

**InSe and InSe:Zn YARIİLETKENLERİN
BRIDGMAN/STOCKBARGER TEKNİĞİYLE
BÜYÜTÜLMESİ
ve YAPISAL KARAKTERİZASYONU**

Muhammed AKSOY

**Yüksek Lisans Tezi
Fizik Ana Bilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK**

2014

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y.LİSANS TEZİ

**InSe and InSe:Zn YARIİLETKENLERİN
BRIDGMAN/STOCKBARGER TEKNİĞİYLE BÜYÜTÜLMESİ
ve YAPISAL KARAKTERİZASYONU**

Muhammed AKSOY

FİZİK ANA BİLİM DALI

ERZURUM

2014

Her hakkı saklıdır



T.C.

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**InSe and InSe:Zn YARIİLETKENLERİN BRIDGMAN/STOCKBARGER
TEKNİĞİYLE BÜYÜTÜLMESİ
ve YAPISAL KARAKTERİZASYONU**

Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK'ın danışmanlığında, **Muhammed AKSOY** tarafından hazırlanan bu çalışma 31/01/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Songül Duman

İmza:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Bekir Gürbulak

İmza:

Üye : Doç. Dr. Özlem Barış

İmza:

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

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

Y.Lisans Tezi

InSe and InSe:Zn YARIİLETKENLERİN BRIDGMAN/STOCKBARGER TEKNIĞİYLE BÜYÜTÜLMESİ ve YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Muhammed AKSOY

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK

Nano ve optoelektronik teknolojinin ilerlemesinde yarıiletkenlerin önemi giderek artmaktadır. Ancak, kullanılacak yarıiletkenlerin hem kolay elde edilebilir hem de uygulama alanının geniş olması daha da önem arz etmektedir. Bu maksatla, uygulama alanlarının çok olduğu ve karakteristiklerinin tam olarak belirlendiği yarıiletkenlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışma ile InSe ve InSe:Zn ikili yarıiletken bileşikler, bölümümüz kristal büyütme laboratuvarında, modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütüldü. Numunelerin, yapısal ve morfolojik karakterizasyonları X-ışını kırınımı (XRD), taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Enerji ayrımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. XRD sonuçları, büyütülen numunelerin hekzagonal kristal yapıya sahip olduklarını ve Zn katkılamanın pik şiddetlerini artırdığını gösterdi. XRD sonuçları kullanılarak, örgü parametreleri InSe için $a = b = 4.002 \text{ \AA}$, $c = 17.160 \text{ \AA}$ ve InSe:Zn (0012) için ise $a = b = 5.845 \text{ \AA}$ ve $c = 16.788 \text{ \AA}$ olarak hesaplandı. SEM sonuçlarından, ortalama tanecik büyüklüğünün sırasıyla, InSe için 42-155 nm ve InSe:Zn için 50-125 nm aralığında olduğu gözlemlendi. EDX sonuçları, In ve Se elementlerinin ağırlıkça %57.04 ve %38.46 olarak yapıda yer aldığını gösterdi. In ve Se miktarlarının büyütmenin hemen başlangıcında hesaplanan stokiyometrik değerlere oldukça yakın olduğu gözlemlendi.

2014, 57 sayfa

Anahtar kelimeler: InSe, InSe:Zn, Bridgman-Stockbarger Tekniği, XRD, SEM, EDX.

ABSTRACT

MS Thesis

GROWTH OF InSe and InSe:Zn SEMICONDUCTORS BY BRIDGMAN/STOCKBARGER TECHNIQUE and STRUCTURAL CHARACTERIZATIONS

Muhammed AKSOY

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

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Bekir GÜRBULAK

The importance of semiconductors paving the way for nano and optoelectronic technology has recently been increasing. But, producing them easily and having their vast application fields are most important. For that reason, the crystals having wide application field and their characteristics which are determined are needed. InSe and InSe:Zn binary semiconductor compounds were grown in our crystal growth laboratory by the modified Bridgman-Stockbarger method. The structural and morphological characterizations of the samples were carried out by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) techniques. The XRD results indicated that the grown films had hexagonal structure and Zn doping increased the peak intensities. The lattice parameters were calculated to be $a=b= 4.002 \text{ \AA}$, $c = 17.160 \text{ \AA}$ for InSe and $a=b= 5.845 \text{ \AA}$ ve $c = 16.788 \text{ \AA}$ for (0012) InSe:Zn using the XRD results. From the SEM results, it was observed that the average grain size values for InSe and InSe:Zn were between 42-155 nm and 50-125 nm, respectively. EDX results showed that In and Se elements were in weight 57.04% and 38.46% in the structure. It was observed that the amounts for the In and Se were quite close to the stoichiometric values calculated just before the growth.

2014, 57 pages

Keywords: InSe, InSe:Zn Bridgman-Stockbarger Technique, XRD, SEM, EDX.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Kristal Büyütme ve Araştırma laboratuvarında hazırlanmıştır. Çalışmalarım süresince değerli düşünce, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşırken aynı zamanda farklı bakış açılarıyla da görmeyi öğreten, değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez hazırlama süresince görüş, öneri ve bilgilerinden faydalandığım çok kıymetli hocalarım Sayın Doç. Dr. Songül DUMAN, Sayın Arş. Gör. Mehmet ŞATA'ya ve bu çalışmada yardımlarını gördüğüm Fizik bölümü öğretim üyeleri ve çalışanlarına müteşekkirim.

XRD ölçümleri için Kimya bölümü öğretim üyeleri Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR ve Sayın Fatma NİŞANCI'ya, SEM ve EDX ölçümleri için Fırat Üniversitesi öğretim üyeleri Sayın Prof. Dr. Yusuf ATICI ve Sayın Ünal AKGÜL'e yardımları için çok teşekkür ediyorum.

Bu çalışmayı beni büyütüp bugünlere getiren ve beni her zaman sevip destekleyen canım annem ve babama atfediyorum.

Muhammed AKSOY

Ocak 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	10
2.1. Giriş.....	10
2.2. X-Işını.....	10
2.3. X-Işınlarının Kullanılması.....	10
2.3.1. Bilimsel araştırmalarda x-ışınlarının kullanılması	11
2.4. Kristallerde X-Işını.....	12
2.5. X-Işını Kırınımı ve Bragg Kırınımı.....	12
2.6. X-Işınlarının Bir Atom Tarafından Saçılması	14
2.7. Yapı Analizi İçin X-Işını Yöntemleri.....	15
2.7.1. Laue tekniği	15
2.7.2. Döner kristal yöntemi.....	16
2.7.3. Toz yöntemi.....	17
2.8. X-Işını Toz Kırınımı Cihazı (X-Ray Powder Diffractometer).....	17
2.9. X-Işınları Tek Kristal Difraktometresi	18
2.10. X-Işınları Kırınımı (XRD: X-Ray Diffraction).....	18
2.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM: Scanning Electron Microscope).....	20
2.12. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi (EDX: Energy Dispersive X-ray)	24
3. MATERYAL ve YÖNTEM	26
3.1. Kristal Büyütme ve Büyütme Prosesleri	26
3.2. Numunelerin Özellikleri.....	26
3.3. InSe Yarıiletkenin Faz Diyagramı.....	27
3.4. InSe Yarıiletken Bileşiklerin Band Yapısı	28

3.5. Kristal Büyütme Tekniğinin Seçimi.....	29
3.6. Kristal Büyütme Fırını.....	30
3.7. Kristal Büyütme Prosedüründe Kullanılan Ampuller	32
3.8. Kristal Büyütme Ampullerinin Hazırlanması.....	32
3.9. Ampullerin Temizlenmesi.....	33
3.10. Bileşen Elementlerin Hazırlanması ve Ampulün Yüklenmesi.....	33
3.11. Tek Kristal Büyütmede Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar.....	35
3.12. Ön Reaksiyonun Önemi	36
3.13. Stockbarger ve Bridgman Metoduyla Kristal Büyütme.....	36
3.14. InSe ve InSe:Zn Kristallerinin Büyütülmesi	37
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	40
4.1. Deney Sistemleri ve Ölçülerin Alınması.....	40
4.2. InSe ve InSe:Zn İkili Yarıiletkenlerin Yüzey Morfolojisi ve EDX Analizi.....	40
4.3. InSe ve InSe:Zn İkili Yarıiletkenlerin Yapısal Analizi (XRD Ölçümleri).....	43
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	45
5.1. InSe ve InSe:Zn Tek Kristallerinin Büyütülmesi	45
5.2. InSe ve InSe:Zn Tek Kristallerinin XRD, SEM ve EDX Analizleri.....	46
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	58

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angström
c	Işık hızı
cm	Santimetre
D	Kristal tanecik büyüklüğü
d	Düzlemler arası mesafe
E	Enerji
eV	Elektron volt
$e^{-2\mu}$	Debye-Waller faktörü
F	Yapı faktörü
h	Plank sabiti
K	Kelvin
keV	Kiloelektron volt
meV	Milielektron volt
nm	Nanometre
T	Sıcaklık
V	Volt
Z	Atom numarası
B	Pik genişliğinin yarısı
ϵ	Zorlanma derecesi
κ	Scherrer sabiti
μ	Soğurma katsayısı
μm	Mikrometre
δ	Dislokasyon yoğunluğu
ν	Frekans
ν_e	Elektron hızı
λ	Dalga boyu
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
$^{\circ}$	Derece

Kısaltmalar

EDX, EDAX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi
MOCVD	MetalorganikKimyasal Buhar Büyütme
NTE	Nadir Toprak Elementi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. InSe filmlerinin XRD grafiği.....	8
Şekil 2.1. Kristal düzlemlerinden Bragg yansıması.....	13
Şekil 2.2. Kesiksiz x-ışınları spektrumu ve tek kristal örnek kullanılarak, Laue deseni elde etmek için kullanılan bir deney seti	16
Şekil 2.3. Dönen kristal yöntemi şematik deney düzeneği	16
Şekil 2.4. X-ışınları kırınımı cihazı	19
Şekil 2.5. SEM (Scanning Electron Microscope) cihazı.....	23
Şekil 2.6. EDX cihazı.....	24
Şekil 3.1. β -InSe yarıiletken bileşiğinin birim hücresi perspektif görünüşü	27
Şekil 3.2. InSe yarıiletken bileşiğinin faz diyagramı	28
Şekil 3.3. InSe yarıiletken bileşiğinin band yapısı.....	29
Şekil 3.4. Kristal büyütme fırınının fotoğrafı	31
Şekil 3.5. Kristal büyütme sisteminin şematik görünüşü.....	31
Şekil 3.6. Çeşitli şekillerde kapatılmış tek kristal büyütme ampullerinin şematik görünüşü	32
Şekil 3.7. InSe ve InSe:Zn numunelerini büyütme işleminde uygulanan program	38
Şekil 4.1. InSe ikili bileşiğin SEM görüntüsü	41
Şekil 4.2. InSe ikili bileşiğin EDX spektrumu.....	41
Şekil 4.3. Polikristal InSe ince filmin SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.4. InSe:Zn ikili bileşiğin SEM görüntüsü	43
Şekil 4.5. InSe:Zn ikili bileşiğinin EDX spektrumu	43
Şekil 4.6. InSe tek kristalinin XRD kırınım deseni	44
Şekil 4.7. InSe:Zn tek kristalinin XRD kırınım deseni.....	44
Şekil 5.1. InSe ve InSe:Zn tek kristalinin XRD kırınım deseni	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. InSe ve InSe:Zn ikili bileşiklerin kristallerin bazı kristal özellikleri.....	49
Çizelge 5.2. InSe ikili yarıiletkenin XRD sonuçları	50

1. GİRİŞ

$A^{III}B^{VI}$ yarıiletken kristallerin büyütülmesi ve araştırılmasıyla yarıiletken teknolojisinde büyük ilerlemeler sağlanmıştır. III-VI yarıiletken bileşikler ailesi, son otuz yıl içerisinde üzerinde çok sayıda araştırma yapılan gruplardan birisini oluşturur. İkili yarıiletken malzemeler elektronik endüstrisinde önemli bir yer tutmaktadır. Elektronik cihazların gelişmesi, yarıiletkenlerin büyütülmesi, malzemeler üzerinde yapılan çalışmalara ve incelemelere bağlıdır. İkili yarıiletkenler; görünür ve kırmızı ötesi ışık neşreden diyotlar, kırmızı ötesi dedektörler, lazerler, yükselticiler, Schottky diyotlar, solar enerji dönüştürücüleri ve diğer elektronik devrelerde taban malzeme olarak kullanılmaktadır.

Tek kristallerin özellikleri sadece kimyasal bileşimlerine bağlı olmayıp, yapı içerisindeki atomların yerleşimine de bağlıdır. Oldukça geniş tabakalı yarıiletkenler sınıfına ait olan InSe yarıiletkenleri, hem ince film olarak hem de tek kristal olarak aygıt uygulamaları için bazı özelliklerinden dolayı son yıllarda ilgi çekmiştir. InSe gibi tabakalı yarıiletkenlerin belirgin birtakım özellikleri vardır. (Hasegawa and Abe 1982; Segura *et al.* 1983).

Güneş enerjisi dönüşümleri ile ilgili olarak, InSe bileşiği yüksek mekanik esnekliğinden dolayı ince-film hücrelerine alternatif bir aday ve güneş pili olarak kullanılabilir. Düşük yoğunlukta arayüzey hallerinden dolayı, p-n ve hetero-eklemler için gelecek vadeden bir materyaldir. Tabaka düzlemleri boyunca kolayca yarılr ve kimyasal dağlama veya mekanik parlatma işlemleri yapılmaksızın son derece düzgün ve parlak yüzeyler elde edilebilmektedir. Bu yarıiletkenin uygulamalardaki dezavantajları ise; mekanik olarak zayıftır ve numune hazırlama aşamasında kristaller de çatlaklar veya deformasyona uğrayabilirler. Derin tuzak seviyeleri olarak davranan çok sayıda kusur içermektedirler.

İndiyum monoselenit yapısı ilk olarak Schubert *et al.* (1954), tarafından incelenmiştir. InSe kristalinin rombohedral yapıda büyüdüğünü ve latis parametrelerinin $a=4,02 \text{ \AA}$,

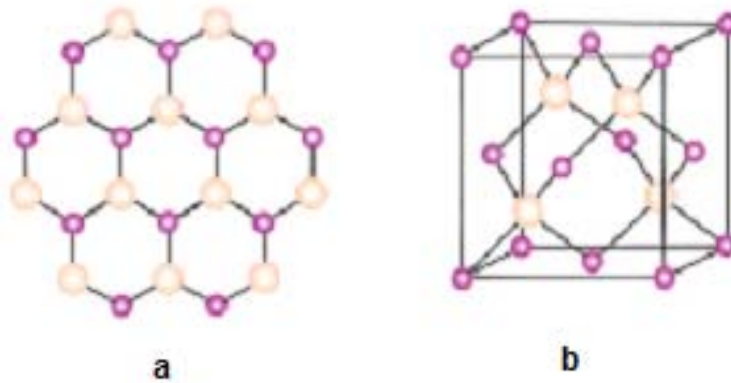
$c=25,05 \text{ \AA}$, $z=6$ olduğunu belirtmiştir. Sugaike *et al.* (1957), Bridgman-Stockbarger metoduyla büyüttükleri numunelerin hekzagonal yapıya sahip olduklarını ve diğer araştırmacıların bulduğu değerlerden çok farklı olarak latis parametrelerini $a=19,2\pm 0,1 \text{ \AA}$, $c=4,00\pm 0,12 \text{ \AA}$ olarak bulmuş ve uzay grubunu ise $C6_322-D_6^6$ olarak belirlemişlerdir. Semiletov *et al.* (1958), elektron difraksiyon metodunu kullanarak, ince film metoduyla büyütülen InSe tek kristalinin hekzagonal yapıda olduğunu, simetrisinin $P6_3/mmc-D_{6h}^4$ olduğunu, latis parametrelerinin ise $a=4,04 \text{ \AA}$, $c=16,93 \text{ \AA}$, $z=4$ (z , her bir tabakadaki atom sayısı) olduğunu tayin etmişlerdir. Celustka *et al.* (1974), $P6_3/mmc$ simetrik ve $a=4,005\pm 0,005 \text{ \AA}$, $c=16,640\pm 0,004 \text{ \AA}$ latis parametrelerine sahip hekzagonal yapıyı belirlemişlerdir. Likforman *et al.* (1975), InSe kristalinin $R3m$ rombohedral yapıya sahip olduğunu ve latis parametrelerinin ise $a=4,00 \text{ \AA}$, $c=25,32 \text{ \AA}$, $z=6$ olduğunu; Nagpal *et al.* (1976) ise örgü parametrelerinin $a=4,0046\pm 0,005 \text{ \AA}$, $c=24,960 \pm 0,004 \text{ \AA}$ olduğunu belirlemişlerdir.

$A^{III}B^{VI}$ tipi yarıiletkenlerin optik ve elektriksel özelliklerinin bilinmesi yanında, öncelikli olarak, bu kristallerin büyütülmesi de önemlidir. Elde edilen kristallerin kullanılabilir özelliklerde olması (tek doğrultuda büyütülmesi ve boyutlarının en azından araştırma yapılabilecek ve devre elamanı olarak kullanılacak büyüklükte olması gerekmektedir.

Blasi *et al.* (1982), InSe numunesini Bridgman-Stockbarger metoduyla büyütürken In molar kesrini %51 ve %55 arasında %1'lik adımlarla değiştirerek en iyi kristallerin molar olarak %52 In ve %48 Se içeren molar karışımdan elde edileceğini belirtmiştir. Elde edilen bütün kristallerin elektron kırınımı ile hekzagonal yapıya sahip olduğu ve elektron mikroskobu ile incelenme neticesinde en iyi kristallerde bile dislokasyonların olduğunu belirtilmiştir. Imai *et al.* (1981), $In_{0.52}Se_{0.48}$ kristalinin X-ışını Laue metodu ile tek kristal olup olmadığının belirlenmesinin yanı sıra kullanılan Bridgman tekniğinin tek kristal büyütme için bazı tekniklere göre daha elverişli olduğu sonucuna varmıştır.

InSe ve InSe:Dy tek kristallerini doğrudan soğutma metoduna benzer bir metotla büyüten Gürbulak (1999), büyütülen numunelerde herhangi bir boşluk ve çatlak oluşmadığını ve numune yüzeyinin ayna gibi parlak olduğunu gözlemiştir. Benzer sonuçlar Abd El-Moiz *et al.* (1993); Gnatenko *et al.* (1987) tarafından da tayin edilmiştir.

Hekzagonal yapıdaki kristallerin mekans elelektron yoğunluğu dağılımının incelenmesi ve enerji band yapısı ile birlikte temel enerji bantları kavramını elde etmede Davydov benzeri bir işlem, ilk kez uygulanmıştır. Tabakalı β -InSe kristalinin birim hücre içinde valans bandıhal dağılımının mekaniksel yük yoğunluğu üzerinde durulmuştur (Kang Hyun Park *et al.* 2006). InSe nin kübik yapıda kristalleştiğini belirtmişlerdir.(Şekil 1.1)



Şekil 1.1. InSe yarıiletkeninin (a) Hexagonal yapı ve (b) Kübik yapısının görünüşü (Kang Hyun Park *et al.*2006).

InSe ince filmleri, 10^{-5} torr basınç seviyesinde cam altlık üzerinde vakumda buharlaştırma metodu ile büyütülmüştür. SEM ve XRD ile filmlerin yapısal özellikleri araştırılmıştır. X-ışınları spektrumu filmlerin farklı tavlama sıcaklıklarında tümünün polikristal olduğunu açığa çıkarmıştı. Cam taban üzerindeki InSe ince filmlerin yüzey morfolojisi SEM kullanılarak analiz edilmiştir (Ates *et al.* 2008).

Oda sıcaklığında termal buharlaştırma tekniği ile $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6$) ince filmler cam altlık üzerinde büyütülmüştür. Bu numunelerin SEM görüntüleri alınmıştır. $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$

filmlerindeki ilk faz değişimi oda sıcaklığında $x=0.6$ 'da amorf tan hegzagonal kristal fazına geçişi ile meydana gelmiştir. Bu geçiş noktası üzerinde, elektriksel iletkenlik sıcaklıkla In metal konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak aktivasyon enerjisindeki şiddetli bir değişikliğe sebep olmaktadır. Kristalin aktivasyon enerjisindeki bu artış indiyum miktarının artması ikili numunelerdeki yapısal değişiklik ile açıklanmaktadır (Falah *et al.* 2010).

Yarıiletkenler genellikle tek kristal şeklinde büyütölmektedir. Tek kristallerin özellikleri sadece kimyasal bileşimlerine bağlı olmayıp, yapı içerisindeki atomların dizilişine de bağlıdır. İndiyum III-A grubu elementi olup, atom numarası 49, kütle numarası 114.818, selenyum ise VI grubunda yer alır. Atom numarası 34, kütle numarası ise 78.960' dır. İndiyum monoselenid (InSe) GaSe ve GaS gibi A^{III}-B^{VI} gurubu da tabakalı yapıya sahiptir. Bu tabakalı yapı üç boyutta Van der Waals kuvvetleri ve iki boyutta tabakalar düzleminde sınırlanan kovalent bağ ile karakterize edilmektedir. InSe tek kristali Se-In-In-Se yapıda kristalleşmektedir. In-Se sistemlerin zengin faz diyagramı In₄Se₃, InSe, In₅Se₆ ve In₂Se₃ olabileceğini ve InSe'nin iki faklı yapıda olduğu belirtilmektedir. Birincisi $a=4.00 \text{ \AA}$, $c=25.32 \text{ \AA}$ ve $z=6$ latis parametrelerine sahip R3m rhombohedral yapı, ikincisi ise $a=4.0 \text{ \AA}$ ve $c=16.640 \text{ \AA}$ latis parametrelerine sahip P6₃ hegzagonal yapıdır. Klemm *et al.* (1934). Chevy *et al.* (1977), tarafından büyütölen numunelerde yapılan X-ışını analizi sayesinde bu kristallerin rhombohedral yapıda oldukları ve uzay grubunun ise R3m olduğu tespit edilmiştir. Jouanne *et al.* 1987, tarafından indiyum monoselenidin GaSe, GaTe, GaS gibi A^{III}-B^{VI} ailesine ait ve γ politip ile uyumlu rhombohedral yapıda ve R3m uzay grubuna ait bir yarıiletken olduğu belirtilmiştir. Bu tabakalı yapıya sahip InSe 660°C sıcaklığına ve yoğunluğu 5.53 g.cm^{-3} olan siyah renkli bir bileşiktir. InSe ve GaSe tek kristallerinin x-ışınları kırınımı kullanılarak yapısal analizlerinden külçe kristallerinde iyi bir düzen oluşturduğu ve ardarda gelen iç tabakalarda γ -tipinin baskın olduğunu gözlemişlerdir. Mosca *et al.* (2002).

Akım pulsunun kullanıldığı galvanostatik elektroddeposition tekniği ile sulu çözeltilerde selenyum oksit ve indiyum klorür bir karışımından In-Se filmler titanyum kaplı cam

taban üzerinde büyütülmüştür. İndiyum miktarı, yüzey morfolojisi ve kristal yapısı EDS, SEM, yüzey profili ölçüm sistemi ve XRD ile çalışılmıştır (Fujiwara *et al.* 1997).

Isıtılmış kuvar taban üzerine, yüksek basınç altında buharlaştırma tekniği kullanarak %20 selenyum fazlalığı olarak büyütülen InSe filmler bir saat boyunca büyütme sıcaklığında tavlansak hazırlanmıştır. Filmler x-ışınları kırınımı, Raman spektroskopisi ve AFM ile karakterize edilmiştir. Taneciklerin yapısı ve InSe polikristal filmlerin yüzey taraması AFM kullanılarak tanımlanmıştır (Hirohata *et al.* 2006). γ -In₂Se₃ polikristal ince filmleri ardışık termal buharlaştırma ile çeşitli altlıklar üzerinde büyütülmüştür. Büyütmeler farklı atomik oranlarda gerçekleştirilmiş ve yarım saat boyunca 400°C de tavlansak yapılmıştır (Emziane *et al.* 1999). In_xSe_y ince filmlerin taban sıcaklığının film kalınlığının etkisini gözlemek için XRD ölçümleri yapılmıştır. Taban malzemeler üzerine kullanılmasına 250 °C ve 850°C’de tutulan buharlaştırma ile farklı kalınlıklarda numuneler büyütülmüştür. Numunelerin farklı film kalınlıklarının XRD spektrumlarını ve fazlarını etkilemediği belirtilmiştir (Gordillo *et al.* 2003).

InSe tek kristali üzerine olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Yapıya katkılanan nadir toprak elementleri (NTE) bu kristalin elektrik ve optik özelliklerini oldukça değiştirmektedir. Bu amaçla (Gurbulak *et al.* 1999), InSe ve InSe:Er tek kristallerini Bridgman-Stockbarger metodunu kullanarak büyütülmüştür. Yapılan çalışmada ısıl prop tekniği kullanılarak InSe ve InSe:Er numunelerinin n tipi iletkenliğe sahip oldukları tespit edilerek, InSe ve InSe:Er tek kristalleri için bağlanma enerjileri sırasıyla 20,5 meV ve 21,0 meV olarak elde edilmiştir. 300 K’de InSe tek kristali için direkt yasak enerji aralığı 1,256 eV ve InSe:Er’de ise 1,253 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar (Gnatenko and Zhirko 1987; Abd El-Moiz 1993) tarafından elde edilen sonuçları destekler niteliktedir..

In₂O₃ mikro çubuklar bir katalizör olmaksızın akan oksijen argon gazı karışımı altında InSe tek kristallerin termal oksidasyonu ile büyütülmüştür. Mikro çubuklar 180 dakikalık bir sıcaklık uygulanmasından sonra yaklaşık 640°C’lik bir sıcaklıkta elde edilmiştir. InSe’nin morfolojisi, yapısal analizi ve hazırlanan malzemelerin birleşimi

SEM, EDX ve XRD ile çalışılmıştır. Mikro çubuklar 20 ve 30 µm arasındaki bir uzunlukta ve 1-3 µm arasındaki bir çapla hekzagonal bir yapıya sahip olduğu belirtilmiştir (Siciliano *et al.* 2011a).

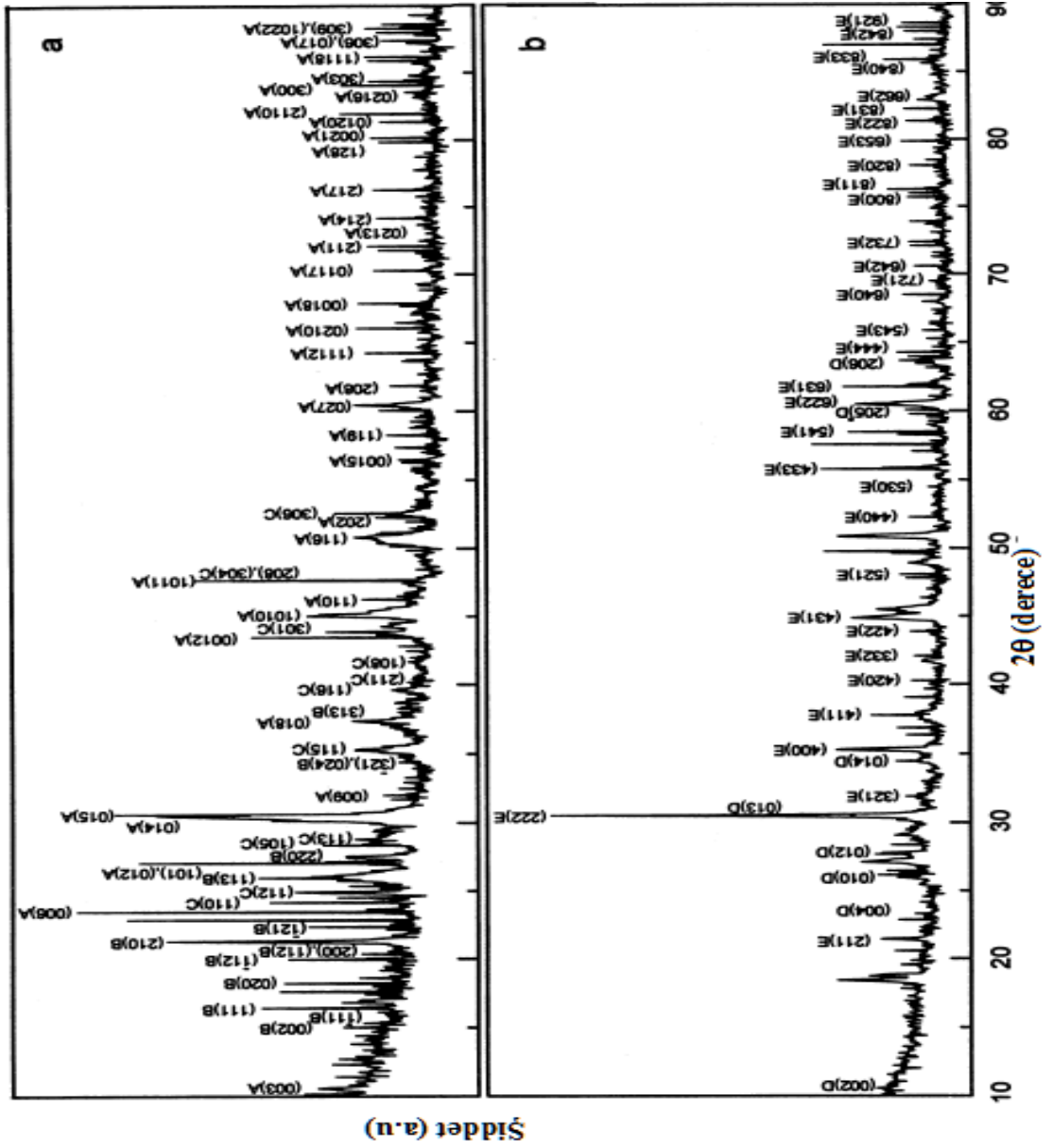
In₄Se₃, InSe, In₆Se₇, In₂Se₃ bileşikleri mikroprobe analizi ve x-ışınları aracılığıyla karakterize edilmiştir. Tüm bileşikler tipik yarıiletken olarak davranmış, InSe ve In₂Se₃ bileşiklerinin iletkenliğinin sıcaklığa kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu tespit edilmiştir. InSe bileşiğinin literatürle uyumlu olan hekzagonal ve rombohedral yapısı bulunmuştur (Tedenagc *et al.* 1997). Saf fazlı InSe ince filmleri düşük basınçlı metal organik kimyasal buhar büyütme tekniği ile tek kaynak kullanılarak hazırlanmıştır. Bu filmler XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir. Hekzagonal yapı, polikristal ve tek fazlı olarak bulunmuştur. InSe filmler farklı sıcaklıktaki tabanlar üzerinde büyütülmüştür. Tüm filmler tipik hekzagonal yapının kırınım piklerini göstermişlerdir. En kuvvetli pik $2\theta=21,35^\circ$ civarında (004) düzleminde görülmüştür. SEM görüntüleri InSe filmlerin hekzagonal yapıda polikristal olarak büyüdüğünü göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda büyütülen numuneler özellikle aynı morfolojiye sahip fakat farklı tanecik büyüklüklerine sahip olduğu belirtilmiştir (Choi and Yu 2003).

İndiyum monoselenit (InSe) ince filmleri cam taban üzerine kaplanan indiyum kalay (tin) oksit üzerine büyütülmüş ve yapısal analizi ve morfolojisi XRD, SEM, EDX ve Raman Spektroskopisi teknikleri kullanılarak çalışılmıştır. Hazırlanan numuneler In₂Se₃ ve InSe fazlarını içerdiği XRD ve Raman çalışmaları ile doğrulanmış ve SEM görüntüleri filmdeki indiyum miktarı arttıkça taneciklerin büyüklüklerinin arttığını göstermiştir (Gopal *et al.* 2005). InSe ince filmleri çeşitli sıcaklıklardaki cam altlık üzerinde termal buharlaştırma tekniği ile elde etmişlerdir. X-ışınları kırınımı analizi daha yüksek sıcaklıktaki (400°C) tabanda büyütülen filmlerde amorf yapının polikristale dönüştüğünü göstermiştir. Polikristal filmlerin hekzagonal yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Bu filmlerin bileşenleri EDX ile karakterize edilmiş ve yüzey analizi de SEM ile yapılmıştır (Viswanathan *et al.* 2005). InSe ince filmler 160°C sıcaklığındaki cam altlıklar üzerine buharlaştırma tekniği ile elde edilmiştir. En düzgün ince filmler 6 saat boyunca 200°C'de tavlama neticesinde elde edilmiştir.

InSe ve In₂Se₃ ince filmleri 50°C de tavlendiğinde bazı fazları ortaya çıkmıştır. Numune 100°C’de tavlendiğinde aydınlatılan sistemde (006) düzlemleri arasında InSe’nin oluşumu ve In₂Se₃ fazının ortadan kalkması ile sonuçlanmıştır. Aydınlatılmamış InSe sisteminde, tek fazlı InSe elde etmek için bir saat boyunca 400°C’de tavlması gerekmiştir. Bu yüzden tek fazlı InSe’nin aydınlatılmamış sisteme kıyasla aydınlatılmış sistemde daha düşük tavlama sıcaklıklarında oluştuğu gözlemlenmiştir (Sreekumar *et al.* 2006). In_xSe_y filmlerinin taban sıcaklığının film kalınlığına etkisi gözlenerek XRD ölçümleri yapılmıştır. In_xSe_y filmlerin XRD spektrumu aynı tabanda, 250°C ve 850°C buharlaşma sıcaklıklarında büyütülmüş ve farklı kalınlıklara sahip filmler elde edilmiştir. Çalışmalar, buharlaşma sıcaklığının In_xSe_y filmlerinin büyümüş olduğu fazları etkilemediğini göstermiştir. Ancak taban sıcaklığı filmleri önemli bir şekilde etkilemiştir. In_xSe_y ince filmler 250°C ve 450°C arasındaki çeşitli taban sıcaklıklarında, buharlaştırma tekniği ile büyütülmüştür. XRD ölçümleri taban sıcaklıkları 250°C civarında olanlar da In₆Se₇ fazı görülmüştür. 300°C’de In₆Se₇, InSe ile In₂Se₃ fazları ile uyumlu olan yansımalar gözlemlenmiştir (Gordillo and Calderon 2003).

X-ışınları kırınımı spektrumu toz polikristal InSe kullanılarak, InSe nanoçubuklar latis parametrelerinin a=4,006 Å ve c=16,642 Å ile InSe yapısının β-fazında hegzagonal tek kristal yapıda olduğunu göstermiştir. Şiddetli kırınım piki 2θ=21,36° civarında (004) düzlemindeki kırınım karşılık gelirken, diğer pikler (002), (103), (006), (008) ve (0012) düzlemlerindeki kırınımın sonuçlarıdır ve aynı zamanda In₆Se₇ fazının azlığından dolayı birkaç küçük pikin varlığı da dikkate değerdir. InSe’nin farklı fazları bir arada bulunduğundan dolayı tek fazlı InSe üretmek zordur (Siciliano *et al.* 2011b)

InSe filmler, titanyum kaplı cam taban üzerinde büyütülmüştür. İndiyum miktarı, yüzey morfolojisi ve kristal yapısı EDX, SEM, yüzey profili ölçüm sistemi ve XRD ile çalışılmıştır. Şekil 1.2’de, InSe filmlerinin XRD spektrumunu göstermektedir. Şekil 1.2a ve 1.2b’de ise filmler 615°C de tavlansın ve yeniden kristalleşme oluşmuştur (Balitskii *et al.* 1998).



Şekil 1.2. InSe filmlerinin XRD grafiği (b) ve 615°C (a): A- α -InSe, B-In₂(SeO₄)₃, C- β -In₂Se₃, D- ϵ -InSe E-In₂O₃, (Balitskii *et al.* 1998).

InSe tek kristalleri Bridgman yöntemiyle büyütülmüştür. XRD-verileri, numunelerin α -politipirhombohedral yapıda kristalleştiğini göstermiştir. 200 ile 615°C sıcaklık aralığında InSe tek kristallerinin yarık yüzeyi termaloksidasyon süreçleri, katodoluminesans ve X-ışınları kırınımı yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. (Balitskii *et al.* 1998). InSe tek kristal termal oksidasyon metoduyla elde edilmiştir. Bir katalizör varlığında oksijen-argon akışı altında 180 dakikada yaklaşık 640°C bir ısıl işlem den

sonra In_2O_3 mikro çubuklar elde edilmiş, yüzey morfolojisi, yapısı ve hazırlanan materyallerin kompozisyonu, elektron mikroskobu (SEM) ile, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) kullanılarak incelenmiştir. Yapısal analizlerle, mikro yapılar In_2O_3 kristal kübik yapıda olduğunu göstermiş kafes parametresi $a=10.115 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur (Tiziana *et al.* 2011).

Bu çalışmada iki ana tema üzerinde durulmaktadır. Bunlar Zn katkılı ve katkısız InSe ikili kristallerinin büyütülmesi ve 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 elde edilen sonuçlar tartışılmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Giriş

Yarıiletkenler büyütüldükten sonra, elektrik ve optik deneyler yapıp bugüne ışık tutan sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmada InSe ve InSe: Zn yarıiletkenlerin XRD ile yapısal analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.2. X-Işını

Katıların sınıflandırılması, atomik düzene, bağlanma enerjisine, fiziksel ve kimyasal özelliklere veya kristal yapının geometrik özelliklerine dayandırılır. Bir katıdaki atomlar, herhangi bir uzun ya da kısa mesafede atomik düzenin olmadığı düzensiz bir tarzdadır. Katıların fiziksel, elektriksel ve optiksel özelliklerini anlayabilmek için atomların katı cisim içindeki dizilmelerinin bilinmesi gerekir. Atomlar arasındaki uzaklık bir kaç Angström (10^{-10} m ve $1\text{Å}=0,1$ nm) mertebesinde olduğu için bu yapı araştırmalarında dalga boyu 4000 ile 7000 Å (400 ile 700 nm) arasında olan görünür ışık dalgaları kullanılamaz. Bu nedenle dalga boyu atomlar arası mesafeler mertebesinde olan x-ışınlarının kullanılması gerekir.

2.3. X-Işınlarının Kullanılması

X-ışınları çok çeşitli yerlerde kullanılır ve kullanıldığı alanlardan bir kaç şunlardır:

1. X-ışınlarının tıpta kullanılması,
2. Sanayide x-ışınlarının kullanılması,
3. X-ışınlarının astronomide kullanılması.
4. Bilimsel araştırmalarda x-ışınlarının kullanılması,

2.3.1. Bilimsel araştırmalarda x-ışınlarının kullanılması

X-ışınlarının elektromanyetik dalgaları olduğu ancak 1912'de kanıtlandı. X-ışınlarının dalga boyu diğer elektromanyetik ışınım biçimlerinininkinden çok daha kısadır. X-ışınları ayrıca çok yüksek enerjiye sahiptir. Bu ışınların maddenin içine işleyebilmesi de bu özellikten kaynaklanır. X-ışınları dalga boyları 0,1–0,001 nm aralığında, yani görünür ışıktan 1000 kat daha kısa dalga boylu, elektromanyetik dalgalarıdır. Dalgaboyu kısa olduğundan foton enerjileri görünür ışığa göre daha büyük (binlerce elektron-volt mertebesinde) olur . Görünür ışıktan farklı olarak x-ışınları, içinden geçtikleri mercek, prizma ve aynalarda önemli bir doğrultu değişikliğine uğramaz. Ama öte yandan kristallerdeki atomlar düzenli bir yerleşim içindedir ve x-ışınlarını kırınımına uğratabilecek kadar birbirlerine yakındır, bu yüzden de belirli bir kırınım deseni oluşturur. Çözömlenecek kristal örneğin üzerine x-ışını demeti düşürölür ve ortaya çıkan kırınım deseninin filmi çekilir.

X-ışınları;

- a) X-ışınları canlı hücrelerdeki genetik maddelerin değişim hızını artırmak için kullanılabilir. Böylece bilim adamları yeni canlı türleri oluşturmak ve belirli genlerin kalıtım modelini incelemek için x-ışınlarından yararlanabilirler.
- b) X-ışını kristalografisi, maddelerin kristal ve moleköl yapısını incelemekte kullanılan bir yöntemdir. Bu desendeki beneklerin konumları çözömlenerek kristalin atom yapısı konusunda bilgi edinilir.
- c) X-ışını kırınımına dayalı inceleme yöntemleri, biyoloji açısından önemli moleköllere ilişkin bilgilerimizin artmasında yaşamsal bir rol oynamıştır.
- d) X-ışını kırınımı yöntemi metallerin, kayaların, minerallerin incelenmesinde ve cevherlerin yerlerinin saptanmasında da uygulanır.
- e) X-ışınları tarayıcı elektron mikroskoplarında da kullanılır.

2.4. Kristallerde X-Işını

Einstein tarafından verilmiş olan ve bütün elektromanyetik dalgalara uygulanabilen $E=h\nu$ olup

$$E=hc/\lambda \quad (2.1)$$

bağıntısıyla belirlenir. Burada E enerji, h Planck sabiti ($h=6,62517 \times 10^{-34}$ J.s), ν , frekans, c ışığın hızı ($c= 2,99793 \times 10^8$ m/s), λ dalga boyudur.

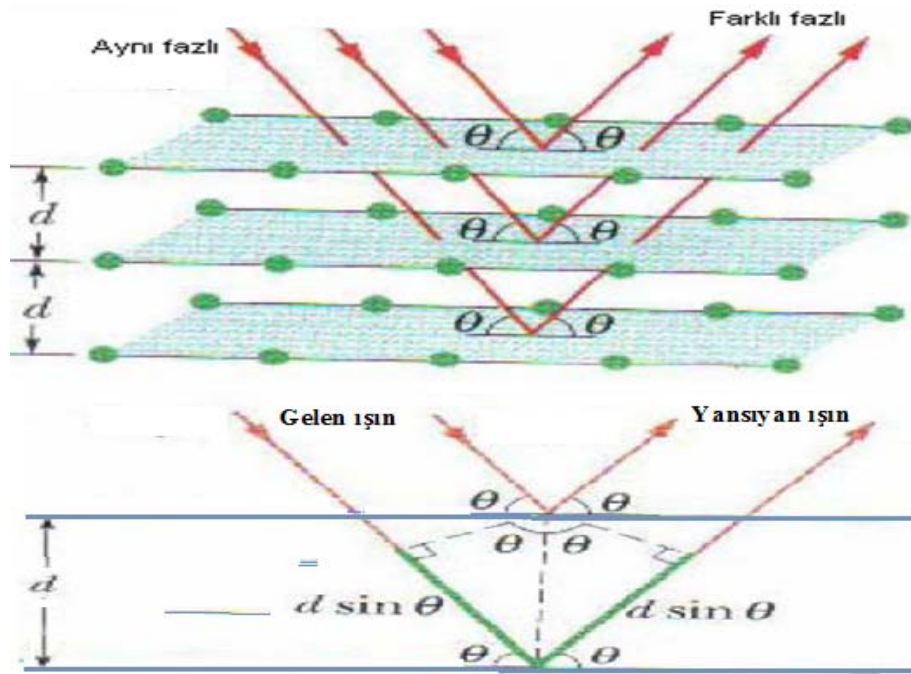
Kristallerde x-ışını kırınımı ve diğer kırınım (elektron ve nötron kırınımı) teknikleri ile sağlanan bilgiler şunlardır:

- a) Kristalin yapısını belirleme,
- b) Kristalin mükemmelliği veya fazın saflığını belirleme,
- c) Kristal doğrultularını belirleme,
- d) Kristalin örgü sabitlerini belirleme.

2.5. X-Işını Kırınımı ve Bragg Kırınımı

X-ışını kırınımında, Compton olayından kaynaklanan inkoherent (gelen ve saçılan fotonların frekans, doğrultu ve enerjileri aynı değilse inkoherent saçılmadır) bir oluşum daima söz konusudur. X-ışınları hem dalga hem tanecik özelliği gösterirler. Dolayısıyla çift karakterlidirler. Fotoelektrik soğurulma, Compton saçılması (inkoherent saçılma), gaz iyonizasyonu ve sintilasyon tanecik özellikleri; hız, polarizasyon ve Rayleigh saçılması (koherent saçılma) dalga özellikleridir. Işığın kuantalanmış olduğu ve ışık kuantumuna bir parçacık gibi bakılabileceği düşüncesi çok yavaş kabul gördü. Örneğin, kimyacı G.N. Lewis'in ortaya attığı "foton" sözcüğü ancak 1926'da bir terim olarak kabul edildi. Tanecik karakter gösteren elektromagnetik radyasyona foton denir. Bu konuda en kuvvetli kanıt 1923'de yapılan Compton deneyi oldu. A.H. Compton ışığın

enerji yanı sıra momentum da taşıyabildiğini ve diğer parçacıklar gibi, enerji ve momentum korunum yasalarına uyduğunu gösterdi. X-ışınları kırınımında kristallerin kullanımı İngiliz Fizikçiler W.L. Bragg ve babası W.H. Bragg tarafından geliştirildi. Bu nedenle Bragg kırınımı veya Bragg yansıması, Bragg saçılması olarak da bilinir. Bu teknik, tarihsel olarak x-ışınlarının tanımlanmasında önemli olduğu kadar, günümüzde de kristal yapıların incelenmesinde önemli bir yer tutar. Bragg kırınımını anlamak için bir kristal, düzenli aralıklarla sıralanmış özdeş ve birbirine paralel düzlemler olarak düşünebilir. Düzlemlere belirli bir θ açısıyla yaklaşan bir elektromanyetik dalga göz önüne alındığında ve dalga kristale çarptığında her atomdan ışımının bir bölümü saçılacak, saçılan dalgaların aynı fazda olduğu doğrultularda kırınım maksimumları gözlenecektir. İlk düzlemden yansıyan dalgalar göz önüne alındığına, saçılan dalgaların aynı fazda olduğu doğrultu bilinen yansıma kuralıyla verilir. Sonra, aralarında d uzaklığı olan ardışık iki düzlemdeki atomlardan saçılan dalgaları göz önüne alındığında ardışık iki düzlemdeki kırınan dalgaların aynı fazda olabilmesi için yol farkı λ dalga boyunun tam katları olmalıdır.



Şekil 2.1. Kristal düzlemlerinden Bragg yansıması.

W.L Bragg bir kristal tarafından kırınımına uğratılan ışın demeti için basit bir açıklama yaptı. Buna göre tek dalga boyulu bir x ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde x ışını kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Her düzlem x ışınının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler aldığıında meydana gelir. Bu değerler;

- a) Işının dalga boyuna ve
- b) Kristalin örgü sabitine bağlıdır.

Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirebilecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur. Böylece;

Yol farkı = $n\lambda$ olmalıdır.

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

olur. Bu eşitliğe **Bragg kanunu** adı verilir. Bu ifadede λ kullanılan ışının dalga boyu, $n = 1,2,3,..$ difraksiyon derecesi, bu tamsayısı kırınım maksimumunun derecesi olur. Çoğu deneylerde $n>1$ olan maksimumlar çok zayıftır ve sadece $n = 1$ önemli olur. d düzlemler arası mesafeler, α Bragg saçılma açısı olup gelen ve saçılan ışının kristalin yüzeyi ile yaptığı açuya denir. $\sin\alpha < 1$ 'den büyük olamayacağına göre kırınım deneyinde kullanılabilen x-ışınlarının dalga boyları; $\lambda \leq 2d$ ile sınırlıdır. $\lambda > 2d$ olduğunda girişimin maksimum yaratacak şekilde olmayacağını söylemektedir.

2.6. X-Işınlarının Bir Atom Tarafından Saçılması

X-ışını, atomun elektronları tarafından, Thomson denklemine göre koherent (gelen ve saçılan fotonların frekans, doğrultu ve enerjileri aynı ise koherent saçılmaz,) olarak saçılır. Atomun çekirdeğinin yükü nedeniyle, x-ışını saçılması beklenirse de bu olay gerçekleşmez. Çünkü çekirdeğin kütlesi, elektronun kütlesine nazaran çok büyük (1836

katı) olduğundan Thomson denklemi koherent saçılma şiddetinin saçıcı cismin kütlesinin karesi ile ters orantılı olarak saçtığından saçılma şiddetine önemli bir katkısı olmaz. Sonuç olarak, bir atomun x-ışınlarını koherent olarak saçması sadece bu atomun elektronları tarafından sağlanır.

Saçılmanın ileri doğru olduğu durumlarda tüm elektronlardan saçılan dalgalar arasında faz farkı olmadığı için, saçılan dalgaların genlikleri toplanır. Atom numarası Z olan bir atomun saçtığı dalganın genliği, bir elektronun saçtığı dalganın genliğinin Z katıdır. Çünkü atomun elektronlarının saçtığı dalgalar aynı fazdadır ve saçılan dalgaların genlikleri doğrudan toplanabilir.

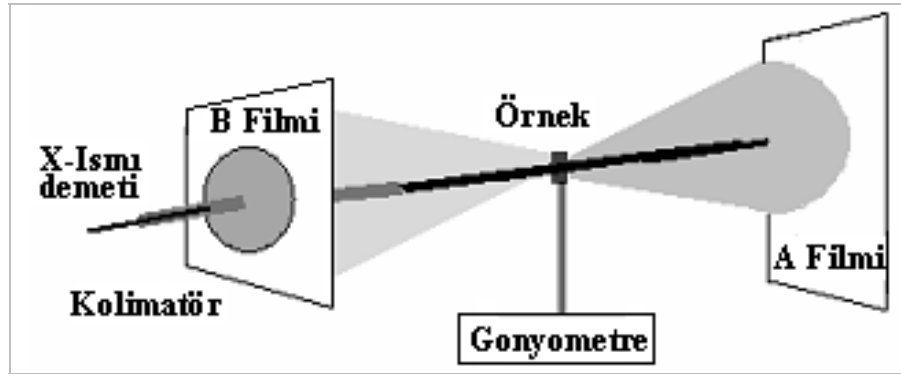
2.7. Yapı Analizi İçin X-Işını Yöntemleri

Materyal analizi için üç farklı x-ışını yöntemi vardır.

1. Laue Tekniği, 2. Döner Kristal Yöntemi, 3. Toz Yöntemi.

2.7.1. Laue tekniği

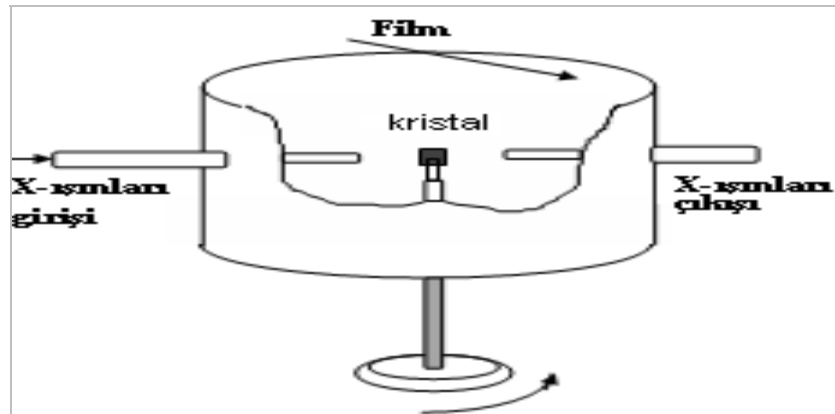
Laue tekniğinde kristal sabit pozisyonda tutulurken, kristal üzerine oldukça geniş aralıkta dalga boyuna sahip x-ışını demeti gönderilir. Bu teknikte x-ışınlarının geliş açısı ve düzlemlerin arasındaki uzaklık hangi dalga boyu ile girişim sağlıyorsa o dalga boyu ile ilgili maksimumlar oluşur. Bu nedenle kırınım deseni film üzerinde oluşan parlak girişim benekleri şeklinde oluşur. Bu teknik elektronik düzenek endüstrisinde kristal yönelmelerinin tayininde çok faydalı olmaktadır. Bu, Laue deseninin simetri özellikleri çalışılarak sağlanmaktadır. Kristal yapısının mükemmelliği ile ilgili bilgilere ise lekelerin koyuluğundan ulaşılır (Gonyometre kristalin çeşitli düzlemlerinin etkilerini araştırabilmek için kristalin döndürülmesini sağlar).



Şekil 2.2. Sürekli x-ışınları spektrumu ve tek kristal örnek kullanılarak Laue deseni elde etmek için kullanılan bir deney seti

2.7.2. Döner kristal yöntemi

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



Şekil 2.3. Döner kristal yöntemi şematik deney düzeneği

2.7.3. Toz yöntemi

Toz metodunda monokromatik x-ışını demeti ince toz haline getirilmiş örnek üzerine gönderilir. Bu küçük kristalcikler demet doğrultusuna göre geliş güzel doğrultularda bulunurlar. λ sabit olduğundan kristal düzlemi ile uygun θ açısı denk geldiğinde maksimum yansıma meydana gelecektir. Bu montaj, film üzerinde dairesel kırınım desenleri meydana getirir. Bu teknik, özellikle geliş güzel yönelmiş polikristal örnekler söz konusu olduğunda çok kullanışlıdır.

Kristal düzlemleri arasındaki d uzaklığı ile kristal simetrisi tayin edildikten sonra örneğin bir Bravais örgüsü ile ilişkisi kurulabilir. Bu tanımlama yapıldıktan sonra Laue lekelerinin şiddetlerinin değerlendirilmesi ile örneğin kimyasal bileşimi de tayin edilebilir. Laue lekelerinin şiddetleri atomun elektron dağılımı ile ilgili olduğundan bu diyagramlar farklı elementleri karakterize edebilmek için kullanılabilir.

2.8. X-Işını Toz Kırınımı Cihazı (X-Ray Powder Diffractometer)

Monokromatize x-ışını elde edilmesini sağlayan Grafit Monokromatör kullanılmaktadır. Cihazın yüksek sıcaklıkta ölçüm almasını sağlayan Yüksek Sıcaklık Fırın Ünitesi mevcuttur. Yüksek Sıcaklık Ünitesi sayesinde termal değişikliğe uğrayan çeşitli maddelerin faz diyagramları ve kristal yapı değişimleri gözlenebilmektedir.

Cihazın Kullanım Alanları: Çalışma prensibi olarak inorganik ve kristal maddelerin araştırılmasına uygun olan x-ışını toz kırınım cihazı oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir. Metaller, alaşımlar, çimento, kil ve kayaç türünde maddeler, kaplama malzemeleri, seramikler, organik maddeler, inorganik polimerler, heterojen katı karışımlar, böbrek taşı, vb. maddeler ile içeriği bilinmeyen bir malzemenin içerdiği bileşik veya element tayini için kullanılmaktadır.

X-ışını toz kırınım cihazı ile yapılan analizler:

- a) X-ışını kırınım deseni çekimi (XRD)
- b) Yüksek sıcaklık ünitesi ile x-ışını kırınım deseni çekimi
- c) Kalitatif mineral analizi
- d) Kalitatif böbrek taşı analizi

2.9. X-Işınları Tek Kristal Kırınımı

X-Işınları Tek Kristal Kırınım cihazı, bir ileri teknoloji ürünüdür. Silindirik dedektör (cylindrical IP) teknolojisi ile moleküllerin yüksek hassasiyet, çözünürlük ve hızda tek kristal yapıları incelenir. Küçük moleküllerin molekül yapılarının çözümü, arıtılması ve molekül modelleme işlemleri “Crystal Structure” gibi bir program kullanılarak yapılmaktadır. X-ışını kırınımı yöntemi ile;

- a) Tek kristal yapı incelenmesi,
- b) Molekül modelleme yapılmaktadır.

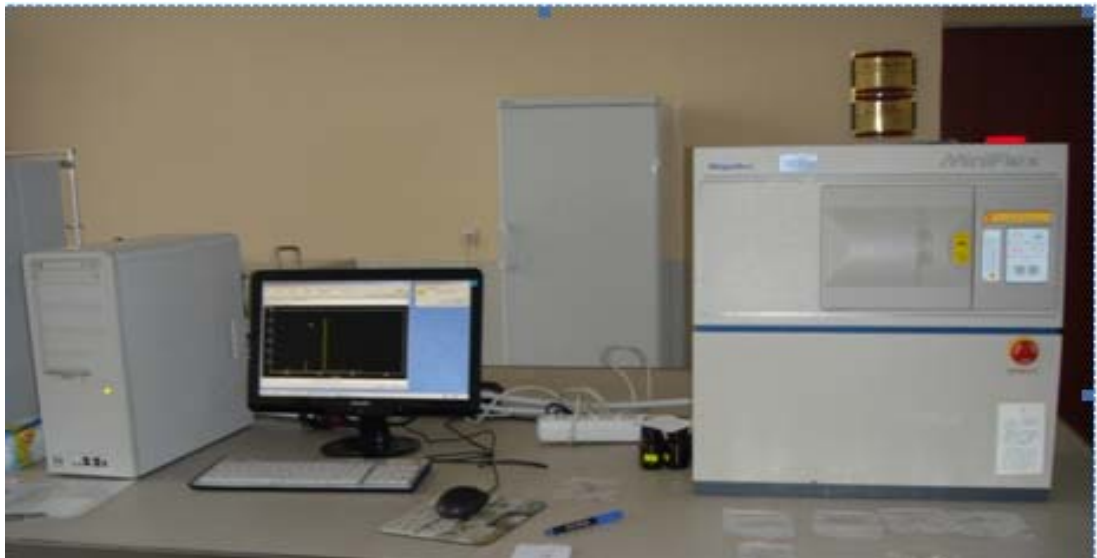
2.10. X-Işınları Kırınımı (XRD: X-Ray Diffraction)

X-ışını difraksiyonu bir numunede;

- a) Mevcut kristal fazlarını ve bu fazların zorlanması,
- b) Tanecik büyüklüğü, tercihli yönelim gibi yapısal özelliklerini incelemesi,
- c) İnce filmlerin ve çoklu tabakaların kalınlığını belirlemek için ve amorf malzemeler ve ara yüzeylerin atomik düzenlemelerini incelemesi
- d) Benzersiz bir doğrulukla atomlar arası mesafenin ölçülmesi
- e) Ölçülen XRD şiddetlerinden ara yüzeylerin veya çoklu tabakaların atomik düzenlenmeleri hakkında nicel ve doğru bilgiler elde edilebilmesi için kullanılır.

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. 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 duyarlıdır.

İnce filmleri için XRD, zorlanmayı, fazların varlığını ve kompozisyonunu doğru bir şekilde belirlemesinden dolayı birçok teknolojik uygulama için önemlidir. Yarıiletken ve optik malzeme uygulamalarında XRD, filmlerin elektronik ve optik özelliklerini etkileyen zorlanma halleri, yönelim ve epitaksiyel filmler için kusurları belirlemek için kullanılır. Manyetik filmler için XRD mevcut fazları ve tercihli yönelimi, metalurjik uygulamalarda ise zorlanma, yüzey tabakaları ve ince filmleri belirlemek için kullanılır. Ayrıca XRD paketleme malzemeleri için difüzyon ve ara yüzeydeki faz oluşumunu belirlemek için de kullanılır.



Şekil 2.10. X-ışınları kırınımı cihazı.

Bu metot lokal bir inceleme olduğundan, XRD'ye göre kusurlar hakkında daha detaylı bilgiler sağlayabilir. Her ne kadar birtakım zorlanma ölçüm aletleri homojen zorlanmaları ölçse de, zorlanma ölçümleri için XRD'den daha iyi bir alternatif yoktur. Polikristal filmler için tercihi yönelimin daha kalitatif (nitel) bir şekilde belirlenebilmesi için bir (hkl) pikinin şiddeti farklı numune yönelimlerinde ölçülür.

Epitaksiyel ve çok dokulu ince filmlerin kalınlıkları XRD ile ölçülebilir. Difraksiyon deseninde birincil veya olağan piklerin yakınında ikincil veya yardımcı maksimumlar vardır ki bunlar sonlu film kalınlığından dolayıdır. Film kalınlığı bu maksimumlar arasındaki mesafeyle ters orantılıdır ve kolaylıkla hesaplanabilir. X-ışını yansıması film kalınlığının doğru bir şekilde belirlenmesi için kullanılan diğer bir yöntemdir.

İki tabakalı ince filmler için arayüzey difüzyonu XRD ile ölçülebilir. Difraksiyon deseni başlangıçta saf tabakaların iki pikini gösterecektir. Fakat tavlama işleminin ardından tabakalar arasındaki difüzyon dolayısıyla bu pikler arasında başka pikler oluşacaktır. Bu piklerin incelenmesiyle difüzyon sabitinin hesaplanmasına imkan sağlayan konsantrasyon profili elde edilir. Çok tabakalı numuneler kullanılarak XRD ile oldukça küçük difüzyon sabitleri ölçülebilir. Diğer yandan XRD'nin tahrif edici olmayan doğası, bu yöntemi konsantrasyon profilinin belirlenmesi için güçlü bir teknik haline getirir.

XRD ince filmlerde ve çok tabakalı yapılarda fazların ve yapısal özelliklerin belirlenmesi için kullanılan tahribatsız, mükemmel bir metottur. Ucuzdur ve kolay uygulanabilir. Gelecekte çok tabakalı malzemeler daha önemli olabilir ve bu malzemelerin yapısal karakterizasyonu önem kazanacaktır.

2.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM: Scanning Electron Microscope)

Bir elektron mikroskobu numunenin büyütülmüş bir görüntüsünü elde etmek için bir elektron demeti kullanır. Başlıca taramalı, geçirmeli ve alan yayınlamalı olmak üzere üç çeşit elektron mikroskobu vardır.

- Taramalı ve iletimli elektron mikroskoplarında numunenin üzerine düşen elektron demeti bir görüntü oluştururken,
- Alan yayınlamalı mikroskopta numunenin kendisi elektron kaynağıdır.

Bir taramalı elektron mikroskobu; bir elektron tabancası, bir lens sistemi, tarayıcı bobinler, bir elektron toplayıcı ve bir katot ışını tüpünden oluşur. Birçok numune için elektronların enerjisi genellikle 10–30 keV iken yalıtkan numuneler için bu enerji değeri birkaç yüz elektron volt kadar düşük olabilir. Elektronların kullanılmasının optik mikroskoplara göre iki önemli avantajı vardır. Bunlardan ilki;

- a) Elektronların dalga boyunun fotonların dalga boyuna kıyasla daha küçük olması nedeniyle daha geniş büyütme imkân sağlaması diğeri,
- b) Alan derinliğinin daha yüksek olmasıdır.

De-Broglie Hipotezine göre elektronun dalga boyu (λ_e), elektronunun hızına (v) veya hızlandırma voltajına (V),

$$\lambda_e = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2qmV}} = \frac{1,22}{\sqrt{V}} \text{ nm} \quad (2.2)$$

şeklinde bağlıdır. Buna göre $V=10\ 000$ V'luk bir gerilim değeri için $\lambda_e=0,012$ nm olur. Bu dalga boyu değeri görünür ışığın dalga boyuna kıyasla (400–700 nm) çok küçüktür. Bu da SEM'in çözünürlüğünün optik mikroskoplara kıyasla daha yüksek olacağı anlamına gelir.

SEM görüntüsü, numunenin odaklanmış bir elektron demeti ile taranması ve ikincil ve/veya geri saçılan elektronların dedekte edilmesi neticesinde elde edilir. Elektronlar ve fotonlar her bir demet bölgesine gönderilir ve ardından dedekte edilirler. İkincil elektronlar geleneksel SEM görüntüsünü oluşturur, geri saçılan elektronlar da bir görüntü oluşturabilir. X-ışınları elektron mikroskoplarında kullanılırlar, yayınlanan ışınlar katodoluminesans olarak bilinirler ve soğurulan elektronlar elektron demeti

indüklenmiş akım olarak ölçülürler. Tüm bu sinyaller numunenin taranmasıyla eş zamanlı olarak katot ışını tüpünün parlaklığını kontrol etmek için dedekte edilebilir ve yükseltilebilirler. Böylece numunedeki her bir nokta ile görüntüdeki her bir nokta arasında uygunluk sağlanmış olur. Büyütme oranı (M), katot ışını tüpünde (KIT) taranan alanının taranan numune alanına oranı şeklinde verilir.

$$M = \text{KIT Görüntüsünün Uzunluğu} / \text{Taranan Numune Uzunluğu} \quad (2.3)$$

Taranan 100 μm uzunluğundaki bir örneğin görüntüsü 10 cm genişliğinde bir katot ışını tüpü ekranında gösterilirse bu durumda büyütme 1000X olacaktır.

Bir SEM görüntüsünün kontrastı birçok faktöre bağlıdır;

- a) Düzgün, homojen bir numunenin görüntüsü hiçbir kontrast göstermez.
- b) Eğer numune farklı atom numaralarına sahip malzemelerden oluşmuş ise, sinyalin geri saçılan elektronlardan elde edilmesi durumunda bir kontrast gözlenir.

Çünkü geri saçılma katsayısı artan atom numarası (Z) ile birlikte artacaktır. Bununla birlikte ikincil elektron emisyon katsayısı atom numarasının güçlü bir fonksiyonu değildir ve atom numarasının değişimi kayda değer bir kontrast vermez. Kontrast ayrıca yüzey koşulları ve bölgesel elektrik alanlarından da etkilenir. Fakat SEM'in kontrastını artıran en önemli özellik numunenin topografyasıdır. İkincil elektronlar yüzeyin 10 nm aşağısından veya numune yüzeyinden yayınlanırlar. Numune yüzeyinin, üzerine düşen demetin normaline göre eğimli olması durumunda 10 nm içeriye doğru uzanan elektron demetinin yolu $1/\cos\theta$ faktörü ile artacaktır. Burada θ gelen demetin normali ile olan açıdır. Yüzey üzerine düşen demet ile numune arasındaki etkileşim, yolun uzunluğunu ve ikincil elektronların emisyon katsayısı artıracaktır. Kontrast (C) açığa,

$$C = \tan\theta d\theta \quad (2.4)$$

şeklinde bağlıdır. $\theta=45^\circ$ için $d\theta=1^\circ$ lik bir açı değişimi %1,75'lik bir kontrast oluştururken, $\theta=60^\circ$ için bu değer %3'e yükselir. Numunenin yeri SEM'in önemli bir unsurudur. Bu yer numunenin uygun açıda görüntülenebilmesi için numunenin hareket ettirilmesi, eğilmesi ve döndürülmesine imkân sağlamalıdır. SEM görüntülerinin üç boyutlu doğasından açı etkisi sorumludur. SEM'de gerçek bir görüntü yoktur. SEM görüntüsünü oluşturan ikincil elektronlar toplanır, yükseltilir ve bir katot ışını tüpünde görüntülenir. SEM görüntüsü numune alanındaki bilginin katot ışını tüpü alanına taşınması anlamına gelen haritalama sayesinde elde edilir.

SEM'in yarıiletken uygulamalar için en yaygın kullanımı, bir mikroskop olarak kullanıldığında, devre elemanlarının yüzeyinin görüntülenmesi için, çoğunlukla hata analizi sırasında ve örneğin MOSFET kanal uzunluğunun belirlenmesinde, eklem derinliği vb. için kesitsel analiz için devre boyutlarının belirlenmesinde, wafer (levha) seri üretiminde çevrimiçi denetlemelerde ve hat kalınlığı ölçümlerinde kullanılır.



Şekil 2.5. SEM (Scanning Electron Microscope) cihazı

Tümleşik devre incelemelerinde yüzey yüklerini azaltmak veya gidermek çok önemlidir. Bunun için yüzey ince ve iletken bir tabakayla kaplanır veya birincil elektronların sayısı kabaca ikincil ve geri saçılan elektronların sayısına eşit oluncaya kadar demetin enerjisi azaltılır (Faifer *et al.* 2006).

2.12. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi (EDX: Energy Dispersive X-Ray)

Elektromanyetik dalga ve ışınımın madde ile etkileşmesini inceleyen bilim dalına spektroskopi denir. Spektroskopi, yapı tayininde kullanılan analitik bir tekniktir. Spektroskopik yöntemlerle maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek nitel ve nicel analizler yapmak mümkündür. Bu metodun numuneye fiziksel etkisi yok denecek kadar azdır. Numuneye gönderilen ışımın dalga boyu değiştirilebilir ve değişik dalga boylarında numune tarafından soğurulan ışın miktarı ölçülerek sonuçlar analiz edilir. Spektroskopinin bazı türleri mevcuttur ve bunlardan biri olan EDX spektrometresidir. Birçok SEM ve TEM (Geçirmeli Elektron Mikroskobu) cihazlarında EDX bulunmaktadır.



Şekil 2.6. EDX(Energy Dispersive X-Ray) cihazı

EDX (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi), elektron bombardımanı sonucunda x-ışınlarının bir arada toplanması ile elde edilen bilgilerin değerlendirilmesinde kullanılan spektrometredir. Her elementi karakteristik x-ışını spektrumlarına göre, numune içindeki oranlarını yüzde olarak belirleyen bir analiz cihazıdır. Bu cihazın çalışma prensibi; incelenen madde üzerine elektron ışınları yollanır, bu ışınlar numune içinde

bulunan elementlerle etkileşime girer ve her element için farklı olan K_{α} , L_{α} ve M_{α} enerji düzeylerinde geriye yansıtılırlar. Bu yansımalar her elementin numune içinde bulunma miktarına bağlı olarak farklı şiddettedir ve her bir elementin madde içinde bulunma miktarını yüzde olarak vermektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

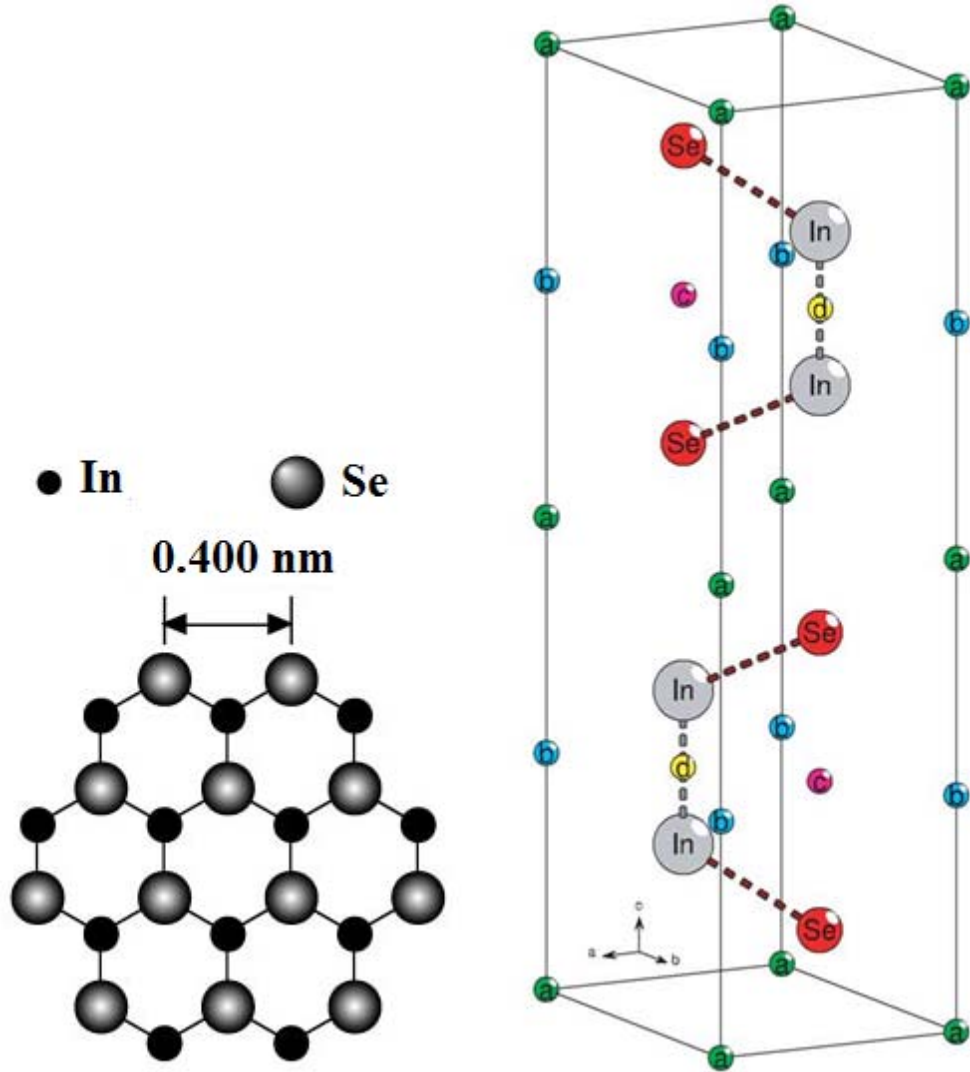
3.1. Kristal Büyütme ve Büyütme Prosesleri

Bu bölüm, modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger metodu kullanılarak erime sıcaklıkları 1050°C'ye kadar olan tek kristallerin büyütülmesine imkân sağlayan kristal büyütme sistemi; InSe ikili bileşiğinin ve çinko (Zn) katkılanarak oluşturulan InSe:Zn kristalinin büyütülmesi ve ikili bileşiklerin büyütülmesindeki deneysel prosedür ve XRD, SEM ve EDX verileri anlatılmaktadır.

3.2. Numunelerin Özellikleri

InSe ikili bileşikleri tabakalı yapıya sahip olup tabakalı yapılar oldukça fazla anizotropik özelliklere sahiptir. II-VI, II-IV veya III-V grubu yarıiletkenlerdeki gibi 3 boyutlu bağlanma yerine bu kristallerde moleküler bağlanma iki boyutta I. mertebeden iyonik veya kovalent bağlardır. Bu bağlanma şekli, tabakalı yarıiletkenlerin eşsiz özelliklerinde anahtar özelliğine sahiptir ve belirgin bir şekilde diğer klasik yarıiletkenlerin band yapısı, titreşim spektrumu, optik özellikleri ve mekanik özelliklerinden tamamen farklıdır (Segura *et al.* 1983).

İndiyum III-A grubu elementi olup, atom numarası 49, kütle numarası ise 114,818'dir. VI-A grubu elementi olan selenyumun ise atom numarası 34, kütle numarası ise 78,950'dir. Atomlar birbirlerine kovalent veya iyonik bağla bağlanmışlardır her bir tabaka arasında Van-der Waals bağı vardır. InSe'nin dört farklı politipi olup zengin faz diyagramları In_4Se_3 , InSe, In_2S_3 , In_5Se_6 olduğu bilinmektedir. InSe, Se-In-In-Se tabakaları şeklinde kristalleşir (Olguin *et al.* 2003). InSe'nin erime sıcaklığı 660°C'dir. Renkleri koyu siyah olup, D_{3h}^1 , D_{6h}^4 , C_{3v}^5 uzay grubuna sahiptirler. Birim hücresi Şekil 3.1'de verildiği üzere, atomik tabakalar Se-In-Se-In ardışık olarak dört katlı paket şeklindedir (Camassel *et al.* 1978; Depeursinge *et al.* 1978; Glukhov and Tovstyuk 2010; Hayashi 2000)

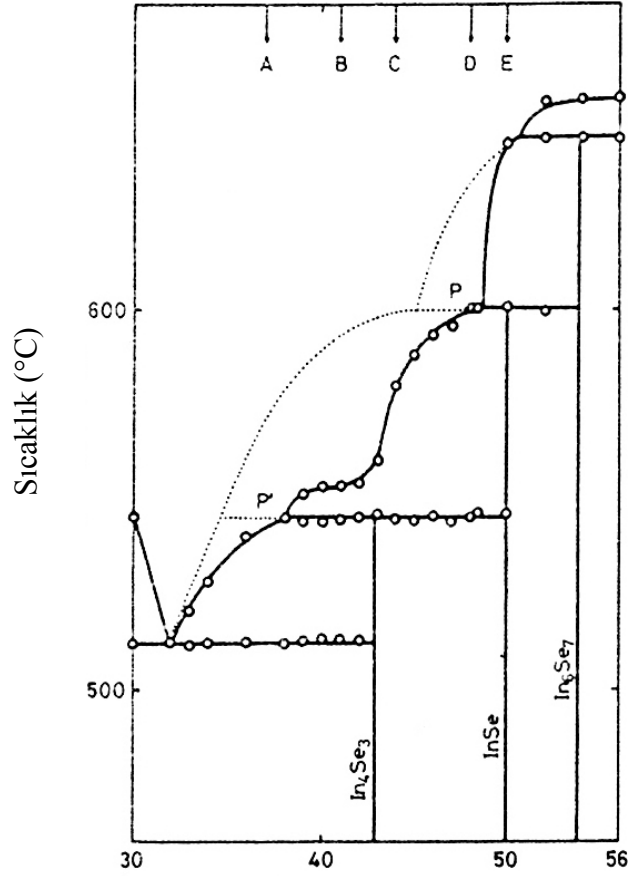


Şekil 3.1. β -InSe yarıiletken bileşiğinin birim hücresi perspektif görünüşü

3.3. InSe Yarıiletkenin Faz Diyagramı

Tek kristal elde etmek için, kristal büyütme işleminden önce bu kristallere ait faz diyagramlarının bilinmesi ve incelenmesi gerekir. Faz diyagramlarının koordinatları; basınç sabit kabul edilerek sıcaklık ve kompozisyon olarak ele alınmaktadır.

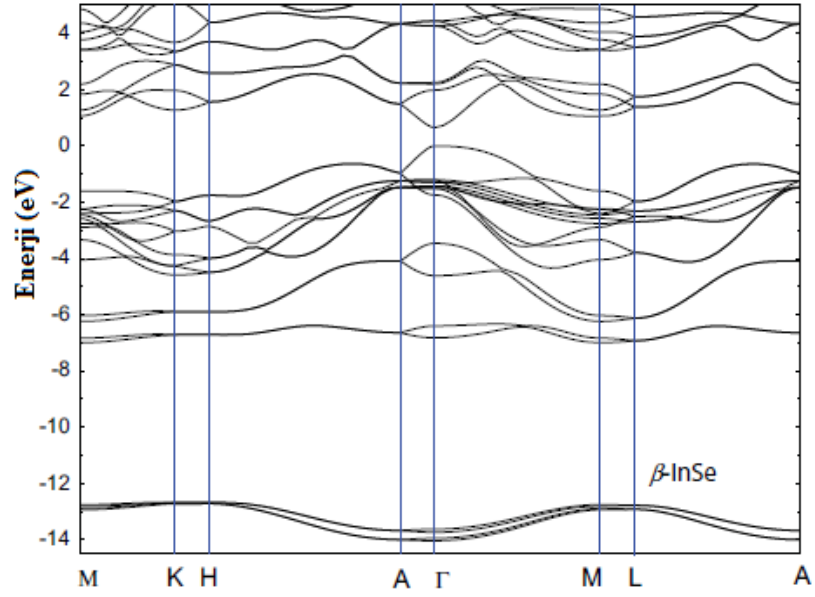
Yarıiletken bileşiklerden, tek kristal elde edilebilmesi için erime sıcaklığı ve bileşiğin karşılıklı çözünürlüğü gibi verilerin bilinmesi gerekir. InSe'nin erime sıcaklığı $660 \pm 5^\circ\text{C}$ olup, faz diyagramı Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. InSe yarıiletken bileşiğinin faz diyagramı (Imai *et al.* 1981).

3.4. InSe Yarıiletken Bileşiklerin Band Yapısı

A^{III}B^{VI} bileşiklerden InSe'nin ϵ -InSe, β -InSe, γ -InSe politipleri mevcuttur. Sırasıyla ϵ , β ve γ -politiplerinin uzay grupları D_{3h}^1 , D_{6h}^4 , C_{3v}^5 'dir (Schlüter 1973). Bridgman metoduyla büyütülen InSe kristalleri genellikle γ -politipi ile rombohedral (trigonal) bir kristal yapısına sahiptir (Gousskov *et al.* 1982). Metalorganik kimyasal buhar büyütme (MOCVD) ile büyütülmüş InSe filmlerinin hekzagonal birim hücresi ile β -politipine sahip olduğu belirtilmiştir (Choi and Yu 2003). γ -politipinin birim hücresi üç tabakadan ayrıca β ve ϵ politiplerinin birim hücreleri iki tabaka olup 4 tane In-Se atomu ihtiva etmektedir. (Glukhov and Tovstyuk 2010). Şekil 3.3'de, β -InSe bileşiğinin band yapısı verilmektedir.



Şekil 3.3. β -InSe yarıiletken bileşiğinin band yapısı (Kovalev, 1968)

Birim hücresi Şekil 3.3'de verildiği üzere, atomik tabakalar Se-In-Se-In ardışık olarak dört katlı paket şeklindedir (Camassel *et al.* 1978; Depeursinge *et al.* 1978; Glukhov and Tovstyuk 2010)

3.5. Kristal Büyütme Tekniğinin Seçimi

Yarıiletken bileşiklerin büyütülmesinde büyütme tekniğinin seçimi çok önemlidir. Büyütme tekniğinin seçiminde dikkat edilmesi gereken hususlar;

1. Bileşiğin kimyasal aktifliği ve bileşiği oluşturan elementlerin özellikleri,
2. Büyüme sıcaklığında bileşiğin buhar basıncı,
3. Bileşiğin buhar basıncı,
4. Stokiyometriden sapmadan kaynaklanan kompozisyon değişimi ve halâ tek kristal olup olmadığı,
5. Faz dönüşümlerinin olup olmadığı (Shay and Wernick 1975),

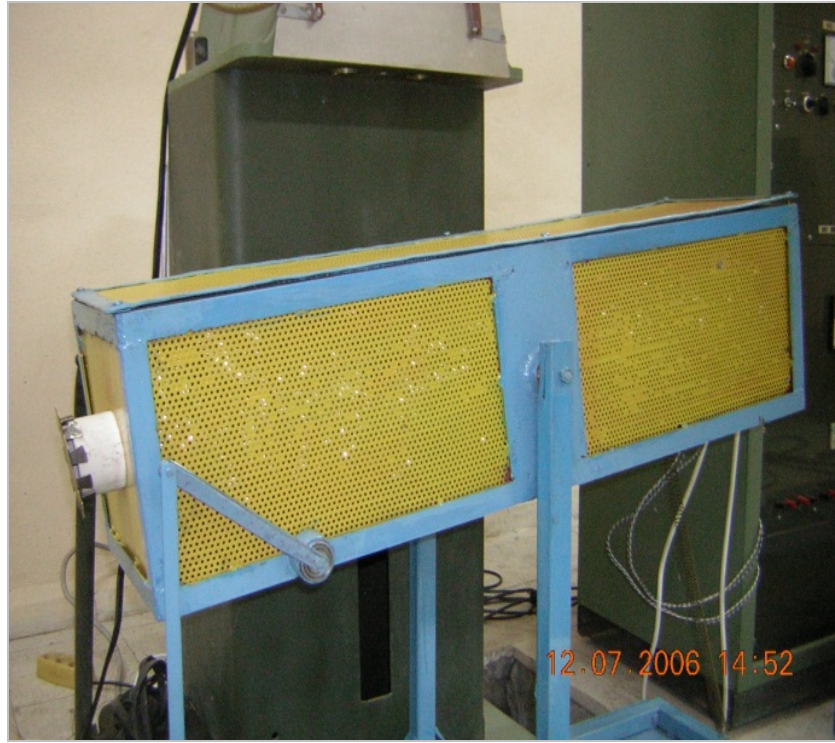
şeklinde sıralanabilir.

Büyütölmek istenilen yarıiletken bileşiklerde kullanılan elementlerin (In, Se) hem buhar basınçlarının bir hayli yüksek olması hem de ampule yapışma problemleri mevcuttur. Bu tür problemlerin minimuma indirilmesinde en önemli faktör kullanılmak istenilen büyüme tekniğinin seçimidir. InSe kristallerinin büyüülmesinde kristal büyüme laboratuvarı şartlarında modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger büyüme metodu kullanılmıştır. Bu metotta, kapalı bir kuvars tüp içinde eriyik halde bulunan elementlerin, zon sıcaklığının kontrollü değişimiyle büyüme doğrultusunda kristalleşmeleri sağlanır. Ampul sabit bir konumda bırakılarak iki zonlu fırının sıcaklığı değiştirilir. Böylece kristalleşme, hareketsiz olan ampul içinde gerçekleşeceğinden muhtemel titreşimlerin minimuma indirileceği açıktır.

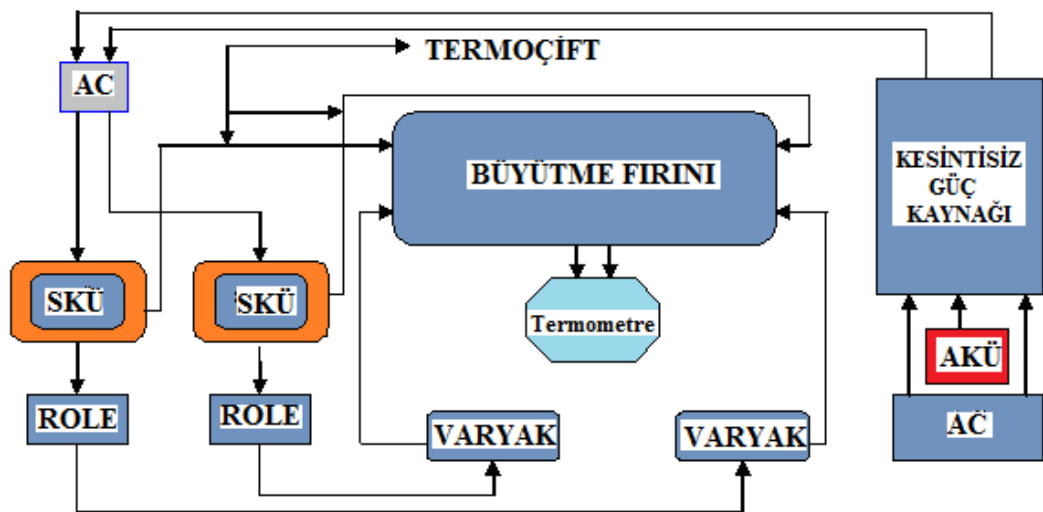
3.6. Kristal Büyütme Fırını

Kristal büyüme fırını, modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger büyüme metodu ile kristalleri büyütmeye imkân verecek şekilde iki bölge (zonlu) olarak imalatı gerçekleştirilmiştir. Büyütme fırını tüpü iç yarıçapı 4 cm, dış yarıçapı 5 cm olan 1800°C'ye dayanıklı 100 cm uzunluğunda alüminyum 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 4 numara seramik boncuklarla yapılmış ve her bir rezistans için, fırın tüpünün zon başlangıçlarına delinmiş 1 mm çaplı çapraz iki deliğın birinden geçirilip diğerdinden çıkarılmak suretiyle sabitleştirilerek, ısıtma rezistansının ikisi birinci zona, diğeri ikisi de ikinci zona sarılarak fırın dizayn edilmiştir. 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 klemenslere bağlanmıştır. Fırın tüpünün her iki zonunun sıcaklık kontrolü için her zonun merkezine açılan 2 mm çaplı deliklerden geçen K-tipi termocift yerleştirilmiştir. Alüminyum borunun ve ısıtıcı telin etrafı zirkonyum battaniye ile sarılarak termal izolasyon 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, termoçift ve elektrik bağlantıları fırının ön paneline monte edilmiştir. İki zonlu kristal büyütme sisteminin fotoğrafı Şekil 3.4’de ve şematik görünüşü ise Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.4. Kristal büyütme fırınının fotoğrafı



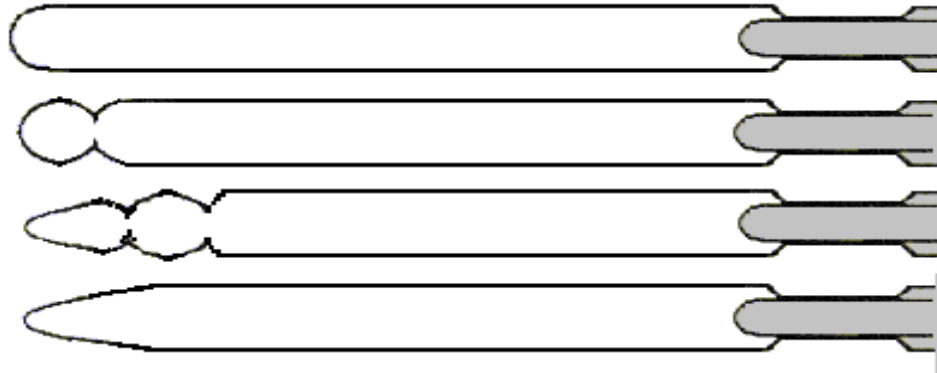
Şekil 3.5. Kristal büyütme sisteminin şematik görünüşü

3.7. Kristal Büyütme Prosedüründe Kullanılan Ampuller

Kristal büyütme işleminde cam, kuvars, seramik ve molibden potalar genellikle büyütme ampulleri olarak kullanılırlar. Bu ampuller, yapı içerisinde ve dışında fazlaca kirlilik ihtiva ettikleri gibi sonradan dokunma veya reaksiyon yoluyla da kirlenebilirler. Bu özel halleri göz önüne alınarak kullanım bakımından avantaj sağlayacak olan ampul seçimi hususunda tercih yapılır. Kuvars ampul kolay şekil verilebilme, yüksek erime sıcaklığına sahip olma ve az kirlilikler ihtiva etmesine rağmen kristal büyütme işleminde kullanılan kuvars ampul içerisinde su buharı, karbon ve sülfür dioksit, oksijen gazı, alüminyum, demir ve titanyum gibi kirlilikler bulunmaktadır. Bu kirlilikleri minimuma indirmek için birçok temizleme işlemi geliştirilmiştir. Kristal büyütülecek ampuller, gaz çıkarma fırınında 1000-1050°C'de 24 saat $\sim 10^{-6}$ mbar vakum altında pişirilerek gazların neden olduğu kirliliklerin ortadan kaldırılmasına çalışılmıştır.

3.8. Kristal Büyütme Ampullerinin Hazırlanması

Büyütme ampullerinin hazırlanmasında 1 m boyunda iç çapı 10 mm ve et kalınlığı 1,5 mm olan kuvars borulardan ihtiyaç duyulan uzunlukta kesilen (25-30 cm) boruların bir ucu oksijen-asetilen hamlacı ile amaca uygun biçimde şekillendirilerek Şekil 3.6'da gösterildiği gibi kapatılmıştır.



Şekil 3.6. Çeşitli şekillerde kapatılmış tek kristal büyütme ampullerinin şematik görünüşü

3.9. Ampullerin Temizlenmesi

30 cm boyunda kesilip şekillendirilen silika tüpler aşağıda belirtilen aşamalardan geçirilerek temizlenmiştir.

- Yüzey kirlerinin uzaklaştırılması için de iyonize su ile yıkanmış,
- Yüzeydeki metalik kirlerin uzaklaştırılması için ampul %40 oranında sulandırılmış HNO_3 ile dolu olarak 4 saat bekletilmiş,
- Ampul de iyonize su ile tekrar çalkalanmış,
- Ampulün iç ve dış çeperlerinde bulunan toz ve yağ parçacıklarının ortadan kaldırılması için 24 saat sıvı temizlik deterjanı ile yıkanarak temizlenmiş,
- Herhangi bir artık bulaşmanın uzaklaştırılması için % 40 oranında sulandırılmış HF ile ampulün iç ve dış yüzeyleri 5 dakika süreyle yıkanmış,
- Ampul birkez daha de iyonize su ile çalkalanıp yüksek kaliteye sahip aseton ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakılmış,
- Dokunmayla kirlenmeyi önlemek için baştan sona yapılan işlemlerin tümünde koruyucu eldiven kullanılmış,
- 45 dakika ultrasonik banyoda bırakılıp kurutma ve koruma altına alınmıştır.

• 3.10. Bileşen Elementlerin Hazırlanması ve Ampulün Yüklenmesi

Yukarıda bahsedilen prosedüre göre temizliği yapılarak hazırlanan ampullerin yüklenmesi için şu işlemler takip edilmiştir:

- Başlangıç malzemeleri olarak 5N saflıkta In ve Se elementleri kullanılmış ve molar olarak %52 In ve %48 Se'den alınmıştır.
- Bu çalışmada, bileşen elementlerin toplam ağırlığı; ampul boyutları ve bileşen elementlerin buhar basınçları dikkate alınarak 20 g olacak şekilde belirlenmiştir.
- Kristali oluşturacak her iki elementin miktarları,

$$\sum In = \frac{\sum A_{In}}{\sum A} \sum Se = \frac{\sum A_{Se}}{\sum A} \quad (3.1)$$

$$\%In = In(\sum In) \times 100 \quad \%Se = Se(\sum Se) \times 100$$

$$W_{In} = 20x(\%In) \quad W_{Se} = 20x(\%Se) \quad (3.2)$$

şeklinde stokiyometrik oranlarda alınarak,

$$W_{In} + W_{Se} = 20 \text{ g} \quad (3.3)$$

olacak şekilde (3.1)-(3.3) denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır.

- Hesaplanan oranlarda elementler kesilmiş ve hassas terazi ile (virgülden sonra en az dört anlamlı rakama kadar ölçüm yapabilen) tartılmıştır. Kesme işlemi esnasında meydana gelebilecek kirliliklerin ve oksit tabakasının uzaklaştırılması için elementler 2-3 dakika süreyle HNO₃ içerisinde bekletilmiş ve sırasıyla aseton ve metanol ile yıkanarak organik temizleme gerçekleştirilmiştir.
- Daha sonra ultrasonik banyoda, de iyonize su ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur.
- Temizliği yapılmış 2 ampule elementler aktarılmış ve daha sonra ampullerden birine %0,3 (binde üç) oranında 0,06 g, 5N saflıkta Zn (çinko) elementi ilave edilmiştir.

Önceden temizlenip hazır bulundurulan bir ucu kapatılmış kuvars borular (4-5 mm çapında ve 2-4 cm boyunda) yüklü ampullerin açık olan ucundan içeri sokulmuş ve daha sonra ampul turbo moleküler vakum sistemine (Leybord-Heraeus Leybovac PT 150/4) bağlanmıştır. Basınç $\sim 10^{-6}$ mbar değerine düşünceye kadar vakumlama yapılmış ve vakum altında iken asetilen-oksijen hamlacıyla ampullerin açık olan ucu uygun olan yerden kapatılarak büyütme işlemine hazır hale getirilmiştir.

3.11. Tek Kristal Büyütmede Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar

Yarıiletken tek kristaller büyütülürken aşağıdaki işlemlerin takip edilmesi gerekmektedir;

1. Bileşikte kullanılan elementler saf ($\sim 6N$) olmalı,
2. Stokiyometrik oranları belirlenen elementlerin tartımın da plastik cımbız kullanılmalı,
3. Kullanılan terazinin çok hassas olmasına (en az 10^{-4} g) dikkat edilmeli,
4. Erime sıcaklıkları göz önüne alınarak büyütme için kullanılan ampullerin temiz, kolayca şekil verilebilir özellikte ve kendi içerisinde mümkün oldukça az sayıda yabancı madde ihtiva etmeli,
5. Elementleri, büyütme ampullerine transfer ederken eldiven kullanılmalı,
6. Ampuller, büyütülme istenilen kristalin yapısı (tabakalı ve zincirli) dikkate alınarak şekillendirilmeli,
7. Kullanılan elementlerin ampulle reaksiyona girip girmediği tespit edilmeli,
8. Büyütme ampullerine elementlerin yapışmaması için kesinlikle kaplanmalı,
9. Elementler ampule transfer edildikten sonra ampulün içerisindeki basınç yeterince aşağı düşürülmeli (10^{-6} - 10^{-9} mbar),
10. Kullanılan elementlerin dış etkenlerle etkileşip etkileşmediği tespit edilmeli,
11. Büyütülme istenen kristalin erime sıcaklığı, faz geçişinin olup olmadığı varsa sıcaklığı bilinmeli ve elementlerin buhar basıncı bilinmeli,
12. Elde edilecek kristallerin genel özellikleri iyi bilinmeli,
13. Önreaksiyon işlemi yapılmalı ve karışım zamanı uzun tutulmalı,
14. Büyütülecek kristalin özelliklerine bağlı olarak büyütme safhası 5 ile 30 gün arasında değişebileceğinden elektrik kesintisine karşı kesintisiz güç kaynağı büyütme sistemine adapte edilmeli,
15. Bütün işlemlerin yapıldığı ortam gürültü, sarsıntıdan uzak ve temiz olmalıdır.

3.12. Ön Reaksiyonun Önemi

Kristal büyütmek için kullanılan elementler, homojen bir şekilde birbirleri içinde ki karışımını sağlamak amacıyla önreaksiyon işlemine tabi tutulmaktadır. Bu yüzden önreaksiyon yapılmasının çok önemli iki sebebi ortaya çıkmaktadır.

1. Çalkalama imkanı verebilecek şekilde dizayn edilen önreaksiyon fırınları komponent elementlerin birbirleriyle iyice karışmasını sağlamak,
2. Kullanılan elementlerin (Ga, Se, Tl, S, In) bir kısmının tek başına buhar basınçları çok yüksek olduğu bilinmektedir. Bu elementlerin karışımlarından meydana gelen ikili ve üçlü bileşiklerde ise karışımın homojenliğini ve kimyasal reaksiyonun son bulmasından sonra buhar basınçları fevkalade aşağı değerlere düşmektedir. Bunun sonucunda önreaksiyona girmiş bileşiğin patlama riski ortadan kalkmakta ve doğabilecek muhtemel tehlikeyi bertaraf etmektedir.

3.13. Stockbarger ve Bridgman Metoduyla Kristal Büyütme

Kristal, belirli bir yerleşim düzeni içerisinde bir araya gelen atomların ortaya koydukları yerleşim düzeninin üç boyutta tekrarı ile meydana gelir. Büyütölmek istenen kristallerin özelliklerine göre çeşitli kristal büyütmeye metotları geliştirilmiştir.

Stockbarger metoduyla kristal büyütmeye Bridgman tekniğinin geliştirilmiş şeklidir. Bridgman tekniğinde sabit sıcaklık gradyentine sahip sabit fırın içinde ampul hareketliken Stockbarger metodunda ampul ve fırın hareketli olmayıp fırın tüpünün sıcaklık gradyenti belirli adımlarla düşürölür. Birinci durumda büyütmek istenilen kristal, fırın tüpü boyunca oluşan sıcaklık gradyenti boyunca yatay veya düşey olarak hareket ettirilebilir. Bu metotlara sırasıyla yatay Bridgman ve düşey Bridgman metotları denilmektedir. Bu metotla kristal büyütmek için genellikle iki zonlu veya üç zonlu fırınlar kullanılmaktadır. Fırının üst zonu bileşiğin erime sıcaklığından 50-100°C fazla, alt zonu ise 50-100°C düşük sıcaklıklarda tutulur. Büyütme ampulü soğutma bölgesine girecek şekilde ucu aşağı doğru olacak pozisyonda yönlendirilir. Bu kristalin

bir doğrultuda büyümesini sağlar. Konik şeklindeki uçların en uygun tüp şekilleri olduğu gözlenmiştir. Silika ile etkileşmeyen fakat onun yumuşama sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta eriyen elementler silika ampul içinde büyütülebilir.

Silika ampul oturağının sıcaklık gradiyenti boyunca sabit hızlarla indirilmesi için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Potanın oturağı bir metal çubuk üzerine oturtulur. Bu çubuk mekanik olarak ya elle ya da bir elektrik motoru ile aşağı indirilir. İne hızı 0.05-0.10 cm/saat arasında değişmektedir. Daha nitelikli kristaller için daha düşük iniş hızları gerekmektedir. Silika ampulün bir seramik çubuk yerine bir metal çubuk üzerine oturtulmasının sebebi ısı akışının kristal boyunca olmasını sağlamak içindir. Fırın içindeki izoterm yatay doğrultuda oluşmaktadır. Bunun sonucu olarak büyümekte olan, katı-sıvı ara yüzeyindeki sıcaklık izoterm eğrileri de yatay doğrultuda oluşur (Gürbulak 1992).

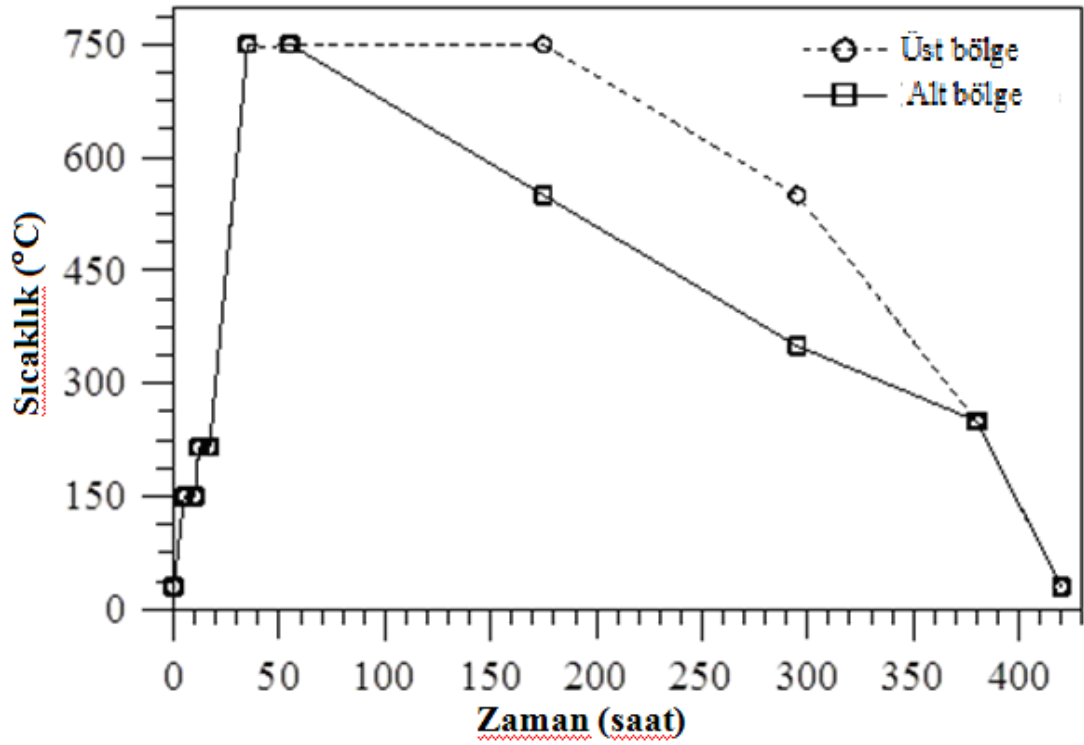
Stockbarger metoduyla kristal büyütmek için genellikle yaklaşık 25°C/cm sıcaklık gradiyenti uygun olmakla beraber bazı kristaller için daha keskin gradiyentler gerekebilir. Kristalleşmenin ampulün ucundan başlayıp yukarı doğru devam etmesini sağlamak için ampul oluşturulan sıcaklık gradiyenti boyunca uygun bir noktaya sabitleştirilir. Büyütülmek istenilen kristalin özelliklerine göre sıcaklık gradiyenti 4-10°C\saatlik adımlarla düşürülerek işlem sürdürülür (Duman 2006).

3.14. InSe ve InSe:Zn Kristallerinin Büyütülmesi

Komponent elementlerin önreaksiyonu için kapatılmış ampuller kanthal DSD-Cr-Al-Fe alaşımı telden dizayn edilen kafes içerisine yerleştirildikten sonra kafesin iki ucundan yapılan bağlantı telleri vasıtasıyla çalkalama fırınına, belirlenen uygun mesafesine, fırın tüpüne paralel olacak şekilde tespit edilmiştir. Çalkalama fırınının sıcaklık gradiyenti (Gürbulak 1992) tarafından hazırlanmıştır.

Bazı araştırmacıların (Shih *et al.* 1986; Irie *et al.* 1979) belirttiği polikristalin öğütülüp ikinci bir ampule transfer edilmesinin oksitlenme ve selenyum kaybına neden olacağı

fikri dikkate alınarak büyütülecek kristallerin tek ampulde ve tek aşamada büyütülmesinin denenmesi ve sonucun incelenmesi amacıyla InSe kristalinin bu metotla büyütülmesine karar verilmiş ve bu çalışmada tek kristal büyütme işlemi tek adımda yapılmıştır. Kristallerin büyütülmesinde uygulanan sıcaklık programı Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. InSe ve InSe:Zn numunelerini büyütme işleminde uygulanan program

In, Se ve Zn ile kapatılan ampuller kesit diyagramı Şekil 3.6'de verilen iki zonlu büyütme fırınına paralel olarak yerleştirilmiştir. Seçilen ısıtma programı programlanabilir sıcaklık kontrol ünitesine (PSKÜ) set edilerek büyütme işlemine geçilmiştir.

Şekil 3.7'den görüldüğü gibi, InSe ve InSe:Zn termal iletkenlik sonucu indiyumun reaksiyona girip selenyumu eriteceği göz önünde bulundurularak fırının alt ve üst zon sıcaklıkları sırasıyla 1 saat içerisinde 160°C'ye yükseltilmiş, indiyumun erime

sıcaklığından ($In_{e.s.}:157^{\circ}C$) yukarı olmasına ve selenyumun erime sıcaklığından ($Se_{e.s.}:217^{\circ}C$) aşağı olmasına dikkat edilerek In ile Se arasında reaksiyon başlatılmıştır. Bu durum ampul içerisinde meydana gelen sıcaklığın ve basıncın ani artmasını engelleyecektir. Bu sıcaklıkta 3 saat bekletildikten sonra, 2 saat içerisinde $215^{\circ}C$ 'ye çıkılmış ve bu sıcaklıkta 4 saat muhafaza edilmiştir. Çünkü $215^{\circ}C$ 'de In ve Se arasında oluşan ekzotermik reaksiyon devam ettiğinden dolayı meydana gelebilecek patlama veya ampulde çatlama gibi risklerin tamamıyla ortadan kalkması için geniş zamana ihtiyaç duyulmaktadır. Selenyum $700^{\circ}C$ ile $900^{\circ}C$ arasında yüksek buhar basıncına sahip olduğu için, 25 saatte $750^{\circ}C$ 'ye çıkılıp 4 saat indiyum ve selenyumun homojen dağılımını sağlamak için fırın $\approx 40^{\circ}$ 'lik açı yapacak şekilde aşağı-yukarı hareket ettirilerek çalkalanma işlemine maruz bırakılmış ve fırın yatayla $60-70^{\circ}$ 'lik açı yapacak şekilde sabitleştirilmiştir.

Daha sonra fırının üst zon sıcaklığı sırasıyla önce, 130 saat $750^{\circ}C$ 'de sabit tutulmuş, 130 saatte $550^{\circ}C$ 'ye, 70 saatte $250^{\circ}C$ 'ye ve 50 saatte $30^{\circ}C$ 'ye düşürülmüştür. Fırının alt zon sıcaklığı ise 130 saatte $550^{\circ}C$ 'ye, 70 saatte $250^{\circ}C$ 'ye ve 50 saatte $50^{\circ}C$ 'ye düşürülmüş ve fırının elektrik bağlantısı devre dışı bırakılmıştır. Böylece aynı anda ve aynı büyütme programı kullanılarak, InSe ve InSe:Zn tek kristallerini büyütme işlemi 17 gün 22 saatte tamamlanmıştır.

Fırından çıkarılan ampuller, uygun bir kesici yardımıyla kesilerek külçeler, herhangi bir zor veya deformasyona uğramaması sağlanmıştır. Kristalin kirlenmesinden kaçınmak için, külçenin çok temiz bir ortamda muhafaza edilmesi gereklidir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Deney Sistemleri ve Ölçümlerin Alınması

Modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülen $A^{III}B^{VI}$ bileşiklerinden InSe ve InSe:Zn ikili bileşiklerinin, SEM , EDX ve XRD ölçümleri alınarak değerlendirmeleri yapılmıştır.

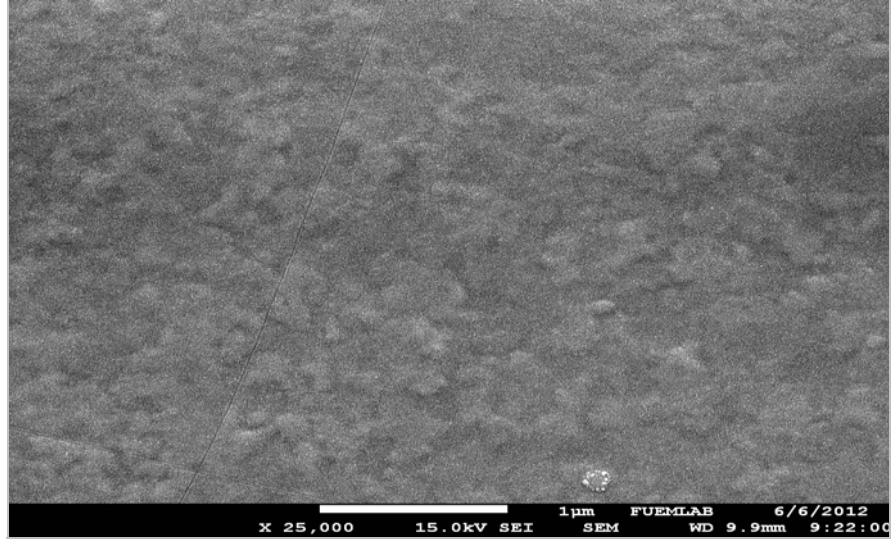
4.2. InSe ve InSe:Zn İkili Yarıiletkenlerin Yüzey Morfolojisi ve EDX Analizi

InSe ve InSe:Zn ikili bileşiklerin modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülmesinin yüzeysel görüntüleri SEM tekniği ile elde edilmiştir. Maddelerin yüzeytabakalarını inceleme tekniklerinden en çok kullanılanlardan birisi SEM tekniğidir. Görüntüleme işleminin net ve kaliteli olması için InSe ve InSe:Zn numunelerinin yüzeyi altın ile kaplanmıştır. Altın elektron demeti ile numune arasındaki iletimi sağlamaktadır.

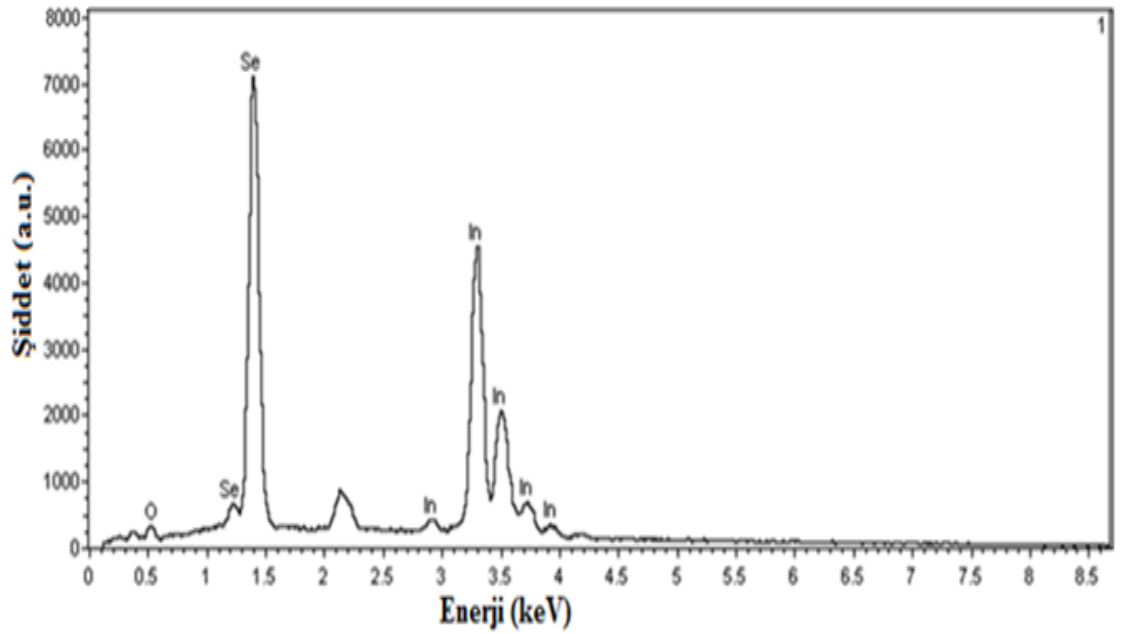
InSe ve InSe:Zn ikili bileşiklerinin 15 kV'de 25000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.1'de SEM görüntülerinden InSe ikili bileşiğin homojen bir yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir. InSe bileşiğinin SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre hegzagonal yapıda büyüdüğü ve taneciklerin ortalama büyüklüğü yaklaşık olarak 40-150 nm civarında olduğu bulunmuştur.

Bileşiklerin içinde hangi elementlerin olduğu ve bu elementlerden yüzde atomik olarak ne kadar yapıda var olduğunu belirlemek için EDX analizi yapılmış ve Şekil 4.2'de InSe ikili bileşiğin EDX grafiği verilmiştir. XRD ve SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, XRD analizi sonucunda elde edilen tanecik büyüklükleri SEM görüntüleri ile aynı büyüklükte olduğu doğrulanmıştır. Şekil 4.3'de SEM görüntüsü verilen cam taban üzerine (Viswanathan *et al.* 2005) tarafından hegzagonal yapıda

büyütülen polikristal InSe filmin yapısal parametreleri olan dislokasyon yoğunluğu ($3,235 \times 10^{15} \text{ lin/m}^2$) ve zorlanma derecesi ($3,158 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{m}^{-4}$) bu çalışmada büyütülen ikili bileşikler için bulunan değerlerle uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

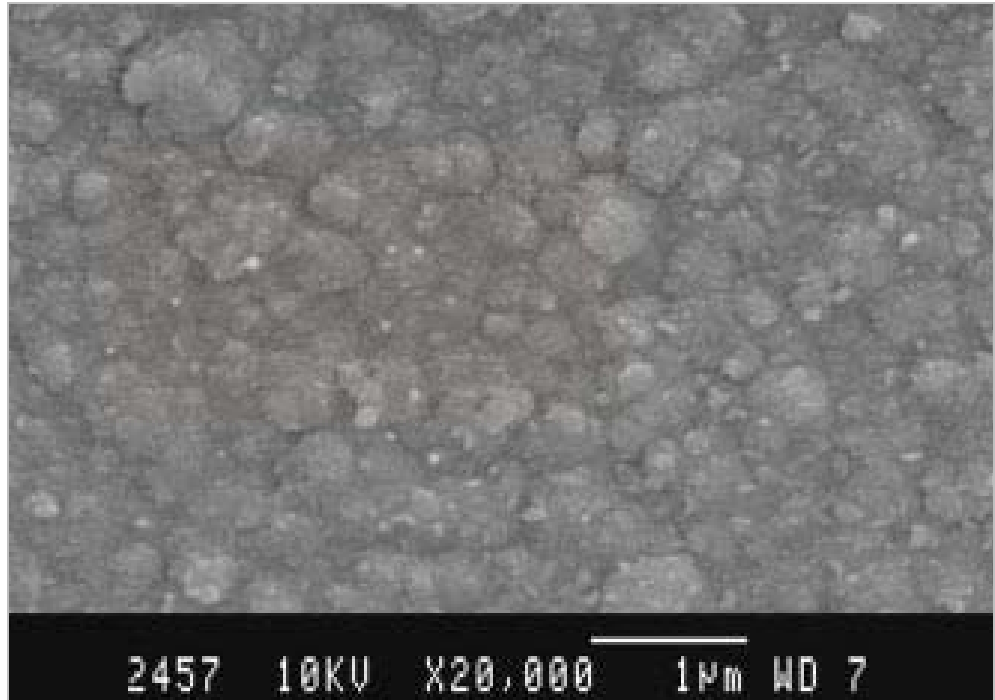


Şekil 4.1. InSe ikili bileşiğin SEM görüntüsü

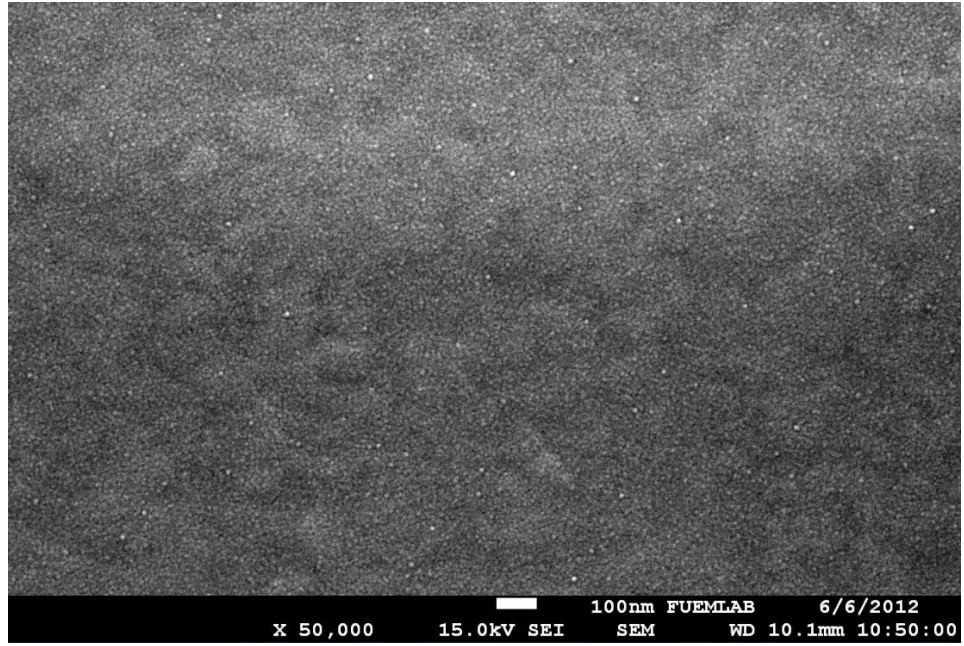


Şekil 4.2. InSe ikili bileşiğin EDX spektrumu

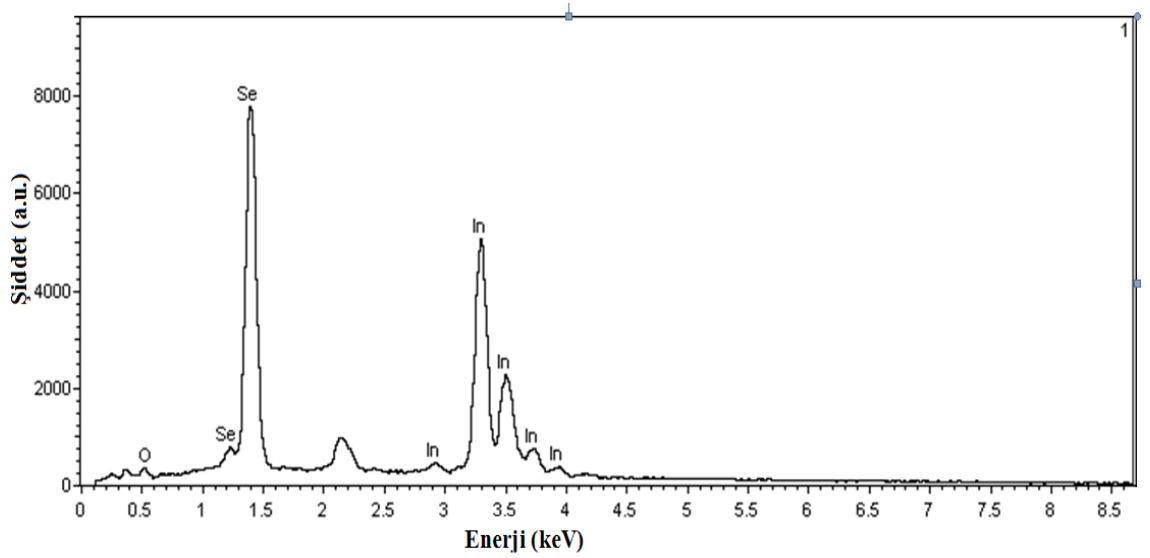
Şekil 4.4’de InSe:Zn ikili kristalin SEM görüntüsü ve Şekil 4.5’de de EDX grafiği gösterilmektedir. %0.01 oranında katılanan çinko elementi InSe bileşiğinin yapısında değişmeye sebep olmamıştır. SEM görüntülerine göre taneciklerin ortalama büyüklüğü yaklaşık olarak 50-125 nm civarında olduğu gözlenmiştir. Ayrıca filmlerin düz ve homojen yüzeye sahip oldukları bulunmuştur. InSe ve InSe:Zn ikili yarıiletkenlerin 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 (Viswanathan *et al.* 2005) tarafından da bulunmuştur.



Şekil 4.3. Polikristal InSe yarıiletkeninin SEM görüntüsü (Viswanathan *et al.* 2005)



Şekil 4.4. InSe:Zn yarıiletkenin SEM görüntüsü

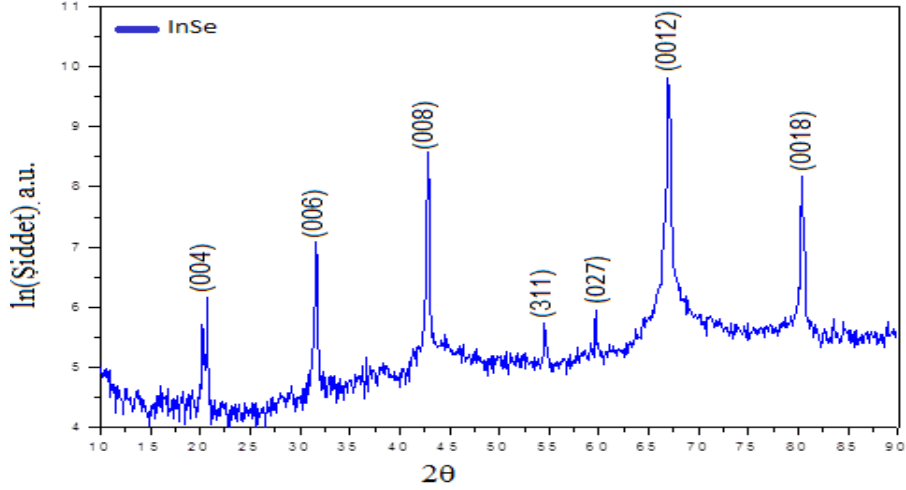


Şekil 4.5. InSe:Zn yarıiletkenin EDX spektrumu

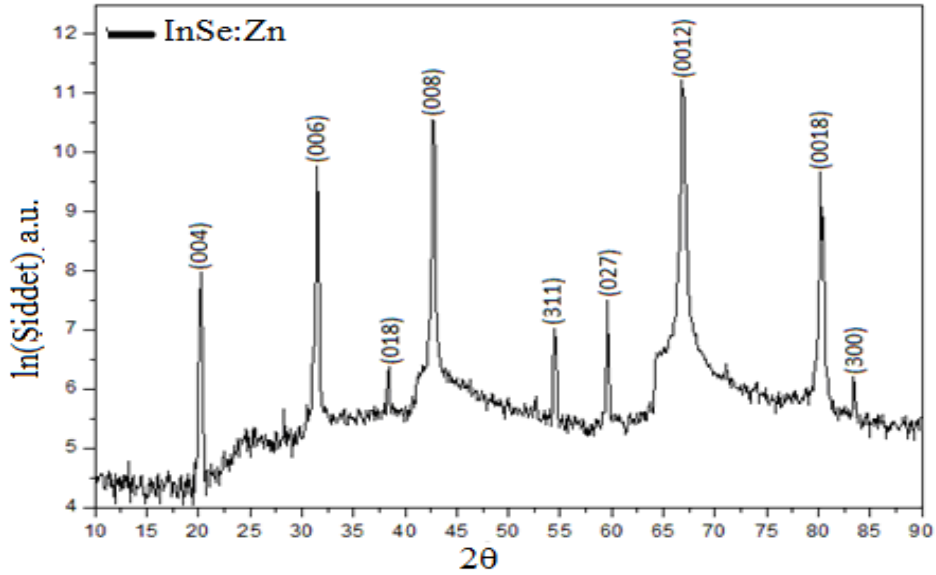
4.3. InSe ve InSe:Zn İkili Yarıiletkenlerin Yapısal Analizi (XRD Ölçümleri)

Büyütülen InSe ve InSe:Zn ikili yarıiletkenlerinin yapısal analizi Cu K_α radyasyonu kullanan 10° 'den 90° 'ye değişen 2θ ve $0,1^\circ \text{ s}^{-1}$ tarama oranını kullanan ve dalga boyu

$\lambda=1,54050 \text{ \AA}$ olan (Rigaku Miniflex) x-ışını kırınım cihazı ile yapılmış ve elde edilen kırınım desenleri sırasıyla Şekil 4.6-7’de verilmiştir.



Şekil.4.6. InSe yarıiletkenin XRD kırınım deseni



Şekil.4.7. InSe:Zn yarıiletkenin XRD kırınım deseni

Büyütülen ikili kristallerin tanecik büyüklüğü, dislokasyon yoğunluğu ve zorlanma derecesi, tabakalı numunenin birim alan başına kristal sayısı sırasıyla çizelge 5.1’de verilmiştir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

5.1. InSe ve InSe:Zn İkili Bileşiklerin Büyütülmesi

Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülen InSe ve InSe:Zn kristallerinin ayna gibi parlak, pürüzsüz ve temiz yüzeylere sahip oldukları gözlemlenmiştir. Tek kristalleri büyütme işlemi 12 günde tamamlanmış ve ısı-prob tekniği kullanılarak bu numunelerin n-tipi elektriksel iletkenliğe sahip oldukları belirlenmiştir.

InSe, GaSe ve GaTe gibi tabakalı yapıya sahip kristallerin, kuantum elektroniği uygulamaları olmak üzere, güneş enerjisi dönüştürücülerinde, polimer Schottky diyot, kapasitör ve mikrobotarya olmak üzere teknolojisinde önemli yer aldıklarını belirtmişlerdir (Dzhafarova *et al.* 1991). Bu açıdan, büyütülen kristallerin deneysel ölçülere uygun olmaları, teknolojisinde kullanılabilir niteliklerde ve tek doğrultuda büyütülmeleri önemlidir. Bu amaçla, iç çapı 4 cm, dış çapı 5 cm olan, 1800⁰C'ye dayanıklı 100 cm uzunluğunda alüminyum borunun kullanıldığı iki bölge (zonlu) ve yatayla 60-70⁰ açı yapacak şekilde 20-1050 ⁰C erime sıcaklığına sahip tüm bileşiklerin büyütülmesine elverişli bir kristal büyütme fırını tarafımızdan dizayn edilmiş ve sıcaklık kalibrasyonu yapıldıktan sonra, tek kristal büyütme işlemi için elverişli olduğu test edilmiştir (Şekil 3.4).

Bridgman-Stockbarger metodu ile yaklaşık 430 saatte aynı şartlar ve 10⁻⁶torr vakum altında büyütülen InSe ve InSe:Zn ikili bileşiklerin ayna gibi parlak, pürüzsüz, deneysel veriler alınabilecek büyüklüklerde ve homojen yüzeylere sahip oldukları ve bu sonuçların (Gürbulak 1997; Duman 2006) çalışma sonuçlarıyla uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Deneysel ölçüler için çapı 8 mm ve boyu 70 mm olan külçe InSe ve InSe:Zn yarıiletkenlerden mikrometre kalınlığında atma düzlemlerinden yarılarak elde edilen numunelerde herhangi bir mekanik parlatma işlemine ihtiyaç olmadığı gibi, bu kristallerin oksijen ile reaksiyona girme hızlarının oldukça düşük olması nedeniyle kimyasal temizleme işlemine de gerek duyulmamıştır.

InSe kristalinde tabakalar içine metal atomlarının girmesi ile örgü dinamiğinde ve band yapısında gözlemlenebilir yapısal değişiklikler meydana getirdiği (Julien *et al.* 1988; Balkanski *et al.* 1991) ve kristallerin tabakaları arasındaki Van der Waals ve kovalent bağların basınçla değişebileceği belirtilmiştir (Gauthier *et al.* 1989). Zn elementinin katkılanması neticesinde, InSe tek kristalinde XRD kırınım piklerin şiddetlerinde artma ve yeni kırınım pikleri oluşmuştur. literatürü doğrulayan bazı değişimler meydana getirmiştir.

5.2 . InSe ve InSe:Zn İkili Bileşiklerin XRD, SEM ve EDX Analizleri

Tabakalı yapıda olan III-VI grubuna ait InSe ve çinko (Zn) katkılı InSe tek kristallerinin yapısal analizlerini incelemek amacıyla yapılan bu çalışmada, tek kristaller büyütülmüş, büyütülen kristallerin XRD, SEM ve EDX sistemleri kullanılarak kristallerin görüntü ve XRD spektrumları (Şekil 5.1) alınmıştır. InSe ve InSe:Zn ikili bileşiklerin EDX, SEM ve XRD analizleri incelenerek bazı kristal özellikleri ise çizelge 5.1'de verilmiştir.

XRD kırınım desenlerinden yararlanarak büyütülen kristallerin belli özellikleri tayin edilmektedir. Büyütülen tek kristallerin tanecik büyüklüğü (D) Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D = \frac{K\lambda}{(\beta \cos \theta)} \quad (5.1)$$

Burada $K=0,94$ Scherrer sabiti, $\lambda=1,54050 \text{ \AA}$ x-ışınlarının dalga boyu, θ Bragg kırınım açısıdır. β kırınım pikinin maksimum yüksekliğinin yarısının genişliği olmakla birlikte grafikten hesaplandığı gibi, $\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta} - \varepsilon \tan \theta$ hesaplanmaktadır (Williamson and Smallman 1956).

Kristalin zorlanma derecesi aşağıdaki formül ile bulunur:

$$\varepsilon = \frac{(\beta \cos \theta)}{4} \quad (5.2)$$

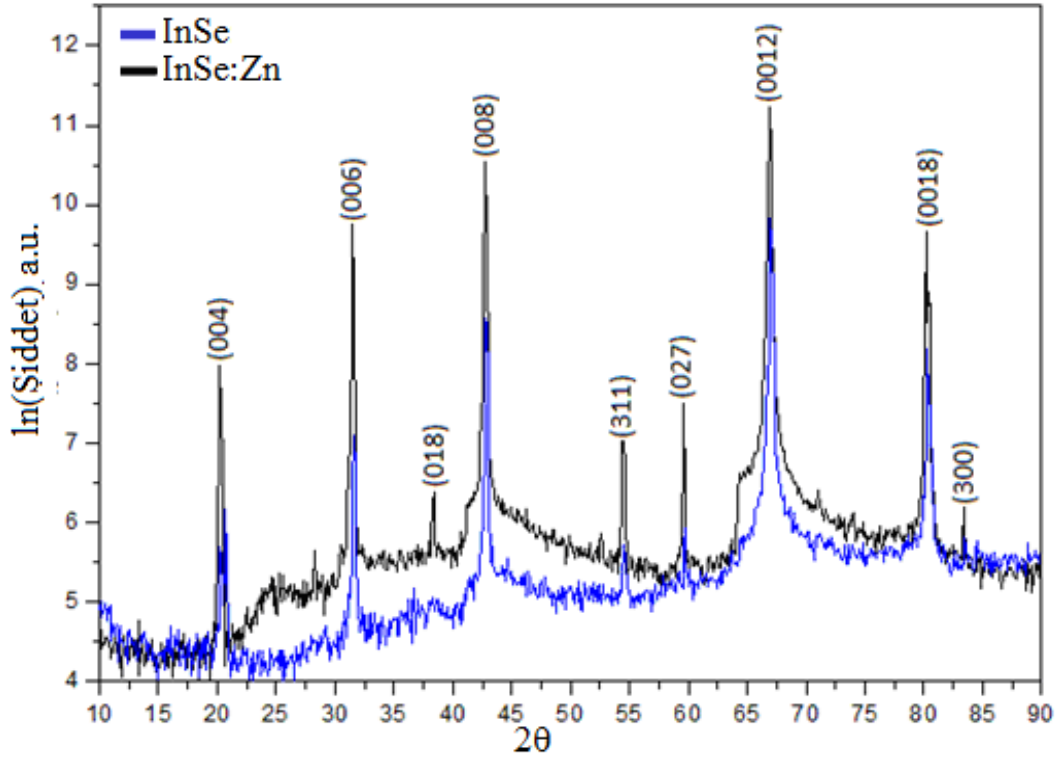
Dislokasyon yoğunluğu (δ), kristalbirim hacmibaşına, a kristalin örgü sabiti olmak üzere dislokasyon çizgi uzunluğu olarak tanımlanır ve $\delta = \frac{15\varepsilon}{(axD)}$ formül kullanılarak hesaplandığı gibi, Dislokasyon yoğunluğu, aşağıdaki eşitlik kullanılarak ayrıca hesaplanmaktadır (Williamson and Smallman 1956).

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (5.3)$$

Tabakalı numunenin birim alan başına kristalsayısı (N) olmak üzere (Williamson and Smallman. 1956).

$$N = \frac{t}{D^3} \quad (5.4)$$

Burada D : tanecik büyüklüğü ve t ise numune kalınlığıdır ve bu çalışmada kullanılan numunelerin kalınlıkları, InSe, 48 μm ve InSe:Zn için 51 μm 'dir.



Şekil 5.1. InSe ve InSe:Zn ikili bileşiğin XRD kırınım desenleri (004), (006), (018), (008), (311), (027), (0012), (0018), (300)

Miller indisler (0018) olan InSe ve InSe:Zn ikili bileşiklerin bazı kristal özellikleri, tabakalar arasındaki mesafe(d), tanecik büyüklüğü(D), zorlanma (ϵ) derecesi, dislokasyon yoğunluğu (δ) ve birim alan başınakristal sayısı(N) InSe için 1.193 \AA , 75.40 nm , $4.59 \times 10^{-4} (\text{lin}^{-2} \text{m}^4)$, $0.21 \times 10^{15} (\text{lin}/\text{m}^2)$, $0.22 \times 10^{15} (\text{lin}/\text{m}^2)$, $1.12 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$, $1.19 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$; InSe:Zn için 1.089 \AA , 75.28 nm ; $4.60 \times 10^{-4} (\text{lin}^{-2} \text{m}^4)$, $0.22 \times 10^{15} (\text{lin}/\text{m}^2)$, $1.19 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$ için bulunmuştur.

Çizelge 5.1. InSe ve InSe:Zn ikili bileşiklerin bazı kristal özellikleri D : tanecik büyüklüğü, ε :zorlanma derecesi, δ :dislokasyon yoğunluğu, N : birim alan başına kristal sayısı).

Pik	Sample	2θ	D , (nm)	ε , ($\text{lin}^{-2}\text{m}^4$) $\times 10^{-4}$	δ , (lin/m^2) $\times 10^{14}$	N , (m^{-2}) $\times 10^{17}$
(004)	InSe	20.68	58.13	5.91	2.959	2,44
	InSe:Zn	20.15	58.48	5.92	2.924	2.55
(006)	InSe	31.62	64.27	5.78	2.420	1.80
	InSe:Zn	31.47	60.00	5.79	2.778	2.36
(018)	InSe	-----	-----	-----	-----	-----
	InSe:Zn	38.83	61.05	5.67	2.683	2.24
(008)	InSe	42.85	61.85	5.60	2.614	2.03
	InSe:Zn	42.72	61.83	5.60	2.615	2.15
(311)	InSe	54.51	64.79	5.34	2.382	1.76
	InSe:Zn	54.45	64.76	5.35	2.384	1.87
(027)	InSe	59.71	66.95	5.21	2.230	1.59
	InSe:Zn	59.56	66.34	5.22	2.272	1.74
(0012)	InSe	66.88	69.02	5.02	2.099	1.66
	InSe:Zn	66.77	68.98	5.03	2.101	1.55
(0018)	InSe	80.42	75.40	4.59	1.759	1.12
	InSe:Zn	80.16	75.28	4.60	1.765	1.19
(300)	InSe	-----	-----	-----		-----
	InSe:Zn	83,38	78.303	4.42	1.630	0.998

Büyütülen InSe ve InSe:Zn ikili kristallerin düzlemler arası mesafeleri (d) denklem (2.2) yardımı ile elde edilmiş, kristal yapı ve bulunan düzlemler arası mesafelerin karşılaştırılması çizelge 5.2 'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. InSe ikili yarıiletkenin XRD sonuçları.

(hkl)	Numune	2θ	Şiddet	Şiddet Oranı	d _o	d _{deney.}	Yapı
(004)	InSe	20.68	449.07	6.76	4.170	4.290	Hexagonal
	InSe:Zn	20.15	3037.87		4.324	4.531	
(006)	InSe	31.62	1156.57	14.95	2.773	2.827	Hexagonal
	InSe:Zn	31.47	17291.24		2.846	2.852	
(008)	InSe	42.85	5228.96	7.28	2.080	2.109	Hexagonal
	InSe:Zn	42.72	38101.85		2.110	2.139	
(311)	InSe	54.51	308.08	4.37	1.663	1.682	Hexagonal
	InSe:Zn	54.45	1346.80		1.681	1.036	
(027)	InSe	59.71	380.47	4.99	1.536	1.547	Hexagonal
	InSe:Zn	59.56	1898.98		1.551	1.178	
(0012)	InSe	66.88	18343.43	4.06	1.386	1.398	Hexagonal
	InSe:Zn	66.77	74552.18		1.400	1.185	
(0018)	InSe	80.42	3555.13	4.39	1.187	1.193	Hegzagonal
	InSe:Zn	80.16	15632.99		1.197	1.089	
(300)	InSe	----	-----	----	----	-----	Hegzagonal
	InSe:Zn	83,38	471,38	----	1.155	1.158	

InSe ve InSe:Zn ikili yarıiletkenlerin yapısal analizi XRD tekniği ile büyütülmesi gerçekleştirilmiştir. İkili kristallerin XRD sonuçları Şekil 4.6-7’de verilmiştir. InSe ikili yarıiletkenin XRD sonuçlarına göre büyütülen numunenin hekzagonal yapıda büyümüş olduğu ve en şiddetli pikin $2\theta=66,77^\circ$ ’ye ve diğer piklerin ise (004), (006),(018),(008), (311),(027),(0018) ve (300) düzlemlerine karşılık geldiği gözlenmiş ve bulunan sonuçlar literatürdeki birçok çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür. $2\theta=20,15^\circ$ olan pik (004) düzlemine karşılık geldiği gözlenmiş ve bu sonuç (Gysling *et al.* 1992; Choi *et al.* 2003; Viswanathan *et al.* 2004; Viswanathan *et al.* 2005; Hirohata *et al.* 2006; Ateş *et al.* 2008; Siciliano *et al.* 2011a) çalışmalarıyla doğrulanmıştır. $2\theta=31,47^\circ$ olan pik (006) düzlemine karşılık geldiği (Gysling *et al.* 1992; Mosca *et al.* 2002; Choi *et al.* 2003; Viswanathan *et al.* 2004; Hirohata *et al.* 2006; Mustafa *et al.* 2010; Siciliano *et al.* 2011a) belirlenmiştir. $2\theta=38,83^\circ$ olan pik (018) düzlemine karşılık geldiği gözlenmiş ve bu sonuç Gopal S. *et al.* 2005) çalışmalarıyla doğrulanmıştır. $2\theta=42,72^\circ$ ’ye karşılık gelen pik (008) düzlemine karşılık geldiği, (Viswanathan *et al.*2004; Hirohata *et al.* 2006; Siciliano *et al.* 2011a) ve $2\theta=54,45^\circ$ olan pik (311) düzlemi ile eşleştiği ve (Gysling *et al.* 1992; Park *et al.* 2006) çalışmalarıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir.

$2\theta=59,56^\circ$ olan pik (207) düzlemine karşılık geldiği bulunmuş (Balitskii *et al.* 1998), $2\theta=66,77^\circ$ olan pik (0012) düzlemine karşılık geldiği, (Hirohata *et al.* 2006; Siciliano *et al.* 2011a) ve $2\theta=80,16^\circ$ olan pik (0018) düzlemi ile uyduğu ve (Mosca *et al.* 2002) ile aynı olduğu görülmüştür. $2\theta=83,38^\circ$ olan pik (300) düzlemine karşılık geldiği ancak literatürde bu pike rastlanmadığından (Balitskii *et al.* 1998 tarafından bu pike yakın bir pik görülmektedir) bu pikin Zn'nin etkisi ile ortaya çıktığı kaanatine varılmıştır. Ayrıca bu çalışmada büyütülen ikili kristallerin XRD kırınım pikleriyle benzer olmayan (uyuşmayan) çalışmalarda (Fujiwara and Igasaki 1997; Vassilev *et al.* 1998; Kobbi *et al.* 2001; Gordillo and Calderon 2003; Park *et al.* 2003; Gopal *et al.* 2005; Sreekumar *et al.* 2006; Sreekumar *et al.* 2008; Siciliano *et al.* 2011b) olduğu ve bunun farklı büyütme teknikleri, stokiyometrik oranlar ve büyütme ortamlarının farklı olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

InSe:Zn ikili yarıiletkenin XRD kırınım pikleri incelendiğinde, InSe:Zn kırınım piklerinin şiddetinin artmasına rağmen, kristal tanecik büyüklüğünün birbirine yakın çıktığı gözlenmiştir. InSe ile InSe:Zn ikili yarıiletkenlerine ait olan çizelge 5.2 ile çizelge 5.3 karşılaştırıldığında her iki kristalin de bir çoğunun aynı 2θ değerlerinde pik verdikleri ve aynı Miller indislerine sahip olduğu ancak InSe:Zn yarıiletkenin ise Zn katkısıyla iki farklı yeni kırınım piki ortaya çıkmıştır. Bragg kırınımı yasasından yararlanarak InSe:Zn kristaline ait d değerleri hesaplanmıştır. (Zolfaghari *et al.* 1996), Bridgman metodu ile büyütülen InSe filmlerin genellikle γ -politipli hegzagonal ve InSe:Zn yarıiletkenin de hegzagonal yapıya sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca hegzagonal yapılar için uygun olan Miller indisleri özel olarak dört tane rakam ile gösterilir. Bu durum $i = -(h+k)$ ile ifade edilir. Herhangi bir düzlemin indisleri ise (hki) şeklindedir. Hegzagonal yapının örgü sabiti $a=b$ ve c olmak üzere, düzlemler arası mesafe (d) ile Miller indisler (hkl) arasında

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.5)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Denklem (5.5) kullanılarak InSe kristali için hesaplanan latis parametreleri $a=4,002 \text{ \AA}$ ve $c=17,160 \text{ \AA}$ olarak bulunmuş ve InSe:Zn kristaline ait (0012) $a=5.845 \text{ \AA}$ ve $c=16,788 \text{ \AA}$ olan örgü sabitleri bulunmuş ve literatürdeki (JCPDS-Card No: 34-1431) verilen temel değerlerle ($a=4,005 \text{ \AA}$ ve $c=16,640 \text{ \AA}$) iyi bir uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada hem InSe hem de InSe:Zn ikili yarıiletkenlerin XRD kırınım pikleri incelendiğinde, InSe tek kristal olarak büyümüş ve herhangi bir $\text{In}_{1-x}\text{Se}_x$ piki gibi farklı oranlarda numune büyümesine rastlanmamıştır. InSe ve InSe:Zn kristallerinin yapıları hekzagonal olarak büyümüş olup çinko katkılama InSe kristalinin piklerini şiddetlendirmiş ve yeni pikler ortaya çıkarmıştır. Şiddete bağlı çalışmalarda, bu numunelere Zn katkılama pik şiddetlenmesi için iyi bir etken olarak görülmektedir. InSe ve InSe:Zn ikili bileşiklerin SEM görüntülerine göre taneciklerin ortalama büyüklüğü yaklaşık olarak InSe için 42-155 nm ve InSe:Zn için 50-125 nm civarında olduğu gözlenmiştir. Numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeylerinin parlak ve homojen oldukları, tanecik büyüklüklerinin ise birbirlerine yakın oldukları gözlenmiş ve XRD analizi sonucunda elde edilen tanecik büyüklükleri ile birbirlerini destekler nitelikte olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.2 ve şekil 4.5 InSe ve InSe:Zn EDX spektrumlarını göstermektedir. EDX analizleri $1 \mu\text{m}$ 'lik bir noktaya odaklanarak ve yaklaşık $(0,89 \mu\text{m} \times 0,44 \mu\text{m})$ 'lik bir alanın taranması ile gerçekleştirilmiştir.

Kristal büyütme işleminde önem arz eden stokiyometrik oranlar belirlenirken; indiyum elementi %61,17 oranında selenyum elementi ise %38,83 oranında alınmıştır. EDX sonuçları incelendiğinde indiyum elementi ağırlıkça %57,04 selenyum elementi %38,46 ve oksijen elementi ise %4,50 olarak verilmiştir. Numunelerin farklı noktalarında yapılan analizlerin sonucu olarak In^{+2} ve O^{-2} (oksijen) elementinin beklenildiği gibi malzemenin her tarafına homojen bir biçimde ve In^{+2} elementi InSe tek kristalinde uniform bir şekilde dağılmıştır. InSe tek kristalinde bileşik oluşturmayan oksijen yüzdesinin çok düşük olduğunu söylenebilir. Ayrıca EDX spektrumuna bakıldığında

katkılanan Zn elementi için herhangi bir pik gözlenmemesi çinko için enerji aralığının spektrometrenin enerji aralığına düşmemiş olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Burada, indiyum ve selenyum miktarları beklenen değerlere yakın çıkmış, ayrıca düşük bir miktarda oksijen elementinin indiyum ile bağ yaptığı belirlenmiştir.

Katkısız InSe ve Zn katkılı InSe (InSe:Zn) tek kristalleri Bridgman/Stockbarger yöntemi kullanılarak büyütülmüştür. Yapısal yüzey morfolojisi XRD, SEM ve EDX teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Aşağıdaki sonuçlar gözlenmiştir,

1. Hazırlanan numunelerin InSe ve InSe:Zn Yapısal yüzey morfolojisi SEM, XRD ve EDX çalışmaları ile ortaya çıkarılmıştır.
2. SEM görüntülerine göre taneciklerin ortalama büyüklüğü yaklaşık olarak InSe için 42-155 nm ve InSe:Zn için 50-125 nm civarında olduğu gözlenmiştir.
3. EDX analizleri 1 μm 'lik bir noktaya odaklanılarak ve yaklaşık $(0,89\mu\text{m} \times 0,44\mu\text{m})$ 'lik bir alanın taranması ile gerçekleştirilmiştir.
4. Kristal büyütme işleminde kullanılan, stokiometrik oranlar indiyum elementi %61,17 oranında, selenyum elementi ise %38,83 oranında alınmıştır. EDX analizi neticesinde indiyum elementi %57,04 oranında, selenyum elementi %38,46 ve oksijen elementi ise %4,50 olarak bulunmuştur.
5. XRD sonuçlarına göre büyütülen InSe ve InSe:Zn ikili yarıiletkenlerin hekzagonal yapıda olduğu belirlenmiştir.
6. Düşük bir miktarda oksijen elementinin indiyum ile bağ yaptığı belirlenmiştir.
7. Zn elementi InSe yarıiletkeninde yeni kırınım pikleri ortaya çıkarmıştır.
8. InSe kristali için hesaplanan latis parametreleri $a=4,002 \text{ \AA}$ ve $c=17,160 \text{ \AA}$ olarak bulunmuş ve InSe:Zn kristaline ait (0012) $a=5,845 \text{ \AA}$ ve $c=16,788 \text{ \AA}$ olan örgü sabitleri bulunmuş ve literatürdeki (JCPDS-Card No: 34-1431) verilen temel değerlerle ($a=4,005 \text{ \AA}$ ve $c=16,640 \text{ \AA}$) iyi bir uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abd El-Moiz, A. B., 1993. Optical investigations on $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ thin films (I). *Physica B*, 191, 293-302.
- Ateş, A., Kundakçı, M., Astam, A., Yıldırım, M., 2008. Annealing and light effect on optical and electrical properties of evaporated indium selenide thin films. *Physica E*, 40(2008), 2709-2713.
- Balkanski, M., 1991. Layered intercalation compounds. 11Th General Conf. Of Condensed Matter Division of the European Physical Soc., Exeter, England.
- Balitskii, O.A., Lutsiv, R.V., Savchyn, V.P., Stakhira, J.M., 1998. Thermal oxidation of cleft surface of InSe single crystal. *Materials Science and Engineering B*, 56 (1998), 5-10.
- Blasi, C. De., Micocci, G., Mongelli, S., and Tepore, A., 1982. Large InSe crystal growth from stoichiometric and non-stoichiometric melts. *J. Cryst. Growth*, 57, 482-486.
- Camassel, J., Merle, P., Mathieu H., Chevy, A., 1978. Excitonic absorption-edge of indium selenide. *Phys. Rev. B*, 17, 4718-4725.
- Chevy A., Kuhn, A., Martin, M. S., 1977. Large InSe monocrystals grown from a non-stoichiometric melt. *J. Cryst. Growth*, 38, 118-122.
- Choi, In-Hwan., Yu, P.Y., 2003. Properties of phase-pure InSe films prepared by metalorganic chemical vapor deposition with a single-source precursor. *Journal of Applied Physics*, 93 (8), 4673-4677.
- Depeursinge, Y., Doni, E., Girlanda, R., Baldereschi, A., Maschke, K., 1978. Electronic properties of layer semiconductor InSe. *Solid State Commun*, 27 (12), 1449-1453.
- Duman S., 2006. n-InSe ve n-InSe: Sn Tek Kristallerinin Yasak Enerji aralığına Elektrik Alanın Etkisi ve n-InSe: Sn Yarıiletkeninin Schottky Kontak Davranışı. Doktora Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Dzhafarova, S.Z., Ragimova, N.A., Abutalybov, G. I., Natig, B. A., 1991. Spectroscopy of intracenter transitions and excitons in a $\text{TlGaS}_2\text{-Nd}_2\text{S}_3$ crystal. *Sov. Phys. Solid. State*, 33 (3), 413-415.
- Emziane, M., Le Ny, R., 1999. Crystallization of In_2Se_3 semiconductor thin films by post-deposition heat treatment Thickness and substrate effects. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32 (1999), 1319-1328.
- Falah, I., Mustafa, Shikha Gupta, N., Goyal, S., Tripathi, K., 2010. Effect of indium concentration on the electrical properties of InSe alloy. *Physica B*, 405 (2010,) 4087-4091.
- Fujiwara, T., Igasaki, Y., 1996. The effects of pulsing the current in galvanostatic electrodeposition technique on the composition and surface morphology of In-Se films. *Journal of Crystal Growth*, 178 (1997), 321-334.
- Gnatenko, P. and Zhirko, I., 1987. Exciton absorption and luminescence of indium selenide crystals. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 142, 595-604.
- Gopal, S., Viswanathan, C., Karunakaran, B., Narayandass, S.K., Mangalaraj, D., Yi, J., 2005. Preparation and characterization of electrodeposited indium selenide thin films. *Cryst. Res. Technol.*, 40 (6), 557-562.

- Gordillo, G., Calderon, C., 2003. CIS thin film solar cells with evaporated InSe buffer layers. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 77 (2003), 163–173.
- Gauthier, M., Polian, A., Besson, J., Chevy, A., 1989. Optical-properties of gallium selenide under high-pressure. *Physical Review B*, 40 (6), 3854-3837.
- Glukhov K. E., and N. K. Tovstyuk; Elementary energy bands concept, band structure, and peculiarities of bonding in β -InSe crystal; *Phys. Status Solidi B* 247, No. 2, 318–324 (2010)
- Gouskov, A., Camassel, J., Gouskov, L., 1982. Growth and characterization of III-VI layered crystals like GaSe, GaTe, InSe, $\text{GaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ and $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}$ *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 5 (4), 323-413.
- Gürbulak, B., 1992. Üçlü (Ternary) CuInSe_2 Tek Kristallerin Büyütülmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bil. Enst. Erzurum (yayınlanmamış).
- Gürbulak, B., 1997. İkili(InSe, InSe:Er, GaSe, GaSe:Gd)veÜçlü(TlGaSe_2 , TlGaSe_2 :Gd)Tek Kristallerin Büyütülmesi Soğurma ve Elektriksel Özelliklerin İncelenmesi.Doktora Tezi, A.Ü. Fen Bil. Enst. Erzurum (yayınlanmamış).
- Gürbulak, B., 1999. Growth and optical properties of Dy doped and undoped n-type InSe single crystal. *Solid State Communications*, 109, 665-669.
- Gürbulak, B., Yıldırım, M., Ateş, A., Doğan, S. and Yoğurtçu Y. K., 1999. Growth and temperature dependence of optical properties of Er doped and undoped n-type InSe. *Jpn. J. Appl. Phys*, 38, 5133-5136.
- Gysling, H. J., Wernberg, A. A., Blanton, T. N., 1992. Molecular Design of Single-Source Precursors for 3-6 Semiconductor Films: Control of Phase and Stoichiometry in In_xSe_y Films Deposited by a Spray MOCVD Process Using Single-Source Reagents. *Chem. Mater.*, 4, 900-905.
- Hasegawa, Y., Abe, Y., 1982. Electrical and optical characteristics of a Schottky barrier on a cleaved surface of layered semiconductor InSe. *Phys. Stat. Sol. A*, 70, 615.
- Hirohata, A., Moodera, J.S., Berera, G.P., 2006. Structural and electrical properties of InSe polycrystalline films and diode fabrication. *Thin Solid Films*, 510(2006), 247-250.
- Imai, K., Suzuki, K., Haga, T., Haegawa, Y., Abe, Y., 1981. Phase diagram of In-Se system and crystal growth of indium monoselenide. *J. of Crystal Growth*, 54, 501-506.
- Irie, T., Endo, S., Kimura, S., 1979. Electrical-Properties of p-type and n-type CuInSe_2 Single-Crystals. *Japanese Journal of Applied Physics* 18 (7), 1303-1310.
- Jouanne, M., Julien, C., Balkanski, M., 1987. Polarization Studies of Polar Phonons of InSe. *Physica Status Solidi B-Basic Research*, 144 (1987), 147-150.
- Julien, C., Jouanne, M., Burret, P. A., Balkanski, M., 1988. Optical studies of the cathode material InSe intercalated with lithium. *Solid State Ionics*, 28-30, 1167-1171.
- Kang Hyun Park, Kwonho Jang, Soyoung Kim, Hae Jin Kim and Seung Uk Son, Phase Controlled One-Dimensional Shape Evolution of InSe Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 14780-14781.
- Klemm W. and Vogel, H. U. V., 1934, *Anorg. Allg. Chem*, 219, 45-49.
- Kobbi, B., Ouadjaout, D., Kesri, N., 2001. Growth and characterization of In-Se films. *Vacuum*, 62 (2001), 321-324.

- Kovalev O. V., Irreducible and Induced Representations and Co-Representations of Fedorov Groups (Nauka, Moscow, 1968).
- Likforman, A., Carre, D., Etienne, J., Bachet, B., 1975. Crystal structure of indium monoselenide (InSe) *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 31 1252-1254.
- Mosca, D. H., Mattoso, N., Lepienski, C. M., Veiga, W., Mazzaro, I., Etgens, V. H., Eddrief, M., 2002. Mechanical properties of layered InSe and GaSe single crystals. *Journal of Applied Physics*, 91 (1), 140-144.
- Mustafa, F.I., Gupta, S.N., Goyal, S., Tripathi, K., 2010. Effect of indium concentration on the electrical properties of InSe alloy. *Physica B*, 405 (2010), 4087–4091.
- Nagpal, K. C., and Ali, S. Z., 1976. X-Ray crystallographic study of indium monoselenide. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 14(6), 434-440.
- Olguin, D., Canterero, A., Syassen, U.K., 2003. Effect of Pressure on Structural properties and Energy Band Gaps γ -InSe. *Phys. Stat. Sol. B*, 235(2), 456-463.
- Park, H.K., Jang, K., Kim, S., Kim, J.H., Uk, S.S., 2006. Phase-Controlled One-Dimensional Shape Evolution of InSe Nanocrystals. *J. AM. CHEM. SOC.*, 128(2006), 14780-14781.
- Schlüter, M., 1973. Electronic-Structure of GaSe. *Nuovo Cimento*, 13B (2), 313-360.
- Schubert, K., Dorre, E., and Günsel, E., 1954. Kristalchemische Ergebnisse an Phasen aus Elementen, *Naturwissenschaften*, 41, 448.
- Segura, A., Guesdon, J. P., Besson, J. M., Chevy, A., 1983. Photoconductivity and photovoltaic effect in indium selenide. *J. Appl. Phys.*, 54 (2), 876-888.
- Semiletov, S. A., 1958. Electron-diffraction determination of the structure of InSe. *Kristallografiya*, 3(3), 287–292.
- Shay J.L, Wernick J. H., 1975. Ternary chalcoprite semiconductors growth electronic properties and applications, Pergamon Press, Oxford.
- Shigetomi, S., and Ikari, T., 1991. Crystalline InSe films prepared by RF-sputtering technique. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30, L2127-L2129.
- Shih, I., Champness, C. H., Shahidi, A. V., 1986. Growth by directional freezing of CuInSe₂ and diffused homojunctions in bulk material. *Solar Cells*, 16(1-4), 27-41.
- Siciliano, T., Tepore A., Micocci G., Genga A., Siciliano M., Filippo E., 2011a. Synthesis and characterization of indium monoselenide (InSe) nanowires. *J Mater Sci: Mater Electron*, 22, 649–653.
- Siciliano, T., Tepore, A., Micocci, G., Genga, A., Siciliano, M., Filippo, E., 2011b. Formation of In₂O₃ Microrods in Thermal Treated InSe Single Crystal. *Crystal Growth Design*, 11, 1924-1929.
- Sreekumar, R., Ratheesh, K. P.M., Sudha, K.C., Vijayakumar, K.P., Kabiraj, D., Khan, S.A., Avasthi, D.K., 2006. SHI induced single-phase InSe formation at lower annealing temperature. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 244 (2006), 190–193.
- Sreekumar, R., Jayakrishnan, R., Sudha, K.C., Vijayakumar, K. P., Khan, S. A., 2008. Enhancement of band gap and photoconductivity in gamma indium selenide due to swift heavy ion irradiation. *Journal of Applied Physics*, 103 (2008), 023709.
- Sugaike, K., 1957. Crystal structure of In-Se alloys. *Mineral J. (Japan)*, 3, 63.

- Tedenagc, J. C., Vassilev, G.P., Daouchi, B., Rachidi, J., Brun, G., 1997. Low-temperature Region of the In-Se System. *Cryst. Res. Technol.*, 32 (1997), 605-616.
- Tiziana Siciliano,* Antonio Tepore, Gioacchino Micocci, Alessandra Genga, Maria Siciliano, and Emanuela Filippo; Formation of In₂O₃ Microrods in Thermal Treated InSe Single Crystal, *Cryst. Growth Des.* 2011, 11, 1924–1929
- Vassilev, G.P., Daouchi, B., Record, M.C., Tedenac, J.C., 1998. Thermodynamic Studies of the In-Se system. *Journal of Alloys and Compounds*, 269(1998), 107-115.
- Viswanathan, C., Gopal, S., Thamilselvan, M., Premnazeer, K., Mangalaraj, D., Narayandass, S.K., Yi, J., Ingram, D.C., 2004. Space charge limited current, variable range hopping and mobility gap in thermally evaporated amorphous InSe thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 15 (2004), 787-792.
- Viswanathan, C., Senthilkumar, V., Sriranjini, R., Mangalaraj, D., Narayandass, S.K., Yi, J., 2005. Effect of substrate temperature on the properties of vacuum evaporated indium selenide thin films, *Cryst. Res. Technol.*, 40 (7), 658 – 664.
- Williamson G. B. and Smallman R. C., III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum, *Philosophical Magazine*, Vol:1, Issue 1, p:34-36 (1956)
- Zolfaghari, M., Jain, K. P., Mavi, H. S., Balkanski, M., Julien, C., Chevy, A., 1996. Raman investigation of InSe doped with GaS. *Materials Science Engineering: B*, 38 (1-2), 161-170.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Erzurum ili Tekman ilçesinde doğdu. 1991 yılında ilköğretimini, 2002 yılında orta öğretimi tamamladı. Erzurum Atatürk Üniversitesi Kâzım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümünden 2010 yılında mezun oldu. 2011 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde Katıhal Fiziği Bilim dalında Yüksek Lisansa başladı.