



**GaS İKİLİ BİLEŞİĞİNİN MODİFİYE  
BRIDGMAN/STOCKBARGER TEKNİĞİYLE  
BÜYÜTÜLMESİ VE YAPISAL ANALİZİ**

**Zühal YANIK**

**Yüksek Lisans Tezi  
Fizik Anabilim Dalı  
Katıhal Fizik Bilim Dalı  
Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK  
2019  
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GaS İKİLİ BİLEŞİĞİNİN MODİFİYE  
BRIDGMAN/STOCKBARGER TEKNİĞİYLE BÜYÜTÜLMESİ VE  
YAPISAL ANALİZİ**

**Zühal YANIK**

**FİZİK ANABİLİM DALI  
Katıhal Fiziği Bilim Dalı**

**ERZURUM  
2019**

**Her hakkı saklıdır**



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**GaS İKİLİ BİLEŞİĞİNİN MODİFİYE BRIDGMAN/STOCKBARGER  
TEKNİĞİYLE BÜYÜTÜLMESİ VE YAPISAL ANALİZİ**

Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK danışmanlığında, Zühal YANIK tarafından hazırlanan bu çalışma 01.08.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı -Katıhal Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği (3)/Oy** çokluğu ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Elif BOYDAŞ

İmza :

Üye : Prof. Dr. Songül DUMAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **08/08/2019** tarih ve **3.2/60.** nolu kararı ile onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Mehmet KARAKAN** *Y.*  
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi FYL-2018-6683 numaralı BAP projesi kapsamında desteklenmiştir.

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, Şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### **GaS İKİLİ BİLEŞİĞİNİN MODİFİYE BRIDGMAN/STOCKBARGER TEKNİĞİYLE BÜYÜTÜLMESİ VE YAPISAL ANALİZİ**

Zühal YANIK

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı  
Katıhal Fiziği Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK

GaS ikili yarıiletkenler, modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger kristal büyütme yöntemi ile elde edilmiştir. Büyütülen numuneler tabakalı yapıya sahip olup, çatlak ve noktasal kusuru oldukça az olan, ayna gibi parlak yüzeylere sahip olduğu gözlenmiştir. Oksitlenme ve element kaybının olması gibi etkenler göz önüne alınarak ilgili elementler tek bir ampulde ve tek bir seferde büyütülmüştür. GaS ikili yarıiletken kristallerinin büyütme işlemi 12 günde ve ön reaksiyonla birlikte 17 gün 1 saatte tamamlanmıştır. İkili bileşiklerin XRD spektrumları oda sıcaklığında alınmıştır. GaS yarıiletkenin en şiddetli pikinden (004) bazı kristal özellikleri hesaplanmıştır. Bu kristal özelliklerinden yansıma düzlemleri arasındaki mesafe (d), tanecik büyüklüğü (D), zorlanma derecesi ( $\epsilon$ ), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ), birim alan başına kristal sayısı (N) ve mikro gerinim veya mikro zorlanma ( $\sigma$ ) değerleri bulunmuştur. Örgü parametreleri hesaplanmış ve iletkenlik tipi belirlenmiştir. X-ışınları kırınımı bulguları incelendiğinde katkısız GaS yarıiletkenin hekzagonal yapıya sahip olduğu bulunmuştur. SEM ve AFM sonuçlarından, ortalama tanecik büyüklüğünün ve numunelerin homojen olduğu gözlenmiş ve EDAX tekniği ile kristallerde bulunan Ga, S ve O elementleri tespit edilmiştir.

**2019, 72 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** GaS Kristal Büyütme, X-Işını Kırınımı, Taramalı Elektron Mikroskobu.

## **ABSTRACT**

Master Thesis

### **GROWTH OF GaS BINARY COMPOUND WITH MODIFIED BRIDGMAN/STOCKBARGER and STRUCTURAL ANALYSIS**

Zühal YANIK

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics  
Solid State Physics of Department

Supervisor: Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK

GaS binary semiconductors were obtained by modified Bridgman-Stockbarger crystal magnification method. The specimens have a stratified structure and have a glossy and mirror-like surface. Considering factors such as oxidation and loss of elements, the relevant elements were grown in a single ampoule and in a single time. GaS ternary semiconductor crystals were grown in 12 days and with pre-reaction in 17 days and 1 hours. The XRD spectra of the binary compounds were taken at room temperature. Some crystalline properties of the GaS semiconductor was calculated from the most severe peak (004). From these crystal properties, the distance ( $d$ ), particle size ( $D$ ), the degree of strain ( $\epsilon$ ), the density of dislocation ( $\delta$ ), the number of crystals per unit area ( $N$ ), and micro-strain or micro-strain ( $\sigma$ ) values were found. Lattice parameters were calculated and type of conductivity was determined. When x-ray diffraction findings were examined, it was found that GaS semiconductors had hexagonal structure. SEM and AFM results showed that the average particle size and the samples were homogeneous and with the EDAX technique, Ga, S and O elements in the crystals were detected.

**2019, 72 pages**

**Keywords:** GaS Crystal Growth, X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscope.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu alıőma Atatürk Üniversitesi Fen Fakóltesi Fizik Bölümü Kristal Büyütme Araştırma Laboratuvarında hazırlanmıştır. Bu çalıőmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danıősam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan her sorun yaőadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Bu çalıőmamın gerçekleşmesi için imkân sağlayan, Atatürk Üniversitesi Fen Fakóltesi Fizik Bölümü ve Fen Bilimleri Enstitüsü yönetici ve elemanlarına, emeği geçen herkese gönülden teşekkür ederim.

Bu zorlu sürecin tüm aőamalarında bana her türlü ilgi ve desteği sağlayan, aileme ve eőime çok teşekkür ediyorum.

**Zühal YANIK**

**Temmuz, 2019**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>10</b>
2.1. Giriş.....	10
2.2. Katı Yarıiletken Bileşikler Hakkında Temel Bilgiler.....	10
2.3. X-Işınları ve Özellikleri.....	12
2.4. X-Işınlarının Optik Özellikleri .....	15
2.5. X-Işınlarının Oluşumu.....	16
2.6. X-Işınları Kırınımı ile Kristal Yapıların Tayini .....	18
2.7. X-Işınlarının Kullanım Alanları .....	19
2.7.1. Kristallerde ve sıvılarda X-Işını kullanımı .....	20
2.7.2. X-ışınlarının tıpta kullanımı .....	20
2.7.3. Sanayide X-ışınlarının kullanılması .....	22
2.7.4. Bilimsel araştırmalarda X-ışınlarını kullanımı.....	22
2.7.5. X-Işınının astronomide kullanımı .....	23
2.8. X-Işınlarının Özellikleri .....	23
2.9. X-Işınlarının Atomlar Tarafından Saçılması .....	24
2.10. Yapı Analizi İçin X-Işınları Yöntemi.....	25
2.10.1. Laue tekniği.....	25
2.10.2. Döner kristal yöntemi.....	26
2.10.3. Toz yöntemi.....	26
2.11. X-Işını Kırınımı ve Bragg Kırınımı.....	27
2.12. X-Işınları Difraksiyonu (XRD) .....	29
2.13. Taramalı Elektron Mikroskobu .....	32

2.14. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi .....	35
2.15. GaS Yapı Analizinde Kullanılan Eşitlikler .....	36
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM .....</b>	<b>38</b>
3.1. Galyum ve Sülfür Elementleri.....	38
3.2. Galyum Sülfür Yarıiletken Bileşiğın Genel Özellikleri .....	39
3.3. GaS Yarıiletkenin Büyütölme Prosedürü .....	43
3.4. GaS Elementlerinin Tartımı ve Ampullere Yüklenmesi .....	46
3.5. Bridgman- Stockbarger Yöntemi .....	48
3.6. GaS Yarıiletkenin Büyütölmesi .....	49
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>	<b>53</b>
4.1. Deney Sistemleri ve Ölçümlerin Yapılması .....	53
4.2. GaS İkili Bileşiğın XRD Analizi .....	53
4.3. GaS Yarıiletkenlerinin Yüzey Morfolojisi ve EDAX Analizi .....	57
<b>5. TARTIŞMA ve SONUÇ .....</b>	<b>62</b>
KAYNAKLAR .....	70
ÖZGEÇMİŞ .....	73



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

°	Derece
°C	Santigrat derece
$\Delta E$	Saçılan ışının enerjisi
$\mu$	Soğurma katsayısı
$\mu\text{m}$	Mikrometre
$2\theta$	Bragg kırınım açısı
Å	Angström
a	Birim ilkel hücre boyu
C	Esneklik sabiti
d	Düzlemler arası mesafe
D	Kristal tanecik büyüklüğü
E	Enerji
$E_g$	Yasak enerji aralığı
eV	Elektron volt
Ga	Galyum
$k$	Dalga vektörü
meV	Milielektron volt
N	Birim alan başına kristal sayısı
nm	Nanometre
S	Sülfür
T	Sıcaklık
Z	Atom numarası
$\beta$	Pik genişliğinin yarısı
$\delta$	Dislokasyon yoğunluğu
$\varepsilon$	Zorlanma derecesi
$\kappa$	Scherrer sabiti
$\lambda$	Dalga boyu
$\rho$	Kristalin kütleli yoğunluğu
$\sigma$	Mikro gerilim/zorlanma

## **Kısaltmalar**

DAYTAM	Doğu Anadolu İleri teknoloji Araştırma Merkezi
FTR	Fourier Transform Raman
FWHM	Yarı pik genişliği
IR	Kızılötesi
NIR	Yakın kızılötesi
PICTS	Foto-kaynaklı akım geçici spektroskopisi
RRS	Rezonans Raman spektroskopisi
RS	Raman Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
TSC	Termal olarak uyarılmış akım
XRD	X-Işını Kırınımı

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Büyütme fırının sıcaklıkla değişimi .....	4
Şekil 1.2. GaS yarıiletkenin tüp içinde ve dışında görünüşü .....	5
Şekil 1.3. Tek katmanlı a) GaS yarıiletkenin üstten ve yandan görünümü. b) GaS yarıiletken için ayrı ayrı atomlar üzerindeki yük dağılımı yan görünümde gösterilmiştir.....	6
Şekil 1.4. GaS numunesini SEM görüntüsü a) 350°C b) 150°C .....	8
Şekil 1.5. a) ve b). GaS yarıiletkenin geniş bir alanı kapsayan SEM görüntüsü ve EDAX spektrumu .....	7
Şekil 1.6. GaS tek tabakalı yarıiletkeninin SEM görüntüleri.....	8
Şekil 2.1. a) İki atom arasındaki etkileşme kuvvetlerinin b) enerjilerinin şematik olarak gösterilmesi.....	11
Şekil 2.2. X ışını cihazı İstanbul Teknik Üniversitesi yayınları, İstanbul .....	13
Şekil 2.3. Elektromanyetik spektrumu.....	15
Şekil 2.4. X-Işını tüpü.....	17
Şekil 2.5. Gelen elektromanyetik ışının madde ile etkileşimi .....	19
Şekil 2.6. Tek kristal kullanılarak Laue deseni elde etmek için kullanılan bir deney seti.....	25
Şekil 2.7. Toz kırınım cihazı.....	26
Şekil 2.8. Kristal düzlemlerinden Bragg kırınımı .....	27
Şekil 2.9. XRD ölçüm cihazı .....	31
Şekil 2.10. a) Kristallerin SEM ve EDAX ölçümlerinin alındığı cihaz b) Tipik bir SEM sisteminin şeması .....	33
Şekil 3.1. Dört GaS <sub>4</sub> tetrahedra için köşelere doğru bağlanmış adamantin Ga <sub>4</sub> S <sub>10</sub> birimler.....	39
Şekil 3.2. GaS kristalinin sıkı paketli tabakalarını görünümü .....	40
Şekil 3.3. İki boyutlu (2D) Ga-Ga ve Ga-S kovalent bağlarından oluşan GaS yarıiletkenin a) yan görünümü b) GaS kristalinin üstten görünüşü.....	40
Şekil 3.4. GaS kristalinin bant yapısı.....	41
Şekil 3.5. GaS yarıiletkenini enerji band enerji modeli .....	42

<b>Şekil 3.6.</b> İki boyutlu GaS yarıiletkenin elektronik band yapısı .....	42
<b>Şekil 3.7.</b> GaS yarıiletkenin büyütüleceği fırınının fotoğrafı .....	44
<b>Şekil 3.8.</b> Kristal büyütme sisteminin şematik görünüşü.....	45
<b>Şekil 3.9.</b> GaS ikili bileşiği için uygulana büyütme programı .....	50
<b>Şekil 3.10.</b> Yatay büyütme fırını.....	52
<b>Şekil 4.1.</b> Hekzagonal kristal yapı Hekzagonal .....	54
<b>Şekil 4.2.</b> GaS yarıiletkenin oda sıcaklığındaki XRD spektrumu.....	54
<b>Şekil 4.3.</b> GaS yarıiletkenin oda sıcaklığındaki XRD spektrumu .....	55
<b>Şekil 4.4.</b> GaS kristalinin 5,000 büyütmedeki SEM görüntüsü .....	58
<b>Şekil 4.5. a)</b> GaS yarıiletken bileşiğinin SEM görüntüsü.....	58
<b>Şekil 4.5. b)</b> GaS yarıiletken bileşiğinin SEM görüntüsü.....	59
<b>Şekil 4.6.</b> GaS kristalinin EDAX elemental analiz .....	60
<b>Şekil 5.1.</b> Büyütülen GaS yarıiletkenin fotoğrafı.....	62

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 3.1.</b> GaS yarıiletkenin hakkında genel bazı bilgiler.....	41
<b>Çizelge 4.1.</b> GaS yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki XRD verileri.....	55
<b>Çizelge 4.2.</b> GaS yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki (004) Miller indislerine göre XRD sonuçları.....	56
<b>Çizelge 4.3.</b> GaS yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki XRD verileri .....	56
<b>Çizelge 4.4.</b> GaS yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki (004) Miller indislerine göre XRD ln'li sonuçları .....	57
<b>Çizelge 4.5.</b> GaS kristalini EDAX elemental analizi.....	61
<b>Çizelge 5.1.</b> GaS yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki XRD sonuçları kristallerinin oda sıcaklığında (004) Miller indislerine göre bazı kristal özellikleri .....	64
<b>Çizelge 5.2.</b> GaS yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki (004) Miller indislerine göre XRD sonuçları.....	65
<b>Çizelge 5.3.</b> GaS yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki (004) Miller indislerine göre XRD ln'li sonuçları .....	65

## 1. GİRİŞ

Yarıiletken malzemeler elektronik endüstrisinde önemli bir yer teşkil etmektedir. Elektronik cihazların gelişmesi yarıiletken malzemeler üzerinde yapılan çalışma ve incelemelere, ve yarıiletken cihazların yaygın olarak kullanılmasına, kullanılan malzemenin kalitesine ve ekonomisine sıkı bir şekilde bağlıdır. Çağımızda bilindiği üzere bilimsel gelişmeler baş döndürücü bir hızla devam etmektedir. Bilimsel ve teknolojik savaşlar teknolojinin gelişimiyle kendisini göstermekte ve çağa ayak uyduramayan toplumlar bu durumdan fazlasıyla etkilenmektedirler. Gelişimin temelinde birçok mühendislik gelişimleri yanında tekli, ikili üçlü, dördü ve katkılı yarıiletken teknolojisi yer almaktadır. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin çoğu yarıiletken teknolojisi için hatırı sayılır maddi kaynak ve zaman ayırarak çok değişik konularda birçok birimleri çalışma yapmaktalar. Birçok ülkenin, yenilenebilir enerjisizliği açısından ciddi adımlar atmakta ve ekonomiye katkıdrlar.

Baş döndüren teknolojinin ilerlemesinde GaS gibi ikili tek kristallerin büyütülmesi ve araştırılması katkı sağlayacaktır. Bu ikili yarıiletken üzerinde yapılan araştırmaların bilimsel sahada bir hayli uygulama alanı bulabileceği gerçeği, araştırmacıları bu ve bunun gibi ikili yarıiletkenler üzerinde çalışmaya sevk etmektedir. İkili yarıiletkenler kullanılarak elde edilen cihazlar elektronik endüstrisinde önemli bir yer tutmaktadır.

Yarıiletken tarihi, 19. yüzyılın ortalarına kadar uzanmaktadır. Yarıiletken fiziğinin gelişimi uygulamadaki ihtiyaçlardan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle yarıiletken fiziği ile ilgili bilgiler bu konu ile uğraşan fizikçilerin yanı sıra diğer uzmanlara, özellikle mühendislere ihtiyaç vardır. 21. yüzyıla girdiğimizde yarıiletken nano yapılar elektronik, optoelektronik ve fotovoltaik alanlarında adeta devrim yapmıştır (Steiner 2004). Ayrıca yarıiletken teknolojisinde, fotovoltaik olarak adlandırılan güneş pilleri günümüzde oldukça çok araştırılmakta ve her geçen gün daha önemli hale gelmektedir. Teknolojideki gelişmeler ve bilimin ilerlemesi, yeni malzemelerin gelişmesi için itici gücü oluşturmaktadır. Malzemelerde yenilikler ve keşifler, bilim adamlarının yüksek kalitede malzemelerin gelişimine odaklanmasına neden olmaktadır.

Günümüzde yarıiletken teknolojisi, detektörler, lazerler, gaz analiz sensörleri, termal kameralar, gece görüş sistemleri, cep telefonları, bilgisayarlar, aydınlatma sistemleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Günlük yaşantımızın hemen her alanında kullandığımız yarıiletken aygıtlar içerisinde önemli bir yere sahip olan katı (balk) malzemelerin yapısal, optik ve elektriksel analizlerinin yapılması bilimsel açıdan son derece önemlidir. Yarıiletkenler, gerçekleşen gelişmelerle birlikte endüstride, uzay araçlarında ve tıp gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Yarıiletken teknolojisinin ilerlemesi, tek kristallerin büyütülmesi ve araştırılmasına bağlıdır. Bu yarıiletkenler üzerinde yapılan araştırmaların teknolojiye bir hayli uygulama alanı bulabileceği gerçeği, araştırmacıları bu yarıiletkenler üzerinde çalışmaya sevk etmektedir. Yarıiletken malzemeler diyot, transistör ve entegre devresi gibi elektronik devre elemanlarının yanı sıra, optoelektronikte lazerler, LED (Light Emitting Diodes), fotoiletken hücreler, sıvı kristalli görüntü birimleri, güneş pilleri, heteroyapılar, kızılötesi (IR) ışık kaynaklar, IR detektörleri ve dönüştürücüler gibi optoelektronik cihazların yapımında da kullanılmaktadır (Gürbulak 1997; Hook 1999).

Katmanlı yapılarda, Galyum sülfür (GaS) en önemli geniş bant genişliğine sahip III-VI yarıiletkenlerden biridir. GaS genellikle her biri [S-Ga-Ga-S] tabakalarından oluşan ve c-ekseni boyunca S atomları boyunca bağlanmayan etkileşim ile birlikte istiflenen ametal olmayan atomların çift katmanları halinde kristalleşir (Lieth 1977). Yasak enerji aralığı oda sıcaklığında yaklaşık  $2.53 \text{ eV} \pm 0.05 \text{ eV}$  olduğu bulunmuştur. Galyum sülfür fotoelektrik cihazlarda, elektrik sensörlerinde ve doğrusal olmayan optik uygulamalarda kullanılmıştır (Ho and Lin 2006). Katmanlı yarı iletken bileşik galyum sülfür (GaS), 77 K'da 2,591 eV'lik dolaylı bir bant aralığı enerjisine sahip bir malzemedir (Sasaki *et al.* 1975). Bu malzeme görünür aralıktaki optoelektronik cihazlardaki olası uygulamalarından dolayı optik ve elektriksel çalışmalarına büyük ilgi gösterilmiştir (Okamoto *et al.* 2000).

Tek bir GaS birim hücresinde, iki bitişik katman arasındaki bağın van der Waals etkileşimi olduğu ve bir tabaka içindeki bağın ağırlıklı olarak iki katman vardır. Güçlü iç katman bağlanma ve zayıf ara katman van der Waals etkileşimi, fotoelektrik

cihazlarda, elektriksel olarak GaS yarıiletkenini cazip hale getiren yüksek oranda anizotropik yapısal, elektriksel, optik ve mekanik özelliklere yol açar. Örneğin, katkılı GaS, yakın mavi ışık yayan cihazların üretimi için ümit verici bir malzemedir (Shen *et al.* 2009). Son zamanlarda aktif olarak kullanılan nanotüpler ve nanobellekler yoğun bir araştırmanın odağı haline gelmiştir. Büyük yüzey-hacim oranları gibi benzersiz yapıları sayesinde yüksek performanslı nano ölçekli bu aygıtlar için hem teorik çalışma hem de deneysel çalışmalar GaS nanoyapılarında yapılmıştır. GaS nanotüpler teorik olarak teorik olarak çalışılmış olması ve nano ölçekli cihazlarda kullanımın yer alacağını göstermektedir (Shen *et al.* 2009).

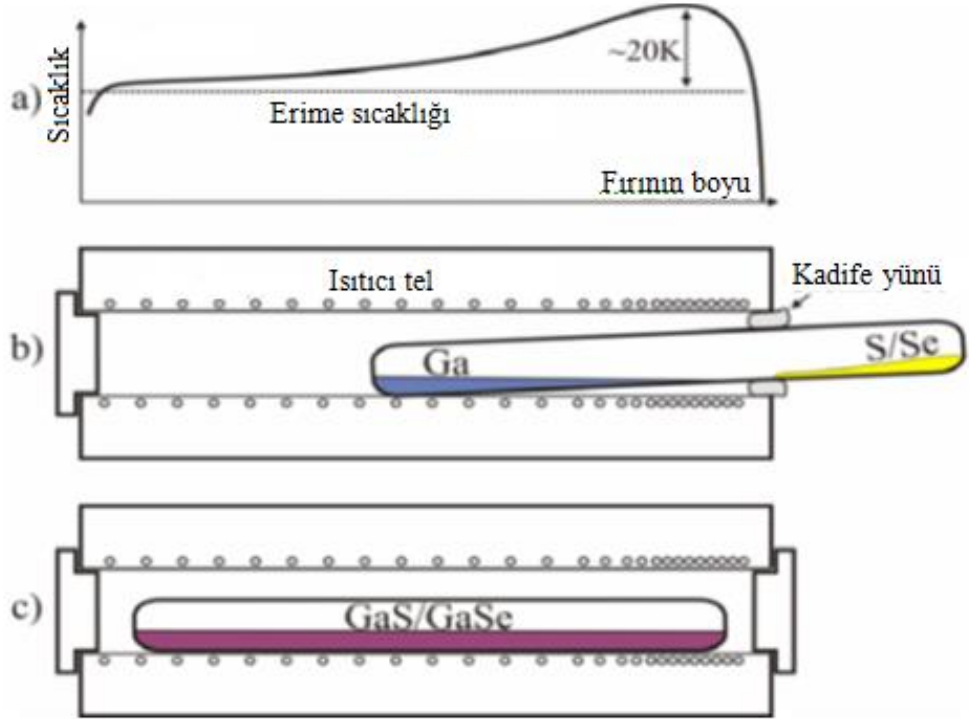
Bridgman büyütme metodu, kuartz bir potanın yatay fırın tüpüne yerleştirilmesi ve büyütme programı uygulanarak belirli sürede büyütme işlemidir. Bu yöntemde bütün ısıtma ve soğutma işlemleri malzeme pota içindeyken gerçekleşir. Pota sıcak bölgeden soğuk bölgeye çekilirken tek kristalin büyümesi gerçekleşir. Bu büyütme işleminde iki dezavantaj vardır; ilki katılan yarı iletkenin yüzey kirlilikleri oluşur. İkinci olarak oluşan yüzey kirliliklerinden dolayı kristal yapıda sapmalar meydana getirmektedir.

GaS tek kristalli dikey Bridgman-Stocbarger tekniği kullanılarak büyütülmüştür. Yüksek çözünürlüğe sahip XRD ile tek kristalinin yapısal özellikleri araştırılmıştır. Parlak ve doğal numune oda sıcaklığında  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HNO}_3$ , HF oranı asitleri ile istenmeyen yüzey kirlilikleri temizlenmiştir (Abdullah *et al.* 2010; Aydoğan 2011).

Kokh *et al.* (2011) tarafından yapılan çalışmada, ampulün içindeki ısı kaybını telafi etmek için fırının açılan ucundaki sıcaklık dağılımının maksimum olması gerekir. Isıtma sırasında uçucu bileşik (burada S veya Se), ampulün soğuk kısmında birikmektedir. Ampul ve boğum ucu arasındaki mesafe, uçucuları aşırı ısınmadan izole eden kadife yünü ile sarılmıştır. Ayrıca bu yün ampülü eğik hale getirir ve bu da erimiş galyumu sıcak kısımda tutmasını sağlamıştır. Ancak ampul eğimi oldukça küçüktür ( $\sim 3-5^\circ$ ) ve bu nedenle erimiş kükürt (sülfür) yüksek viskozite nedeniyle yavaşça akmaktadır. Öte yandan, kaynama sıcaklığının olduğu yere ulaşıldığında, ampulün soğuk ucunda buharlaşır ve yoğunlaşır. Aşağı akma ve erimiş sülfür buharlaşma oranları eşit olduğunda

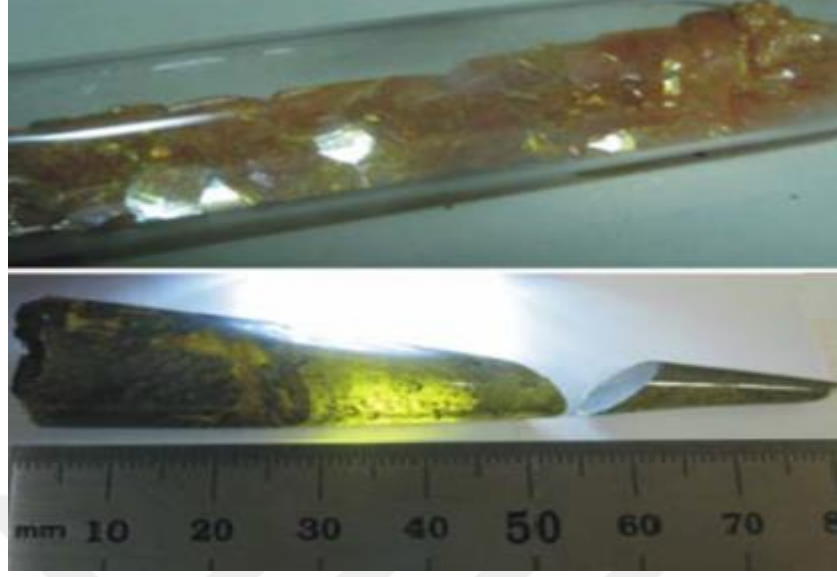


ampul pozisyonunu bulduktan sonra, ampul yavaş yavaş fırının içine itilmiştir. Ampulün hareket hızı, içerisindeki elementlerin buhar basıncı dikkate alınarak belirlenmiştir (Kokh *et al.* 2011).



**Şekil 1.1.** Büyütme fırının sıcaklıkla değişimi (a) başlangıç için (b) Son hali (c) GaS/GaSe sentezinin aşaması (Kokh *et al.*2011).

Yüksek saflıkta taşıyıcı gaz olarak (%99,999) saflıkta Ar gazı kullanılmıştır. Büyütme fırını 30 dakika boyunca Ar gazı ile temizledikten sonra fırının sıcaklığı 1170°C'ye yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta 1 saat tutulmuştur. Alttaşlar olarak grafit plakalar (uzunluk 2 cm ve genişlik 0,5 cm) kullanılmıştır. GaS numunesinin kuvars ampül içerisindeki görünüşü Şekil 1.2'de verilmiştir. Kuvars tüpü oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, grafit substratları üzerinde küçük tozların açık girişi üzerine sarı tozlar birikmiş olarak elde edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda farklı yerlerde yerleşen GaS bileşikleri şekilden görülmektedir (Kokh *et al.* 2011).



**Şekil 1.2.** GaS yarıiletkenin tüp içinde ve dışında görünüşü (Kokh *et al.* 2011).

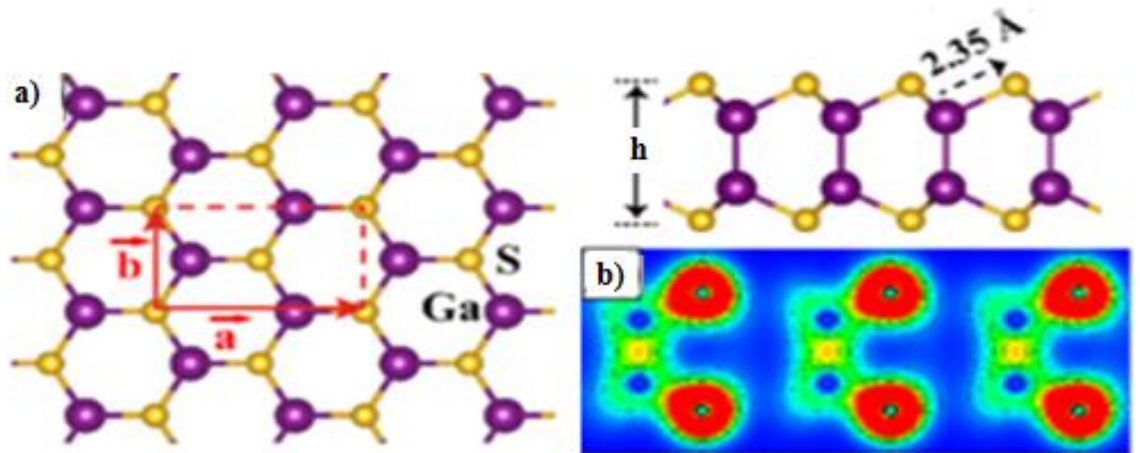
Buharlaştırma metoduyla büyütülen GaS ince filmin yapısal ve optiksel soğurma üzerine termal tavlamanın etkisi incelenmiştir. GaS ince filmi hidroflorik asit buharı kullanılarak ve film çizgileri yüzeyden kimyasal olarak temizlenmiştir. Elektron mikroskopunda filmin yapısını incelemek için numuneler 450 K'nin altında ve 500 K de ve 650 K'de tavllanmış olup polikristal özellik göstermiştir. Tavlama sıcaklığının artmasıyla kristal daha düzenli bir yapıya geçmiştir. GaS yasak enerji aralığı belirlenmiştir ve tabakalı yarıiletkenin kristal ve elektronik yapısı XRD ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Örgü parametreleri sırasıyla  $a = 3,581 \pm 0,010 \text{ \AA}$  ve  $c = 15,450 \pm 0.020 \text{ \AA}$ , olarak hesaplanmıştır (Ho and Lin 2006).

GaS'ün tabakalı yapısı nispeten geniş enerji aralığına sahip bir yarı iletkendir ((295 K ise)  $E_g=2,58 \text{ eV}$  ve (80 K ise)  $E_g = 2,62 \text{ eV}$ ). Optoelektronik bazı alanlarında potansiyel uygulamalara sahiptir. GaS tek kristallerinde ışık yoğunluğunun yük taşıyıcıların yüzey rekombinasyon hızı üzerindeki etkisinin araştırılmasını için, soğurma katsayılarının spektral bağımlılıkları (420 ila 550 nm arasında) ve yansıtma katsayıları belirlenmiş fotoiletkenlik ölçümü vakumda gerçekleştirilmiştir. Araştırmalar, 80 ila 333 K arasındaki birkaç sıcaklıkta çeşitli ışık yoğunlukları için gerçekleştirilmiştir.

Verilerden, yüzey rekombinasyon hızının sıcaklık ve ışık yoğunluğuna bağımlılıkları belirlenmiştir (Szalajko and Nowak 2006.)

Nanoyapılı  $Ga_2S_3$  ve  $In_2S_3$  iki aşamalı bir işlemle hazırlanmıştır. İkinci aşamada, bu öncü kompleksler azot atmosferi altında hazırlanmıştır. Elde edilen nanopartiküller, toz x-ışını kırınımı (XRD), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), seçilen alan elektron kırınımı (SAED) ve enerji dağıtımli x-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılarak karakterize edilmiştir (Dutta *et al.* (2007).

Tek katmanlı GaS kristallerinin mekanik özellikleri elastik sabitleri açısından incelenmiştir: düzlem içi sertlik (C) ve poisson oranı ( $\nu$ ) hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplanan elastik sabitler grafen ve tek tabakalı olanlarla karşılaştırılmıştır. Sonuçları, Ga-S bağlarının Ga-Se bağlarından daha fazla iyonik karakteri nedeniyle tek tabakalı GaS yarıiletkenin GaSe kristallerinden daha sert bir malzeme olduğunu göstermektedir. Poisson oranı değerleri birbirine çok yakın olmasına rağmen, GaS ve GaSe için sırasıyla olan 0,26 ve 0,25 tek tabakalı GaS için biraz daha yüksek olması nedeniyle tek tabakalı GaSe yarıiletkenine göre daha güçlü bir malzeme olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, GaS ve GaSe kristallerin esnek malzemeler olduğu görülmüştür. Şekil 1.3 'de GaS yarıiletkenin görünüşü verilmiştir.

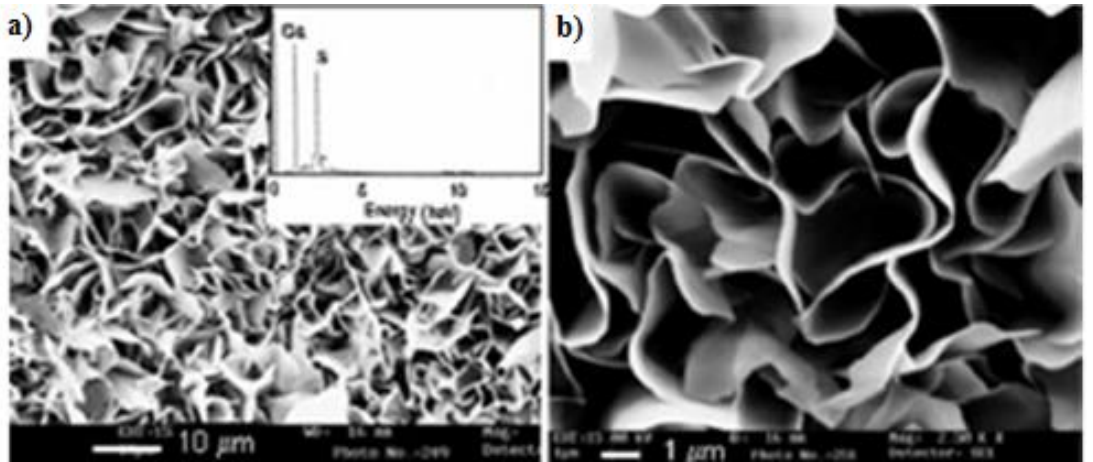


**Şekil 1.3.** Tek katmanlı a) GaS yarıiletkenin üstten ve yandan görünümü. b) GaS yarıiletken için ayrı ayrı atomlar üzerindeki yük dağılımı görünümü (Chen *et al.* 2015).

Kırmızı kesikli çizgiler dikdörtgen ünite hücrelerini temsil etmekte olup ve a ve b kafes vektörleridir. h, tek tabakalı GaS kristallerinin kalınlığıdır. Artan şarj yoğunluğuna bağlı olarak doğrusal ölçeklendirme ile Şekil 1.3b'de maviden kırmızıya bir renk şemasıyla gösterimi verilmiştir (Chen *et al.* 2015).

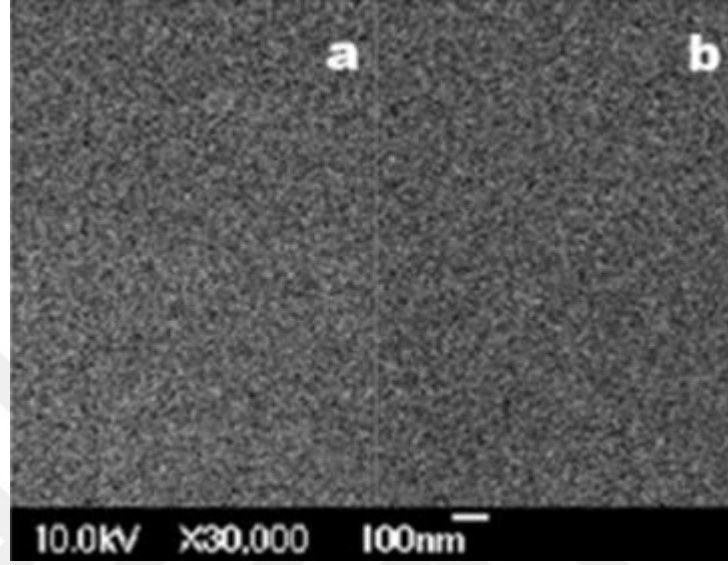
Son zamanlarda kullanılan ince nanoteller, nano ve mikroplakalar GaS'nin CVD yöntemiyle büyütülen grafit alttaşılarında çeşitli morfolojilere sahip nanoyapılardır (Shen *et al.* 2009).  $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) alaşımının tek ve çoklu tabakası CVD yöntemi kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir (Jung *et al.* 2015).

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmış ve Şekil 1.4a ve 1b'de sunulmuştur. Duvarlar düzgün kavisli yüzeyler oluşturulmuş ve Şekil 1.4b'deki yüksek SEM görüntüsünde gösterildiği gibi genişletilmiş bir ağ oluşturarak bağlanmıştır. X-ışını analizi (EDAX) ve X-ışını kırınımı (XRD) modellerinden oluşturulmuştur. EDAX spektrumu (Şekil 1.4a'da ek olarak gösterilmiştir), numunenin Ga/S oranının doğru olduğunu 1/1 ve XRD verilerinden elde edilen örgü parametreleri  $a = 3,59 \text{ \AA}$   $c = 15,5 \text{ \AA}$  uzay grubu ise  $P6_3/mmc$ 'dir (Gautam *et al.* 2005).



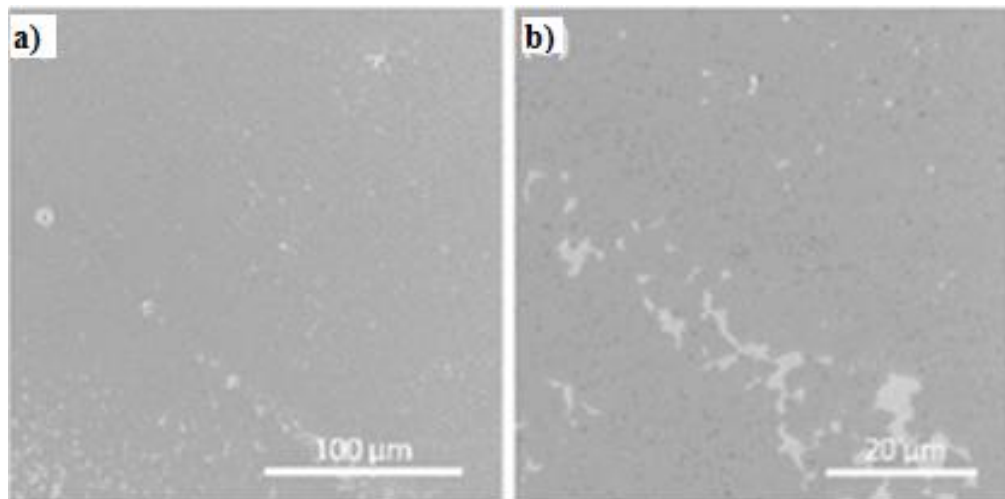
**Şekil 1.4.** a) ve b). GaS yarıiletkenin geniş bir alanı kapsayan SEM görüntüsü ve EDAX spektrumu (Gautam *et al.* 2005).

Şekil 1.5 'de GaS numunesinin SEM görüntüsü 10,0 KV 'de 30 000 kez büyütülerek 150-350 °C alınmıştır (Sanz *et al.* 2009).



Şekil 1.5. GaS numunesini SEM görüntüsü a) 350°C b) 150°C (Sanz *et al.* 2009).

Xiaochen *et al.* (2018) tarafından elde edilmiş GaS tek katmanlı numunesinin SEM görüntüleri Şekil 1.6a ve b'de verilmiştir.



Şekil 1.6. GaS tek tabakalı yarıiletkeninin SEM görüntüleri a) GaS filmin büyük ölçekli SEM görüntüsü. b) GaS filminin yakınlaştırılmış SEM görüntüsü (Xiaochen *et al.* 2018).

Hayatımızın her alanın da kullanılan yarıiletken malzemelere olan ihtiyacımız yarıiletken fiziğinin teknolojik gelişimini hızlandırmıştır. Yarıiletken malzemelerin yapısal, elektriksel, optik analizlerinin yapılması bilimsel açıdan önem arz etmektedir. Bu özelliklere sahip  $A^{III}B^{VI}$  tipi GaS yarı iletkeninin yapısal özelliklerinin dışında büyütülmesi de çok önemlidir. Yapısal özelliklerinin incelenebilmesi için araştırmaya uygun büyüklükte olması gerekir. GaS yapısal özelliklerini incelemek, örgü parametrelerini belirlemek için X-ışını kırınımı (XRD), numune yüzeyinin morfolojik özellikleri için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ölçümleri kullanılmıştır. X-ışını spektrometresi (EDAX) ile grafik ve oranlar ile yapısal karakterizasyonu incelenmiştir.

Bu çalışmada iki ana tema üzerinde durulmaktadır. Bunlar katkılı GaS ikili kristalinin büyütülmesi, büyütülen kristallerin yapısal analizlerinin gerçekleştirilmesidir. Tezin birinci bölümünde konuyla ilgili genel literatür taranmakta, ikinci bölümünde kuramsal temeller, üçüncü bölümde kristallerin büyütülmesi ve yapısal karakterizasyonu incelenmekte, dördüncü bölümde araştırma bulguları, beşinci bölümde ise sonuçlar tartışılmaktadır.

Bu tezin temel amacı; ülkemizde yeni gelişmekte olan, dünyada ise teknolojik ve ticari önemi çok fazla optoelektronik aygıtların üretiminde kullanılan GaS bileşiğinin Bridgman/Stockbarger metoduyla büyütülmesi ve büyütülen kristallerin yüzey morfolojisinin araştırılmasıdır. Bilindiği gibi numunelerin fotoiletkenlikleri; yapılarına (düzenli veya düzensiz) ve moleküllerinin oluşturduğu bağ uzunluklarına önemli derecede bağlıdır. Kısaca, tez çıktıları aşağıdaki başlıklar şeklinde özetlenebilir:

1. GaS ikili yarıiletkenin büyütülmesi.
2. GaS ikili yarıiletkenin yapısal analizlerinin yapılması (XRD, SEM, EDAX).
3. Deney sonuçlarının; ulusal ve uluslararası bilimsel seminer, konferans, sempozyumlarda sunulması.
4. Çalışmalardan elde edilen sonuçların ulusal ve uluslararası saygın dergilerde makale olarak yayınlanmasıdır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Giriş

GaS yarıiletkeni laboratuvar ortamında modifiye edilmiş Birdgman-Stocberger tekniği ile büyütülüp, yapısal analizi irdelenip günümüze ışık tutan sonuçlar elde edilmiştir. Bu tür çalışmalar sonucunda elde edilen bilgiler teknolojiye kullanılan birçok teknolojik aygıtın gelişmesine ve daha etkin kullanılmasının kapısını aralayacağı düşünülmektedir. Yarıiletkenlerin kalitesini ve verimini belirlemek için kullanılan birçok yöntem bilinmektedir. Bu yöntemlerin geneli birbirini destekler niteliktedir. Bir yarıiletkenin kalitesi XRD, SEM, AFM, TEM, RM (Raman) vb. yapısal analizlerinin çalışılması yanında ikili bileşiğin morfolojik, topolojik, elektriksel, manyetik ve optik özelliklerinde ortaya konulması gereklidir.

### 2.2. Katı Yarıiletken Bileşikler Hakkında Temel Bilgiler

Katı; maddenin belirli bir şekle ve hacme sahip olan, dış kuvvetlere karşı şeklini koruyan materyalleri en düzenli halidir. Bakır, çinko, kalas, bakalit vb. katıya verilecek örneklerden birkaçıdır. Gaz ve sıvı haldeki maddelerin atomları katı hale geçerken daha düzenli üç boyutlu bir yapıya geçer. Katı hale geçen atomlar arasındaki mesafe azalır ve atomlar arasındaki çekim kuvveti de artar. Dışarıdan bir kuvvet etkisiyle katı haldeki maddeler diğer fazdaki hallere geçebilir. Her maddenin dayanıklılığı bu kuvvete karşı gösterdiği direnç ile ölçülür ve bu dayanıklılık bazı katsayılar ile ifade edilir. Atomik mertebede yapılan çalışmalarda katıların fiziksel özellikleri daha detaylı şekilde incelenmeye başlanmıştır.

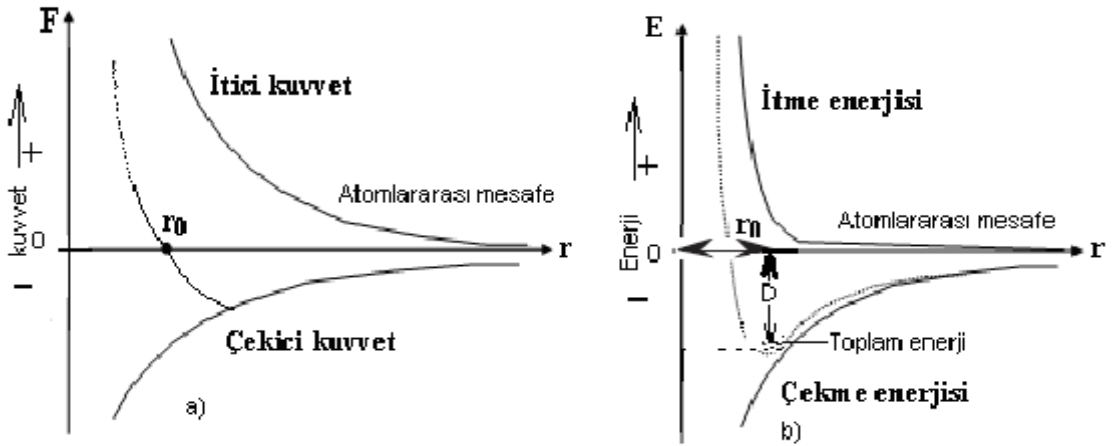
Diğer taraftan, moleküldeki atomlar (veya iyonlar) arasında elektrostatik etkileşme kuvvetleri bulunur. Bu kuvvetler atomlar arasındaki mesafeye bağlıdır. Atomlar arasındaki mesafe sonsuzsa, elektrostatik etkileşme kuvveti ve sistemin elektrostatik

potansiyel enerjisi sıfır olur. Atomlar arasındaki mesafe azaldıkça, çekici ve itici kuvvetler birlikte etki eder. Atomları bir arada tutan kuvvetler çekici kuvvetlerdir.

Şekil 2.1a'dan görüldüğü gibi, çekici kuvvetler atomlar arasındaki uzaklık arttıkça azalır. Diğer taraftan itici kuvvetler ise uzaklık küçüldükçe artar. Bu kuvvetler,

$$F(r) = \frac{A}{r^m} \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada  $A$  kuvvetin itici veya çekici olmasına göre pozitif veya negatif değer alabilen sabittir.  $m$  sayısı itici kuvvet için çekici kuvvetten daha büyüktür. Bu kuvvetlerin etkileşmesi Şekil 2.1a'da, iki atom arasındaki enerjileri ise Şekil 2b kısmında gösterilmiştir. Noktalı çizgi ile gösterilen eğriler toplam kuvveti ve toplam enerjiyi ifade etmektedir. Denge uzaklığı şekilde  $r_0$  ile gösterilmiştir.



**Şekil 2.1. a)** İki atom arasındaki etkileşme kuvvetlerinin **b)** enerjilerinin şematik olarak gösterilmesi.

Kristal oluşurken, kristalin atomları ile komşu atomların elektronları ile etkileşir. Atomların enerji düzeyleri bozulur ve enerji düzeyleri üst üste gelerek yeni enerji bantları oluşur. Katılarda atomların en dış orbitalindeki valans elektronlarının bulunduğu banda “valans bandı” denir. Valans bantları elektronlarla kısmen veya



tamamen doludurlar. Valans bandının üstünde bulunan en üst enerji bandı elektronlar bakımından boştur. Valans bandının üstündeki banda da “iletkenlik bandı” denir. İletkenlerde iletkenlik bandı ile valans bandı kısmen üst üste binmiştir. Böylece bu durum elektronlara hareket serbestliği vermektedir.

Valans ve iletkenlik bantları arasında yasaklanmış bölge olarak nitelendirilen boş bir bölge vardır. İletkenlik ile valans bandı arasında oluşan bölgeye ise yasak enerji aralığı adı verilir. Yasak enerji aralığı;

$$\text{İletkenlik bandı enerjisi: } E_c = E_g + \hbar^2 k^2 / 2m_e \quad (2.2)$$

$$\text{Valans bandı enerjisi: } E_v = E_g + \hbar^2 k^2 / 2m_h \quad (2.3)$$

ile hesaplanır. Yasak enerji aralığının genişliğini yarıiletkenlerin kimyasal bağ çeşidi ile atom çeşidi belirler. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı genellikle 0,1 ile 5,0 eV aralığında değişiklik göstermektedir. Sıcaklık arttıkça yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı değişir.

### 2.3. X-Işınları ve Özellikleri

Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen 1895 yılında X-ışınlarını keşfetmiştir. Röntgen elde ettiği görüntüleri tıp dergisinde yayınlamış ve basit bir röntgen cihazı imal ederek bugün kullanılan cihazların temelini atmıştır. X-ışınları, yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması ile oluşur ya da atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelir. X-ışınları yâda Röntgen ışınları, 0,125 ile 125 keV arasında enerjiye sahip veya bu enerji değerine karşılık gelen dalga boyu 10-0,01 nm aralığında olan elektromanyetik dalgalardır. X-ışını cihazı Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

X-ışınları en fazla tıpta hastalıkların teşhis ve tedavisinde kullanılmaktadır. İyonlaştırıcı radyasyon sınıfına dâhil olduklarından zararlı sayılmaktadırlar. Klasik fizik sınırları

içinde, x-ışınları aynı görünür ışık gibi bir elektromanyetik dalga olup, görünür ışıktan farkı dalga boyu daha küçük, dolayısıyla frekansları ve enerjileri daha büyüktür.



**Şekil 2.2.** X ışını cihazı (İstanbul Teknik Üniversitesi yayınları, İstanbul.)

Radyasyon bir kaynaktan elektromanyetik dalgalar veya parçacıklar biçimindeki enerji salınımı veya aktarımıdır. Elektromanyetik dalgalar foton olarak adlandırılan  $3 \times 10^8$  m/s hızla hareket eden enerji paketleridir. Elektromanyetik dalgalar, dalga boyları ve buna bağlı olan frekans ve enerjilerine göre sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırmaya elektromanyetik spektrum denir. Bu spektrumun dalga boyları çok küçük, frekans ve enerjileri büyük olan x-ışınları bulunur.

Radyasyonu temel olarak iki şekilde sınıflandırabiliriz. Bunlar “parçacık” ve “dalga” tipi radyasyon olup x-ışınları dalga özelliği gösterdiğinden çok gericidirler. Parçacık radyasyonu; belli bir kütle ve enerjiye sahip çok hızlı hareket eden minik parçacıkları ifade ederler ancak gözle görülemeyecek kadar küçüktürler.

Elektromanyetik dalga tipi radyasyon; belli bir enerjiye sahip ancak kütsüz radyasyon eşitidir. Bunlar, titreşim yaparak ilerleyen elektrik ve manyetik enerji dalgaları gibidir ve belli bir enerjiye sahip ancak kütsüz radyasyon çeşididir.

X-ışınlarının genel özellikleri ve madde etkileşmesi;

**1) Genel Özellikleri**

- Sürekli spektrum oluşturur.
- Çizgi spektrum oluşturur.
- Işık hızıyla yayılır.
- Doğru yolla yayılır.
- Elektrik ve manyetik alandan etkilenmezler.

**2) Etkileşme sonucu maddeden çıkan tanecik**

- İyon
- Fotoelektron
- Auger elektronu
- Geri tepme elektronu
- Elektron pozitron çifti

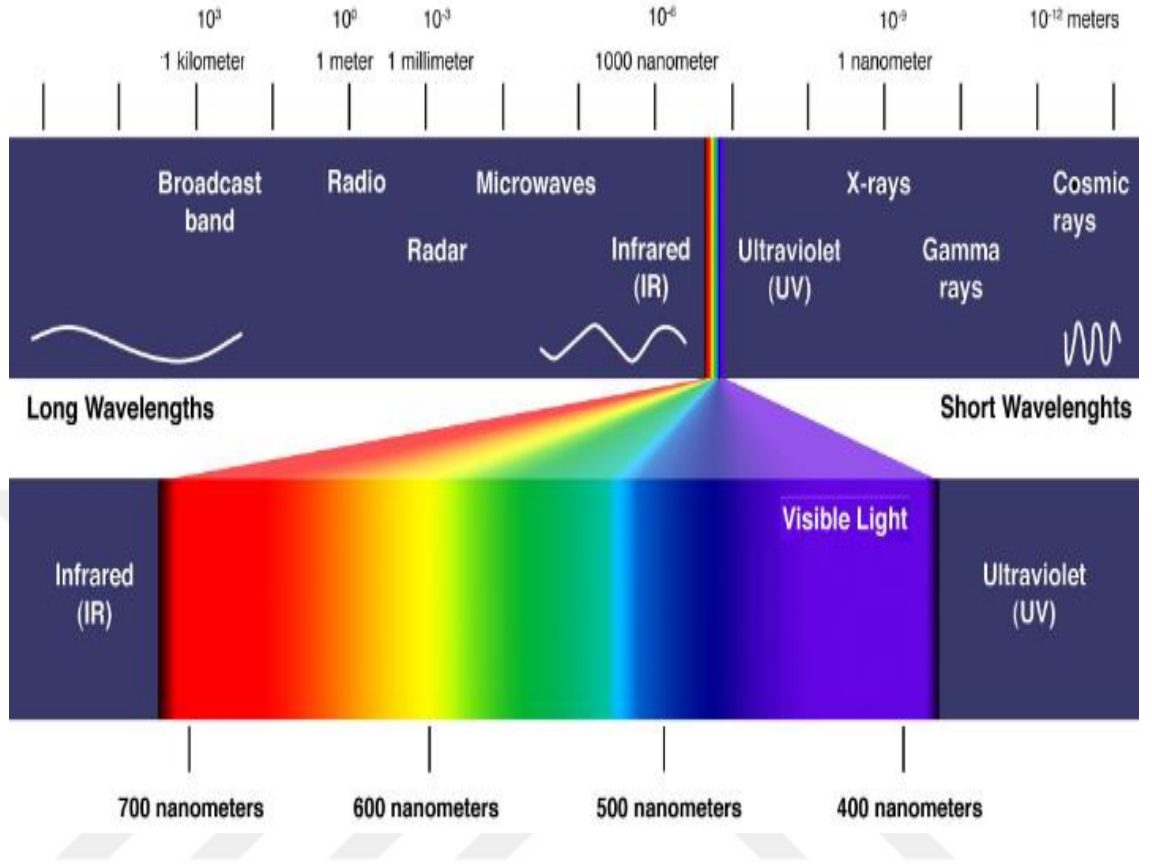
**3) Yapabileceği fiziksel olaylar**

- Transmisyon
- Kırılma
- Yansıma
- Polarizasyon
- Koherent saçılma
- İnkohherent saçılma
- Fotoelektrik olay

**4) X-ışını soğurmasının kalıcı sonuçları**

- Radyasyon tahribatı
- Sıcaklık artması
- Fotoelektrik iyonizasyon
- Genetik değişme
- Hücrenin ölümü

Elektromanyetik spektrumda (Şekil 2.3) gama ışınları ile mor ötesi ışınlar arasında yer almaktadır.



Şekil 2.3. Elektromanyetik spektrumu.

#### 2.4. X-Işınlarnın Optik Özellikleri

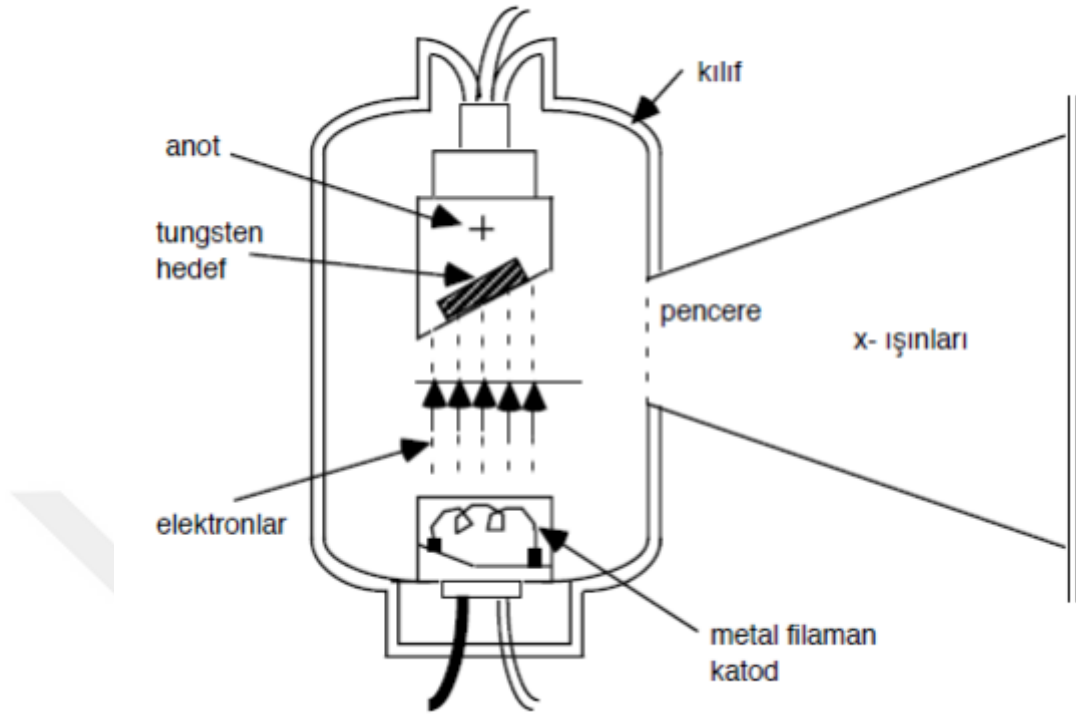
X-ışınları aynı yapıdaki, aynı nitelikte olan veya olmayan ortamlarda daima ışığın boşluktaki hızına çok yakın bir hızla yayılırlar. Bu ışınları bu ortamlarda kırılmalara hemen hemen uğramazlar ya da ihmal edilebilecek kadar küçük mertebede uğradıklarından önem arz etmemektedir. X-ışınlarının tam yansımaya uğramasından yararlanılarak x-ışınları mikroskobu yapılmıştır. X-ışınlarının oldukça yatay bir açıyla parlak yüzeyler üzerine düşmesiyle ancak tam yansıma gerçekleşmektedir. Altın ve iridyum x-ışını aynaları için en çok kullanılan yansıtıcı materyallerdir. Normal ışınlar gibi x-ışınları da polarizasyona uğrarlar. Birbirine dik iki polarizörden geçen bir x-ışını demeti tam olarak söndürülebilir. X-ışınlarının maddeyi geçişi polarize ışığın titreşim düzlemi üzerine etki etmemektedir.

## 2.5. X-Işınlarının Oluşumu

X-ışınları, doğal x-ışınları ve yapay x-ışınları olmak üzere iki şekilde meydana gelir. Doğal x-ışınları: Atom çekirdeği tarafından K enerji kabuğundan elektron yakalanması, alfa bozunumu, iç dönüşüm ve beta bozunumu olaylarıyla oluşur. Atoma dışarıdan gelen veya gönderilen yüksek enerjili elektronlar o atomun ilk yörüngelerden elektronlar koparır. Daha yüksek seviyelerden (üst tabakalardan) elektronlar atlayarak kopan elektronun yerindeki boşluğu doldururlar. Bu sırada ortaya çıkan enerji fazlalığı x-ışını şeklinde dışarı salınır. Çekirdek içerisinde bulunan protonlardan bir tanesi hareketi esnasında atomun ilk yörüngelerdeki elektronu yakalar ve nötrleşir. Yakalanan bu elektronun yörüngelerde boşalan yere diğer bir yörüngelerden bir elektron atlamasıyla x-ışını meydana gelebilir.

Yapay x-ışınları: Maddenin; elektron, proton, parçacıkları veya iyonlar gibi hızlandırılmış parçacıklarla etkileşmesinden ya da x-ışını tüpünden veya başka bir uygun radyoaktif kaynağından çıkan fotonlarla etkileşmesinden meydana gelir. Maddenin, fotonlarla etkileşmesinden karakteristik (çizgi) x-ışınları, yüklü parçacıklarla etkileşmesinden hem karakteristik hem de sürekli x-ışınları elde edilir.

X-ışını tüpü yüksek mertebeden vakumla havası boşaltılmış cam bir tüpten oluşan, yüksek voltajlı katot ışını tüpüdür (Şekil 2.4). Bir ucunda katot (negatif elektrot), diğer ucunda anot (pozitif elektrot) bulunur. Katot, ısıtıldığında elektron yayan tungsten elementinden üretilmiş bir flmandır. Anot ise, kalın bir çubuk ve bu çubuğun sonundaki metal hedeften oluşur. Anot ve katot arasına voltaj uygulanır ve voltaj yüksek mertebede olursa katot flmanda elektronlar yayınlanır. Bu elektronlar yüksek gerilim altında anoda doğru hızlandırılır. Yüksek hızlı elektronlar metal hedefe çarptıklarında enerjilerini aktararak bir foton yayınlanır. Oluşan x-ışını demeti cam zarfın içindeki ince cam pencereden geçer. Tek dalga boylu x-ışını elde etmek için bazı tüplerde filtre kullanılır.



**Şekil 2.4.** X-Işını tüpü.

Doğal radyasyon kaynaklarının başında toprak ve güneş gelmektedir. Güneşin yanı sıra uzayın derinliklerinden ve hatta galaksilerden, atmosfer içindeki atomlarla etkileşerek dünyaya gelen kozmik ışınlar da doğal radyasyon kaynakları olarak biliniyor. Dünyamız da fazla iyonlaşmaya sebep olmayan bir miktar radyoaktif kaynak olarak düşünülebilir. Yani havasında, suyunda, toprağında doğal radyoaktif maddeler bulunuyor. Yeryüzünde granit, kum taşı, kireç taşı gibi bazı kayalar, uranyum, toryum ile potasyum-40 gibi doğal radyoaktif maddeleri yapısında bulunduruyor. Bunlardan elde edilen malzemelerle kullanılarak yapılan binalar da doğal radyasyon kaynağıdır.

Radyasyonun tehlikeli olması ışınlama derecelerine, kalınan süreye, yani maruz kalınan radyasyon miktarına ve vücudun bu enerjiyi dışarı atma süresine de bağlıdır. İnsanlar yeryüzünde var oldukları günden bu yana radyasyonla birlikte yaşıyor, doğal ve yapay yollardan radyasyona maruz kalmaktadır. Yapılacak çalışmaların başında radyasyonun miktarın azaltılması için bazı önlemlerin alınması konusunda duyarlı olmak gerekmektedir.

## 2.6. X-Işınları Kırınımı ile Kristal Yapıların Tayini

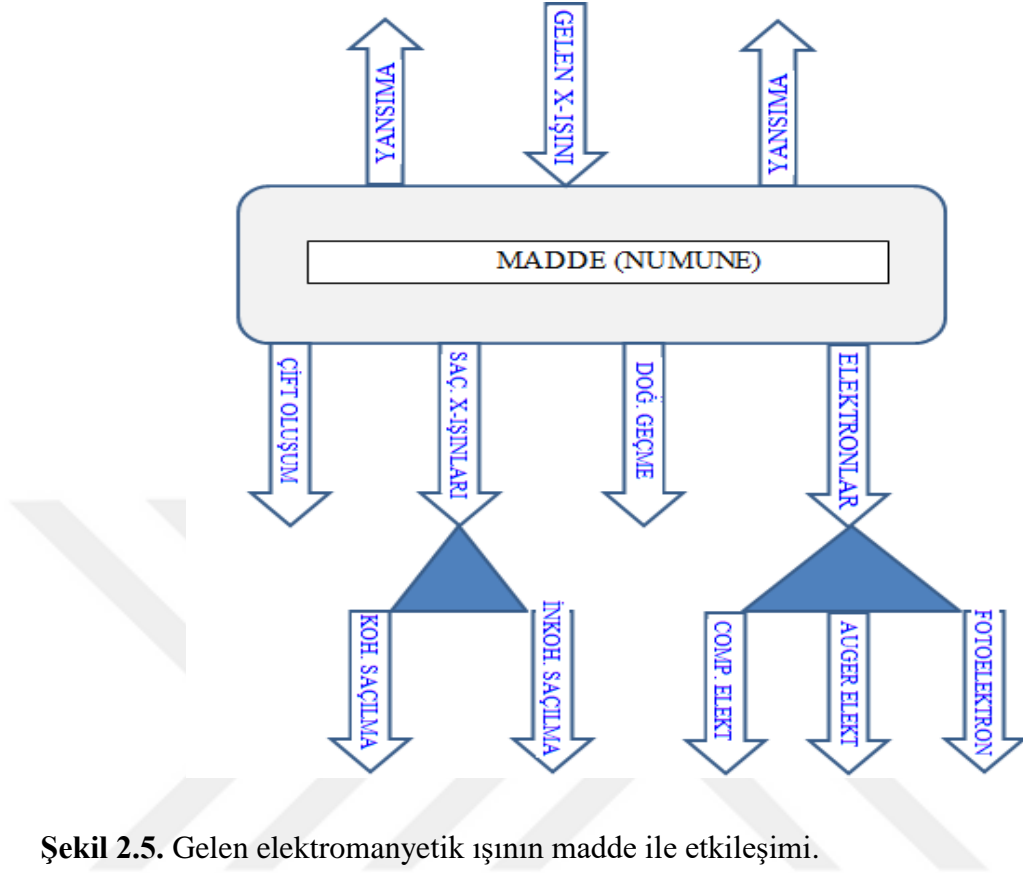
Kristallerde x-ışını kırınımı ve diğer kırınım (elektron ve nötron kırınımı) teknikleri ile sağlanan bilgiler şunlardır:

- Kristallerin yapısını belirlemek,
- Kristalin doğrultularını belirlemek,
- Kristal fazın saflık derecesini ve mükemmelliğini belirlemek,
- Kristalin örgü parametrelerini belirlemek

Günümüzde kristallerde kırınımı, son zamanlarda yapılan çalışmalarda veya katılar, yarıiletkenler polimerler, biomoleküller, zeolitler gibi yapıların ve örgü sabitlerinin belirlenmesi çalışmaları için oldukça önemlidir. Kristal yapıların ortaya çıkarılması denince a, b, c örgü ve alfa, beta, gama birim hücre parametrelerini, birim hücrede kaç tane atom veya molekül olduğunun belirlenmesi yanında, tanecik büyüklüğü, zorlanma derecesi, dislokasyon yoğunluğu, mikro gerinim veya mikro zorlanma değerleri, örgü parametreleri ve kristalin mükemmelliği de tespit edilebilir. Bu yöntemlerden ilki x-ışınlarıdır. Bunun dışında birçok yöntem nötron kırınımı ve elektron kırınımı gibi yöntemler de kullanılır.

**Nötron Kırınımı:** Nötronların enerjisi yaklaşık olarak 0,08 eV'tur. Bir nötronun kütlesi yaklaşık olarak elektronun kütlesinin 2000 katıdır. Nötronlar kristal maddenin çekirdeği ile etkileşirler. Etkileşme esnek etkileşmedir ve dipol momenti olan moleküllerle etkileşirler.

**Elektron Kırınımı:** Enerjileri yaklaşık olarak 100 eV'tur. Elektronlar katının derinliklerine giremezler. Çünkü enerjileri düşüktür. Bu nedenle elektron kırınımıyla sadece katılarda yüzey araştırması yapılır. Gelen elektromanyetik ışının madde ile etkileşimi Şekil 2.5'de verilmiştir.



## 2.7. X-Işınlarının Kullanım Alanları

X-ışınları çok kısa dalga boylarına ve yüksek enerjiye sahip olmasından dolayı yaşantı içinde yaygın kullanılır. Geniş kullanım alanlarıyla ilgili ayrıntılı bilgi alt başlıklarda verilmiştir.

- Kristallerde ve sıvılarda x-ışını kullanımı,
- X-ışınlarının tıpta kullanımı,
- Sanayide x-ışınlarının kullanımı,
- Bilimsel araştırmalarda x-ışının kullanımı,
- X-ışının astronomide kullanımı.



### 2.7.1. Kristallerde ve sıvılarda x-ışını kullanımı

Kristalografi ile uğraşanlar, kristalin atomların düzenli dağılımından oluştuğunun ispatına yönelik kararı keşif sonrasında elde etmişlerdir. Böylece kristalin yapısı ve birim hücreyi belirleyen örgü sabitleri daha detaylı olarak belirlenmiştir. Uzayda üç boyutlu düzenli atom dizilimine sahip malzemelere kristal yapı denir. X-ışınları, elektromanyetik dalgalar. X-ışınlarının enerjisi, Einstein tarafından verilmiş olan ve bütün elektromanyetik dalgalara uygulanabilen  $E=h\nu = hc/\lambda$  bağıntısıyla belirlenir. Burada  $E$  enerji,  $h$  Planck sabiti ( $h=6.62517 \times 10^{-34}$  J.s), frekans  $\nu$ ,  $c$  ışığın hızı,  $\lambda$  dalga boyudur. Bu yüksek enerjili x-ışınlarının elektromanyetik dalga tipleri maddeye giricilik özelliği görünür ışığa göre daha yüksektir. Molekül veya atom gruplarının katıya özgü geometrik şekle sahip olması, kristallerin yapısını belirler. Laue ilk kez kristal yapı içindeki atom dizilişlerini, x-ışınlarını kullanarak incelemiştir.

Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu kullanarak da malzemenin atomik düzen yapısı incelenebilir. Fakat birim kristal yapı özelliklerini tayin etmek ve farklı yapıları belirlemek için en çok kullanılan x-ışını kırınımıdır. Kristal yapı tayininde x-ışını kullanımının iki temel nedeni vardır.

- 1) X-ışınlarının dalga boyları (0,5-2,5Å) düzlemler arası atomik mesafe mertebesidir.
- 2) X-ışınları incelenen malzemede hasara yol açmaz (Ataman 1971; Cullity1996; Aygün ve Zengin 1998; Şahin 1999).

### 2.7.2. X-ışınlarının tıpta kullanımı

X-ışınlarının tıpta kullanılması, 1900 yılları başında başlamış olup gelişerek günümüze kadar baş döndürücü şekilde gelmiştir. Klasik radyolojide x-ışınlarının değişik ortamlarda, farklı soğurulma özelliğinden yararlanılarak teşhis koyup ve tedavi yolları aranmaktadır.

X-ışınları çeşitli yerlerde kullanılmış ki özellikle tıpta insan vücudunu incelemeye, kanser tedavisinde yardımcı olarak kullanılır. Bilim adamları x-ışınlarını canlı hücredeki genetik yapının değişimini ve genlerin kalıtımını incelemeye yararlanırlar.

Başta x-ışınları olmak üzere farklı ışınım türlerinden de faydalanarak hastalıkların teşhis ve tedavisinde kullandıkları tıp alanına radyoloji denir. X-ışınlarıyla çekilen filmleri inceleyen radyologlar ya da doktorlar vücudumuzun tamamını görebilirler. Bu yöntemle vücudumuzda, bir hastalık ya da kanser belirtisi olup olmadığını anlayabilirler. Kemiklerde oluşan kırık, çatlak gibi durumlar da röntgen filmlerinde tespit edilebilir. Diş köklerinin ve çevresinde oluşan sağlık sorunları da diş hekimleri tarafından x-ışınlarından faydalanılarak tespit edilir.

İnsanın iç organlarının resmini çekmek için de x ışınlarından faydalanılır. X-ışınları vücudumuzdan geçerken, dokular tarafından farklı oranlarda soğurulur. Kemiklerin kaslardan daha fazla x-ışını soğurması örnek verilebilir. Dokulardan farklı miktarda soğrulan x-ışınları bir film üzerine düşürülür ve görüntü kaydedilir. X ışınlarının fazla soğrulduğu dokuların olduğu kısımlar kararır. Böylece vücudun iç organlarını gösteren bir "gölge resmi" elde edilir (Özbey 2019).

X-ışınları flüorışıl bir ekrana tutulduğunda hareketli resimler elde edilebilir. Vücuda gelen x-ışınlarının en az soğrulduğu yerlerde ekran daha parlak olur. Ekranda x-ışınlarının çarptığı bu bölgelerde flüorışıma meydana gelir. Bu muayene yöntemine flüoroskopi denir. Bilgisayarlı tomografi de fotoğraf filmi yerine daha duyarlı algılayıcılar kullanılır. Bu yöntemde vücuda ince bir x-ışını demeti tutulur; soğurulmayan ışınım vücuttan algılayıcıya geçer.

Yüksek enerjili ışınım gibi x-ışınları da tehlikeli olabilir. Fakat x-ışınlarının dokuları tahrip etme özelliği olduğu için kanser gibi hastalıklı hücrelerin yok edilmesinde kullanılır.

### 2.7.3. Sanayide x-ışınlarının kullanılması

Metallerin x-ışını fotoğraflarını çekilerek yapısal analizleri incelenerek çeşitli çalışmalarda kullanılmakla birlikte molekül yapısını inceleyen bir yöntemdir. Katılar içindeki atomların nasıl dizildiğini öğrenmede x-ışınından yararlanır. Sanayide x-ışınları metal parçaların, özellikle de dökümlerin ve kaynaklanmış parçaların içerisinde çatlak olup olmadığını ve sağlamlığını denetlemek için kullanılır. Güvenlik memurları ve gümrük görevlileri yolcuların bavul ve çantalarında yasaklanmış bir maddenin bulunup bulunmadığını anlamak için x-ışınlarından yararlanırlar. Sanat uzmanları, tarihi eserlerin yaş tayinini, eski bir ressama ait olduğu iddia edilen bir eserin sahte olup olmadığını x-ışınlarını kullanarak saptayabilirler. X-ışınlarının kıymetli ve eski tarihli gerçek değere sahip olan eser ve taşları yapaylarından ayırt etmekte de yararlanır.

### 2.7.4. Bilimsel araştırmalarda x-ışınlarını kullanımı

X-ışınları canlı hücrelerdeki genetik maddelerin değişim hızını artırmak için kullanılabilir. Böylece bilim adamları yeni canlı türlerini incelemek ve belirli genlerin kalıtım modelini incelemek için x-ışınlarından yararlanabilirler. X-ışını kristaloğrafisi, maddelerin kristal ve molekül yapısını incelemekte kullanılan bir yöntemdir.

Bilimsel araştırmalarda x-ışınları cihazlarına sıklıkla ihtiyaç duyulması ve maliyetlerinin oldukça yüksek olması dolayısıyla nasıl, nerede, niçin ve etkin sağlıklı ve etkin bir şekilde kullanılması açısından büyük önem taşımaktadır. Bilimsel araştırmalarda çok fazla kullanılan x-ışınları analiz teknikleri vardır. Bunlar arasında X-ışını Floresansı (XRF), X-ışını Difraksiyon (XRD), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), X-ışını Emisyon Spektroskopisi (XES), X-ışını Soğurma Spektroskopisi (XAS), Auger Emisyon Spektroskopisi (AES), Kimyasal Analiz için Elektron Spektroskopisi (ESCA), Küçük Açılı X-ışını Saçılma (SAXS), Geniş Açılı X-ışını Saçılma (WAXS) vb. spektroskopik sistemler mevcuttur.

Bilimsel araştırmalarda x-ışınları cihazları fizik, kimya, biyoloji, jeoloji, malzeme mühendisliği, eczacılık, arkeoloji, paleontoloji ve tıpta araştırmacıların ihtiyaç duymasına rağmen, ülkemizde bu konuda temel bilgilerin edinildiği birimlerin başında çoğunlukla Fizik Bölümleri gelmektedir. Gelişen dünyaya ayak uydurabilmek için de bu cihazların kullanılması bir zorunluktur. X-ışını kırınımına dayalı inceleme yöntemleri, biyoloji açısından önemli moleküllere ilişkin bilgilerimizin artmasında yaşamsal bir rol oynamıştır. Örneğin, DNA olarak anılan deoksiribonükleik asidin x-ışını kırınımıyla incelenmesi, DNA moleküllerinin ikili sarmal yapısının belirlenebilmesine yardımcı olmuş ve böylece bilim adamları genetik şifreyi ve bunun kalıtım sürecindeki rolünü ğrenebilmişlerdir (zbey 2019).

#### **2.7.5. X-ışınının astronomide kullanımı**

X-ışınları Dünya atmosferinde soğurulduğundan yerdeki aletlerle kolayca toplanıp gözlemlenemez. Bu nedenle x-ışını teleskopları ve algılayıcıları roketlerle, balonlarla çok ykselere çıkartılır ya da bir uyduyla Dünya yörüngesine oturtulur. X-ışını astronomisiyle, aralarında yıldızların, süpernova kalıntılarının ve kuvazarların da bulunduğu binlerce x-ışını kaynağı ortaya çıkartılmıştır (zbey 2019).

#### **2.8. X-ışınlarının zellikleri**

- Bazı maddeler tarafından soğurulurlar (kurşun ve kum).
- arptıkları atomu iyonize ederler.
- Çok kısa dalga boylu elektromanyetik dalgadan oluştukları için yüklü tanecikler değildirler ve elektrik bakımından yüksüzdürler. Bu bakımdan elektrik ve manyetik alandan etkilenmezler.
- Çok kısa dalga boylu olduklarından her maddede kolaylıkla fotoelektrik olay oluştururlar ve gazların içinden geçerlerken iyonlaşmaya sebep olurlar.
- Dalga boyları çok küçük, frekansları da çok büyük olduklarından enerjileri çok byktir.
- Dalga boyları frekansları ile ters orantılıdır.

- Dalga boyları küçük olduğundan gözün spektral hassasiyeti dışında kalırlar ve gözle görülmezler.
- Florasan ışıpta parlama yaparlar.
- Fotoğraf filmine etki ederler, bu bakımdan film çekiminde kullanılırlar.
- Fotoğrafik materyaller üzerinde görüntü oluşturabilir.
- Girişim, yansıma, kırılma, kırınım ve kutuplanma özelliği gösterirler.
- Görünmez ışıklardır ve filme etki ederler.
- Işık hızıyla doğrusal bir yol boyunca  $3 \times 10^8$  m/s hızla hareket ederler.
- İyonizasyon özellikleri nedeniyle katı, sıvı ve gazları iyonlaşmaya sebep olurlar.
- Malzemeden geçme kabiliyetleri, malzemenin atom ağırlığıyla ters orantılıdır.
- Saydam olmayan maddelerden bile geçebilirler. Ancak kurşun tabakalardan geçemezler.
- Sıvılarda ve özellikle bol su içeren organizmalarda bazı kimyasal değişikliklere neden olabilir.
- Şiddetleri, aldıkları yolun karesiyle ters orantılı olarak zayıflar.
- X-ışınları, çarptıkları maddelerden ikincil ışın meydana getirir.
- X-ışınlarının canlı dokularda çeşitli zararlar verip iyonlaştırmaya sebep olabilir.
- X-ışınlarının frekansları, dalga boyları ve foton enerjileri mevcuttur.

## 2.9. X-ışınlarının Atomlar Tarafından Saçılması

X-ışınları bir atomla etkileştiğinde, atomun elektronlar ile ışınlar ve diğer taraftan elektronun çekirdeğiyle etkileşim meydana gelir. Fakat atomun çekirdeğinin kütlesi atomun kütlesinin neredeyse tamamı kabul edilirse x-ışınlarının bu büyük kütleyle etkileşmesi ihmal edilebilir.

Koherent saçılma aynı zamanda klasik, elastik veya Thompson saçılması olarak da bilinir. Düşük enerjili bir fotonun ( $< 10$  keV) atomun dış yörüngesindeki bir elektronun yakınından geçmesi sırasında oluşur. Gelen foton, elektronla etkileşime girerek elektronun kendisiyle aynı frekansla uyarılmasına ve titreşmesine neden olur. Bu durumda atomdan saçılan tüm elektronlardan gelen saçılmaların toplamı dikkate

alınmalıdır. Saçılan dalgalar arasında faz farkı olmadığı için, saçılan dalgaların genlikleri toplanır. Atom numarası  $Z$  olan bir atomun saçtığı dalganın genliğinin  $Z$  katıdır. Atomun elektronunun saçtığı dalgalar aynı fazlı ve seçilen dalgaların genlikleri ile toplanır (Aydoğan 2011).

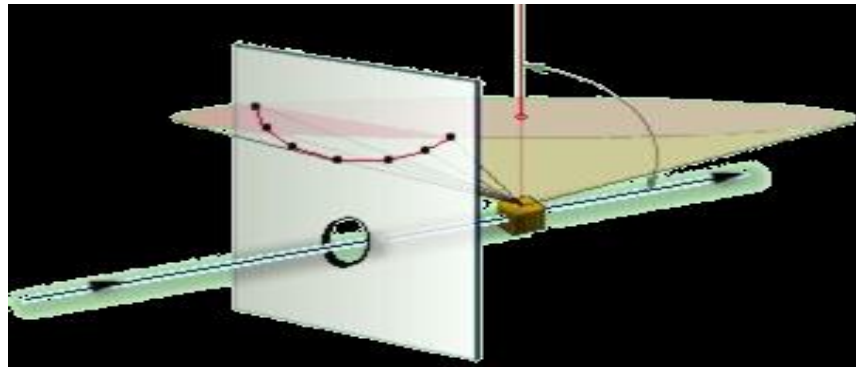
## 2.10. Yapı Analizi İçin X-Işınları Yöntemi

Yapı analizi için 3 farklı yöntem vardır.

- Laue Tekniği
- Döner Kristal Yöntemi
- Toz Yöntemi

### 2.10.1. Laue tekniği

Tek kristallerin yönelimini ve simetrisini sabit kristalden yansıyan radyasyon ile belirlenmesi Laue yöntemiyle amaçlanır. Kırınımına uğramış ışınlar film üzerinde eğriler şeklinde lekeler oluşturur. Bragg koşulunu sağlayan sabit Bragg açısı ve  $d$  değerleri ile kristaldeki her bir düzlem takımı kırınımına uğrar (Şekil 2.6).



**Şekil 2.6.** Tek kristal kullanılarak Laue deseni elde etmek için kullanılan bir deney seti.

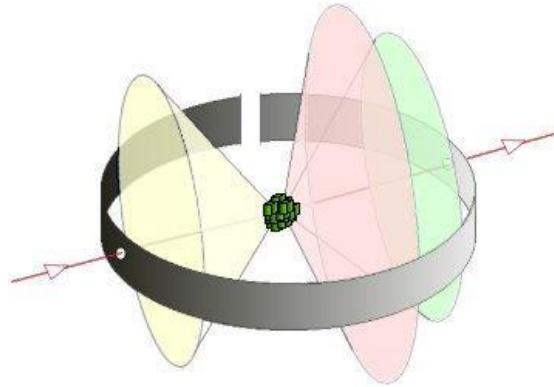
Laue metodunda oluşan lekelerinin şiddetleri atomun elektron dağılımı ile ilgili olduğundan bu durum farklı elementleri karakterize edebilmek için kullanılabilir (Özbey 2019).

### 2.10.2. Döner kristal yöntemi

Döner kristal yönteminde tek dalga boylu x-ışını kullanılırken, kristal sabit eksen etrafında döner.  $\theta$ , belirli bir düzlemden maksimum yansıma elde edilinceye kadar değiştirilir. Maksimum yansımanın elde edildiği noktada  $\theta$  açısı ve  $\lambda$  dalga boyu bilindiğinden, Bragg denklemi kullanılarak düzlemler arasındaki  $d$  uzaklığı hesaplanabilir (Özbey 2019).

### 2.10.3. Toz yöntemi

Toz metodunda tek dalga boylu x-ışını demeti ince toz haline getirilmiş numune üzerine düşürülür. Bu küçük numuneler rastgele doğrultularda bulunurlar. X-ışınının dalga boyu sabit olduğundan kristal düzlemi ile uygun açıda maksimum yansıma ortaya çıkacaktır. Bu hal, film üzerinde dairesel difraksiyon desenleri meydana getirecektir. Özellikle gelişi güzel yönelmiş polikristal numuneler söz konusu olduğunda çok kullanışlı bir metot olarak karşımıza çıkmaktadır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Toz kırınım cihazı.

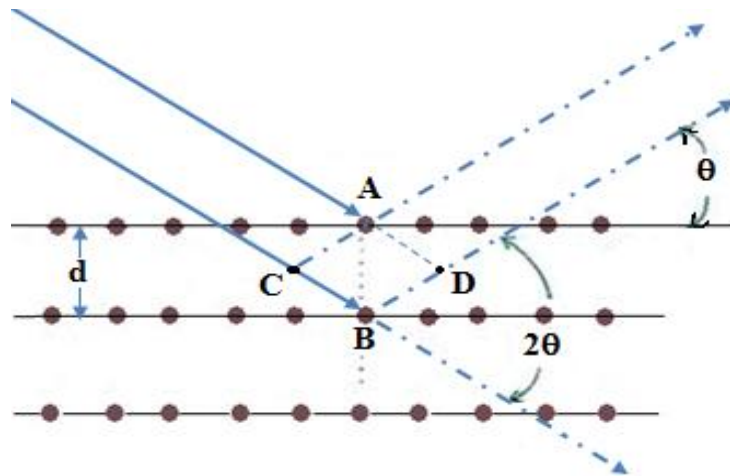
## 2.11. X-Işını Kırınımı ve Bragg Kırınımı

Kristallerde atomlar arası mesafe 0.15-0.4 nm civarındadır. Bu aralık 3 keV ile 8 keV arası enerji x-ışını dalga boyuna karşılık gelmektedir. Kristallerde x-ışını kırınımı ile sağlanan bilgiler

- Kristal yapısı,
- Kristal doğrultuları,
- Kristal fazın saflığını ve mükemmelliği,
- Kristalin örgü sabitleri,

belirlemektedir.

Kırınım olayı Bragg yasası ile kolayca açıklanabilir. Kristale çarpan tek dalga boylu x-ışını kırınımına uğrayabilmesi için belli bir açıyla gelmelidir. Belli açının dışındaki ışınlar atomdan rastgele saçılır. Belirli  $\theta$  açısı ile gelen x-ışınları kristalde yansımaya uğradığını ifade eden Bragg bunu basit bir formülle ifade etmiştir. Atomdaki elektronlar tarafından saçılmaya uğrayan uyumlu tipteki ışınlar bütün doğrultularda saçılır (Şekil 2.8). Bu ışınlar zıt fazlı olup birbirlerini yok ederler. Sadece aynı fazda saçılan ışınların şiddetleri yüksektir. Bunun nedeni bu doğrultuda giden ışınlar için bir girişim oluşmasıdır. Bu olay farklı doğrultudaki ışınlar için oluşmaz.



Şekil 2.8. Kristal düzlemlerinden Bragg kırınımı.



Üst düzeylerin atomları tarafından saçılan ışınlar ile alt düzeylerdeki atomlar tarafından saçılan ışınlar aynı fazlıdır.  $\theta$  açısı ile gelen ışınlar doğrultusunda kuvvetli bir girişim meydana gelirken diğer doğrultuda girişim olmayacaktır. Burada ışının dalga boyu  $\lambda$  ve  $\theta$  açısı Bragg yasasına uymalıdır (Şahin 1999). Her iki dalganında aynı fazda olma şartını yerine getirmesi için, yol farkı  $= n\lambda$  olmalıdır. Aynı fazda olma şartı;

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (2.4)$$

şeklindedir. Bu denklem Bragg eşitliğidir. Burada  $\sin\theta$  değeri 1 den büyük olamaz. Bu durumda kırınım deneyinde kullanılan x-ışınlarının dalga boyu  $n\lambda \leq 2d$  ile sınırlıdır. Işığın kristalde kırınımına uğraması bu şekilde açıklanır. Burada  $n$  bir tam sayı ve  $d$  düzlemler arası mesafedir. Aşağıdaki ışının yukarıdakinden  $n$  dalga boyu daha fazla yol alması buradaki iki ışının birbirlerini kuvvetlendirmelerine neden olur. Zıt fazda olan diğer ışınlar birbirlerini yok eder. Burada birçok ışın birbirini yok eder ve kuvvetli yansımanın olduğu  $\theta$  değeri ile  $d$  bulunabilir. Yansıma şiddeti ve düzlemler arası bilinenleriyle kristal yapı hemen hemen irdelenmiş olabilir.

Kristalin ardı ardına iki (hkl) düzleminde saçılan ışınların oluşturduğu girişimde iki şart sağlanmalıdır.

- ✓ Girişim yansıma kuralına uymalıdır.
- ✓ Art arda gelen saçılan ışınların girişim oluşturabilmesi için yo farkının dalga boyunun tam katı olması gerekir.

Bu durumda (hkl) düzleminin  $n$ . mertebesindeki kırınım saçağı ile 1. mertebesindeki kırınım saçağı aynıdır. Örneğin, (120) düzleminin verdiği 3. mertebeden kırınım saçağı ile (360) düzleminin 1. mertebeden verdiği kırınım saçağı aynıdır.

## 2.12. X-Işınları Difraksiyonu (XRD)

Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan x-ışını kırınımı tekniğidir. X-ışını difraksiyonu (XRD) bir numunede mevcut kristal fazlarını ve bu fazların zorlanma, tanecik büyüklüğü, tercihli yönelim gibi yapısal özelliklerini incelemek için kullanılan güçlü bir tekniktir. XRD ayrıca ince filmlerin ve çoklu tabakaların kalınlığını belirlemek için ve amorf malzemeler ve ara yüzeylerin atomik düzenlemelerini incelemek için de kullanılır. XRD benzersiz bir doğrulukla atomlar arası mesafenin ölçümünü sağlar. XRD incelemelerinde numuneye temas olmadığından ve herhangi bir numune hazırlama işlemine gerek duyulmadığından numunenin deforme olması söz konusu değildir. Bu durum XRD'yi numunenin doğal halini incelemek için ideal bir yöntem haline getirir. Ölçülen XRD şiddetlerinden ara yüzeylerin veya çoklu tabakaların atomik düzenlenmeleri hakkında nicel ve doğru bilgiler elde edilebilir. Bu yöntem; difraksiyon şiddetlerinin daha büyük olmasından dolayı yüksek atom numarasına sahip elementler için daha duyarlıdır. Küçük atom numarasına sahip malzemeler için difraksiyon şiddetlerinin düşük olması daha geniş yüzeye (~0,5 cm) sahip numuneler gerektirir. Bu durumda elde edilen bilgi, geniş bir alanın ortalaması içindir. Sonuçta XRD'nin duyarlılığı ilgilenilen malzemeye bağlıdır. Laboratuvar temelli XRD cihazları yaklaşık 50 Å kalınlığa kadar duyarlı iken sikrotron radyasyon daha ince filmlerin karakterizasyonuna imkân sağlar ve birçok malzeme için mono atomik tabakalar analiz edilebilir.

Elde edilen numuneler için XRD, zorlanmayı, fazların varlığını ve kompozisyonunu doğru bir şekilde belirlemesinden dolayı birçok teknolojik uygulama için önemlidir. Yarıiletken ve optik malzeme uygulamalarında XRD, numunelerin elektronik ve optik özelliklerini etkileyen zorlanma halleri, yönelim ve kusurları belirlemek için kullanılır. Kristalin atomik düzlemlerinden saçılan x-ışınları yapıcı bir girişim oluşturduğu zaman bir deseni elde etmek için aralarındaki mesafe  $d_{hkl}$  olan düzlemlerden meydana gelecek yapıcı girişim şartı Bragg kanunuyla ( $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$ ) verilir.

Burada  $\theta_{hkl}$  atomik düzlemler ile gelen veya saçılan x-ışını demeti arasındaki açıdır. Difraksiyonun gözlenebilmesi için detektör  $2\theta_{hkl}$  difraksiyon açısına konumlandırılmalı ve kristal, difraksiyon düzlemlerinin normalinin gelen ve difraksiyona uğrayan x-ışınlarının aynı düzlemde olması ve ayrıca difraksiyon demetleri ile gelen x-ışını arasındaki açının Bragg açısına  $\theta_{hkl}$  eşit olması için uygun bir şekilde yönlendirilmelidir. Tek kristaller veya epitaksiyel ince filmler için her bir hkl düzlemine karşılık tek bir numune yönelimi olduğundan bu difraksiyon şartları yeterlidir.

Difraksiyon şiddetlerini incelemeyen önce, şiddetleri etkilemesinden dolayı x-ışın soğurmasını göz önünde tutmak gerekir. Tüm malzemeler x-ışınlarını soğurur. Böylelikle x-ışını demeti kat ettiği malzeme tarafından soğurur. İletilen ışınların şiddeti, numune boyunca aldığı mesafeyle eksponansiyel olarak azalır ve bu azalma lineer absorpsiyon katsayısı ( $\mu$ ) tarafından belirlenir.

Difraksiyon piklerinin konumları ve bu yüzden atomlar arası mesafeler XRD ile doğru bir şekilde belirlenebilir ve bu durum XRD yöntemini homojen ve homojen olmayan zorlanmaların karakterizasyonu için iyi bir yöntem haline getirir. Homojen veya uniform elastik zorlanmalar difraksiyon piklerinin konumlarını kaydırır.

X-ışını kristal bir yapı üzerine düşürüldüğünde, ışın kristalin yüzeyinden küçük açılarla yansımaya uğrar ve kristaldeki paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıda meydana gelen bu saçılımlara kırınım (difraksiyon) denir ve kırınım olayı Bragg Kanunu ile açıklanır. Bragg kanunu; gelen x-ışınının dalga boyu ile kristalografik düzlemlerden saçılan ışının açısı arasındaki ilişki olarak ifade edilir. Kristallerde kırınım olayı Bragg kanunu ile fiziksel bir model oluşturur. Paralel olan atomik düzlemlere tek dalga boylu x-ışınları gönderildiğinde ışınlar bu paralel düzlemlerden yansımaya uğrar. Gelen ışınla yansıyan ışın arasındaki yol farkı;  $n\lambda=2d\sin\theta$  şeklinde ifade edilir. Bu denklem incelendiğinde görünür ışığın neden kullanılmayacağı görülmektedir. Çünkü görünür ışığın dalga boyu atomlar arası mesafeye göre çok büyük iken x-ışınlarının dalga boyu atomlar arası mesafe ile aynı büyüklüktedir. X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda yansıyan

ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun tam katlarına eşit olacağından ışınlar aynı faza sahip olurlar. Kırınım elde edebilmek için x-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı, düzlemler arasındaki uzaklık ve gelen x-ışınlarının dalga boyu arasında belirli bir ilişkinin bulunması gerekir. Kırınımda yapıcı girişimin (aydınlık maksimumların) oluşması için bu yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir (Yoğurtçu 2007). Gelişmiş XRD cihazlarında, kırınım açılarını ve şiddetlerini ölçen ışınım sayaçları bulunmaktadır. Bu ışınım sayaçları ile kırınım açısının şiddetine göre nasıl değiştiğini gösteren kırınım desenleri elde edilebilmektedir. Bu kırınım desenleri incelenerek malzemenin kristal yapısı ile ilgili bilgi elde edilebilmektedir. Kristal yapı bilgisi için desen üzerindeki pik şiddetleri ve zemin şiddetleri incelenmektedir (Ashkhası, Doktora tezi, 2017). XRD yönteminde önemli bir kullanım alanı da yüksek atom numaralı elementlerin daha duyarlı bir şekilde yapı karakterizasyonlarının yapılmasına imkân sağlamasıdır. Çünkü XRD tekniğinde kırınım şiddetleri daha büyük olmaktadır. Şekil 2.9'da numunelerin XRD ölçümlerinin alındığı cihaz gösterilmektedir.



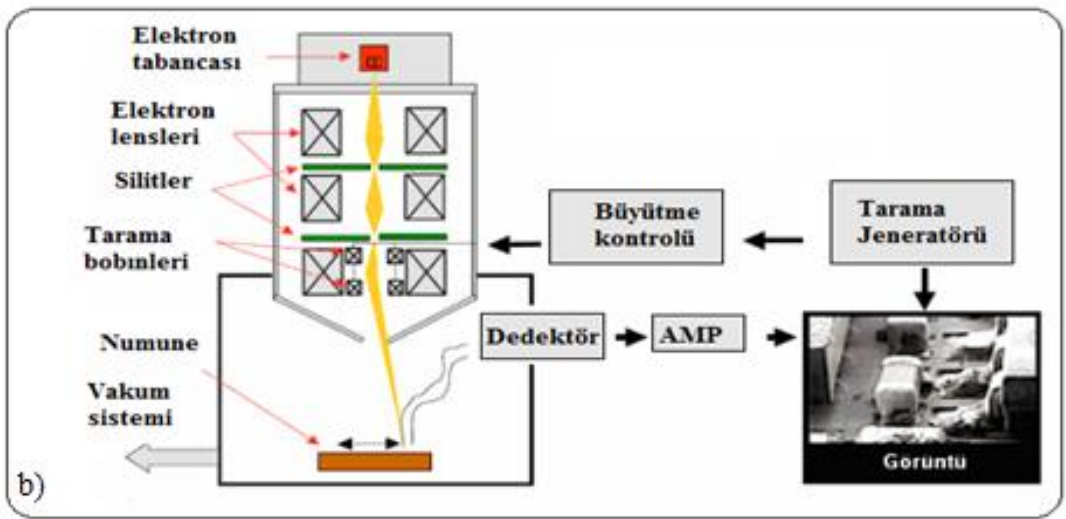
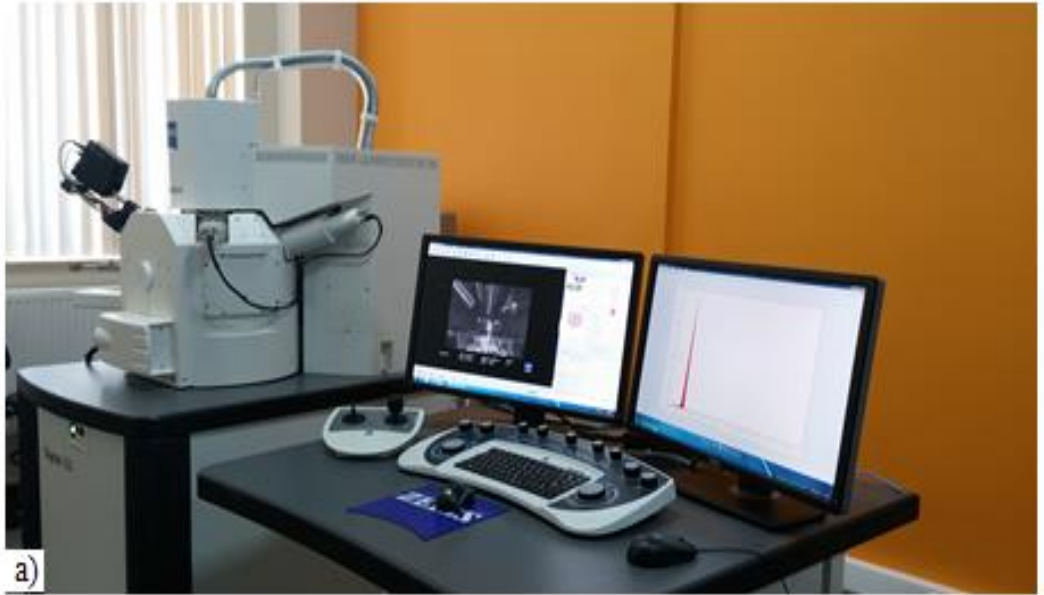
**Şekil 2.9.** XRD ölçüm cihazı (Bruker D2 Phaser).

Bu ışınlam sayacı ile kırınım açısının, şiddetine göre nasıl değiştiğini gösteren kırınım desenleri elde edilir. Bu kırınım desenleri incelenerek malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi edinilir (Ashkhası Doktora tezi 2017).

### **2.13. Taramalı Elektron Mikroskobu**

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), en yaygın olarak kullanılan yarıiletken karakterizasyon sistemidir. SEM tekniğinde odaklanmış yüksek enerjili bir elektron demeti kristal yüzeyinde sinyal değişimini esas alan bir tekniktir. Elektron demeti numune yüzeyi ile etkileştiği zaman sinyal değişimleri meydana gelir. Oluşan sinyal değişimleri yüzeyin kimyasal bileşimi, yüzeyin haritası, kristal yapı tayini ve malzemedeki yönelimler gibi önemli bilgiler verir. Çoğu uygulamalarda numune yüzeyi üzerinde geniş bir alan taraması yapılarak veriler toplanır. Bu veriler ile iki boyutlu görüntü oluşturulur. SEM'deki incelenecek malzeme katı olmalıdır. Elektron tabancası tarafından üretilen yüksek enerjili elektron demeti bir takım elektromanyetik lenslere doğru hızlanırlar ve yüksek kinetik enerji kazanırlar. Bu yüklü parçacıkların manyetik alandaki hareketi esas alınarak, iki çift bobin numune yüzeyinin dikdörtgen bir bölgesi üstüne demeti yansıtır ve gelen elektron demetini numune üzerine odaklanırlar. Gelen elektronlar ile numune arasındaki etkileşme olur ve numune yüzeyinden yüksek enerjili elektronlar saçılırlar. Bu elektron demeti numuneye ulaştıktan sonra numune tarafından yavaşlatılırlar ve bu kaybedilen enerji farklı sinyaller şeklinde dağılır. Saçılmayı gelen elektron demetinin enerjisi, hedef malzemenin kütle yoğunluğu, numuneyi oluşturan elementlerin atom numarası etkiler. Numune üzerine çarpan birincil elektronla diğer atomik elektronlara ve örgüye transfer ederler. Yüzeyden saçılan elektronlar detektörde kaydedilir. Saçılan bu elektronlara ikincil elektronlar denir. Elektronun enerjisi tamamen ısıya dönüşürse bu bir fonon saçılmasına yol açar ve elektron daha büyük açılarda saçılır. Elektronların numune ile etkileşmesinde, elektronlar arasındaki esnek olmayan çarpışmalar x-ışınlarının oluşmasına sebep olabilir. Uyarılan atom elektronları daha düşük enerji hallerine döndüklerinde elementin özelliğine göre farklı dalga boylarında x-ışınları yayarlar. Bu teknik numunenin

hacminde bir değişikliğe neden olmaz. SEM tekniği analiz edilecek yüzey düz ve iletken olmalı ancak iletken olmayan bir yüzey söz konusu ise altın gibi birkaç atomik tabakadan oluşan iletken bir metal yüzeyle kaplanmalıdır. SEM ile görüntüde sağlanabilecek büyütme  $M=W/w$  ile verilir. Burada  $W$ , ekranın genişliği (CRT),  $w$  numune boyunca çizgisinin genişliğidir.  $W$  bir sabit olduğundan  $w$ 'ya azaltarak büyütme ( $M$ ) artırılabilir. Bir SEM sisteminin şeması Şekil 2.10a'da verilmektedir.



Şekil 2.10. a) Kristallerin SEM ve EDAX ölçümlerinin alındığı cihaz b) Tipik bir SEM sisteminin şeması.

Malzeme odaklanmış elektron demeti ile taranır veya ikincil geri saçılmış elektronlarla dedekte edilince SEM tekniğindeki görüntü oluşturulur. Şekil 2.10b taramalı elektron mikroskobun çalışma şemasını göstermektedir. SEM görüntüsünü veren ikincil elektronlardır. Saçılmış elektronlarında görüntü verdiği olmuştur. Kristal malzemenin yüzeyi tamamen homojen ise hiç görüntü oluşmaz çünkü burada elektronlar saçılmaz. Buna SEM görüntüsünün kontrastı denir. Bu durum birçok faktörle değişir. Bileşik yarıiletkenlerin tümünde durum böyledir. Yani malzemenin yüzeyi farklı atomlardan oluşur ve geri saçılan elektronlar sayesinde bir kontrast elde edilir. SEM görüntüsünün kontrastı atom numarası ile doğru orantılıdır. Etkileyen bir başka faktör ise yüzey şartları ve bölgesel elektrik alanın olmasıdır.

Bütünleşik devre elemanları incelenirken yüzey yüklerini azaltmak veya mümkün ise yok etmek çok önemlidir (Pfeiffer *et al.* 2006). Yani SEM görüntüsü için yüzeyin iletken olması gerekir. Bundan dolayı yalıtkan malzemelerin SEM görüntüsü alınamamaktadır.

Tipik SEM cihazları yüksek vakum gerektiren, kuru ve iletken yüzeyleri inceler. Bir nm'den daha yüksek çözünürlük taramalı elektron mikroskobu kullanılarak elde edilir. SEM cihazlarının avantajları; çözme gücü, büyütme oranı ve çözme derinliğidir. Dezavantajları; vakumlu ortam gerekmesi, numunenin iletkenlik göstermesi ve cihazın bakım masraflarının fazla olmasıdır. SEM, TEM ve HDTEM kristal malzemenin morfolojik yapısının analizinde en çok kullanılan yöntemlerdir. En fazla kullanılan SEM cihazıdır. Kristal bir malzemenin büyütülmüş halini görebilmek için taramalı elektron mikroskobu kullanılır. Görüntünün oluşmasında elektron demetinden faydalanılır. Bilinen üç çeşit SEM vardır. Bunlardan biri olan taramalı elektron mikroskobu; lens sistemi, tarayıcı bobinler, elektron tabancası, katot ışını tüpü ve bir elektron toplayıcısından meydana gelir. Elektronların enerjisi kristal malzemeler için 10-30 keV civarındadır. Yalıtkan malzemeler de ise daha küçük bir değerdedir. Elektronların kullanılması sonucunda daha geniş büyümeler ve alan derinliğinin daha yüksek olması taramalı elektron mikroskobunu optik mikroskoplara göre daha avantajlı

kılmaktadır. Yani taramalı elektron mikroskoplarının çözünürlükleri optik mikroskoplardan daha iyidir.

SEM tekniğinin yarıiletken malzemelerde en çok kullanılmasının sebebi devredeki aygıtların yüzeylerinin görüntülenmesi, devre elemanlarında hata analizi, eklem derinlikleri, MOSFET kanal uzunluklarının belirlenmesi gibi birçok ölçümlerin alınmasıdır. Büyütülen yarıiletkenin morfolojik analizleri ve tanecik büyüklük ölçümlerinde de sık kullanılır.

#### **2.14. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi**

Enerji Dağılım Spektrometresi (EDAX), SEM cihazına bağlı olarak çalışmaktadır ve bu cihazla karakteristik x-ışınları kullanılarak malzemede seçilen bir bölgenin kalitatif ve yarı kantitatif element analizleri yapılmaktadır. Mikron-boyutundaki bir bölgede bile nokta veya alan analizi yapılabilmektedir. Ayrıca seçilen bir çizgi boyunca element kompozisyonundaki değişimler grafiksel olarak elde edilebilmektedir. Cihazın, seçilen bir alandaki elementlerin dağılımını gösteren x-ışınları haritalama özelliğinden de faydalanılabilmektedir. EDAX analizi temel olarak bir elektron demetinin malzeme yüzeyine düşürülerek gerçekleşmesine dayanan bir analiz yöntemidir. Bu yöntemde elektron demeti malzemenin içinde bulunan elektronlar ile etkileşerek (çarpışma) malzeme içindeki elektronların yörüngelerinden çıkmasına neden olurlar. Ayrıca malzeme yüzeyine çarpan daha yüksek enerjili elektronlar ise numunenin yüzeyinde bulunan elektronların yapıdan ayrılmasına neden olur. Şayet malzemedan ayrılan bu elektronlar çekirdeğe yakın yörüngelerden ise ilgili atomlar kararlılıklarını kaybedecektir. Dolayısıyla atomların yeniden kararlı duruma geçmeleri için çekirdekten uzak yörüngelerdeki elektronlar çekirdeğe yakın olan yörüngelerdeki boşluklara geçecektir. Bu işlemde sonra, dış yörüngeden iç yörüneye geçen elektron bir miktar enerji kaybedecektir. Bu kaybedilen enerji malzemedan yayılan bir x-ışını biçiminde olacaktır.



### 2.15. GaS Yapısal Analizinde Kullanılan Eşitlikler

Büyütülen GaS ikili yarıiletkenlerinin yapısal analizi Cu, K $\alpha$  radyasyonu kullanan 4° 'den 90° 'arasında değişen 2 $\theta$  ve 0,6° s<sup>-1</sup> tarama oranını ve dalga boyu ( $\lambda= 1,54184 \text{ \AA}$ ) olan x-ışını kırınım cihazı (2D Phaser Bruker) ile yapılmıştır. XRD kullanılarak düzlemler arası mesafe  $d_{hkl}$  Bragg kırınım yasası ile hesaplanmıştır. Örgü parametreleri  $a = 3,585 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.585 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,50 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  hegzagonal yapı için aşağıdaki verilen eşitlikten hesaplanabilir.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.5)$$

Burada h,k,l örgü düzlemleridir.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \Rightarrow d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (2.6)$$

Burada n atomik düzlem numarası,  $\theta$  Bragg açısı,  $\lambda$  kullanılan x-ışınların dalga boyudur. Büyütülen tek kristallerin tanecik büyüklüğü (D) Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplanır (Cullity 1972)

$$D = \kappa\lambda/(\beta \cos \theta) \quad (2.7)$$

Burada K Scherrer sabiti,  $\lambda$  x-ışınların dalga boyu ( $\lambda=1,54184 \text{ \AA}$ ) ve  $\theta$  Bragg kırınım açısıdır (Gürbulak *et al.* 2014; Şata 2017).

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta} - \epsilon \tan \theta \quad (2.8)$$

$\beta$  (FWHM) kırınım pikinin yarı yüksekliğinin tam genişliğidir. Yarıiletkenin zorlanma derecesi aşağıdaki formül ile bulunur:

$$\varepsilon = (\beta \cos \theta) / 4 \quad (2.9)$$

Dislokasyon yoğunluğu;

$\delta = \frac{1}{D^2}$  veya  $\delta = \frac{15\varepsilon}{aD}$  formülleri kullanarak bulunur (Abdullah *et al.* 2010). Burada  $a$  kristalin örgü sabitidir.

Kristallerde mikro gerinim veya mikro zorlanma  $\sigma$  (microstrain) Rietveld analizi eşitliği ile elde edilir.  $\sigma$  değerindeki azalma numune yaşlanması ile de ilişkilidir.

$$\sigma^2 = \left( \frac{K\lambda}{\sin \theta} \right)^2 \cdot \left[ \left( \frac{\beta \cos \theta}{K\lambda} \right)^2 - \frac{1}{d_s^2} \right] \quad (2.10)$$

Tabakalı numunenin birim alan başına kristal sayısı (N),

$$N = \frac{t}{D^3} \quad (2.11)$$

$D$  tanecik büyüklüğü ve  $t$  numune kalınlığıdır. Kristallerde mikro gerinim veya mikro zorlanma  $\sigma$  (microstrain) Rietveld analizi eşitliği ile elde edilir.  $\sigma$  değerindeki azalma numune yaşlanması ile de ilişkilidir (Afsoun 2017).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Galyum ve Sülfür Elementleri

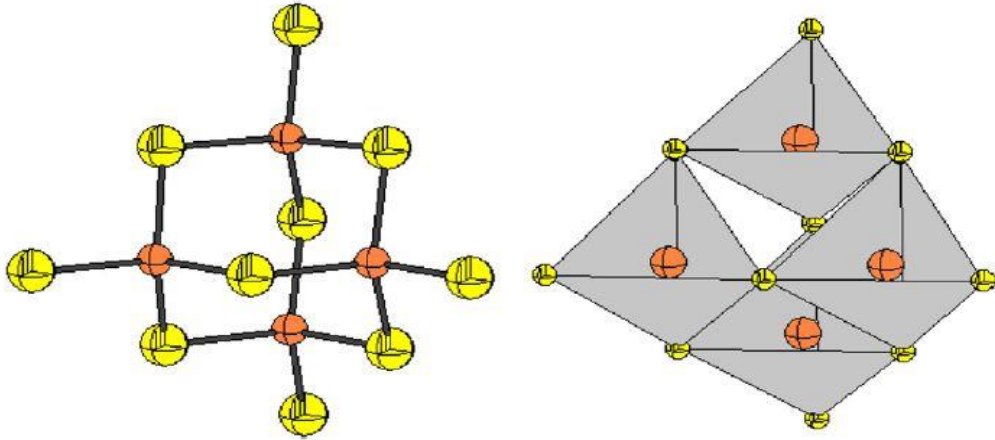
Galyum (Ga) elementi, boksit ve çinkonun saflaştırılması esnasında alüminyum ile beraber elde edilmektedir. Başka bir deyişle Ga elementi bir yan üründür. Periyodik çizelgenin III-A grubunda yer almaktadır. En çok kullanılan bileşikleri GaN ve GaAs'tır. Galyum elementinin kararlı bir yapı sergilemesi kuru havada gerçekleşir. Nemli havada ya da oksijen varlığında yüzeyi mattır. Havada ısıtıldığında yüzeyi bir oksit katmanıyla kaplanmaktadır. Gümüş renkli metaldir ve grimsi mavi yansıma gösterir. Eritildiğinde Gümüş veya Kalay'a benzemektedir. Doğal halde bulunan galyum iki izotopun karışımından oluşmuştur. Bunlar; Ga-69 ve Ga-71. Galyum elementinin yoğunluğu 5,904 g/ml, erime sıcaklığı 29,76 °C (302,91 K), atom numarası 31 ve atom ağırlığı ise 69,723'tür. Galyum elementi katı halde ve zayıf metaldir.

Sülfür (S) elementi, tabiatta yaygın olarak bulunan genellikle sarı renkte kimyevi bir elementtir. Kimyada sembolü (S) olup çok eskiden beri bilinen elementlerden biridir. Periyodik cetvelde VI-A grubunda bulunur. Atom numarası 16, atom ağırlığı ise 32,064'tür. -2, +4 ve +6 değerliklerini alabilir. Oksijensiz bileşiklerinde kararlı olup daima -2 değerliklidir. Reaksiyon verme kabiliyeti oldukça iyi olup soygazlar hariç diğer elementlerin hepsi ile reaksiyon verir. Elementin erime noktası 119 °C, kaynama noktası ise 444,6 °C'dir. Kükürt havada 261°C'de hemen yanabilir. Isı ve elektrik iletkenliği zayıftır. Sülfürün yoğunluğu 2,07 g/cm<sup>3</sup>'tür. Kütle numaraları 29 ile 38 arasında değişen dokuz izotopu vardır. Tabiatta bulunan kükürtün takribi %95'i S-32 kararlı izotopudur. %4'ünü S-34 kararlı izotopu teşkil eder. Diğer kararlı izotoplarının kütle numaraları ise 33 ve 36'dır. Saf kükürt tatsız ve kokusuzdur. Karbon disülfürde ve karbon tetraklorürde çözünür, fakat suda çözünmez. Monoklink kristal yapıya sâhip olan sülfür hafif sarı renktedir. Kükürt ısıtılırsa, 115-120°C dolayında açık sarı renk alır. 160°C'de λ-kükürt hâlini alır. 160°C'den sonra renk koyulaşır ve polimerleşme başlar. 187 °C'de bütün kütle reçine gibi donar. 444,6 °C'de akıcı bir sıvı ele geçer.

### 3.2. Galyum Sülfür Yarıiletken Bileşiğın Genel Özellikleri

Son yıllarda ikili tabakalı yarıiletkenlere ilgi yapısal, optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle artmıştır. III ve VI grup ta yer alan elementlerden elde edilen ve formülü  $BX_2$  ( $B=Ga$  veya  $In$ ,  $X=S$ ,  $Se$  veya  $Te$ ) şeklinde olan tabakalı ikili yarıiletkenler yapısal özellikleri, opto-elektronikteki uygulamaları nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Tabakalı kristaller; tabaka içinde birbirine güçlü kovalent ve iyonik bağlarla bağlı atomlardan oluşan ayrı tabakalardan meydana gelir. Tabakalar ise birbirine daha zayıf olan Van der Waals bağları ile bağlıdır (Gürbulak *et al.* 2004).

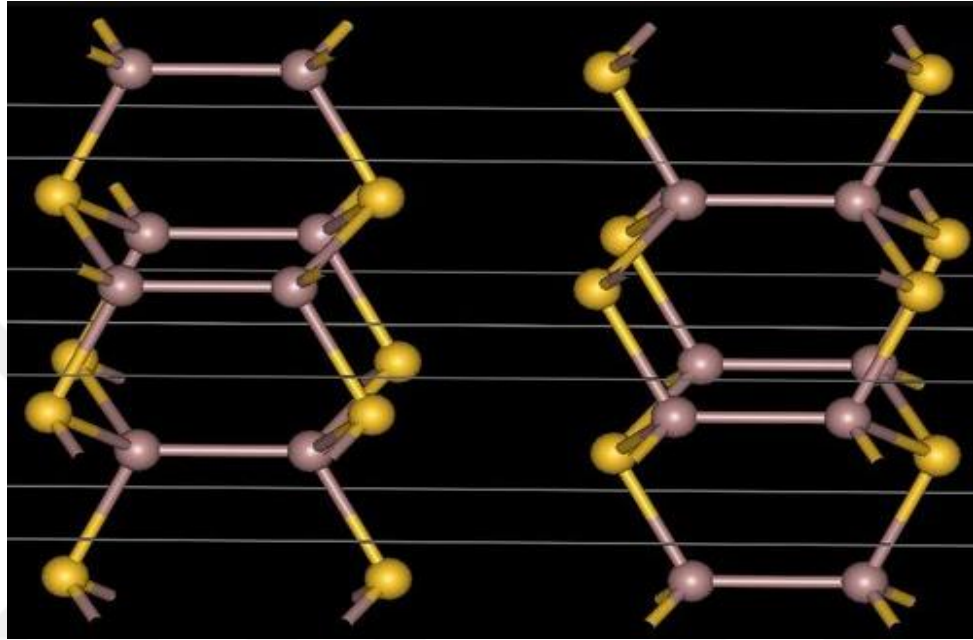
GaS kristalinin düzenlenmiş üç boyutlu bir yapısı vardır. Dört  $GaS_4$  tetrahedra,  $[100]$  yönünde uzanan tabakalar oluşturmak için sırasıyla köşelere doğru bağlanmış  $GaS_{10}$  tipinde adamantin benzeri birimler oluşturur (Şekil 3.1) (Delgado *et al.* 2006).



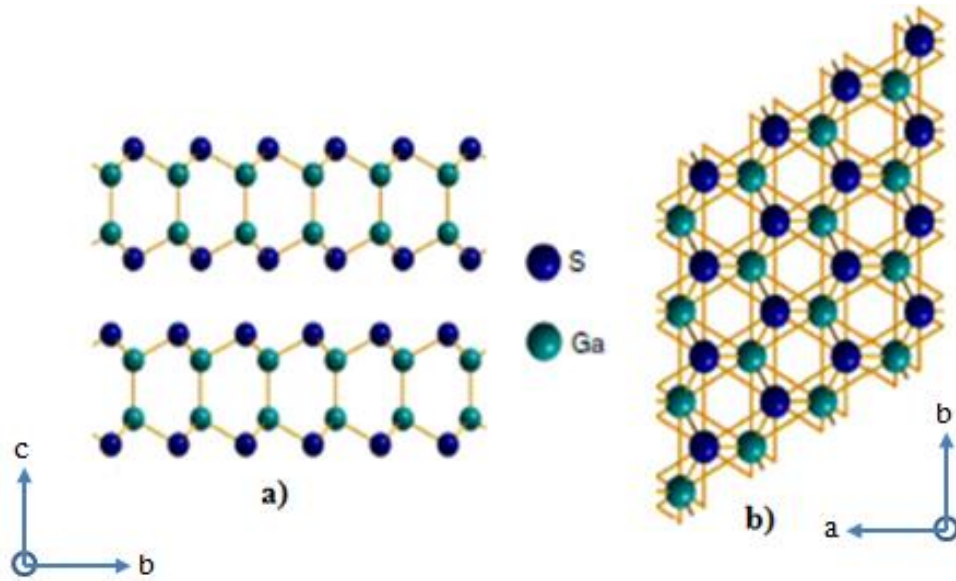
**Şekil 3.1.** Dört  $GaS_4$  tetrahedra için köşelere doğru bağlanmış adamantin  $GaS_{10}$  birimleri (Delgado *et al.* 2006).

GaS kristalinin özellikler incelendiğinde GaSe'ye benzer şekilde tabakalı yapıya sahiptirler. Hekzagonal yapı oluştururlar. Tabakalı yapılar oldukça fazla anizotropik özelliklere sahiptirler. Sarı renkte olan GaS kristali çok kırılğan, yumuşak ve kolayca bölünebilen tabakalar halinde kristalleşir. Oda sıcaklığında 2,51 eV'luk bir enerji bant aralığına sahiptir. GaS; S-Ga-Ga-S tabakaları şeklinde kristalleşir. Isıya ve ışığa

duyarlıdır. GaS sıkı paketli tabakalarını gösterimi anyon tabakalar, Ga atomları merkezli S tetrahedron tabakalardan meydana gelmektedir ve Şekil 3.2'de gösterimi ve Şekil 3.3'de sıkı paketli GaS kristalinin yandan ve üstten görünüşü verilmiştir.

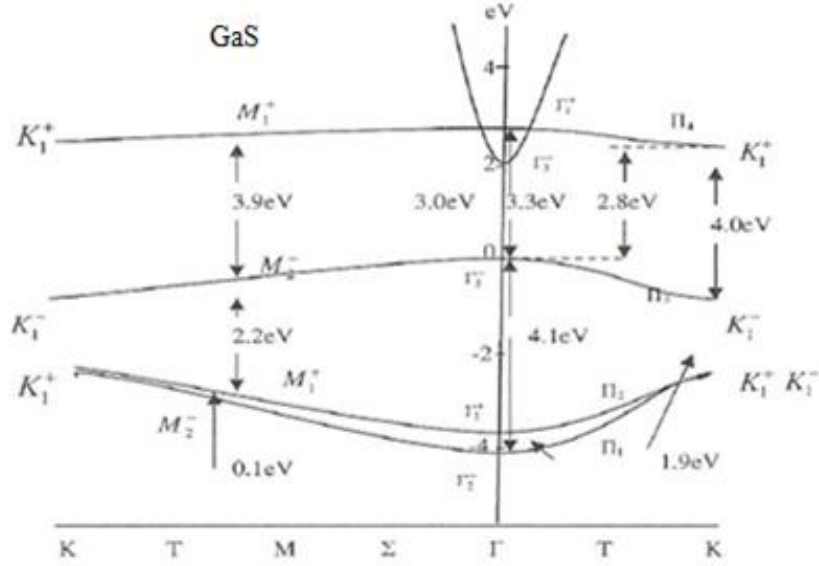


Şekil 3.2. GaS kristalinin sıkı paketli tabakalarını görünümü (Işık 2012).



Şekil 3.3. İki boyutlu (2D) Ga-Ga ve Ga-S kovalent bağlarından oluşan GaS yarıiletkenin a) Yan görünümü b) GaS kristalinin üstten görünüşü (Carey *et al.* 2017).

GaS yarıiletkenin bant yapısı diyagramı (Kamimura ve Nakao 1968), şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. GaS kristalinin bant yapısı (Kamimura and Nakao 1968).

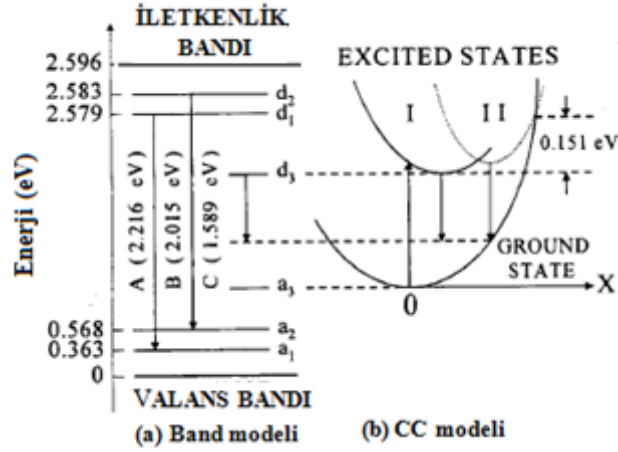
GaS yarıiletkenin kimyasal formülü, yoğunluğu, kristal yapısı, uzay grubu vs. bilgiler Çizelge 3.1 'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. GaS yarıiletkenin hakkında genel bazı bilgiler.

Kimyasal formül	Rengi	Yoğunluğu	Yasak enerji aralığı
GaS	Sarı	3,86 g cm <sup>-3</sup>	~2,6 eV
Erime noktası	Manyetik alınganlık	Kristal yapısı	Uzay grubu
965°C (1.238 K)	-23,0x10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> /mol	hekzagonal	P6 <sub>3</sub> /mmc,
<b>Birim hücre parametreleri</b>			
a = 0,360, b = 0,640 nm, c = 1,544 nm, α = β = 90°, γ = 120°			

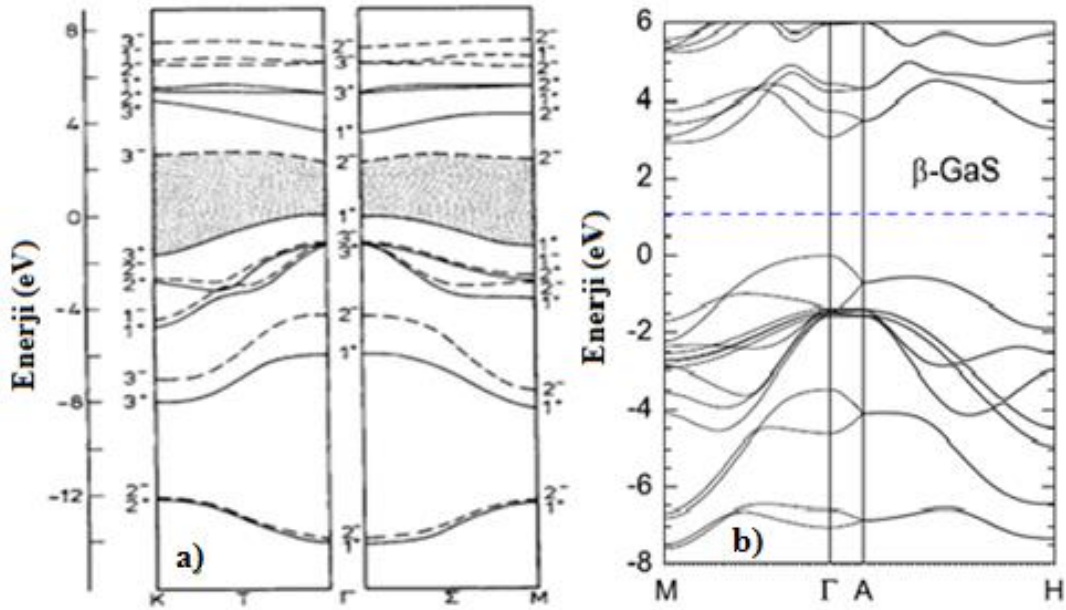
Donör-alıcı çifti rekombinasyon süreçleri için 59 K'deki GaS'de önerilen model. A ve B bantları, bant boşluğundaki d<sub>1</sub>-1 ve d<sub>2</sub>-a<sub>2</sub> seviyeleri ile ilişkilendirilirken, C grubu alıcı ve donör seviyelerinden türetilen CC modelinin temel ve uyarılmış durumlarıyla

ilişkilidir. GaS yarıiletkenini enerji bant modeli Aydınlı, *et al.* (2000) tarafından Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. GaS yarıiletkenini enerji bant enerji modeli (Aydınlı *et al.* 2000).

Şekil 3.6’da Margaritondo *et al.* (1977) tarafından yapılan bir çalışmada tabakalı GaS yarıiletkenin elektronik bant yapısı irdelenmiştir.



Şekil 3.6. İki boyutlu GaS yarıiletkenin a) Elektronik bant yapısı (Margaritondo *et al.* 1977) ve b) (Brudnyi *et al.* 2015).

### 3.3. GaS Yarıiletkenin Büyütülme Prosedürü

Yarıiletken bileşiklerinin üretilmesinde büyütme tekniğinin seçilmesi önemli bir aşamadır. Büyütme yönteminin seçiminde dikkat edilmesi gereken bazı önemli hususlar bulunmaktadır; ilk olarak büyütülecek olan bileşiğin buhar basıncının ne olduğu bilinmeli, bileşiği oluşturacak olan elementlerin karakteristik özellikleri ve bileşiğin kimyasal aktifliği göz önüne alınmalıdır. İkincisi, büyütülecek olan GaS bileşiğin faz dönüşümlerinin olup olmadığı belirlenmelidir.

Büyütülecek olan yarıiletkenlerde kullanılan elementlerin (Ga ve S) hem buhar basınçlarının çok yüksek olması hem de ampullere yapışma sorunu bulunmaktadır. Bu sorunların en aza indirilmesinde en önemli faktör kullanılmak istenilen büyütme tekniğinin seçimidir. GaS yarıiletkenin büyütülmesinde kristal büyütme laboratuvarı şartlarında modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger büyütme yönteminden faydalanılmıştır. Ayrıca literatüre bakıldığında bu yöntemle büyütülen kristallerin kaliteli olması, araştırmacının bu yöntemi kullanma sebeplerinden biridir. Bu yöntemde, kapalı bir kuvars tüp içinde eriyik halde bulunan elementlerin, bölge sıcaklığının kontrollü değişimi ile büyüme doğrultusunda kristalleşmeleri sağlanılmaktadır. Büyütme yönteminde kullanılan ampul sabit bırakılarak iki ayrı sıcaklık bölgesine sahip olan fırının sıcaklığı değiştirilerek büyütme işlemi yapılmaktadır. Böylelikle kristalleşme, hareketsiz olan ampul içinde gerçekleşeceğinden olası titreşimler en aza indirilmiş olabilmektedir.

Bu çalışma kapsamında kristal büyütme fırını, Bridgman-Stockbarger büyütme tekniği ile kristalleri büyütmeye olanak verecek şekilde iki bölge (zonlu) olarak üretimi gerçekleştirilmiştir. Büyütme fırını tüpü iç yarıçapı 4 cm, dış yarıçapı ise 5 cm olan 1800 °C'ye dayanıklı bir m uzunluğunda alümine seramik bir boru kullanılarak hazırlanmıştır. 0,8 mm çaplı 4 adet kanthal rezistans teli 6 mm çap ve 2 mm hatve verilerek spiral şeklinde hazırlanmıştır. Elde edilen spiral rezistansların yalıtımı seramik boncuklarla yapılmış ve her bir rezistans için, fırın tüpünün bölge başlangıçlarına delinmiş bir mm çaplı çapraz iki deliğin birinden geçirilip diğerinden çıkarılmasıyla



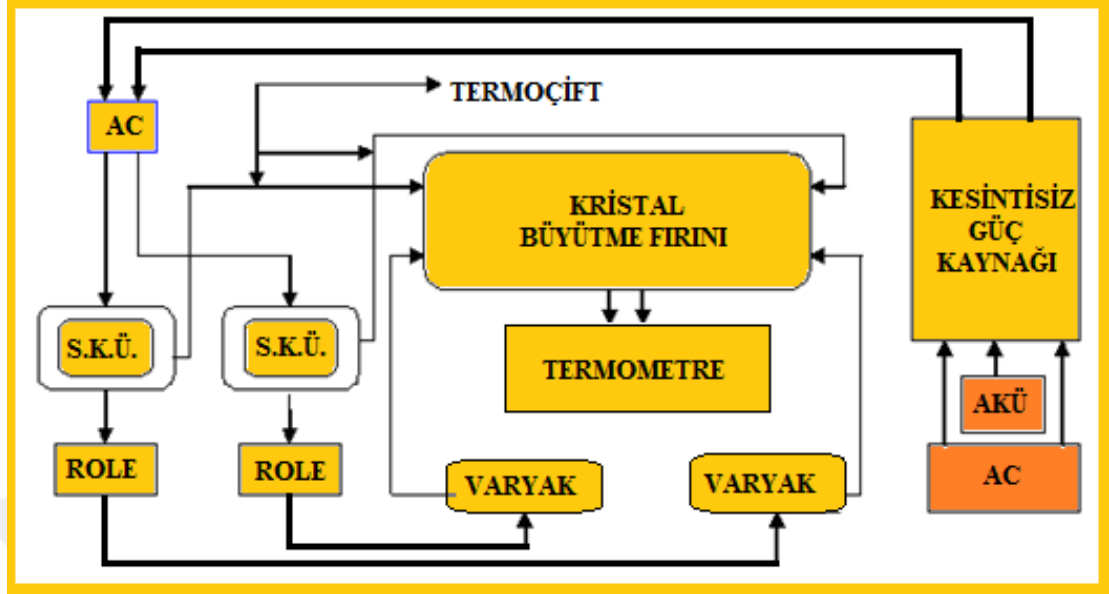
sabitleştirilerek, ısıtma rezistansının ikisi birinci zona, diğer ikisi de ikinci zona sarılarak fırın tasarlanmıştır.

Fırın tüpü etrafına sarılan rezistans telden geçen akımın oluşturacağı elektrik ve manyetik alanı sıfırlamak için her bir zona sarılan iki spiralden birinci spiralın zon başlangıç ucu, ikinci spiralın bitiş ucuna birleştirilerek elde edilen iki uç seramik klamenslere bağlanmıştır. Fırın tüpünün her iki zonunun sıcaklık kontrolü için her zonun merkezine açılan 2 mm çaplı deliklerden geçen K-tipi termo çift yerleştirilmiştir. Alümine seramik borunun ve ısıtıcı telin etrafı zirkonyum battaniye ile sarılarak termal yalıtkan sağlanmıştır.

Kristalin erime sıcaklığında, çalkalama işleminin gerçekleştirilmesi için küçük bir motor kullanılarak fırının yatay ve dikey pozisyonlar arasındaki hareketi sağlanmıştır. Fırın tüpü 2,5 cm köşebent demirden yapılan kafes kutu içerisine yerleştirildikten sonra, 4 adet termoçift ve elektrik bağlantıları fırının ön paneline kurulmuştur. İki zonlu kristal büyütme fırının fotoğrafı Şekil 3.7’de ve şematik görünüşü ise Şekil 3.8’de verilmiştir.



**Şekil 3.7.** GaS yarıiletkenin büyütüleceği fırınının fotoğrafı (Gürbulak 1997).



Şekil 3.8. Kristal büyütme sisteminin şematik görünüşü.

Kristal büyütmede kullanılacak olan ampullerin hazırlanmasında bir metre uzunluğunda iç çapı 10 mm ve et kalınlığı 1,5 mm olan kuvars cam boruları kullanılmıştır. Bu borular 50 cm uzunlukta olacak şekilde kesilmiş ve boruların bir ucu kristal büyütme amacına göre uygun bir biçimde şekillendirilerek kapatılmıştır. Literatürde konik uçlu cam borularda en iyi büyütmenin gerçekleştirildiği rapor edildiğinden, ilgili çalışmada cam borunun ucu konik olacak şekilde iki boğumlu olarak biçimlendirilmiş ve kapatılmıştır. Bu cam borunun tercihindeki öncelik GaS yarıiletkenin düzgün bir biçimde büyümesini sağlamasından dolayıdır. Daha sonra kesilen bu cam borular belli aşamalar izlenilerek temizleme işine tabi tutulmuştur.

Temizleme işlemi şu adımlardan oluşmaktadır; ilk olarak tüpler de iyonize su ile yıkanmış ve yüzeyde oluşmuş olan kirlerin temizlenmesini sağlamaktır. Daha sonra, silika ampuller %40 oranında sulandırılmış  $\text{HNO}_3$  içinde 15 dakika bekletilerek yüzeydeki metalik kirlerin temizlenmesi sağlanmıştır. Bu işlemden sonra ampuller tekrar de iyonize su ile yıkatılmıştır. Daha sonra ampuller 36 saat boyunca sıvı temizlik deterjanı içerisinde bırakılarak iç ve dış cephelerde oluşan toz ve yağ parçacıklarının temizlenmesi sağlanmıştır. Bu işlemden sonra ampuller %40 oranında sulandırılmış HF içerisinde 5 dakika (yüzeyin aşınmayacağı zaman) boyunca bırakılarak yüzeyin

aşınmayacağı herhangi bir kirlilik bulunamaması sağlanmıştır. Bu işlem yapıldıktan sonra ampuller bir kez daha de iyonize su ile yıkanmış ve ampullerin içerisi de aseton ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakılmıştır. Tüm bu işlemler eldiven kullanılarak yapılmıştır.

### 3.4. GaS Elementlerinin Tartımı ve Ampullere Yüklenmesi

Temizleme işlemine tabi tutulmuş olan silika ampuller, önceden hazırlanmış olan elementler konulmak üzere şu işlemlerden geçmiştir. İlk olarak 5N saflıktaki Galyum (Ga) ve Sülfür (S) elementleri molar olarak %99.999 Ga ve %99.999 S elementlerinden alınmıştır. Bu oranların seçilmesindeki temel etken literatürde değinildiği gibi en kaliteli büyütmenin sağlanıyor olmasından kaynaklanmaktadır. Silika ampulün boyutu ve elementlerin buhar basınçları gibi ölçütler göz önüne alınarak iki elementin toplam ağırlığı 50 g olarak belirlenmiştir. Kimyasal elementleri, kimyasal temizleme işlemi yapılmış ampullerin yüklenmesi için şu işlemler yapılmaktadır Bu çalışmada bileşen elementlerin toplam ağırlığına, ampul boyutları ve elementlerin buhar basınçlarını dikkate alınarak belirlenmiştir. Kristali oluşturacak her iki elementin miktarları,

$$\sum Ga = \frac{\sum A_{Ga}}{\sum A} \quad \sum S = \frac{\sum A_S}{\sum A} \quad (3.1)$$

$$\%Ga = Ga(\sum Ga) \times 100 \quad \%S = S(\sum S) \times 100 \quad (3.2)$$

$$W_{Ga} = 50 \times (\%Ga) \quad W_S = 50 \times (\%S) \quad (3.3)$$

şeklinde stokiyometrik oranlarda alınarak,

$$W_{Ga} + W_S = 50 \quad (3.4)$$

olacak şekilde (3.1-4) eşitlikleri kullanılarak elde edilmiştir.

Burada M toplam kütle ve A ise atomik kütle numarasıdır. Galyum direk kütlesi belirlendikten sonra sülfür hesaplanmıştır. Ga elementinin yüzeyindeki bakıroksitin uzaklaştırılması için %40 oranında seyreltilmiş HNO<sub>3</sub> kullanılmış ve HNO<sub>3</sub>'ü temizlemek için asetonla yıkanmış deiyonize su ile uzun bir süre çalkalandıktan sonra kurutulmuştur. Ölçülen miktarlar ampuller içine yerleştirilmiştir. Ga ve S elementlerinin miktarları belirlenirken çok hassas bir terazi (virgülden sonra dört anlamlı rakama kadar ölçüm yapan) kullanılmıştır. Kesme işleminden önce büyütülecek olan Ga elementler 4-5 dakika boyunca birçok kimyasal çözeltisinde bekletilmiş ve sırasıyla aseton ve metanol ile yıkanarak temizlenmiştir. Bu işlemden sonra elementler de iyonize su ile yıkatılmış ve azot gazı ortamında kurutulmuştur. Böylece oluşabilecek oksitlenme ve kirliliğin önüne geçilmeye çalışılmıştır. Tüm bu işlemlerden sonra Ga ve S elementleri önceden hazırlanmış olan silika ampullere konulmuştur. Ampuller vakum sistemine bağlanarak vakuma alınmıştır. Basınç göstergesi yaklaşık olarak 10<sup>-6</sup> mbar değerine düşüncüye kadar vakumlama yapılmış ve vakumda iken asetilen-oksijen hamlacıyla ampullerin açık olan uçları kapatılarak büyütme işlemi için hazır duruma getirilmiştir.

Yarıiletken bileşikleri büyütme için kullanılan elementler, homojen olarak birbirleri ile karışımını sağlamak amacıyla önreaksiyon işlemine başvurulmaktadır. Bu sebepten ön reaksiyon yapılmasının iki önemli nedeni ortaya çıkmaktadır: İlk neden çalkalama imkânı verebilecek biçimde tasarlanmış olan ön reaksiyon fırınları bileşen elementlerin birbirleriyle iyice karışmasını sağlamaktır. İkinci neden olarak literatürden bilindiği gibi kullanılan elementlerin (Tl, Ga, S, Fe Se, Te vb.) bir kısmının tek başına buhar basınçları çok yüksektir. Bu elementlerin karışımlarından ortaya çıkan ikili ve üçlü yarıiletken bileşiklerde ise karışımın homojenliğini ve kimyasal reaksiyonun bitmesinden sonra buhar basınçları mükemmel bir şekilde aşağı değerlere düşmektedir. Sonuçta ön reaksiyona girmiş bileşiğin patlama riski ortadan kalkar ve doğabilecek olası tehlikeler bertaraf edilir.

### 3.5. Bridgman- Stockbarger Yöntemi

Yarıiletken kristal, belirli bir yerleşim düzeni ile bir araya gelen atomların meydana getirdikleri yerleşim düzeninin üç boyutta tekrarı ile meydana gelen yapılardır. Her yarıiletken kristal belli bir yerleşim düzenine sahip olduğundan farklı farklı büyütme teknikleri bulunmuştur. Kristalin yapısına uygun olan bir büyütme yönteminin seçilmesi daha kaliteli bileşiklerin elde edilmesi anlamına gelmektedir. Bu yüzden büyütülecek yarıiletken kristaline uygun bir tekniğin seçilmesi önem arz etmektedir. Literatürde de değinildiği gibi GaS yarıiletkeni ve diğer tabakalı bileşikler için en uygun yöntemlerden biri olarak Bridgman-Stockbarger yöntemi önerilmektedir.

Bu yöntemin birkaç versiyonu bulunmaktadır. İlk olarak dikey Bridgman yöntemi daha sonra yatay Bridgman yöntemi kullanılmıştır. Stockbarger ise bu yöntemin geliştirilmiş bir hali olarak ortaya çıkmıştır. Geleneksel Bridgman yönteminde sıcaklık değişimi sabit olan sabit bir fırının içinde hareketli bir ampul bulunmaktadır. Fakat Stockbarger ise hem fırını hem de ampulü sabit tutup bunu yerine sıcaklık gradyentini değiştirerek büyütme işlemini gerçekleştirmektedir. Bridgman yönteminde tek zonlu bir fırın yeterli iken Stockbarger yönteminde kullanılan fırın en az iki zona sahip olmalıdır ki büyütme işlemi yapılabilir. Stockbarger yönteminin geleneksel Bridgman yönteminden üstün yanı hareketten dolayı oluşabilecek yapı kusurlarını bertaraf etmesidir.

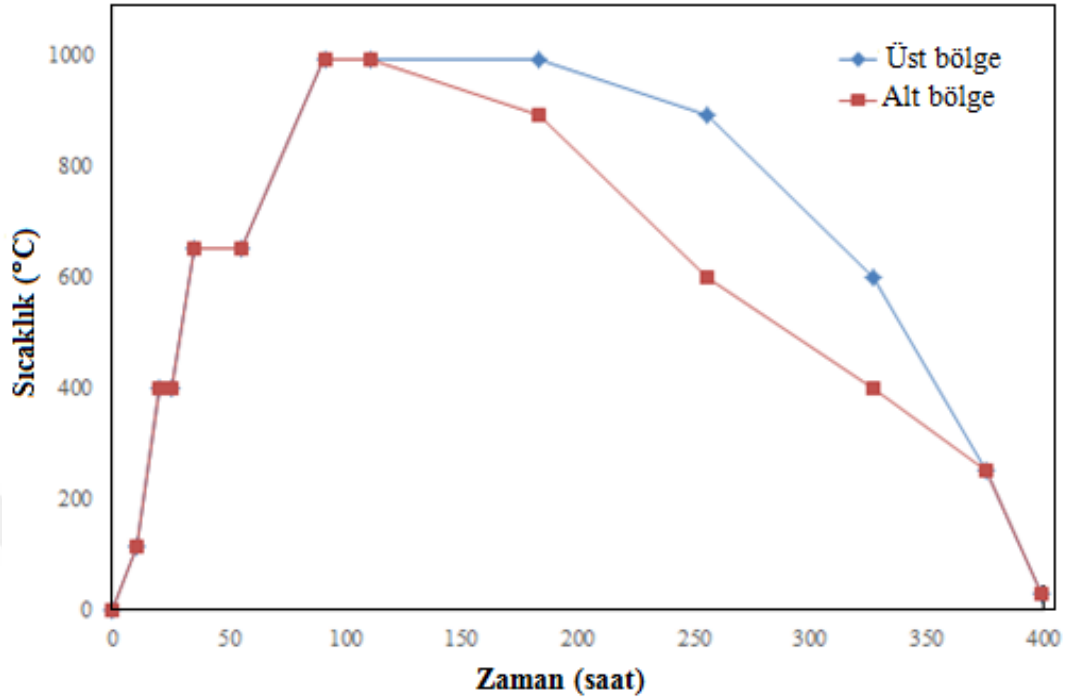
Stockbarger yönteminde büyütme işlemi şu adımlarla yapılmaktadır: Ampulün bulunduğu fırının üst bölgesi (sıcak olan bölge) ilgili bileşiğin erime sıcaklığından 50-80°C yüksek, alt bölgesi (soğuk olan bölge) ise bileşiğin erime sıcaklığından 50-80°C daha düşük sıcaklıkta ayarlanır. Ampul soğutma bölgesine gelecek şekilde ucu aşağı doğru olacak biçimde bir yönlendirmeye tabi tutulmaktadır. Buradaki temel amaç kristalin tek bir doğrultuda büyümesini sağlamaktır. Tek bir doğrultuda büyüme gerçekleşmesi kaliteli bir kristalin özelliğidir. Burada kullanılan büyütme tüplerinin uçlarının konik şeklinde olduğu ve böylece daha kaliteli kristal büyütmenin sağlandığı söylenebilir. Silika ampul oturağının sıcaklık gradiyenti boyunca sabit hızlarla indirilmesi için çeşitli yöntemlerin kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur. Potanın

oturağı bir metal çubuk üzerine oturtulur. Bu çubuk mekanik olarak ya manuel ya da bir elektrik motoru ile aşağı indirilir. İnme hız 0,05-0,10 cm/saat aralığındaki değişimlerle büyütülür. Daha nitelikli yarıiletken kristaller için daha düşük iniş hızları kullanılmaktadır. Silika ampulün bir seramik çubuk yerine bir metal çubuk üzerine oturtulmasının sebebi ısı akışının yarıiletken kristal boyunca olmasını sağlamaktır. Fırın içindeki izotermeler yatay doğrultuda oluşmaktadır. Bunun sonucunda büyümekte olan, katı-sıvı ara yüzeyindeki sıcaklık izoterm eğrileri de yatay doğrultuda oluşur.

Bu konuyla ilgili literatür incelendiğinde en uygun sıcaklık gradiyentinin  $25^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  olduğu bildirilmiştir. Fakat bu değer ne kadar düşük olursa o nispette daha kaliteli büyütme yapılabileceği unutulmamalıdır. Burada önemli bir husus ampulün mevcut sıcaklık gradiyenti boyunca sabit kalması gerekir. Büyüteceğiniz kristalin özelliklerine bağlı olarak sıcaklık gradiyenti  $2-10^{\circ}\text{C}/\text{saatlik}$  adımlarla azaltılarak işlem sürdürülebilir. Çalkalama fırının sıcaklık gradiyenti Gürbulak (1992) tarafından hazırlanmıştır.

### **3.6. GaS Yarıiletkenin Büyütülmesi**

Bazı araştırmacıların (Irie *et al.* 1979; Shih *et al.* 1986) rapor edildiği gibi büyütülecek olan yarıiletkenin öğütülüp ikinci bir ampule alınması sonucunda oksitlenme ve element kaybının olması gibi etkenler göz önüne alınarak ilgili elementler tek bir ampulde ve tek bir seferde büyütülmüştür. Böylelikle hem oksitlemenin hem de bileşen kaybının önüne geçilmiştir. Yarıiletken kristallerin büyütülmesinde uygulanmış olan sıcaklık programı Şekil 3.9'da verilmiştir. Ga elementin erime noktası  $29,76^{\circ}\text{C}$  ve sülfür elementinin  $119^{\circ}\text{C}$ 'dir. GaS yarıiletkenini erime sıcaklığı  $965^{\circ}\text{C}$ 'dir.



**Şekil 3.9.** GaS ikili bileşiği için uygulanan büyütme programı.

GaS yarıiletkeni termal iletkenlik sonucu galyumun kimyasal tepkimeye girip Galyum ve sülfürü eriteceği göz önünde bulundurularak fırının alt ve üst bölge sıcaklıkları sırasıyla 10 saat içerisinde 115°C'ye 10 saatte çıkarılmış 10 saat bekletilmiştir. 400°C'de 10 saate çıkarılmış ve 5 saat belletilmiştir. Böylelikle Galyumun erime sıcaklığından (Ga: 29,78°C erime sıcaklığı) yukarı olmasına ve Sülfür erime sıcaklığından (S: 119°C erime sıcaklığı) düşük olmasına dikkat edilerek Ga ve S arasında kimyasal tepkimenin sonlanması ve kimyasal reaksiyon hızının düşmesi öngörülmüştür. Sonra 400°C'den 650°C'ye 10 saatte çıkılmış ve 20 saat boyunca bu sıcaklıkta beklenilmiştir. Daha sonra 36 saatte 990°C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 20 saat bekletilmiştir. Bu ön reaksiyon işlemi sonucunda hem alaşımın buhar basıncı düşülmüş hem de sonraki büyütme adımındaki patlama veya çatlama problemleri en aza indirilmeye çalışılmıştır.

GaS karışımı Şekil 3.9'dan görüldüğü gibi, termal iletkenlik sonucu kimyasal tepkimeye girip galyum ve sülfürün buhar basıncını artıracak göz önünde bulundurularak fırının alt ve üst bölge sıcaklıkları sırasıyla 36 saat içerisinde 990°C'ye çıkarılmış ve basınç

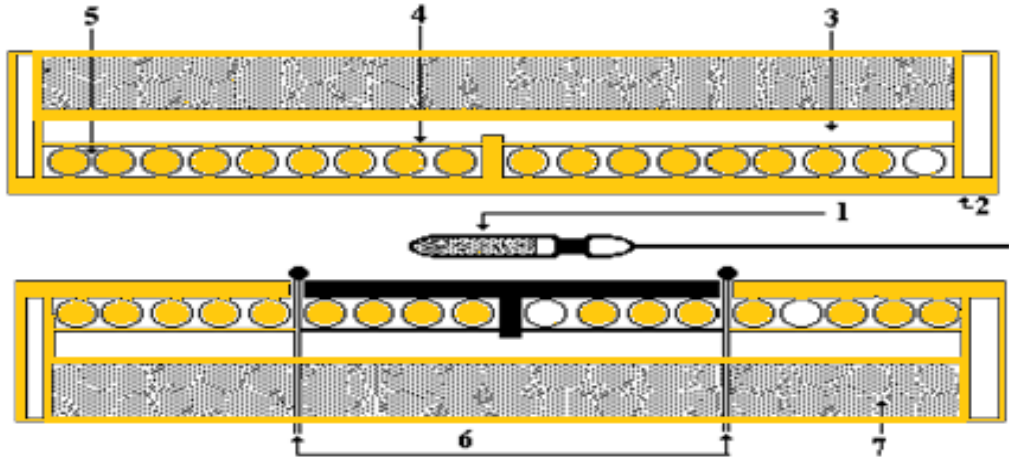
riski bertaraf edilmeye çalışılmıştır. Bu durum ampul içerisinde oluşan sıcaklığın ve basıncın ani bir şekilde artmasını engellemiştir. Galyum ve Sulfür elementlerinin homojen dağılımını sağlamak amacıyla fırının sıcaklık 990°C iken büyütme fırını yaklaşık olarak 40°'lik açı yapacak biçimde aşağı-yukarı hareket ettirilerek çalkalanma işlemi yapılmış ve fırın yatayla 75 °'lik açı yapacak şekilde sabitleştirilmiştir. Büyütme fırını çalkalama işlemi yapılarak ve reaksiyonun hızı ve elementler arasındaki etkileşimin belli bir hıza ulaşması sağlanmıştır.

Kristal büyütme fırının üst bölge sıcaklığı sırasıyla önce, 72 saat 990°C'de sabit tutulmuş, 72 saatte 890 °C'ye, 72 saatte 600 °C'ye, 48 saatte 250 °C'ye ve 24 saatte 30°C'ye düşürülmüştür. Fırının alt bölge sıcaklığı ise 72 saatte 890 °C'ye, 72 saatte 600°C'ye, 48 saatte 250 °C'ye, 24 saatte 30 °C'ye düşürülmüş ve fırın kapatılmıştır. Böylece aynı zamanda ve aynı büyütme sıcaklık programı kullanılarak, GaS ikili yarıiletken kristallerinin büyütme işlemi yaklaşık yaklaşık 12 gün ve ön reaksiyonla birlikte 17 gün 1 saatte tamamlanmıştır.

Büyütme işlemi sonunda büyütme fırınından çıkarılan ampuller bir kesici kullanılarak külçe yarıiletken kristalin, herhangi bir zor veya bozulmaya uğramadan kuvarz ampulden çıkarılması sağlanmıştır. Yarıiletken kristalin kirlenmesini engellemek için külçenin çok temiz bir ortamda muhafaza edilmesi, bu yarıiletken kristal üzerinde yapılacak olan araştırmaların doğruluğu açısından önem arz etmektedir.

Büyütülecek numunenin ampulünün kristal büyütme fırını içerisindeki yeri çok önemlidir. Çünkü burada sıcaklık gradiyenti doğrudan büyütmedeki en önemli faktörlerden biri olduğundan ampulün bu sıcaklıkta sabit kalması gerekir. Büyütme sıcaklığının oluşturulan bölgede değişmesi bile kaliteli bir kristal büyütme veya büyütmemeyi etkiler. Şekil 3.10 ampulün fırın içindeki konumunu temsil etmektedir.





**Şekil 3.10.** Yatay büyütme fırını. 1. Kuvars ampul, 2. Alüminyum tüp, 3. Zirkonyum battaniye, 4. Alüminyum folyo, 5. Kanthal rezistans (Cr-Al-Fe), 6. Termoçift, 7. Hava boşluğu (Gürbulak 1997).

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

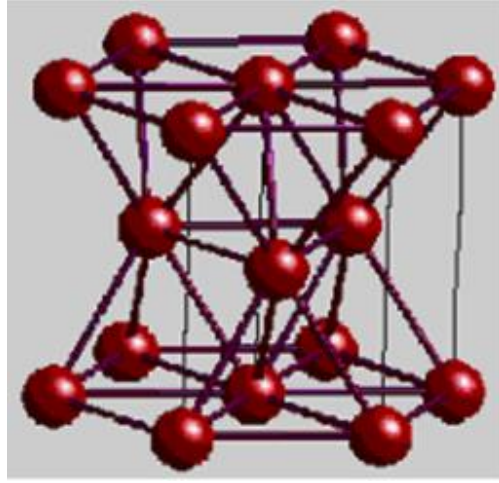
### 4.1. Deney Sistemleri ve Ölçümlerin Yapılması

Geliştirilmiş Bridgman-Stockbarger yöntemi ile büyütülen GaS yarıiletkenlerin yapısal özelliklerini ortaya çıkarmak amacıyla XRD ve SEM teknikleri kullanılmıştır. Yüzey morfolojisi, şiddet ortalaması, örgü parametreleri, kristal yapısı, zorlanma derecesi, dislokasyon yoğunluğu, mikro gerinim veya mikro zorlanma, tanecik büyüklüğü elde edilmiştir.

### 4.2. GaS İkili Bileşiğin XRD Analizi

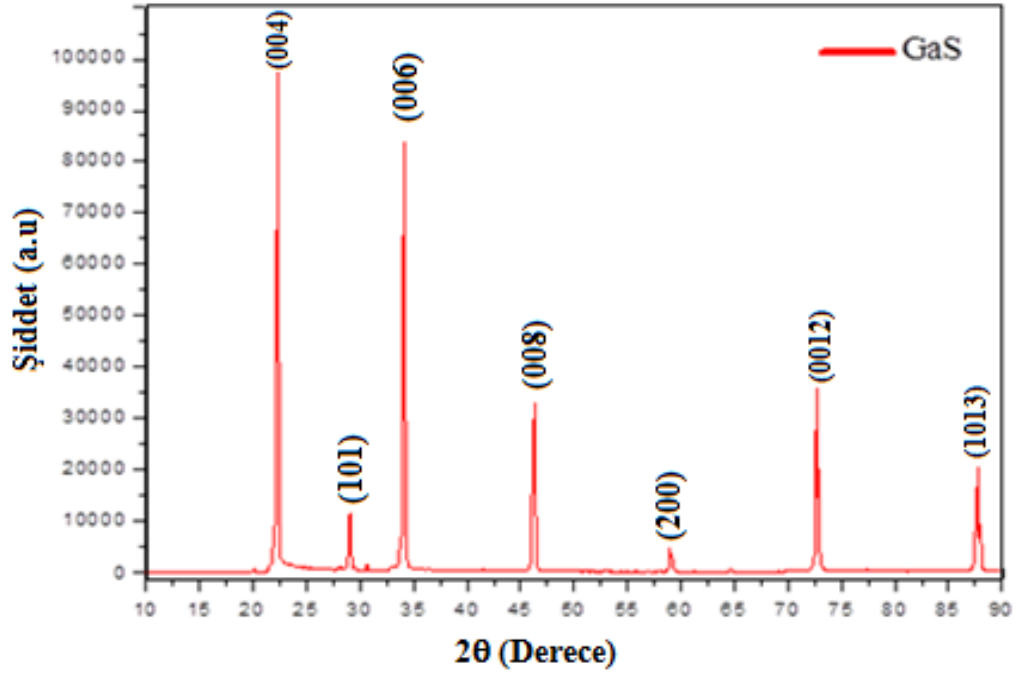
Modifiye Bridgman-Stockbarger yöntemi ile büyütülmüş olan GaS ikili yarıiletkenin oda sıcaklığında XRD spektrumları alınmıştır. Büyütülen üçlü bileşiklerin yapısal analizi için Cu, K $\alpha$  kullanan ve  $2\theta = 4^\circ$ 'den  $90^\circ$ 'ye kadar değişen ve 0,6 s tarama oranı ve dalga boyu 1,54184 Å olan x-ışınları kırınım cihazı kullanılmıştır. GaS ikili yarıiletken için en şiddetli pik olan (004) piki kullanılarak yarıiletkenlerin bazı kristal özellikleri hesaplanmıştır. Bu özellikler; yansıma düzlemleri arasındaki mesafe (d), tanecik büyüklüğü (D), zorlanma derecesi ( $\epsilon$ ), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ), birim alan başına kristal sayısı (N) ve mikro gerinim veya mikro zorlanmadır ( $\sigma$ ). Bu parametreler (2.2-8.) denklemleri kullanılarak hesaplanmış ve çizelge şeklinde aşağıda sunulmuştur.

Örgü parametreleri  $a = 3,585 \text{ \AA}$ ;  $b = 3,585 \text{ \AA}$ ;  $c = 15,50 \text{ \AA}$  elde edilmiş ve  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$   $\gamma = 120^\circ$  ve  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$  hesaplamalarda kullanılmış ve hekzagonal yapıda olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.1).

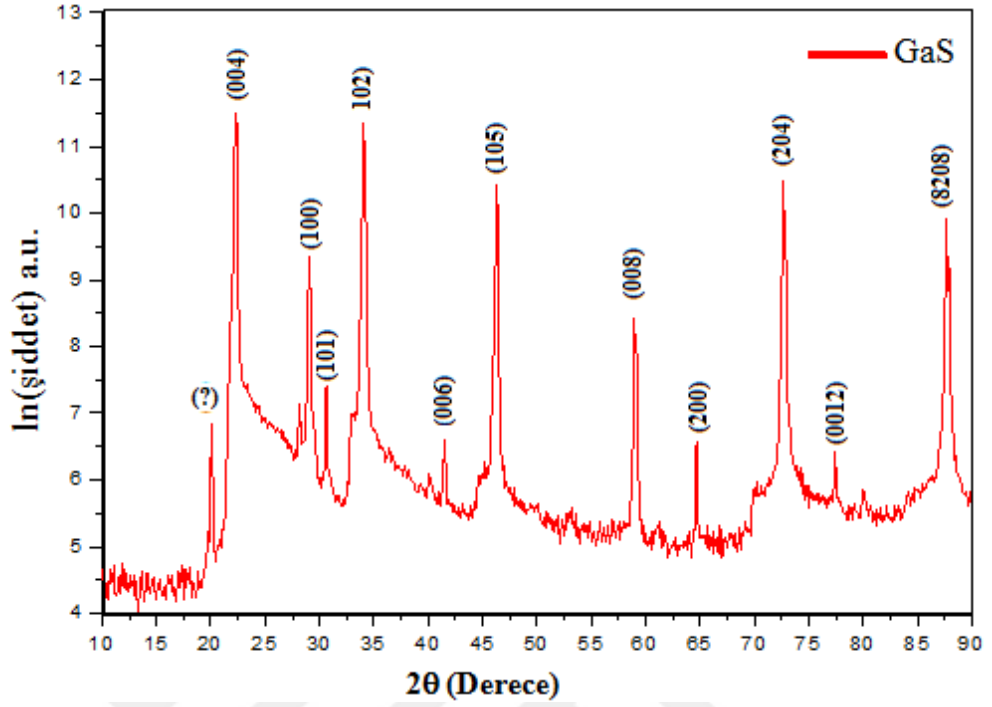


**Şekil 4.1.** Hekzagonal (altıgen) kristal yapı.

GaS kristalin yapısal analizi için, oda sıcaklığında XRD spektrumu alınmıştır ve XRD kırınım desenleri elde edilmiştir (Şekil 4.2-3). Büyütülen GaS kristalinin yapısal analizi Cu,  $\alpha$  kullanan  $4^\circ$ 'den  $90^\circ$  arasında değişen  $2\theta$  ve  $0,6^\circ \text{ s}^{-1}$  tarama oranı ve dalga boyu  $1,54184 \text{ \AA}$  x-ışın kırınım cihazı kullanarak, x-ışını spektrumu elde edilmiştir.



**Şekil 4.2.** GaS yarıiletkenin oda sıcaklığındaki XRD spektrumu (Şiddet- $2\theta$ ).



**Şekil 4.3.** GaS yarıiletkenin oda sıcaklığındaki XRD spektrumu ((ln Şiddet-2θ).

GaS yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki XRD sonuçları kristallerinin oda sıcaklığında (004) Miller indislerine göre bazı kristal özellikleri (tanecik büyüklüğü (D), zorlanma derecesi ( $\epsilon$ ), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ), birim alan başına kristal sayısı (N)) oda sıcaklığında eşitlik (2.5-11) kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen verilerden bir kısmı Çizelge 4.1-4'de verilmiştir. GaS yarıiletkenin oda sıcaklığındaki XRD spektrumu ve logaritmik (ln'li) grafikleri şekil 4.2-3 'de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.1.** GaS yarıiletkenlerin oda sıcaklığında alınmış XRD verileri.

GaS yarıiletkenin XRD bazı verileri				
Pik	X eksenini (2θ)	Y eksenini ln (Şiddet)	Şiddet ortalaması $\beta = (\theta_2 - \theta_1)/2$	hkl
1	22.23	97539.1304	0.009	(004)
2	29.08	11376.2148	0.011	(101)
3	34.15	83320.2046	0.009	(006)
4	46.30	33145.0128	0.014	(008)
5	58.90	4266.7519	0.016	(200)
6	72.58	34906.6496	0.023	(0012)
7	87.60	20247.3146	0.009	(1013)

**Çizelge 4.2.** GaS yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki (004) Miller indislerine göre XRD sonuçları.

Numune	hkl	y-ekseni Şiddet (a.u)	$2\theta_{\text{deney}}$ (°)	$d_{\text{deney}}$ (Å)	$d_{\text{(teorik)}}$ (Å)	FWHM
GaS	(004)	97539,1304	22.23	3,875	4,000	0.009
	(101)	11376,2148	29.08	3,054	2,999	0.011
	(006)	83320,2046	34.15	2,583	2,631	0.009
	(008)	33145,0128	46.30	1,937	1,966	0.014
	(200)	4266,7519	58.90	1,552	1,570	0.016
	(0012)	34906,6496	72.58	1,291	1,304	0.023
	(1013)	20247,3146	87.60	1,113	1,114	0.009

**Çizelge 4.3.** GaS yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki XRD verileri (ln'li).

ln'li GaS yarıiletkenin XRD bazı verileri				
Pik	X eksenini ( $2\theta$ )	Y eksenini ln (Şiddet)	Şiddet ortalaması $\beta = (\theta_2 - \theta_1)/2$	hkl
1	20.15	2.841	0.011	(?)
2	22.23	7.476	0.670	(004)
3	28.20	3.142	0.246	(100)
4	29.14	5.344	0.025	(101)
5	30.69	3.394	0.055	102)
6	34.09	7.326	0.054	(006)
7	41.53	2.604	0.032	(105)
8	46.29	6.401	0.054	(008)
9	58.99	4.419	0.054	(200)
10	64.66	2.553	0.045	(204)
11	72.73	6.485	0.174	(0012)
12	77.38	2.421	0.015	(208)
13	87.70	5.915	0.229	(1013)

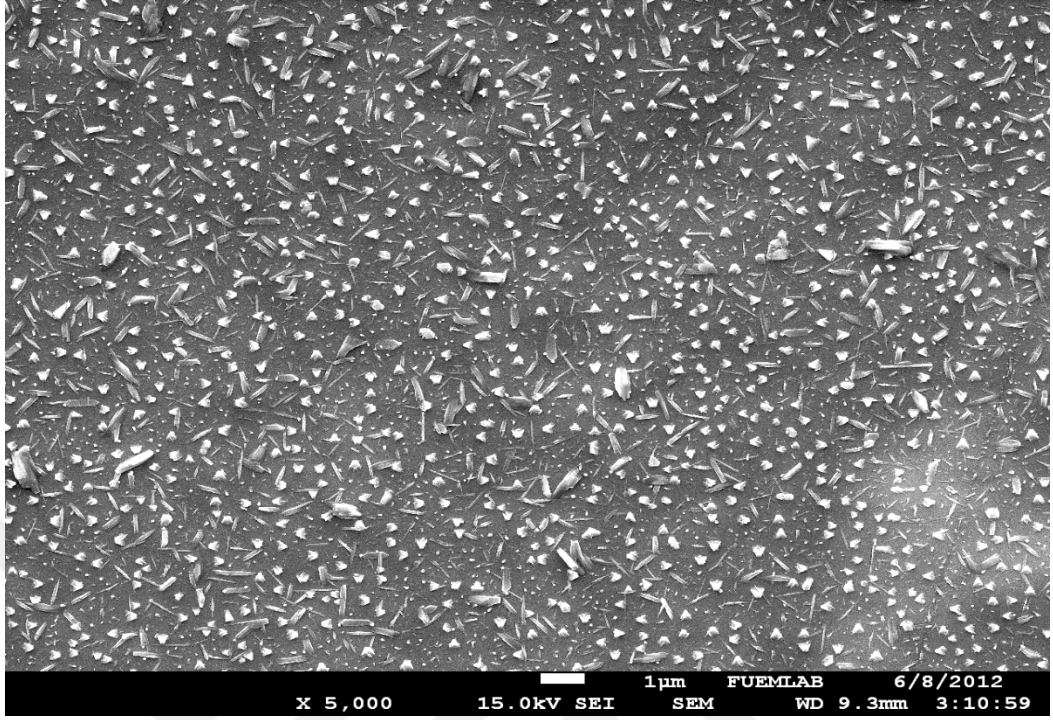
**Çizelge 4.4.** GaS yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki (004) Miller indislerine göre XRD ln'li sonuçları.

Numune	hkl	y-ekseni ln Şiddet (a.u)	$2\theta_{\text{deney}}$ (°)	$d_{\text{deney}}$ (Å)	$d_{\text{(teorik)}}$ (Å)	FWHM
GaS	(?)	2.841	20.15	---	---	0.011
	(004)	7.476	22.23	3,875	4,000	0.670
	(100)	3.142	28.20	3,115	3,172	0.246
	(101)	5.344	29.14	3,054	3,071	0.025
	102)	3.394	30.69	2,890	2,920	0.055
	(006)	7.326	34.09	2,583	2,631	0.054
	(105)	2.604	41.53	2,197	2,177	0.032
	(008)	6.401	46.29	1,937	1,961	0.054
	(200)	4.419	58.99	1,552	1,556	0.054
	(204)	2.553	64.66	1,442	1,443	0.045
	(0012)	6.485	72.73	1,291	1,302	0.174
	(208)	2.421	77.38	1,212	1,233	0.015
	(1013)	5.915	87.70	1,112	1,114	0.229

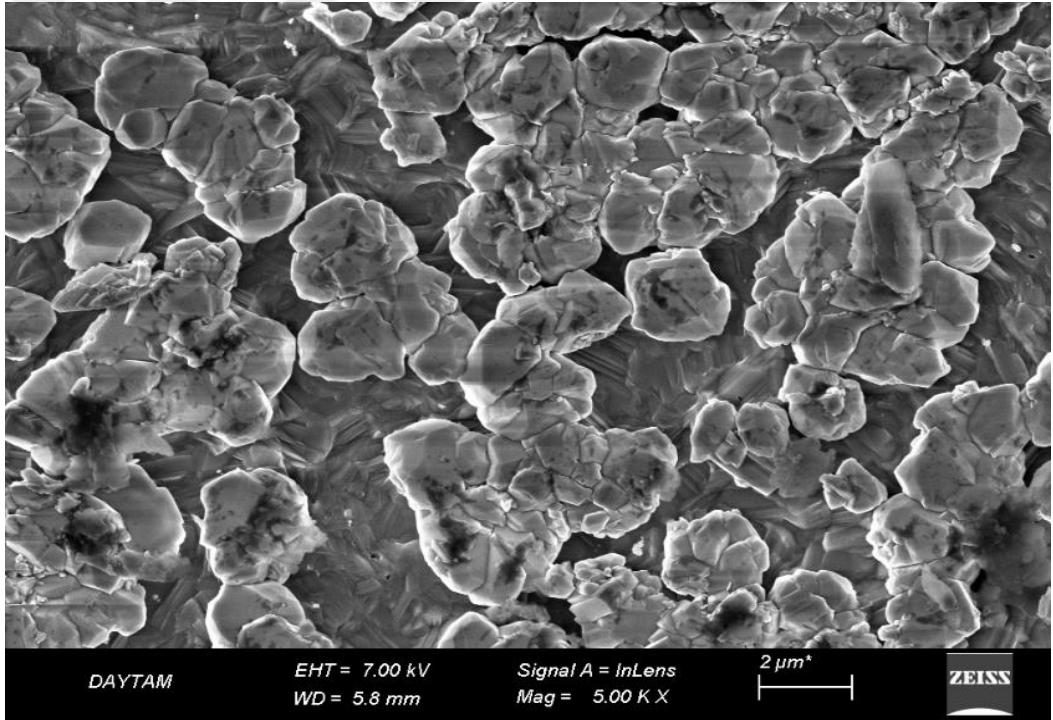
### 4.3. GaS Yarıiletkenlerinin Yüzey Morfolojisi ve EDAX Analizi

SEM analizlerinde, çekirdeklenme, kristal büyümesi, atomik oranlar ve kristal yapısı gibi özellikler hakkında bilgi sağlamaktadır. Geliştirilmiş Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülen GaS ikili bileşiğin yüzeysel görüntüleri SEM tekniği ile elde edilmiştir. Görüntü net ve kaliteli olması için numunenin yüzeyi altın ile kaplanmıştır. Altın elektron demeti ile numune arasındaki iletimi sağlamaktadır. 15,00 kV'de GaS ikili bileşiğinin 5,000 kez büyütme oranında, 7,00 kV'de 5,000 ve 50,000 kez büyütme oranından elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.4 ve 4.5'de gösterilmiştir.

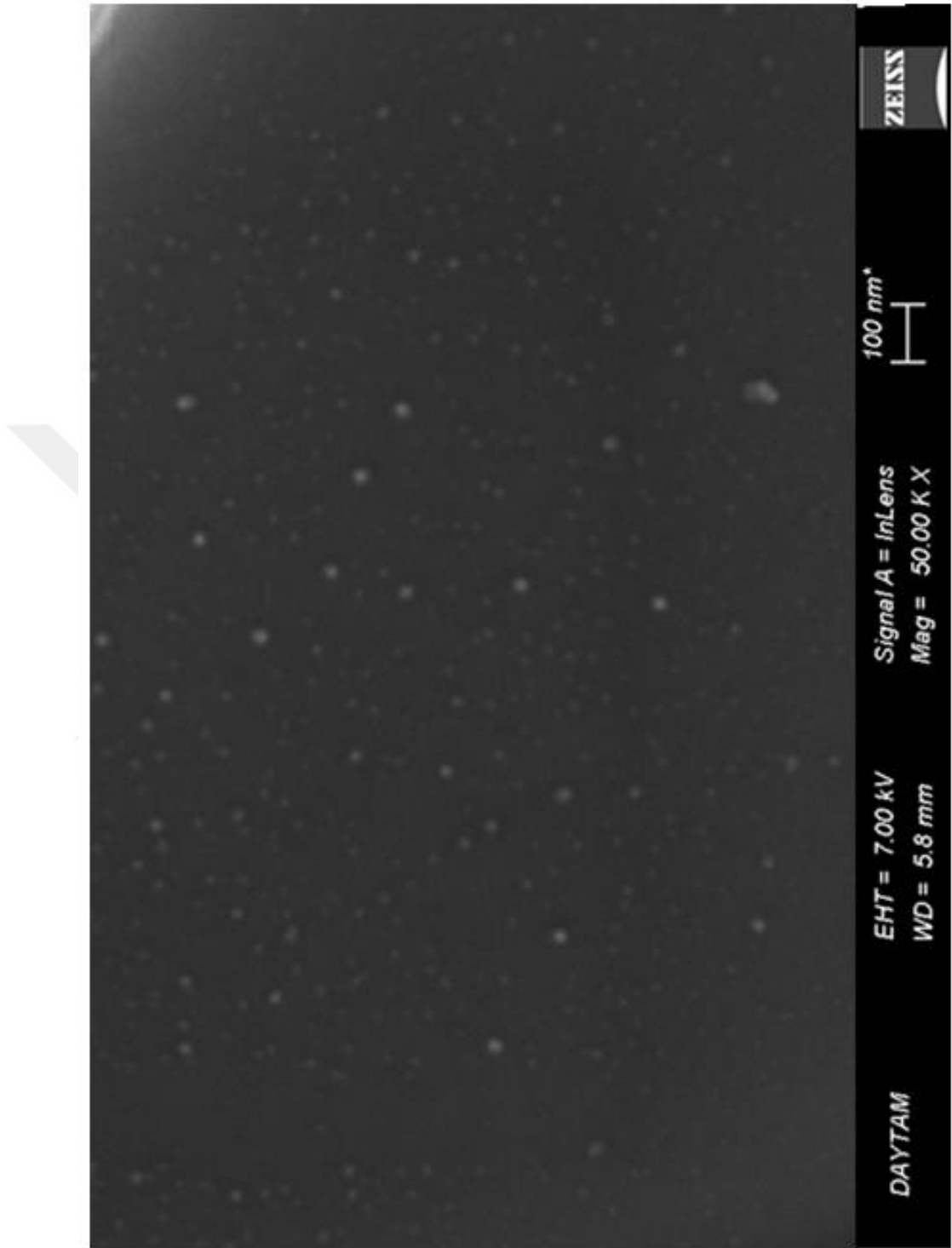
Şekilde 4.4 ve 4.5'de görüldüğü gibi GaS ikili bileşiğin homojen bir yüzeye sahip olduğu, taneciklerin yüzeyde homojen dağılımını, küresel ve oval şekillerde olup ve mikrometre boyutlarda oluştuğu belirlenmiştir.



Şekil 4.4. GaS kristalinin 5,000 büyütmedeki SEM görüntüsü.



Şekil 4.5. a) GaS yarıiletken bileşiğinin SEM görüntüsü.



Şekil 4.5. b) GaS yarıiletken bileşiğinin SEM görüntüsü.

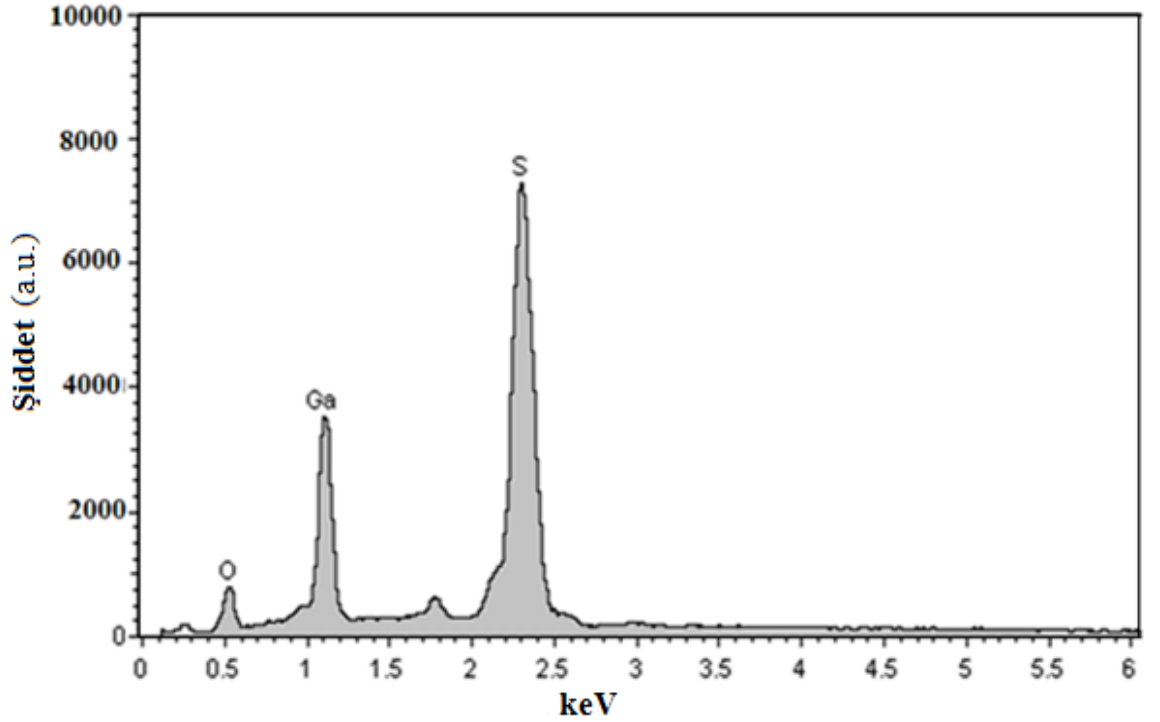
Sanz *et al.* (2009) tarafından yapılan çalışmada, GaS numunesinin SEM görüntüsü 10.0 KV da 30.000 kez büyütülerek 150-350°C alınmıştır. Taramalı elektron mikroskobu



elde edilen büyüklükler ve x-ışını kırınımı (XRD) verilerinden elde edilen sonuçlar (Gautam *et al.* 2005; Xiaochen *et al.* 2018) bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlarla yaklaşık uyum içerisindedir.

GaS ikili bileşiğin homojen bir yüzeye sahip olduğu, taneciklerin yüzeyde homojen dağılımını, küresel ve oval şekillerde olup ve mikrometre boyutlarda olduğu belirlenmiştir.

Enerji Dağılım Spektrometresi (EDAX), karakteristik x-ışınları kullanılarak malzemede seçilen bir bölgenin kalitatif ve yarı kantitatif element analizleri yapılmaktadır. Ayrıca seçilen bir çizgi boyunca element kompozisyonundaki değişimler grafiksel olarak elde edilebilmektedir. EDAX analizi temel olarak bir elektron demetinin malzeme yüzeyine düşürülerek gerçekleşmesine dayanan bir analiz yöntemidir. Şekil 4.6'da GaS kristaller için EDAX spektrumunu göstermektedir.



Şekil 4.6. GaS kristalinin EDAX elemental analiz.

EDAX analizinde, GaS için galyum elementi %43,73 oranında sülfür elementi ise %47,54 alınmıştır. EDAX sonuçları incelendiğinde GaS için galyum elementi ağırlıkça %35,87 sülfür elementi %48,00 ve oksijen elementi ise %16,13 olarak verilmiştir. Kristal de oksijen yüzdesinin çok düşük olması ve büyütme esnasında hesaplanıp uygulanan ve EDAX analizinde bulunan yüzdeler birbirlerine çok yakın olması büyütme esnasında kimyasallarda azalma ve farklı reaksiyonda cüruf ve alaşım olmadığını göstermiştir. Çizelge 4.5'de Ga, S ve O'ne ait element ve atomik yüzdelerini göstermektedir.

**Çizelge 4.5.** GaS kristalini EDAX elemental analizi.

	<b>GaS</b>	
<b>Element</b>	<b>%Ağırlık</b>	<b>%Atomik</b>
<b>O-K</b>	17,73	16,13
<b>Ga-K</b>	34,73	35,87
<b>S-K</b>	47,54	48,00
<b>TOPLAM</b>	100,00	100,00

EDAX sonuçları incelendiğinde farklı noktalarında yapılan analizleri Galyum ve Sülfür elementlerinin numunenin her tarafına homojen bir biçimde dağıldığını ve malzemede herhangi bir safsızlık oluşmadığı göstermektedir. EDAX analizi sonuçlarına göre Ga ve S piklerinin atomik yüzde oranı diğer karışabilecek elementlere oranla daha baskındır. Kristal de oksijen yüzdesinin çok düşük olmaması büyütme esnasında hesaplanıp uygulanan ve EDAX analizinde bulunan yüzdeler birbirlerine çok yakın olması büyütme esnasında Ga elementinin hızlı bir şekilde oksijen ile bağ yapmasından kaynaklanmaktadır.

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Yarıiletkenler bilim ve teknoloji için oldukça önemlidir ve çeşitli alanlarda geniş uygulama potansiyeline sahiptir.  $A^{III}B^{VI}$  yarıiletken kristallerin büyütülmesi ve araştırılmasıyla, yarıiletken teknolojisinde büyük ilerlemeler sağlanmıştır. Nano teknolojinin ilerlemesinde yarıiletkenlerin önemi giderek artmaktadır. Tabakalı III-VI yarıiletken kristali olan GaS foto elektronik cihazlarda uygulama alanına sahip olup, tabakalı bir yapı içinde kristalleşir. GaS kristalleri opto elektronik cihazlarındaki uygulamaları sebebiyle, temel bilimler ve teknoloji açısından oldukça önemlidir. Kimyasal maddeleri analiz etmek için foto algılayıcılarda gerekli bir malzemedir ve doğrusal olmayan optik malzeme ve foto kondüktör olarak büyük gelecek vaat eder. Doğrusal olmayan optik malzemeler lazer ışığının frekans değişiminde kullanılır. Kullanılacak yarıiletkenlerin hem kolay elde edilebilir hem de uygulama alanın geniş olması çalışmamız için sebep olmuştur. Modifiye Bridgman-Stockbarger metodu ile kristal büyütme araştırma laboratuvarında iki bölge büyüme fırınında büyütülen GaS yarıiletkenin 001 doğrultusunda atırılan tabakaların görüntüsü Şekil 5.1'de verilmiştir.



**Şekil 5.1.** Büyütülen GaS yarıiletkenin fotoğrafı.

Katmanlı GaS yarıiletkenin dolaylı (indirekt) bant aralığı yaklaşık olarak 77 K'de 2.59 eV enerjiye sahip bir malzeme olduğu bulunmuştur (Aulich *et al.* 1969). Öte yandan, GaS kristalinin başlangıç Bohr yarıçapı 1.4 nm'dir (Mushinskii *et al.* 1977). Yasak enerji

aralığı göz önüne alındığında bu ikili bileşik görünür aralıktaki optoelektronik cihazlardaki olası uygulamalar, optik ve elektriksel çalışmalara büyük ilgi gösterilmiştir (Shigetomi and Ikari 2006). Katmanlı kalkojenitlerin üyesi olarak, galyum sülfür kristalleri geniş bant aralığına sahiptir. Yarıiletkenler ve mavi görünür bölgede uygulanan optoelektronik cihazların üretimi için potansiyelleri vardır. Detektör olarak yüksek enerjili ışınların izlenmesi için ve elektrik ve foto elektrik özelliklerinden dolayı foto diyot ve foto direnç uygulamaları, elektrik ve doğrusal olmayan optik uygulamaları için birçok özellikleri içerir. Kristal formunda birçok cihazda özellikle MOSFET'lerde, IR detektörlerde, güneş pillerinde, fotovoltaj aygıtlarda, MIS, yarıiletken detektörlerde ve heteroeklemlerde kullanılmaktadır. Amorf halde ise optik bellek tipi uygulamalar için bir adaydır (Abdullah *et al.* 2010). Anahtar özelliklerine sahip olup belirgin bir şekilde bant yapısı, titreşim spektrumu, optik özellikleri ve mekanik özelliklerin diğer yarıiletkenlerden çok farklıdır.

Tabakalı bileşiklerin yapısal karakterizasyonlarının bilinmesinin yanı sıra, öncelikli olarak, bu kristallerin büyütülmesi de önemlidir. Elde edilen kristallerin çeşitli deneysel çalışmalarda kullanılabilir özelliklere sahip olması, tek doğrultuda noktasal kusurları oldukça düşük olacak durumda büyütülmesi ve boyutlarının araştırma yapılabilir ve devre elamanı olarak kullanılabilir büyüklükte olması gerekmektedir. Bu amaçla, 100 cm uzunluğunda, en az 1800 °C'ye dayanıklı alümina borular kullanarak iki bölge 20-1050 °C erime sıcaklığı aralığında tüm tek ikili ve üçlü bileşiklerin büyütülmesine elverişli bir kristal büyütme fırını geliştirilerek tasarlanmıştır. Galyum ve sülfür elementleri iki bölge fırında ampullerin içine vakumlu ortamda fırının uygun bölgesine yerleştirilerek büyütme işlemi yapılmıştır. Numuneleri ikinci bir ampule transfer edilmesi, oksitlenmeye ve selenyumun kaybına neden olduğundan dolayı kristalleri tek ampulde ve tek aşamada büyütülmesine karar verilmiştir. Büyütme işlemi programlanabilen sıcaklık kontrol ünitesi ile GaS ikili yarıiletken kristallerinin büyütme işlemi 12 günde ve ön reaksiyonla birlikte yaklaşık 17 günde tamamlanmıştır.

Modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger yöntemiyle büyütülen kristaller, parlak ve pürüzsüz yüzeylere sahip oldukları gözlemlenmiştir. Büyütülen numune bilimsel

çalışma yapılabilecek büyüklükte ve kalitede olduğu belirlenmiştir. GaS numunesi sarı renkte parlak ve kusurları oldukça az tabakalı bir yapıya sahip olduğu Şekil 5.1 'den görülmektedir. GaS ikili yarıiletkeninin bazı yapısal özelliklerinin bilinmesi için özellikle XRD ve SEM spektrumlarının alınmış olması çok önemlidir. GaS yarıiletkenlerin oda sıcaklığında XRD spektrumları alınmış, XRD analizleri sonucunda XRD desenleri tespit edilmiştir. Çizelge 5.1'de GaS yarıiletkenlerin XRD spektrumlarının x ve y-ekseni yarı genişlikleri ve miller indisleri verilmiştir.

**Çizelge 5.1.** GaS yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki XRD sonuçları kristallerinin oda sıcaklığında (004) Miller indislerine göre bazı kristal özellikleri.

<b>GaS yarıiletkenin XRD bazı verileri</b>				
<b>Pik</b>	<b>X eksenini (2θ)</b>	<b>Y eksenini (Şiddet)</b>	<b>Şiddet ortalaması <math>\beta = (\theta_2 - \theta_1)/2</math></b>	<b>hkl</b>
<b>1</b>	22,23	97539,1304	0,009	<b>(004)</b>
<b>ln'li GaS yarıiletkenin XRD bazı verileri</b>				
<b>Pik</b>	<b>X eksenini (2θ)</b>	<b>Y eksenini ln (Şiddet)</b>	<b>Şiddet ortalaması <math>\beta = (\theta_2 - \theta_1)/2</math></b>	<b>hkl</b>
1	22,23	7,476	0,670	(004)

Yarılmaların daha belirgin halde görülmesi için logaritmik sonuçlarının karşılaştırılması verilmiştir. XRD sonuçları kullanılarak, GaS ikili bileşiğinin örgü parametreleri bulunmuş olup Carey *et al.* (2017) tarafından elde edilen örgü parametreleri ile ( $a = b = 3,587 \text{ \AA}$  ve  $c = 15,492 \text{ \AA}$ ) uyum içerisinde.

Çizelge 5.2-3'de XRD ln'siz ve ln'li sonuçları GaS yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki (004) Miller indislerine göre yansıma düzlemleri arasındaki mesafe (d), tanecik büyüklüğü (D), zorlanma derecesi ( $\epsilon$ ), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ), birim alan başına kristal sayısı (N) ve mikro gerinim veya mikro zorlanma ( $\sigma$ ) değerleri bulunmuştur.

**Çizelge 5.2.** GaS yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki (004) Miller indislerine göre XRD sonuçları.

	(004)	(101)	(006)	(008)	(200)	(0012)	(1013)
<b>D</b>	$9,21 \times 10^{-7}$	$7,56 \times 10^{-7}$	$9,35 \times 10^{-7}$	$6,24 \times 10^{-7}$	$5,769 \times 10^{-7}$	$4,336 \times 10^{-7}$	$1,237 \times 10^{-6}$
<b><math>\epsilon</math></b>	$3,80 \times 10^{-5}$	$4,63 \times 10^{-5}$	$3,75 \times 10^{-5}$	$5,615 \times 10^{-5}$	$6,075 \times 10^{-5}$	$8,087 \times 10^{-5}$	$2,832 \times 10^{-5}$
<b><math>\beta</math></b>	0,009	0,011	0,009	0,014	0,016	0,023	0,009
<b><math>\rho</math></b>	$1,17 \times 10^{12}$	$1,74 \times 10^{12}$	$1,14 \times 10^{12}$	$2,564 \times 10^{12}$	$3,004 \times 10^{12}$	$5,318 \times 10^{12}$	$6,52 \times 10^{11}$
<b><math>\sigma</math></b>	$7,87 \times 10^{-4}$	$7,20 \times 10^{-4}$	$5,11 \times 10^{-4}$	$5,73 \times 10^{-4}$	$4,95 \times 10^{-4}$	$5,474 \times 10^{-4}$	$1,637 \times 10^{-4}$
<b>N</b>	$5,12 \times 10^{13}$	$9,25 \times 10^{13}$	$4,89 \times 10^{13}$	$1,643 \times 10^{14}$	$2,083 \times 10^{14}$	$4,91 \times 10^{14}$	$2,113 \times 10^{13}$

**Çizelge 5.3.** GaS yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki (004) Miller indislerine göre XRD ln'li sonuçları.

	(004)	(100)	(101)	(102)	(006)	(105)
<b>D</b>	$1,22 \times 10^{-8}$	$3,36 \times 10^{-8}$	$3,32 \times 10^{-7}$	$1,51 \times 10^{-7}$	$1,55 \times 10^{-7}$	$2,738 \times 10^{-7}$
<b><math>\epsilon</math></b>	$2,85 \times 10^{-3}$	$1,041 \times 10^{-3}$	$1,055 \times 10^{-4}$	$2,31 \times 10^{-4}$	$2,52 \times 10^{-4}$	$1,305 \times 10^{-4}$
<b><math>\beta</math></b>	0,670	0,246	0,025	0,055	0,054	0,032
<b><math>\rho</math></b>	$1,68 \times 10^{15}$	$8,80 \times 10^{14}$	$9,05 \times 10^{12}$	$4,35 \times 10^{13}$	$4,12 \times 10^{13}$	$1,33 \times 10^{13}$
<b><math>\sigma</math></b>	$2,90 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,68 \times 10^{-3}$	$3,50 \times 10^{-3}$	$3,07 \times 10^{-2}$	$1,445 \times 10^{-3}$
<b>N</b>	$2,20 \times 10^{19}$	$1,05 \times 10^{18}$	$1,093 \times 10^{15}$	$1,161 \times 10^{16}$	$1,074 \times 10^{16}$	$1,94 \times 10^{15}$
	(008)	(200)	(204)	(0012)	(208)	(1013)
<b>D</b>	$1,61 \times 10^{-7}$	$1,71 \times 10^{-7}$	$2,144 \times 10^{-7}$	$5,84 \times 10^{-7}$	$6,86 \times 10^{-7}$	$4,86 \times 10^{-8}$
<b><math>\epsilon</math></b>	$2,165 \times 10^{-4}$	$2,05 \times 10^{-4}$	$1,654 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-4}$	$5,10 \times 10^{-5}$	$7,20 \times 10^{-4}$
<b><math>\beta</math></b>	0,054	0,054	0,045	0,174	0,015	0,229
<b><math>\rho</math></b>	$3,81 \times 10^{13}$	$3,41 \times 10^{13}$	$2,23 \times 10^{13}$	$2,92 \times 10^{14}$	$2,12 \times 10^{12}$	$4,22 \times 10^{14}$
<b><math>\sigma</math></b>	$2,20 \times 10^{-3}$	$1,66 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-3}$	$4,04 \times 10^{-3}$	$3,26 \times 10^{-4}$	$4,16 \times 10^{-3}$
<b>N</b>	$6,15 \times 10^{13}$	$7,99 \times 10^{15}$	$4,23 \times 10^{15}$	$2,00 \times 10^{17}$	$1,23 \times 10^{14}$	$3,48 \times 10^{17}$

XRD analizleri sonucunda kristalin örgü parametreleri  $a = 3,585 \text{ \AA}$ ;  $b = 3,585 \text{ \AA}$ ;  $c = 15,50 \text{ \AA}$  elde edilmiş ve  $\alpha = 90^\circ\text{C}$ ,  $\beta = 90^\circ\text{C}$ ,  $\gamma = 120^\circ\text{C}$  ve  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$  hesaplamalarda kullanılmış ve hekzagonal yapıda olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.1). GaS yarıiletkeni büyütme yönteminden bağımsız olarak n-tipi özelliğe sahip olduğu bulunmuştur.

GaS ikili bileşiklerin bazı yapısal özelliklerinin bilinmesi için özellikle taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji ayrımlı x-ışını spektroskopisi (EDAX) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu analizlerinde, çekirdeklenme, kristal büyümesi, atomik oranlar ve kristal yapısı gibi özellikler hakkında bilgi sağlamaktadır. GaS ikili bileşiğin yüzeysel görüntüleri SEM tekniği ile elde edilmiştir. Görüntü net ve kaliteli olması için numunenin yüzeyi altın ile kaplanmıştır. Altın elektron demeti ile numune arasındaki iletimi sağlamaktadır. 15,00 kV'de GaS ikili bileşiğinin 5,000 kez büyütme oranında, 7,00 kV'de 5,000 ve 50,000 kez büyütme oranında elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.4 ve 4.5'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi GaS ikili bileşiğin homojen bir yüzeye sahip olduğu, taneciklerin yüzeyde homojen dağılımını, küresel ve oval şekillerde olup ve mikrometre boyutlarda oluştuğu belirlenmiştir.

GaS bileşiğinin SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre taneciklerin ortalama büyüklüğü GaS için yaklaşık olarak 20,686-65,868 nm civarında olduğu bulunmuştur. GaS ikili bileşiğinde analizi esnasında herhangi bir safsızlık oluşumu gözlenmemiş ve bu sonuç SEM görüntülerinde açıkça görülmekte olup XRD kırınım pikleriyle de doğrulanmıştır. SEM fotoğraflarında rastlanan diğer bir hususta farklı boyut ve şekillerdeki bu taneciklerin yine farklı tonlarda olmasıdır. Kimi parçacıklar koyu siyah görünümlü iken bazı bölgelerde açık gri ve beyazımsı renklerdeki parçacıklarda göze çarpmaktadır. GaS kristalinin yapıları tek kristal olarak büyümüş ve farklı oranlarda numune büyümesine rastlanmamıştır. Miller indisler (004) olan GaS bileşiği için, oda sıcaklığında yansıma düzlemleri arasındaki mesafe ( $d$ ), zorlanma derecesi ( $\epsilon$ ), tanecik büyüklüğü ( $D$ ), kristal sayısı ( $N$ ) ve dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ) sırasıyla, GaS kristali için 3,875 Å;  $3,80 \times 10^{-5} \text{ lin}^{-2} \text{m}^4$ ;  $9,21 \times 10^{-7} \mu\text{m}$ ,  $5,12 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$  ve  $7,87 \times 10^{-4} \text{ lin/m}^{-2}$  olarak hesaplanmıştır.

En şiddetli pikin (004) yansıma düzlemi  $2\theta = 22,23^\circ$ 'ye ve diğer piklerin ise (002), (004), (101), (006), (008), (200), (0012) ve (0013) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği gözlenmiştir. Literatürde  $\beta$ -GaS numunesi için (002), (004), (100), (101), (102),

(006), (105), (107), (110), (200), (207) bulunmuş bu sonuçlarla çalışmamız uyum içerisindedir (Shen *et al.* 2009).

GaS numunesinin SEM görüntüsü 10.0 KV da 30.000 kez büyütülerek 150-350°C alınmıştır (Sanz *et al.* 2009). Taramalı elektron mikroskobu elde edilen büyüklükler ve X-ışını kırınımı verilerinden elde edilen sonuçlar Ga/S oranının doğru olduğunu 1/1 ve XRD verilerinden elde edilen örgü parametreleri (Gautam *et al.* 2005; Xiaochen *et al.*, 2018) çalışmamızla yaklaşık uyum içerisindedir.

Diğer bir çalışmada, GaS ince film SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre taneciklerin ortalama büyüklüğü GaS için yaklaşık olarak 4,5-30 nm civarında bulunmuştur (Wang 2018). Galyum sülfür filmi cam alttaş üzerinde rastgele dağılıma sahip ada benzeri bir yapıya sahiptir. Kristalitlerin partikül büyüklüğü ve yüzey pürüzlülüğü filmin sırasıyla 28-48 nm ve 11.84 nm olduğu bulunmuştur (Ertap *et al.* 2016).

EDAX analizinde, GaS için galyumun elementi %34,73 oranında sülfür elementi ise %47,54 alınmıştır. EDAX sonuçları incelendiğinde GaS için galyum elementi ağırlıkça %35,87 sülfür elementi %48,00 ve oksijen elementi ise %16,13 olarak verilmiştir. EDAX sonuçları incelendiğinde GaS için oksijen oranı oldukça yüksek olmasının sebebi galyum elementinin oksijenle hızlı reaksiyona girmesi olarak düşünülebilir.

EDAX sonuçları incelendiğinde farklı noktalarında yapılan analizleri galyum ve sülfür elementlerinin malzemenin her tarafına homojen bir biçimde dağıldığını ve malzemede herhangi bir safsızlık oluşmadığı göstermektedir. EDAX analizi sonuçlarına göre galyum ve sülfür piklerinin atomik yüzde oranı diğer karışabilecek elementlere oranla daha baskındır. Kristal de oksijen yüzdesinin çok düşük olamaması ve büyütme esnasında hesaplanıp uygulanan ve EDAX analizinde bulunan yüzdelik değerler birbirlerine çok yakın olması büyütme esnasında galyum elementinin hızlı bir şekilde oksijen ile bağ yapmasından kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.5'de galyum, sülfür ve oksijene ait element ve atomik yüzdelerini göstermektedir.



GaS yarıiletken bileşiklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde tanecik büyüklüklerin birbirlerine yakın oldukları ve yüzeylerinin parlak, homojen olarak büyüdüğü, büyütülen numunelerin farklı yerlerinden alınan EDX spektrumlarının birbirine yakın çıkması, yüzeyin yüksek homojenliğe sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Bu sonuçlara yakın değerler (Xiaochen *et al.* 2018) tarafından da bulunmuştur. GaS tek kristal yüzeyinden mikro mertebeden SEM görüntüsü verilmektedir.

Sonuç olarak; GaS tek kristali modifiye Bridgman/Stockbarger tekniği kullanılarak büyütülmüştür. Yapısal yüzey morfolojisi XRD, SEM ve EDAX teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Teknolojik uygulamalarda, nanometre mertebesinde tabakalara sahip olan yarıiletkenlerin önemi oldukça büyüktür. Nano teknoloji, elektronik, sağlık, çevre ve bilgisayar bilimindeki ilerlemeler yarıiletkenlerin özelliklerinin araştırılması ile mümkün olmuş ve böylece teknolojik gelişmeler hız kazanmıştır. Son zamanlarda elde edilen nano ve mikro kalınlıklı yarıiletkenler, katıların yapısal ve fiziksel özellikleri arasındaki ilişkiyi araştırmada ve entegre devreler, optik ile ilgili cihazlar, anahtarlama ve manyetik bilgi depolayan sistemler gibi uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Katıhal elektroniğinde harcanan malzemenin ve zaman kaybının azaltılması, kolay ve verimli şekilde büyütülmesi, işçiliğin zamanının kısaltılması, teknolojinin basitleştirilerek maliyetinin düşürülmesi yönünde yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları, ikili yarıiletken malzemelerin üzerine dikkatleri çekmektedir.

Büyütülen GaS ikili bileşiği;

- ✓ Bridgman/Stockbarger büyütme tekniği kullanılarak büyütülmesi
- ✓ Geniş yasak enerjili olması bakımından,
- ✓ Görünür bölgede kullanım alanlarına sahip olması,
- ✓ Tabakalı yapıya sahip olması,
- ✓ Güneş pili yapımı açısından elverişli yapıya sahip olması,
- ✓ Bu kristalin lazer teknolojisinde daha geniş uygulama alanına sahip olması,
- ✓ Anizotropik özelliği,
- ✓ GaS ikili yarıiletkenin yapısal (XRD, SEM ve EDAX) özelliklerinin belirlenmesi,

✓ Ucuz üretim maliyeti (sonraki çalışmalarda kullanılması dikkate alınarak) nedeniyle çok büyük avantajları mevcuttur.

Kısaca tez çalışmasında aşağıda verilen sonuçlar elde edilmiştir:

- Hazırlanan numunenin GaS yapısal yüzey morfolojik özellikleri ve bazı kristal parametreleri, SEM, XRD ve EDAX çalışmaları ile ortaya çıkarılmıştır.
- SEM görüntülerine göre taneciklerin ortalama büyüklüğü yaklaşık olarak GaS için 20,686-65,868 nm civarında olduğu gözlenmiştir.
- Galyum elementi ağırlıkça %34,73 sülfür elementi %47,54 ve oksijen elementi ise %16,13 olarak EDX analizi yapılarak bulunmuştur.
- XRD sonuçlarına göre büyütülen GaS ikili yarıiletkenin hekzagonal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.

**KAYNAKLAR**

- Abdullah M. M., Bhagavannarayana G., Wahab M.A., 2010. Büyüme ve karakterizasyon GaSe tekli crystal. *Crysta Dergisi Büyüme* 312,1534 - 1537.
- Abdullah, M.M., Bhagavannarayana, G., Wahab, M. A, 2010. Controlled synthesis and Structural characterization of polycrystalline GaSe, *J. Mater Sci*, 45, 4088–4092.
- Ashkhası, A., 2017. GaSe ve GaSe:Cd Yarıiletkeninin Büyütülmesi, Yapısal, Optik Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Ataman, G., 1971. X Işınlının Kristallerdeki Kırınımına Giriş deres notları. Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara
- Aulich, E., Brebner, J. L., Mooser, E. 1969. Indirect energy gap in GaSe and GaS. *Phys. Status Solidi B* . 31, 129-131.
- Aydinli, A., Gasanly, N. M., and Göken, K., 2000. Donor–acceptor pair recombination in gallium sulfide. *Journal of Applied Physics*, 88, 7144 doi: 10.1063/1.1323515.
- Aydoğan,Ş., 2011. Katihal Fiziği, Erzurum,
- Aygün, E., Zengin, M., 1998. Atom ve Molekül fiziği Ankara Üniversitesi, Ankara
- Brudnyi, V. N., Sarkisov, S.Yu and Kosobutsky, A.V., 2015. Electronic properties of GaSe, InSe, GaS and GaTe layered semiconductors: charge neutrality level and interface barrier heights. *Semiconductor Science and Technology* 30, 115019, (9pp), doi:10.1088/0268-1242/30/11/115019.
- Carey, B. J., Jian Ou, J. Z., Clark, M. R., Berean, J. K., Zavabeti, A. ; Anthony S.R., Chesman, S. P., Russo, Desmond W.M., Lau, Zai-Quan Xu, Q. Bao, O. Kavehei, B. C. Gibson, M. D. Dickey, R. B. Kaner, T. Daeneke1 & K. Kalantar-Zadeh, 2017, Wafer-scale two-dimensional semiconductors from printed oxide skin of liquid metals., *Nat. Commun.* 8, 14482 doi: 10.1038/ncomms14482.
- Chen, H.,Li, Y.,Huang,L. ve Li, J., 2015. Gallium Sülfide Monayer’ın Yerdeğiştirme Dopingiyle Etkili Elektronik ve Manyetik Özellikleri. *The Journal Of Physical Chemistry C*,119(52),29148-29156
- Cullity B. D., 1996. X ışınlarının Difraksiyonu İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul
- Cullity, B.D., 1972.“Elements of X-Ray Diffraction”, Addison Wesley, Reading, MA, 102.
- Çağlayan, E., 2014. 4-Metoksifenol grubu içeren bazı Schiff Bazı Bileşiklerin Kristal Yapı ve Molekül Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi Fen Bilimleri Fakültesi Fizik Anabilim Dalı, Giresun
- Delgado G. E., Mora A. J., Perez F. V. and Gonzalez J. 2006, Crystal Structure of the Ternary Semiconductor Compound Thallium Gallium Sulfide, TlGaS<sub>2</sub>, *Physica B*, 391:385-388.
- Dutta,D.P., Sharma,G., Tyagi,A.K., Kulshreshtha., 2007. Malzeme Bilimi ve Malzeme Mühendisliği: B, 138 (1), 60-64
- Er, E., 2010. Konfakal Raman Yöntemleri. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Ertap, H., Baydar, T., Yüksek, M., Karabulut, M., (2016). Structural and optical properties of gallium sulfide thin film *Turkish Journal of Physics* 40, 297-303.

- Gasanly, N. M., Goncharov, A. F., Melnik, N. N., Ragımov, A. S. and Tagırov, V. I., 1983. Optical Phonons and Structure of TlGaS<sub>2</sub>, TlGaSe<sub>2</sub> and TlInS<sub>2</sub> Layer Single Crystals. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 116, 43.
- Gautam Ujjal K., Vivekchand S. R. C., Govindaraj A. and Rao C. N. R., 2005. GaS and GaSe nanowalls and their transformation to Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and GaN nanowalls. *The Royal Society of Chemistry Chem. Commun*, 3995–3997.
- Guseinov, G., Mooser, E., Kerimova, E., Gamidov, R., Alakseev, I. and Ismailov, M., 1969. *Phys.Stat.Sol.*, 34 33.
- Gündüz, E., 1989. Modern Fiziğe Giriş Ege Üniversitesi Fen Fakültesi, İzmir
- Gürbulak, B., 1997. İkili (InSe:Er, GaSe, GaSe:Gd) ve Üçlü (TlGaSe<sub>2</sub>, TlGaSe<sub>2</sub>:Gd) Tek Kristallerinin Büyütülmesi Soğurma ve Elektriksel Özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Gürbulak, B., 2001. The Effect of Fe on the Absorption Spectra in TlGaS<sub>2</sub>, TlGa<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>S<sub>2</sub> and TlGa<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>S<sub>2</sub> Layer Single Crystals. *phys. stat. sol. (a)* 184, No. 2, 349–357.
- Gürbulak, B., Şata, M., Dogan, S., Duman, S., Ashkhasi, A., Keskenle, E.F., 2014. Structural Characterizations and Optical Properties of InSe and InSe:Ag Semiconductors Grown by Bridgman/Stockbarger Technique. *Physica E V. 64* 106–111.
- Ho C.H. and Lin S.L., 2006. Optical properties of the interband transitions of layered gallium Sulfide. *Journal of Applied Physics*, 100(8), 083, 508
- Hook, J. R., Hall, H.E., 1999. *Katıhal Fiziği 3rd ed.*, Çeviri Editörleri, Köksal, F., Altunbas, M., Dinçer, M., Basaran, E., John Wiley & Sons Ltd., England  
[http://www.taek.gov.tr.](http://www.taek.gov.tr), <http://tr.wikipedia.org>. <http://www.fizik.us>.  
<https://neu.edu.tr/wp-content/uploads/2015/11/BMT-211-ders-notu-x-Isinlari>.
- Irie, T., Endo, S. And Kimura, S., 1979. P ve n tipi CuInSe<sub>2</sub> Tek Kristallerinin Elektriksel Özellikleri. *Japon Uygulamalı Fizik Dergisi*, 18(7), 1303.
- Işık, P., 2012. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Selenyum Ve Sülfür Bilesikli Bazı Yarıiletkenlerin Dogrusal Olmayan Optik Özellikleri, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Jung, C. S., Shojaei, F., Park, K., Oh, J. Y., Im, H. S., Jang, D. M., Park, J., Kang, H. S., 2015. Red-to-Ultraviolet Emission Tuning of Two-Dimensional Gallium Sulfide/Selenide. *ACS Nano*, 9, 9585–9593.
- Kamimura, H., Nakao, K., 1968. Band Structure and Optical Properties of Semiconducting Layer Compounds GaS and GaSe. *Journal of the Physical Society of Japan*, 24(6): 1313-1325.
- Kokh, K.A., Andreev, Yu.M., Svetlichnyi, V.A., Lanski, G.V. and Kokh, A. E., 2011. Growth of GaS Single crystals. *Crystals Research&Technology*, 46, 4, 327-330
- Lieth, R. M. A., 1977. Preparation and Crystal Growth of Material with Layered Structures. Reidel, D. Ed. Reidel: Dordrecht, Holland.
- Margaritondo, C., Rove, J., And Raisin, C., 1977. *Physics rev B* 15, 3844-54
- Mushinskii, V. P., Palaki, L. I., Chebotaru, V. V., 1977.  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tek kristallerinde optik soğurma. *Phys. Status Solidi B.* 83, 149-153.
- Okomato, N., Hara, N., Tanaka, H., 2000. Surface passivation of InGaP/ InGaAs/ GaAs pseudomorph HEMTs with ultrathin GaS film. *IEEE Xplore*, 47(12), 2284-2289.

- Özbey K. Y. (2019), Yüksek Lisans Tezi, Katkılı ve Katkısız TlGaS<sub>2</sub> Tek Kristallerinin Büyütülmesi ve Raman Spektrumlarının İncelenmesi, Atatürk Üniversitesi fen Bilimleri enstitüsü, ERZURUM.
- Patra, A. S., 2011. Controlled Growth of Well-Aligned Gas Nanohornlike Structures and Their Field Emission Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 2130–2135.
- Pfeiffer, F., Weitkamp, T., Bunk, O., David, H., 2006. Düşük parlaklıkta X-ışını kaynakları ile faz alma ve diferansiyel faz-kontrast görüntüleme. *Doğa Fiziği* 2. 258-261.
- Robertson, J., 1979. Electronic structure of GaSe, GaS, InSe and GaTe, To cite this article: *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12, 4777-4789.
- Sanz, C., Guill'en, C. and Guti'errez, M. T., 2009. Influence of the synthesis conditions on gallium sulfide thin films prepared by modulated flux deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 085108 (6pp) doi:10.1088/0022-3727/42/8/085108.
- Sasaki, Y., Hamaguchi, C., ve Nakai, J., 1975. Dolaylı Sınır Etrafında GaS'nin Elektro-Absorpsiyonu. *Japonya Fiziksel Toplum Dergisi*, 38(6), 1698-1702.
- Shen, G., Chen, D., Chen, P. C., Zhou, C., 2009. Vapor-Solid Growth of one Dimensional Layer-Structured Gallium Sulfide Nanostructures. *ACS Nano*, 3, 1115–1120.
- Shigetomi, S., Ikari, T., 2006. Radiative transitions of layered semiconductor GaS doped with P. *Journal of Luminescence*, 118,(106-110).
- Shih, I., Champness, C. H., Shahidi, A. V., 1986. Growth by directional freezing of CuInSe<sub>2</sub> and diffused homo junctions in bulk material. *Solar Cells*, 16, 27-41.
- Sinha, G., Panda, S. K., Datta, A., Chavan, P. G., Shinde, D. R., More, M. A., Joag, D., Steiner T., 2004. Semiconductor Nanostructure for Optoelectronic Applications, Artech House Mühendislik için malzeme.
- Szolajko, M. and Nowak, M., 2006. The Influence Of Light Intensity on Surface Recombination in GaS Single Crystals. *Science Direct*, 253 (2007) 3636-3641
- Şahin, Y., 1999. "Çekirdek Fiziğinin Esasları" Çeviri Atatürk Üniversitesi Yayınları, Erzurum
- Şata, M., 2017. GaTe ve GaTe:Cd İkili Bileşiklerinin Büyütülmesi, Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Karakterizasyonlarının Belirlenmesi. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Wang Xiaochen. 2018. "Kimyasal Buhar Biriktirme Büyümesini Kullanarak Sentetik İki Boyutlu Altıgen Bor Nitrür ve Galyum Sülfid Kristalleri." Doktora tezi, Oxford Üniversitesi.
- Wang, X., Sheng, Y., Ren-Jie Chang, Lee, J.K., Zhou, Y., Li, S., Chen, T., Huang, H., Benjamin F., Porter, Bhaskaran, H., Warner, J.H., 2018. Chemical Vapor Deposition Growth of Two-Dimensional Monolayer Gallium Sulfide Crystals Using Hydrogen Reduction of Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *ACS Omega*, 3, 7897–7903.
- Yoğurtçu, Y., K., 2007. *Katihal Fiziği*, 2. Baskı, Bizim Büro Basımevi, İstanbul.

## ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Erzurum ilinde dünyaya gelmiş ve ilkökul, ortaokul ve lise eğitimini Erzurum'da tamamlamıştır. 2005 yılında Atatürk Üniversitesi Fizik bölümüne girmiş, 2009 yılında bu bölümden mezun olmuştur. Ayrıca 2009-2010 yıllarında Atatürk Üniversitesi Eğitim Fakültesinde Tezsiz Yüksek Lisansını tamamlamıştır. 2015 yılında Atatürk Üniversitesi Fizik bölümü Katıhal Fiziği Anabilim dalında yüksek lisansa başlamıştır. Evli ve iki çocuk annesidir.

