

**GaSe:In İKİLİ BİLEŞİĞİNİN MODİFİYE
BRIDGMAN/STOCKBARGER TEKNİĞİYLE
BÜYÜTÜLMESİ VE YÜZEY MORFOLOJİSİ**

Yasin ÖZTIRPAN

**Yüksek Lisans Tezi
Fizik Ana Bilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK
2013
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**GaSe:In İKİLİ BİLEŞİĞİNİN BRIDGMAN/STOCKBARGER
TEKNİĞİYLE BÜYÜTÜLMESİ VE YÜZEY MORFOLOJİSİ**

Yasin ÖZTIRPAN

FİZİK ANA BİLİM DALI

**ERZURUM
2013**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

GaSe:In İKİLİ BİLEŞİĞİNİN BRIDGMAN/STOCKBARGER TEKNİĞİYLE
BÜYÜTÜLMESİ VE YÜZEY MORFOLOJİSİ

Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK danışmanlığında, Yasin ÖZTIRPAN tarafından hazırlanan bu çalışma 23/07/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu (3./3) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Yrd. Doç. Dr. Bekir Gürbulak

İmza:

Üye : Doç. Dr. Songül Duman

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

Yüksek Lisans Tezi

GaSe:In İKİLİ BİLEŞİĞİNİN BRIDGMAN/STOCKBARGER TEKNİĞİYLE BÜYÜTÜLMESİ VE YÜZEY MORFOLOJİSİ

Yasin ÖZTIRPAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK

Nano 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 alanları çok olan ve karakteristikleri tam olarak belirlenen yarıiletkenlere ihtiyaç duyulmaktadır. Güneş enerjisinin depolanması ve kullanılmasında çalışılan başlıca malzemeler arasında yarıiletkenler yer almaktadır. Tezin temel konusu, GaSe:In yarıiletken bileşimini Bridgman/Stockbarger Metoduyla büyütmek, büyütülen GaSe:In yarıiletkenin yapısal özelliklerini incelemektir. GaSe:In yarıiletken bileşimi, bölümümüz kristal büyüme laboratuvarında, Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütüldü. Numunelerin, yapısal ve morfolojik karakterizasyonları X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji ayrımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. XRD sonuçları, büyütülen numunelerin hekzagonal kristal yapıya sahip olduklarını ve In katkılamanın pik şiddetlerini arttırdığını gösterdi. XRD sonuçları kullanılarak, örgü parametreleri GaSe:In için $a=b=3,749$ (Å), $c=15,944$ (Å) olarak hesaplandı. XRD sonuçlarından (004), kristal büyüklüğü (3,986 Å), zorlanma derecesi ($6,55 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{ m}^{-4}$) and dislokasyon yoğunluğu ($4,8830 \times 10^{14} \text{ lin m}^{-2}$) and birim alan başına kristal sayısı ($3,23 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$) değerleri hesaplandı. SEM sonuçlarından, ortalama tanecik büyüklüğünün GaSe:In için 41,746-89,365 nm aralığında olduğu gözlemlendi.

2013, 60 sayfa

Anahtar Kelimeler: GaSe:In, Kristal Büyütme, XRD, SEM, EDX.

ABSTRACT

MS Thesis

SURFACE MORPHOLOGY and GaSe:In BINARY SEMICONDUCTOR GROWN BY BRIDGMAN/STOCKBARGER TECHNIQUE

Yasin ÖZTIRPAN

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

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Bekir GÜRBULAK

The importance of semiconductors paving the way for nano technology has recently been increased. 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 fully determined are needed. The main topic of this thesis is to grow GaSe:In single crystals by Modified Bridgman/Stockbarger method and to investigate their structural properties. GaSe:In binary semiconductor compound was 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 In doping increased the peak intensities. The lattice parameters were calculated to be $a=b=3,749$ (Å), $c=15,944$ (Å) for InSe using the XRD results. The calculated lattice constants was found to be $a=b=3,749$ Å and $c=15,944$ Å for InSe using the XRD results. The crystallite size ($3,986$ Å), residual strain ($6,55 \times 10^{-4}$ $\text{lin}^{-2} \text{m}^{-4}$) and dislocation density ($4,8830 \times 10^{14} \text{lin m}^{-2}$) and number of crystallites per unit area ($3,23 \times 10^{17} \text{m}^{-2}$) values have been calculated using powder XRD results (004). From the SEM results, it was observed that the average grain size values for GaSe:In was between 41,746-89,365 nm.

2013, 60 pages

Keywords: GaSe:In, Crystal Growth, XRD, SEM, EDX.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği 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 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 Arş. Gör. 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.

Çalışmam esnasında bana destek veren Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, BAP ve Fizik Bölümü'ne ayrı teşekkür ederim.

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

Yasin ÖZTIRPAN

Temmuz 2013

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.....	11
2.3.1. Bilimsel araştırmalarda X-ışınlarının kullanılması.....	11
2.4. Kristallerde X-Işını.....	12
2.5. X-Işını Kırınımı ve Bragg Kırınımı.....	13
2.6. X-Işınlarının Bir Atom Tarafından Saçılması.....	15
2.7. Yapı Analizi İçin X-Işını Yöntemleri.....	15
2.7.1. Laue tekniği.....	16
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 Kırınımı.....	18
2.10. X-Işınları Kırınımı (XRD: X-Ray Diffraction).....	18
2.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM: Scanning Electron Microscope).....	21
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.....	27
3.3. GaSe Yarıiletken Bileşiklerin Band Yapısı.....	28
3.4. Kristal Büyütme Tekniğinin Seçimi.....	31

3.5. Kristal Büyütme Fırını.....	31
3.6. Kristal Büyütme Prosedüründe Kullanılan Ampuller	33
3.7. Kristal Büyütme Ampullerinin Hazırlanması.....	33
3.8. Ampullerin Temizlenmesi	34
3.9. Bileşen Elementlerin Hazırlanması ve Ampulün Yüklenmesi.....	35
3.10. Tek Kristal Büyütmede Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar.....	36
3.11. Ön Reaksiyonun Önemi	37
3.12. Stockbarger ve Bridgman Metoduyla Kristal Büyütme	38
3.13. GaSe:In Kristalinin Büyütülmesi	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	42
4.1. Deney Sistemleri ve Ölçülerin Alınması.....	42
4.2. GaSe:In Yarıiletkeninin Yüzey Morfolojisi ve EDX Analizi	42
4.3. GaSe:In İkili Yarıiletkeninin Yapısal Analizi (XRD Ölçümleri).....	45
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	48
5.1. GaSe:In İkili Yarıiletkenin Büyütülmesi.....	48
5.2. GaSe:In İkili Bileşiklerin XRD, SEM ve EDX Analizleri.....	49
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	61

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angström
a	Örgü sabiti
b	Örgü sabiti
c	Örgü sabiti
c	Işık hızı
cm	Santimetre
D	Kristal tanecik büyüklüğü
d	Düzlemler arası mesafe
d _s	Kristalin boyutu
E	Enerji
eV	Elektron volt
h	Plank sabiti
K	Kelvin
kV	Kilovolt
keV	Kiloelektron volt
meV	Milielektron volt
mm	Milimetre
nm	Nanometre
N	Birim alan başına kristal sayısı
n	Kırınım (difraksiyon) derecesi
T	Sıcaklık
t	Numunenin kalınlığı
V	Volt
β	Pik genişliğinin yarısı
ε	Zorlanma derecesi
κ	Scherrer sabiti
μ	Soğurma katsayısı
μm	Mikrometre
δ	Dislokasyon yoğunluğu

θ	Bragg Kırınımı açısı
θ	Kırınım Açısı
φ	Bağ tabakaları arasındaki açı
σ	Mikro Gerinim
ν	Frekans
ν_e	Elektron hızı
λ	Dalga boyu
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
$^{\circ}$	Derece

Kısaltmalar

EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi
NTE	Nadir Toprak Elementi
MOSFET	Metal Oksit Yarıiletken Alan Etkili Transistör
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. GaSe XRD kırınım deseni ve Miller indisleri.	3
Şekil 1.2. GaSe numunesi için tavlama sonucunda XRD kırınım deseni.....	4
Şekil 2.1. Kristal düzlemlerinden Bragg yansıması.....	14
Şekil 2.2. Sürekli X-ışınları spektrumu ve tek kristal örnek kullanılarak, Laue deseni elde etmek için kullanılan bir deney seti.....	16
Şekil 2.3. Döner kristal yöntemi şematik deney düzeneği.....	17
Şekil 2.4. X-ışınları kırınımı cihazı.....	20
Şekil 2.5. SEM (Scanning Electron Microscope) cihazı.....	23
Şekil 2.6. EDX(Energy Dispersive X-Ray) cihazı.....	24
Şekil 3.1. ϵ -GaSe yarıiletken bileşiğinin band yapısı	29
Şekil 3.2. [010] doğrultusundaki $P\bar{6}m2(D_{3h}^1)$ uzay grubuna sahip olan ϵ -GaSe yarıiletkenin bileşiğinin birim hücrenin perspektif görünüşü	30
Şekil 3.3. Yatay büyütme fırını.....	32
Şekil 3.4. Kristal büyütme sisteminin şematik görünüşü.....	33
Şekil 3.5. Çeşitli şekillerde kapatılmış tek kristal büyütme ampullerinin şematik görünüşü.....	34
Şekil 3.6. GaSe:In numunelerini büyütme işleminde uygulanan program.	40
Şekil 4.1. GaSe:In yarıiletken bileşiğinin SEM görüntüsü	43
Şekil 4.2. GaSe:In yarıiletken bileşiğinin EDX spektrumu	44
Şekil 4.3. GaSe tek kristali için SEM görüntüleri.....	45
Şekil 4.4. GaSe tek kristal kesitinin XRD tayfı.	46
Şekil 4.5. GaSe:In ikili bileşiğinin XRD kırınım tayfı	46
Şekil 5.1. GaSe:In bileşiğinin XRD kırınım deseni.....	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. GaSe:In kristali için bazı parametreler; 2θ açıları, şiddet, hkl ve tabakalar arası mesafeler	47
Çizelge 5.1. GaSe:In ikili bileşiklerin bazı kristal özellikleri D : tanecik büyüklüğü, ϵ : zorlanma derecesi, δ : dislokasyon yoğunluğu, N : birim alan başına kristal sayısı	52
Çizelge 5.2. GaSe:In bileşiğinin XRD, yansıma düzlemler arası mesafeleri (d) ve mikro gerinim (σ) sonuçları.....	53

1. GİRİŞ

$A^{III}B^{VI}$ tipi GaSe yarıiletkenin 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. GaSe yarıiletkeninin yapısal özelliklerini ve örgü parametrelerini belirlemek için X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri, numune yüzeylerinin morfolojik özellikleri için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) sistemi kullanılmıştır. Kristal Büyütme Araştırma Laboratuvarında büyütülmek istenen GaSe yarıiletkenlerinin XRD, SEM ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi (EDX) grafik ve oranlardan belirlenerek yapısal karakterizasyonu incelenerek, bazı temel parametrelerin belirlenmesi, bu yarıiletkenlerde mühendislik uygulamalarının (Optik filtre, Schottky diyot, güneş pili ve lazer v.s) geliştirilmesi için araştırmalar yapılmıştır.

Tabakalı III-VI yarıiletken kristali olan GaSe fotoelektronik cihazlarda uygulama alanına sahip olup, tabakalı bir yapı içinde kristalleşir ve yasak enerji aralığı yaklaşık olarak 2.01 eV olduğu bulunmuştur (De Blasi *et al.* 1989). Bu değer X-ray ve gama ışını radyasyon dedektörü uygulamalarında idealdir. Güneş pili uygulamalarında yaygın olarak Si kullanılmasına rağmen, GaSe yarıiletken bileşiklere dayalı olan güneş pilleri de gittikçe ilgi çekmektedir. Fotovoltaik uygulamalar, fotodiyotlarda, anahtarlama devrelerinde geniş bir uygulama alanına sahip olmakla birlikte, düşük engel yüksekliğine sahip Schottky diyotlar, infrared ve nükleer parçacıklı dedektörler, transistör kapıları, mikrodalga diyotlar, termal görüntüleme sensör olarak ve infrared dedektörleri gibi soğuk ortamlarda çalışan aygıtlarda uygulamalar bulmuştur.

Cardette *et al.* (1972) Bridgman-Stockbarger metodu ile 180 mm uzunluğuna ve 8-20 mm arasında değişen iç çapa sahip, sivri uçlu, yuvarlak ve düz olmak üzere üç ayrı ampul kullanarak 960°C'de GaSe tek kristalini büyütmüştür. Ampulleri %50 HF karışımında temizledikten sonra %37 HCl + %63 H₂O karışımında çalkalamış ve saf

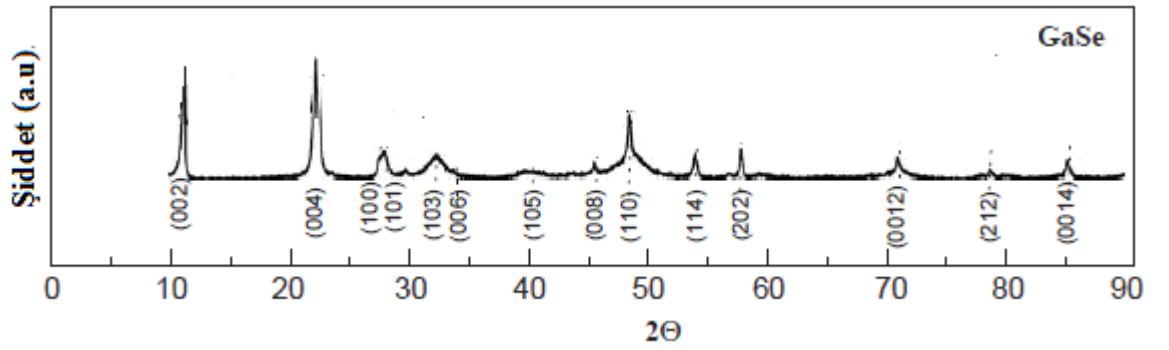
suda defalarca kaynatarak, büyütülen kristalde meydana gelebilecek kirliliklerin önlenebileceğini ifade etmiştir. Ayrıca kristal büyütme işleminde büyütme fırınının sıcaklık gradyenti yanında fırın içine yerleştirilen büyütme ampulünün hızının da önemli olduğunu belirtmiştir. (Abdullah *et al.* 2010) dikey Bridgman tekniği kullanılarak GaSe tek kristali büyütülen yüksek çözünürlüğe sahip XRD sistemi ile kristalin mükemmelliği araştırılmıştır. Numunenin yüzeyinde bulunan istenmeyen kirlilikleri CH₃COOH, HNO₃, HF asitleri ile temizlenmiştir. Elektron mikroskobu ile de karşılaştırma yapılmıştır (Abdullah *et al.* 2010). Schmid (1974) GaSe tek kristalini Bridgman metodu ile büyütülmüştür. Kristal büyütmede çift katlı ampuller kullanmış, ampullerin içi Ga ve Se elementleriyle doldurup ağızlarını vakum altında kapattıktan sonra ampulleri GaSe'nin erime sıcaklığının çok üstü olan 1100°C'ye kadar ısıtmış ve daha sonra sıcaklık gradyenti boyunca 10°C/cm–1,0 cm/saat oranında sıcaklığı düşürmüştür.

(Qasrawi and Saleh 2008) Ultrasonik olarak temizlenmiş cam lam üzerine oda sıcaklığında termal buharlaştırma yöntemiyle Cd katkılı GaSe: Cd ikili bileşiği büyütmüş, yapısal ve optiksel özelliklerini, enerji dağılımlı X-ışını analizi ve UV-VIS spektroskopi tekniği yoluyla araştırmışlardır. Cd katkısının GaSe ince filminin elektriksel, yapısal ve fotoiletkenlik özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Oda sıcaklığında büyütülen numunelerin amorf yapıda olduğu, fakat Cd katkılı numunelerin ise polikristal yapıda olduğu gözlenmiştir. Diğer bir deyişle, Cd katkısı tabakaların yapısını amorf yapıdan polikristal yapıya değiştirmiştir. X-ışını kırınımı deseninde altı farklı pik oluşmuştur. Buharlaştırılan kaynak materyallerinde sunulan atomik oran yüzdeleri %48,16 Galyum ve %51,84 Selenyum olarak ve büyüyen tabakaların Ga,%44,9 Se; %49,74 ve Cd; %5,36 atomik yüzdelerinde oluşturulduğu bulunmuştur. Kadmiyum katkısı, enerji bant aralığının değerlerinde ve bütün optiksel parametrelerde önemli bir artışa neden olmuştur.

Buharlaştırma metoduyla büyütülen GaSe ince filminin yapısal ve optiksel soğurma üzerine termal tavlamanın etkisi sistematik olarak incelenmiştir. GaSe ince filmi hidroflorik asit buharı kullanılarak ve kimyasal olarak temizlendikten sonra, numuneler

450 K'nin altında ve 500 K'de ve 650 K'de tavlansak elektron mikroskopunda filmin yapısı incelenmiştir. Film 450 K'den düşük sıcaklıklarda tavlendiğinde amorf, 500-650 K arasındaki sıcaklıkta tavlendiğinde polikristal özellik göstermiştir. Sonuç olarak kristalin düzenliliği tavlama sıcaklığının artmasıyla artmıştır. Ayrıca farklı sıcaklıklarda tavlansak GaSe yarıiletkeninin yasak enerji aralığı değerleri belirlenmiştir (De Blasi *et al.* 1989).

GaSe tabakalı kristali dikey Bridgman ve kimyasal buharlaştırma (CVT) metotlarıyla büyütülmüştür. Tabakalı yarıiletkenin kristal ve elektronik yapısı XRD ölçümleri kullanılarak karakterize edilmiştir. GaSe yarıiletkenin örgü sabitleri hesaplanmıştır. Şekil 1.1'de GaSe tek kristallerinin XRD kırınım desenleri gösterilmiştir.

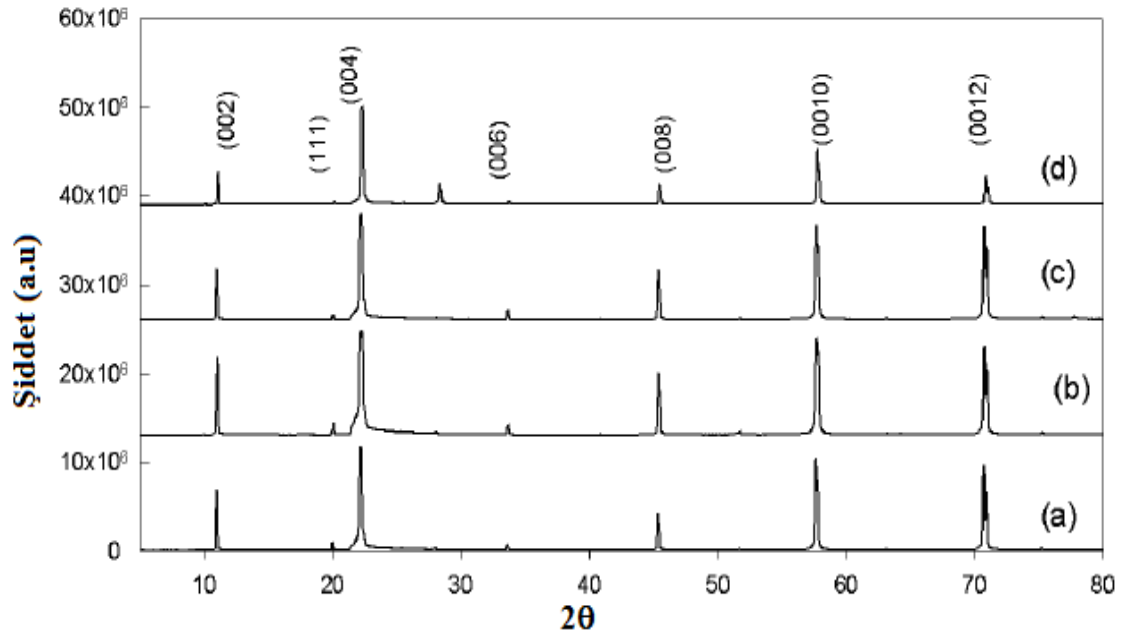


Şekil 1.1. GaSe XRD kırınım deseni ve Miller indisleri (Ho *et al.* 2005).

10° ile 90° arasında 2θ açısal mesafede çok sayıda kırınım pikleri gözlemlenmiş ve ε-γ ve β tipi fazlara sahip olduğu belirlenmiştir (Ho *et al.* 2005).

Ga₄₀Se₆₀ kompozisyonlu yarıiletkenin yapısı, termal ve optik özellikleri, X-ışını kırınımı, diferansiyel termal analiz, foto-akustik spektroskopisi, UV-VIS-NIR soğurma spektroskopisi ve Raman spektroskopisi teknikleriyle irdelenmiştir. Numunenin 10 saatlik soğutmadan sonra X-ışını desenlerinden tanecik büyüklüğünde değişimin olması yani büyümesi, amorf fazın kaybolmasının kanıtı olarak görülmüştür (Souza *et al.* 2006).

Ge katkılanmış GaSe tek kristalinin, farklı tavlama sıcaklıkları için fotoiletkenlik, iletkenlik ölçümleri alınmış ve tavlama sıcaklığının optik ve elektriksel özellikleri ve XRD vasıtasıyla yapısal morfoloji üzerine etkisi incelenmiştir. 300°C, 500°C ve 700°C'de 20 dakikalık bir tavlamanın, büyütülen numunelerin kristal yapıları üzerinde bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Şekil 1.2'de görüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda tavlanan numunelerin pik pozisyonları değişmemiştir. Oysa şiddet 300°C ve 500°C tavlama sıcaklığında pik pozisyonları artmış ancak 700°C'de azalmaya başlamıştır. 300°C ve 500°C'de tavlama pik şiddetinin yapısal bozukluğunu azaltmıştır (Karağaç *et al.* (2006).



Şekil 1.2. GaSe numunesi için tavlama sonucunda XRD kırınım deseni

*(a) tavlama öncesinde (b) 300°C, (c) 500°C ve (d) 700°C.

GaSe tek kristaline Ge katkılanması ve tavlamanın etkisi üzerine çalışılmıştır. Ölçüm sonuçlarından, Ge katkılanması numunelerle katkısız numuneler karşılaştırıldığında katkılan numunelerde, elektriksel, yapısal ve optiksel özelliklerin değiştiği ve farklılıkların ortaya çıktığı gözlenmiştir. Genel olarak XRD analizlerinden, farklı sıcaklıklardaki tavlama yapılarıdaki kusur yoğunluğunu ve bozuklukları azalttığı ve buna bağlı olarak yasak band enerji aralığının arttığı gözlenmiştir (Karağaç *et al.* 2006).

GaSe kristallerin yüzey topolojisindeki değişimler, yapılarıdaki tepelerin ve çukurların biçimleri ve yüzey tabakalarındaki gerilmeler AFM metodu ile incelenmiştir. GaSe yarıiletkeninde yüzey incelemeleri ile nano büyüklükteki kusurların olduğu gözlenmiştir. Taban uzunluğu 50-60 nm olan numunede nano kümelerin boyutları 0,5-3,5 nm arasında dalgalar vardır (Kovalyuk *et al.* 2008).

GaSe yarıiletkenin özelliği ve sentezi üzerindeki kapsamlı bir çalışma rapor edilmiştir. GaSe kristalinin X-ışınları spektroskopisi çalışması sonucunda hekzagonal yapıda büyütüldüğü belirlenmiştir. GaSe yarıiletkeninin X-ışını kırınımının deseninden numunenin örgü sabitleri $a=b=3,7384 \text{ \AA}$ ve $c=16,0282 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. En keskin pikleri, c eksenini boyunca kristallerin keskin yönelme açıları bir şekilde belirtilen (0,0,2n) düzleminde uyuşmuştur. Debye-Scherrer formülü kullanılarak, en güçlü (004) düzlem dikkate alınarak kristalinin boyu hesaplanmış ve 50,43 nm olarak bulunmuştur. Elektron mikroskobu GaSe numunesinin yüzey morfolojisini ortaya koymak için kullanılmıştır. Tanecik boyutlarının 400 nm ile 6,00 μm aralığında olduğu bulunmuştur (Abdullah *et al.* 2010).

GaSe yarıiletkeninin soğurma ve fotoluminesans deneyleri çalışıldığında kirlilik atomlarının ve yapısal kusurlarının araştırılması, yüzeysel enerji seviyeleri, derin tuzak seviyelerinin incelenmesi, yasak enerji aralığı, fonon enerjisi, yaklaşık band yapısı, kusur seviyeleri, indirekt geçiş enerjisi, kristal verimi, eksitonun olup olmadığının araştırılması ve eksitonların enerji seviyelerinin bilinmesi de önemli yer tutmaktadır. Bu tekniklerle (soğurma, fotoluminesans vs) araştırma yapılırken, numunenin yapısına zarar verilmemesi de çok önemlidir.

p-tipi iletkenliğe sahip GaSe tek kristali, oda sıcaklığında yaklaşık olarak 2,01 eV'luk enerji aralığına sahip olup tabakalar ve zincirler arasında zayıf Van der Waals bağa, tabakalar içinde ise iyonik-kovalent bağa sahip olduğundan ilgi çekmiştir. Fotodiyot, fotovoltaik uygulamalarda ve anahtarlama devrelerinde, kullanılmaktadır. Gürbulak *et al.* (1997), tarafından yapılan çalışmada ikili (InSe, GaSe vs) ve üçlü (TlGaS₂, TaGaSe₂ vs) tek kristaller büyütülmüş, büyütülen bu kristallere nadir toprak elementleri (NTE)

katkılanmış ve katkılı ve katkısız kristallerin soğurma ölçüleri alınmıştır. NTE'leri bazı kristallerde soğurma piklerinin şiddetlerini arttırırken, bazı kristallerde de azaltmıştır. Ayrıca eksiton piklerinin dikleştiği ve dikleşmenin sebebi olarak katkısız numunelerde mevcut kirliliklerin numuneye katkılanan NTE'lerinin, ya tabakalar arasındaki ya da yasak enerji aralığında mevcut olan aktif kirlilikleri aktif olmayan hale getirmesi olarak açıklanmıştır. p tipi iletkenliğe sahip GaSe:Gd yarıiletkeninin taşıyıcı konsantrasyonu, mobilitesi ve elektriksel iletkenliği, akseptör seviyeleri bulunmuştur (Gürbulak *et al.* 1998).

GaSe gibi yarıiletkenlerin özellikle kuantum elektroniği uygulamalarında, güneş enerjisi dönüştürücülerinde, polimer Schottky diyod, kapasitör ve mikrobatarya olmak üzere teknolojide birçok uygulamaya sahip oldukları bilimsel yayınlarda belirtilmiştir. Tek kristal InSe ve GaSe kristallerinin mekaniksel özellikleri üzerine çalışılmıştır.

ϵ -GaSe yarıiletken kristali, Bridgman metodu kullanılarak büyütülmüştür. Basıncın, GaSe'nin yapısal özellikleri ve enerji aralığı üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen parametrelere dayanarak basınç altında yasak enerji aralığındaki değişimler rapor edilmiştir. ϵ -GaSe yarıiletkenin, yüksek basınç altında metallerin elektronik band yapıları ve optiksel tepkileri kısaca tartışılmıştır (Schwarz *et al.* 2007).

Tavlanmış p-GaSe yarıiletkeninde; XRD, optiksel soğurma, fotoluminesans kullanılarak, kusur merkezleri üzerine çalışılmıştır. Ayrıca Se boşlukları ve ara katmandaki Se atomlarının yoğunluğunu gösteren X-ışını kırınımı verileri, tavlama sürecinde farklılıklar göstermiştir. İstiflenme kusurlarından ve dislokasyonlardan dolayı ortaya çıkan Se arayer atomları veya Se boşlukların kusur veya kompleks kusurları GaSe'in yapısal karakteristiğidir. Se atomlarıyla oluşan pikler, tavlama sürecinde X-ışını kırınımında gözlemlenmiştir. X-ışını kırınımı ölçümlerinin sonuçlarından arayer Se atomlarının ve Se boşluklarının sayısının tavlama sürecinin artmasıyla, arttığı bulunmuştur. Hekzagonal yapıdaki tek kristal GaSe'nin (d) atomik düzlemler arasındaki mesafesi 800°C'de tavlama sürecinde azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, yüksek

sıcaklıklarda numunenin tavlanmasıyla oluşan yüzeylerdeki çoğu çatlaklardan kaynaklandığı sonucuna götürmüştür (Shigetomi *et al.* 2001).

GaSe ince filmleri, 10^{-5} Torr basınç altında 200-300°C'de tutulan cam yüzeyine termal buharlaştırma metoduyla büyütülmüştür. Cam üzerine oda sıcaklığında büyütülen GaSe filmleri yapı olarak doğal amorf yapıda oldukları görülmüştür. 200-300°C'de tavlanan filmlerin XRD analizlerinin sonucunda, filmlerin hem polikristal yapıda hem de β -GaSe tipinde büyüdüğü görülmüştür. Polikristallerin hekzagonal yapıda olduklarını belirlenmiştir. Hekzagonal yapıya sahip olan β -GaSe filmi için $a=3,750 \text{ \AA}$, $c=15,940 \text{ \AA}$ ve $c/a=4,250$ hücre parametreleri bulunmuştur. GaSe ince filmin p-tipi iletkenliğe sahip olduğunu Hall deneyi ölçümleriyle belirlenmiştir. 200°C'de büyütülen GaSe filmlerin oda sıcaklığındaki iletkenliği yaklaşık $10^{-9} \text{ ohmcm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. 300°C'de büyütülen filmlerin oda sıcaklığındaki iletkenliği, aynı şartlarda hazırlanan farklı filmlerde $8,4 \times 10^{-5} - 4,8 \times 10^{-4} \text{ ohmcm}^{-1}$ arasında değişken olarak bulunmuştur. İletkenlikteki bu artışın, X-ışını analizlerde anlaşıldığı gibi polikristal filmlerinin oluşumundan kaynaklanmış olabileceği sonucuna götürmüştür. 300°C'de buharlaştırılan filmlerin oda sıcaklığındaki Hall mobilitesi (μ) ve taşıyıcı konsantrasyonu sırasıyla $12 - 10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ve $4,4 \times 10^{13} - 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ bulunmuştur. Oda sıcaklığında iletkenlik ve mobilite değerleri, p-tipi GaSe için (Gürbulak *et al.* 1998) tarafından rapor edilen $\sigma = 2,4 \times 10^{-6} \text{ (ohm.cm)}^{-1}$ ve $\mu = 10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ değerleriyle uyumuştur (Parlak *et al.* 2003).

Vakum altında buharlaştırılan düzgün ve pürüzsüz GaSe filmleri vakumda buharlaştırma tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Filmin en büyük tanecik uzunluğu 175 nm olarak bulunmuştur. XRD deseni sonucunda filmin doğal amorf yapıda olduğu gözlenmiştir. GaSe ince filmin AFM görüntüsü incelendiğinde tanecik büyüklüğü 5,12 nm olarak hesaplanmıştır. Göreceli bir şekilde taneciklerin yapıya yer yer düzgün dağıldığı gözlemlenmiştir. GaSe ince filmlerini karakterize etmek için Auger elektron mikroskobu ve atomik yüzey mikroskobu, geçirmeli elektron mikroskobu, X-ışını kırınımı kullanılmıştır. Tüm bu parametrelerin hesaplamaları, bu önemli yarıiletken hakkında önemli bilgiler sağlamıştır (Thamilselvan *et al.* 2004).

GaSe:Gd yarıiletkeni kullanılarak elde edilen Schottky diyodun I-V ve C-V karakteristikleri incelenmiştir (Duman *et al.* 2011). (Drapak *et al.* 2008), anizotropik özelliğe sahip GaSe tabakalı yarıiletkeninin radyasyon dedektörleri olarak uygulamasını araştırılmışlardır. GaSe tek kristali, XRD ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak karakterize edilmiş ve diyot çalışmaları ile birçok parametre hesaplanmıştır.

400°C tavllanmış Al/p-GaSe diyodunda idealite faktörü 1.24 ve 0.94 eV olarak bulunmuştur. Schottky engel yüksekliğinin birçok fiziksel parametreleri elde edilmiştir. XRD analizi kırınım açılarında GaSe (004) kırınım pikleri $2\theta=22.16^\circ$, GaSe (006) $2\theta=33.58^\circ$, GaSe (1010) için $2\theta=39.42^\circ$, GaSe (008) için $2\theta=45.34^\circ$ ve GaSe (0010) için $2\theta=57.62^\circ$ olarak bulunmuştur. 400°C'de tavllanmış ve $75 \times 55 \mu\text{m}^2$ 'lik alana sahip GaSe yarıiletkenin SEM görüntülerinden çok düzgün yüzey morfolojisine sahip olduğu görülmüştür (Huang *et al.* 2006).

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

1. GaSe:In yarıiletkenin büyüütülmesi.
2. GaSe:In yarıiletkenin yapısal analizlerinin yapılması (XRD, SEM, AFM).
3. Deney sonuçlarının; ulusal ve uluslararası bilimsel seminer, konferans, sempozyumlarda sunulması.
4. Çalışmalardan elde edilen sonuçların ulusal ve uluslararası saygın dergilerde makale olarak yayınlanması.

Bu çalışmada iki ana tema üzerinde durulmaktadır. Bunlar katkılı GaSe:In ikili kristalinin büyüütülmesi, büyüütülen kristallerin yapısal analizlerinin gerçekleştirilmesidir.

Tezin birinci bölümünde konuyla ilgili genel literatür taranmakta, ikinci bölümünde kuramsal temeller, üçüncü bölümde kristallerin büyütülmesi ve yapısal karakterizasyonu incelenmekte, dördüncü bölümde araştırma bulguları, beşinci bölümde ise sonuçlar tartışılmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Giriş

Büyütülen yarıiletkenin kullanılabilir özelliklerde olması, tek doğrultuda büyütülmesi ve boyutlarının araştırma yapılabilecek ve devre elamanı olarak kullanılacak büyüklükte olması gerekmektedir. GaSe yarıiletkeninin yapısal özelliklerini ve örgü parametrelerini belirlemek için X-Işını Kırınımı (XRD) ölçümleri, numunelerin yüzey morfolojik özellikleri için, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) sistemi kullanılacaktır. Bu çalışmada, GaSe:In yarıiletkenin XRD, SEM ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi(EDX) sistemleri yardımıyla yapısal analizleri gerçekleştirilecektir.

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-ışınları kullanılması gerekir.

X-ışınlarının elektromanyetik dalgalar olduğu ancak 1912'de kanıtlanmıştır. Işık ya da radyo dalgalarına benzemekle birlikte, X-ışınlarının dalga boyu 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 dalgalardır. Dalga boyu kısa olduğundan foton enerjileri görünür ışığa göre daha büyük (binlerce elektron-

volt mertebesinde) olur. Dalgaboyu kısa olduğundan foton enerjileri görünür ışığa göre daha büyük (binlerce elektron-volt mertebesinde) olur. X ışınları canlı hücrelerdeki genetik maddelerin değişim hızını artırmak için kullanılabilir. Böylece bilim adamları yeni canlı türleri yaratmak ve belirli genlerin kalıtım modelini incelemek için X ışınlarından yararlanabilirler. X ışınları kısa dalga boyları ve yüksek enerjileri ile birçok alanda işe yaramaktadır. Bunların en başında tıpta teşhis ve tedavi aracı olarak kullanılmaları meydana gelir. Radyoskopi ve radyografide genellikle 500–200 kV'luk hızlandırıcı gerilimleriyle çalışan X ışını tüplerinden elde edilen kısa dalgaboylu sert ışıklardan yararlanılmaktadır. Günümüzde hızlandırılan çok yüksek enerjili elektronların frenlenmeleri sonucu giderek çok daha kısa dalgaboylu (yüksek frekanslı) sert X-ışınlarının elde edilmesi mümkün olmakta ve bunlar kanser tedavisinde ve bazı operasyonlarda kullanılmaktadır. Ayrıca X ışınları kristal düzeni, karmaşık organik maddelerin molekül yapılarının aydınlatılmasında sık başvurulan bir bir araştırma aracıdır.

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,

X-ışınlarının kullanıldığı alanlardan sadece bilimsel araştırmalarda X-ışınlarının kullanılması hakkında bilgi verilecektir.

2.3.1. Bilimsel araştırmalarda X-ışınlarının kullanılması

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 kırılmaya uğratabilecek kadar birbirlerine yakındır, bu yüzden de belirli bir kırınım deseni oluşturur.

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 molekül yapısını incelemekte kullanılan bir yöntemdir. Bu desendeki beneklerin konumları çözümlenerek kristalin atom yapısı konusunda bilgi edinilir.
- c) X-ışını kırınımına dayalı inceleme yöntemleri, biyoloji açısından önemli moleküllere ilişkin bilgilerimizin artmasında yaşamsal bir rol oynamıştır.
- d) X-ışını kırınımı yöntemi metallerin, kayaçların, minerallerin incelenmesinde ve cevherlerin yerlerinin saptanmasında da uygulanır.
- e) X-ışınları tarayıcı elektron mikroskoplarında da kullanılır.

2.4. Kristallerde X-Işını

Kristalografi ile uğraşanlar, kristalin yapısı ve birim hücreyi belirleyen örgü sabitlerini belirlerler. X-ışınları, elektromanyetik dalgalardır ve X-ışınlarının enerjisi, 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. Buradan X-ışınlarının görünür ışığa göre dalga boyunun daha küçük ve enerjisinin daha büyük olduğu görülür. Bu yüksek enerjili X-ışınlarının elektromanyetik dalga tipleri maddeye giricilik özelliği görünür ışığa göre daha yüksektir.

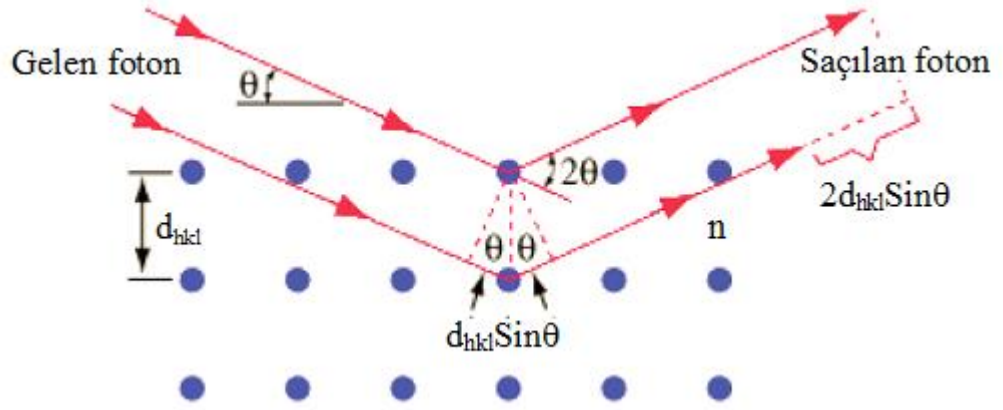
Kristallerde X-ışını kırınımı ve diğer kırınım (elektron ve nötron kırınımı) teknikleri ile sağlanan bilgiler şunlardır:

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

2.5. X-ışını 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 özelliğine; hız, polarizasyon ve Rayleigh saçılması (koherent saçılma) dalga özelliğine örneklerdir. 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 karakteri 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 kullanımını 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 kristali, 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 ışımamanın bir bölümü saçılacak, saçılan dalgaların aynı fazda olduğu doğrultularda kırınım maksimumları gözlenecektir. İlk düzlemden yansıyan dalgalar göz önüne alındığında, saçılan dalgaların

aynı fazda olduğu doğruyu bilinen yansıma kuralıyla verilir. Sonra, aralarında d uzaklığı olan ardışık iki düzlemdeki atomlardan saçılan dalgaları göz önüne alındığında ardışık iki düzlemden kırınıma uğrayan 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 kırınıma uğratılan ışın demeti için basit bir açıklama yaptı. Buna göre tek dalga boylu 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.

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

(2.2)

olur. Bu eşitliğe **Bragg kanunu** adı verilir. Bu ifadede λ kullanılan ışının dalga boyu, $n=1,2,3,..$ kırınım derecesi, bu tamsayı kırınım maksimumunun derecesi olur. Çoğu deneylerde $n > 1$ olan maksimumlar çok zayıftır ve sadece $n=1$ önemli olur. d düzlemler arası mesafeler, θ Bragg saçılma açısı olup gelen ve saçılan ışının kristalin yüzeyi ile yaptığı açıya denir. $\sin\theta$ da 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 saçılmadır) 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 ayrıca 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.

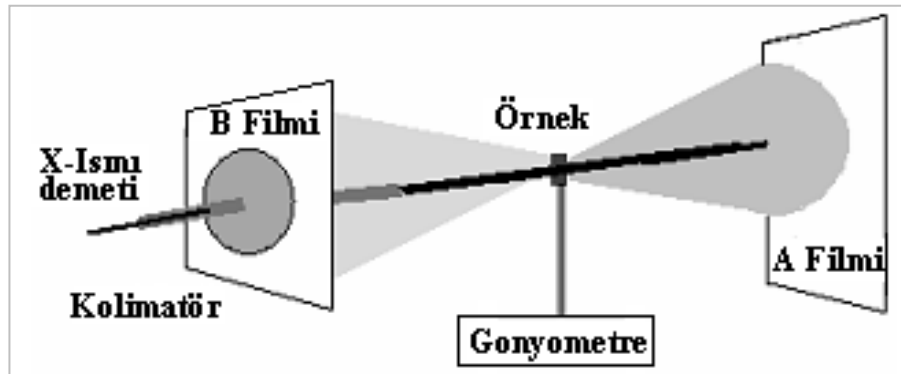
2.7. Yapı Analizi İçin X-Işını Yöntemleri

Materyal analizi için üç farklı X-ışını yöntemi vardır.

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

2.7.1. Laue tekniği

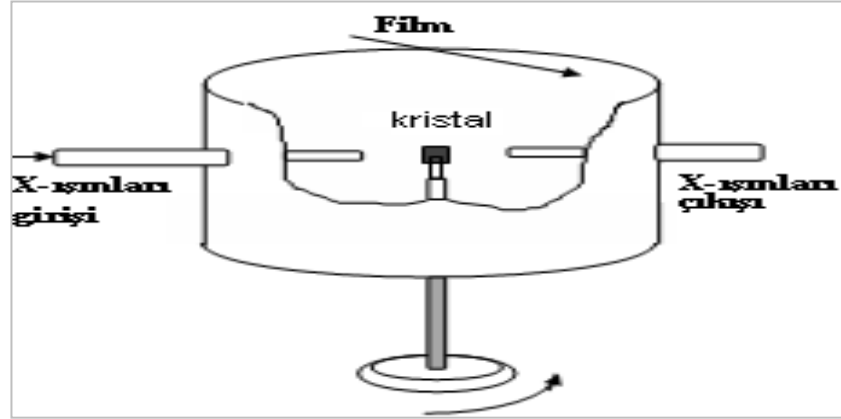
Laue tekniğinde kristal sabit pozisyonda tutulurken, kristal üzerine oldukça geniş aralıktaki dalgalıboyuna sahip X-ışını demeti gönderilir. Bu teknikte X-ışınlarının geliş açısı ve düzlemlerin arasındaki uzaklık hangi dalgalıboyu ile girişim sağlıyorsa o dalga boyu ile ilgili maksimumlar oluşur. Bu 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 dalgalıboyulu) 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 dalgalıboyu 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 gelişi 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 gelişi 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-ışınları kırınımı yöntemi ile

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

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

X-ışını kırınımı bir numunede;

- a) Mevcut kristal fazlarını ve bu fazların zorlanması,

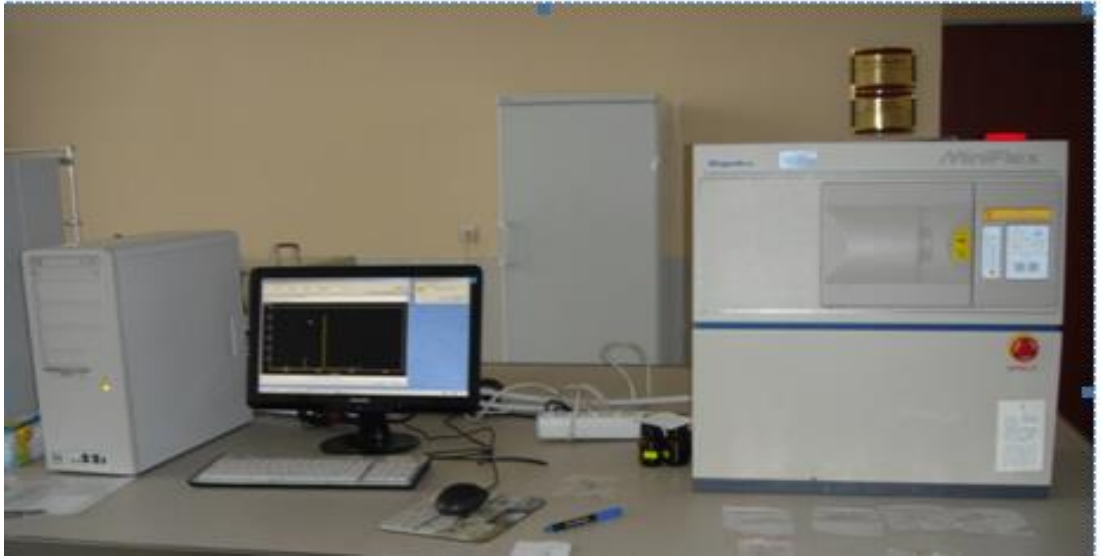
- b) Tanecik büyüklüğü, tercihli yönelim gibi yapısal özelliklerini incelemesi,
- c) İnce filmlerin ve çoklu tabakaların kalınlığını belirlemek için ve amorf malzemeler ve ara yüzeylerin atomik düzenlemelerinin incelemesi,
- d) Benzersiz bir doğrulukla atomlar arası mesafenin ölçülmesi,
- e) Ölçülen 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; kırınımı şiddetlerinin daha büyük olmasından dolayı yüksek atom numarasına sahip elementler için daha duyarlıdır. Küçük atom numarasına sahip malzemeler için kırınım 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 filmler için XRD, zorlanma, fazların varlığın 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 belirlemede 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.

Bir çok sistem lokal bir inceleme yaptığından, 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 tercihli 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. Kırınım 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.



Şekil 2.4. X-ışınları kırınımı cihazı

İki tabakalı ince filmler için arayüzey difüzyonu XRD ile ölçülebilir. Kırınım 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 tahrib 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 metottür. 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, iletimli 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. Bunlar:

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

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

$$\lambda_e = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2qmV}} = \frac{1,22}{\sqrt{V}} \text{ nm} \quad (2.3)$$

şeklinde bağlıdır. Buna göre $V=10\ 000$ V'luk bir gerilim değeri için $\lambda_e=0,012$ nm olur. Bu dalgaboyu 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 taranan alanının taranan numune alanına oranı şeklinde verilir.

$$M = \text{KIT Görüntüsünün Uzunluğu} / \text{Taranan Numune Uzunluğu} \quad (2.4)$$

Taranan $100\ \mu\text{m}$ uzunluğundaki bir örneğin görüntüsü $10\ \text{cm}$ genişliğinde bir katot ışını tüpü ekranında gösterilirse bu durumda büyütme $1000\ X$ 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 katsayısını arttıracaktır. Kontrast (C) açığa,

$$C=\tan\theta d\theta \quad (2.5)$$

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.



Şekil 2.5. SEM (Scanning Electron Microscope) cihazı

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.

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.

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, 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 yollar, 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

$A^{III}B^V$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{II}B^{VI}$ bileşikleri uzun senelerdir çalışılmasına rağmen $A^{III}B^{VI}$ tipi bileşiklerin incelenmesine yakın zamanlarda başlanmıştır. Bu tür kristallerin büyütülmesi ve araştırılmasıyla yarıiletken teknolojisinde büyük ilerlemeler sağlanmıştır. $A^{III}B^{VI}$ 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 kullanılabilir büyüklükte olması gerekmektedir.

3.1. Kristal Büyütme ve Büyütme Prosesleri

3. grup metaller ile 4. grup kalkojen elementleri büyük çeşitlilik ve pek çok farklı stokiyometreler gösterir. İstenilen stokiyometrik oran GaSe erime durumunda gallium ve selenyumun elementsel kombinasyon reaksiyonları dikkate alınarak elde edilmektedir. Bu bileşiğin sentezi için en fazla dikkat, kesintisiz güç kaynağı kadar ampul geometrisi ve elementin/bileşiğin ısıtma/soğutma oranlarının miktarlarına verilecektir. Ga (erime noktası: 29°C), Se (erime noktası: 221°C), ve GaSe (erime noktası: 960°C) ile çok az reaktif olan kuartzı kullanarak büyütme ampulü dizayn edilmiştir. Damıtılmış su ve aseton kullanarak büyütme ampulün temizlenmesi ve yıkanması kirlilik içermeyen bileşik sentezlemeye yardım eder. Ayrıca sentezden önce ampulün tavlama; kırılma azaltır ve böylece patlama olasılığını azaltarak elastik özelliğini artırır. Selenyum GaSe'nin erime noktasından önce süblimleşmektedir (700°C civarında). Bu ampulün patlamasına bile neden olan ampul duvarına uygulanan artmış bir basınçla sonuçlanır. Herhangi bir muhtemel bir patlamadan korumak için patlama riskleri minimize edilmiştir. Ampulün içerisindeki herhangi adiyabatik değişimden sakınmak için sentez sırasında sıcaklık yavaş artırılmalıdır. Basıncın hızlı artırılması sentezi bozabilir veya onu patlatabilir. Çünkü kırılma çatlama ve faz değişimi gibi istenmeyen olayların meydana gelmesinin ihtimali yüksektir. Sentezin

beklenen süreci sırasında faz değişimi gözlemlenmemelidir. Bu durum ampulün patlamasına veya en azından kırılmasına neden olabilir (Abdullah *et al.* 2010).

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

3.2. Numunelerin Özellikleri

$A^{III}B^{VI}$ ve $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ bileşikleri yapı bakımından iki grup altında toplanmaktadır. Birinci grup bileşiklerden ikili GaSe, GaS, GaTe, InSe ve InS ve üçlü TlGaSe₂, TlGaS₂ ve TlInS₂ tek kristalleri tabakalı yapıya ikinci grup bileşikler ikili TlSe, TlS, TlTe ve InTe ve üçlü TlGaTe₂, TlInTe₂ ve TlInSe₂ tek kristalleri ise zincirli yapıya sahiptir. Her iki grubun kristal yapılarının anizotrop olmaları, tabakalar ve zincirler arasında Van-der Waals bağı, tabakalar ve zincirler dışında ise iyonik-kovalent bağın varlığı ortak özellikleri olarak sıralanabilir. Ayrıca tabakalar ve zincirler arasında zayıf bağ olması bu kristallerin kendilerine has özelliklerinden hareketle politiplerinin olabileceği gerçeğini ortaya çıkarmaktadır.

GaSe 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.

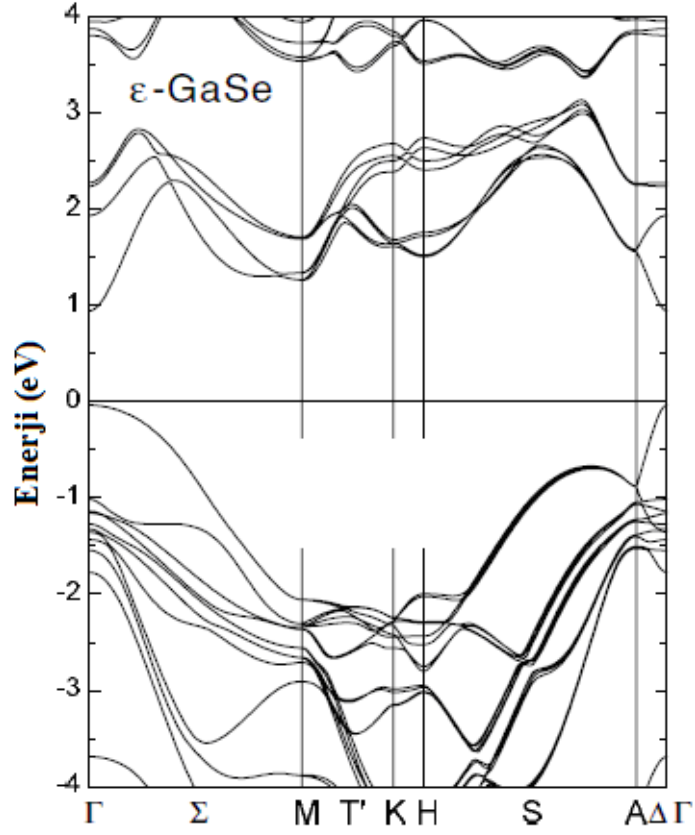
GaSe tabakalarındaki değişik politipleri, Se-Ga-Ga-Se hegzagonal düzlemin 4 dizi tabakadan oluşur. Tabakaların içinde Ga atomları, 1 tanesi şekli bozulmuş tetrahedronlardan oluşan 3 Se atomları ve Ga atomlarının 4 koordinasyonundan oluşur. Se atomları, 3 Ga atomuna bağlanmıştır. Tabakalar, Van-der Waals bağları gibi zayıf bir şekilde bağlanmıştır. β , γ , δ ve ϵ polikristalleri tabakaların farklı istiflenme dizilerine denk gelmektedir. Hekzagonal hücre parametreleri ortam basıncında $a=3,743 \text{ \AA}$ ve $c=15,919 \text{ \AA}$ ($c/a=4,253$) olarak verilmiştir (Schwarz *et al.* 2007).

Galyum III-A grubu elementi olup, atom numarası 31, kütle numarası ise 69,723'dür. VI-A grubu elementi olan selenyumun ise atom numarası 34, kütle numarası ise 78,950'dir.

3.3. GaSe Yarıiletken Bileşiklerin Band Yapısı

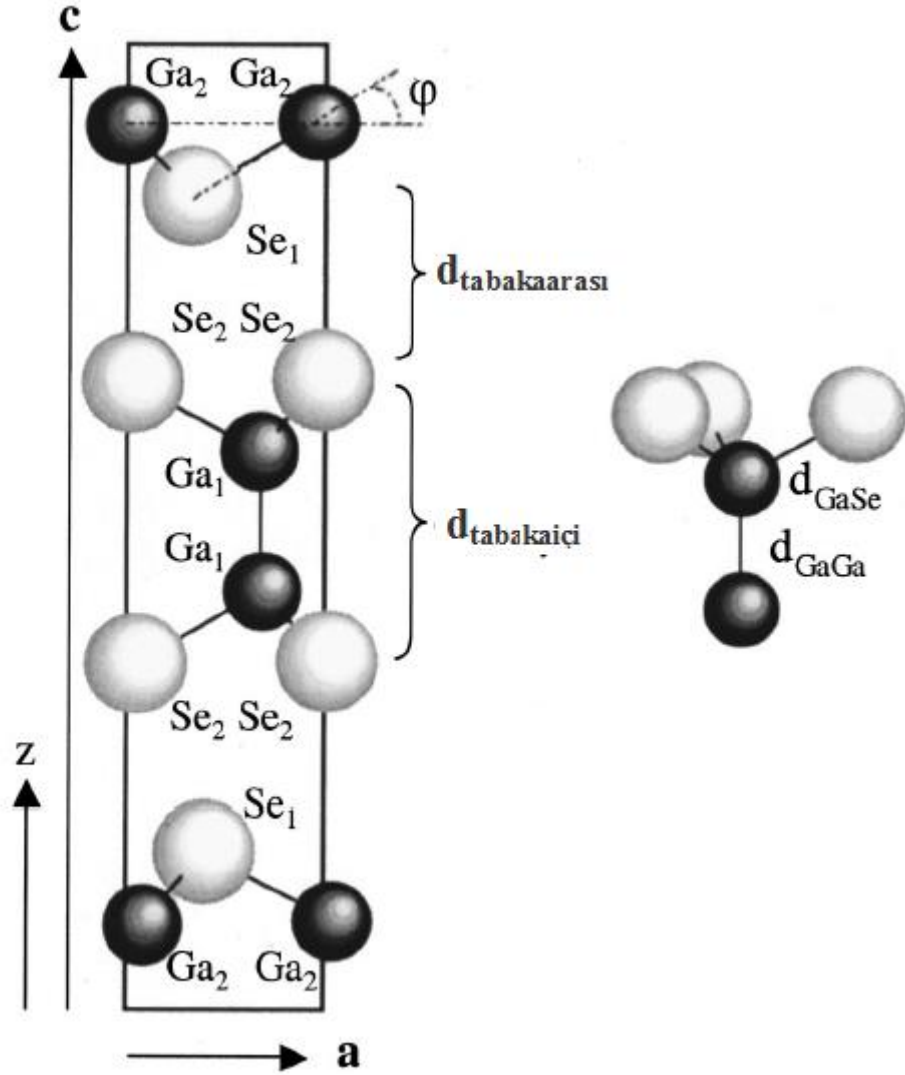
GaSe ikili tek kristalleri tabakalı yapıya sahip olup tabakalı yapılar oldukça fazla anizotropik özelliklere sahiptir. Atomlar birbirlerine kovalent veya iyonik bağla bağlanmışlardır her bir tabaka arasında Van-der Waals bağı vardır. Bazı bileşiklerin dört farklı poli tipi olup zengin faz diyagramları olduğu bilinmektedir. Eksiton seviyelerine sahiptirler.

GaSe ve GaS gibi Ga bileşiklerinde tabakalar içi bağlar güçlü kovalent, tabakalar arası ise zayıf Van-der Waals bağlar mevcuttur ((Levy 1976; Manfredotti *et al.* 1975). Şekil 3.1'de, ϵ -GaSe bileşiğinin band yapısı verilmektedir. Bu nedenle bu bileşikler mükemmel bölünme düzlemleriyle karakterize edilebilen tabakalı yarıiletkenlerdir (Sanchez *et al.* 1998; Wallis 2000).



Şekil 3.1. ϵ -GaSe yarıiletken bileşiğinin band yapısı (Schwarz *et al.* 2007)

[010] doğrultusundaki ϵ -GaSe yarıiletkenin birim hücresi olup, $d_{\text{tabaka içi}}$ ve $d_{\text{tabaka arası}}$ tabaka içi ve arasımesafeleri ve φ açısı, Ga-Se bağı ile tabakalar arasındaki açıyı temsil etmektedir. d_{GaGa} ve d_{GaSe} sırasıyla Ga-Ga ve Ga-Se bağ uzunluklarıdır (Pellicer *et al.* 2002).



Şekil 3.2. [010] doğrultusundaki $P\bar{6}m2(D_{3h}^1)$ uzay grubuna sahip olan ϵ -GaSe yarıiletkenin bileşiğinin birim hücrenin perspektif görünüşü (Pellicer *et al.* 2002).

Ga atomları üç tane Se komşu atomlarına sahip olduğundan, dolayısıyla Ga atomları, üç Se atomu ve bir Ga atomu ile çevrilidir. Tabakaların istifli, yani büyütme metodu ve hızına ve örgü parametrelerinin değerlerine göre GaSe ikili bileşiğinin birçok politipi oluşur. GaSe III-VI tabakalı bileşiklerin ailesine aittir. Şekil 3.2.'de bir tabakanın şekli görülmektedir ve güçlü Ga-Ga bağları vardır ve bu bağlar tabaka düzleminindedir. Bridgman metoduyla büyütülen GaSe yarıiletkeni hekzagonal yapıya sahiptir (Pellicer *et al.* 2002).

3.4. 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),

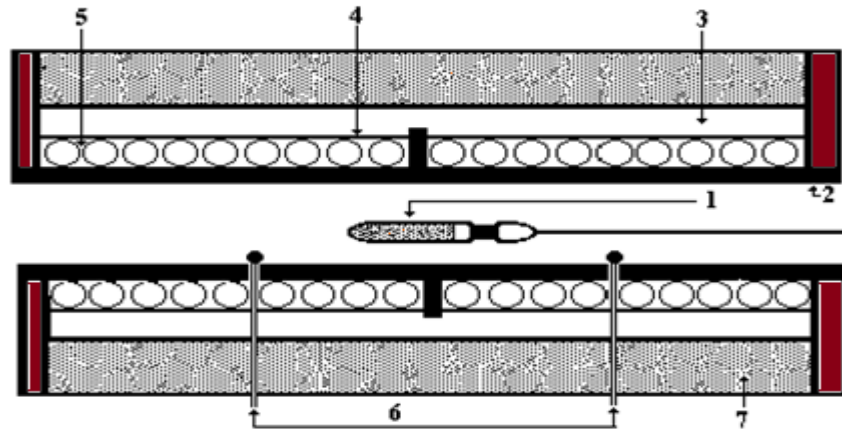
şeklinde sıralanabilir.

Büyütülmek istenilen yarıiletken bileşiklerde kullanılan elementlerin (Ga, Se ve katkı olarak In) hem buhar basınçlarının bir hayli yüksek olması hem de ampule yapışma problemleri mevcuttur. Bu tür problemlerin minimuma indirilmesinde en önemli faktör kullanılmak istenilen büyütme tekniğinin seçimidir. GaSe kristallerinin büyütülmesinde kristal büyütme laboratuvarı şartlarında Bridgman-Stockbarger büyütme 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.

3.5. Kristal Büyütme Fırını

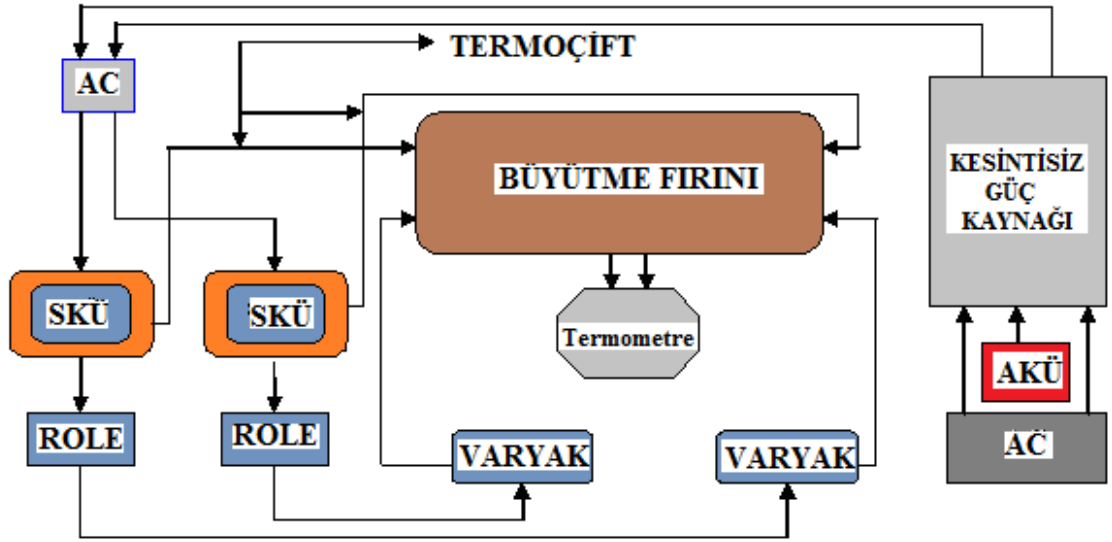
Kristal büyütme fırını, Bridgman-Stockbarger büyütme metodu ile kristalleri büyütmeye imkân verecek şekilde iki bölge (zonlu) olarak imalatı gerçekleştirilmiştir.

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 hat 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 deliğin birinden geçirilip diğerinden çıkarılmak suretiyle sabitleştirilerek, ısıtma rezistansının ikisi birinci zona, diğer 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 termoçift 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 3.3'de ve şematik görünüşü ise Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Yatay büyütme fırını

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



Şekil 3.4. Kristal büyütme sisteminin şematik görünüşü

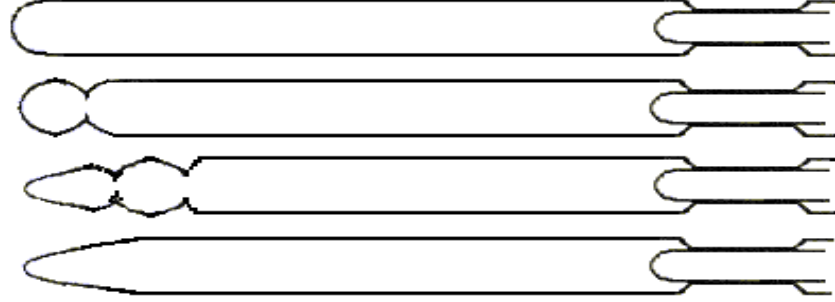
3.6. Kristal Büyütme Prosedüründe Kullanılan Ampuller

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 büyüülecek ampuller, gaz çıkarma fırınında 1000-1050°C'de 24 saat $\sim 10^{-6}$ mbar vakum altında pişirilerek gazların neden olduğu kirliliklerin ortadan kaldırılmasına çalışılmıştır.

3.7. 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 3.5'te gösterildiği gibi kapatılmıştır.



Şekil 3.5. Çeşitli şekillerde kapatılmış tek kristal büyütme ampullerinin şematik görünüşü

3.8. 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 bulaşmasının 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.

3.9. Bileşen Elementlerin Hazırlanması ve Ampulün Yüklenmesi

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

- Başlangıç malzemeleri olarak 6N saflıkta Ga ve Se elementleri kullanılmış ve molar olarak %52 Ga 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,

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

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

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

şeklinde stokiyometrik oranlarda alınarak,

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

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, 6N saflıkta In (Indium) 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 düşüncüye kadar vakumlama yapılmış ve vakum altında iken asetilen-oksijen hamlacıyla ampullerin açık olan ucu uygun olan yerden kapatılarak büyütme işlemine hazır hale getirilmiştir.

3.10. 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 olmalı 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 karbonla 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. Büyütülmek 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.

3.11. Ön Reaksiyonun Önemi

Kristal büyütme için kullanılan elementler, homojen bir şekilde birbirleri içindeki 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.

3.12. 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. Büyütülmek istenen kristallerin özelliklerine göre çeşitli kristal büyütme metotları geliştirilmiştir.

Stockbarger metoduyla kristal büyütme Bridgman tekniğinin geliştirilmiş şeklidir. Bridgman tekniğinde sabit sıcaklık gradiyentine sahip sabit fırın içinde ampul hareketliken Stockbarger metodunda ampul ve fırın hareketli olmayıp fırın tüpünün sıcaklık gradiyenti belirli adımlarla düşürülür. Birinci durumda büyütülmek istenilen kristal, fırın tüpü boyunca oluşan sıcaklık gradiyenti boyunca yatay veya düşey olarak hareket ettirilebilir. Bu metotlara sırasıyla yatay Bridgman ve düşey Bridgman metotları denilmektedir. Bu metotla kristal büyütme 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 ampülü 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. İniş 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 (Laudise 1970; Hoet al. 1999).

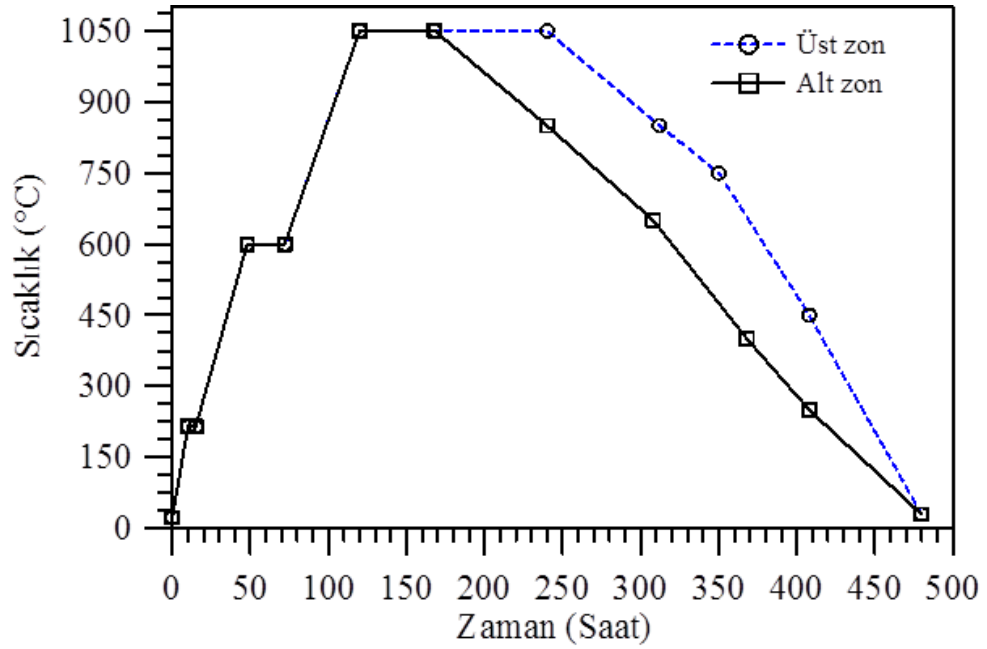
Stockbarger metoduyla kristal büyütmek için genellikle yaklaşık 25°C/cm sıcaklık gradiyenti uygun olmakla beraber bazı kristaller için daha keskin gradiyentler gerekebilir. Kristalleşmenin ampulün ucundan başlayıp yukarı doğru devam etmesini sağlamak için ampul oluşturulan sıcaklık gradiyenti boyunca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

3.13. GaSe:In Kristalinin Büyütölmesi

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 (Irie *et al.* 1979; Shih *et al.* 1986) belirttiği polikristalin öğütölüp ikinci bir ampule transfer edilmesinin oksitlenme ve selenyum kaybına neden olacağı fikri dikkate alınarak büyütölülecek kristallerin tek ampulde ve tek aşamada büyütölmesinin denenmesi ve sonucun incelenmesi amacıyla GaSe kristalinin bu metotla büyütölmesine karar verilmiş ve bu çalışmada tek kristal büyütme işlemi tek adımda yapılmıştır. Kristallerin büyütölmesinde uygulanan sıcaklık programı Şekil 3.6'da verilmiştir.

Ga, Se ve In ile kapatılan ampuller, şematik görünüşü Şekil 3.3'de verilen iki zonlu büyütme fırınına paralel olarak yerleştirilmiştir. Seçilen ısıtma programı programlanabilir sıcaklık kontrol ünitesine (PSKÜ) set edilerek büyütme işlemine geçilmiştir.



Şekil 3.6. GaSe:In numunelerini büyütme işleminde uygulanan program.

Şekil 3.6'dan görüldüğü gibi, GaSe:In termal iletkenlik sonucu indiyumun reaksiyona girip selenyumun eriteceği göz önünde bulundurularak fırının alt ve üst zon sıcaklıkları sırasıyla 10 saat içerisinde 215°C'ye yükseltilmiş, Ga ve In'un Se ile reaksiyona başlamaktadır. Selenyumun erime sıcaklığından ($Se_{e.s.}:221^{\circ}C$) aşağı olmasına dikkat edilerek Ga, In ile Se arasında reaksiyon başlatılmıştır. Bu durum ampul içerisinde meydana gelen sıcaklığın ve basıncın ani artmasını engelleyecektir. Bu sıcaklıkta 5 saat bekletildikten sonra, 33 saat içerisinde 600°C'ye çıkılmış ve bu sıcaklıkta 24 saat muhafaza edilmiştir. Çünkü 215°C'de Ga, 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 650°C ile 900°C arasında yüksek buhar basıncına sahip olduğu için 48 saatte 1050°C'ye çıkılıp 24 saat bekletilmiş ve 6 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°'lik açı yapacak şekilde sabitleştirilmiştir.

Daha sonra fırının üst zon sıcaklığı sırasıyla önce, 76 saat 1050°C'de sabit tutulmuş, 76 saatte 850°C'ye, 72 saatte 650°C'ye ve 48 saatte 450°C'ye ve 72 saatte 300°C'ye düşürülmüştür. Fırının alt zon sıcaklığı ise 76 saatte 850°C'ye, 72 saatte 650°C'ye ve 72 saatte 400°C'ye 48 saatte 250°C'ye ve 72 saatte 30°C'ye düşürülmüş ve fırının elektrik bağlantısı devre dışı bırakılmıştır. Böylece aynı anda ve aynı büyütme programı kullanılarak, GaSe:In tek kristallerini büyütme işlemi 20 günde tamamlanmıştır.

Fırından çıkarılan ampuller, uygun bir kesici yardımıyla kesilerek külçelerin, herhangi bir zor veya deformasyona uğramaması sağlanmıştır. Kristalin kirlenmesinden kaçınmak için külçenin çok temiz bir ortamda muhafaza edilmesi, bu kristal üzerinde yapılacak incelemelerde sonunda kusurları ve kirlenmeleri azaltma açısından gereklidir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Deney Sistemleri ve Ölçümlerin Alınması

Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülen teknolojiye yer bulmaya aday $A^{III}B^{VI}$ bileşiklerinden GaSe:In yarıiletken bileşiğinin, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), EDX (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumu) ve XRD (X-ışınları Kırınımı) ölçümleri alınarak değerlendirmeleri yapılmıştır.

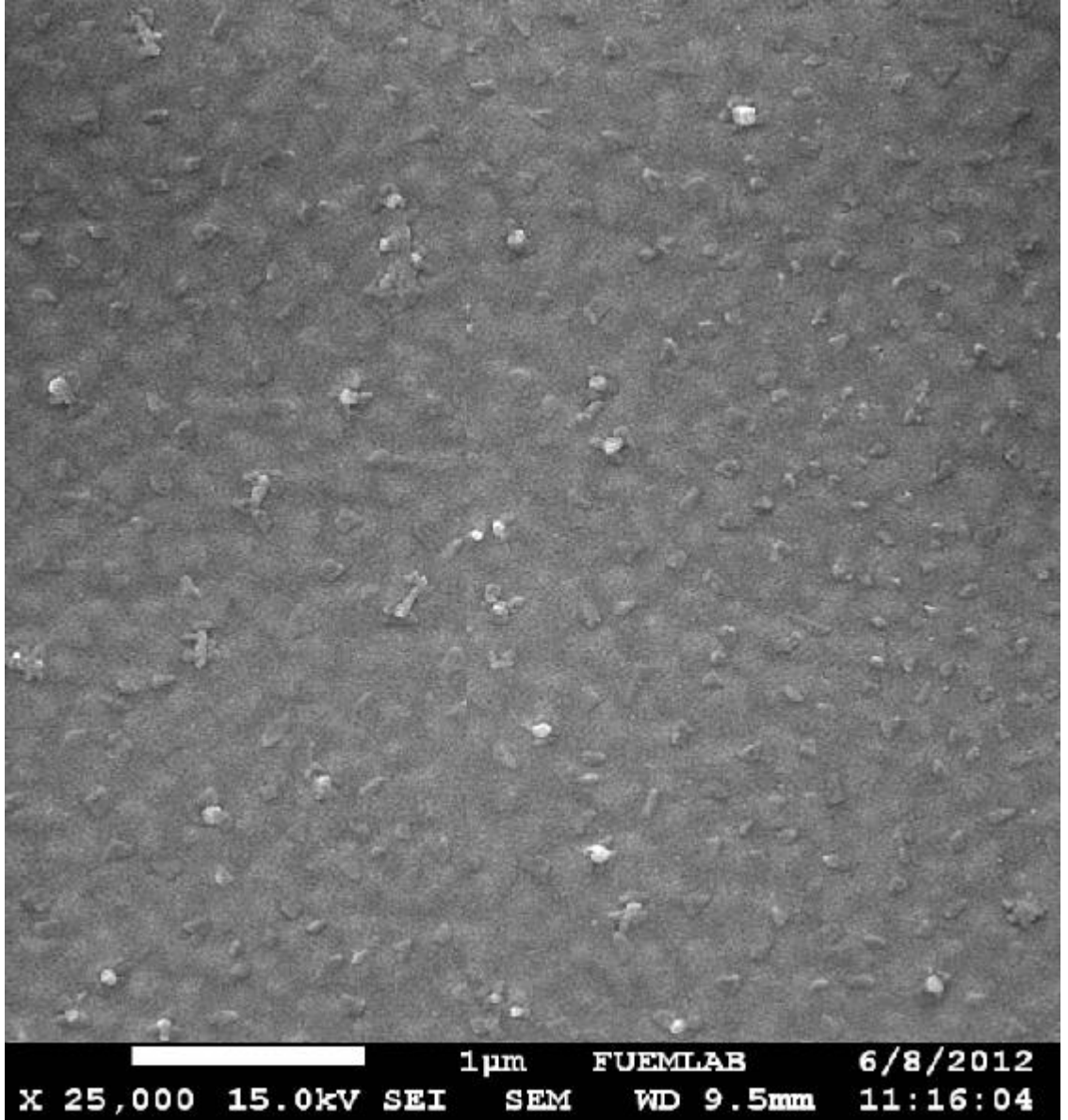
4.2. GaSe:In Yarıiletkeninin Yüzey Morfolojisi ve EDX Analizi

GaSe:In Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülmesinin yüzeysel görüntüleri SEM tekniği ile elde edilmiştir. Maddelerin yüzey tabakalarını inceleme tekniklerinden en çok kullanılanlardan birisi SEM tekniğidir. Görüntüleme işleminin net ve kaliteli olması için GaSe:In numunesinin yüzeyi altın ile kaplanmıştır. Altın, elektron demeti ile numune arasındaki iletimi sağlamaktadır.

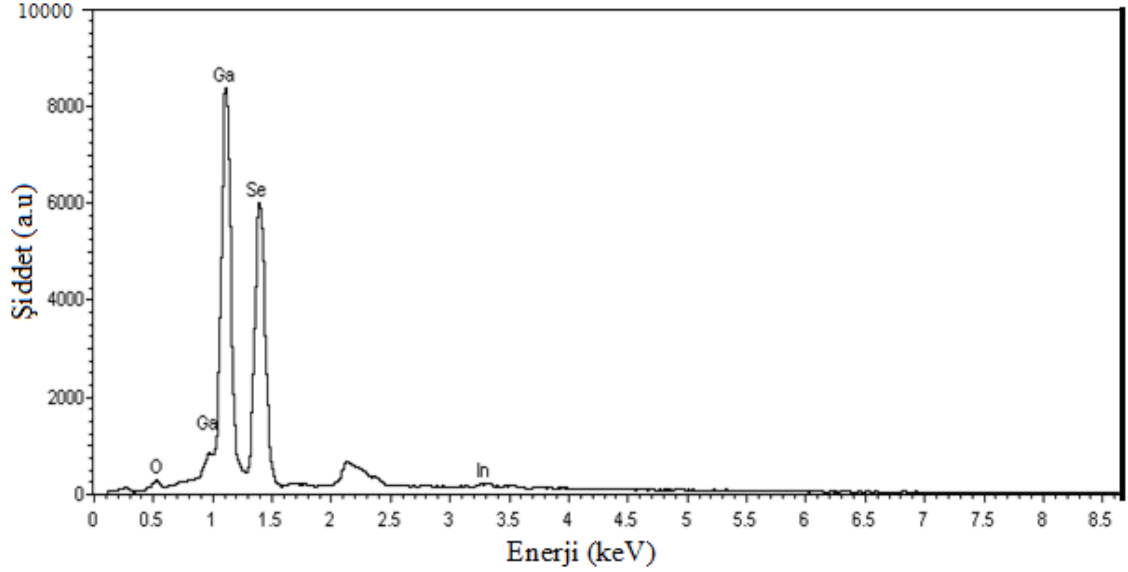
GaSe:In ikili bileşiklerinin 15 kV'de 25000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.1'de SEM görüntüsünden GaSe:In yarıiletken bileşiğinin homojen bir yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir. GaSe:In bileşiğinin SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre hekzagonal yapıda büyüdüğünü ve taneciklerin ortalama büyüklüğü yaklaşık olarak 41,746-89,365 nm civarında olduğu bulunmuştur.

Bileşiklerin içinde hangi elementlerin olduğu ve bu elementlerden atomik yüzde olarak yapıda ne kadar var olduğunu belirlemek için EDX analizi yapılmış ve Şekil 4.2'de GaSe:In yarıiletkeninin bileşiğinin EDX grafiği verilmiştir. XRD ve SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, XRD analizi sonucunda elde edilen tanecik büyüklüklerinin SEM görüntüleri ile aynı büyüklükte olduğu doğrulanmıştır. Şekil 4.3'de SEM görüntüsü verilen cam taban üzerine (Abdullah *et al.* 2010) tarafından hekzagonal yapıda

büyütülen polikristal GaSe filminin yapısal parametreleri olan dislokasyon yoğunluğu ($1.35 \times 10^{14} \text{ lin/m}^2$) ve zorlanma derecesi ($3,43 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{ m}^{-4}$) bu çalışmada büyütülen yarıiletken bileşiği için dislokasyon yoğunluğu ($4,883 \times 10^{14} \text{ lin/m}^2$) ve zorlanma derecesi ($6.55 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{ m}^{-4}$) bulunan değerlerle uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

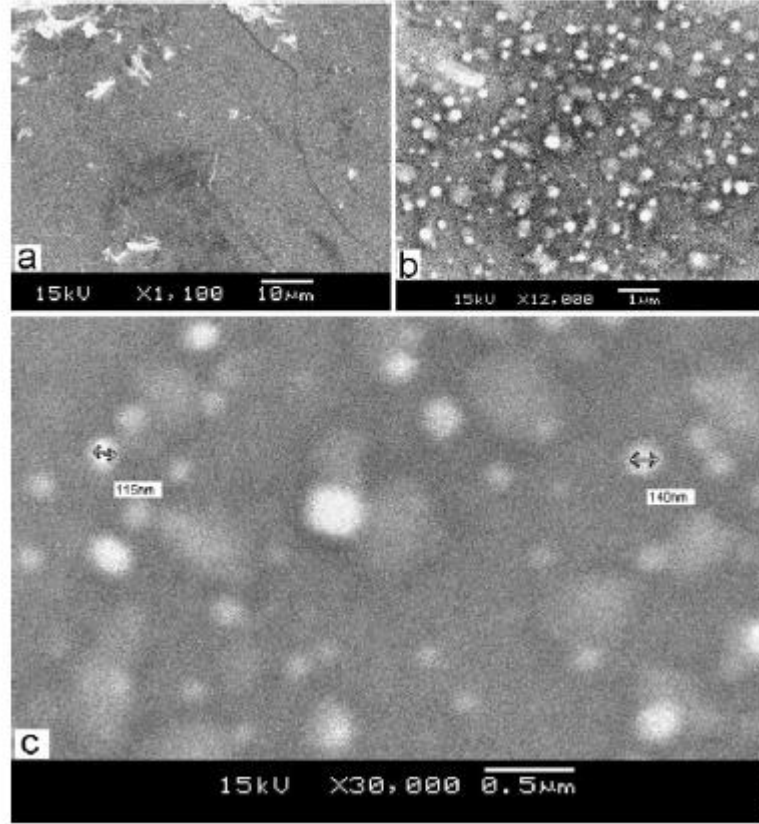


Şekil 4.1. GaSe:In yarıiletken bileşiğinin SEM görüntüsü



Şekil 4.2. GaSe:In yarıiletken bileşiğın EDX spektrumu

Şekil 4.1'de GaSe:In yarıiletken bileşiğının SEM görüntüsü ve Şekil 4.2'de de EDX grafiğı gösterilmektedir. %0,01 oranında katkılanan indiyum elementi GaSe bileşiğının yapısında değışmeye sebep olmamıştır. Ayrıca büyütölen numunenin pürüzsüz ve homojen yüzeye sahip oldukları bulunmuştur. GaSe ve GaSe:In yarıiletken bileşiklerinin SEM görüntöleri incelendiğinde tanecik büyüklüklerin birbirlerine yakın oldukları ve yüzeylerinin parlak, homojen olarak büyüdüğü, büyütölen numunelerin farklı yerlerinden alınan EDX spektrumlarının birbirine yakın çıkması, yüzeyin yüksek homojenliğe sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Bu sonuçlara yakın değıerler Abdullah *et al.* (2010) tarafından da bulunmuştur. GaSe tek kristal yüzeyinden mikro mertebeden (001) düzleminden alınan Şekil 4.3'de SEM görüntüsü verilmektedir. GaSe tek kristali hegzagonal yapısında olduğı, X-ışını kırınımı sonuçları numunenin mükemmel bir kristallik özelliğine sahip olduğunu göstermiştir. XRD sonuçlarına dayanılarak numunenin tanecik büyüklüğü 102 nm ve SEM görüntüsünden elde edilen sonuçlara göre de tanecik büyüklüğü 115 nm olarak bulunmuştur (Abdullah *et al.* 2010).

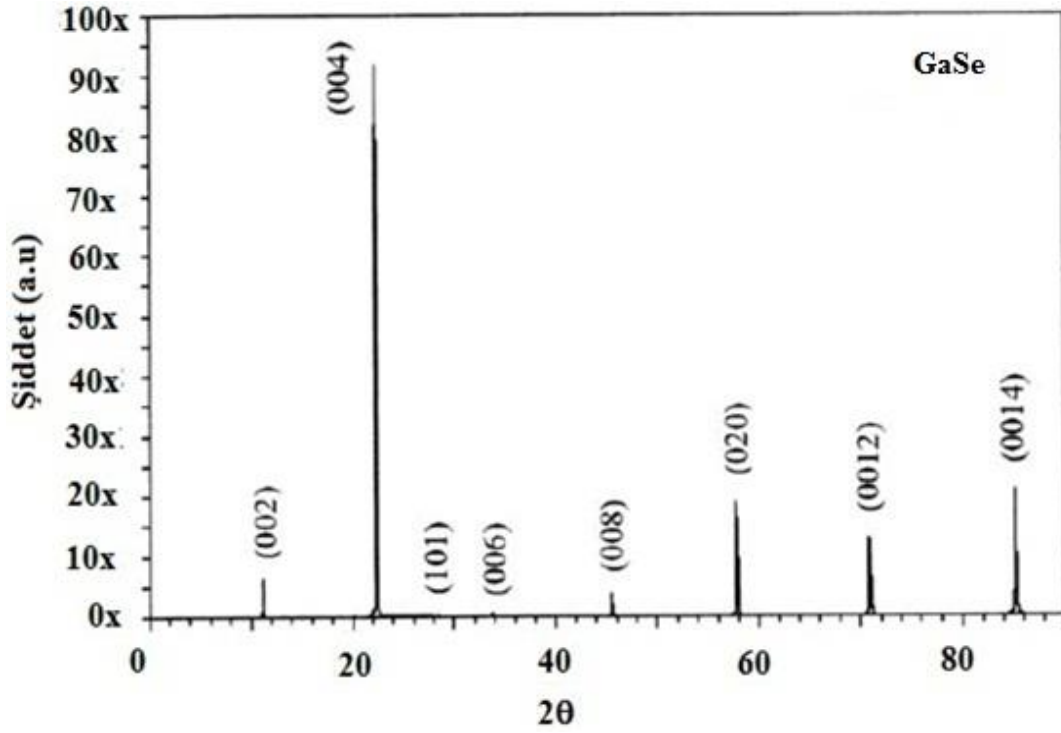


Şekil 4.3. GaSe tek kristali için SEM görüntüleri (a) yüzey morfolojisi, (b)büyütülmüş görüntü, (c) partikül boyutu (Abdullah *et al.* 2010).

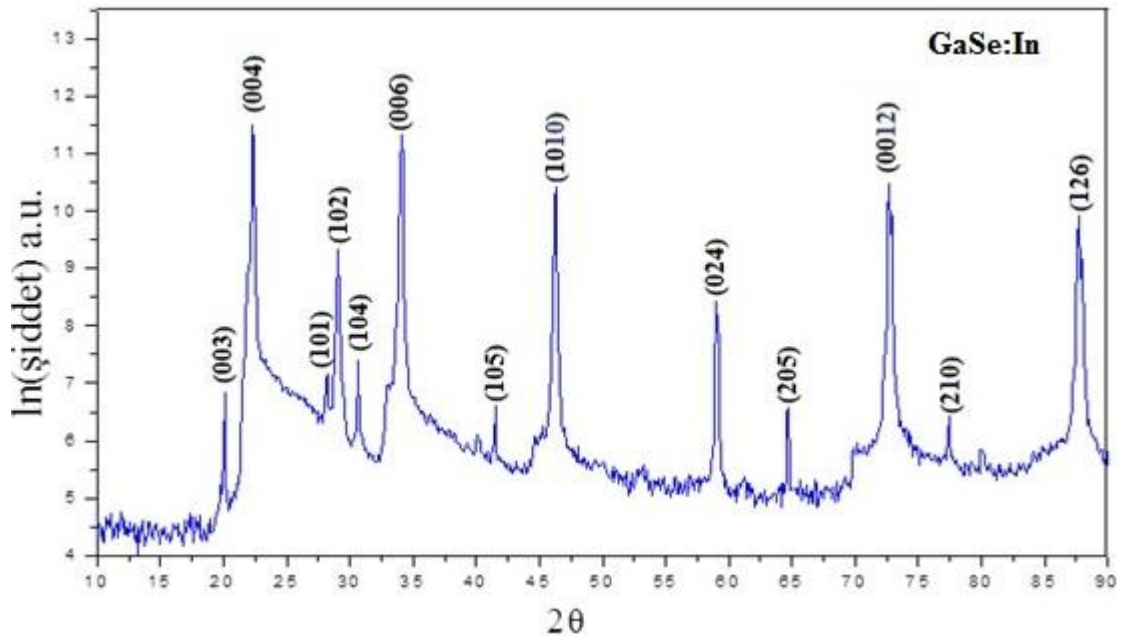
4.3. GaSe:In İkili Yarıiletkeninin Yapısal Analizi (XRD Ölçümleri)

Büyütülen GaSe:In ikili yarıiletkenlerinin yapısal analizi Cu, K_{α} radyasyonu kullanan 10° 'den 90° 'ye değişen 2θ ve $0,1^{\circ} s^{-1}$ tarama oranını kullanan ve dalga boyu $\lambda=1,54050$ Å olan (Rigaku Miniflex) X-ışını kırınım cihazı ile yapılmış ve elde edilen kırınım desenleri sırasıyla Şekil 4.4 ve 4.5'de verilmiştir.

GaSe:In yarıiletkenin yapısal ve morfolojik özellikleri üzerine sistematik bir çalışma yapılmıştır. Şekil 4.5'den de görüldüğü gibi GaSe:In yarıiletkeninin hekzagonal yapısı ve örgü parametreleri XRD yardımıyla doğrulanmıştır.



Şekil 4.4. GaSe tek kristal kesitinin XRD tayfı (Abdullah *et al.* 2010).



Şekil 4.5. GaSe:In ikili bileşiğin XRD kırınım tayfı

Çizelge 4.1'de GaSe:In kristali için bazı parametreler; 2θ açıları, şiddeti, hkl ve tabakalar arası mesafeler verilmiştir. Büyütülen kristalin tanecik büyüklüğü, dislokasyon yoğunluğu ve zorlanma derecesi sırasıyla denklem (5.1-4) kullanılarak bulunmuş ve Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. GaSe:In kristali için bazı parametreler; 2θ açıları, şiddet, hkl ve tabakalar arası mesafeler

Pik No:	2θ	Şiddet (a.u)	β	hkl	$d_o(\text{Å})$	d_{deney}
1	11,549	396,75812	0,832	(002)	7,959	7,6263
2	21,724	3105,0493	0,819	(004)	3,990	4,0875
3	22,203	1744,6315	0,095	(004)	3,980	4,000
4	44,742	843,8770	0,021	(106)	2,058	1,9844
5	57,104	2220,5456	0,046	(201)	1,612	1,6116
6	57,585	1810,7951	0,138	(0010)	1,592	1,5681
7	70,194	1613,4649	0,128	(208)	1,343	1,3397
8	70,673	1744,6315	0,161	(0012)	1,327	1,3318
9	84,245	1695,8793	0,204	(1013)	1,147	1,1485
10	84,736	2499,1294	0,095	(125)	1,143	1,1430

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

5.1. GaSe:In İkili Yarıiletkenin Büyütülmesi

Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülen GaSe:In kristalinin ayna gibi parlak, pürüzsüz ve temiz yüzeye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Deneysel ölçüler için külçe kristalden mikrometre kalınlığında yarılarak elde edilen numunelerde herhangi bir mekanik parlatma işlemine gerek duyulmadığı gibi, bu kristallerin oksijen ile reaksiyona girme hızlarının oldukça düşük olması nedeniyle kimyasal temizleme işlemine de gerek duyulmamıştır. Tek kristali büyütme işlemi 20 günde tamamlanmış ve ısı-prob tekniği kullanılarak bu numunelerin p-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, teknolojide kullanılabilir niteliklerde ve tek doğrultuda büyütülmeleri önemlidir. Bu amaçla, iç çapı 4 cm, dış çapı 5 cm olan, 1800°C'ye dayanıklı 100 cm uzunluğunda alüminyum borunun kullanıldığı iki bölgeli (zonlu) ve yatayla 60-70° açı yapacak şekilde 20-1050°C 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 3.3).

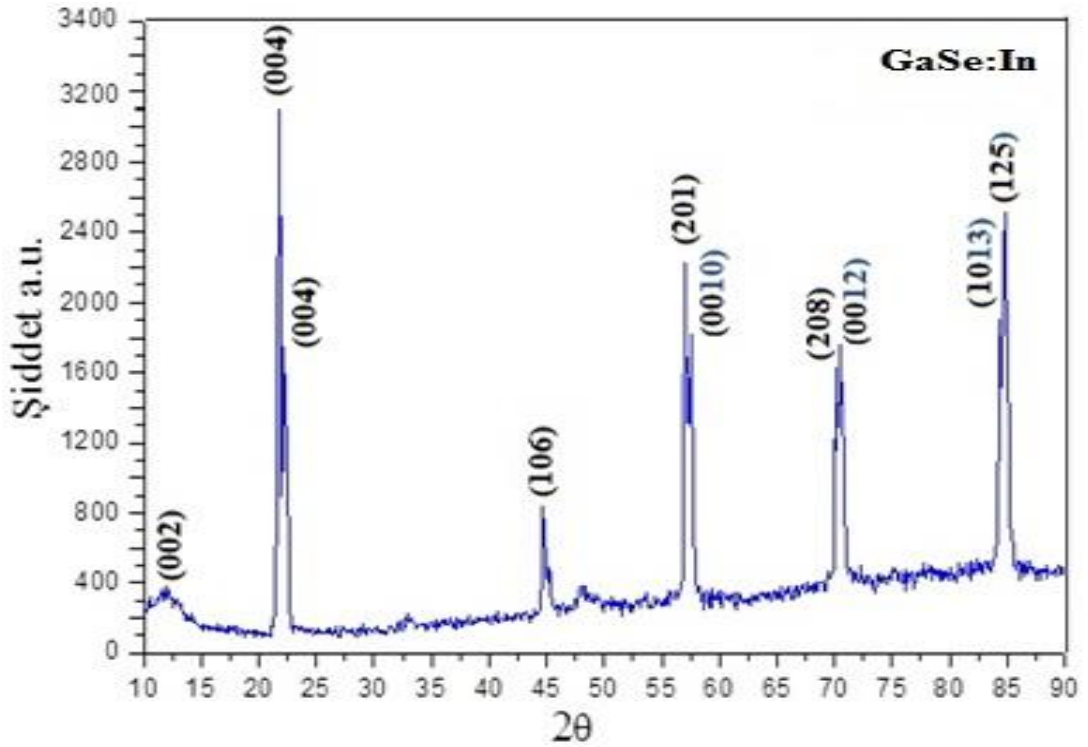
Bridgman-Stockbarger metodu ile yaklaşık 480 saatte ve 10^{-6} torr vakum altında büyütülen GaSe:In ikili bileşiği ayna gibi parlak, pürüzsüz, deneysel veriler alınabilecek büyüklüklerde ve homojen yüzeylere sahip oldukları ve bu sonuçların (Gürbulak 1997; Duman 2006) çalışma sonuçlarıyla uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Deneysel ölçüler

için çapı 4 mm ve boyu 70 mm olan külçe GaSe:In yarıiletkeninden mikrometre kalınlığında atma düzlemlerinden yarılarak elde edilmiştir.

GaSe kristalinde tabakalar içine metal atomlarının girmesi ile örgü dinamiğinde ve band yapısında gözlemlenebilir yapısal değişiklikler meydana getirdiği bilinmektedir. (Qasrawi and Saleh 2008). Termal buharlaştırma yöntemiyle Cd katkılı GaSe:Cd ikili bileşiği büyütülmüş ve yapısal ve optiksel özellikleri, enerji dağılımı X-ışını analizi ve UV-VIS spektroskopisi tekniği yoluyla araştırılmıştır. Oda sıcaklığında büyütülen numunelerin amorf yapıda olduğu fakat Cd katkılı numunelerin polikristal yapıda kristalleştiği gözlenmiştir. Diğer bir deyişle, Cd katkısı tabakaların yapısını amorf yapıdan polikristal yapıya değiştirmiştir. X-ışını kırınımı deseninde altı farklı pik oluşmuştur (Schwarz *et al.* 2007). ϵ -GaSe yarıiletken kristali, Bridgman metodu kullanılarak büyütülmüş ve GaSe'nin yapısal özellikleri ve basıncın enerji gap üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen parametrelere dayanarak ϵ -GaSe yarıiletkenin, yüksek basınç altında metallerin elektronik band yapıları ve optiksel tepkileri kısaca tartışılmıştır. In elementinin katkılanması neticesinde, GaSe tek kristalinde XRD kırınım piklerin şiddetlerinde artma ve yeni kırınım pikleri oluşmuştur.

5.2. GaSe:In İkili Bileşiklerin XRD, SEM ve EDX Analizleri

Tabakalı yapıda olan III-VI grubuna ait Indium (In) katkılı GaSe tek kristallerinin yapısal analizlerini incelemek amacıyla yapılan bu çalışmada GaSe:In bileşiği büyütülmüş, büyütülen ikili bileşiğinin XRD, SEM ve EDX sistemleri kullanılarak kristallerin görüntü ve Şekil 5.1'de verildiği gibi XRD spektrumları alınmıştır. GaSe:In bileşiğinin EDX, SEM ve XRD analizleri incelenerek hesaplanan bazı parametreleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. GaSe:In bileşiğinin XRD kırınım deseni

*(003), (004), (101), (102), (104), (006), (105), (1010), (024), (205), (0012), (210) ve (126)

XRD kırınım deseninden yararlanılarak büyütülen kristallerin belirli bazı özellikleri tayin edilmektedir. Büyütülen tek kristallerin tane büyüklüğü (grain size) (D) Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

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

Burada $K=0,91$ 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 hesaplabileceği gibi, $\beta = \frac{\lambda}{D \cos\theta} - \varepsilon \tan\theta$ eşitliğinden de hesaplanmaktadır (Williamson and Smallman 1956).

Kristalin zorlanma derecesi aşağıdaki formül ile bulunur:

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

Dislokasyon yoğunluğu (δ), kristal birim hacmi başına, a kristalin örgü sabiti olmak üzere dislokasyon çizgi uzunluğu olarak tanımlanır ve $\delta = \frac{15\varepsilon}{(axD)}$ formülü 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) (Williamson and Smallman 1956).

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

ile verilir. Burada D : tanecik büyüklüğü ve t ise numune kalınlığıdır. Bu deneysel çalışmada kullanılan GaSe:In için $t=50 \mu\text{m}$ 'dir.

Kristal boyutu (crystal size) (d_s), θ kırınım açısı, λ X-ışını dalga boyu, β radyan cinsinden pikin yarı maksimum full genişlikte ölçülen toplam genişleme ve Debye-Scherrer sabiti (K), (GaSe için $K=0,91$) olmak üzere,

$$\left(\frac{\beta \cos \theta}{K\lambda} \right)^2 = \frac{1}{d_s^2} + \sigma^2 \left(\frac{\sin \theta}{K\lambda} \right)^2 \quad (5.5)$$

ile yazılır. Rietveld analizi ile elde edilen, kristallerde mikro gerinim veya mikro zorlanma σ (microstrain) elde edilir (Strnad 1986).

$$\sigma^2 = \left(\frac{K\lambda}{\sin\theta} \right)^2 \left[\left(\frac{\beta \cos\theta}{K\lambda} \right)^2 - \frac{1}{d_s^2} \right] \quad (5.6)$$

(σ değerindeki azalma numune yaşlanması ile de ilişkilidir ve değeri yaklaşık olarak $\sigma = \% 0.2 = 0.002$ 'dir (Souza *et al.* 2008)).

Hekzagonal yapının örgü sabiti $a=b$ ve c olmak üzere, düzlemler arası mesafe (d) ile Miller indisleri (hkl) arasında,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.7)$$

bağıntısı vardır.

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

Hkl	2 θ	β	D , (nm)	ε , $\times 10^{-4}$ ($\text{lin}^{-2}\text{m}^4$)	δ , $\times 10^{14}$ (lin/m^2)	N , $\times 10^{17}$ (m^{-2})
(003)	20,1023	0,012	677,2	0,517	0,0305	0,0016
(004)	22,2834	0,153	53,51	6,55	4,883	3,23
(101)	28,2055	0,038	219,04	1,6	0,29	0,0475
(102)	29,0750	0,207	40,23	8,7	8,65	7,7
(104)	30,7286	0,133	62,64	5,6	3,6	2,03
(006)	34,1112	0,133	63,18	5,5	3,5	1,98
(105)	41,5153	0,392	21,9	17,1	0,31	47,6
(1010)	46,2956	0,058	148,9	2,35	0,63	0,15
(024)	58,9843	0,047	196,6	1,78	0,36	0,066
(205)	64,7328	0,087	109,4	3,2	1,2	0,38
(0012)	72,7215	0,077	129,5	2,7	0,83	0,23
(210)	77,7332	0,058	175,9	1,99	0,48	0,09
(126)	87,6946	0,139	80,2	4,37	2,2	0,97

Miller indisler (004) olan GaSe:In bileşiği için, yansıma düzlemleri arasındaki mesafe (d), tanecik büyüklüğü (D), zorlanma derecesi (ε), dislokasyon yoğunluğu (δ) ve birim alan başına kristal sayısı (N) sırasıyla Çizelge 5.1'de verildiği gibi 3,986 Å, 53,51 nm; $6,55 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{m}^4$; $4,883 \times 10^{14} \text{ lin/m}^2$; $3,23 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$ olarak bulunmuştur. Büyütülen GaSe:In kristali yapısı ve denklem (5.7) yardımı ile bulunan yansıma düzlemler arası mesafeleri (d) ile GaSe XRD data verilerinden bulunan yansıma düzlemler arası mesafelerin karşılaştırılması Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. GaSe:In bileşiğinin XRD, yansıma düzlemler arası mesafeleri (d) ve mikro gerinim (σ) sonuçları.

Pik	2 θ	ln Şiddeti (a.u)	hkl	$d_o(\text{Å})$	$d_{\text{deney}}(\text{Å})$	σ (%)	Yapı
1	20,1023	2,833	(003)	5,293	4,401	0,012	Hekzagonal
2	22,2834	7,482	(004)	3,985	3,986	0,153	Hekzagonal
3	28,2055	3,148	(101)	3,165	3,1612	0,038	Hekzagonal
4	29,0750	5,341	(102)	3,011	3,0686	0,208	Hekzagonal
5	30,7286	3,398	(104)	2,852	2,9072	0,133	Hekzagonal
6	34,1112	7,334	(006)	2,647	2,6266	0,133	Hekzagonal
7	41,5153	2,602	(105)	2,265	2,1734	0,393	Hekzagonal
8	46,2956	6,405	(1010)	1,925	1,9594	0,058	Hekzagonal
9	58,9843	4,428	(024)	1,565	1,5646	0,047	Hekzagonal
10	64,7328	2,569	(205)	1,440	1,4389	0,087	Hekzagonal
11	72,7215	6,488	(0012)	1,323	1,2992	0,077	Hekzagonal
12	77,7332	2,418	(210)	1,225	1,2274	0,058	Hekzagonal
13	87,6946	5,924	(126)	1,227	1,1119	0,139	Hekzagonal

GaSe:In bileşiğinin XRD sonuçlarına göre, büyütülen numune hekzagonal yapıda büyümüştür. Bridgman metodu ile büyütülen GaSe yarıiletkenlerinin genellikle hekzagonal yapıya sahip olduklarını belirtmiştir (Abdullah *et al.* 2010). Ayrıca hekzagonal 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 (hkil) şeklindedir. En şiddetli pikin (004) yansıma düzlemi $2\theta=22,2834^\circ$ 'ye ve diğer piklerin ise (003), (101), (102), (104), (006), (105), (1010), (024), (205), (0012), (210) ve (126) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği gözlenmiştir. Şekil 4.4 ve Şekil 5.1'de GaSe bileşiğinin literatürdeki Abdullah *et al.* (2010), GaSe (004) XRD analizinde kırılma

açısı $2\theta=22,16^\circ$, GaSe (006)'nın $2\theta=33,58^\circ$, GaSe (1010)'un $2\theta=39,42^\circ$, GaSe (008)'in $2\theta=45,34^\circ$ ve GaSe (0010)'nın $2\theta=57,62^\circ$ olarak bulunmuştur (Huang *et al.* 2006), GaSe XRD elde edilen yansıma düzlemleri (002), (004), (100), (101), (006), (105), (008), (110), (104), (202), (1012), (212) ve (0014) (Ho *et al.* 2005), β -GaSe numunesi için (002), (004), (006), (008), (202), (0012), (0014), Yutaka Oyama *et al.* (2008) ve γ -GaSe numunesi için (002), (006), (0010), (0014), (0018), (0022), (0026), Mosca *et al.* (2002) tarafından yapılan birçok çalışmalarla Şekil 4.5 ve Şekil 5.1'den görüldüğü gibi uyumlu olduğu ancak bu piklerin bazıları yok olduğu yeni bazı yansıma piklerinde ortaya çıktığı görülmüştür. GaSe yarıiletkeninin tüm politiplerinde oluşan düzlemlerde mevcut olan ancak In katkılı olduğunda yok olan yansıma düzlemleri, (008), (100), (002), (202), (0014), (110), (104), (202), (0018), (0022), (212) ve (0026) olup yeni oluşanlar, (003), (102), (104), (1010), (024), (205), (210) ve (126) düzlemleridir. Bunun temel sebebi yapılan çalışmaların farklı büyütme teknikleri, stokiyometrik oranlar ve büyütme ortamlarının farklı olmasından ve literatürde karşılaştırılan numuneler Saf GaSe olmasına rağmen çalışılan İndiyum katkılı GaSe ikili bileşiğinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

GaSe yarıiletkenin Çizelge 5.2'de verildiği gibi (004) XRD analizinde kırılma açısı $2\theta=22,16^\circ$ karşılık gelen yansıma düzlemler arası mesafeleri (d); 3,986 (Å) ve mikro gerinim (σ); 0,153 olarak elde edilmiştir. XRD kırınım sonucuna dayanılarak tanecik büyüklüğü 53,51 nm ve SEM elde edilen sonuçlara göre ortalama taneciklerin büyüklüğü yaklaşık olarak 41,746-89,365 nm civarında olduğu, GaSe XRD data verilerinden bulunan örgü parametreleri $a=b=3,743$ (Å) $c=15,919$ (Å) olup yaptığımız çalışmada (004) ve (210) yansıma düzlemleri için $a=b=3,749$ (Å), $c=15,944$ (Å) olarak bulunmuştur. Çizelge 5.1'de (004) için olan GaSe:In bileşiği bazı parametreleri, elde edilen sonuç ve grafik ve Debye-Scherrer sabiti ($K=0,91$) kullanılarak, X-ışını dalgaboyu ($\lambda=1,54056$ Å) alınarak, (004) yansıma düzlemi olan GaSe:In ikili bileşiğinin bazı kristal özellikleri, yansıma düzlemleri arasındaki mesafe; 3,986 Å, tanecik büyüklüğü 53,51 nm; zorlanma derecesi $6,55 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{m}^4$; dislokasyon yoğunluğu; $4,883 \times 10^{14} \text{ lin/m}^2$, birim alan başınakristalsayısı; $3,23 \times 10^{17} \text{m}^{-2}$ olarak bulunmuştur. Abdullah *et al.* (2010) tarafından GaSe'nin hekzagonal yapısı $a=b=3,74909$ Å ve

$c=15,90698 \text{ \AA}$ latis parametreleri XRD yardımıyla doğrulanmış aynı sabitler kullanılarak, zorlanma derecesi $3,43 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{ m}^{-4}$ ve dislokasyon yoğunluğu $1,35 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{ m}^{-4}$ olarak hesaplanmıştır. GaSe:In kristali XRD kırınım pikleri incelendiğinde, GaSe bileşiği tek kristal olarak büyümüş ve herhangi bir belirli oran dışında farklı oranlarda numune büyümesine rastlanmamıştır. GaSe:In kristallerinin yapıları hekzagonal olarak büyümüş olup İndiyum katkılama GaSe kristalinin piklerini şiddetlendirmiş ve yeni pikler ortaya çıkarmıştır. Şiddete bağlı çalışmalarda, bu numunelere In katkılama pik şiddetlenmesi için iyi bir etken olarak görülmektedir.

Bu çalışmada GaSe:In ikili bileşiklerinin 15 kV'de 25 000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.1'de SEM görüntüsünden GaSe:In bileşiğin homojen ve düzgün bir yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir. GaSe:In bileşiğinin SEM görüntülerine göre taneciklerin ortalama büyüklüğü yaklaşık olarak 41,746-89,365 nm civarında olduğu gözlenmiştir. XRD sonuçlarına dayanılarak tanecik büyüklüğü 102 nm ve SEM elde edilen sonuçlara göre de 115 nm olduğu bulunmuştur. X-ışını kırınımı sonuçları numunenin mükemmel bir kristallik özelliğine sahip olduğunu göstermiştir. Numunelerin SEM görüntülerinden elde edilen tanecik büyüklüklerinin yüzeyde birbirlerine yakın oldukları gözlenmiş ve XRD analizi sonucunda elde edilen tanecik büyüklükleri ile birbirlerini destekler nitelikte olduğu belirlenmiştir. Görüldüğü gibi yapılan çalışma ile bu çalışmada bulunan kristalin bu özellikleri birbirlerine yakın değerlerdir.

Şekil 4.2 GaSe:In yarıiletkenin EDX spektrumlarını göstermektedir. 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. Kristal büyütme işleminde önem arz eden stokiyometrik oranlar belirlenirken; Galyum elementi ağırlıkça %48,890 selenyum elementi ise ağırlıkça %51,109 olarak alınmıştır. Ga elementinden yaklaşık 0,05 g azaltılmış yerine In elementi ilave edilmiştir. EDX sonuçları incelendiğinde Galyum elementi ağırlıkça %43,20 selenyum elementi %52,80, indiyum katkı elementi %1,52 ve oksijen elementi ise %2,48 olarak verilmiştir. Numunelerin farklı noktalarında yapılan analizlerin sonucu olarak Ga^{+2} ve O^{-2} (oksijen) elementinin beklenildiği gibi malzemenin her tarafına

homojen bir biçimde ve Ga^{+2} elementi GaSe tek kristalinde uniform bir şekilde dağılmıştır. GaSe tek kristalinde bileşik oluşturmayan oksijen yüzdesinin çok düşük olduğunu söylenebilir. Qasrawi and Saleh (2008) tarafından buharlaştırma metoduyla büyütülen GaSe:In materyallerinde sunulan atomik oran yüzdeleri %48,16 Galyum ve %51,84 Selenyum olarak ve büyüyen tabakaların Ga, %44,9, Se; %49,74 ve Cd: %5,36 atomik yüzdelerine sahip olduğu bulunmuştur. Bu verilerle çalışmamızda büyütülen GaSe:In numunesi ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca düşük bir miktarda oksijen elementinin Galyum ile bağ yaptığı belirlenmiştir. GaSe:In bileşiğinin analizi esnasında herhangi bir safsızlık oluşumu gözlenmemiş ve bu sonuç SEM görüntülerinde açıkça görülmekte olup XRD kırınım pikleriyle de doğrulanmıştır.

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

Büyütlen GaSe:In bileşiği;

1. Bridgman/Stockbarger büyütme tekniği kullanılarak büyütülmesi
2. Geniş yasak enerjili olması bakımından,
3. Görünür bölgede kullanım alanlarına sahip olması,

4. Tabakalı yapıya sahip olması,
5. Güneş pili yapımı açısından elverişli yapıya sahip olması,
6. Bu kristalin lazer teknolojisinde daha geniş uygulama alanına sahip olması,
7. Anizotropik özelliği,
8. GaSe:In ikili yarıiletkenin yapısal (XRD, SEM ve EDX), özelliklerinin belirlenmesi,
9. Ucuz üretim maliyeti (sonraki çalışmalarda kullanılması dikkate alınarak) nedeniyle çok büyük avantajları mevcuttur.

Ayrıca, bu çalışmada aşağıda verilen sonuçlar elde edilmiştir:

- Hazırlanan numunenin GaSe:In yapısal yüzey morfolojik özellikleri ve bazı kristal parametreleri, SEM, XRD ve EDX çalışmaları ile ortaya çıkarılmıştır.
- SEM görüntülerine göre taneciklerin ortalama büyüklüğü yaklaşık olarak GaSe:In için 41,746-89,365 nm civarında olduğu gözlemlenmiştir.
- EDX analizleri 1 µm'lik bir noktaya odaklanılarak ve yaklaşık (0,89µm x 0,44µm) 'lik bir alanın taranması ile gerçekleştirilmiştir.
- Galyum elementi ağırlıkça %43,20 selenyum elementi %52,80 indiyum katlı elementi %1,52 ve oksijen elementi ise %2,48 olarak bulunmuş ve EDX analiz ile teyit edilmiştir.
- XRD sonuçlarına göre büyütülen GaSe:In ikili yarıiletkenin hekzagonal yapıda büyüdüğü belirlenmiştir.
- Düşük bir miktarda oksijen elementinin indiyum ile bağ yaptığı belirlenmiştir.
- İndiyum elementi GaSe yarıiletkeninde yeni kırınım pikleri ortaya çıkarmıştır.

KAYNAKLAR

- Abdullah, M. M., Bhagavannarayana, G., Wahab M. A., 2010. Controlled synthesis and structural characterization of polycrystalline GaSe. *J. Mater Science*, 45, 4088-4092.
- Abdullah, M.M., Bhagavannarayana, G., Wahab M.A., 2010. Growth and characterization of GaSe single crystal. *Journal of Crystal Growth*, 312, 1534-1537.
- Balkanski, M., Wallis, R.F., 2000. *Semiconductor Physics and Applications*. Oxford University Press, Chapter 1.
- Benazeth, S., Nguyen-Huy, D., Guittard, M., and Laruelle, P., 1988. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun*, 44, 234.
- Cardette, V.I., Mancini, A. M., and Rizo, A., 1972. *J. Crys. Growth*, 54, 501.
- De Blasi, C., Manno, D., Micocci, G. and Tepore, A., 1989. Optical absorption and structure of thermally annealed gallium selenide thin films. *Fiz.Tekh. Poluprovodn*, 23, 505-507.
- De Souza, S. M., de Lima, J. C., Campos, C. E. M., Grandi, T. A. and Triches D. M., 2008. Ageing-induced structural evolution of mechanically alloyed Ga₄₀Se₆₀. *J. Phys., Condens. Matter* 20, 345226, 1-3.
- Drapak, S.I., Gavrilyuk, S.V., Kovalyuk, Z.D. and Litvin, O.S., 2008. Oxide Films on the surface of GaSe doped with Cd or Dy. *Inorganic Materials*, 44(7), 680-686.
- 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.
- Duman, S., Gürbulak, B., Doğan, S., Türüt, A., 2011. Capacitance and Conductance Frequency Characteristics of Au-Sb/p-GaSe:Gd Schottky Barrier Diode, *Vacuum*, 85, 798-801.
- Dzhafarova, S.Z., Ragimova, N.A., Abutalybov, G. I., Natig, B. A., 1991. Spectroscopy of intracenter transitions and excitons in a TlGaS₂-Nd₂S₃ crystal. *Sov. Phys. Solid. State*, 33 (3), 413-415.
- Gürbulak, B., Doğan, S., Ateş, A., Abay, B., Coşkun, C., Yıldırım, M., Tüzemen, S., and Yoğurtçu, Y.K., 1997. Temperature Dependence of Electrical and Optic Properties for Gd Doped and Undoped p-type GaSe. *Balkan Physics Letters*, 5(2), 740-743.
- Gürbulak, B., Yıldırım, M., Agayeva, S., and Alieva, M., 2000. Excitonic Absorption Processes and Urbach Tails in Ga_{1-x}In_xSe and GaSe. *The International Journal of Manufacturing Sciences Production*, 3(1), 13-19.
- Gürbulak, B., Yıldırım, M., Efeoğlu, H., Tüzemen, S., and Yoğurtçu, Y.K., 1998. Temperature Dependence of Galvanomagnetic Properties for Gd Doped and Undoped p-Type GaSe. *J. Appl. Phys*, 83 (4), 2030.
- Gürbulak, B., 1997. Doktora Tezi, A. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Gürbulak, B., 1992. Üçlü (Ternary) CuInSe₂ Tek Kristallerin Büyütülmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bil. Enst. Erzurum (yayınlanmamış).
- Ho, C. H., Huang, Y. S., Liao, P. C., and Tiong, K. K., 1999. *J. Phys. Chem. Solids*, 60, 1797.

- Ho, C. H., Wu, C.C., and Cheng, Z.H., 2005. Crystal structure and electronic structure of GaSe_{1-x}S_x series layered solids, *Journal of Crystal Growth* 279, 321–328.
- Huang, W.C., Hsiang, S., Hsu, Yu-K., Wang, C.C., Chang, C.S., 2006. Al Schottky contact on p-GaSe, *Süperlattices and Microstructures* 40, 644-650.
- Jellinek, F., and Hahn, H. Z., 1961. *Naturforsch*, 16, 713.
- Irie, T., Endo, S., Kimura, S., 1979. Electrical-Properties of p-type and n-type CuInSe₂ Single-Crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 18 (7), 1303-1310.
- Karağaç, H., Parlak, M., Karabulut, O., Serincan, U., Turan, R., and Akinoğlu, B.G., 2006. Structural, electrical and optical properties of Ge implanted GaSe single crystals grown by Bridgman technique *Crystal Res. Technol.*, 41(12), 1159-1166.
- Khun, A., Chevy, A., and Chevalier, R., 1975. *Phys. Status Solidi A*, 31, 469.
- Kuhn, A., Chevalier, R., and Rimsky, A., 1975. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 31, 2841
- Kovalyuk, Z. D., Katerynychuk, V.M., Savchuk, A.I., Lytvyn, O.S., 2008. Surface topology of GaSe oxidized crystals. *Superlattices and Microstructures*, 44, 416-419.
- Laudise, R. A., 1970. *The Growth of Single Crystals*. Prentice- Hall Inc., Chapter 5.
- Levy, F., and Rediel, D., 1975. *Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures*.
- Manfredotti, C., Murri, R., Quirini, A., and Vasanelli, L., 1975. *Nuclear Instruments and methods*. 131, 457.
- Manfredotti, C., Murri, R., Rizzo, A., 1975. Electrical-Properties of GaTe Grown By Various Methods. *Physica Status Solidi A-Applied Research*, 29(2), 475-480.
- Mosca, D.H., Mattoso, N., Lepienski, C.M., Vieiga, W., Mazzaro, I., Etagens, V.H., and Eddrief, M., 2002. Mechanical properties of layered InSe and GaSe single crystals; *Journal of Applied Physics*, 91(1).
- Parlak, M., Qasrawi, A.F., and Erçelebi, Ç., 2003. Growth, electrical and structural characterization of β-GaSe thin films. *Journal of Materials Science* 38, 1507-1511.
- Pellicer-Porres, J., Segura, A., Ferrer, Ch., Munoz, V., San Miguel, A., Polian, A., Itie, J. P., and Gauthier, M., Pascarelli, S., 2002. High-pressure x-ray-absorption study of GaSe. *Physical Review B*, 65(174103), 1-7.
- Qasrawi, F., and Saleh, A. A., 2008. Structural, compositional and optical properties of gallium selenide thin films doped with cadmium. *Crystal Res. Technol.*, 43(7), 769-772
- Sanchez-Royo, J.F., Errandonea, D., Segura, A., Roa, L., Chevy, A., 1998. *J. Appl. Phys.*, 83, 4750.
- Schmid, P., 1974. *Nuovo Cimento B*, 21, 258.
- Schwarz, U., Olguin, D., Cantarero, A., Hanfland, M., and Syassen, K., 2007. Effect of pressure on the structural properties and electronic band structure of GaSe. *phys. Stat. Sol. (b)*, 244(1), 244–255.
- Shay, J.L, Wernick, J. H., 1975. *Ternary chalcoprite semiconductors growth electronic properties and applications*. Pergamon Pres, Oxford.
- Shigetomi, S., ikari, T., and Nishimura, N., 2001. Annealing Behavior of layered Semiconductor p-GaSe Single Crystal. *Phys.stat.sol (a)*, 185(2), 641-348.

- Shih, I., Champness, C. H., Shahidi, A. V., 1986. Growth by directional freezing of CuInSe_2 and diffused homojunctions in bulk material. *Solar Cells*, 16(1-4), 27-41.
- Souza, S.M., Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Pizani, P.S., 2006. Structural, thermal and optical studies of mechanical alloyed $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ mixture. *Solid State Communications* 139, 70-75.
- Strnad, Z., 1986. *Glass-Ceramic Materials*, Glass Science and Technology, 8, 161.
- Thamilselvan, M., Premnazeer, K., Mangalaraj, D., Narayandass, S.A.K., Kyunghae, K., and Junsin, Y., 2004. Structure, opticeal and DC conduction mechanism of amorphous GaSe thin films. *Materials Science in Semiconductur Processing*, 7, 69-67.
- Williamson, G. B., and Smallman, R. C., 1956. III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum. *Philosophical Magazine*, 1(1), 34-36.
- Yutaka, O., Tadao, T., Fumikazu, S., Atsushi, K., Jun-ichi, N., Tetsuo, S., Ken, S., 2008. Liquid-phase epitaxy of GaSe and potential application for wide frequency-tunable coherent terahertz-wave generation. *Journal of Crystal Growth*, 310, 1923–1928

ÖZGEÇMİŞ

25.02.1988 tarihinde Hatay ili İskenderun ilçesinde doğdum. 1994 yılında Mithat Paşa İlköğretim Okulunda başladığım ilköğretim eğitimimi 2002 yılında tamamladım ve aynı sene içerisinde İskenderun Lisesi'nde ortaöğretimime başladım. 2005 yılında ortaöğretimi tamamladım. 2006 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi'nde Fizik Öğretmenliği Bölümünde yüksek öğretim eğitimimi almaya başladım ve 2011 yılında mezun oldum. Aynı yıl içerisinde Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde Katıhal Fiziği üzerine Yüksek Lisans Eğitimime başladım ve eğitimimi almaya devam etmekteyim.