – 2 ve TlGaSe₂ – 3, soğurma spektrumlarındaki kesişmeler dikkat çekicidir, Şekil 5.4– 5.7. Bu numûnelerde düşük enerji, $h\nu < 2.00 eV$ bölgesinde soğurma katsayısının davranışı da ayrıca sıradışıdır. Gerçekten Şekil 5.4– 5.7'de, âdî yarıiletkenler için geçirgenlik bölgesi olan $h\nu \ll E_g$ bölgesinde görüldüğü üzere soğurma katsayısı sıcaklıkla kuvvetlice değişmektedir: bu iki numûnede sıcaklıkla ağarma etkisi (İng. bleaching effect) gözlemlenmiştir.

 $TIGaSe_2 - 2$ ve $TIGaSe_2 - 3$ numûnelerinin ikisinde de Urbach kuyruğu geniş spektral bölgede açıktır, Şekil 5.12– 5.13. Diğer yandan $TIGaSe_2 - 1$ numûnesinde



Şekil 5.4: TlGaSe $_2 - 2$ numûnesi için tavlama öncesinde farklı sıcaklıklardaki soğurma spektrumu.



Şekil 5.5: TlGaSe $_2 - 2$ numûnesi için tavlama öncesinde farklı sıcaklıklardaki soğurma spektrumunun yarılogaritmik skalada çizimi.

durum daha karmaşıktır: Urbach kuyruğu kesişim noktası civârında, $h\nu < 2.035 \, eV$, zar zor seçilmektedir. Şekil 5.2 ve 5.10'den de gözüktüğü üzere bu gerçek özellikle düşük sıcaklıklarda geçerlidir, $T < 150 \, K$.

INC fazında $T_{ann} \sim 113 K$ sıcaklığında tavlamanın soğurma spektrumuna etkisi üç numûne için de umulmadık şekilde değişikliklere sebep olmuştur. Bunları Şekil 5.3, 5.6 ve 5.9'den görmek mümkündür. Tavlamanın etkisi özellikle kesişme noktası civârın-da çarpıcı olmaktadır. TlGaSe₂ – 2 ve TlGaSe₂ – 3 numûnelerindeki Urbach kuyrukları temelden değişmişlerdir; öyle ki kesişim noktası kaybolur ve paralel çizgiler şekline dönerler. Soğurma spektrumunun TlGaSe₂ – 1 numûnesindeki


Şekil 5.6: TlGaSe₂-2 numûnesi için tavlama sonrasında farklı sıcaklıklardaki soğurma spektrumunun yarılogaritmik skalada çizimi.



Şekil 5.7: TlGaSe $_2$ – 3 numûnesi için tavlama öncesinde farklı sıcaklıklardaki soğurma spektrumu.

değişimi ise farklıdır: tavlama sürecinden sonra kesişme yine yoktur ve Urbach kuyruğu hemen hemen tüm sıcaklıklarda gözlemlenir fakat soğurma eğrileri sıcaklıkla monoton olmayan bir şekilde kaymaktadırlar, Şekil 5.11.

Şekil 5.14– 5.16'den sâbit bir α değeri için çizilmesiyle elde edilen $h\nu(T)$ grafikleri ilginç özellikler göstermektedir. Bunun için genelde yapıldığı gibi en yüksek $\alpha \sim 250 - 300 \, cm^{-1}$ değerini seçtik. Şekillerden görüldüğü gibi $h\nu(T)$ bağımlılığı, tavlama öncesinde her üç numûne için de oldukça farklıdır. TlGaSe₂–1 numûnesi normal davranmaktadır: $h\nu(T)$ sıcaklıkla monoton olarak azalmaktadır. TlGaSe₂ – 2 ve



Şekil 5.8: TlGaSe $_2$ – 3 numûnesi için tavlama öncesinde farklı sıcaklıklardaki soğurma spektrumunun yarılogaritmik skalada çizimi.



Şekil 5.9: TlGaSe₂-3 numûnesi için tavlama sonrasında farklı sıcaklıklardaki soğurma spektrumunun yarılogaritmik skalada çizimi.

TlGaSe₂ – 3 numûneleri monotonik olmayan davranış sergilemektedirler: soğurma kenarları sıcaklığın artmasıyla daha yüksek enerjilere kaymaktadır. $h\nu(T)$ davranışı tavlama sonrasında üç numûnede de keskince değişmektedir. TlGaSe₂ – 2 ve TlGaSe₂ – 3 numûneleri normal davranmaya başlarken TlGaSe₂ – 1'nin davranışı monotonluktan çıkmaktadır. Bunun yanında, geçirgenlik bölgesi tavlamadan sonra TlGaSe₂ – 1'de belirgin şekilde değişime uğramaktadır.

Elde edilen verileri tartışmadan evvel deneysel bulgularımızı sıralayalım.

• TlGaSe₂ numûneleri anormal Urbach kuyruğuna sâhiptir. Farklı sıcaklıklarda



Şekil 5.10: TlGaSe $_2 - 1$ numûnesi için tavlama öncesinde Urbach enerjisini bulmak için yapılan uydurma.

alınmış soğurma eğrileri, yasak bant enerjisinin çok altındaki $(h\nu^*, \alpha^*)$ noktasında kesişmektedirler. Dolayısıyla soğurma eğrilerinin sıcaklıkla kaymaları kesişim noktası civârında işâret değiştirmektedir. Kesişim noktasından düşük enerjili bölgede kayma normal olmayıp, daha yüksek enerjilerde ise, beklendiği gibi, normal şekilde uzun dalgaboyuna kayma davranışı görülmektedir.

- Sâbit α değeri için kurulan $h\nu(T)$ eğrileri, sıcaklığın artmasıyla önce düşük (yüksek), sonra da yüksek (düşük) enerjilere kayarak monoton olmayan davranış göstermektedirler.
- Geçirgenlik enerji bölgesinde, $h\nu \ll E_g$, foton enerjisinden neredeyse bağımsız olan soğurma katsayısı sıcaklıkla kuvvetlice değişmektedir. Sıcaklığın artmasıyla TlGaSe₂ - 2 ve TlGaSe₂ - 3 numûnelerinde ağarma etkisi gözlemlenmektedir.
- INC fazda tavlama, 1–3 maddelerinde sıralananları temelden değiştirmektedir. Urbach kuyrukları hiçbir noktada kesişmemektedir. hν(T)'deki monoton olmayan davranış TlGaSe₂-2 ve TlGaSe₂-3 numûnelerinde kendisini monotonluğa, TlGaSe₂ – 1'de ise tersine terketmiştir.



Şekil 5.11: TlGaSe $_2 - 1$ numûnesi için tavlama sonrasında Urbach enerjisini bulmak için yapılan uydurma.

• Yukarıdaki dört maddeden görüldüğü gibi bu özellikler numûnelere hastır.

Şimdi, aşağıdaki paragraflarda yukarıda sıralanan bulguları, TlGaSe₂ kristalinin sıcaklıkla değişebilen ilginç kristal yapısını gözönüne alarak tek bir model çatısı altında açıklayacağız.

5.1.3. Sonuçların Tartışılması

Urbach yasası, yarıiletkenlerde beklenenin aksine, foton enerjisiyle berâber soğurma katsayısında üstel bir artma olduğunu söyler [6, 91]. Bu durumda soğurma katsayısı α 'nın foton enerjisi $h\nu$ 'ya ve mutlak sıcaklık T'ye bağımlılığı

$$\alpha(\nu, T) = \alpha_0 \exp\left\{\frac{h\nu - E_g(T)}{E_u(T)}\right\}$$
(5.1)



Şekil 5.12: TlGaSe $_2 - 2$ numûnesi için tavlama öncesinde Urbach enerjisini bulmak için yapılan uydurma.

şeklinde verilir [6, 91]. Burada E_g ve E_u , sırasıyla sıcaklığa bağlı yasak bant ve Urbach enerjileridir. α_0 ise bir sâbittir. Soğurma kenârı civârındaki üstel artışın, çeşitli düzensizlik tiplerine bağlı olarak meydâna gelen durum yoğunluğu kuyrukları (İng. *density of states tails* veyâ *DOS tails*) arasındaki geçişlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu ifâdede E_u , fononlarla ilişkili olarak dinamik ve/veyâ yapısal veyâhut topolojik düzensizliğin bir ölçüsüdür [92–94].

Tek kristallerde Urbach kuyruğunun analizinde bâzı durumlarda yasak bant aralığının sıcaklık bağımlılığı ihmâl edilir ve ayrıca E_u da sıcaklığın doğrusal olarak artan bir fonksiyonu kabûl edilir. Bu durumda $\ln \alpha$ 'nın enerjiye göre grafiği, farklı sıcaklıklardaki eğrilerin kesişim noktasının koordinatları α_0 ve E_g olacak şekilde doğrulardan meydâna gelir. Bu tip Urbach kuyruklarıyla tek kristallerde sıklıkla karşılaşılır ve kristal tipi (İng. *crystalline type*) Urbach kuyruğu adıyla anılır. Bâzı düzensiz sistemlerde "camsı tip" (İng. *glassy type*) adı verilen Urbach kuyruğu görülür. Bunlarda E_u sıcaklığa bağımlı değildir. Bu durumda $\ln \alpha (h\nu)$ grafikleri kesişmeyen paralel doğrular şeklinde tezâhür eder. Sıcaklıkla meydâna gelen kayma da, E_g 'nin sıcaklık bağımlılığından dolayı düşük enerjilere doğru seyreder. Urbach yasasının, yapısal özellik, düzensizlik tipi ve derecesi ve hattâ bulundukları hâl (katı, sıvı, gaz) açısından farklılıklar arzeden çeşitli fiziksel sistemlerin soğurma kenarının davranışını açıklayan



Şekil 5.13: TlGaSe $_2$ – 3 numûnesi için tavlama öncesinde Urbach enerjisini bulmak için yapılan uydurma.



Şekil 5.14: TlGaSe $_2 - 1$ numûnesi için tavlama öncesinde ve sonrasında soğurma eğrilerinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 5.15: TlGaSe $_2 - 2$ numûnesi için tavlama öncesinde ve sonrasında soğurma eğrilerinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 5.16: TlGaSe $_2$ – 3 numûnesi için tavlama öncesinde ve sonrasında soğurma eğrilerinin sıcaklıkla değişimi.

evrensel bir kânûn olduğunu söyleyebiliriz [92, 95-97].

Şimdi, yukarıda verdiğimiz 5.1 genelleştirilmiş Urbach kuralı denkleminden yola çıkarak, $E_u(T)$ ve $E_g(T)$ fonsiyonlarının sıcaklık bağımlılıklarını da dikkate alarak deneysel bulgularımızı açıklyacağız. Öncelikle şuna dikkatinizi çekelim: eğer farklı sıcaklıklarda alınan $\alpha(h\nu)$ eğrilerinin bir kesişim noktası $(h\nu^*, \alpha^*)$ varsa ve $h\nu^*$



Şekil 5.17: TlGaSe $_2 - 1$ numûnesi için tavlama öncesinde ve sonrasında Urbach enerjisinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 5.18: TlGaSe $_2 - 2$ numûnesi için tavlama öncesinde ve sonrasında Urbach enerjisinin sıcaklıkla değişimi.

 E_g 'den küçükse, o hâlde E_u 'nun sıcaklık davranışı E_g gibi olmak zorundadır. Bu durumda kolaylıkla gösterilebileceği gibi E_u için,

$$E_u(T) = \frac{h\nu^* - E_g(T)}{\ln(\alpha^*/\alpha)}$$
(5.2)

59



Şekil 5.19: TlGaSe $_2$ – 3 numûnesi için tavlama öncesinde ve sonrasında Urbach enerjisinin sıcaklıkla değişimi.

ifâdesi yazılabilir. $\ln(\alpha^*/\alpha)$ ifâdesinin negatifliğinden dolayı E_u sıcaklığın azalan bir fonksiyonu olmak zorundadır. Soğurma kenârının sıcaklık bağımlılığı, yâni $h\nu(T)$ 'nin belli bir α değeri için sıcaklık davranışı,

$$h\nu(T) = E_g(T) + E_u(T) \cdot \ln\left(\frac{\alpha}{\alpha_0}\right)$$
(5.3)

şeklinde olur. Soğurma katsayısının belli bir $h\nu_0$ enerjisindeki davranışı ise $h\nu_0 \ll h\nu^*$ durumunda oldukça ilginçtir. Bu hâlde soğurma katsayısının sıcaklığa göre türevi $d\alpha/dT$ 'nin işâreti,

$$\operatorname{sgn}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \frac{\operatorname{sgn}(h\nu_0 - h\nu^*)E_g}{\ln\left(\alpha^*/\alpha_0\right)}$$
(5.4)

şeklinde tezâhür eder. Eğer TlGaSe₂ kristalinde $E_g(T)$ 'nin normal davrandığını varsayarsak, yâni diğer yarıiletkendeki gibi sıcaklıkla monoton azalırsa o hâlde Denklem 5.2– 5.4'den şu sonuçları çıkarabiliriz:

• Soğurma kenârı $h\nu(T)$ 'nin sıcaklık bağımlılığı, eğer $E_u(T)$ sıcaklığa bağımlı

değilse $E_g(T)$ 'ye benzer. Bunu Denklem 5.3'ten görmek mümkündür. Bu durumda $\ln \alpha(h\nu)$ eğrilerinin davranışları, eğimleri aynı olan paralel doğrular şeklinde olacaktır. Bunun camsı Urbach kuyruğu anlamına geldiğini söylemiştik.

- Eğer $E_u(T)$ 'nin sıcaklık bağımlılığı dikkate alınırsa, o hâlde, $E_u(T)$ sıcaklıkla azalırsa $h\nu(T)$ anormal şekilde davranabilir. Bunu da yine Denklem 5.3'ten görmek mümkündür. Bu durumda soğurma eğrileri sıcaklıkla berâber daha yüksek sıcaklıklara kayabilir. $E_u(T)$ 'nin $h\nu(T)$ üzerindeki etkisini azaltmak için soğurma katsayısı α mümkün olduğunca α_0 değerine yakın seçilmelidir. Yâni, soğurma katsayısı ne kadar yüksek seçilirse, $h\nu(T)$ de o kadar $E_g(T)$ 'ye yaklaşır.
- Yüksek dalgaboylarında, $h\nu \ll E_g$, soğurma katsayısı sıcaklıkla belirgin şekilde azalabilir. Bunu Denklem 5.3'ten görmek mümkündür. Bu azalma α^* 'nın büyük olduğu kristallerde daha belirgindir.

Deneysel bulgularımızın, genelleştirilmiş Urbach kuralına dayanarak ortaya attığımız teorik tahmînlerimizle uyum içinde olduğunu aşağıda göstereceğiz.

Evvelâ nazarlarımızı, Urbach enerjilerini tavlamadan önceki ve sonraki hâllerini verdiğimiz Şekil 5.17– 5.19'e çevirelim. Bu grafiklerin, farklı sıcaklıklarda alınan soğurma katsayısı ölçümlerinin uydurulmasıyla (İng. *fitting*) kurulduğuna dikkatinizi çekeriz. Şekil 5.14– 5.16, tüm TlGaSe₂ numûneleri için tavlama öncesindeki uydurma sonuçlarını göstermektedir. Tavlama öncesi için, 120 - 240 K bölgesinin Denklem 5.1 ile verilen Urbach kuralına iyice uyduğunun altını çizelim. Şekil 5.14'den görüleceği üzere, bu sıcaklık aralığı TlGaSe₂ – 1 numûnesinde daha dardır: 170 - 200 K.

Şekil 5.17– 5.19'den $E_u(T)$ 'nun tavlama öncesinde tüm TlGaSe₂ numûneleri için sıcaklığın azalan fonksiyonu olduğu bârizdir ve aynı zamanda Denklem 5.2 ile verilen teorik öngörümüzle uyuşmaktadır. Tavlamadan sonra $E_u(T)$ yâ TlGaSe₂–2'deki gibi sâbitleşmekte veyâ TlGaSe₂ – 3 kristallerindeki gibi yavaşça artmaktadır. Bunları sırasıyla Şekil 5.18 ve 5.19'den tâkîb etmek mümkündür. Tavlanmış TlGaSe₂ – 1 kristalinde $E_u(T)$, Şekil 5.17'den anlaşılacağı üzere monoton davranmaktadır.

Soğurma katsayısının belli bir bir değerinden elde edilen $h\nu(T)$ bağımlılıkları Denklem 5.3 uyarınca $E_u(T)$ 'ye tâbîdir. Gerçekten, Denklem 5.3'de $\ln(\alpha/\alpha_0)$ 'ın eksi işâretinden ötürü E_u 'nun sıcaklıkla azalması soğurma kenârının sıcaklıkla yüksek enerjilere kaymasına yol açabilir; aynen TlGaSe₂ – 2 ve TlGaSe₂ – 3 kristallerinde sırasıyla Şekil 5.15 ve Şekil 5.16'te görüldüğü gibi. Tavlamanın $h\nu(T)$ 'ye etkisi de teorik öngörülerimize uymaktadır. E_u 'nun neredeyse sâbit değerinden dolayı, TlGaSe₂ – 2 ve TlGaSe₂ – 3 numûnelerinin tavlamadan sonra elde edilen $h\nu(T)$ bağımlılıkları, Şekil 5.15 ve Şekil 5.16'de gösterildiği gibi sıcaklığın normal monoton azalan fonksiyonuna dönüşüvermektedir. TlGaSe₂ – 1 numûnesinde ise tavlama öncesinde normal olan $h\nu(T)$ davranışı, Denklem 5.3 uyarınca E_u 'nun garip davranışına uyarak anormal hâle dönmektedir.

Soğurma spektrumunun $h\nu < 2.0 eV$ küçük dalgaboyu bölgesindeki en önemli ilginçliği so-ğurma katsayısının sıcaklıkla azalmasıdır. Bu etki en açık şekilde tavlamadan önce TlGaSe₂ – 3 kristali için Şekil 5.7'de ve tavlama sonrasında TlGaSe₂ – 1 kristali için Şekil 5.3'de görülmektedir. Bahis konusu enerji aralığında bu davranışların Urbach kuralıyla açıklanamayacağı açıktır. Çünkü soğurma katsayısı foton enerjisinden neredeyse tamâmen bağımsızdır. Fakat yine de, bu durumda bile Denklem 5.4 ile verdiğimiz teorik öngörümüz yüksek dalgaboyu bölgesinde soğurma katsayısının nasıl davranacağı hakkında ipucu verebilir. Denklem 5.4'e göre, denklemin sağ tarafındaki tüm terimlerin eksi olmasından dolayı soğurma katsayısı sıcaklıkla berâber azalacaktır. Bu azalmanın oranı, TlGaSe₂ – 1 numûnesinde oldıuğu gibi, α^* 'ın en küçük olduğu kristalde en küçük ve TlGaSe₂ – 3 numûnesinde oldıuğu gibi, α^* 'ın en büyük olduğu kristalde en büyük değeri alacaktır. Yâni, spektrumun düşük enerji bölgesinde bile soğurma katsayısı genelleştirilmiş Urbach kuralıyla açıklanabilmektedir.

Sonuç olarak genelleştirilmiş Urbach kuralı, sıcaklığa bağımlı $E_u(T)$ ve $E_g(T)$ fonksiyonlarıyla berâber TlGaSe₂ kristalinin soğurma kenârının davranışını veren uygun bir ifâdedir. Bu kristallerde Urbach kuralının temel faklılıkları, Urbach enerjilerinin sıcaklıkla azalması ve INC fazında tavlamanın bu özellikleri kökünden değiştirmesidir. Bu iki noktayı da aşağıda tartışacağız.

Şekil 5.17– 5.19'ten görüldüğü üzere Urbach enerjileri 120 - 240 K sıcaklık aralığında sıcaklıkla azalmaktadır. Bu aralık, TlGaSe₂ kristalinin faz geçişi bölgelerinden uzaktadır. 120 - 240 K sıcaklık aralığında yeni düzensiz durumun varlığı birçok yayında önesürülmüştür [25, 50, 52, 80–86, 98]. Topolojik düzensizliğe bağlı olarak 140 - 200 K sıcaklık aralığında, homojen olmayan iletkenlik dağılımlı kaotik bir durumun peydâ olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Deneysel verilerin uydurulmasıyla bu kaotik durumun, 150 - 160 K aralığına düşen donma (İng. *freezing*) sıcaklığına sâhip bir camsı sistem gibi davrandığı ortaya

çıkarılmıştır [83]. Bu donuk durum, 140 - 200 K sıcaklık aralığında TlGaSe₂ kristallerinin elektronik yapısını tamâmiyle açıklamaktadır. Bâzı yayınlarda 120 - 240 Karalığındaki düzensiz durum, direkt yapısal bir delîli olmamasına rağmen, yeni bir INC fazı şeklinde yorumlanmıştır [21, 80, 98]. Fakat, özel bir düzensizlik tipi olarak INC faz fikrini tartışmamızda kabûl edebiliriz. Böylece TlGaSe₂ kristalinin 240 K'den 120 K'e soğuturken nasıl daha da çok düzensiz hâle geldiği anlaşılabilmektedir.

INC fazlı malzemeler, düzensiz yapı ve kristal yapı arasında bir nev'î ara sınıfta olduklarından çok ilgi çekmektedirler. Bu yapıda öteleme periyodikliği enaz bir yönde bozulmaktadır [99]. Örgünün ısısal titreşimleriyle bağlı olan ısısal düzensizlik yanında INC fazlı malzemeler yapısal topolojik düzensizlikle tanınır. Böylece, bir taraftan Xışını incelemeleri [39, 79] TlGaSe₂'nin âdîyâne kristal özelliklerini ortaya koyarken diğer taraftan geniş çizgilere sâhip Raman spektrumları [98] kristallere uymayan özellikleri gözönüne sermektedir. Yâni TlGaSe₂ kristali kristal ve amorf yapı arasında bulunmaktadır.

Soğurma kenârına tavlamanın etkisini açıklamak için, INC fazlı kristallerde yaygın olan hâfiza etkisi mekanizmasını gözönüne alacağız. Hâfiza etkisinin TlGaSe₂ kristalindeki mevcûdiyeti kesindir [40, 85–87, 100–102] ve periyodik dizilime sâhip sistemlerle hiçbir benzerliği yoktur. Genel olarak bu etki, INC fazda birkaç sâat tavlanmış olan hareketli kusurların ortaya çıkardığı DDW'lerden kaynaklanmaktadır [103, 104]. DDW, dış etkilerin değişmesiyle INC yapıyı sâbitleyebilir. Hareketli kusurların, difüzyon hareketliliklerinden elde edilen rahatlama zamanları ölçümlerin tamamlanması için gereken zamandan büyük olduğundan ötürü DDW'leri INC fazın dışındaki sıcaklık bölgesinde dahî korumak mümkündür. Yâni kristal hâfiza etkisini ortaya çıkaran DDW yapısını hatırlamaktadır. Biz bu korunumun, düzensizliğin bir şekilde sâbitlenmesine ve buna bağlı olarak da sıcaklıktan bağımsız Urbach enerjisinin ortaya çıkmasına yol açacağını önermekteyiz.

Sonuç olarak, farklı soğurma spektrumlarına ve sıcaklık, tavlama sonrasında değişik davranışlara sâhip TlGaSe₂ numûneleri arasındaki farkları açıklamaya çalışalım.

Katmanlı kristallerin gerçek kristal yapısındaki katmanlararası zayıf Van der Waals bağlarının topolojik kusurlara kolaylıkla yol açtığı iyi bilinen bir gerçektir [105]. Topolojik kusurlar çoklukla kristalin büyütülmesi ve numûnelerin üretilmesi sürecinde oluşmaktadır. Farklı teknolojik köklerden alınmış numûnelerin yapısal düzensizlik derecelerindeki farklılıklar katmanlı kristallerin ayrılmaz özelliklerindendir. Buradan yola çıkarak bizler farklı TlGaSe₂ numûnelerinin başlangıçta farklı derecelerde topolojik düzensizliğe sâhip olduklarını düşünmekteyiz. Bunu müteâkiben, numûneler özellikle faz geçişi sıcaklıkları civârlarında birbirilerinden oldukça farklı şekilde davranmaktadırlar. Aşağıda bu varsayıma dayanarak deneysel bulgularımızı tahlîl edeceğiz.

Öncelikle, üç numûne de yaklaşık aynı kalınlığa sâhipken eksiton tepeciğinin $TIGaSe_2 - 2$ numûnesinden görülmediğine, $TIGaSe_2 - 3$ numûnesinde ise ancak düşük sıcaklıklarda zayıfça farkedilebildiğine dikkatinizi çekeriz. Buna göre, üç numûneden en temizinin TlGaSe $_2 - 1$ sonra sırasıyla TlGaSe $_2 - 3$ ve TlGaSe $_2 - 2$ 'nin olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 5.17– 5.19 bu çıkarımı doğrulamaktadır: TlGaSe $_2 - 1 E_u =$ $0.06 \, eV$ ile en düşük, TlGaSe $_2 - 2$ ise $E_u = 0.12 \, eV$ ile en yüksek Urbach enerjisine sâhiptir. Dahası, Urbach kuyruğu $h\nu < 2.035 \, eV$ düşük enerji bölgesinde zarzor gözlemlenmekte ve Urbach enerjisinin sıcaklığa bağımlılığı görünürlük bölgesinde bile soğurma kenârının sıcaklık davranışına zayıfça etki etmektedir. Diğer taraftan eğer başlangıç düzensizliği TlGaSe $_2 - 1$ 'de olduğu gibi azsa o hâlde düzensiz INC fazda uzun süreli tavlama düzensizliğin daha da artmasına, soğurma kenârını değiştirmeye ve onun daha düzensiz numûnelerin soğurma spektrumuna yaklaşmasına sebep olabilir. TlGaSe₂ numûnelerinin soğurma kenarlarının bu çalışmada kaydedilen anormal davranışı temel olarak iki etkenden kaynaklanmaktadır: yüksek seviyede başlangıç topolojik düzensizliği ve 140 - 220 K aralığında neydâna gelen özel bir düzenli-düzensiz (İng. order-disorder) faz geçişi.

5.2. TlGaSe₂'de Ana Soğurma Kenârı ve Kusurlar

INC modülâsyonuyla karakterize edilen ara fazların varlığı birçok ferroelektrik kristalde görülmüştür [106–108]. INC sistemlerinin gösterdikleri modülâsyonun periyodikliğiyle, arka plândaki örgünün periyodikliğinin oranı rasyonel sayı olamaz. INC fazı, sıcaklık, basınç, elektrik alan, vs. gibi dış etkilerin belli aralıktaki değerlerinde kararlı kalabilmektedir. Bu ara faz, genellikle sıcaklığın artmasıyla yüksek simetrili paraelektrik faza, azalmasıyla da düşük simetrili ferroelektrik oranlı kilit faza dönüşüverir.

Ferroelektriklerde INC fazın en bilinen yansıması hâfiza etkisidir [103, 104, 109–112]. Hâfiza etkisinin, kristalin INC fazda uzun süreli tavlanmasıyla meydâna

geldiğinden daha önceki bölümlerde sıkça bahsetmiştik. Hattâ bu etkinin DDW'lere dayanan oluşma mekanizması da açıklanmıştı. Az sayıda yerli kusurların bile INC modülâsyon dalgasının T_{ann} sıcaklığındaki statik hattâ dinamik özelliklerini kuvvetlice değiştireceği düşünülmektedir. Genelde ise INC'li yalıtkanlarda yalnızca çiftkırıcılık ve dielektrik sâbitinde ufak anomaliler kaydedilmiştir [103, 104, 109–112].

TlGaSe₂ kristali hem yarıiletken hem de INC faza sâhip ferroelektrik olma özelliği gösteren birkaç malzemeden bir tânesidir[39]. Bu kristalde INC fazın varlığı bulunalı onyıllar geçmesine rağmen hâlâ temel bilim ve teknolojik uygulama açısından yegâne aday olarak kalmıştır.

TlGaSe₂ kristalinin sıcaklık etkili faz geçişleri ve buna bağlı yapısal değişiklikler, INC fazın zikredildiği önceki bölümlerde kaydedilmişti. Tekrâra düşmemek için bu bilgileri yinelemeyeceğiz.

Daha önceden yapılmış birçok çalışmada bahis konusu kristallerin INC fazında sıcaklık tavlamasının etkilerine dâir sonuçlar kaydedilmiştir [29, 30, 40, 52, 53, 65, 78, 86, 87, 100, 101, 113, 114]. Özellikle, lineer ısısal genleşme katsayısının sıcaklık bağımlılığı, XRD desenlerinde yeni uydu tepeciklerinin görülmesi, polârizörler arasına yerleştirilen kristalin geçirgenliğinin sıcaklıkla çıplak gözle görülecek şekilde değişmesi, elektriksel özelliklerindeki anomaliler, TSC spektrumunun ve Urbach kuyruğunun davranışlarının çarpıcı şekilde değişmesi INC fazında tavlamanın en bilindik so-nuçlarından bâzılarıdır.

Teorik açıdan, bir önceki paragrafta gördüğümüz gibi, yalıtkan malzemelerin fiziksel özelliklerinde hâfiza etkisi olarak nitelendirilen anormallikler yalnızca dielektrik duygunluğun ve çiftkırıcılığın sıcaklık bağımlılığında görülmelidir. Yapılan çalışmalarda, yerli ve tavlanmış numûnelerde bu değişikliklerin anca yüzde 10'lar civârında olduğu gösterilmiştir [103, 104, 109–112]. Bu meyânda, TlGaSe₂ kristalinin sıralanan özellikleri oldukça gariptir ve açıklanmaya muhtâcdır. Tavlama sonucunda gözlemlenmiş fenomenlerin açıklanması bu çalışmanın kapsamını oluşturmaktadır. Bizim görüşümüze göre yüklü ve hareketli kusurların varlığı TlGaSe₂ kristalinin bu özellikleri göstermesinin en önemli nedenidir. Bu kusurlar, tavlama, aydınlatma, elektrik alan, vs. altında normalden çok değişik sonuçlar elde edilmesine yol açmaktadır. Bu çalışmada INC fazında tavlamanın kristalin soğurma kenarına etkisi üzerine yaptığımız deneysel incelemeleri ortaya koyup açıklayacağız.

5.2.1. Deneysel Yöntem

TlGaSe₂ kristallerinin üretim şekli ve genel özellikleri daha önceki bölümlerdekinin aynısıdır. Yalnız burada optik ölçümlerine hâs bâzı özelliklerin verilmesiyle yetineceğiz.

Katmanlı kristaller, katmanlara paralel yönlerde dilimlenmiştir ve kristallerin ka-lınlıkları $165 - 180 \,\mu m$ arasında değişmektedir.

numûnelerin sokyometrik analizi EDX yöntemiyle yapılmıştır. Buna göre, kristalin ihmâl edilebilecek seviyede yerli safsızlık içerdiği görülmüştür. Bunlar TlGaSe₂ kristalinde görülmesi olağan olan Karbon, Oksijen ve Silisyum'dur.

Spektal incelemeler 200 - 900 nm aralığında 0.2 Å hassâsiyetle yapıl-mıştır. spektrometrenin pencereleri ise 1 mm açıklıktadır. Sıcaklık kontrolü 1 K/dak hızında yapılmıştır. Kullanılan ışık polarize değildir.

Ölçümlerde, spektrumu bilinen ışık numûnenin içerisinden geçirilir. Çıkan ışık demeti fotoçoğaltıcıda toplanır. Sonrasında çıkış spektrumu giriş spektrumuna bölünerek geçirgenlik belirlenir. Buna giriş–çıkış yöntemi denmektedir (İng. *sample–in/sample–out*).

Tüm ölçümü sürecini şöylece özetleyebiliriz. Öncelikle, numûne 15 K'e kadar soğutulur ve burada ~ 30 dakika bekletilir. Bekletme, oranlı fazda meydâna gelebilecek dengesiz durumların yok olmasını sağlamak içindir. Bundan sonra oda sıcaklığına kadar adım adım geçirgenlik ölçümü yapılır. Bu tavlamasız, normal ölçümdür. Tavlamalı ölçümde numûne yine 15 K'e kadar soğutulur ve bekletilir. Daha sonra, numûne istenen T_{ann} sıcaklığına getirilir ve 5 saat kadar tavlandıktan sonra tekrâr 15 K'e düşürülür, geçirgenlik ölçümü belirli sıcaklık adımlarıyla yapılır.

Bizim deneyimizde T_{ann} , kristalin INC fazına tekâbül eden 113 K olarak seçilmiştir ve sıcaklık adımları 5 ve 10 K alınmıştır.

5.2.2. Deneysel Sonuçlar

Şekil 5.20 ve 5.21, TlGaSe₂ kristalinin sırasıyla tavlama öncesinde ve sonrasında farklı sıcaklıklarda kaydedilmiş geçirgenlik spektrumlarını göstermektedir. İki ilginç etki hemen göze çarpmaktadır: Şekil 5.20'da geçirgenlik katsayısının sıcaklıkla kuvvetlice artışı ve Şekil 5.21'de bu artışın tavlamadan etkilenmesi. TlGaSe₂'de Urbach kuyruğunun 1.77 eV'a kadar uzanması da göze çarpmaktadır. Bunu, farklı yayınlarda [115] TlGaSe₂ kristali için verilen $E_g \sim 2.0-2.3 eV$ arasında değişen yasak bant aralığıyla karşılaştırmak ilgi çekicidir. Buradan, gözlemlenen etkilerde soğurma kenarı civârındaki kusur seviyelerinin sorumlu olduğu çıkarılabilir. Şekil 5.22'de görüldüğü gibi geçirgenlik katsayısı T < 150 K bölgesinde sıcaklıkla artmaktadır ve eğrilerin eğimleri pozitif ve $\lambda = 580 nm$ hâriç tüm dalgaboylarında neredeyse aynıdır. Bu dalgaboyu, numûnenin yasak bant enerjisine oldukça yakındır. Geçirgenliğin sıcaklık davranışı daha da ilginçtir. Yüksek sıcaklıklarda geçen ışığın şiddeti, düşük sıcaklıktakilere göre ~ 4 kat azalmaktadır.



Şekil 5.20: TlGaSe₂ numûnesinin tavlama öncesinde optik geçirgenliğinin 15 - 300 K arasındaki değişimi.

Şekil 5.23, 113 K'de 5 saat tavlama sonrasında TlGaSe₂ kristalinden geçen ışık şiddetinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Tavlama sonrasında neredeyse tüm dalgaboyları için geçirgenlikte büyük artış gözlemlenmiştir. Yalnızca $\lambda = 580 nm$ dalgaboylu eğri tavlama öncesindekine benzemektedir.

Şekil 5.23'de gördüğümüz diğer bir ilginç nokta, tavlama sonrasında ortaya çıkıveren dört adet tepeciktir. Tepeciklerin konumu her dalgaboyu içiçn neredeyse aynıdır. Bu tepeciklerin konumlarının, daha önceden TlGaSe₂ kristalleriyle yapılan [116] PICTS,



Şekil 5.21: TlGaSe₂ numûnesinin $T_{ann} = 113 K$ sıcaklığında 5 saat boyunca tavlanmasından sonra optik geçirgenliğinin 15 - 300 K arasındaki değişimi.



Şekil 5.22: TlGaSe₂ numûnesinin tavlama öncesinde farklı dalgaboylarına âid geçir-genlik eğrilerinin 15 - 300 K arasında sıcaklıkla değişimi.

fotoetkili geçici akım spektroskopisi (İng. *photo–induced current transient spectroscopy*) deneylerinden elde edilen kusur seviyelerinin konumlarıyla tamâmen uyum içerisinde olduğuna dikkatinizi çekeriz.



Şekil 5.23: TlGaSe₂ numûnesinin tavlama sonrasında farklı dalgaboylarına âid geçir-genlik eğrilerinin 15 – 300 K arasında sıcaklıkla değişimi. A_1, A_2, A_3, A_5 tepeciklerinin tavlama sonrasında ortaya çıktığı görülmektedir.



Şekil 5.24: TlGaSe₂ numûnesinin geçirgenliğinin tavlama öncesinde farklı iki sıcaklık için gösterimi.



Şekil 5.25: TlGaSe₂ numûnesinin geçirgenliğinin tavlama sonrasında farklı iki sıcaklık için gösterimi.

Şekil 5.24 ve 5.25, tavlamanın soğurma kenarı üzerindeki bir diğer etkisini ortaya koymaktadır. Tavlama öncesinde, sıcaklıkla berâber soğurma kenarından beklenen kayma ihmâl edilebilecek kadar az olmalıdır. Diğer taraftan, bu kaymanın tavlama sonrasında bâriz hâle geldiği ve yasak bant aralığının sıcaklıkla kayma mikdârı olan $dE_g/dT \sim 2 \times 10^{-4} \, eV/K$ değerine yaklaştığı görülmektedir.

Şekil 5.24 ve 5.25'deki bir diğer etki geçirgenliğin 40 - 100 K aralığında hızla düşmesidir. Bu sıcaklık aralığında TlGaSe₂ kristalinde gözlemlenmiş daha başka özellikler aşağıda verilecektir [86, 117, 118].

5.2.3. Sonuçların Tartışılması

Önceden yapılan çalışmalarda TlGaSe₂ kristalinin optik soğurma kenarının,

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp \frac{h\nu - E_g}{E_u}$$
(5.5)

ile verilen Urbach yasasına uygun davrandığı gösterilmiştir [5]. Burada α optik soğurma katsayısı, E_g yasak bant enerjisi –ki kristalimiz için 2.2 - 2.3 eV değerlerindedir, α_0 numûnenin kalitesine bağlı bir sâbittir. Son nicelik E_u ise Urbach enerjisi diye bilinir ve üstel kuyruğun genişliğini belirleyen düzensizliklerin bir ölçüsüdür [119]. Ana soğurma kenârının kuyuruğu, valans ve iletkenlik bantlarında yapısal kusurlardan ve safsızlıklardan dolayı ortaya çıkan kuyruk durumlarının varlığına dayanır. Meselâ, amorf malzemelerde Urbach kuyruğu, topolojik düzensizlik (İng. *topological disorder*) veyâ hücre düzensizliği (İng. *site disorder*) dolayısıyla oluşmaktadır [120].

TlGaSe₂ kristalinin iletim mekanizmasındaki karakteristik mekanizma, kristalin özel bir düzensizlik sınıfına dâhil yarıiletken olduğunu varsaymamıza izin verir [31, 78]. Bu ölçümlerden, düzensiz durumun, kristalin camsı geçiş sıcaklığı olarak bilinen $\sim 160 - 170 K$ altına soğutulmasından kaynaklandığı görülmüştür [50, 53, 83]. Diğer taraftan, incelenen numûnelerin yüksek direnç değerinde olmalarından, numûnelerin yüksek seviyede kompanse olduğunu varsayabiliriz. Böylece TlGaSe₂ kristalleri amorf yarıiletkenlere bir model teşkîl edebilir [31, 78]. Bu yüzden TlGaSe₂ kristallerinin amorf benzeri davranışının temelinde, bünyesinde barındırdığı kusurların özel tabîatları yatmaktadır.

Yakın zamanlarda TlGaSe₂ kristalleriyle PICTS incelemeleri de yapılmıştır [116]. Bu kristallerde PICTS ile yapılan yerli derin seviyelerin analizi altı farklı başat derin seviyenin varlığını ortaya koymuştur. Bu seviyeler [116] makâlesinde A1, A2, A3, A4 A5 ve A6 ile işâretlenmiştir. Şekil 5.23'deki sonuçlar yukarıda zikredilen A1, A2, A3 ve A5 seviyelerinin yüklendiği tepeciklerle tamâmen uyuşmaktadır.

Öncelikle yukarıdaki sonuçlar, yerli derin seviyelerin TlGaSe₂ kristalinde uzun dalgaboyu kısmında soğurma kuyruğu oluşmasındaki katkısını göstermektedir. Bu noktada iki soru ortaya çıkmaktadır. 1) Bu kusurlar geçirgenliğin sıcaklıkla artmasına nasıl yol açabilmektedir? 2) Bu kusurlar INC içerisinde tavlamadan sonra kendilerini

nasıl bu kadar bâriz şekilde göstermektedirler? İkinci sorudan başlayalım. Şekil 5.20– 5.25, tavlamadan sonra soğurma kenarının yüksek enerjilere kaydığını göstermektedir. Bu davranışı, valans ve iletkenlik bandı yakınındaki kuyruk seviyelerinin temizlenmesine yorabiliriz. Bu sonuç, tavlama sonrasında bâzı kusur seviyelerinin yok ol-duğu TSC spektrumlarıyla da uyuşmaktadır [100]. Buradan tavlamanın kusur seviyeleri için bir nev'î deaktivasyon etkisi yaptığı sonucunu çıkarabiliriz. Böylesi bir deaktivasyon mekanizması INC fazının kendine hâs özelliklerine dayanmaktadır. Örgü dielektrik duygunluğunun bu fazdaki değeri, > 10³ gibi, oranlı bölgelerdekinden haylî yüksek değer-lere ulaşabilmektedir. Böyle yüksek dielektrik duygunluk değerleri, tavlama sonrasında yük-lü kusurlar arasındaki Coulomb etkileşmesini ciddî şekilde zayıflatabilmektedir. Dolayısıyla, TIGaSe₂ kristalinde soğurma kenarını oluşturan özel kusurların yüklü olduğu ve tavlama süreci ve sonrasında aynı hâfiza etkisinde olduğu gibi INC modülâsyon dalgasına uyarak yeterince hareketli olabildikleri sonucuna varırız.

İlk soruyu cevaplamak için yukarıda bahsettiğimiz deaktivasyon sürecinin yalnızca tavlamayla değil aynı zamanda sıcaklığın artmasıyla da oluştuğunu varsaymalıyız. Şekil-5.22, sıcaklığın etkisinin tavlamayla çok benzer olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın artması bant kuyruklarını temizler ve soğurma kenârı düşük dalgaboylarına kayar yâni geçirgenlik düşer.

Şimdi ise Şekil 5.22'de verildiği gibi 40-100 K arasında geçirgenlik katsayısının anormal düşüşüne dönüyoruz. Grubumuzda yaptığımız önceki çalışmalar göstermiştir ki katmanlara dik yönde ilerleyen elektromanyetik dalgaların kutuplanma düzlemlerinin değişimi tam da bu sıcaklık aralığında meydâna gelmektedir. Yâni, TlGaSe₂ kristali bu sıcaklık aralığında optik etkinlik (İng. *optical activity*) göstermektedir. Optik etkinlik, simetri merkezi olmayan kristaller için tipik bir fenomendir [121]. Optik etkinlik, ferroelektrik kristallerde, eğer dielektrik fonksiyonu uzaysal dağınım (İng. *spatial dispersion*) gösteriyorsa, yâni elektromanyetik dalganın dalga vektörü \vec{k} 'ya bağlıysa görülebilmektedir [122, 123]. Bu, dalganın elektrik alanının kristal içerisinde düzgün olmadığından kaynaklanır. Kristalin içerisinde herhangi bir noktada toplam elektriksel kutuplanma yalnız elektrik alana değil bu nokta civârındaki değerine yâni $\nabla \vec{E}$ türevlerine de bağlıdır.

TlGaSe₂ kristalinde T < 80 K düşük sıcaklık bölgesinde kutuplanma döndürmesi incelemeleri [117, 118] çalışmalarında yapılmıştır. Bu sıcaklıklarda, dikdörtgen şekilli ferroelektrik histeresis halkası alınmıştır. Bu özellik, kutuplanma döndürmesi yüklü kusurlardan kaynaklanan iç elektrik alanın devreye girmesiyle tetiklendiği durumda geçerlidir. Bahis konusu sıcaklık aralığında, kutuplanma döndürmesi sürecinde domen desenlerinin evrimi histersis halkasının artan ve azalan kısmında özden yüklü kusurların devreye girmesiyle meydâna gelmektedir. Böylece yüklü yerli kusurlardan etkilenen rasgele yönelmiş dipol dizilimi TlGaSe₂ kristalinin 40 - 100 K arasındaki önemli özelliklerinden biridir. Bu özellikler muhtemelen bu sıcaklık aralığında TlGaSe₂ kristalinin soğurma kenarı kuyruğunu değiştirebilmektedir. Mekanizma tam olarak kesin olmasa da potansiyel sapmalarının (İng. *fluctuation*) 40 - 100 K aralığında yasak bant aralığında daralmara yol açabileceğini öneriyoruz.

5.3. Optik İncelemelerinin Sonuçları

Bu kısımda elde ettiğimiz sonuçları şöyle sıralayabiliriz:

- TlGaSe₂ kristalinin soğurma kenarı düzensiz yapılara benzer şekilde Urbach kuyruğu göstermektedir.
- Urbach kuyruğunun davranışı tavlama ve sıcaklık ile değiştirilebilmektedir.
- Bu değişimler hâfiza etkisiyle açıklanabilmektedir. Buna göre, INC durumdan doğan DDW, dış etkilerle INC fazın sâbitlenmesini sağlayabilir. Bu sâbitlenme ise düzensiz yapının kristal içerisinde belli bir süre bozulmadan kalmasına yol açar ve Urbach enerjisi sıcaklıktan bağımsız olur.
- DDW kavramının dâhil edilmesi, soğurma kenarında hareketli kusurların etkili olduğunu söylemektedir.
- Tavlama sonrasında geçirgenlik spektrumu tamamen değişmektedir: Monotona yakın olan davranış kendisini belli sıcaklıklarda tepecikli bir davranışa bırakmaktadır. PICTS ölçümlerinin sonuçlarıyla görülen büyük uyum hareketli yerli kusurların soğurma kenarında etkili olduğu savını kuvvetlendirmektedir.

6. ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER VE ANAHTARLAMA

6.1. TlGaSe₂ Kristallerinde Gömülmüş Elektrik Alan Kontrollü Elektronik İletim

Özellikli elektronik cihazların yapımında yarıiletkenlerin iletim özelliklerinin istenen şekilde ayarlanması önemli uyar tutar. Bu kısımda elektrik alanın TlGaSe₂ kristalinin elektriksel özelliklerine etkisi üzerine yaptığımız deneysel çalışmalar gözönüne serilecektir.

Literatürde TlGaSe₂ kristallerinin T < 200 K sıcaklıklarındaki ilginç elektronik özelliklerine dâir birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların çoğunun ortak noktası yarıiletkenler fiziği açısından hislere tamâmen ters olan şu gerçektir: 140 – 200 K arasında kristal içerisinde oluşan elektrik alan kristalin yük taşıma özelliklerini tamâmen değiştirmektedir. Bunun oluşumu için derin safsızlık seviyelerinin varlığı önesürülmüştür. Fakat bu iddiâyı isbât için sistematik bir çalışma ortaya konulmamıştır. Şunu da ayrıca vurgulamak gerekir ki incelenen sıcaklık aralığı kristalin faz geçiş sıcaklıklarının uzağındadır.

Bu kısmında, kristal içerisinde oluşan elektrik alanın TlGaSe₂ kristalinin taşınım özelliklerine etkisinin üzerine yaptığımız deneysel çalışmaları sunacağız. Bunun için teknolojik olarak farklı köklerden alınmış kristaller çeşitli metallerle kontaklanmışlar ve ölçümler kristal katmanlarına paralel ve dik yönlerde gerçekleş-tirilmiştir.

Önceden yapılmış önemli çalışmalar [54, 55, 126, 126] göstermiştir ki TlGaSe₂nin sâbit elektrik alan altında soğutulmasıyla içerisinde bir elektrik alan oluşmakta-dır. Bu sonuç bizlere TlGaSe₂ ve bu âileden olan diğer kristallerin, içerilerindeki özel kusurları bir şekilde tetikleyen dış etkilere olan aşırı hassâsiyetini anlamamıza yardımcı olmaktadır. Elektriksel ve dahî termal özelliklerde karşılaşılan bu hassâsi-yet bu kristalleri camsı kalkojen yarıiletkenlere benzetmemizi telkin etmiştir [127]. Devam eden satırlarda biz, apaçık kristal yapıya sâhip olmasıyla çelişki arzedecek şekilde, TlGaSe₂nin düzensiz yarıiletkenlere özgü olan birçok özelliğini ortaya koyacağız.

6.1.1. Deneysel Yöntem

İncelenen numûneler, stokiyometrik oranlarda alınmış yüksek saflıkta (en az yüzde 99, 999) elementlerden üretilmişlerdir. Tek kristaller, modifiye Bridgman Stockbarger yöntemiyle üretilmiştir. Burada başlangıç elementlerinin eriyiği $10^{-15} Torr$ basınçta tutulan kuvarz tüplerde hapsedilmektedir. Ölçümlerde yüksek, oda sıcaklığında > $10^6 \Omega cm$ karanlık elektriksel dirence sâhip *p*-tipi TlGaSe₂ farklı köklerden alınmış tek kristalleri seçilmekte ve kullanılmaktadır.

Oda sıcaklığında yapılan enerji dağınımlı X-ışını analizlerine (EDX) göre kullanılan bileşikler formülleriyle uygunluk göstermektedir. Ayrıca kristalin karbın, oksijen, silisyum gibi az sayıda yerli (*native*) safsızlıklar tesbît edilmiştir ki katkısız TlGaSe₂ kristallerinde doğal olarak bulunmaktadır.

Elektriksel ölçümler için gümüş (Ag), indiyum (In) ve bakırdan (Cu) ince metalik kontaklar, yaklaşık 1 - 2 mm çapında noktalar şeklinde yüzeylere uygulanmıştır. Bu uygulama, vakum altında termal buharlaştırma sistemiyle yapılmıştır.

77-300 K sıcaklıkları arasında hem voltaj kontrollü hem de akım kontrollü akımvoltaj (IV) ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler tamâmen bilgisayar kontrolünde, LabView programıyla yapılmıştır. Voltaj kontrollü ölçümlerde Keithley 1657A model elektrometre, akım kontrollü ölçümlerde ise Keithley 2200 sâbit akım kaynağı kullanılmıştır.

Ölçümlerin tamâmı Janis marka optik kreostat içerisinde gerçekleştirilmiştir. DT–470 kontrol sensörü ve ısıtıcı numûne tutucunun altına yerleştirilmiştir ve bu sâyede ~ 0.1 K hassâsiyetle sıcaklık kontrolü sağlanmaktadır. Bunun için Lake Shore– 340 model sıcaklık kontrol ünitesi kullanılmıştır. Ölçümler boyunca kreostat $10^{-3} mbar$ lık vakumda tutulmuştur.

Ölçümler dört farklı TlGaSe₂ numûnesiyle yapılmıştır. numûnelerin kalınlık-ları $500 - 750 \,\mu m$ arasında değişmektedir ve farklı kalınlıktaki bu numûneler kalınca kristallerin katmanlara paralel şekilde dilimlenmesiyle elde edilmiştir. Belli sebeplerden dolayı bu dört numûneyi F, K, U ve Y harfleriyle işâretledik. Bu meyânda "F Au–In Dik numûnesi" dediğimizde, F kökünden alınmış, Au ve In metalleriyle kristal katmanlarına dik yönde önden ve arkadan kontaklanmış numûne anlaşılmalıdır.

Kontaklama işleminden evvel numûneler trikloroetilen, aseton ve metanolle temizlenmişlerdir. Paralel ölçümlerde elektrotlar arası mesâfe 2 mm kadardır. Isı iletimini sağlamak için numûnenin metalle kontaklanmış olan arkası, soğuk uca (İng. *cold finger*) sâbitlenmiş mikaya gümüş pastayla yapıştırılmıştır.

Fotoiletkenlik incelemeleri için ayrıntıları önceki kısımlarda verilmiş Zenon lamba ve monokromatör kullanılmıştır. Çalışmamız 300 - 900 nm aralığında yapılmıştır. Öl-çümde ışık kristalin üzerine dik olarak düşmektedir. Bu ölçümde de yine Keithley 1657A model elektrometre kullanılmıştır. Fotoiletkenlik ölçülürken 15 V besleme voltajı uygulanmıştır. Durağan durumda öndeki Au kontakları ışık altında bırakılmıştır ve fotoiletkenlik ışık kaynağımızın spektral dağılımı gözönüne alınarak hesaplanmıştır.

Gömülmüş (İng. *imprint*) elektrik alanın TlGaSe₂ kristalinin taşınım özelliklerine etkisini belirlemek için şu süreç uygulanmıştır: numûneler soğutulma süresince 5, 10, 15 V'a mâruz bırakılmışardır. Bunlar sırasıyla 50, 100, 150 V/cm kadar elektrik alana tekâbül etmektedir. Bundan sonra uygulanan elektrik alan kaldırılıp ilgili ölçüm (IV, fotoiletkenlik) yapılır.

Yapılan ölçümler boyunca gömülmüş elektrik alanın etkisi gözlenmiştir ki bu yaklaşık 5 saate tekâbül etmektedir. Buradan bu alanın gevşeme zamânının enaz 5 saat olduğu anlaşılmaktadır.

6.1.2. Deneysel Sonuçlar

Tüm numûnelerin 80 K ve 300 K'de ölçülen elektrik alansız ve alanlı IV karakteristikleri Şekil 6.1– 6.6'de görülmektedir. Şekil 6.7 ve 6.9 şekillerinde ise elektrik alansız ve 150 V/cm elektrik alanı altında soğutulmuş F kökünden alınmış numûnenin dik ve paralel geometride ölçülmüş akım–sıcaklık eğrileri gösterilmektedir.

Şekil 6.7– 6.10'deki I–T eğrileri farklı sıcaklılarda ölçülmüş DC IV karaktersitiklerinden elde edilmiştir. Ayrıca F–tipi TlGaSe₂ kristalinin sıfır ve ~ 150 V/cmelektrik alanı altında soğutularak katmanlara dik ve paralel düzende ölçülmüş kuantum etkinliğinin sıcaklığa bağlılığı da Şekil 6.8 ve 6.10'de görülmektedir. Şekil 6.8 ve 6.10 eğrileri, F–tipi TlGaSe₂ kristalinin 70 – 300 K sıcaklıkları arasında ölçülen fotoiletkenlik spektrumundan elde edilmiştir. Bu etki ençok düşük sıcaklıklarda kendini gösterdiği için burada yalnız iki sıcaklık için kuantum etkinliğini vereceğiz. Diğer numûnelerin de aynı davranışı tâkib ettiklerine dikkat çekeriz. Şekil 6.1– 6.6 ve 6.8– 6.10'ye dayanarak aşağıdaki çıkarımları yapmak mümkündür:



Şekil 6.1: U Au–In paralel numûnesinin 80 ve 300 K'de alınan alanlı ve alansız IV karakteristikleri.



Şekil 6.2: U Au–In dik numûnesinin 80 ve 300 K'de alınan alanlı ve alansız IV karakteristikleri.



Şekil 6.3: F Au–In paralel numûnesinin 80 ve 300 K'de alınan alanlı ve alansız IV karakteristikleri.



Şekil 6.4: F Au–In dik numûnesinin 80 ve 300 K'de alınan alanlı ve alansız IV karakteristikleri.



Şekil 6.5: Y Au–Cu dik numûnesinin 80 ve 300 K'de farklı elektrik alanlarda alınmış olan IV karakteristikleri.



Şekil 6.6: K Au–In dik numûnesinin 80 ve 300 K'de farklı elektrik alanlarda alınmış olan IV karakteristikleri.



Şekil 6.7: F–kristalinin paralel yönde ölçülen sıcaklık–akım grafikleri. Alanlı soğutma etkisinin yüksek sıcaklıklarda kaybolduğu görülmektedir.



Şekil 6.8: F–kristalinin dik yönde ölçülen sıcaklık–akım grafikleri. Alanlı soğutma etkisinin yüksek sıcaklıklarda kaybolduğu görülmektedir.

- Farklı elektrot metalleriyle kontaklanmış TlGaSe₂ kristallerinin IV eğrileri-nin hepsi özellikle yüksek voltajlarda üstele yakın non–lineer karakter taşı-maktadır.
- Elektrik alan altında soğutma işlemi iletkenlikte dikkate değer bir artış meydâna getirmektedir. Örneğin, farklı numûneler için 80 K'de elektrik alan altında soğutma işlemi, iletkenliğin ciddî bir şekilde artmasına yol açmaktadır. Bu artış sonucunda 80 K'deki alanlı iletkenlik, 300 K'deki alansız iletkenlik değerini on kattan fazla aşmaktadır. Burada bahsi geçen artış mikdârı numûneden numûneye



Şekil 6.9: F–kristalinin paralel yönde ve 310 nm dalgaboyundaki ışık altında ölçülen sıcaklık–kuantum etkinlik grafikleri. Alanlı soğutma etkisinin yüksek sıcaklıklarda kaybolduğu görülmektedir.



Şekil 6.10: F–kristalinin dik yönde ve 310 nm dalgaboyundaki ışık altında ölçülen sıcaklık–kuantum etkinlik grafikleri. Alanlı soğutma etkisinin yüksek sıcaklıklarda kaybolduğu görülmektedir.

ve geometrik düzene bağlı olarak değişmektedir. Bu farkları gözlemlemek için, aynı numûnelerle yapılmış Şekil 6.1–6.2 ve Şekil 6.3–6.4 ölçümlerine bakılabilir. Şekil 6.5–6.6'de soğutma sürecinde uygulanan elektrik alan şiddetinin iletkenliğe olumlu katkı yaptığı görülecektir.

Bu sonuçlara bakarak söyleyebiliriz ki TlGaSe₂ numûnelerinin elektriksel iletkenliği onların alan altında soğutulmasıyla ciddi şekilde arttırılabilir. Herbir numûneyle yapılan fotoiletkenlik ölçümleri, alan altında soğutmanın kristallerin elektronik özelliklerine etkisini yansıtmaktadır. Alanla soğutulmayıp, so-ğutma süresince UV ışığa mâruz kalan numûnelerde cevâbın ilkine göre oldukça zayıf olduğu Şekil 6.7– 6.10'den görülmektedir. Şekil 6.7– 6.10'den görüldüğü üzere elektrik alan ençok düşük sıcaklıklarda etkilidir.



Şekil 6.11: F–kristali için farklı sıcaklıklarda alansız durumda katmanlara paralel yönde ölçülen kuantum etkinliği.

Şekil 6.11– 6.14 alanlı fotoiletkenlik spektrumunun önemli bir özelliğini gözler önüne sermektedir: elektrik alanın fotoiletkenliğe etkisi düşük dalgaboylarında, daha açık olmak gerekirse $\lambda < 350 nm$, daha etkilidir. Bu sebepten ötürü, normal şartlarda rahatlıkla gözlenen 606 nm civârındaki eksitonik fotoiletkenlik tepesi, alanlı soğutmadan sonra daha zor gözlenebilir bir hâl almıştır. Bu ipucu gözlenen fenomende yüzeyin önemli bir dahli olduğunu göstermektedir. Sözü geçen dalgaboyu UV, yâni morötesi bögeye denk düşmektedir. Bu ise TlGaSe₂ kristallerinin UV ışığa hassâs olduğunu göstermektedir. Dahası bu hassâsiyet, numûnenin önceden dış elektrik alan altında soğu-tulmasıyla kuvvetlendirilebilmektedir.

Elektriksel anahtarlama fenomeninin yarıiletkenlerde önemli olduğu ve özellikle cihâz tasarımı ve üretiminde önemli rolü olduğu bilinmektedir. Bu çalışmanın önemli notalarından birisi de anahtarlama özelliği ve ona bağlı parametrelerin alanlı soğutma



Şekil 6.12: F–kristali için farklı sıcaklıklarda alanlı durumda katmanlara paralel yönde ölçülen kuantum etkinliği.



Şekil 6.13: F–kristali için farklı sıcaklıklarda alansız durumda katmanlara dik yönde ölçülen kuantum etkinliği.

işlemiyle değişmesidir.

Genel olarak S–tipi IV eğrisi üç bölgeden oluşmaktadır. İlk bölge, anahtarlama öncesindeki yüksek dirençli bölgedir. Voltaj, eşik değerine, V_{th} , ulaşınca anahtarlama meydâna gelmekte ve numûne üzerindeki voltaj birden düşmektedir. Buna negatif direnç davranışı denmektedir. Üçüncü bölge ise yüksek iletim bölgesidir.

Y–tipi TlGaSe₂ numûnesi için tipik olan farklı sıcaklıklarda alınmış alansz ve alanlı bir IV karakteristiği Şekil 6.15 ve 6.16'de görülmektedir. Şekil 6.15 alınan IV eğrilerinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Burada, 260 K'den başlayarak $V_{th} = 35 V$ eşik gerilimine sâhip bâriz bir S–tipi iletkenlik davranışı görülmektedir.



Şekil 6.14: F–kristali için farklı sıcaklıklarda alanlı durumda katmanlara dik yönde ölçülen kuantum etkinliği.



Şekil 6.15: Y–tipi Au–Cu dik numûnesinin alansız durumda akım kontrollü IV eğri-lerinde S–tipi iletkenliğin görünümü ve anahtarlama sıcaklığının sıcaklıkla değişimi.

15 V altında soğtulduktan sonra elektriksel anahtarlama 120 K'de meydâna gelmeye başlamıştır. Dahası, V_{th} eşik gerilimi sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır.

Elektrik alan altında soğutma sonucu peydâ olan iç elektrik alanın, TlGaSe₂ kristalinin taşınım özeliklerini ortaya koyan temel sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

• Elektrik alan altında soğutma süreci karanlık akımları ve fotoiletkenlikleri belirgin şekilde arttırmaktadır. Düşük sıcaklıklarda, $\sim 80 K$, iletkenlik alansıza göre 4 mertebe, yani 10^4 kat artmaktadır. Bunlar için Şekil 6.7, 6.9 ve 6.8'ye bakınız.



Şekil 6.16: Y–tipi Au–Cu dik numûnesinin alanlı durumda akım kontrollü IV eğrilerinde S–tipi iletkenliğin görünümü ve anahtarlama sıcaklığının sıcaklıkla değişimi. Alanlı soğutma eşik voltajını düşürmektedir.

- Oluşan iç alan, kuvvetle muhtemel yüzey iletkenliğinin artması sebebiyle, daha çok iletkenliğin katmanlara paralel olan bileşenini etkilemektedir.
- Oluşan iç alan sâyesinde, alansız durumda ancak > 250 K gibi yüksek sıcaklıklarda ve yüksek gerilimlerde gözlenebilen direnç anahtarlama davranışları artık ~ 120 K sıcaklığında ve görece düşük gerilimlerde gözlenmeye başlanmıştır.

6.1.3. Sonuçların Tartışılması

Tartışmamıza TlGaSe₂ kristallerinin IV karakteristiklerini, karanlık akımın ve fotoiletkenliklerin sıcaklık bağımlılıklarını analiz ederek başlayacağız. Karanlık akımlar ve fotoiletkenliklerin benzer davranış sergilediklerini örneğin Şekil 6.7, 6.9 ve 6.8 grafiklerinden tâkib edebiliriz. Bunların ikisi de düşük sıcaklık rejiminde, T < 170 K, sıcaklıkla zayıf şekilde bağlıdırlar. Bu bağlılık sıcaklığın artmasıyla üstel şekilde davranır. Böyle karanlık akımlara TlGaSe₂ kristallerinde sıkça karşılaşılır [74].

Yine [74] makâlesine göre TlGaSe₂ kristalinin atlamalı iletkenlik özelliğine sâhip olduğu bilinmektedir. Hattâ ikinci bölümde literatürün irdelendiği kısımda belli başlı grafikleri de alıntılamıştık. Fakat burada atlamalı iletimin hangi sıcaklıkta başladığı belli değildir. Zirâ bahis konusu sıcaklık aralığı oldukça geniştir: T < 190 K. Karanlık iletkenlik ve fotoiletkenliğin benzer davranışta olması düzensiz yarıiletkenleri

özelliklerinden birisidir [127]. Şüphesiz ki bu tip davranış, aynen düzensiz yarıiletkenlerde olduğu gibi, eğer belli bant yapısı ve özellikle belli kusur seviyeleri mevcûd ise doğru-dur. TIGaSe₂ kristalinde karşılaştığımız atlama mekanizmasının ve anahtarlama fenomeninin elektrik alana hassâs bağlılığı da yine düzensiz yarıiletkenlerin önemli özelliklerinden birisidir [128, 129]. Bu durumda karşımıza iki soru çıkmaktadır: (a) uygulanan elektrik alan kaldırıldıktan sonra elektrik alanın etkisi nasıl devam edebiliyor? (b) TIGaSe₂ kristali hangi şartlar altında ve hangi sınırlar çerçevesinde düzensiz yarıiletken olarak kabûl edilebilir? Bu sorulardan ilki TIGaSe₂ kristaliyle yapılan önceki çalışma-lardan bilinmektedir [124]. Buna göre, ölçümlerden önce elektrik alan altında soğutma sürecinde kristalde elektret durumları oluşmaktadır. Böylece oluşan elektrik alan TIGaSe₂ kristallerinin yalnızca elektriksel iletim özellilklerini değil, ısısal genleşme özelliklerini dahî değiştirmeye kâdir olmaktadır [125]. İç elektrik alanın, dış alan 180 *K*'den düşük sıcaklıklarda uygulandığında daha etkili olduğu da unutulmaması gereken ve aşağıda önemini tekrar vurgulayacağımız bir noktadır.

Yukarıdaki ikinci soruyu cevaplamak için Bridgman tekniğiyle büyütülen TlGaSe₂ kristallerin apaçık bir kristal yapıları olduğunu hatırlayalım; tüm katmanlı kristallerde karşılaşılması normal olan katmanların kaymasına bağlı olan istif kusurları (İng. *stacking faults*) müstesnâ. Tam da bu yüzden TlGaSe₂ benzeri kristallerinin katmanlara dik yöndeki kristal parametresi kesin olarak belirlenememektedir. Yine bu tip husûsî kusurlar, katmanlı kristallerde iletkenliğin kuvvetli anizotropisinin de temel kaynağıdır. Bu meyânda, örneğin, yukarıdaki paragraflarda sırasıyla Şekil 6.1–6.6 ve 6.7–6.10 grafikleri ile verilen F/Au-In paralel/dik ve U/Au-Cu paralel/dik numûnelerinin mukâ-yese edilmesi öğreticidir.

Aynı zamanda yakınlarda yapılan çalışmalara göre TlGaSe₂ kristalindeki katmanlara dik yöndeki düzensizliğin tek kaynağı istif hataları değildir. Meselâ, TlGaSe₂ kristalinde yapılan soğurma kenarı ölçümleri ve onun sıcaklığa bağımlılığı, Urbach kuyruğunda yalnızca camsı yarıiletkenlerde karşılaşılan anormallikler göstermektedir-[78]. Bunun yanında, TlGaSe₂ kristalindeki metastabil düzensiz durum yapısal olmayan deneylerde de gözlenmiştir [25, 98, 130]. Bu ölçümlerden anlaşıldığına göre, düzensiz faz, kristalin "camsı" geçiş sıcaklığı ($\sim 160 - 170 K$ arası) altına soğutulmasıyla meydâna gelmektedir [25]. [130] makâlesine göre TlGaSe₂ kristalinde Selenyum eseri ve bu Selenyum kalıntılarının sınırını teşkîl eden homojen olmayan düzensiz bölgelerin varlığı sâbittir. Bu durumda yük akışı netîcesinde bu kalıntılar civârında yük taşıyıcıları birikebilir ve bu birikim IV karakteristiğinde lineer olmayan davranışı do-ğurabilir. Diğer taraftan incelenen numûnelerin yüksek dirençleri bu numûnelerin yüksek kompansasyonlu yarıiletkenler olduğunu telkîn etmektedir. Bununla berâber TlGaSe₂ kristalleri amorf yarıiletkenlere iyi bir model teşkîl eder [128, 131].

Anahtarlama mekanizması, bilinen düzensiz yarıiletkenler için dahî yeterince açık değildir [129, 132]. Bu yüzden TlGaSe₂ kristallerinde anahtarlama mekanizmasının açıklığa kavuşturulması için çalışmaların devam ettirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada TlGaSe₂ kristalinin non-lineer elektriksel fenomenlerine teorik modellere temâs etmeden yaklaşılmıştır. Fakat, deneysel çalışmalarımıza dayanarak söyleyebiliriz ki TlGaSe₂ kristali ve muhtemelen aynı âilenin diğer kristalleri de (TlInS₂, TlGaTe₂, TlInSe₂, vs.), tüm olası sonuçlarıyla berâber, düzensiz yarıiletken olarak kabûl edilebilirler.

6.2. TlGaSe₂'de Anahtarlama Fenomeni

Camsı kalkojen yarıiletkenlerde (CKY) yüksek dirençli kapalı durumdan (İng. *off state*) düşük dirençli açık duruma (İng. *on state*) geçiş, akım kontrollü elektriksel anahtarlama, yakın zamanda birçok makâlede incelenen bilinen bir fenomendir [129, 132–135]. CKY'lerde elektriksel anahtarlamayı açıklamak için birçok farklı mekaznizma önerilmiştir. Bunlar, pür elektronik, ısısal ve elektronik–ısısal karışık mekanizmalardır. Isısal mekanizmaların yalnızca ince filmlerde olabileceğine kanâat edilmiştir, bu yüzden elektronik mekanizmaların rolü kritiktir. Güncel çalışmalarda, CKY için karakteristik olan, U–merkezlerinin kuvvetli elektrik alanlar altında iyonlaşmasının serbest yük taşıyıcıların yoğunluğunu arttırdığı ve IV karakteristi-ğinde güçlü nonlineerlik ortaya çıkardığı gösterilmiştir [129, 132]. Mekanizmayı şöylece özetleyebiliriz. Joule ısısı numûnenin sıcaklığını arttırır, bu ise yük taşıyıcı-ların yoğunluğunu arttırır; böylece iletken duruma anahtarlama gerçekleşir.

Katmanlı veyâ zincir şeklinde olan Tl-tabanlı üçlü dikalkojen yarıiletkenler âilesi yıllardır araştırmacıların dikkatini daha çok sâhip olduğu yapısal faz geçişleri sebebiyle çekmektedir. Düşük boyutlu dikalkojen yarıiletkenlerin çoğu anahtarlama özelliği göstermektedir; meselâ tek boyut benzeri (İng. *quasi–one–dimensional*) zincir TlInSe₂-[136], TlInTe₂ [137], TlGaTe₂ [77] ve iki boyut benzeri (İng. *quasi–two–dimensional*) TlGaS₂ [138] kristalleri.

Üçlü Talyum dikalkojeni TlGaSe₂ kristalleri katmanlı ferroelektrik-yarıiletken olarak bilinir ve 120 K'den düşük sıcaklıklarda sıcaklıkla faz geçişlerine sâhiptir [12, 39, 59]. Önceki bölümde söylediğimiz gibi TlGaSe₂ kristali yerli (İng. *native*) *p*–tipi iletkenliğe sâhiptir ve yasak bant enerjisi yaklaşık $\sim 2.2 eV$ 'tur. Bu kristallerin taşınım mekanizmaları birçok yazar tarafından incelenmiştir [74, 84, 139]. Düşük sıcakta, özellikle $\sim 220 K$ altında, atlamanın ana taşınım mekanizması olduğu sıcaklık bölgesine olan ilgi devâm etmektedir.

Yakınlarda yapılan çalışmalarda, bu kristallerde normal olmayan bâzı fiziksel özellikler rapor edilmiştir [25, 52, 53, 78, 84]. Bunlardan en ilginçlerinde birisi kuvvetli iç alanın varlığıdır. Bu alanlar $\sim 200 - 220 K$ geniş sıcaklık aralığında gözlenen düzensiz faz bölgesinde ortaya çıkar [25, 52, 53, 59, 78]. Elektriksel özellikleri kuvvetlice etkileyen bu düzensizliklere derin safsızlık seviyelerinin neden olduğu tahmîn edilmektedir. İç elektrik alanlar, ısısal genleşmeyi bile etkileyebildiklerinden ötürü oldukça önemlidir. Mâmâfîh, iç alanlar sâyesinde TlGaSe₂ kristali ışık, dış elektrik alan ve tavlama süreci gibi dış etkilere aşırı hassâs şekilde cevap vermektedir [52, 53]. İç elektrik alanların yukarıda sıralanan özelliklerinin, bu kristalin faz geçiş sıcaklıklarını içermeyen T > 140 K bölgesinde en kuvvetli şekilde gözlendiğine dikkat çekeriz.

Bu çalışmanın temel hedefi mevzû bahis iç elektrik alanların TlGaSe₂ kristallerinde yük taşıma mekanizmalarına olan etkisini daha ayrıntılı incelemektir. Bu meyânda, farklı metallerle kontaklanmış farklı TlGaSe₂ numûnelerinde, farklı yönlerde yâni kristal katmanlarına dik ve paralel yönlerde anahtarlama etkisi incelenmiştir. Aşağıda da görüleceği üzere, deneyler sıcaklık, ışık ve tavlama gibi dış etkiler altında yapılmıştır.

Gözlenen anahtarlama fenomeni, düzensiz yarıiletkenler için kurulmuş olan ve yaygın şekilde kullanılan modeller temelinde tartışılmıştır. Bizler TlGaSe₂ tek kristalinin bilinen CKY'e benzer şekilde davrandığını göstermiş bulunuyoruz. Bu yaklaşım, TlGaSe₂ ve muhtemelen aynı âilenin diğer üyelerindeki özel kusur seviyelerini etkileyen herbir pertürbasyona olan aşırı hassâsiyetini anlamamıza yardım etmektedir. Böylece, genelde tek kristal olarak ele alınan TlGaSe₂ tipi kristaller CKY'in karakteristiği olan birçok özelliği yansıtmaktadır.
6.2.1. Deneysel Yöntem

Çalışmamızda kullandığımız TlGaSe₂ kristalleri yüksek saflıkta elementlerin stokiyometrik bileşiminden Bridgman-Stockberger yöntemiyle büyütülmüşlerdir. ptipi iletkenliğe sâhip kristallerin oda sıcaklığında özdirenci $\geq 10^6 \Omega cm$ 'dir. Bir kökten alınan tek kristal katmanlar boyunca dilimlenerek dört adet numûne elde edilmiştir ve kalınlık-ları 500 ilâ 750 μm arasında değişmektedir. Numûnelerin iki tarafına Au ve In metalleri kullanılarak ısısal buharlaştırma yöntemiyle kontaklar vurulmuştur. Elektrotlar arası mesâfeler katmanlara paralel yönde $\sim 2 mm$ 'dir. Dik yönde ise bu mesâfe kristal kalınlığıyla belirlenmektedir. Işık etkisini gözleyebilmek için elektrotlardan birisi yarıgeçirgen olacak şekilde yapılmıştır.

Aşağıda farklı teknolojik köklerden alınan kristalleri B ve F harfleriyle işâretleyeceğiz. Metinde "B Au-In dik numûnesi" dendiğinde B teknolojik kökünden alınan, katmanlara dik yönde Au ve In metalleriyle kontaklanmış numûne kastedilecektir.

Akım-voltaj karakteristikleri ~ 10 - 300 K sıcaklıkları arasında yapılmıştır. TlGaSe₂ kristallerinin elektriksel anahtarlama özellikleri akım tarama özelliğine sâhip Keithley -2400 cihâzıyla incelenmiştir. Bu süreçte numûneye sâbit bir akım uygulanıp üzerinden düşen voltaj ölçülmüştür. Buna akım kontrollü IV karakteristiği adını veriyoruz. Ölçümler ~ 10 nA ilâ ~ $0.5 \mu A$ akım değerleri arasında alınmıştır ve bu aralıkta voltaj 0 - 30 V arasında değişmektedir.

Düşük sıcaklık ölçümleri için kapalı devre Janis marka Helyum kreostatı kullanılmıştır ve sıcaklık kontrolü DT–470 model diyotla sağlanmıştır. Otomasyon için Lakeshore–340 cihâzı kullanılmıştır. Bu sâyede sıcaklık hassâsiyeti $\sim 0.1 K$ mertebesinde kalmıştır.

Tavlama işlemi şu şekilde yapılmıştır: Numûne oda sıcaklığından $\sim 10 K$ 'e kadar soğutulur ve bu sıcaklıkta yaklaşık 30 dakika beklenir. Daha sonra num3une tavlama sıcaklığına gönderilir. Bizim çalışmamızda bu sıcaklık, kristalin oransız fazda bulunduğu 113 K sıcaklığıdır. Buraya geldikten sonra kristal, istenen süre bu sıcaklıkta bekletilir. Biz çalışmamızda sâbit olarak 5 saat bekledik. Ölçümden evvel numûne tekrar 10 K'e gönderilir ve IV karakteristikleri belirli sıcaklıklarda adım adım alınır.

6.2.2. Deneysel Sonuçlar

Tüm numûnelerin 290 K'de ölçülen karanlık IV karakteristikleri Şekil 6.17'de kıyaslanmıştır. Tüm numûnelerde anahtarlama davranışı açıkça görülmektedir. Eşik noktası V_{th} 'de numûnelerin iletkenlikleri belirgin şekilde düşük iletkenlik durumundan yük-sek iletkenlik durumuna geçiş meydâna gelmektedir.

Anahtarlama fenomeninde V_{th} 'nin numûnelerin karanlık direnciyle ilşikili olduğu bilinmektedir [134]. Buna göre dirençteki artış daha düşük V_{th} değerini doğu-rur. Aynı sebepten, V_{th} sıcaklığın artmasıyla da azalmaktadır. Şekil 6.18'de F Au–In dik numûnesi için beklenen V_{th} davranışı görülmektedir.

Yine Şekil 6.17'de görüldüğü üzere V_{th} B Au–In, B In–In dik, F Au–In dik, F Au–In paralel numûnelerinde sırasıyla arttığı görülmektedir. En yüksek V_{th} 'ye sâhip F Au–In paralel numûnesinin en düşük dirence sâhip olması yukrıdaki açıklamalarla çelşki arzetmektedir. Bu, Şekil 6.17'de ilgili numûneye âid yayılmış eğriden gözükmektedir.

Diğer bir beklenti, soğurulan ışığın dalgaboyunun V_{th} 'ye etkisiyle ilişkilendirilmiştir. Şekil 6.19 F Au–In dik numûnesinin davranışını göstermektedir: $\lambda = 630 nm$ dalgaboylu ışığa mâruz kalan numûnelerde anahtarlama gerilimi bâriz şekilde düşmektedir. Bu dalgaboyu TlGaSe₂ kristalinin soğurma kenarına yakındır.

Izâh edilen açıklamalara nazaran gözlenen dikkat çekici farklılık B In–In dik numûnesinin $T \leq 180 K$ bölgesinde ışığın anahtarlama davranışına etkisi incelenirken karşılaşılmıştır. İlgili grafikler Şekil 6.20, 6.21'den tâkîb edilebilir. Mevzû bahis numûne için bu sıcaklık aralığında ve karanlık durumda gözlenen mevcûd tek durum kapalı olanıdır. Fakat aynı numûne için ışık etkisiyle anahtarlama davranışı ortaya çıkmıştır. Diğer taraftan, beklentilerle uyuşmayan şekilde, $\lambda = 630 nm$ dalgaboylu ışıma altında anahtarlama eşik geriliminin ânîden arttığı gözlenmiştir. Bunun yanında, sıcaklıkla V_{th} arasında ters bir ilişki de mevcûddur. V_{th} 'nin değeri, sıcaklık 180 K'den 80 K'e düşerken 30 V'tan 12.5 V'a düşmüştür (Bkz. Şekil 6.21).

Diğer bir elektriksel ölçüm takımı, numûneler $T_{ann} = 113 K$ sıcaklığında 5 saat kadar tavlandıktan sonra alınmıştır. Böylesi tavlama süreçleri oransız faza (İng. incommensurate phase: INC) sâhip kristallerde oldukça ilginç sonuçlar doğur-maktadır. Yaygın olarak kabul edilen modele göre INC fazda uzun süre tavlama sonucunda kusurlar modüle olmuş INC yapının alanı altında birdenbire yeniden düzene girmektedirler. Bunun netîcesinde böyle bir yeniden dizilim kristalin safsızlık alt sistemini âniden değişime uğratmakta ve incelenen tüm numûnelerin dirençle-rinde büyük artışlara neden olmaktadır. Tavlamanın anahtarlama fenomenine etkisi de gâyet etkileyici olmuştur: tavlama sonucunda V_{th} hayli artmıştır. Binâen aleyh, anahtarlama özelliği yalnızca 300 K'e yakın yüksek sıcaklıklarda gözlenebilir hâle gelmiştir. Burada tek istisnâ, normal şartlarda en yüksek V_{th} değerine sâhip olan F Au–In paralel numûnesidir (Şekil 6.17). Bu numûne en düşük gerilimlerde ve hattâ en düşük sıcaklıklarda dahî anahtarlamaya geçmiştir.

Aşağıda numûnelerimizde gözlediğimiz âşikâr olmayan sonuçlarımızı sıralayacağız.

- İncelenen numûnelerden ikisi B Au–In dik ve F Au–In dik, anahtarlama açısından beklenen şekilde davranmıştır: Yüksek iletkenlikte düşük V_{th} gözlenmektedir. Işık ve tavlamanın etkisi, ışık ve tavlama sonucunda direncin sıra-sıyla artması ve azalması dikkate alındığında anlaşılabilmektedir.
- İlk bakışta iki numûne, F Au–In paralel ve B In–In dik, garip davranmaktadır.
 F Au–In paralel, en düşük dirence sâhipken en yüksek V_{th} gerilimine sâhiptir.
 Diğer taraftan, B In–In dik ışık altında garip davranmıştır. V_{th} ışıkla artmıştır ve ışık etkisiyle V_{th}(T)'nin sıcaklık davranışı tersine dönmüştür. Yâni, V_{th} sıcaklık-la artmaya başlamıştır.

Bu iki numûnenin standart dışı davranışlarını açıklığa kavuşturabilmek için iki numûnenin elektriksel karakteristiklerini ışık ve tavlama etkisi altında kapalı durum içerisindeyken inceledik. Şekil 6.24 B In–In dik numûnesindeki müstesna farklılığı göstermektedir. Bu numûne $\sim 630 nm$ 'de en yüksek fotohassâsiyete sâhip-tir ve fotoiletkenlik sıcaklığın artmasıyla belirgin şekilde azalmaktadır. Bu davranış anlaşılabilir, çünkü $\sim 630 nm$ bölgesi TlGaSe₂ kristalleri için eksiton soğurumunun en kuvvetli gözlendiği aralığa yakındır ve bu numûne de gâyet bâriz bir şekilde gözlenebilmiştir. Genel olarak, eksiton çizgilerinin şiddeti yarıiletkenlerde sıcaklığın artmasıyla hemen azalmaktadır. Böylece bu aralıkta daha düşük fotoiletkenlik değerleri alınmaktadır. F Au–In paralel numûnelerine tavlamanın etkisi özel olarak ele alınmalıdır. Önceden de gösterildiği gibi tavlama tüm numûnelerde dirençte artışa sebebiyet vermektedir. Bu artış V_{th} 'deki artışın da en önemli âmillerinden birisidir. F Au–In paralel numûnesi, tavlamadan sonra en yüksek dirence sâhip olmasına rağmen V_{th} açısından ters davranış sergilemektedir. Yâni, bu numûnede anahtarlama fenomeninin mevcudiyeti için yüksek iletkenlik tek faktör değildir.



Şekil 6.17: Tüm numûnelerin 290 K'de akım taramalı IV karakteristikleri.

6.2.3. Sonuçların Tartışılması

Tartışmamıza öncelikle anahtarlama fenomeninde iletkenliğin rolüyle başlayacağız. Yukarıdaki îzâhlardan anlaşılacağı üzere burada sunulan gözlemlerin çoğu basit bir prensiple açıklanabilmektedir: iletkenlik (karanlık, fotoiletkenlik, tavlama sonrası fotoiletkenlik) ne kadar yüksekse V_{th} gerilimi o kadar düşük olmaktadır. Anahtarlama etkisine dâir neredeyse hiçbir teorik model bununla çelişmemektedir [129, 132–135]. Hâssaten, bu önerme, ancak amorf yarıiletkenlere has olan, belli bant yapısına ve belli kusur seviyelerine sâhip sistemler için doğrudur. Bu durumda temel soru şudur:



Şekil 6.18: F Au–In dik numûnesinde anahtarlama etkisinin karanlıktaki sıcaklık bağımlılığı.



Şekil 6.19: F Au–In dik numûnesinde numûnesinde anahtarlama etkisinin $\lambda = 630 nm$ dalgaboyundaki ışıkla aydınlatma sonrasında sıcaklığa bağımlılığı.

TlGaSe₂ kristalleri ne ölçüde amorf yarıiletken olarak kabul edilebilir? Bunun sınırları nelerdir? TlGaSe₂ kristallerinin yapısal incelemeleriyle, Bridgman yöntemiyle büyütülen bu ve aynı âilenin diğer kristallerinin apaçık düzenli kristal yapıya sâhip oldukları tesbit edilmiştir.

Önceden de bahsedildiği gibi elinizdeki de dâhil olmak üzere yeni birkaç incelemeye göre düzensizlik TlGaSe₂ kristallerinin karaktersitik bir husûsiyetini meydâna getirmektedir. Meselâ, optik soğurma kenârının sıcaklıkla değişimi üzerine yapılan ça-lışmalar Urbach kuyruğunda ancak camsı yarıiletkenlere hâs olan ve bu mânada



Şekil 6.20: B In–In dik numûnesinde anahtarlama etkisinin karanlıktaki sıcaklık bağımlılığı. Şekil 6.21 ile skalalar farklıdır.



Şekil 6.21: B In–In dik numûnesinde anahtarlama etkisinin $\lambda = 630 \, nm$ dalgaboyundaki ışıkla aydınlatma sonrasında sıcaklığa bağımlılığı. Şekil 6.20 ile skalalar farklıdır.

normal olmayan davranışları ortaya koymuştur [78]. TlGaSe₂ kristalinde akım taşınım mekanizmalarının incelendiği birçok makâlede bu kristallerin homojen olmayan yarıiletken olarak kabul edilebileceği rapor edilmiştir [25, 78, 84]. TlGaSe₂'daki metastabil düzensiz durumun varlığı yapısal olmayan analizlerle gösterilmiştir [25, 78, 84, 98, 130]. Bu çalışmalardan görülmüştür ki düzensiz faz, kristalin "cam" geçiş sıcaklığı denmekle meşhur sıcaklığın altına soğutulması (yaklaşık $\sim 200 K$ civârında) veyâ INC fazı içerisindeyken uzun süre izotermal tavlamaya mâruz bırakılmalarıyla oluş-maktadır.



Şekil 6.22: F Au–In dik numûnesinde anahtarlama etkisinin karanlıkta normal şartlardaki sıcaklığa bağımlılığı. Şekil 6.23 ile skalalar farklıdır.



Şekil 6.23: F Au–In dik numûnesinde anahtarlama etkisinin karanlıkta 113 K'de 5 saat tavlama sonrasındaki sıcaklığa bağımlılığı. Şekil 6.22 ile skalalar farklıdır.

Bu meyânda, tavlamanın etkisi özel incelemeyi hak etmektedir. [78] makâlesinde INC fazda uzun süreli tavlamanın TlGaSe₂ kristaline Urbach kuyruğunu temelden değişime uğrattığı gösterilmiştir: INC bölgesinde uzun süreli tavlama camsı Urbach kuyruğunun oluşmasına yol açmaktadır. Bu durumda F In–In paralel numûnelerinde V_{th} 'nin tavlama sonrasındaki garip davranışı açıklanabilmektedir. Camsı yapıya yol açan ve iletkenliği azaltan tavlama, aynı zamanda, düzensiz yarıiletkenlerdekine benzer kolay anahtarlamaya uygun bir ortam yaratmaktadır.

Anahtarlamanın mekanizması bilinen düzensiz yarıiletkenlerde dahî hâlâ tam



Şekil 6.24: B In–In dik numûnesinde fotoiletkenliğin farklı sıcaklıklardaki grafikleri.

olarak bilinmemektedir. Kalkojen camlarla yapılan farklı deneysel çalışmaların taranması ve çeşitli taşınım mekanizmalarının analizi, tek bir mekanizma öngörülmesine mânî olmaktadır [129]. Farklı mekanizmaları elemek için değişik çalışmaların yapılması gerekmektedir. Kalkojen camlarda anahtarlamayı açıklayan en gözde modeller şunlardır: safsızlık merkezlerinin Poole–Frenkel iyonizasyonu, kuyruk durumlarının elektrik alanla süpürülmesi, uzay–yükü kısıtlamalı akım, kristal içerikleri üzerinden taşınım, vs.

TlGaSe₂ kristalinde anahtarlama fenomeninin tam olarak açıklanması için henüz birçok çalışmanın yapılması gerekmektedir. Elinizdeki makâlede yukarıda adları sıralananan modellere değinmeden sâdece anahtarlamayla alâkalı deneysel bulgularımızı sunduk. Yine de bâzı önemli noktalara işâret etmemiz mümkündür:

• Elektriksel anahtarlama etkisi, iki metastabil direnç durumu arasında gerilim etkisiyle ortaya çıkan ve terslenebilen bir değişim fenomenine karşılık gelmektedir. Bu iki direnç durumunun birisinin kristalin düzenli diğerinin ise düzensiz durumuna tekâbül etmesi hayli olasıdır. Böylesi düzensiz, heterojen durumlar özellikle sıcaklık, ışık ve INC içerisinde tavlama gibi dış etkilere aşırı derecede hassâstırlar. Işık ve/veyâ INC içerisinde tavlama düzensiz yapı ağını kuvvetlice etkileyebilmektedir. Böylece TlGaSe₂ kristalinde elektronik alt sistem de etkilenecektir. Bu meyânda, biz, TlGaSe₂ kristalinde anahtarlama etkisinin elektronik tabîiyyette olduğunu ortaya koymaktayız.

 Anahtarlama etkisinin gözlendiği diğer malzemelerle yapılan deneysel so-nuçları ve yukarıda tartışılan teorik modelleri gözönüne almakla şu kanâate varmış bulunuyoruz: TlGaSe₂ tipindeki kristallerde bütün bulguları açıklayabilecek en kuvvetli mekanizma, kristal yapıdaki elektriksel taşınımın düzensizliği sağlayan içerikler üzerinden sağlanıyor olmasıdır.

Düzensiz yarıiletkenler modeli TlGaSe₂ kristalinde önceden gözlemlediğimiz ilginç bâzı özellikleri de açıklamaktadır. Örneğin, ısısal genleşmenin ışık, dış alan ve tavlama gibi dış etkilere aşırı hassâsiyeti, bu gibi davranışların kalkojen camların önemli bir özelliği olması hasebiyle açıklığa kavuşmaktadır [126, 140].

6.3. İletim Özellikleri İncelemelerinin Sonuçları

Bu kısımda elde ettiğimiz sonuçları şöyle sıralayabiliriz:

- TlGaSe₂ numûnelerinin iletkenliği elektrik alan, sıcaklık ve tavlamaya karşı sıra-dışı cevaplar vermiştir.
- Tavlamadan önce yarıiletken kristallere özgü olan $\sigma(T)$ davranışı, tavlama sonrasında düzensiz yapılardakine benzer hâl almıştır: $\sigma(T) \sim \text{sbt.}$
- Amorf yapıların önemli elektriksel özelliklerinden olan anahtarlama etkisi TlGaSe₂ yarıiletken kristalinde, normalin aksine, geniş sıcaklık aralığında gözlemlenmiştir. Alanlı soğutmayla iletkenlik artmakta, buna mukâbil anahtarlama eşik gerilimi azalmaktadır.
- Alanlı soğutma, tavlama ve sıcaklık davranışını ortaya koyan bu bulgular, TlGaSe₂ kristali içerisinde rasgele dağılmış olan katkıların varlığıyla açıklanabilmektedir.

7. FOTOELEKTRİK ÖZELLİKLER VE HÂFIZA ETKİSİ

7.1. Katmanlı Yarıiletken TlGaSe₂ Kristalindeki Gömülmüş İç Elektrik Alana Bağlı Kuvvetlenmiş Eksitonik Fotoiletkenlik

Eksitonlar, yarıiletkenlerde ışığın soğurulmasıyla yaratılan en önemli uyarılmalardan birisidir [142, 143]. Yarıiletkenlerde, elektron–hol bağlı durumu olarak daha çok Wannier–Mott eksitonları oluşurlar. Safsızlıklara, iç alanlara, sıcaklığa ve diğer sebeplere bağlı olarak eksitonları serbest elektron ve hole ayrılabilir. Ayrılan pozitif ve negatif yük taşıyıcıları doğru fotoakım veyâ fotovoltaj oluşturmak üzere elektrotlara doğru sürüklenebilir. Bu sürecin etkinliği genelde elektron–hol çiftleri-nin ışımalı birleşme (İng. *radiative recombination*) yapıp yapımamasına bağlıdır. Elektron–hol çiftlerini ayırmak ve bu sâyede ışımalı birleşmeyi engellemek için iç elektrik alanlara ihtiyâç vardır. Genel olarak bu gibi iç alanlar p-n eklemleri yapılarak elde edilirler. Bizim incelememizde, bahsi geçen elektrik alanların TlGaSe₂ yarıiletkenlerinde herhangi bir ekleme başvurmadan, yalnızca kristali dış elektrik alan içerisinde belli süre tutarak yaratılabileceğini göstereceğiz. Böyle bir uygulama, sonrasında gömülü bir iç alan oluşturduğundan dolayı eksitonik fotoiletkenliği hayli kuvvetlendirmektedir.

TlGaSe₂ tek kristali üçlü Talyum kalkojenleri sınıfına dâhildir. Bu malzemelerin önemli özelliği sâhip oldukları katmanlı yapıdır. Bu yapı kovalent bağlı atomik tabakaların birbirine Van der Waals kuvvetleriyle bağlanmasıyla oluşur. Katmanlar arası kuvvetlerin zayıf olmasından dolayı TlGaSe₂ külçeleri kolaylıkla kristalografik katmanlara paralel ince tabakalara ayrılabilirler.

TlGaSe₂, özellikle elektronik ve optoelektronik uygulamalarında gelecek vâdeden optik ve elektriksel özelliklere sâhip şeffâf bir yarıiletkendir. Diğer üçlü talyum kalkojenlerine benzer olarak TlGaSe₂ yerli bir *p*-tipi yarıiletkendir ve oda sıcaklığında $E_g \sim$ 2.2 - 2.3 eV dolaysız (İng. *direct*) yasak bant aralığına sâhiptir. Eksitonik soğurmayla ilintili ~ 2.13 eV'luk optik geçiş [78] ve [143] makâlelerinde ancak düşük sıcaklılarda gözlemlenebilmiştir.

Diğer taraftan, TlGaSe₂, INC faza sâhip ferroelektrik–yarıiletkenler sınıfındadır. Kristal sıcaklığın azalmasıyla sırasıyla şu fazları tâkîb etmektedir: C_{2h}^6 uzay gruplu paraelektrik faz; donmuş yumuşak mod dalga vektörü $\vec{k} = \delta(\vec{a}^* + \vec{b}^*) + 0.25 \times \vec{c}^*$ olan INC faz (burada $\delta < 1$ uyumsuzluk (İng. *misfit*) parametresi ve $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ ise paraelektrik fazın ters örgü vektörleridir.); $\vec{k} = 0.25 \times \vec{c}^*$ kilitlenme (İng. *lock–in*) dalga vektörüne ve kristalografik *b*–ekseni boyunca spontane kutuplanmaya sâhip, oranlı düşük sıcaklık uygunsuz (İng. *improper*) ferroelektrik faz.

Bir dizi güncel çalışmada TlGaSe₂ kristallerinde, malzemenin taşınım özelliklerini temelden değiştiren iç alanların varlığını tesbît etmiş bulunmaktayız [29, 30, 86]. İç alan, TlGaSe₂ kristaline dış alan altında 77 *K*'e kadar soğuturken sokulmaktadır. Bu alan, TlGaSe₂'in ferroelektrik kutuplanmasıyla ilgili değildir. Yaptığımız çalışmalarda görülmüştür ki alanın oluşturulmasından çok uzun süre sonra, faz geçiş sıcaklığının çok üstünde bile iç alan etkisini sürdürmektedir [30]. Bu iç alan TlGaSe₂ yarıiletkenindeki en ilginç ve henüz anlaşılamayan fenomenlerden birisidir.

Bu çalışmanın amacı, oluşturulan iç alanın, TlGaSe₂ kristalinin ana soğurma kenarı yakınında, eksiton soğurma süreçlerinin haylî etkili olduğu bölgede elektron–hol çiftlerini ayırmaya dolayısıyla da TlGaSe₂'deki fotoiletkenlik özelliklerine etkisini ortaya koymaktır. Karanlık ve aydınlıkta alınmış fotoakım ve benzer şekilde IV karakteristikleri, 80 - 300 K sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Bulgularımız, ölçüm öncesinde elektrik alan uygulanmasının TlGaSe₂ kristallerinde bir iç elektrik alan yaranmasına yol açtığını ve bu elektrik alanın eksitonik geçiş bölgesinde fotocevâbı ciddî şekilde değiştirdiğini göstermektedir.

7.1.1. Deneysel Yöntem

TlGaSe₂ kristallerinin üretilme aşamalarına geçtiğimiz kısımlarda değinmiştik. Burada üzerinde durmayacağız. Yalnızca deneysel çalışmamız için önemli olan noktaları belirtmekle yetineceğiz.

Ölçümler, kalınlıklar $500 - 700 \,\mu m$ arasında değişen iki farklı numûneyle yapılmıştır. Metinde bu numûneleri belli sebeplerden ötürü Y ve F harfleriyle işâretledik. Bu numûneler, Au, Cu ve In metalleriyle DC sıçratma (İng. *sputtering*) yöntemiyle kaplanarak elektrotlar hazırlanmıştır. Paralel kontakların hazırlanması için kristalin iki yüzünde de 1.5 mm aralıklı $2 \times 2 mm^2$ 'lik iki adet delik içeren maske kullanılmıştır. Kristal kenarlarından sızıntı akımlarını engellemek için kontaklar kenarlardan 0.5 - 0.7 mm kadar içeriye yapılmıştır. Sonuçta kristalin iki tarafında sandöviç şeklinde bir yapı oluşturulmuştur.

Fotoiletkenlik ölçümlerinde besleme gerilimi DC 15V idi. Aydınlatma, aksi belir-tilmedikçe kristalin Au kontaklı tarafına uygulanmıştır. Fotoakımı tesbît etmede ışık kaynağının spektral dağılımı gözönüne alınmıştır. Elde edilen fotocevâb, kaynağın spektrumuna bölünerek kuantum verimlilik (İng. *quantum efficiency*, QE) elde edilmiştir.

İç elektrik alanların TlGaSe₂ kristaline gömülmesi için şu süreç tâkîb edilmiştir: kristal, karanlıkta 80 K'e kadar soğutulurken DC 15 V'luk gerilim uygulanmıştır. Bundan sonra kristalin içerisinde uygulanan alana zıt yönde elektrik alan oluşmuştur.

Bu çalışmadaki temel amacımız, kutuplanma yönünün TlGaSe₂ kristalinin eletriksel taşınım özelliklerine etkisini incelemektir. Kristal içerisinde aşağı (yukarı) kutuplanma elde etmek için +15V(-15V) uygulanmıştır. Dikkat edilirse bu gerilim değerleri ve bunlara karşılık gelen elektrik alan şiddetleri, düşük sıcaklık ferroelektrik durumun koersif geriliminden ve alanından oldukça küçüktür. Bu ise ölçüm süresince kutuplanma değişimi yaşanmamasını garanti etmektedir.

Yapılan tüm ölçümler 80 K'den başlayarak 80 — 300 K arasında yapılmıştır.

7.1.2. Deneysel Sonuçlar

Şekil 7.1–7.3, Au–Cu kontaklarına sâhip Y–tipi TlGaSe₂ numûnesinin 90 K-de alınmış DC IV karakteristiklerini göstermektedir [1]. Bu ölçümler, alanlı ve alansız olarak önce karanlıkta sonra da $\lambda = 600 nm$ dalgaboylu ışığa mâruz bırakarak yapılmıştır. Pozitif besleme, üstteki Au elektroda pozitif gerilim uygulandığı anlamına gelmektedir. Deneyler süresince iç alan, Au/Y–tipi TlGaSe₂/Cu numûnesine kristal katmanlarına dik olarak gömülmüştür [1].

Bizler bu süreçte gömülü alanın iki önemli etkisini gözlemiş bulunmaktayız. İlk olarak, elektrik alan uygulandıktan sonra neredeyse simetrik olan IV karakteristiği,



Şekil 7.1: Au/Y–tipi TlGaSe₂/Cu numûnesinin 90 K'de ölçülmüş IV karakteristikleri. Karanlık (kırmızı) ve $\lambda = 600 nm$ 'lik ışık demetine mâruz bırakılarak alınmış (siyah) IV karakteristikleri: alansız durumda [1].



Şekil 7.2: Au/Y–tipi TlGaSe₂/Cu numûnesinin 90 K'de ölçülmüş IV karakteristikleri. Karanlık (kırmızı) ve $\lambda = 600 nm$ 'lik ışık demetine mâruz bırakılarak alınmış (siyah) IV karakteristikleri: 80 K'e kadar soğuturken Au elektroda -15 V uygulamakla elektrik alan gömüldükten sonra [1].



Şekil 7.3: Au/Y–tipi TlGaSe₂/Cu numûnesinin 90 K'de ölçülmüş IV karakteristikleri. Karanlık (kırmızı) ve $\lambda = 600 nm$ 'lik ışık demetine mâruz bırakılarak alınmış (siyah) IV karakteristikleri: 80 K'e kadar soğuturken Au elektroda +15 V uygulamakla elektrik alan gömüldükten sonra [1].

bâriz şekilde asimetrik diyot tipi bir hâl almaktadır ki bu [1] çalışmasından bilinmektedir. Doğrultma yönü ölçüm öncesinde uygulanan elektrik alanın yönüne bağlı olarak değişmektedir; bkz. Şekil 7.2 ve 7.3. İkinci olarak, karanlıkta ve aydınlıkta ölçülen IV karakteristikleri elektrik alan uygulanmasından sonra fotocevâbın belirgin şekilde kuvvetlendiğini göstermiştir. Böylece alanlı soğutma sonucunda doğrultma yönü uygulanan alanın yönüne bağlı olan bir engelin oluştuğu sonucuna varabiliriz. Şekil 7.1– 7.3'den görüleceği üzere Au kontağa uygulanan pozitif gerilim, elektrik alanı kontağa doğru yönelmiş bir engelin oluşmasına yol açmaktadır. Tam tersine, Au kontaktan uygulanan negatif gerilim ise gömülen bu elektrik alanın yönü öncekinin tersi olmaktadır. Bu fenomenden, soğutma sonucunda ilgili kontak civârında yüklerin biriktiği sonucu çıkarılabilir. Bu durum, oksit kristalleri SrTiO₃ ve TiO₂'de alan tetiklemeli (İng. *induced*) doğrultmaya aynen benzemektedir. Burada hareketli yüklü oksijen boşluklarının kontaklara doğru hareketi deneysel olarak ve direkt olarak görüntüleme yöntemleriyle isbât edilmiştir [144, 145].

Bu noktada alansız ve alanlı eksitonik fotoiletkenlikteki özgün davranışı daha ayrıntılı ele almak mümkündür. Maalesef Y–tipi numûne, eksiton tepeciğinin yeterince

belirli olmamasından ötürü bu çalışmalara dâhil edilememiştir. Diğer yandan, Au-In kontaklı ve eksitonik etkilerin belirgin olduğu (Şekil 7.4–7.5) F–tipi numûnenin aşağıda sıralanan etkileri, Y–tipi numûnede de görülmüştür.



Şekil 7.4: Au/F–tipi TlGaSe₂/In numûnesinin 90 K'de katmanlara dik yönde alınmış DC fotoiletkenlik spektrumu: alansız (siyah) ve alanlı numûnenin ileri besleme yönündeki (m. +15V) fotoakım spektrumu. numûne önceden Au elektroda +15V uygulanarak karanlıkta soğutulmuştur.

Herşeyden evvel alan uygulanmasından sonra gözlenen IV'deki diyot karakteristiği kendini Au/F–tipi TlGaSe₂/In cihâzında da göstermiştir. Bununla berâber Au/F– tipi TlGaSe₂/In numûnesinde gözlenen doğrultma etkisinin uygulanan alanın yönüyle bir bağımlılığının olup olmadığını araştırmak için ölçümleri katmanlara hem dik hem de paralel yönde gerçekleştirdik ve bunun gözlemlenen karakteristik üzerinde bir etkisi olmadığı görüldü.

Şekil 7.5'ye bakarak görülür ki alan uygulama sürecinden sonra, ters besleme gerilimine denk gelen bölgede eksitonik fotoiletkenlik neredeyse 3 mertebe, yâni 10³ kat artmıştır. Şekil 7.6– 7.7 fotoiletkenlik spektrumundaki eksiton tepeciğinin farklı sıcaklıklardaki davranışını göstermektedir. Görüldüğü üzere, eksiton tepeciği soğurma



Şekil 7.5: Au/F–tipi TlGaSe₂/In numûnesinin 90 K'de katmanlara dik yönde alınmış DC fotoiletkenlik spektrumu: Şekil 7.1 gibi yalnızca ters besleme yönünde (m. -15V) ölçülmüş fotoakım.

spektrumunun tersine geniş sıcaklık aralığında yaşamaya devâm etmektedir [78]. Eksiton ayrılmasının fotoakım sinyaline en büyük aktıkısı 90 K'de olmaktadır ve sıcaklığın artmasıyla tedrîcen düşmektedir.

TlGaSe₂ kristalinin katmanlı kristal yapısına bağlı olarak, gömülü elektrik alanın katmanlara paralel yöndeki etkisi oldukça ilginçtir. Şekil 7.8– 7.9, katmanlara paralel uygulanan elektrik alanın Au/F–tipi TlGaSe₂/In numûnesinin fotoiletkenlik spektrumuna etkisini göstermektedir. Şekil 7.9'den görüldüğü üzere gömülü elektrik alanın etkisi bu durumda da bâriz şekilde ayırdedilebilmektedir. Ters beslemede (bu durumda -15 V) alınmış fotoakım, +15 V uygulandıktan sonra daha yüksek olmaktadır. Yâni, paralel doğrultuda alan uyguladıktan sonra metal elektrot–TlGaSe₂ arayüzünde bir gerilim engeli oluşmaktadır.

Fotoakımın eksiton geçişi civârındaki şekli paralel yönde farklılıklar göstermektedir. Dik yöne göre (sandöviç tipi elektrot durumu), alansız numûne için, bu elektrot düzeninde ve eksitonik geçiş bölgesinde geniş bir fotoakım bandı kaydedilmiştir. Buna nazaran, alan uygulanmasından sonra eksitonik bölgenin iki yanında da fotoakımın artması, eksiton pikinin görünürlüğünü azaltmıştır.

Fotoakımda paralel ve dik yöndeki bu farklılığı açıklamak için Şekil 7.4–7.5 ve



Şekil 7.6: Au/F–tipi TlGaSe₂/In dik numûnesinin alanlı durumda ters besleme yönünde (m. -15V) farklı sıcaklıklar için alınmış fotoakım spektrumları. İç alan Au elektroduna +15V uygulayarak gömülmüştür.

7.8– 7.9'te verilen grafikleri mukâyese edelim. Şekil 7.4– 7.5'ye göre alanlama sürecinden sonra dik yönde yüzey spektral bölgesi ($\lambda < 550 nm$) civârındaki fotoiletkenlik ileri beslemeden ters beslemeye geçerken azalmakta fakat eksitonik bölgede artmaktadır. Bunun yanında paralel doğrultuda (7.8– 7.9) fotoiletkenlik, her iki bölgede de artmaktadır. Bizler paralel doğrultuda gömülü alanın etkisinin fotoiletkenlik spektrumunun yüzey, yâni düşük dalgaboyu bölgesindeki etkisinin çok daha fazla olacağına inanmaktayız. Paralel elektrot düzeninde, eksiton bölgesinden daha küçük dalgaboyu bölgesindeki fazla fotoakım fotouyarımlı yük taşıyıcıların yaşam sürelerinin artmasıyla açıklanmıştır.

7.1.3. Sonuçların Tartışılması

Çalışmamızın en temel deneysel bulguları şöylece sıralanabilir:



Şekil 7.7: Au/F–tipi TlGaSe₂/In dik numûnesinin alanlı durumda ters besleme yönünde (m. -15V) farklı sıcaklıklar için alınmış fotoakım spektrumları. İç alan Au elektroduna +15V uygulayarak gömülmüştür.

- Alan uygulamak eksitonik fotoiletkenlikte belirgin artış sağlamaktadır. Yâni, yugulanan alan ışımalı elektron-hol birleşimini büyük ölçüde engellemektedir.
- TlGaSe₂ numûnelerini dış elektrik alan altında soğuttuktan sonra bâriz bir diyot karakteristiği alınmaktadır.
- Diyodun ters beslemeye tekâbiül eden gerilimlerinde gözlemlenmiş kuvvetlenmiş eksitonik fotoiletkenlik, IV karaktersitiğinde, alan uygulanmasından sonra ortaya çıkan doğrultma özelliğinden kaynaklanmaktadır. Dahası, bu davranış numûnelerin teknolojik tabîatlarına, hangi kökten, külçeden geldiklerine, kontakların geometrisine, elektrot metallerine bağlı olmaksızın gözlemlenmektedir.

Gözlenen etkilerin muhtemel mekanizmalarını tartışmadan evvel TlGaSe₂'nin ferroeletrik yarıiletken olduğunu hatırlatalım. Çok sayıda deneysel çalışma [12, 39, 45, 55, 59, 61, 146, 147] göstermiştir ki TlGaSe₂ kristali şu yapısal faz geçişlerine sâhiptir: $T_i \sim 120 K$ 'de paraelektrik–INC geçişi ve $T_c \sim 110 K$ 'de INC–ferroelektrik geçişi. Bu yüzden, gözlemlerin tam anlamıyla anlaşılabilmesi için malzemenin ferroelektrik



Şekil 7.8: Şekil 7.4 ile aynı fakat akım katmanlara paralel yönde ölçülmüştür.

durumunun muhtemel etkisini de gözönünde bulundurmamız gerekmektedir.

Bu kısmın girişinde de bahsedildiği gibi ölçüm öncesinde dış alan uygulamakla ısısal genleşme dâhil birçok fiziksel parametreye gömülü alanın etkisinin açıktır [52]. Ayrıca gömülü alanın etkisi T_c 'den çok daha yüksek sıcaklıklarda dahî açıkça gözlemlenmiştir. Bu bilgiler ışığında şunu söylemek mümkündür ki gözlemlenen fenomenlerde spontane kutuplanmayı ihmâl edilebiliriz. O hâlde oluşan iç alanın kaynağını araştırmak için başka mekanizmalara başvurmamız gerekir. Yukarıda sıralanan deneysel bulgulara göre, alan uygulama süreci süresince birtakım yüklü iyonların (meselâ kristal yapı içerisindeki hareketli Tl^+ iyonunun) hareketine bağlı olarak engellerin oluşmasını varsaymak deneysel sonuçların altında yatan mekanizmaları açıklamak açısından anahtar öneme sâhiptir.

Benzer etkiler $SrTiO_3$ ve TiO_2 oksit kristallerinde de incelenmiştir [144, 145]. Hareketli iyonların varlığı bu çalışmalarda çıplak şekilde gösterilmiştir. Her ne kadar aynı şekilde iyon hareketi mekanizmasının elektrik alan altında mümkinâtı kesin



Şekil 7.9: Şekil 7.5 ile aynı fakat akım katmanlara paralel yönde ölçülmüştür.

değilse de yukarıdaki bulguların, elektrik alan sâyesinde kristalde biriken birtakım yüklerden kaynaklandığını önersürebiliriz.

Böyle bir mekanizma gözönüne alınmasa bile eksitonik fotoakım kuvvetlenmesi daha ayrıntılı incelenmelidir. Şekil 7.4 ve 7.5'de görüldüğü gibi gömülü elektrik alan kendisini eksiton bölgesi ve daha düşük dalgaboylu bölgede ($\lambda < 550 nm$) farklı şekilde göstermektedir. Alanlama sürecinden sonra eksiton tepeciği ileri beslemede 1 mertebe, daha düşük dalgaboylarında ise 2 mertebe artmaktadır; Şekil 7.4. Alanlama sonrasında ters besleme hâlinde, Şekil 7.5, eksiton tepeciği neredeyse 3 mertebe artmaktadır. Artış düşük dalgaboylarında ise ancak 1 mertebede kalmaktadır. Ters beslemede uzay yükü bölgesinin büyümesini hesâba katmak bu yolda daha ayrıntılı bir incelenme gerektirir. Yine, eksiton fotoiletkenliğinin ters beslemede çok yüksek artışının da ayrıca incelenmesi gerekmektedir. Bizler [148, 149] makâlesinde verilen mekanizmanın eksiton fotoiletkenliğindeki artışı uygun şekilde açıklayabildiğini düşünmekteyiz. Bu modele göre uzay yükü bölgesi dışında bile üretilseler, eksitonlar bu bölgenin dışından birbirleriyle etkile-şebilmektedirler. Bu durumda eksitonik fotoiletkenlik numûnenin hacim bölgesinde yâni uzay yükü bölgesinin dışında oluşan elektron–hol çiftlerinin katkısıyla haylî kuvvetlenmesi mümkün olabilmektedir.

7.2. TlGaSe₂'de Fotovoltaik Etki ve Hâfiza Etkisi

INC faz, bâzen aperyodik veyâ yarıperiyodik (İng. quasi–periodic) kristal yapı da denir, çeşitli ferroelektrik malzemelerde gözlenmiştir ve onlarca yıldır yoğun incelemelerin konusu olmuştur. INC faz periyodik modülâsyon gösteren bir fazı temsîl eder. Modülâsyonun periyodikliği kristal örgü parametrelerinin rasyonel bir bileşimi olmamalıdır. Aksi hâlde bu durum tam periyodiklik durumuna döner. Bu faz, sıcaklık, basınç, elektrik alan, gibi dış pertürbasyonların ancak belli bölgelerinde kararlı olabilmektedir. Genelde INC modülâsyon periyodu sıcaklığın düşmesiyle uzar ve belirli bir sıcaklıkta, T_c , daha kararlı olan düşük simetrili oranlı yapıya faz geçişi meydâna gelir. Yâni, INC faz yüksek simetrili paraelektrik faz ve düşük simetrili ferroelektrik faz arasında bir bölgede kendini gösterir [108].

Ferroelektriklerde INC faza dâir en önemli karakteristiklerden birisi de birçok dielektrikte gözlenen hâfiza etkisidir [104]. INC yapıya adapte olabilen yerli kusurlar ve safsızlıklar, hâfiza etkisinin görülmesine sebep olabilir. Hâfiza etkisi, kristallerin INC fazda uzun süre tavlanmasından sonra gözlenmektedir. Bu olayın açıklaması, hareketli kusurların INC dalgasının modüle potansiyeli içerisine difüz-yonu sonucu oluşan kusur yoğunluğu dalgalarıyla verilmektedir (İng. *defect density wave*, DDW). Bir DDW, T_c sıcaklığındaki INC modülâsyonu yansıtır ve dış koşullar elverdiğinde INC yapının sâbitlenmesine (İng. *pinning*) yol açmaya meyillidir. Yerli kusurların çok az bir mikdârı-nın bile INC modülâsyon dalgasının T_{ann} sıcaklığındaki statik ve dinamik özelliklerini haylî değiştireceği tahmîn edilmektedir. Eğer T_{ann} sıcaklığına DDW'nin rahatlama zamânın-dan evvel bir daha ulaşılırsa, modülâsyon dalgasıyla yine etkileşilir, onun hâli taklîd edilir ve böylece hâfiza etkisi meydâna gelir; bkz. Şekil 7.10. Dielektrik sâbiti ve çiftkırıcılıktaki tavlama sıcaklığı civârındaki küçük aykı-rılıklar genellikle INC yalıtkanlarında gözlemlenir [104].

TlGaSe₂ INC faza sâhip az sayıda ferroelektrik yarıiletkenlerden bir tânesidir



Şekil 7.10: INC modülâsyonu, ona binen hareketli kusurlar ve DDW oluşumu. Yerde-ğiştiren atomlar [110] düzleminde yatmaktadırlar. Modülâsyon dalgası ise (001) yönünde yâni kristalin *c*–ekseninde yönelmektedir.

[39]. Oda sıcaklığında merkezîsimetrik (İng. *centrosymmetric*) monoklinik uzay grubuna âiddir. Normal sıcaklıklardan îtibâren soğutmayla: $T_i \sim 120 K$ 'de paraelektrik– INC geçişi; $T_c \sim 110 K$ 'de INC–kutuplu ferroelektrik geçişi gerçekleşmektedir. Bu çalışmada ayrı bir önemi olduğundan tekrâra düşmek pahasına oransız faza daha yakından bakalım: INC modülâsyon dalgası, (110) simetri düzlemindeki atomik yerdeğiştirmelerden kaynaklanmaktadır ve dalga [001] eksenince yönlenmiştir. Yerdeğiştiren atom kendisini komşu hücrede aynı konumda göstermez; bu da kristalin üç boyutlu öteleme değişmezliğinin (İng. *translational invariance*) bozulmasına yolaçar. Modülâsyon dalgaboyu orijinal kristal yapısındakinin yaklaşık 4 katıdır. Bu durum X-ışını kırını-mında $\vec{k} = (\delta; \delta; 0.25)$ modülâsyon dalga vektörüne tekâbül eden uydu yansımalarıyla karakterize edilir. Burada δ uyumsuzluk parametresidir. Sıcaklığın azalmasıyla INC modü-lâsyon dalga vektörü sürekli olarak değişir ve T_c 'de $\vec{k} = (0; 0; 0.25)$ oranlı dalga vektörüne kilitleniverir. Bunun sonucunda birim hücre hacmi katmanlara dik yöne doğru 4 kat artar. Bu geçiş birinci mertebedendir. Böylece TlGaSe₂ kristalinin *b*–yönünde kendiliğinden kutuplanmaya sâhip uygunsuz ferroelektrik olduğu ortaya çıkar.

TlGaSe₂ kristalinin hâfiza etkisi evvelâ dielektrik ölçümlerde görülmüştür [40, 100, 101, 113] ve bu etkinin bilinen yalıtkan modüle malzemelerdekinden çok daha kuvvetli olduğu gözlemlenmiştir.

TlGaSe₂ kristalinde hâfiza etkisine dâir yapılan diğer ölçümler birçok yayında sıralanmıştır [52, 53, 78, 86, 87]. Özellikle belirtecek olursak, lineer genleşme katsayısının sıcaklığa bağımlılığındaki büyük farklılık, kırınım desenlerindeki uydu tepeciklerinin görünmesi, kristal dik konumdaki kutuplayıcıların arasındayken ışık geçirgenliğinin değişmesi, elektriksel özelliklerinde anormallikler, ısıyla uyarılmış akım spektrumunda dikkat çekici değişimler ve Urbach kuyruğunun T_{ann} sıcaklığın-da uzun süreli tavlama sonucundaki anormal davranışı gibi fenomenler, TlGaSe₂ kristalinde hâfiza etkisinin geniş fiziksel özellikler yelpâzesinde kendisini gösterdiğinin açık kanıtıdır.

Genelde dielektrik malzemelerin fiziksel özelliklerindeki sıcaklık anormallikeri kendisini dielektrik duygunluk ve optik çiftkırıcılık özelliklerinin sıcaklık bağımlılığında gösterir. Tavlanmış malzemelerde dielektrik duygunluk ve çiftkırıcılığın, tavlanmamışlara göre değişiminin düzen parametresiyle orantılı olduğu ve bu farklılığın yüzde onlar mertebesinde olduğu gösterilmiştir [104]. Hâfiza etkisiyle ilişkili diğer temel fiziksel karakteristiklerin değişimi düzen parametresinin derecesine bağlıdır ve deneysel olarak tesbît edilmesi de zordur [104]. Bu bağlamda TlGaSe₂ kristalinin çeşitli fiziksel parametrelerinde hâfiza etkisinin gözlemlenmesi haylî ilginçtir.

Yakın zamanlarda TlGaSe₂ kristalinde hâfiza etkisinin aydınlatmadan haylî etkilendiği gösterilmiştir [52, 86, 113]. Bu bulgulara dayanarak, bir numûnenin tavlama sıcaklığında bekletilirken bu süreçte DDW ile oluşan yüklü kusurların bir iç kutuplanmayı tetiklediği ortaya atılmıştır. Yâni, tavlama sonrasında kararlı bir iç alanın oluşması TlGaSe₂ kristalinin bir özelliğidir. Muhtemelen TlGaSe₂ yüklü kusurların INC modü-lâsyon dalgasıyla etkileşimi sonucunda yüklü DDW yükleme tuzakları (İng. *recharging traps*) oluşmaktadır. Henüz kesin olmasa da ferroelektrik yarıiletkenlerde böyle bir etkileşmeyi gözönüne alarak yola çıkmak iyi bir başlangıç noktası teşkîl edecektir. Tavlamadan sonra yalnız kusur–INC modülâs-yonu etkileşimiyle DDW'nin INC modülâsyonunu sâbitlemeyip kusurların elektronik karakteristiklerinin de değişe-bildiğine dikkati çekeriz.

TlGaSe₂ kristalinin içerisine, INC fazında tavlamayla elektrik alan gömme gibi

bir ihtimâlin varlığı bizi tavlama sonrasında çeşitli elektriksel özellikleri incelememiz için yönlendirmiştir. En başta TlGaSe₂'nin INC'de tavlanması sonrası fotovoltaik cevâ-bını inceledik. Tavlama sonrasında oluşan alan sâyesinde ayrılabilen elektronhol çiftleri fotovoltaik cevâbın kuvvetlenmesine yol açmaktadır. Bunu yanında herhangi bir p-n eklemi veyâ Schottky engeli oluşturmaya gerek kalmadan hâfiza etkisinin ortaya çıkması ayrıca öğreticidir.

7.2.1. Deneysel Yöntem

Belirli nedenlerle B ve U harfleriyle işâretlediğimiz TlGaSe₂ numûnelerinin kalın-lıkları yaklaşık $500 - 700 \,\mu m$ 'dir. Kristallerin iki yüzüne yüksek vakum altında Au ve In metalleri püskürtme yöntemiyle kontaklanmıştır.

Taşınım özellikleri 80 - 300 K sıcaklıkları arasında ölçülmüştür.

INC fazında tavlama süreci şöyle gerçekleştirilmiştir: numûne 77 K sıcaklığına düşürülür ve orada yaklaşık yarım saat bekletilir. Bu C fazındaki dengesiz durumların kaybolmasını garanti etmek içindir. Daha sonra ölçülecek fiziksel parametreler oda sı-caklığına kadar adım adım çıkılarak ölçülerek kaydedilir. Daha sonra, numûne yine aynı sıcaklığa kadar soğutulur ve orada yarım saat kadar bekletilir. Daha sonra T_{ann} tavlama sıcaklığına çıkarılır ve orada gerektiği kadar bekletilir. Bizim için bu süre yaklaşık 5 saattir ve T_{ann} INC fazın içinde kalacak şekilde seçilmiştir. Daha sonra sistem yine 77 K'e düşürülür ve incelenen nicelikler sıcaklıkla berâber ölçülerek kaydedilir.

7.2.2. Deneysel Sonuçlar

Şekil 7.11– 7.16 paralel ve dik yönde ölçülmüş olan Au–In kontaklı U–tip TlGaSe₂ ve farklı teknolojik kökten alınmış In–In kontaklı B–tip TlGaSe₂ numûnelerinin karanlık akımının sıcaklığa bağımlılığı, 113 K'de 5 saat tavlanmadan önce ve sonraki halleriyle berâber gösterilmektedir. Akımların sıcaklık bağımlılığı grafikleri, farklı sıcaklık-larda $\pm 10 V$ aralığında ölçülmüş olan IV verilerinden alınmıştır.

Şekil 7.11–7.16 grafiklerinde INC fazında tavlama sonucunda elde edilen sonuçların teknolojik kökten, elektrot metalinden, kontakların geometrisinden ayrıca gerçek kontak alanından bağımsız olduğu gösterilmek istenmiştir. Bulgularımızı aşağıdaki gibi sıralayalım:

- Genel olarak, INC fazında tavlama karanlık akımın sıcaklık bağımlılığını ve aynı zamanda IV karakteristiğinin şeklini temelden değiştirmektedir. Karanlık akım tavlama sonrasında azalmaktadır ve IV karakteristikleri incelenen geniş sıcaklık aralığında asimetrik olarak kalmaktadır. Bu son etki In–In kontaklı B numûnesinde daha bâriz şekilde gözlenmiştir; Şekil 7.15–7.16.
- Hâfiza etkisi akımın sıcaklık bağımlılığında tam $T_{ann} = 113 K$ sıcaklığında kendisini bir kuyu olarak göstermektedir. Bunu Şekil 7.11–7.16'te açıkça 7.13– 7.14'de ise kısmen farketmek mümkündür. Yine, bu etki akımın tavlama noktasında neredeyse 1 mertebe değiştiği B In-In numûnesinde göze çarpmaktadır.
- IV karakteristiklerin doğrultma tipleri düşük sıcaklıklarda daha çok ayırdedilebilmektedir. Fakat bu, oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda kaybolmaktadır.

Oncelikle bizler, tavlama öncesinde de belli olmasına rağmen, IV karakteristiklerinin doğrultma tiplerinin tavlama sonrasında aldığı hâllere dikkatinizi çekeriz. Bu iki durumda gözlemlenen doğrultma tiplerindeki farkın altını çizelim. Daha evvelki çalışmalarımızda [29] gösterdiğimiz ve Şekil 7.11– 7.16'te görüldüğü gibi doğrultma mikdârı ve dahası doğrultma yönü bile numûneden numûneye değişme göstermektedir. Bu özellikler sıcaklığın değişmesiyle aynı numûne de bile değişiklik-ler göstermektedir; Şekil 7.11– 7.12. Fakat tavlamadan sonra doğrultma özelliği kararlı bir hâl almakta ve sıcaklığa bağlılığı kalmamaktadır.

Bu gerçek, INC fazında tavlama sonrasında numûneye sızan bir çeşit iç alanın IV karakteristiğinde asimetrikliğe yol açtığını varsaymamıza imkân sağlamaktadır. Önceki bir çalışmamızda da [65] önerdiğimiz ve akım ölçümlerinde aynı kontakları kullandığı-mız Şekil 7.15– 7.16'te görüldüğü gibi TlGaSe₂ kristalinin içerisinde metal–yalıtkan–yarıiletken (MIS) benzer bir yapı oluşmakta ve tavlama böylesi MIS yapıların özelliklerini bir şekilde değiştirmektedir.

Eğer yukarıdaki tasavvur gerçeğe yakınsa o hâlde, tavlama sonrasında iç elektrik alan oluşacağı ve oluşan bu alan elektron–hol çiftlerini etkin bir şekilde ayırıp birleşme sürecini geciktireceği için fotovoltaik cevâb belirgin şekilde artabilecektir. Bu senaryo dolayısıyla TlGaSe₂ kristaline fotovoltaik (PV) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. TlGaSe₂ kristalinin yasak bant enerjisini yaklaşık $\sim 2.1 eV$ alarak uygun olan 310 ve 680 nm dalgaboylu demetlerle PV ölçümlerini gerçekleştirdik. Bunlardan ilki daha yüzeyde soğurulacaktır. Diğeri ise hacme nüfûz edecek ve orada soğurulacaktır.

Şekil 7.17– 7.22, incelenen her numûne için tavlama sürecinden önce ve sonra alınan PV sinyallerinin sıcaklık bağımlılıklarını göstermektedir. Hâfiza etkisi PV cevâbında çıplak bir şekilde farkedilmektedir. Tavlama sıcaklığında görülen keskin tepecikler bunu işâret etmektedir. Literatür incelemelerimize göre bu, hâfiza etkisinin fotovoltaik cevâb yansıdığının tesbît edildiği ilk çalışmadır. Bunlardan başka PV ölçümlerinden aşağıdaki gözlemleri yapabiliriz:

- INC fazı içerisinde tavlama, PV sinyallerinin hem değerlerini hem de sıcaklık bağımlılıkarını değiştirmektedir. Sinyaller artabilir, azalabilir hattâ işâret bile de-ğiştirebilirler; Şekil 7.19–7.20.
- Her ne kadar PV'de hâfiza etkisinin görülmesi pratik olarak UV ve görünür ışıkta farketmese de yine de UV'deki etki daha belirgindir; Şekil 7.17–7.18 ve 7.21–7.22.
- Şekil 7.21– 7.22'da indiyum kontaklı B numûnesi yine ilginç özellikler göstermektedir: Yüzey ve hacim soğurmasına bağlı olan PV sinyalleri ters davranmaktadırlar. Tavlamdan sonra yüzey PV sinyali azalmakta iken hacim PV sinyali artmaktadır. Diğer iki numûnede ise her iki soğurma durumunda da aynı şekilde davranmaktadır.
- Tavlama noktası civârında PV sinyalinde ilginç bir eğilim ortaya çıkmakta-dır: eğer PV sinyali tavlama sonrasında artıyorsa, T_{ann}'daki keskin şekil bir çukur olmaktadır; Şekil 7.17– 7.18. Aksi durumda ise yâni PV sinyali tavlamadan sonra azalıyorsa o hâlde T_{ann}'daki keskinlik, Şekil 7.19– 7.20'teki gibi, bir tepecik olmaktadır.

Genel olarak şu deneysel kuralı vaz'edebiliriz: PV cevâbdaki hâfiza etkisini gösteren keskin davranışın yönelimi, teknolojik kökten, elektrot malzemelerinden ve kontak geometrilerinden bağımsız olarak PV cevâbının düşük olduğu tarafa meyillidir.



Şekil 7.11: Au–In elektrotlarına sâhip U–tip TlGaSe₂ numûnesinden geçen karanlık akımın sıcaklık bağımlılığı. Kontaklar kristalin üst tarafında aynı yüzündedir. Bu eğriler farklı sıcaklıklarda elde edilen IV karakteristiklerinden oluşturulmuştur. Ölçümler $\pm 10 V$ arasında alınmıştır. İleri besleme ($\pm 10 V$) Au elektroduna pozitif gerilim uygulanmasına göre adlandırılmaktadır.

7.2.3. Sonuçların Tartışılması

Hâfiza etkisi, INC modülâs-yonlu katılar için bilinen dengesiz fenomenlerden birisidir. Ferroelektriklerde hâfiza etkisinin geleneksel açıklaması, kusur-INC modülâsyonu etkileşmesiyle INC modülâsyon dalgasının vârolan kusurları düzenli bir hâle sokması şeklindedir [30, 104, 109–112]. Bu etkileşimin sonucunda kusurlar, oransızlaşma (İng. discommensuration) (DC veyâ solitonumsu İng. soliton-like duvarlar da denir) dar domen duvarı bölgelerine yayılırlar, tâ ki onların rasgele dağılımları INC modülâsyonunun dizilimini yansıtır. Böylece periyodik kusur dalgası yâni DDW tavlama sıcaklığında tam da INC modülâsyon dalgasının periyoduna sâhip olur. DDW kristal içerisinde donakalır ve tavlamadan sonra herhangi bir ölçüm yapılacak olursa INC sistemi tavlama sıcaklığına ulaştığında durumunu hatırlayacaktır.



Şekil 7.12: INC fazında 113 K'de 5 saat tavlanan Au–In elektrotlarına sâhip U–tip TlGaSe₂ numûnesinden geçen karanlık akımın sıcaklık bağımlılığı. Kontaklar kristalin üst tarafında aynı yüzündedir. Bu eğriler farklı sıcaklıklarda elde edilen IV karakteristiklerinden oluşturulmuştur. Ölçümler $\pm 10V$ arasında alınmıştır. İleri besleme ($\pm 10V$) Au elektroduna pozitif gerilim uygulanmasına göre adlandırılmaktadır.

Bunun için ölçümün kusur rahatlama zamânından daha kısa bir zaman içerisinde tamamlanması gerekmektedir.

TlGaSe₂ kristalinde gözlemlenen hâfiza etkisi, diğer INC'li yalıtkanlarınkinden oldukça farklılıklar göstermektedir [40, 52, 53, 78, 86, 87, 100, 101, 113]. Dielektrik fonksiyonundaki klâsik tezâhüründen başka [40, 101, 113], TlGaSe₂ kristalinde hâfiza etkisi başka birçok parametrede kendisini göstermektedir. Örneğin, ısısal genleşme katsayısı, S–tipi anahtarlama fenomeni vs. [52, 53, 78, 86, 87]. Bizim temel fikrimiz şudur: Tavlama süreci TlGaSe₂ kristalinde bir çeşit öz kutuplanma peydâ etmektedir [52, 53, 78, 86, 87]. Asıl soru ise şudur: Tavlama, TlGaSe₂ kristalinde kusur durumlarını ne sûrette değiştirmektedir ve kristal içerisinde elektrik alan nasıl oluşabilmektedir?

Normal olarak INC yapıları, yerel olarak DC'lerle ayrılmış periyodik bölgelerin olduğu yarısinüzoidal (İng. *quasi–sinusoidal*) bir yapı olarak addedilebilir [103, 150,



Şekil 7.13: Şekil 7.11'dekinin aynısı yalnız Au–In kontaklar katmanlara dik yönde vurulmuştur.

151]. Soliton bölgesi birkaç birim hücre boyutundadır ve bu yüzden üzerine bozuklukların bindirildiği bir aperyodik yapı olarak kabûl edilmelidir [108, 150, 151]. Durgun örgü dielektrik duygunluğu, kristalin soliton bölgelerinde oranlı bölgelerden daha büyüktür ve 10^3 'ü aşan değerlere ulaşabilmektedir. Bizim modelimizin temel fikri durgun yerli kusurlarla soliton bölgelerinin etkileşimine dayanmaktadır. Bize göre derin seviye kusurları ki DC bölgelerine düşmektedirler, kendi kararlı yük durumunu değiştirip iyonlaşmaktadırlar. Buysa aktivasyon enerjisinin DC dizilerinin yüksek dielektrik arkaplân katkısına ters kare şeklinde bağlı olmasıyla açıklanabilmektedir. Derin seviyenin soliton bölgesi içerisinde yeniden yüklenmesi, TlGaSe₂ kristalinin uzun süre T_{ann} 'da tavlanmasıyla özkutuplanmasının sebebidir. DC'lerden, iyonize kusurlardan oluşan desen kristaldeki yüksüz olan rasgele kusur dağılımını bozar ve T_{ann} 'da INC modülâsyonu-nu taklîd eder. Tavlama sürecinde yük telâfîsi de meydâna geliyor olabilir. Yâni, donör seviyelerini tutan elektronlar derin akseptör seviyelerine geçerler ve akseptör seviyesi enerjisini işgâl ederler; böylece donör ve akseptörün ikisi de yüklenmiş olur. Bu etkinin TlGaSe₂'nin iletkenliğindeki bâriz düşüşün sebebi olduğu



Şekil 7.14: Şekil 7.12'dekinin aynısı yalnız Au–In kontaklar katmanlara dik yönde vurulmuştur.

düşünülebilir.

Gözlenen fotovoltaik sinyalde, gömülen iç alanın baskın bir etkisi olduğundan IV eğrilerinin doğrultma özelliklerinin bu iç alanın bir sonucu olduğu söylenebilir. Bu iç alanın T_{ann} 'da tavlama sonrasında oluştuğunu hatırlatırız. UV ve görünür ışıkların tavlama sonrasındaki PV sinyallerindeki farklılıkları gözönüne alırsak, yüzey yakınında ve hacminde oluşan iç elektrik alanların zıt yönlere yöneldiklerini ve böylece bir engel oluşturduklarını rahatlıkla çıkarabiliriz; Şekil 7.21–7.22. Böylece B In–In numûnesinin doğrultma oranının UV ve görünür ışıkta neden çok farklı olduklarını anlamış oluruz.

Şimdi diğer zor probleme geçelim. Neden tavlama sıcaklığında PV sinyali 0 değerine yönelmiştir? PV cevâbın sıcaklık bağımlılığının Q değeriyle belirlendiğini varsayalım. Deneysel verilerden, INC fazdayken Q'nun T_{ann} civârında sıcaklıkla doğrusal olarak değiştiğini kabûl edebiliriz. Bundan başka Q, modülâsyon dalga vektörünün de (k) fonksiyonudur ve k da sıcaklığa bağımlıdır: k = k(T). Böylece, Q = Q(T, k(T))



Şekil 7.15: Şekil 7.13'dekinin aynısı yalnız B-tip TlGaSe₂ numûnesinde In–In kontaklar katmanlara dik yönde vurulmuştur.

olduğu sonucuna varırız. k(T)'nin INC içerisindeki tavlanmamış haldeki sıcaklık bağımlılığı sıcaklığın doğrusal bir fonksiyonudur ve Şekil 7.23'de kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

Qiçin INC fazında,

$$Q(T, k(T)) = \left[\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{k=sabit} + \left(\frac{\partial Q}{\partial k} \right) \left(\frac{\partial k}{\partial T} \right) \right] \cdot (T - T_0)$$
(7.1)

geçerlidir. Burada $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{k=sabit}$, PV'ye INC'den başka katkıları işâret etmektedir ve T_0 sıcaklık boyutunda bir sâbittir. İç elektrik alanlar ve fototaşıyıcıların ayrılması olayı tavlanmamış durumda gerçekleşmeyeceğinden, $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{k=sabit} \equiv 0$ alınabilir. Tavlan-mamış numûnede $\left(\frac{\partial k}{\partial T}\right)$ sâbittir. $\left(\frac{\partial Q}{\partial k}\right)$ 'nın değeri ise düzen parametresinin kuvvetlerinden oluşturulan bir polinomdur ve sıcaklığa zayıfça bağlıdır.



Şekil 7.16: Şekil 7.14'dekinin aynısı yalnız B-tip TlGaSe₂ numûnesinde In–In kontaklar katmanlara dik yönde vurulmuştur.

7.3. Fotoelektrik Özellik İncelemelerinin Sonuçları

Bu kısımda elde ettiğimiz sonuçları şöyle sıralayabiliriz:

- Dış alan uygulandıktan sonra ekziton fotoakımında artış gözlemlenmiştir.
- Bu artış, alanlı soğutma sırasında kristal içerisine gömülen elektrik alanın elektron-hol çiftlerinin birleşmesini engellemesiyle olur.
- Böyle büyük bir artışın başka bir etkenden kaynaklanması gerekir: ekzitonların hacimden uzay yükü bölgesine doğru çekilmesi.
- Tavlama öncesinde doğrultma özelliği olmayan TlGaSe₂ kristalleri, INC içerisinde tavlama sonrasında asimetrik IV karakteristikleri göstermektedir.
- Doğrultma davranışı numûnelerin teknolojik kökünden, kontak metallerinin cinsinden, kontakların geometrisinden, kontakların alanından bağımsızdır.
- Tavlama sonrasında iletkenlikte bir düşüş görülmüştür.



Şekil 7.17: Au/U-tip TlGaSe₂/In numûnesinin katmanlara dik yöndeki fotovoltaik cevâbı.

- INC fazında tavlama sonrasında PV sinyalin sıcaklık bağımlılığında ilk defâ keskin bir tepecik görülmüştür.
- PV'de görülen keskin tepeciğin maksimumunun işâretine dâir empirik bir kural ortaya koyulmuştur.



Şekil 7.18: Au/U-tip TlGaSe₂/In numûnesinin katmanlara dik yöndeki fotovoltaik cevâbı. Ölçümde numûne tavlama sonrasında 310 ve 680 nm dalgaboyundaki ışıklara mâruz bırakılmıştır.



Şekil 7.19: Şekil 7.17'dekinin aynısı yalnız Au/U-tip TlGaSe₂/In katmanlara dik yönde kontaklar vurulmuştur.



Şekil 7.20: Şekil 7.18'dekinin aynısı yalnız Au/U-tip TlGaSe₂/In katmanlara dik yönde kontaklar vurulmuştur.


Şekil 7.21: Şekil 7.17'dekinin aynısı yalnız In/B-tip TlGaSe₂/In katmanlara dik yönde kontaklar vurulmuştur.



Şekil 7.22: Şekil 7.18'dekinin aynısı yalnız In/B-tip TlGaSe₂/In katmanlara dik yönde kontaklar vurulmuştur.



Şekil 7.23: INC modülâsyon dalgasının dalga vektörünün sıcaklığa bağımlılığı. Kesikli çizgiler tavlama öncesini, düz çizgiler tavlama sonrasını göstermektedir.

8. ÖNAYDINLATMA VE WRONSKİ ETKİSİ

8.1. Yarıiletken TlGaSe₂'de Elektriksel Taşınım Özelliklerinin Önaydınlatma Etkisiyle Değişimi

TlGaSe₂ katmanlı kristali dielektrik ve ısısal özelliklerde ışık etkisinin gözlendiği bir kristaldir [54, 103, 126]. [54, 126] makâlelerine göre TlGaSe₂ kristalinin lineer ısısal genleşme katsayıları kristalin ışığa mâruz bırakılmasından sonra ciddî şekilde değişmektedir. Bu çalışmalar soncunda bizler de ışığın TlGaSe₂ kristalinin iletim özelliklerine etkisi üzerine çalışmaya karar verdik.

Gerçekten öncül çalışmalarımız da bunu destekler niteliktedir. Örneğin, elektrik alan etkisiyle elektronik taşınım özelliklerinin değişmesi ve soğurma kenarı yakınında Urbach kuyruğunun ilginç davranışı buna örnek verilebilir [33, 78]. Bu makâlelerde sıralanan bu davranışların amorf yarıiletkenlere has olduğu da gösterilmiştir. Amorf yarıiletkenlere has özelliklerden bir tânesi de Staebler–Wronski etkisidir. Bu etki, amorf silikonun ışığa mâruz bırakılmasından sonra karanlık iletkenlik ve fotoiletkenliğinin düşmesi olarak literatüre girmiştir [153–155].

Bu çalışmanın amacı önceden aydınlatmanın TlGaSe₂ kristallerinin akım taşınım özelliklerine etkisini incelemektir. Bu amaçla farklı teknolojik köklerden birkaç numûne seçildi ve kristalin düz yüzeylerine ikişer elektrot eklemek için çeşitli metallerle buharlaştırma yöntemiyle kaplandı. Taşınım özelliklerini belirleyen parametreler katmanlara dik ve paralel yönlerde ölçüldü.

Numûnelere ışık oda sıcaklığından 80 K'e kadar soğutma süresince uygulanmıştır. Deneysel sonuçlar ışığın taşınım özelliklerine kuvvetlice etki ettiğini göstermektedir. Bu da bizlere Staebler–Wronski etkisinin bu süreçlerde etkisi olabileceğini telkin etmektedir [154–155]. Özet olarak diyebiliriz ki TlGaSe₂ kristalleri amorf yarıiletkenlere özgü bâzı özellikleri taşımaktadır.

8.1.1. Deneysel Yöntem

Daha önce bahsedildiği için deneysel yöntemi fazla uzatmak niyetinde değiliz. Yalnızca burada yapılan deneylere has olan kısımları öne çıkaracağız. Yâni, kristalin özelliklerinden ve sıcaklık kontrolü, ışık kaynağı ve diğer cihazların özellikleri gibi ayrıntılardan uzun uzadıya bahsetmeyeceğiz. Bunun için önceki deneysel çalışmalarımıza bakabilirsiniz (Bkz. Kısımlar 6.1, 6.2).

Bâzı noktalara temâs edelim. Enerji dağılımlı X-ışını kırınımı (EDX) incelemelerine göre TlGaSe₂ kristalleri az sayıda yerli safsızlık atomu içermektedir. Bunlar karbon, oksijen ve silisyumdur. Yine EDX incelemelerine göre bu kristallerde stokiyometriye göre Tl atomu fazlalığı ve Se atomu eksikliği göstermektedir. Sayılar sırasıyla Tl, Ga, ve Se için yüzde olarak şöyledir: 28.87, 26.23, 44.90. Safsızlıkların kalkojen yarıiletkenlerde p-tipi iletkenliğe yola açmadığı bilindiğinde, muhtemelen bunun kaynağı stokiyometriden sapmalar olmalıdır.

Vakum şartları altında kristallere Au, In ve Cu metalleriyle buharlaştırma yöntemi kullanılarak kontaklar vurulmuştur. Böylece iletkenlik, katmanlara paralel ve dik yönde ölçülebilmiştir. numûneler yaklaşık $500 - 750 \,\mu m$ kalınlıkları arasındadır. Katmanlara paralel olan kontaklar arasındaki mesâfe yaklaşık $2 \,mm$ kadardır. Dik yönde ise bu mesâfe kristalin kalınlığıyla belirlenmektedir. Aşağıda numûnelerimiz F, U ve Y harfleriyle işâretledik.

Aydınlatma süreci şöyledir. Olçümlerden önce her TlGaSe₂ numûnesi oda sıcaklığından 80 K'e düşene kadar yaklaşık 1 saat boyunca beyaz ışığa mâruz bırakılır. Bu süreç için ticâri bir LED numûnenin yüzeyine yakın bir yere koyulmuştur. LED'in gücü yaklaşık $0.8 \ mW/cm^2$ 'dir. Sıcaklık 80 K'e düştüğünde ışık kaynağı kapatılmıştır. Sonrasında numûnelerin elektronik taşınım özellikleri, 80 – 300 K arasında fotoiletkenlik ölçümleriyle tesbit edilmiştir. Her ölçüm takımı baştan sonra yaklaşık 5 saat sürmektedir. LED'i kapattıktan sonra TlGaSe₂ kristalinin elektronik taşınım özellikleri uzun süre ve geniş sıcaklık aralığında kalıcılığını sürdürmüştür. Dolayısıyla gözlenen etkilerin rahatlama zamanını yaklaşık olarak 5 saat alabiliriz. Amorf yarıiletkenlerin yüksek sıcaklıklarda (genelde 300 K'den yüksek sıcaklıklarda) birkaç saat tavlanması sonucu Staebler–Wronski etkisinin ortaya çıktığı bilinmektedir. Tavlama, daha düşük sıcaklıklarda da yapılabilir; fakat bu durumda zamanın uzun alınması gerekmektedir. Bu yüzden biz de TlGaSe₂ numûnelerinin tavlamasını oda sıcaklığı ve daha yukarısında yaptık. Sonuç olarak numûnelerin oldukça orijinal taşınım özelliklerini ortaya koyduk.

8.1.2. Deneysel Sonuçlar

Au ve Cu kontaklı Y numûnesi için katmanlara dik ölçülmüş fotoakımın sıcaklık bağımlı-lığı Şekil 8.1– 8.4'de gösterilmiştir. Ölçümler karanlığın yanında, seçilen üç dalgaboyunda yapılmıştır: 310, 608 ve 824 nm. İlâveten, karanlık akımın sıcaklık bağımlılığı da gösterilmiştir. Şekil 8.1– 8.4'e dayanarak şunları söylemek mümkündür: 200 Kden başlayarak karanlık ve fotoiletkenliğin ikisi de sıcaklıkla üstel olarak artmaktadır. Aydınlatmayla soğutma sonrasında bu iki iletkenlik, özellikle T < 200 K bölgesinde belirgin şekilde azalmıştır. Bunun yanısıra karanlık iletkenlik ve fotoiletkenlikleri üstel kısımlarından elde edilen aktivasyon enerjilerinin de farklılaştığı Şekil 8.1 görülmüştür. Önceden aydınlatma sonucunda aktivasyon enerjileri normal durumun iki katına çıkmıştır (0.150 meV). Gerçekten iletkenliğin ve fotoiletkenliğin aydınlatma sonrasında belirgin düşüşü amorf yarıiletkenlerin önemli bir özelliğidir [140, 152, 154, 155]. İletkenlik ve fotoiletkenliğin sıcaklıkla benzer davranışı da yine amorf yarıiletkenlerin bilinen bir özelliğidir [90].

Şekil 8.5 ve 8.6 Au–In kontaklı F numûnesinin, sırasıyla katmanlara paralel ve dik yönde ölçülmüş fotoiletkenlik spektrumunu göstermektedir. Kolayca görüleceği üzere, paralel yöndeki etkisi daha kuvvetli olmak üzere, aydınlatma kendisini iki yönde de belli etmektedir.

Şekil 8.5– 8.6'den görülen 606 nm civârındaki tepe TlGaSe₂ kristalinin eksiton durumuna bağlanmaktadır [127]. Aydınlatmanın tepeye etkisi zayıf olmakla berâber asıl etki $\lambda < 350 nm$ bölgesinde gözlemlenmiştir. Bu bulgu, aydınlatma etkisinin paralel yönde daha kuvvetli olmasıyla birleştirilince yüzeyin bu fenomenlerde etkisinin belirleyici olduğu anlaşılmaktadır.

Tartışma kısımında ayrıntılı bir şekilde verilecek olmasına rağmen burada da zikretmekte fayda vardır ki gözlenen bu tip fenomenlerin aydınlatma süresince olan



Şekil 8.1: Y Au–Cu dik numûnesinin karanlık akımına önaydınlatmanın etkisi. Siyah doğrularla, üstel artış bölgesinde karanlık iletkenliğin karanlık ve önaydınlatmalı durumdaki aktivasyon enerjileri gösterilmiştir: sırasıyla $0.150 \, eV$ ve $0.312 \, eV$.

fotokimyasal tepkimelerin sonucunda meydâna gelir. Fotokimyasal tepkimelerin olması için numûnenin 300 K'e yakın yükseklikte sıcaklıklarda aydınlatılması gerekmektedir. numûnenin soğutma sürecinden sonra aydınlatıldığı ölçümlerin sonuçları tamâmen farklıdır. Bu durumda, yâni soğutma sonrasında aydınlatma durumunda aydınlatmanın etkisi aynı Isıyla Uyarılmış Akım (İng. *Thermally Stimulated Current*, TSC) ölçümlerinde olduğu gibidir. Yalnızca 80 K'de soğuttuktan sonra, düşük sıcaklıklarda ölçülen akım bâzı tuzak seviyelerinin aydın-latmayla dolmasına bağlı olarak artmaktadır. Akım taşınım karakteristiklerinde bu farklılık deneyciye fotokimyasal tepkimelerle diğer ışık etkili süreçleri ayırdetmekte yardımcı olmaktadır. Şekil 8.7 soğutma süresince ve yalnızca soğutma sonrasında ay-dınlatmanın etkisinin önemini göstermektedir.

Sonuç îtibâriyle, TlGaSe₂ numûnelerinin önceden aydınlatılması kristalin karanlık iletkenlik ve fotoiletkenlik özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Düşük



Şekil 8.2: Y Au–Cu dik numûnesinin 310 nm'deki fotoakımına önaydınlatmanın etkisi.

sıcaklıklarda (80 K) iletkenlikteki azalış 1 mertebeden fazla olabilmektedir. İletkenliğin üstel artan kısmından elde edilen aktivasyon enerjisi önceden aydınlatma sonrasında iki katına çıkmaktadır. Bahis konusu etki, yüzey iletkenliğinin belirgin değişiminden dolayı katmanlara paralel yönde çok daha etkilidir.

8.1.3. Sonuçların Tartışılması

Tartışmamıza Şekil 8.1–8.4'deki karanlık iletkenlik ve fotoiletkenliğin sıcaklık bağımlılıklarını analiz ederek başlayalım. Karanlık ve fotoiletkenliğin sıcaklıkla benzer davranışa sâhip olduğu dikkat çekicidir. Düşük sıcaklık bölgesinde (T < 200 K) ikisi de sıcaklıklığa zayıfça bağlıdır ve yüksek sıcaklıklarda da üstel olarak artmaktadırlar. Böyle bir davranış önceden de TlGaSe₂ kristalleri için rapor edilmiştir ve düşük sıcaklık bölgesinde iletimde atlamanın baskın olduğu sonucu çıkarılmıştır [74, 156].



Şekil 8.3: Y Au–Cu dik numûnesinin 608 nm'deki fotoakımına önaydınlatmanın etkisi.

Karanlık ve fotoakımın sıcaklıkla benzer davranışı amorf yarıiletkenlerde gözlenen iletkenlik mekanizmalarının bir karakteristiğidir. Bu tip yarıiletkenlerdeki yük taşı-nım mekanizması yasak bant aralığındaki özel yerelleşmiş durumlar (kuyruk durumları) vâsıtasıyla açıklanabilmektedir. Aynı sebepten ötürü geniş sıcaklık aralığında gözlenen atlamalı iletkenlik ve bu tip iletkenliğin dış pertürbasyonlara çok hassâs olarak değişmesi de amorf yarıiletkenlerin bir karakteristiğidir [128].

Temel soru TlGaSe₂ kristallerinin hangi çerçevede amorf yarıiletkenler sınıfına dâhil edilebileceğidir. Bunun cevaplanması için TlGaSe₂ bâzı temel özelliklerinin bilimesi gerekmektedir.

TlGaSe₂ kristali önceki bölümlerde de bahsettiğimiz gibi, özel bir katkılama yapmaksızın, p-tipi iletkenliğe sâhiptir. Bu bile tek başına amorf yarıiletkenlerin önemli özelliklerinden birisidir. Yâni, katkılama olmaksızın iletim tipinin değişmesi. Kendi verilerimiz de dâhil olmak üzere [87], taranan makâlelerde karşılaşılan yapısal çalışmalara göre TlGaSe₂ kristali düzenli bir kristal yapıya sâhiptir [12, 39, 59]. Bu düzenden sapma varsa eğer, ençok katmanların kaymalarından meydâna gelmektedir. Bu



Şekil 8.4: Y Au–Cu dik numûnesinin 824 nm'deki fotoakımına önaydınlatmanın etkisi.

da tüm katmalı yarıiletkenlere âid bir özelliktir. Zikrettiğimiz özel kusurlar, katmanlı kristallerde iletkenlikteki anizotropinin de temel kaynaklarından bir tânesidir. Aynı zamanda, bu çalışmayı da içeren yeni bir takım çalışmalar TIGaSe₂ kristalinde katmanlara dik yönde düzensizliğin tek kaynağının katman kaymaları olmadığını da söylemektedir. Örneğin, TIGaSe₂ kristalinde yapılacak bir optik soğurma kenarının sıcaklıkla değişimi ölçümü camsı yarıiletkenlere hâs âşikâr olmayan tipte Urbach kuyruğunun alınacağını gösterir. Âşikâr olmayan Urbach kuyruğu da yine camsı yarıiletkenlerin önemli bir karakteristiğidir [78]. TIGaSe₂'de metastabil düzensiz durumun varlığı da yapısal olmayan deneylerle gösterilmiştir [83, 98]. Sıralanan bulgulara göre kristalin 200 *K* altına soğutulurken camsı bir yapı oluşmaktadır. Gözlenen bu etkilerin temel sorumlusunun yüklü derin kusurlarının olduğunu düşünmekteyiz. Böyle yüklü kusurlar ile kuvvetlice kompanse olmuş yarıiletken malzemelerde rastlanmaktadır [98]. İncelenen TIGaSe₂ numûnelerinin yüksek direnci hâiz olması da bunun bir göstergesidir. Bunun yanında grubumuzda önceden yapılmış olan ısısal uyarılmış akım deneylerimizden [153] de biliyoruz ki katkısız numûnelerde mevcûd olan sığ donör seviyeleri,



Şekil 8.5: 80 K'de aydınlatmanın F Au–In numûnesinin paralel yöndeki fotoiletkenlik spektrumuna etkisi.

bu kristallerde akım taşınımını haylî etkilemektedir. [26] makâlesine göre TlGaSe₂ kristallerinde katkılara dayanan *p*–tipi iletkenliği mevcûddur. Bahis konusu çalışmaya göre kristallerdeki donör ve akseptör seviyelerinin yoğunlukları sırasıyla $1, 3 \times 10^{16}$ ve $9, 0 \times 10^{15} gr/cm^3$ 'tür. Buradan donör/akseptör oranının 0, 69 olduğu görülür. [128] ve [131] makâlelerine göre yüksek kompansasyon durumunda taşıyıcılar kristal içerisine inhomojen olarak dağılırlar. Böylece, aşırı kompanse bir yarıiletken, amorf yarıiletken olarak düşünülebilir. Bu ise yukarıda sıralanan deneysel sonuçların hepsini tatmîn edici şekilde açıklamaya yarar.

8.2. Önaydınlatmalı İncelemelerinin Sonuçları

Bu kısımda elde ettiğimiz sonuçları şöyle sıralayabiliriz:



Şekil 8.6: 80 K'de aydınlatmanın F Au–In numûnesinin dik yöndeki fotoiletkenlik spektrumuna etkisi.

- Önaydınlatmanın etkisi karanlık iletkenlik ve fotoiletkenlik ölçümlerinde açık olarak görülmüştür.
- Önaydınlatma sonrasında, özellikle atlamalı iletimin etkili olduğu düşük sıcaklıklarda karanlık iletkenlik ve fotoiletkenlik belirgin şekilde düşmektedir. Bunlar, IV eğrilerinden alınan aktivasyon enerjilerinin önaydınlatma sonrasında yaklaşık iki katına çıkmasıyla uyum içindedir.
- Bu ise amorf yarıiletken ince filmlerde görülen Staebler–Wronski etkisini hatırlatmaktadır.
- Hacmî yarıiletken TlGaSe₂ kristali, amorf yarıiletkenlere özgü davranışları göstermektedir.



Şekil 8.7: Aydınlatmanın U Au–In paralel numûnesinin karanlık akımının sıcaklık bağımlılığına etkisi: numûne "soğuma süresince" ve "yalnızca soğutma sonrasında" aydınlatılma durumu.

9. SONUÇLAR

Çalışmamızda sıraladığımız deneysel sonuçların büyük çoğunluğu, TlGaSe₂ kristalinin amorf yarıiletkenlere özgü belli başlı fiziksel özellikleri gösterdiğini ortaya koymuştur. Yapısal incelemeler sonucunda kristal yapısı besbelli olan TlGaSe₂'nin bu şekildeki davranışların, onun sâhib olduğu belli özelliklerdeki kusurlardan, safsızlıklardan kaynaklanması kuvvetle muhtemeldir.

Bu senaryoyu daha da açmak gerekirse; TlGaSe₂ kristali içerisine rasgele dağıldığını varsaydığımız safsızlık atomlarının yoğunluğu yeterince fazlaysa kompansasyon meydâna gelecektir. Bu durumda yük taşıyıcıları periyodik örgü potansiyeline ilâveten kristalde rasgele dağılmış Coulomb potansiyelini hissedecektir. Böylece, aslında yapısal olarak düzgün kristal yapının vârolması durumunda bile yük taşıyıcıları düzensiz bir ortamda olduklarını hissedebileceklerdir. Bu rasgelelik kendisini elektron veyâ holün tüm elektronik özelliklerinde gösterecektir. Yukarıdaki senaryo, B.I. Shklovskiĭ tarafından ortaya atılmıştır. Ona göre yüksek derecede kompanse olmuş bir yarıiletken, amorf yarıiletkenlere iyi bir model teşkîl eder. Bu model ışığında, sonuçlarımızı şöyle sıralayabiliriz:

- TlGaSe₂ kristalinde gözlemlenen düzensiz yapılara özgü sıcaklık ve tavlama Urbach kuyruğunu aynı şekilde etkilemektedir: Kristaldeki rasgele dağılmış yüklü katkı veyâ kusurların kuvvetli elektrik alanları, sıcaklığın artması sonucu yük taşıyıcıların sayısının artmasıyla perdelenir ve rasgele Coulomb alanı etkisini yitirir. Böylece, yasak bant kenarındaki kuyruk durumları yok olur, soğurma yarıiletken kristallere özgü hâli alır. Tavlama durumunda ise, INC fazda bekletilen numûnenin dielektrik katsayısı 10³ kat artar. Buysa yine kristal içerisindeki alanların zayıflamasına ve kuyruk durumlarının temizlenmesine yol açar.
- Özellikle düşük sıcaklıklarda kristalde atlamalı iletim etkindir. Tavlama öncesi: $\sigma(T)$ yarıiletkenlerdeki gibi davranır; alanlı soğutma sonrasında atlamalı iletim tüm sıcaklıklarda etkilidir ve $\sigma(T) \sim$ sbt. Çünkü, elektrik alan atlama kanallarını düzenleyerek iletimin kanallardan yapılmasını sağlar. Böylece sıcaklık artsa da iletkenlik değişmez. Tavlamanın etkisi ise, yine optik soğurma durumundaki gibi kusurların elektrik alanlarının zayıflaması ve bu sâyede kompansasyonun azalarak serbest taşıyıcı sayılarının artmasıyla açıklanabilir.

- Amorf yarıiletkenlerde önaydınlatmanın iletim özelliklerine etkisi zayıflatıcı yöndedir. Bu fenomene Staebler–Wronski etkisi denir. TlGaSe₂ kristalinde gözlemlediğimiz bu fenomenin mekanizması henüz kesin olmamakla berâber donör– akseptör çiftlerinin uygulanan ışıkla kırılması ve böylece elektron–hol çiftleri için tuzak hâline gelmeleridir.
- Alanlı soğutma sonrasında fotoiletkenlik sinyalinde şiddetli eksitonik tepeciğin varlığı, kristal içerisine hapsolan gömülmüş elektrik alanın ışığın soğurulmasıyla yaranan elektron-hol çiftlerinin yaşam sürelerini uzatmasıyla açıklanmıştır.
- Fotovoltaik sinyalde oransız fazda tavlamadan sonra T_{ann} sıcaklığındaki keskin tepecik ve ondan çok daha keskin dip gözlemlenmiştir. Fotovoltaik etkide hâfiza etkisiyle ilk defâ bu çalışmada karşılaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Balaban E., (2013), "Katmanlı Yarıiletkenlere Dayalı Morötesi Işık Algılayıcılarının Fiziksel Temellerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [2] Kittel C., (2005), "Introduction to Solid State Physics", 6th Edition, Wiley & Sons.
- [3] Elliot S.R., (1984), "Physics of Amorphous Materials", 1st Edition, Longman.
- [4] Born M., Wolf E., (2003), "Principles of Optics", Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light", 4th Edition, Cambridge University Press.
- [5] Urbach F., (1953), "The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids", Physical Review, 92, 1324.
- [6] Klingshirn C.F., (1997), "Semiconductor Optics", 1st Edition, Springer-Verlag.
- [7] Chui F.C., (2014), "A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films", Advances in Materials Science and Engineering, 2014 (ID: 578168).
- [8] Offergeld G.R., (1963), "Semiconductive Materials Containing Thallium", US Patent, 3110685.
- [9] Helmut H., Wellmann B., (1967), "Über ternäre Chalkogenide des Thalliums mit Gallium und Indium", Naturwissenschaft, 52, 42–43.
- [10] Isaacs T.J., (1973), "Crystal Data for Thallium Gallium Diselenide, TlGaSe₂", Journal of Applied Crystalography, 6, 413–414.
- [11] Karpovic I.A., Chervova A.A., Leonov E.I., Orlov V.M., (1971), "Preparation and Some Properties of TlGaSe₂ Thin Films", Physica Status Solidi A-Applied Research, 4 (1), K13–15.
- [12] Kashida S., Kobayashi Y., (1998), "Neutron Scattering Study of the Structural Phase Transitions in TlGaSe₂", Journal of the Korean Physical Society, 32, 40– 43.
- [13] Gürbulak B., Coşkun C., Doğan S., Ateş A., Yoğurtçu Y.K., (2000), "The Growth of p–Type A³B³C₂³ Single Crystals", Turkish Journal of Physics, 24, 29–37.
- [14] Panich A.M., Ailiom D.C., Kashida S., Gasanly N., (2004), "Gallium and Thallium NMR Study of Phase Transitions and Injcommensurability in the Layered Semiconductor TlGaSe₂", Physical Review B, 69, 245319/1–7.
- [15] Gozhdaev E.M., Dzhafarova S.R., Gyul'mamedov N.T., (1981), "Synthesis and Growth of TlInSe₂ and TlGaSe₂ Single Crystals", Inorganic Materials, 45(7), 728– 730.
- [16] Abdullaeva S.G., Belenkii G.L., Godzhaev M.O., Mamedov N.T., (1981), "Excitons in TlGaSe₂", Physica Status Solidi, 103, 61–63.

- [17] Aliev, V.A., Bagirzade, E.F., Gasanov, N.Z., Guseinov, G.D. (1987), "Behaviour of the Urbach Edge at Phase Transitions in TlGaSe₂ Single Crystals", Physica Status Solidi, 143, 155–160.
- [18] Mustafaeva, S.N., Kerimova, E.M., Gasanov, N.Z. (1998), "Exciton Characteristics of Intercalated TIGaSe₂ Single Crystal", Semiconductors, 32 (2), 131– 132.
- [19] Gürbulak, B. (2001), "The Optical Investigation of TlGa_{0.999}Pr_{0.001}Se₂ and TlGaSe₂ Single Crystals", Physica B, 293, 289–296.
- [20] Gürbulak, B., Duman, S., Ateş, A. (2005), "The Urbach Tails and Optical Absorption in Layered Semiconductor TlGaSe₂ and TlGaS₂ Single Crystals", Czechoslovak Journal of Physics, 55 (1), 93–103.
- [21] Okada, W., Shim, Y., Mamedov, N. (2006), "Optical Constants at and Below Energy Gap of Layered Ternary Tl Compounds", Physica Status Solidi, 3 (8), 2919–2922.
- [22] Gürbulak, B., Duman, S. (2008), "Urbach Tail and Optical Characterization of Gadolinium-Doped TlGaSe₂ Single Crystals", Physica Scripta, 77 (2), 25702/1–7.
- [23] Işık, M., Bulur, E., Gasanly, N.M. (2013), "TL and TSC Studies on TlGaSe₂ Layered Single Crystals", Journal of Luminescence, 144, 163—168.
- [24] Işık, M., Gasanly, N.M., Turan, R. (2012), "Spectroscopic Ellipsometry Study of Above-Band Gap Optical Constants of Layered Structured TlGaSe₂, TlGaS₂ and TlInS₂ Single Crystals", Physica B, 407, 4193—4197.
- [25] Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A., Bakış, Y., Salehli, F. (2010), "Charge Disproportionation in TlGaSe₂ Crystals Detected by Dielectric Spectroscopy", Journal of Applied Physics, 108 (7), 074114/1–6.
- [26] Qasrawi, A.F., Gasanly, N.M. (2004), "Electrical Conductivity and Hall Mobility in p-type TlGaSe₂ Crystals", Materials Research Bulletin, 39, 1353–1359.
- [27] Gojaev, E.M., Orudzhev, G.S., Mamedov, E.M., Gyul'mamedov, K.D., Nazarov, A.M., Khalilova, K.S. (2007), "Transport Properties of $TlIn_{1-x}Ga_xSe_2$ ($0 < x \le 0.03$) Crystals", Inorganic Materials, 43 (10), 1054–1058.
- [28] Odrinski, A.P. (2014), "Photo–Induced Current Transient Spectroscopy of the Ferroelectric–Semiconductor TlGaSe₂", Physics of the Solid States, 56 (2), 335–340.
- [29] Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A., Balaban, E., Şale, Y. (2014), "Switching Phenomenon in TlGaSe₂ Layered Semiconductor", Solid State Electronics, 94, 39–43.
- [30] Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A., Balaban, E., Şale, Y. (2013), "Imprint Electric Field Controlled Electronic Transport in TlGaSe₂ Crystals", Journal of Applied Physics, 114 (9), 093706/1–7.

- [31] Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A., Balaban, E., Şale, Y. (2014), "Preillumination Induced Change of Electronic Transport Properties of TlGaSe₂ Semiconductor", Solid State Sciences, 33, 49–52.
- [32] Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A., Balaban, E., Şale, Y. (2014), "Field Induced Rectification and Memristive Behavior of TlGaSe₂ Layered Semiconductor", Applied Physics Letters, 105 (15), 152106/1–4.
- [33] Abdullaeva, S.G., Aliev, V.A. (1982), "Special Features of Negative Photoconductivity in TlGaSe₂", Physica Status Solidi–a, 69, 33–37.
- [34] Godzhaev, E.M., Nazarov, A.M., Sadygova, K.O., Khalilova, K.S. (2001), "Negative Photoconductivity in $\text{TlIn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Se}_2$ (0 < x ≤ 0.05) Solid Solutions", Inorganic Materials, 37 (10), 1173–1174.
- [35] Ashraf, I.M., Abdel-Rahman, M.M., Badr, A.M. (2003), "Photoconductivity of TlGaSe₂ Layered Single Crystals", Journal of Physics–D, 36, 109–113.
- [36] Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A., Balaban, E., Şale, Y. (2014), "Enhanced Excitonic Photoconductivity due to Built-in Internal Electric Field in TlGaSe₂ Layered Semiconductor", Journal of Applied Physics, 116 (21), 213702/1–5.
- [37] Volkov, A.A., Goncharov, Y.G., Kozlov, G.V., Sardarly, R.M. (1984), "Softmode Splitting in TlGaSe₂ Crystals", Jorunal of Experimental eand Theoretical Physics Letters, 39 (7), 293–295.
- [38] Goncharov, Y.G., Kozlov, Q.V., Kulbuzhev, B.S., Shirokov, V.R., Torgashev, V.I., Volkov, A.A., Yuzyk, Y.I. (1989), "Vibration Spectra and Phase Transitions in Layered Semiconducting Ferroelectrics with TIGaSe₂ Structure II: Thermodynamic Description of Phase Transitions", Physica Status Solidi-B, 153, 529–537.
- [39] McMorrow, D. F. andCowley, R.A., Hatton, P.D., Banys, J. (1990), "The Structure of the Paraelectric and Incommensurate Phases of TlGaSe₂", Journal of Physics: Condensed Matter, 2, 3699–3712.
- [40] Aliyev, V.P., Babayev, S.S., Mammadov, T.G., Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A. (2003), "Memory Effect in Ferroelectric-Semiconductor with Incommensurate Phase TlGaSe₂", Solid State Communications, 128, 25–28.
- [41] Babaev, S.S., Mammadov, T.G., Mikailov, F.A., Seyidov, M. Yu., S.R.A., Sharifov, G.M. (2005), "Memory Effect in Ferroelectrics with Layer Structure TlInS₂ and TlGaSe₂", Fizika-riyaziyyat ve texnika elmleri seriyası, fizika ve astronomiya, 2, 20–24.
- [42] Mikailov, F.A., Başaran, E., Tümbek, L., Şentürk, E., Mammadov, T.G. (2005),
 "Thermal History and Dielectric Behavior in the Incommensurate Phase of TlGaSe₂", Journal of Non-Crystalline Solids, 351, 2809–2812.
- [43] Açıkgöz, M., Kazan, S., Mikailov, F.A., Mammadov, T.G., Aktaş, B. (2008), "Structural Phase Transitions in Fe³⁺–doped Ferroelectric TlGaSe₂ Crystal", Solid State Communications, 145, 539–544.

- [44] Şentürk, E. (2006), "The Aging Effect within Incommensurate Phase in TlGaSe₂", Physics Letters A, 349, 340–344.
- [45] Panich, A.M. (2008), "Electronic Properties and Phase Transitions in Low-Dimensional Semiconductors", Journal of Physics: Condensed Matter, 20 (29), 293202/1–42.
- [46] Panich, A.M. (2008), "Electronic Properties and Phase Transitions in Low-Dimensional Semiconductors", arXiv:0804.1639 [cond-mat.other], 1–70.
- [47] Aldzhanov, M.A., Guseinov, N.G., Mamedov, Z.N. (1987), "Heat Capacity of TlGaSe₂", Physica Status Solidi-A, 100, K145–K148.
- [48] Kurbanov, M.M. (2001), "Thermal Expansion and Isothermal Compressibility of TlGaSe₂", Inorganic Materials, 37 (12), 1235–1236.
- [49] Kurbanov, M.M. (2008), "Thermal Expansion and Isothermal Compressibility of TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x} (x = 0.1, 0.2)", Inorganic Materials, 44 (9), 924–926.
- [50] Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A. (2008), "Anomalies in the Electrophysical, Thermal, and Elastic Properties of Layered Ferroelectric SemiconductorTlGaSe₂: Instability in the Electronic Subsystem", Physics of the Solid State, 50 (7), 1219–1226.
- [51] Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A., Yakar, E., Abdullayev, N.A., Mammadov, T.G. (2008), "Effect of Illumination on Negative Linear Expansion of TlGaSe₂ Layered Crystals", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69, 2544–2547.
- [52] Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A., Yakar, E. (2009), "Thermal Expansion and Memory Effect in the Ferroelectric-Semiconductor TlGaSe₂", Journal of Applied Physics, 106 (2), 023532/1–6.
- [53] Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A. (108), "Negative Thermal Expansion due to Negative Area Compressibility in TlGaSe₂ Semiconductor with Layered Crystalline Structure", Journal of Applied Physics, 2010 (6), 063540/1–6.
- [54] Abdullaeva, S.G., Mamedov, N.T., Orudzhev, G.S. (1983), "Band Structure of TIGaSe₂", Physica Status Solidi-B, 119 (41), 41–48.
- [55] Yee, K.A., Albright, T.A. (1991), "Bonding and Structure of TIGaSe₂", Journal of American Chemistry, 113, 6474–6478.
- [56] Yuksek, N.S., Kavas, H., Gasanly, N.M., Ozkan, H. (2004), "Trapping Center Parameters of TIGaSe₂ Layered Crystals", Physica B, 344, 249–254.
- [57] Özdemir, S., Altındal, . (2013), "Trapping Levels in TlGaSe₂ Single Crystals", Journal of Alloys and Compounds, 566, 108–111.
- [58] Vinogradov, E.A., Zhizhin, G.N., Melnik, N.N., Subbotin, S.I., Panfilov, V.V., Allakhverdiev, K.R., Salaev, E.Y., Nani, R.K. (1979), "Raman Scattering and Phase Transformations of TIGaSe₂ and *TIGaS*₂ under Pressure", Physica Status Solidi-B, 95, 383–390.

- [59] Henkel, W., Hochheimer, H.D., Carlone, C., Werner, A., Ves, S., v. Schnering, H.G. (1982), "High-pressure Raman Study of the Ternary Chalcogenides TIGaS₂, TIGaSe₂, TIInS₂ and TIInSe₂", Physical Review B, 26 (6), 3211–3221.
- [60] Durnev, Y.I., Kulbuzhev, B.S., Malsagov, A.U., Rabkin, L.M., Torgashev, V.I., Yuzyk, Y.I. (1989), "Vibration Spectra and Phase Transitions in Layered Semiconducting Ferroelectrics with TIGaSe₂ Structure I: Temperature Dependences of Parameters of the Raman Spectrum Lines of TIGaSe₂", Physica Status Solidi-B, 153, 517–527.
- [61] Panich, A.M., Kashida, S. (2008), "Single–Crystal NMR for the Layered Semiconductor TlGaSe₂", Journal of Physics: Condensed Matter, 20 (39), 395211–8.
- [62] Mikailov, F.A., Rameev, B.Z., Kazan, S., Yıldız, F., Mammadov, T.G., Aktas, B. (2005), "EPR Spectra of Fe³⁺ Centers in Layered TlGaSe₂ Single Crystal", Solid State Communications, 133, 389–392.
- [63] Mikailzade, F., Şale, A.G., Kazan, S., Khaibullin, R.I., Khalitov, N.I., Nuzhdin, V.I., Mammadov, T.G. (2012), "Magnetic Properties of Co Implanted TlInS₂ and TlGaSe₂ Crystals", Solid State Communications, 152 (5), 407–409.
- [64] Johnsen, S., Liu, Z., Peters, J., Song, J., Peter, S.C., Malliakas, C.D., Cho, N.K., Freeman, A.J., Wessels, B.W., Kanatzidis, M.G. (2011), "Thallium Chalcogenide-Based Wide-Band-Gap Semiconductors: TlGaSe₂ for Radiation Detectors, Journal= Chemistry of Materials", 23, 3120–3128.
- [65] Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A., Bakış, Y. (2009), "Temperature-Dependent Polarity Reversal in Au/TlGaSe₂ Schottky Junctions", Journal of Applied Physics, 105, 043710/1–9.
- [66] Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A., Balaban, E., Şale, Y. (2015), "Enhancing the Photoresponse of a TlGaSe₂ Semiconductor for Ultraviolet Detection applications", Physica Scripta, 90, 15805/1–7.
- [67] Hashimzade, F.M., Huseinova, D.A., Orudzhev, G.S., Nizametdinova, M.A., Ulubey, A.M., Allakhverdiev, K.R. (2010), "Lattice Dynamics of Layered Ferroelectric Semiconductor Compound TlGaSe₂", Materials Research Bulletin, 45, 1438–1442.
- [68] Huseinova, D.A., Hashimzade, F.M., Orudzhev, G.S., Nizametdinova, M.A., Allakhverdiev, K.R. (2011), "Ab initio Lattice Dynamics and Grüneisen Parameters of TlGaSe₂", Japanese Journal of Applied Physics, 50, 05FE05/1–2.
- [69] Kozlova, O.A., Lyskouski, V.V., Nelayev, V.V. (2012), "Electronic Properties of Ternary Compounds with Vacancy Clusters: Ab Initio Simulation", Materials Physics and Mechanics, 13, 124–129.
- [70] Gadjiev, B.R. (2004), "Features of Incommensurate Phases in Crystals TlGaSe₂ and TlInS₂", arXiv:cond-mat/0403667 [cond-mat.stat-mech], 1–7.
- [71] Gadjiev, B.R. (2004), "Systems Analysis of the Phase Diagrams of Complex Structures", arXiv:cond-mat/0402394 [cond-mat.stat-mech], 1–7.

- [72] Gasanly, N.M., Ozkan H., Çulfaz, A. (1993), "Composition Variations of Lattice Parameters of $TlGa(S_{1-x}Se_x)_2$ Layer Mixed Crystals", Physica Status Solidi, 140, K/1–4.
- [73] Hatzisymeon, K.G., Kokkou, S.C., N., A.A., Rentzeperis, P.I. (1998), "X-ray Diffraction Study of the Crystal Structure of the Tl Ternary Chalcogenides $Tl_{2x}In_{2(1-x)}Se_2$, x = 0.2, 0.3, ..., 0.9", Acta Crystallographica B, 54, 358–364.
- [74] Mustafaeva, S.N., Aliev, V.A., Asadov, M.M. (1998), "Anisotropy of the Hopping Conductivity in TlGaSe₂ Single Crystals", Physics of the Solid State, 40 (1), 41–44.
- [75] Aliev, V.A., Bagirzade, E.F., Gasanov, N.Z., Guseinov, G.D. (1987), "Electric Conductivity of TlInS₂, and TlGaSe₂, Crystals in the Region of Phase Transitions", Physica Status Solidi A, 102 (2), K109–112.
- [76] Mustafaeva, S.N., Aliev, V.A., Asadov, M.M. (1998), "Investigation of DC Hopping Conduction in TlGaS₂ and TlInS₂ Single Crystals", Physics of the Solid State, 40 (4), 561–563.
- [77] Hanias, M., Anagnostopoulos, A.N., Kambas, K., Spyridelis, J. (1992), "Electrical and Optical Properties of as-Grown TlInS₂, TlGaSe₂ and TlGaS₂ Single Crystals", Materials Research Bulletin, 27 (1), 25–38.
- [78] Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A., Şale, Y. (2012), "Unusual Urbach Tail in TlGaSe₂ Ferroelectric-Semiconductor with Incommensurate Phase", Journal of Applied Physics, 112, 103106–7.
- [79] Muller, V.D., Hahn, H. (1978), "Untersuchungen über Ternäre Chalkogenide. XXIV. Zur Struktur des TlGaSe₂", Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 438, 258–259.
- [80] Abdullaeva, S.G., Mamedov, N.T., Mamedov, S.S., Mustafaev, F.A. (1989), "Features of Transmission Spectra of Layered TlGaSe₂ Crystals between 77 – 300 K", Inorganic Materials, 25 (11), 1574–1577.
- [81] Abdullaeva, S.G., Mamedov, N.T., Mamedov, S.S., Mustafaev, F.A. (1987), "Transmission Oscillations in the Incommensurate Phase-o TlGaSe₂", Soviet Physics of Solid State, 29 (10), 3147–3149.
- [82] Mamedov, N.T., Krupnikov, E.S., Panich, A.M. (1989), "Phase-Transitions in the Layered Crystal TlGaSe₂", Soviet Physics of Solid State, 31 (1), 290–292.
- [83] Salehli, F., Bakış, Y., Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A. (2007), "Dielectric Spectroscopy and Nonequilibrium Phase Transitions in TlGaSe₂ Layered Crystals", Semiconductor Science and Technology, 22, 843–850.
- [84] Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A., Şahin, Y. (2008), "Electric Field Instabilities in TlGaSe₂ Crystals", Solid State Sciences, 10 (11), 1666–1670.
- [85] Seyidov, M.Y., Sahin, Y., Erbahar, D., Suleymanov, R.A. (2006), "Electret States in TlGaSe₂", Physica Status Solidi A, 203, 3781–3790.

- [86] Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A., Yakar, E., Şahin, Y., Açıkgöz, M. (2011), "Memory Effect and New Polarized State in the Incommensurate Phase of TlGaSe₂ Ferroelectric–Semiconductor", Journal of Applied Physics, 110 (1), 013529/1–9.
- [87] Seyidov, M. Yu and Suleymanov, R.A., Yakar, E., Açıkgöz, M. (2012), "Phase Transition Sensitive to Interlayer Defects in Layered Semiconductor TlGaSe₂", Solid State Sciences, 14 (3), 311–316.
- [88] Allakhverdiev, K.R., Aldjanov, M.A., Mamedov, T.G., Salaev, E.Y. (1986), "Anomalous Behavior of the Urbach Edge and Phase-Transitions in TlGaSe₂", Solid State Communications, 58, 295–299.
- [89] Abutalibov, G.I., Akopyan, I.K., Neymanzade, I.K., Novikov, B.V., Salaev, E.Y. (1985), "Exciton Spectra of TlGaSe₂ Single-Crystals and Its Behavior at Phase-Transformations", Soviet Physics of Solid State, 27 (9), 2836–2839.
- [90] Grivickas, V., Bikbajevas, V., Grivickas, P. (2006), "Indirect Absorption Edge of TlGaSe₂ Crystals", Phisica Status Solidi B, 243, R31–R33.
- [91] Yu, P.Y., Cardona, M. (1999), "Fundamentals of Semiconductors", 2nd edition, Springer-Verlag, Berlin.
- [92] Kranjcec, M., Studenyak, I.P., Kurik, M.V. (2009), "On the Urbach Rule in Non-Crystalline Solids", Journal of Non-Crystalline Solids, 355 (1), 54–57.
- [93] Cody, G.D. (1992), "Urbach Edge of Crystalline and Amorphous Silicon: A Personal Review", Journal of Non-Crystalline Solids, 141, 3–15.
- [94] Greeff, C.W., Glyde, H.R. (1995), "Anomalous Urbach Tail in GaAs", Physical Review B, 51, 1778–1790.
- [95] Studenyak, I.P., Kranjcec, M., Kurik, M.V. (2006), "Urbach Rule and Disordering Processes in $Cu_6P(S_{1x}Se_x)_5Br_{1y}I_y$ Superionic Conductors", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 67 (4), 807–817.
- [96] Kurik, M.V., Tsikora, L.I. (1974), "Exciton–Phonon Interaction in Crystals of Linear Polyacenes", Physica Status Solidi B, 66, 695–707.
- [97] Sumi, H., Sumi, A. (1987), "The Urbach-Martienssen Rule Revisited", Japanese Physical Society of Japan, 56, 2211–2219.
- [98] Anikiev, A.A., Burlakov, V.M., Yakhyaev, M.R. (1990), "The Shape of Phonon Lines in Raman Spectra of Layered Ferroelastics", Soviet Physics Solid State, 32, 1237–1238.
- [99] Bak, P. (1982), "Commensurate Phases, Incommensurate Phases and the Devil's Staircase", Reports on Progress in Physics, 45, 587–629.
- [100] Seyidov, M.Y., Coşkun, E., Şahin, Y., Khamoev, R., Suleymanov, R.A. (2006), "The Effect of Thermal Annealing on Impurity States in Ferroelectric– Semiconductor TlGaSe₂ within the Incommensurate Phase", Semiconductor Science and Technology, 21 (2), 171–174.

- [101] Babaev, S.S., Basaran, E., Mammadov, T.G., Mikailov, F.A., Salehli, F.M., Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A. (2005), "The Effect of Impurities on the Phase Transitions in the Ferroelectric Semiconductors TlInS₂ and TlGaSe₂", Journal of Physics: Condensed Matter, 17 (12), 1985–1993.
- [102] Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A., Babaev, S.S., Mamedov, T.G., Sharifov, G.M. (2008), "Effect of External Fields on the Memory Effect of the Incommensurate Phase in the Ferroelectric–Semiconductor TlGaSe₂", Magnetism and Ferroelectricity, 50 (1), 108–117.
- [103] Lederer, P., Jamet, J.P., Montambaux, G. (1986), "Modulated Phases, Memmory Effect and Defect Density Waves in Thiourea", Ferroelectrics, 66, 25–36.
- [104] Jamet, J.P. (1988), "Defect Density Waves and Memory Effects in Modulated Systems", Phase Transitions, 11, 335–341.
- [105] Belen'kii, G.L., Salaev, E.Y., Suleymanov, R.A. (1988), "Deformation Effects in Layer Crystals", Soviet Physics Uspekhi, 31 (5), 434–462.
- [106] Blinc, R., Levanyuk, A.P.E. (1986), "Incommensurate Phases in Dielectrics, Part 1, Fundamentals", 1st edition, Springer-Verlag, Amsterdam North-Holland.
- [107] Blinc, R., Levanyuk, A.P.E. (1986), "Incommensurate Phases in Dielectrics, Part II, Materials", 1st edition, Springer-Verlag, Amsterdam North-Holland.
- [108] Cummins, H.Z. (1990), "Experimental Studies of Structurally Incommensurate Crystal Phases", Physics Reports, 185, 211–409.
- [109] Jamet, J.P., Lederer, P. (1983), "Observation of a New Memory Effect in a Modulated Structure", Journal de Physique (Paris) Lettres, 44, L257–261.
- [110] Jamet, J.P., Lederer, P. (1984), "Memory Effect In Thiourea: SC(ND₂)₂", Ferroelectrics Letters Section, 1 (5), 139–142.
- [111] Lederer, P., Montambait, G., Jamet, J.P. (1985), "Defect Density Waves in Modulated Systems", Molecular Crystals and Liquid Crystals, 121 (1), 99–102.
- [112] Lederer, P., Montambaux, G., Jamet, J.P., Chauvin, M. (1984), "Theory of the Memory Effect in Thiourea. Defect Density Waves in Modulated Systems", Journal de Physique (Paris) Lettres, 48, 627–630.
- [113] Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A., Babayev, S.S., Mammadov, T.G., Sharifov, G.M. (2008), "Effect of External Fields on the Memory Effect of the Incommensurate Phase in the Ferroelectric–Semiconductor TlGaSe₂", Physics of the Solid State, 50 (1), 108–117.
- [114] Seyidov, .Y., Suleymanov, R.A., Balaban, E., Şale, Y. (2015), "Manifestation of the Memory Effect in Photovoltaic Properties of TlGaSe₂ Ferroelectric– Semiconductor", Ferroelectrics, 481, 77–88.
- [115] Ozdemir, S., Bucurgat, M. (2014), "Photoelectrical Properties of TlGaSe₂ Single Crystals", Solid State Sciences, 33, 25–31.

- [116] Seyidov, M.Y., Mikailzade, F.A., Uzun, T., Odrinsky, A.P., Yakar, E., Aliyeva, V.B., Babayev, S.S., Mammadov, T.G. (2016), "Identification of Intrinsic Deep Level Defects Responsible for Electret Behavior in TlGaSe₂ Layered Semiconductor", Physica B: Condensed Matter, 483, 82–89.
- [117] Allakhverdiev, K.R., Salaev, F.M., Mikailov, F.A., Mamedov, T.S. (1992), "Weak Ferroelectricity in Layered Ferroelectric–Semiconductors A³B³C₂⁶", JETP Letters, 56, 149–151.
- [118] Allakhverdiev, K.R., Salaev, F.M., Mikailov, F.A., Mamedov, T.S. (1992), "Low-Temperature Phase Transition in Layered Ferroelectric–Semiconductors TlInS₂ and TlGaSe₂", Soviet Physics of Solid State, 34, 3615–3617.
- [119] Kurik, M.V. (1971), "Urbach Rule", Physica Status Solidi A, 8, 9–17.
- [120] Drabold, D., Li, Y., Cai, B., Zhang, M. (2011), "Urbach Tails of Amorphous Silicon", Physical Review B, 83, 045201/1–9.
- [121] Barron, L.D. (2004), "Molecular Light Scattering And Optical Activity", 1st edition, Cambridge University Press.
- [122] Kobayashi, J., Uesu, Y., Ogawa, J., Nishihara, Y. (1985), "Optical and X-Ray Studies on Incommensurate Phase Transitions of Ferroelectric Ammonium Fluoroberyllate (NH₄)₂BeF₄", Physical Review B, 31, 4569–4575.
- [123] Nye, J.F. (1964), "Physical Properties of Crystals", 1st edition, Clarendon.
- [124] Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A., Khamoev, R. (2006), "Electret States and the Phase Transition in a Surface Layer of the TlGaSe₂ Ferroelectric– Semiconductor", Physics of Solid State, 48, 1346–1349.
- [125] Seyidov, M.Y., Suleymanov, R.A., Yakar, E., Abdullayev, N.A., Mammadov, T.G. (2009), "Effect of Electric Field on Negative Linear Expansion of Ferroelectric–Semiconductor TlGaSe₂", Journal of Applied Physics, 106, 063529/1–6.
- [126] Tanaka, K., Shimakawa, K. (2011), "Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials", 1st edition, Springer-Verlag.
- [127] Bube, R. (1992), "Photoelectronic Properties of Semiconductors", 1st edition, Cambridge University Press.
- [128] Baranovskii, S. (2006), "Charge Transport in Disordered Solids", 1st edition, Wiley and Sons.
- [129] Bogoslowsky, N.A., Tsendin, K.D. (2009), "Nonlinearity of Current-Voltage Characteristics of Chalcogenide Glassy Semiconductors, Caused by Multiphonon Tunnel Ionization of Negative–U–Centers", Semiconductors, 43, 1338– 1346.
- [130] Abdullaeva, S.G., Aliev, V.A., Mamedov, N.T., Sheynkman, M.K. (1983),
 "Characteristics of Negative Photoelectric Effects in TlGaSe₂ Crystals", Semiconductors, 17, 1787–1799.

- [131] Shklovskiĭ, B.I., Éfros, A.L. (1972), "Completely Compansated Semiconductor as a Model of an Amophous Semiconductor", Soviet Physics JETP, 35 (3), 610– 614.
- [132] Nardone, M., Simon, M., Karpov, I.V., Karpov, V.G. (2011), "Electrical Conduction in Chalcogenide Glasses of Ghase Change Memory", Journal of Applied Physics, 112 (7), 071101/1–8.
- [133] Karpov, V.G., Nardone, M. (2013), "Comment on "Threshold Switching via Electric Field Induced Crystallization in Phase Change Memory Devices" [Applied Physics Letters, 100, 253105 (2012)]", Applied Physics Letters, 102, 236101/1–2.
- [134] Adler, D., Henisch, H.K., Mott, S.N. (1978), "The Mechanism of Threshold Switching in Amorphous Alloys", Reviews of Modern Physics, 50 (2), 209– 214.
- [135] Redaelli, A., Pirovano, A., Benvenuti, A., Lacaita, A.L. (2008), "Threshold Switching and Phase Transition Numerical Models for Phase Change Memory Simulations", Journal of Applied Physics, 103, 111101/1–7.
- [136] Karakotsou, C., Anagnostopoulos, A.N. (1996), "Crisis in Electrical Behavior of the TIInSe₂ Semiconducting Compound", Physica D: Nonlinear Phenomena, 93 (3–4), 157–164.
- [137] Al-Ghamdi, A.A., Nagat, A.T., Bahabri, F.S., Al-Orainy, R.H., Al-Harbi, S.R., Al-Hazmi, F.S. (2009), "Negative-Differential-Resistance Effects in TlInTe₂ Ternary Semiconductor", Journal of Alloys and Compounds, 484 (1–2), 561– 566.
- [138] Al-Ghamdi, A.A., Nagat, A.T., Bahabri, F., Al-Orainy, R.H., Al-Garni, S.E. (2011), "Study of the Switching Phenomena of TlGaS₂ Single Crystals", Applied Surface Science, 257 (8), 3205–3210.
- [139] Qasrawi, A.F., Gasanly, N.M. (2004), "Hall Effect, Space-Charge Limited Current and Photoconductivity Measurements on TlGaSe₂ Layered Crystals", Semiconductor Science and Technology, 19 (3), 505–511.
- [140] Shimakawa, K., Kolobov, A., Elliott, S.R. (1995), "Photoinduced Effects and Metastability in Amorphous Semiconductors and Insulators", Advances in Physics, 44 (6), 475–588.
- [141] Agranovich, V.M. (2009), "Excitations in Organic Solids", 1st edition, Oxford University Press.
- [142] Knox, R.S. (1963), "Theory of Excitons", 1st edition, Academic Press.
- [143] Grivickas, V., Odrinski, A., Bikbajevas, V., Gulbinas, K. (2013), "Carrier Trapping and Recombination in TlGaSe₂ Layered Crystals", Physica Status Solidi (b), 250 (1), 160–168.
- [144] Tetzlaff, R. (2014), "Memristors and Memristive Systems", 1st edition, Springer.

- [145] Strukov, D.B., Snider, G.S., Stewart, D.R., Williams, R.S. (2008), "The Missing Memristor Found", Nature Letters, 453, 80–84.
- [146] Ilisavskii, Y.V., Sternin, V.M., Suleymanov, R.A., Seyidov, M.Y., Salaev, F.M. (1991), "Ultrasound Studies of Phase Transitions in Layered TlInS₂ and TlGaSe₂ Crystals", Physics of the Solid State, 33 (1), 104–109.
- [147] Yamamoto, N., Mamedov, N.T., Shinohara, T., Kunie, A. (2002), "Visualization of Light Dispersion and Structural Phase Transitions with Light Figures", Journal of Crystal Growth, 237–239 (3), 2023–2027.
- [148] Gribnikov, Z.S., Rashba, E.I. (1958), "Vliyanie Neodnorodnogo Elektricheskogo Polya na Diffuziyu Eksitonov (Rusça)", Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, 28, 1948–1957.
- [149] Gribnikov, Z.S., Rashba, E.I. (1958), "Influence of Inhomogeneous Electric Field on the Exciton Diffusion", Journal of Technical Physics, 3, 1790–1795.
- [150] Janssen, T., Janner, A. (1987), "Incommensurability in Crystals", Advances in Physics, 36, 519–526.
- [151] Janssen, T. (1988), "Aperiodic Crystals: A Contradictio in Terminis?", Physics Report, 168, 55–64.
- [152] Staebler, D.L., Wronski, C.R. (1977), "Reversible Conductivity Changes in Discharge–Produced Amorphous Si", Applied Physics Letters, 31, 292–298.
- [153] Seyidov, M.Y., Şahin, Y., Aslan, M.H., Suleymanov, R.A. (2006), "Mechanisms of Current Flow in p–TlGaSe₂ Single Crystals", Semiconductor Science and Technology, 21 (12), 1633–1638.
- [154] Staebler, D.L., Wronski, C.R. (1980), "Optically Induced Conductivity Changes in Discharge–Produced Hydrogenated Amorphous silicon", Journal of Applied Physics, 51, 3262–3268.
- [155] Krüger, T., Sax, A.F. (2004), "Electron Trapping by Excited Microvoids ETEM-an Explanation of the Staebler–Wronski Effect", Physica B: Condensed Matter, 353 (3–4), 263–277.
- [156] Mustafaeva, S.N., Asadov, M.M., Ismailov, A.A. (2008), "Charge Transfer Over Localized States in a TIS Single Crystal", Physics of the Solid State, 50 (11), 1958–1960.

ÖZGEÇMİŞ

1982'de İstanbul'da doğan Yasin Şale, orta öğrenimini İstanbul'da tamamlamıştır. Lisans ve yüksek lisans derecesini Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde tamamlamış, doktorasını Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilimdalı'nda yapmaktadır. Yazar araştırmalarını GTÜ Fizik Bölümü'nde devâm ettirmektedir.



EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Seyidov M.Yu., Suleymanov R.A., *Şale Y.*, (2016), "Defects Forming the Optical Absorption Edge in TlGaSe₂ Layered Crystal", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 96–97, 17–21.

Seyidov M.Yu., Suleymanov R.A., Balaban E., *Şale Y.*, (2015), "Manifestation of the Memory Effect in Photovoltaic Properties of TlGaSe₂ Ferroelectric-Semicon-ductor", Ferroelectrics, 481(1), 77–88.

Seyidov M.Yu., Suleymanov R.A., *Şale Y.*, Balaban E., (2014), "Enhanced Excitonic Photoconductivity due to Built–in Internal Electric Field in TlGaSe₂ Layered Semi-conductor", Journal of Applied Physics, 116, 21.

Seyidov M.Yu., Suleymanov R.A., Balaban E., *Şale Y.*, (2014), "Preillumination Induced Change of Electronic Transport Properties of TlGaSe₂ Semiconductor", Solid State Sciences, 33, 49–52.

Seyidov M.Yu., Suleymanov R.A., Balaban E., *Şale Y.*, (2014), "Switching Phenomenon in TlGaSe₂ Layered Semiconductor", Solid State Electronics, 94, 39–43.

Seyidov M.Yu., Suleymanov R.A., Balaban E., *Şale Y.*, (2013), "Imprint Electric Field Controlled Electronic Transport in TlGaSe₂ Crystals", Journal of Applied Physics, 114, 093706.

Seyidov M.Yu., Suleymanov R.A., *Şale Y.*, (2012), "Unusual Urbach Tail in TlGaSe₂ Ferroelectric-Semiconductor with Incommensurate Phase", Journal of Applied Physics, 112, 103106.

Ek B: Fiziksel Terimler İçin Türkçe Karşılıklar

bleaching effect	ağarma etkisi
centrosymmetric	merkezîsimetrik
cold finger	soğuk uç
crystalline type	kristal tipi
dangling bond	askıda bağ
defect density wave	kusur yoğunluğu dalgaları
density of states tails	durum yoğunluğu kuyrukları
diffraction grating	kırınım ızgarası
discommensuration	oransızlaşma
extraordinary birefrigerence	olağandışı çiftkırıcılık
fitting	uydurma
fluctuation	sapma
freezing	donma
glassy type	camsı tip
hopping conduction	atlamalı iletkenlik
imprint	gömülü
improper	uygunsuz
indirect	dolaysız
induced	tetiklemeli
inversion	terslenme
lock–in	kilitlenme
misfit	uyumsuzluk
native	yerli
on/off state	açık/kapalı durum
optical activity	optik etkinlik
order–disorder	düzenli–düzensiz
ordinary birefrigerence	olağan çiftkırıcılık
peak	tepecik
PICTS	fotoetkili geçici akım spektros-
	kopisi
pinched	çimdiklenmiş
pinning	sâbitlenme
random Schrödinger systems	rasgele Schrödinger sistemleri
radiative recombination	ışımalı birleşme
recharging traps	yükleme tuzakları
sample-in/sample-out	giriş–çıkış

Tablo B1. 1: İngilizce terimlerin Türkçe karşılıkları

Tablo B1. 1 Devamı:

site disorder	hücre düzensizliği
soliton–like	solitonumsu
spatial dispersion	uzaysal dağınım
spontaneous electrical polariza-	kendiliğinden elektriksel kutuplanma
tion	
sputtering	sıçratma
stacking faults	istif kusurları
sub-millimeter	milimetre altı
substrate	alttaş
topological disorder	topolojik düzensizlik
training	temrîn
translational invariance	öteleme değişmezliği
quasi-one/two-dimensional	tek/iki boyut benzeri
quasi-periodic	yarıperiyodik
quasi–sinusoidal	yarısinüzoidal