

**n-InSe ve n-InSe:Sn TEK KRİSTALLERİNİN
YASAK ENERJİ ARALIĞINA ELEKTRİK
ALANIN ETKİSİ ve n-InSe:Sn YARIİLETKENİNİN
SCHOTTKY KONTAK DAVRANIŞI**

Songül DUMAN

**Doktora Tezi
Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK
2006**

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**n-InSe ve n-InSe:Sn TEK KRİSTALLERİNİN YASAK ENERJİ
ARALIĞINA ELEKTRİK ALANIN ETKİSİ ve n-InSe:Sn
YARIİLETKENİNİN SCHOTTKY KONTAK DAVRANIŞI**

Songül DUMAN

FİZİK ANABİLİM DALI

ERZURUM
2006

Her Hakkı Saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK danışmanlığında, Songül DUMAN tarafından hazırlanan bu çalışma 15/09/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Tahsin Kılıçoğlu *İmza* :

Üye: Prof. Dr. Abdulmecit Türüt *İmza* :

Üye: Prof. Dr. Yavuz Onganer *İmza* :

Üye: Doç. Dr. Aytunç Ateş *İmza* :

Üye: Yrd. Doç. Dr. Bekir Gürbulak *İmza* :

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL
Enstitü Müdürü

ÖZGEÇMİŞ

Erzurum doğumlu olan Songül DUMAN, ilk ve orta öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 1997 yılında Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldu. 2001 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisansını tamamladı ve aynı yıl Doktora çalışmasına başladı. 1998-2002 yılları arasında Milli Eğitim Bakanlığına bağlı okullarda sınıf öğretmenliği yaptı. Aralık-2002'den itibaren Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

ÖZET

Doktora Tezi

n-InSe ve n-InSe:Sn TEK KRİSTALLERİNİN YASAK ENERJİ ARALIĞINA
ELEKTRİK ALANIN ETKİSİ ve n-InSe:Sn YARIİLETKENİNİN SCHOTTKY
KONTAK DAVRANIŞI

Songül DUMAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK

Brigdman-Stockbarger metoduyla büyütülen n-InSe ve n-InSe:Sn yarıiletken kristallerin sıcaklığa bağlı optik soğurma ölçüleri 10-320 K sıcaklık aralığında, 10 K'lık adımlarla alınmıştır. Eksiton enerjisinin ve yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir. Yapıya katılan Sn elementi, InSe kristalinin optik soğurma şiddetini artırarak soğurma kıyısının daha kısa dalgaboylu tarafa kaymasına neden olmuştur. Numunelere, 0-9 kV/cm arasında 1 kV/cm'lik adımlarla uygulanan elektrik alan, soğurma kıyısını daha uzun dalgaboylu tarafa kaydırmış, soğurma şiddetini ve soğurma eğrisinin eğimini azaltmıştır. Bu kayma, Franz-Keldysh etkisi veya numunelerin termal olarak ısınması (Joule ısı) ile açıklanmıştır. Bu çalışmanın ikinci kısmında, Au-Ge/n-InSe:Sn/In diyodun akım-gerilim ($I-V$) karakteristikleri 80-320 K sıcaklık aralığında 20 K'lık adımlarla tayin edilmiştir. Sıcaklığın azalması ile idealite faktöründe artma, engel yüksekliğinde ise azalma gözlemlenmiştir. Bu davranış, metal yarıiletken arayüzeylerde engel yüksekliğinin Gaussian dağılıma sahip olduğu varsayılarak engel inhomojenliğine atfedilmiştir.

2006, 101 Sayfa

Anahtar Kelimeler: InSe, InSe:Sn, Soğurma, Eksiton, Elektrik Alan, Schottky Engel Yüksekliği, Metal-Yarıiletken-Metal Kontaklar, Akım-Gerilim.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE ELECTRIC FIELD EFFECT ON BAND GAP ENERGY OF n-InSe and n-InSe:Sn SINGLE CRYSTALS and SCHOTTKY CONTACT BEHAVIOR OF SEMICONDUCTOR n-InSe:Sn

Songül DUMAN

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

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Bekir GÜRBULAK

The optical absorption measurements of semiconductor crystals n-InSe and n-InSe:Sn grown by Bridgman-Stockbarger method have been performed as a function of temperature with 10 K increments in the range 10-320 K. The variations of exciton and band gap energies of the crystals have been investigated as a function of temperature. The doping of the element Sn to the structure of InSe increased the absorption intensity of InSe crystal and caused the shifting of the absorption edge towards the shorter wavelength side. The electric field applied to samples in 1 kV/cm increments in the range of 0-9 kV/cm has caused to the shift of the absorption edge towards longer wavelength side and to decrease both the absorption intensity and the slope of absorption curve. The shift of absorption edge has been explained on the basis of the Franz-Keldysh effect or thermal heating of the sample (Joule heat). Secondly, the current-voltage ($I-V$) characteristics of Au-Ge/InSe(:Sn)/In Schottky diodes have been measured with 20 K increments in the range 80-320 K. The experimental barrier height has increased and the ideality factor has decreased with the increasing temperature. This behaviour has been attributed to the barrier inhomogeneities by assuming a Gaussian distribution of barrier heights at the metal-semiconductor interface.

2006, 101 Pages

Keywords: InSe, InSe:Sn, Absorption, Exciton, Electric Field, Schottky Barrier Height, Metal-Semiconductor-Metal Contacts. Current-Voltage.

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum alışma Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği laboratuvarında hazırlanmıştır. Çalışmalarım süresince her türlü bilimsel desteğini esirgemeyen ve büyük fedakârlık gösteren kıymetli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK'a ve bilimsel görüşlerinden faydalandığım saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Abdulmecit TÜRÜT'e en içten şükranlarımı sunarım.

Tez süresince görüş, öneri ve bilgilerinden faydalandığım çok değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER, Sayın Doç. Dr. Aytunç ATEş ve Sayın Doç. Dr. Seydi DOĞAN'a, ayrıca değerli katkılarından dolayı başta Bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr Yusuf şAHİN ve Sayın Prof. Dr Muhammet YILDIRIM olmak üzere tüm Fizik bölümü elemanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında görmüş olduğum destek ve teşviklerinden dolayı çok kıymetli aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Songül DUMAN

Ağustos 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	10
2.1. Yarıiletken Malzemeler	10
2.2. Soğurma Katsayısı	10
2.3. Bandlar Arası Soğurma.....	13
2.3.1. Bandlar arası geçişler.....	13
2.4. Durum Yoğunluğu	14
2.5. Bant Kenarı Soğurmasının Frekansa Bağlılığı.....	18
2.6. Franz-Keldysh Etkisi.....	19
2.7. Eksiton.....	20
2.7.1. Serbest eksitonlar	23
2.7.1.a. Bağlanma enerjisi ve yarıçap.....	23
2.7.1.b. Eksiton soğurması.....	25
2.7.2. Dış alanlarda serbest eksitonlar.....	27
2.7.2.a. Elektrik alanlar	27
2.7.3. Yüksek yoğunlukta serbest eksitonlar.....	27
2.7.4.Frenkel eksitonları.....	30
2.8. Stockbarger ve Bridgman Metoduyla Kristal Büyütme.....	31
2.9. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığının Değişmesi.....	32
2.9.a. Yarıiletkenin yasak enerji aralığına sıcaklığın etkisi.....	32
2.9.b. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığına elektrik alanın etkisi.....	33

2.10. Kristal örgü soğurması.....	34
2.11. Basit Eşitlikler.....	34
2.12. Metal-Yarıiletken Schottky Diyotlar.....	36
2.12.a. Metal/n-tipi yarıiletken doğrultucu kontaklar.....	37
2.12.b. Metal/n-tipi yarıiletken omik kontaklar.....	39
2.13. Metal (Omik)/n-tipi Yarıiletken/ Metal (Doğrultucu) Yapısı.....	41
2.14. Schottky Diyotlarda Termoyonik Emisyonla Akım İletimi.....	41
2.15. Potansiyel Değişim Modeli ve Homojen Olmayan Engel Yüksekliğinin Analizi.....	43
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	46
3.1. Giriş.....	46
3.2. Numunelerin Özellikleri	46
3.3. InSe Yarıiletkenin Faz Diyagramı.....	47
3.4. InSe Yarıiletken Bileşiklerin Band Yapısı	48
3.5. Kristal Büyütme Tekniğinin Seçimi	49
3.6. Kristal Büyütme Fırını.....	50
3.7. Kristal Büyütme Prosedüründe Kullanılan Ampuller.....	51
3.8. Kristal Büyütme Ampullerinin Hazırlanması.....	52
3.9. Ampullerin Temizlenmesi.....	53
3.10. Bileşen Elementlerin Hazırlanması ve Ampulün Yüklenmesi.....	53
3.11. Tek Kristal Büyütmede Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar.....	55
3.12. InSe ve InSe:Sn Kristallerinin Büyütülmesi.....	56
3.13. Soğurma Ölçüleri İçin Numune Hazırlama	58
3.14. Au-Ge /n-InSe:Sn/In Diyotlarının Hazırlanması.....	59
3.15. I-V Karakteristiği Ölçümü.....	61
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	62
4.1. Giriş.....	62
4.2. InSe ve InSe:Sn Tek Kristallerinde Soğurma Ölçüleri.....	62
4.3. Au-Ge/n-InSe:Sn/In Schottky Diyodunda Akım-Gerilim (<i>I-V</i>) Ölçüleri ve Bazı Diyot Parametrelerinin Hesaplanması	71

4.4. InSe ve InSe:Sn Kristallerinin XRD ve WDXRF Piklerinin Analizi.....	79
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	86
5.1. InSe ve InSe:Sn Tek Kristallerinin Büyütülmesi ve Elektrik Alanın Soğurma Üzerine Etkisi.....	86
5.2. Au-Ge/n-InSe:Sn/In Schottky Diyotların Sıcaklığa Bağlı I-V Ölçüm Sonuçları.....	92
KAYNAKLAR.....	96
ÖZGEÇMİŞ.....	102

SİMGELER DİZİNİ

A	Diyodun etkin alanı
A^*	Richardson sabiti
e	Elektronun yükü
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad derece
E_f	Fermi enerjisi seviyesi
$\bar{\Phi}_b$	Ortalama engel yüksekliği
Φ_m	Metalin iş fonksiyonu
Φ_s	Yarıiletkenin iş fonksiyonu
χ_s	Yarıiletkenin elektron ilgisi
h	Planck sabiti
\hbar	Planck sabitinin 2π 'ye bölümü
I_0	Satürasyon akımı
J	Akım yoğunluğu
$J_{m \rightarrow s}$	Metalden yarıiletkene doğru akan akım yoğunluğu
$J_{s \rightarrow m}$	Yarıiletkenden metale doğru akan akım yoğunluğu
J_0	Ters doyma akım yoğunluğu
k	Boltzmann sabiti
m_e	Elektronun kütlesi
n	İdealite faktörü
σ_s	Standart sapma
XRD	X-ışını difraksiyonu
α	Soğurma katsayısı
E_c	İletkenlik bandının enerjisi
V_d	Difüzyon potansiyeli
E_g	Yasak enerji aralığı
E_v	Valans bandının enerjisi

R	Yansıma katsayısı
T	Geçirgenlik katsayısı
K	Kelvin
\AA	Angstrom
λ	Dalgaboyu
eV	Elektron volt
nm	Nanometre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1a.	Bir yarıiletkende elektron boşluk çiftinin oluşumu.....	12
Şekil 2.1b.	dx kalınlıklı numunede optik soğurma.....	12
Şekil 2.2.	İşgal edilmiş daha alt banddaki ilk enerji seviyesi (E_i) ve daha üstteki boş bandda son enerji seviyesi (E_f) arasında bandlar arası optik soğurma	13
Şekil 2.3.	Direkt band aralıklı bir yarıiletkende bant kıyı yapısının basit şeması	16
Şekil 2.4.	(a) Wannier-Mott (b) Frenkel eksitonların şematik gösterimi.....	22
Şekil 2.5.	Eksitonik etkiler içeren direkt bant aralıklı yarıiletkenler için bant kenarı soğurma spektrumu.....	26
Şekil 2.6.	Bir kristalde serbest eksitonların dağılımı.....	28
Şekil 2.7.	Kontaktan önce metal ve n-tipi yarıiletken için enerji-bant diyagramı.....	38
Şekil 2.8.	Kontaktan sonra termal denge durumunda oluşan enerji-bant diyagramı.....	39
Şekil 2.9.	a) Kontaktan önce b) Kontaktan sonra c) Düz beslem altında d) Ters beslem altında $\Phi_m < \Phi_s$ durumu için metal/n-tipi yarıiletken omik kontakta ait enerji-bant diyagramı.....	40
Şekil 2.10.	n^+nM yarıiletken yapının termal dengede enerji-bant diyagramı.....	41
Şekil 2.11.	Homojen olmayan engel yüksekliğine sahip olan bir Schottky kontakın iki boyutlu enerji-bant diyagramı.....	43
Şekil 3.1.	InSe yarıiletken bileşiğinin faz diyagramı.....	47
Şekil 3.2.	ϵ -InSe yarıiletken bileşiğinin band yapısı.....	48
Şekil 3.3.	InSe yarıiletken bileşiğinin birim hücresi perspektif görünüşü.....	49

Şekil 3.4.	Kristal büyütme fırınının fotoğrafı.....	51
Şekil 3.5.	Kristal büyütme sisteminin şematik görünüşü.....	51
Şekil 3.6.	Çeşitli şekillerde kapatılmış tek kristal büyütme ampullerinin şematik görünüşü.....	52
Şekil 3.7.	InSe ve InSe:Sn numunelerini büyütme işleminde uygulanan program.....	56
Şekil 3.8.	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.....	57
Şekil 3.9.	Soğurma ölçülerinin yapıldığı sistemin blok diyagramı.....	59
Şekil 3.10.	Omik kontak termal işlemi için fırın ve kontrol ünitesi şeması	61
Şekil 4.1.	Farklı elektrik alan uygulanmış InSe tek kristalinde T=10 K sıcaklığında soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	63
Şekil 4.2.	Farklı elektrik alan uygulanmış InSe tek kristalinde T=80 K sıcaklığında soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	63
Şekil 4.3.	Farklı elektrik alan uygulanmış InSe tek kristalinde T=160 K sıcaklığında soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	64
Şekil 4.4.	Farklı elektrik alan uygulanmış InSe tek kristalinde T=240 K sıcaklığında soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	64
Şekil 4.5.	Farklı elektrik alan uygulanmış InSe tek kristalinde T=320 K sıcaklığında soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	65
Şekil 4.6.	InSe tek kristalinde ($\Delta U = 0$ V) farklı sıcaklıklarda soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	65
Şekil 4.7.	InSe tek kristalinde ($\Delta U = 45$ V) için farklı sıcaklıklarda soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	66
Şekil 4.8.	Farklı elektrik alan uygulanmış InSe:Sn tek kristalinde T=10 K sıcaklığında soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	66

Şekil 4.9.	Farklı elektrik alan uygulanmış InSe:Sn tek kristalinde T=80 K sıcaklığında soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	67
Şekil 4.10.	Farklı elektrik alan uygulanmış InSe:Sn tek kristalinde T=160 K sıcaklığında soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	67
Şekil 4.11.	Farklı elektrik alan uygulanmış InSe:Sn tek kristalinde T=240 K sıcaklığında soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	68
Şekil 4.12.	Farklı elektrik alan uygulanmış InSe:Sn tek kristalinde T=320 K sıcaklığında soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	68
Şekil 4.13.	InSe:Sn tek kristalinde ($\Delta U = 0$) farklı sıcaklıklarda soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	69
Şekil 4.14.	InSe:Sn tek kristalinde ($\Delta U = 45$ V) farklı sıcaklıklarda soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	69
Şekil 4.15.	InSe ve InSe:Sn tek kristallerinde ($\Delta U = 0$) için farklı sıcaklıklarda soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	70
Şekil 4.16.	InSe ve InSe:Sn tek kristallerinde ($\Delta U = 45$ V) için farklı sıcaklıklarda soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	70
Şekil 4.17.	Au-Ge/n-InSe:Sn/In diyoduna ait sıcaklığa bağlı $I-V$ karakteristikleri	73
Şekil 4.18.	Au-Ge/n-InSe:Sn/In Schottky diyot için idealite faktörünün sıcaklıkla değişimi.....	75
Şekil 4.19.	Au-Ge/n-InSe:Sn/In schottky diyot için deneysel engel yüksekliğinin sıcaklıkla değişimi.....	76
Şekil 4.20.	Engel yüksekliğinin iki Gaussian dağılımına göre Au-Ge/n-InSe:Sn/In Schottky diyot için $\ln(I_0 / T^2) \sim (kT)^{-1}$ ve modifiye edilmiş $\ln(I_0 / T^2) - q^2 \sigma_s^2 / 2k^2 T \sim (kT)^{-1}$ Richardson grafikleri	77

Şekil 4.21.	Engel yüksekliğinin iki Gaussian dağılımına göre Au-Ge/ <i>n</i> -nSe:Sn/In Schottky kontağının $1/2kT$ değerlerine karşı deneysel idealite faktörü (dolu üçgenler) ve engel yüksekliği (boş üçgenler) eğrileri.....	78
Şekil 4.22.	InSe kristalinin XRD pikleri.....	80
Şekil 4.23.	InSe:Sn kristalinin XRD pikleri.....	80
Şekil 4.24.	InSe ve InSe:Sn kristalinin XRD pikleri.....	81
Şekil 4.25.	InSe bileşiğinin yansıma verdiği açılar.....	82
Şekil 4.26.	InSe numunesinin şiddet- 2θ pik grafiği.....	84
Şekil 4.27.	InSe:Sn numunesinin şiddet- 2θ pik grafiği.....	85
Şekil 5.1.	InSe ve InSe:Sn tek kristallerinde elektrik alan uygulanmadan ve 9 kV/cm'lik elektrik alanda 1. eksiton enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	III-V ve II-VI bileşik yarıiletkenleri için (E_g) , (R_x) ve (a_x) değerleri.....	25
Çizelge 4.1.	Au-Ge/ <i>n</i> -InSe:Sn/In diyoduna ait sıcaklığa bağlı $\ln I-V$ grafiklerinden elde edilen temel diyot parametreleri.....	74
Çizelge 4.2.	InSe için XRD piklerinin kimliği.....	82
Çizelge 4.3.	InSe:Sn için XRD piklerinin kimliği.....	83
Çizelge 4.4.	InSe ve InSe:Sn numunesinde elementlerin % miktarları.....	83
Çizelge 5.1.	$\Delta U = 0$ V ve $\Delta U = 45$ V'luk gerilim altında InSe ve InSe:Sn numunelerinde yasak enerji aralığı ve eksiton enerjisi değerleri.....	90

1. GİRİŞ

İkili bileşiklere olan ilgi, kendilerine has özelliklerinden ve diğer yarıiletkenlerden farklı olarak sahip oldukları kristal yapılardan kaynaklanmaktadır. $A^{III}B^{VI}$ bileşikleri tabakalı ve zincirli yapıda olmak üzere iki gruba ayrılır. Kristal yapılarının anizotrop olması, tabakalar ve zincirler arasında zayıf Van der Waals bağının olması, tabakalar ve zincirler içinde ise iyonik-kovalent bağın olması her iki gruba ait kristallerin politiplerinin olabileceğini belirten ortak özelliklerindedir.

Yarıiletken teknolojisinin ilerlemesi, tek kristallerin büyütülmesi ve araştırılmasına bağlıdır. Bu yarıiletkenler üzerinde yapılan araştırmaların teknolojide bir hayli uygulama bulabileceği gerçeği, araştırmacıları bu yarıiletkenler üzerinde çalışmaya sevk etmektedir. Yarıiletken malzemeler elektronik endüstrisinde önemli bir yer tutmaktadır. İkili yarıiletkenler; görünür ve kırmızı ötesi ışık neşreden diyotlar, kırmızı ötesi dedektörler, lazerler, yükselticiler, Schottky diyotlar, solar enerji dönüştürücüleri ve diğer elektronik devrelerde taban malzeme olarak kullanılmaktadır.

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

- Güneş enerjisi dönüşümleri ile ilgili olarak, InSe bileşiğine yüksek mekanik esnekliğinden dolayı ince-film hücrelerine alternatif bir aday gözü ile bakılabilir. Optoelektronik aygıtlarda InSe yarıiletkeninin mümkün uygulaması görünür bölgededir ve güneş pili olarak kullanılabilir.
- Düşük yoğunlukta arayüzey hallerinden dolayı, p-n ve hetero-eklemler için gelecek vadeden bir materyaldir.

- Tabaka düzlemleri boyunca kolayca yarılr ve kimyasal dağlama veya mekanik parlatma işlemleri yapılmaksızın son derece düzgün ve parlak yüzeyler elde edilebilmektedir.
- Bu materyallerde, kimyasal bağlar tabaka içinde hemen hemen tamamlanmıştır ve yüzeyde doymamış bağ yoktur. Bu materyallerin yüzeyi Si gibi üç boyutlu yarıiletkenlerinki ile karşılaştırılabilir.
- İki boyutlu davranışı, pekçok bakımdan üç boyutlu yarıiletkenlerin yüzey özelliklerine benzerdir.

Bu yarıiletkenin uygulamalardaki dezavantajları ise şunlardır:

- Mekanik olarak zayıftır ve mekaniksel olarak numune hazırlama aşamasında kristallerde çatlaklar veya distorsiyonlar oluşabilir.
- Derin tuzak seviyeleri olarak davranan çok sayıda kusur içerir.

Güneş pili uygulamalarında yaygın olarak Si kullanılmasına rağmen, yarıiletken ikili bileşiklere dayalı olan güneş pilleri de gittikçe ilgi çekmektedir (Khare *et al.* 1990). InSe; fotovoltaiik uygulamalarda (Guesdon *et al.* 1987), fotodiyotlarda ve anahtarlama devrelerinde (Kenawy *et al.* 1991) geniş bir uygulama alanına sahiptir. Son yıllarda, katihal iyonik iletkenlerin kullanıldığı mikrobataryalar ve kapasitörler gibi mikro aygıtlarda, ticari ve endüstriyel uygulamalar kadar fotoiletkenlikte de polikristal indiyumselenit materyallerin potansiyel uygulamaları mevcuttur. (Micocci *et al.* 1995).

İndiyummonoselenit yapısı ilk olarak Schubert *et al.* (1954), tarafından incelenmiştir. InSe kristalinin rombohedral yapıda büyüdüğünü ve latis parametrelerinin $a=4,02 \text{ \AA}$, $c=25,05 \text{ \AA}$, $z=6$ olduğunu belirtmişlerdir. Sugaike *et al.* (1957), Bridgman-Stockbarger yöntümüyle büyüttükleri numunelerin hegzagonal yapıya sahip olduklarını ve diğer araştırmacıların bulduğu değerlerden çok farklı olarak latis parametrelerini $a=19,2\pm 0,1 \text{ \AA}$, $c=4,00\pm 0,12 \text{ \AA}$ olarak bulmuş ve uzay grubunu ise $C6_322-D_6^6$ olarak belirlemişlerdir. Semiletov *et al.* (1958), elektron difraksiyon metodunu kullanarak,

ince film metoduyla büyütülen InSe tek kristalinin hekzagonal yapıda olduğunu, simetrisinin $P6_3/mmc-D_{6h}^4$ olduğunu, latis parametrelerinin ise $a=4,04 \text{ \AA}$, $c=16,93 \text{ \AA}$, $z=4$ (z , her bir tabakadaki atom sayısı) olduğunu tayin etmişlerdir. Celustka *et al.* (1974), $P6_3/mmc$ simetrlili ve $a=4,005\pm 0,005 \text{ \AA}$, $c=16,640\pm 0,004 \text{ \AA}$ latis parametrelerine sahip hekzagonal yapıyı belirlemişlerdir. Likforman *et al.* (1975), InSe kristalinin $R3m$ rombohedral yapıya sahip olduğunu ve latis parametrelerinin ise $a=4,00 \text{ \AA}$, $c=25,32 \text{ \AA}$, $z=6$ olduğunu; Nagpal *et al.* (1976) ise örgü parametrelerinin $a=4,0046\pm 0,005 \text{ \AA}$, $c=24,960 \pm 0,004 \text{ \AA}$ olduğunu belirlemişlerdir.

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

Blasi *et al.* (1982a), InSe numunesini Bridgman-Stockbarger metoduyla büyütürken In molar kesrini %51 ve %55 arasında %1'lik adımlarla değiştirerek en iyi kristallerin molar olarak %52 In ve %48 Se içeren molar karışımdan elde edileceğini belirtmişlerdir. Elde edilen bütün kristallerin, elektron kırınımı ile hekzagonal yapıya sahip olduğu ve elektron mikroskobu ile incelenme neticesinde en iyi kristallerde bile dislokasyonların olduğunu belirtmişlerdir.

Shigetomi *et al.* (1991), InSe filmlerini vakumda buharlaştırma tekniği ve rf-sputtering tekniği ile büyütmüş ve tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak optik soğurmasını incelemiş ve X-Ray kırınım desenini elde etmişlerdir. Vakumda 400°C 'de tavllanmış filmlerin oda sıcaklığında yaklaşık olarak 1,39 eV'luk yasak enerji aralığına sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Termal buharlaştırma ile büyütülen InSe ince filmlerinde, X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu (SEM), yapısal analiz ve geçirgenlik (transmission) ölçümleri

gerçekleştirilmiştir. Geçirgenlik ölçümleri 0,5-2,5 μm spektral aralığında ve oda sıcaklığında alınmış ve direkt enerji aralığı, 1,21-1,38 eV arasında bulunmuştur (Parlak and Erçelebi 1998).

Camassel *et al.* (1978a), soğurma deneyleri neticesinde 1,6 K'de InSe band aralığını 1,353 eV ve eksiton bağlanma enerjisini 14,5 meV olarak, 293 K'de, band aralığı enerjisini 1,265 eV olarak hesaplamışlardır. Soğurma piklerine teorik model oluşturup bu model yardımıyla elde edilen değerlerle deneysel olarak elde edilen değerlerin uyum içerisinde olduklarını ifade etmişlerdir. Merle *et al.* (1978) 4,2 K'de yasak enerji aralığının 1,35 eV olduğunu, Cingolani *et al.* (1981) 90 K'de direkt ve indirekt yasak enerji aralıklarını $E_{gd}=1,339$ eV ve $E_{gi}=1,285$ eV olarak ve serbest eksitonların bağlanma enerjilerini 14,5 meV olarak hesaplamışlardır. Blasi *et al.* (1982b) 70-300 K sıcaklık aralığında fotoiletkenlik ölçümlerinden, eksitonik soğurma bölgesine karşılık gelen 930 nm'de bir pik gözlemlemişlerdir. Kress-Rogers *et al.* (1982) büyüttükleri γ -InSe tek kristalinin 300 K sıcaklığında en düşük indirekt band aralığının 1,187 eV ve en düşük direkt band aralığının 1,256 eV olduğunu belirtmişlerdir.

Manoogion *et al.* (1984) yarıiletkenlerde yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlılığı ile ilgili yaptıkları çalışmada, bu bağlılığın %2-20 arasında değiştiğini gözlemlemişlerdir. Yasak enerji aralığının değişimine sebep olan latis genişlemesini ve elektron-fonon etkileşmesini ihtiva eden ampirik formüllerin kullanılabileceğini ifade etmişlerdir.

Abha and Warrie *et al.* (1982a), InSe tek kristalinin lazerle uyarılmış fotoluminesansının 1,311 eV, 1,272 eV ve 1,227 eV'ta üç pik gösterdiğini belirterek, 1,311 eV değerindeki enerji piki, donor-valans bandı tipi geçişlere, 1,272 eV donor-akseptör tipi geçişlere, 1,227 eV ise donor-safsızlık içindeki kompleks boşluklara geçişlere atfetmişlerdir.

Gürbulak (1997a) tarafından yapılan çalışmada ikili (InSe, GaSe vs) ve üçlü (TiGaS, TaGaSe₂ vs) tek kristaller büyütülmüş, büyütülen bu kristallere nadir toprak elementleri

(NTE) katkılanmış ve katkılı ve katkısız kristallerin soğurma ölçümleri alınmıştır. Üçlü bileşiklerde NTE katkılı kristallerin, katkısız kristallere göre yasak enerji aralıklarının daraldığı gözlemlenmiş ve daralmanın sebebi olarak tabakalar arasına yerleşen NTE'in bu bölgede kristal örgüsüne basınç yapması ve basıncın etkisiyle örgü parametrelerinin küçülmesi olarak belirtilmiştir. Diğer taraftan valans bandının tabakalı yapıya sahip olması ve iletkenlik bandının düzensiz bir yapıya sahip olması da diğer bir etken olarak gösterilmiştir. NTE'i 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'nin, ya tabakalar arasındaki ya da yasak enerji aralığında mevcut olan aktif kirlilikleri aktif olmayan hale getirmesi olarak açıklanmıştır. InSe ve InSe:Ho (0,0001) tek kristallerde soğurma ölçümleri 10-320 K sıcaklık aralığında alınmıştır. InSe:Ho numunesinde, $n=1$ için eksiton enerjileri için 10, 100, 200 ve 280 K sıcaklıklarında sırasıyla 1,315, 1,302, 1,266 ve 1,238 eV; $n=2$ için eksiton enerjisi için 10, 60 ve 80 K sıcaklıklarında sırasıyla, 1,328, 1,322 ve 1,318 eV ve eksiton bağlanma enerjisi 17,3 meV olarak hesaplanmıştır (Gürbulak *et al.* 1998a). Gürbulak *et al.* (1999a), Brigdman-Stockbarger metodunu kullanarak büyüttükleri InSe ve InSe:Er tek kristallerinin ısıl prop tekniği ile n-tipi iletkenliğe sahip olduklarını belirlemişlerdir. Bağlanma enerjilerini, sırasıyla, 20,5 meV ve 21,0 meV olarak, 300 K'de direkt yasak enerji aralığını 1,256 eV ve 1,253 eV olarak hesaplamışlardır. Ayrıca, InSe ve InSe:Dy tek kristallerini büyüterek, 10 K sıcaklığında InSe'de birinci ve ikinci eksiton enerjilerini sırasıyla, 1,331 eV ve 1,346 eV olarak, InSe:Dy'da ise 1,326 eV ve 1,340 eV olarak elde etmişlerdir. 10 K sıcaklığında, InSe ve InSe:Dy'un bağlanma enerjilerini sırasıyla 19,47 meV ve 18,87 meV olarak bulmuşlardır.

InSe:Ho tek kristali Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülmüş ve kristalde soğurma ölçümleri üzerine elektrik alanın etkisi incelenmiştir. Elektrik alan altında, soğurma kıyısı daha uzun dalgaboylarına kaymış ve soğurma spektrumu şiddetinde bir azalma meydana gelmiştir. Soğurma ölçümleri kullanılarak, steppness parametresi ve Urbach enerjisi hesaplanmıştır. Uygulanan elektrik alan, soğurma spektrumunun şiddetinde bir kaymaya ve azalmaya neden olmuş ve steppness parametresi ve Urbach enerjisi

artmıştır. Soğurma kıyısının kayması, FKE (Franz-Keldysh Etkisi) ile veya elektrik alan altında, numunenin termal olarak ısınmasıyla açıklanmıştır (Ateş *et al.* 2004).

Sn katkılanmış InSe tek kristalleri Bridgman tekniği ile büyütülmüş ve Sn katkı konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak PL ve PC spektrumları incelenmiştir. Elektron konsantrasyonu sıcaklığın azalması ile azalmış ve Sn konsantrasyonunun artması ile artmıştır. Katkılı ve katkısız numunelerin PC spektrumu 293 K'de alınmış ve katkısız numuneler için 1,255 eV'ta pik gözlemlenmiştir. InSe'nin PC spektrumu, optik soğurma spektrumu ile aynı özellikleri göstermiş ve $n=1$ eksitonu hemen hemen aynı enerjiye sahip olmuştur. Sn katkılı numunelerde, 1,213 eV'ta bir pik gözlemlenmiştir ve bu pikin şiddeti artan Sn konsantrasyonu ile artmıştır. E_g ile bu pik değeri arasındaki fark 52 meV olarak bulunmuştur. Donor seviyelerinin aktivasyon enerjileri ile uyuşan bu değer, Hall olayı ölçümlerinden elde edilmiş ve bu pikin donor seviyelerinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Rydberg enerjisi InSe için 14,5 meV olarak bulunmuştur (Shigetomi *et al.* 2002).

Shigetomi and Ikari (2003) çalışmalarında; Sn ve As katkılı InSe kristallerini Bridgman tekniği ile büyütmüş ve bu numunelerin elektriksel ve optiksel özelliklerini incelemişlerdir. Sn katkılanmış InSe numunesinin n tipi iletkenliğe sahip olduğu belirtilmiştir. Sn katkılı, n -InSe'de, iletkenlik bandının 0,06 eV aşağısında donor seviyesinin lokalize olduğu belirtilmiş ve bu donor seviyesinin ışımali rekombinasyon işlemiyle ilgili olduğu belirtilmiştir. Katkısız numunelerde, akseptörlerin varlığından dolayı (Abha and Warrie 1982b) Sn-katkılı numunelerde donörlerin akseptörler tarafından kompanse edildiğini belirtmişlerdir.

PEC (Fotoelektro-kimyasal) güneş pilleri fotoelektrotlar olarak büyütülmüş ve InSe filmleri kullanılarak elektrolitin farklı pH değerleri, dağlama ve tavlama öncesi veya sonrası gibi farklı deneysel şartlar altında ($I-V$) ve ($C-V$) ölçüleri alınarak karakterize edilmiştir. Tavlama, PEC güneş pillerinin verimliliğinde bir artışa neden olmuştur (Damodara Das *et al.* 1997).

Teknolojik önemlerinden dolayı, MS (metal-yarıiletken) kontak aygıtların en basiti olan Schottky engel diyotların, elektriksel özellikleri yapısının tam olarak anlaşılması büyük bir öneme sahiptir (Sze 1981a; Bobo *et al.* 2004). MS kontakların arayüzey özelliklerinin, aygıtların performans, güvenilirlik ve kararlılığı üzerine baskın bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Song *et al.* 1986a; Chand and Bala 2005a). SB (Schottky engel) değerlerinin, kullanılan ölçüm metotları ve katkı seviyesine bağımlılığı ve Schottky diyotların ideal olmayan davranışlarını açıklamak için MS arayüzeylerde Schottky engellerinin inhomojenliği önemli bir faktör olarak düşünülmüştür (Anand *et al.* 1996). Balistik Elektron Mikroskopu çalışmaları neticesinde, Schottky diyotlarında engel yüksekliklerinin bir Gaussian dağılıma sahip olduğu düşüncesi desteklenmiştir (Kampen and Mönch 1995). Yüksek engelli yarıiletken-metal kontakların yüzeyi üzerinde, düşük engel yükseklikli bölgeler boyunca akım yoğunluğunun bu bölgelerin uzaysal boyutlarının bir fonksiyonu olmasından dolayı, inhomojen engel yüksekliklerine sahip yarıiletken-metal kontakların elektriksel davranışı teorik (Im *et al.* 2001) ve deneysel (Osvald and Horvath 2004) ilgi çekmiştir.

Düşük engel yüksekliğine sahip Schottky diyotlar, kızılötesi (infrared) ve nükleer parçacıklı dedektörler, transistör kapıları, mikrodalga diyotlar, termal görüntüleme sensör olarak ve infrared dedektörleri gibi kriyojenik (soğuk) sıcaklıklarda çalışan aygıtlarda uygulamalar bulmuştur (Schmitsdorf *et al.* 1997). Bu nedenle, Schottky engel diyotların akım voltaj ($I-V$) karakteristiklerinin sadece oda sıcaklığında analizi, onların iletim işlemleri hakkında veya metal-yarıiletken arayüzeyinde engel oluşumunun yapısı hakkında detaylı bilgi vermez (Chand and Bala 2005b). ($I-V$) karakteristiklerinin sıcaklığa bağımlılığı iletim mekanizmasının farklı yönlerini anlamamıza izin verir (Jiang *et al.* 2003). Termoyonik yayınlama teorisine dayanan Schottky engel diyotların ($I-V$) karakteristiklerinin analizinde genellikle sıcaklığın azalması ile idealite faktöründe (n) bir artış ve engel yüksekliğinde ($SBH\Phi_b$) anormal bir azalma gözlemlenmiştir (Zhu *et al.* 2000).

Sıcaklığın azalması, $1/T$ 'ye karşı aktivasyon enerjisi $\ln(I_0 / T^2)$ grafiğinde bir doğrusal olmamaya (nonlineerliğe) neden olmuştur. Bu bulgular, Gaussian dağılım

fonksiyonunun termoiyonik yayınlama mekanizması ve engel inhomojenliği kavramı ile birleştirilerek tatminkâr bir şekilde açıklanmıştır (Lonergan and Jones 2001; Gümüş *et al.* 2002; Sehgal *et al.* 2003).

Çeşitli sıcaklıklarda düz beslem akım-voltaj karakteristiği, engel kapasitesinin frekansa bağımlılığı Au/InSe Schottky barrier diyotlarda detaylıca incelenmiştir. Engel kapasitansı üzerinde elektron tuzaklarının etkisi incelenmiştir. Engel yüksekliği, $(0,48 \pm 0,03)$ V olarak belirlenmiştir. Yüzeyi üzerine yarı şeffaf altın film kaplanması ile Au/InSe Schottky diyodunda fotovoltajik spektrum alınmış ve soğurma kıyısının 1,2 eV civarında olduğu belirtilmiştir. Bu, temel soğurma kıyısı civarında eksiton enerjisine karşılık gelmiştir. Au/InSe Schottky diyodunda enerji dönüşümünün verimliliği %2 oranında olmuştur. Pt/InSe'ler, belirli numunelerde 0,63 eV engel yüksekliği ile mükemmel doğrultucu karakteristik sergilemiş ancak diyotlar arasında dalgalanma, Au/InSe ile karşılaştırıldığında çok fazla olmuştur; bu, kısmen yüksek sıcaklıklarda, Pt atomlarının bombardımanından dolayı, yüzeye yakın stokiyometri değişiminden kaynaklanmıştır (Hasegawa and Abe 1982b). Metalik polypyrrole (MPP)/n-InSe(:Er) tabakalı yarıiletken n-tipi InSe:Er substrate üzerine anodizasyon işlemiyle fabrikasyonu yapılan, Schottky engel diyotların oda sıcaklığında, $(I-V)$ ve $(C-V)$ karakteristikleri alınmıştır. Diyot, 1'den büyük bir idealite faktörü ile ideal olmayan $(I-V)$ davranışı sergilemiştir. (MPP)/n-InSe(:Er) diyodun $(I-V)$ karakteristiği polimer eritme işleminden sonra, artan bir idealite faktörü ve artan Φ_{b0} ile bir iyileşme sergilemiştir (Abay *et al.* 2000a).

Doktora tezi olarak sunduğumuz bu çalışmanın birinci bölümü, konu ile ilgili literatür çalışmasını içeren 'Giriş'; ikinci bölümü, 'Kuramsal Temeller'; üçüncü bölümü, InSe ve InSe:Sn tek kristallerinin büyütülmesi, büyütülen bu kristallerin optik soğurma spektrumunun alınması, optik soğurma üzerine elektrik alanının etkisini incelemek için gerekli olan deney düzeneği ve ölçüm sisteminin yanısıra Au:Ge/n-InSe:Sn/In Schottky diyotların hazırlanması ve incelenmesi için gerekli olan deney sistemi hakkında bilgi içeren 'Materyal ve Yöntem'; dördüncü bölümü sıcaklığa bağlı olarak alınan soğurma ölçüleri ve Au:Ge/n-InSe:Sn/In Schottky diyodunun sıcaklığa bağlı alınan $(I-V)$

ölçülerinden faydalanılarak bulunan temel diyot parametrelerini içeren 'Araştırma Bulguları' ve beşinci bölümü ise ölçülerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametre ve bilgilerin yorumlanmasını içeren 'Tartışma ve Sonuç'tan oluşmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2. 1. Yarıiletken Malzemeler

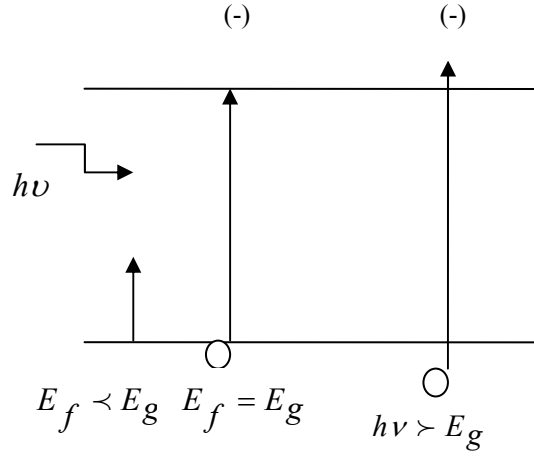
Yarıiletkenler, metaller ve yalıtkanlar arasında elektriksel iletkenliğe sahip olan bir malzeme grubudur. Yarıiletkenler, elektriksel iletkenliği 10^3 - 10^{-8} (Ω -cm)⁻¹ aralığında 10^{11} merteye değişebilen malzemelerdir. Bu malzemelerin iletkenliği sıcaklığa, optik uyarmaya, katkı konsantrasyonuna ve manyetik alana çok şiddetli olarak hassas olup, bu elektriksel özelliklerin büyüklüğünün çok hassas bir şekilde değişmesi yarıiletken malzemeleri elektronik devre uygulamaları için ana malzeme yapmaktadır. Yarıiletken malzemeler periyodik tablonun IV. kolonunda bulunan tek tür atomlardan oluşmuş elementer yarıiletkenler ve III-V veya II-VI kolonlarında bulunan elementlerin iki veya daha fazla kombinasyonlarından oluşan bileşik yarıiletkenler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bileşik yarıiletkenler ise elementlerin bir araya gelme sayılarına göre adlandırılırlar. Örneğin; III. Gruptan In ile VI. Gruptan Se'nin bileşiği ikili (binary, InSe), üç elementin üçlü (ternary, InGaP) dört elementin dördü (quaternary, InGaAsP) olarak adlandırılır.

2.2 Soğurma Katsayısı

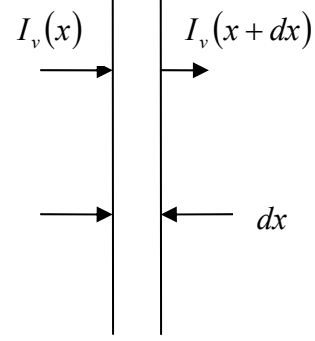
Soğurma ölçüsü çalışmaları, katkı ve kusurların titreşim özellikleri, katının elementer uyarılmalarının tabiatı ve bunlar arasındaki etkileşimler hakkında sağlıklı bir bilgi vermektedir. Dolayısıyla Katıhal Fiziği alanında ana çalışma konularından birini teşkil etmektedir. Yarıiletkenin direkt ve indirekt yasak enerji aralığının belirlenmesi, fonon enerjilerinin hesaplanması, kusur seviyelerinin belirlenmesi, eksitonun olup olmadığının yanısıra eksiton enerjileri, bağlanma enerjileri ve enerji seviyeleri birkaç teknik dışında (fotoluminesans, fotoiletkenlik, transmission, elektriksel ve elektromanyetik deneyleri) genelde soğurma deneyleri ile tayin edilir. Soğurma deneylerinde kullanılan numunelerin başka deneylerde de kullanılması bakımından soğurma deneyleri bir avantaja sahiptir. Bir yarıiletken bir ışık vasıtasıyla aydınlatıldığı zaman bu fotonlar ya yarıiletken tarafından soğurulur ya da fotonun

enerjisine ve yarıiletkenin yasak enerji aralığına bağlı olarak yarıiletkenden geçer. Metal olmayan malzemelerde kusurlar ve safsızlıklar, yasak enerji aralığında elektronik seviyelere sahip olan lokalize olmuş elektron ya da boşluk merkezleri olarak düşünülebilir. Eğer fotonun enerjisi yasak enerji aralığından daha küçük $E_f < E_g$ ise fotonlar kolayca soğurulmazlar. Bu durumda ışık malzeme boyunca geçirilir ve yarıiletken bu fotonlar için şeffaf (transparant) diye adlandırılır. Eğer yarıiletkenin yasak enerji aralığında kusurlardan dolayı enerji seviyeleri varsa, bu seviyeler arasındaki geçişler ana malzemenin şeffaf olduğu spektral bölgede soğurma ve lüminesans spektrumu verirler. Bunun sonucunda da, her bir kirlilik ya da kusur merkezi bir veya daha fazla bant içeren kendi soğurma ve lüminesans spektrumu tarafından karakterize edilir. Fotonun enerjisi $E_f = h\nu > E_g$ olduğu zaman foton valans elektronları ile etkileşir ve elektronları iletkenlik bandına uyarabilir. Valans bandı birçok elektron ve iletkenlik bandı da birçok boş seviye içerdiğinden dolayı etkileşme ihtimali $E_f > E_g$ olduğu zaman daha yüksektir. Bu etkileşme sonucu iletkenlik bandında bir elektron ve valans bandında bir boşluk oluşturulur.

E_f 'nin farklı değerleri için temel soğurma işlemleri Şekil 2.1a'da verilmiştir. $E_f = h\nu > E_g$ olduğu zaman bir elektron boşluk çifti oluşturulur ve fazlalık enerji yarıiletkene ısı olarak aktarılır. Şekil 2.1b'de numune yüzeyine gelen foton akısı şiddeti $I(x)$ ile gösterilir ve birimi enerji/cm².sn'dir. Şekil 2.1b'de sonsuz küçük dx kalınlığına düşen ışık şiddeti ve $(x + dx)$ mesafesinden çıkan ışık şiddeti gösterilmektedir.



Şekil 2.1a. Bir yarıiletkende elektron boşluk çiftinin oluşumu



Şekil 2.1b. dx kalınlıklı numunede optik soğurma

dx mesafesinde birim zamanda soğurulan enerji,

$$\alpha I_v(x) dx \quad (2.1)$$

şeklinde verilir. Burada α soğurma katsayısıdır. Soğurma katsayısı cm^{-1} biriminde olup birim uzunlukta soğurulan foton sayısı ile ilişkilidir. Şekil 2.1b'den yararlanarak

$$I_v(x+dx) - I_v(x) = \frac{dI_v(x)}{dx} dx = -\alpha I_v(x) dx \quad (2.2)$$

ya da

$$\frac{dI_v(x)}{dx} dx = -\alpha I_v(x) dx \quad (2.3)$$

yazılabilir. Eğer $x = 0$ 'da $I_v(x) = I_{v0}$ şartı kullanılarak (2.3) eşitliği çözülürse,

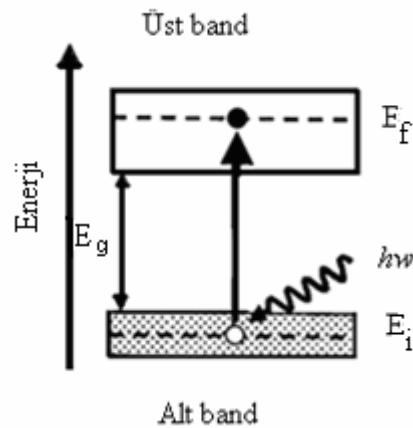
$$I_v(x) = I_{v0} e^{-\alpha x} \quad (2.4)$$

elde edilir. (2.4) eşitliğinden görüldüğü gibi ışık akısının şiddeti yarıiletken malzeme boyunca mesafe ile eksponansiyel olarak azalmaktadır. (2.4) eşitliğinin çözümünden α kolaylıkla hesaplanabilir. α 'nın ölçülmesi bir ışık kaynağı ve monokromatör içeren bir spektrometre ile kolaylıkla yapılabilir. Soğurma katsayısı yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı ve fotonun enerjisi ile ilişkilidir. Soğurma katsayısı $h\nu > E_g$ ya da $\lambda < (1,24/E_g)$ olduğu durumda hızlı bir şekilde artmaktadır. $h\nu < E_g$ durumunda ise küçük değerler alır ve bu durumda bu enerji bölgesinde yarıiletken şeffaf olarak görünür.

2.3. Bandlar Arası Soğurma

2.3.1. Bandlar arası geçişler

İzole atomların enerji seviyeleri ayrık enerji seviye çizgi serisinden ibarettir. Bu seviyeler arası optik geçişler soğurma ve yayınlama (emisyon) spektrumunda keskin çizgiler verir. Şekil 2.2'de bir katıda oldukça basite indirgenmiş iki ayrık bandın enerji diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.2. İşgal edilmiş daha alt banddaki ilk enerji seviyesi (E_i) ve daha üstteki boş bandda son enerji seviyesi (E_f) arasında bandlar arası optik soğurma

Bandlar arasındaki enerji aralığı, band aralığı (gap) E_g olarak adlandırılır. Bandlar arası optiksel geçişler seçim kuralları izin verdiğinde bu bandlar arasında meydana gelecektir. Bu geçiş sırasında bir elektron bir foton soğurarak düşük enerjili bandan daha yüksek enerjili banda geçiş yapar. Bu, sadece eğer elektron düşük enerjili bandta ilk enerji seviyesinde ise mümkündür. Ayrıca Pauli dışarlama prensibi elektronun geçeceği daha üstteki bandın son enerji seviyesinin boş olması gerektiğini zorunlu kılmaktadır. Burada bu uygulamaya temel bir örnek bir yarıiletkenin veya yalıtkanın temel band aralığı boyunca geçişleridir. Bu durumda bir foton bir elektronu dolu valans bandından boş iletkenlik bandına geçirmektedir.

2.4. Durum Yoğunluğu

Durum yoğunluk fonksiyonu bandlar içerisinde durumların dağılımını tanımlar. Etkin durum yoğunlukları sürekli bandlar içinde uzanan hem ilk hem de son elektron durumları için hesaplanır. Bir band içindeki elektronlar için durum yoğunluklarının birim hücre başına düşen enerji oranı,

$$g(E)dE = 2g(k)dk \quad (2.5)$$

ifadesi ile verilir. Burada $g(k)$ momentum uzayında durum yoğunluğudur, 2 çarpanı ise elektron 2 farklı spine ve her bir spin için ayrı bir k seviyesine sahip olduğu için yazılır.

$$g(E) = \frac{2g(k)}{dE/dk} \quad (2.6)$$

Burada, dE/dk band diyagramında $E-k$ dispersiyon eğrisinin gradyentidir. $g(k)$, k ve $(k+dk)$ yarıçaplı k uzayında artan hacimde k seviyelerinin sayısı hesaplanarak bulunur. k uzayında birim hacim başına seviyelerin sayısı $(1/(2\pi)^3)$ hacim artışı $(4\pi k^2 dk)$ ile çarpılır ve böylece $g(k)$,

$$g(k)dk = \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk$$

$$\Rightarrow g(k) = \frac{k^2}{2\pi^2} \quad (2.7)$$

ile verilir. Eğer numunenin band yapısından E ile k arasındaki ilişki bilirse $g(E)$, (2.6) eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. Parabolik bir bandta m^* kütesine sahip elektronlar için $g(E)$,

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

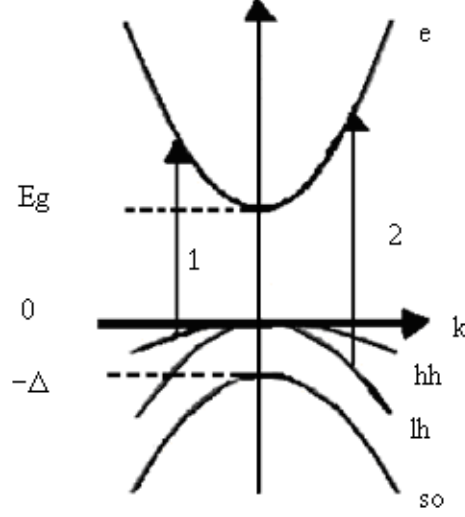
ile verilir ve serbest elektron kütesi m_0 yerine $2m^*$ alındığında sadece serbest elektronlar için standart bir formül olur.

Sonuç olarak durum yoğunluk faktörü, E_i ve E_f band yapısı $\hbar\omega$ ile ilişkili olduğu zaman $g(E)$ değerlendirilerek bulunabilir. Bir katıdaki atom yoğunluğu oldukça büyük olduğu için durum yoğunluk faktörü ve bununla uyumlu olarak geçiş oranı da oldukça yüksek olacaktır. Bir katıdaki direkt soğurma katsayısı α için genellikle bulunan değer 10^6 - 10^8 m^{-1} arasındadır.

(2.6) eşitliğinde verilen durum yoğunluk faktörü bilirse soğurma katsayısının frekansa olan bağımlılığı hesaplanabilir. Bu, Şekil 2.3'de gösterilen basitleştirilmiş band yapısı için analitik olarak hesaplanabilir.

Şekil 2.3'de, $E = 0$ valans bandının maksimum noktasına, $E = E_g$ iletkenlik bandının minimum noktasına karşılık gelir. Ağır hol (hh) bandı, hafif hol bandı (lh), spin-yörünge bandı (so) ve elektron bandı (e) olmak üzere dört bant ve iki optik geçiş gösterilmiştir. (2) geçişi bir hafif hol geçişi, (1) geçişi ağır bir hol geçiştir. Geçişler

ayrıca iletkenlik bandı ve spin-yörünge bandı arasında da gerçekleşebilir, fakat bu geçişler şekilde gösterilmemiştir.



Şekil 2.3. Direkt band aralıklı bir yarıiletkende bant kıyı yapısının basit şeması

Bandların dispersiyonu, spin-yörünge holleri için m_{so}^* , hafif holler için m_{lh}^* , ağır holler için m_{hh}^* ve elektronlar için m_e^* gibi etkin kütleler tarafından belirlenir ve bu, aşağıdaki iletkenlik, ağır hol, hafif hol ve spin-yörünge bandları için ($E-k$) ilişkileri,

$$E_c(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (2.9)$$

$$E_{hh}(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{hh}^*} \quad (2.10)$$

$$E_{lh}(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{lh}^*} \quad (2.11)$$

$$E_{so}(k) = -\Delta - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{so}^*} \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilir.

Şekil 2.3'den, bir ağır hol veya bir hafif hol için enerji korunumu;

$$\hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (2.13)$$

bağıntısını gerektirir. Burada, $m_{hh}^* = m_h^*$ ya da m_{lh}^* sırasıyla ağır hol yada hafif hol geçişleri içindir.

İndirgenmiş elektron-hol kütlesi (μ) olduğuna göre

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (2.14)$$

eşitliği yazılır. Bu ifade (2.13) bağıntısında daha basit bir formda yeniden yazılırsa

$$\hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad (2.15)$$

elde edilir. Katıların elektron-hol yoğunluğu için (2.15) bağıntısı, (2.6) ve (2.7) denklemlerinde yerine konularak çözülebilir.

$$\hbar\omega < E_g \text{ için } g(\hbar\omega) = 0$$

$$\hbar\omega \geq E_g \text{ için } g(\hbar\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (2.16)$$

elde edilir. Böylece bant aralığı enerjisinden daha büyük foton enerjileri için $(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$ şeklinde durum yoğunluk faktörü ortaya çıkar.

2.5. Bant Kenarı Soğurmasının Frekansa Bağlılığı

Optiksel soğurma katsayısı α , açısal frekansı ω olan bir fotonun soğurulmasıyla bir elektronun ψ_i ilk kuantum seviyesinden ψ_f son kuantum seviyesine uyarılması sonucu, kuantum mekaniksel geçiş oranı $W_{i \rightarrow f}$ ile belirlenir. Bu yüzden $W_{i \rightarrow f}$ hesaplanmalı ve α 'nın frekansa bağımlılığı türetilmelidir. Geçiş oranı Fermi kuralı ile verilir.

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 g(\hbar\omega) \quad (2.17)$$

Geçiş oranı, matris elementi (M) ve durum yoğunluğuna ($g(\hbar\omega)$) bağlıdır. Matris elementi, elektron üzerinde ışık dalgasının neden olduğu dış pertürbasyon etkisini tanımlar.

(2.17) bağıntısında verilen Fermi kuralı, müsaade edilmiş bandlar arası dipol geçiş için soğurma oranının, (2.16) bağıntısı ile verilen durum yoğunluğu ile orantılı olduğunu belirtmektedir. Böylece $\alpha(\hbar\omega)$ için,

$$\hbar\omega < E_g \text{ için } \alpha(\hbar\omega) = 0$$

$$\hbar\omega \geq E_g \text{ için } \alpha(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (2.18)$$

yazılır. Eğer $\hbar\omega < E_g$ ise herhangi bir soğurma yoktur ve band aralığından daha büyük foton enerjileri için soğurma $(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$ ile artar. Ayrıca, (2.16) bağıntısında verilen ($\mu^{3/2}$) faktöründen dolayı daha büyük indirgenmiş kütleli geçişlerin daha güçlü soğurmaya neden olacağı beklenir. (2.18) bağıntısı deneysel veriler ile karşılaştırılabilir.

2.6. Franz-Keldysh Etkisi

1958'de birbirlerinden bağımsız olarak W. Franz ve L.V. Keldysh harici bir dış elektrik alan (ε) uygulanmasıyla band kıyısı soğurmasının değişimini çalışmış ve iki önemli etkiyi belirtmişlerdir.

1. E_g 'den küçük foton enerjileri için soğurma katsayısı (2.18) denkleminde belirtildiği gibi artık sıfır olmayacaktır. α 'nın frekansa bağımlılığı

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*_e}}{3|e|\hbar\varepsilon}(E_g - \hbar\omega)^{3/2}\right) \quad (2.19)$$

ile verilecektir. Bu ifade band kıyısının elektrik alan arttıkça daha düşük enerjilere kaydığını göstermektedir.

2. $\hbar\omega > E_g$ için soğurma katsayısı bir osilatör fonksiyonu ile modüle edilir. $\alpha(\hbar\omega)$ 'da osilasyonlar Franz -Keldysh osilasyonları olarak adlandırılır. Bu iki etki birleştirilmiş olarak Franz-Keldysh etkisi olarak bilinir.

Kramers-Kronig eşitliği,

$$n(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\kappa(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (2.20)$$

ile verilmektedir.

Bu denklemden, band aralığından düşük frekanslarda, soğurma katsayısındaki değişimin kırılma indisinde bir değişime neden olacağı görülmektedir. Böylece elektrik alan uygulanması numunenin hem soğurmasını, hem de kırılma indisini değiştirecektir.

Elektrik alan uygulanması sonucu optiksel sabitlerdeki bu değişim elektrooptik etkiye bir örnektir. Bu değişimler alan dahilinde lineer ya da karesel olabilir. Elektrik alan uygulanması ile kırılma indisinin gerçek ve imajiner kısımlarındaki değişimler, yansımanın da,

$$R = \frac{|\tilde{n} - 1|}{|\tilde{n} + 1|} = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n - 1)^2 + \kappa^2} \quad (2.21)$$

eşitliği vasıtasıyla deęiőeceęini belirtmektedir.

2.7. Eksiton

Yarıiletkenler büyütüldükten sonra, elektriksel ve optiksel deneyler yapıp bugüne ışık tutan sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmalar; ilk yıllar geniş band aralıklı kristaller üzerine yoğunlaştırıldığında, bilinen ve beklenen sonuçlar dışında, farklı sonuçlara da rastlanmıştır. Farklı sonuç, kristallerin üzerine ışık şuası düşürüldüğünde yük artışı meydana gelmeyiői dikkatleri üzerine çekmiştir. Bu durum, yükün serbest hale gelememesinin sonucu olarak elektriksel iletkenliğe katkısının olamayacağını gösteriyordu. Geniş bantlı kristallerin bir atomunun dalga fonksiyonu diğer atomun dalga fonksiyonunu örtmemesi, bir atoma ait elektronun diğer atoma ait olmadığı sonucunu ortaya çıkarmıştır.

Yukarıdaki belirtilen bilgiler ışığı altında pozitif (+) yük ile negatif (-) yükün birbirini tuttuğu fikri ilk olarak Frenkel tarafından ortaya atılmış ve 1931 yılında "Frenkel eksitonu" olarak isimlendirilmiştir. Bu çalışmalar, yeni çalışmalara ışık tutmuş ve dar bantlı kristaller üzerinde yapılan çalışmalar yoğunlaştırılarak atomun dalga fonksiyonunun diğer atomun dalga fonksiyonunu örtmesi eksitonun bir atoma ait olmayıp kristalin tamamına ait olduğu fikrinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Bu gelişme eksitonun atoma zayıfça bağlı olduğunu ortaya koymuştur. Bir yarıiletken ya da yalıtkan içinde bantlar arası geçişle bir fotonun soğurulması iletkenlik bandında

bir elektron ve valans bandında bir hol meydana getirir. Uzayda aynı noktada oluşturulan zıt yüklü parçacıklar karşılıklı Coulomb etkileşmesi ile birbirlerini çekebilirler. Bu çekici etkileşme elektron hol çiftinin oluşumuyla muhtemelen artar ve bu nedenle optik geçişlerdeki oranda artar. Bundan başka elverişli şartların sağlandığı durumda bağlı bir elektron hol çifti de oluşturulabilir. Bu nötr bağlı çifte eksiton denir.

En basit şekilde eksiton birbiri etrafında sabit yörüngede hareket eden elektron ve hol ile bir pozitronyum atomuna benzer küçük hidrojenik sistem olarak düşünülebilir. Eksitonlar, çoğu kristalik yapıda gözlemlenirler. İki temel tipi vardır.

- Serbest eksiton olarak da adlandırılan Wannier-Mott eksitonlar
- Sıkı bağlı eksiton olarak da adlandırılan Frenkel eksitonlar

Frenkel eksitonları yalıtkan kristallerde ve moleküler kristallerde bulunurken Wannier-Mott eksitonları başlıca yarıiletkenlerde gözlemlenirler. Eksitonun iki genel durumu Şekil 2.4'te şematik olarak gösterilmiştir. Şekiller bir kristal içinde birbiri etrafında yörüngesel hareket yapan elektron ve holü göstermektedir. Wannier-Mott tipi eksitonlar birçok atomu çevreleyen büyük bir yarıçapa sahiptir ve kristal içinde özgürce hareket edebildiklerinden dolayı serbest eksiton olarak adlandırılırlar. Frenkel eksitonları, birim hücrenin büyüklüğü ile mukayese edilebilecek kadar küçük yarıçapa sahiptirler. Bu eksitonlar, atom ya da moleküllere sıkı bağlı olarak sınırladığından dolayı sıkı bağlı eksitonlar olarak adlandırılırlar. Sıkı bağlı eksitonlar serbest eksitonlardan daha az hareketlidirler ve kristal içerisinde bir atomdan diğerine geçerek hareket edebilirler. Bu eksitonlar iletkenlik bandının elektronları ile valans bandının boşlukları vasıtasıyla meydana gelir. Bu tür eksitonların kristaldeki hareketlerini, elektronların ve boşlukların birbirlerine bağlı olmadıkları durumdaki hareketleri gibi tasavvur etmek mümkündür. Öyleyse bu haldeki fonksiyon aşağıdaki şartları sağlar.

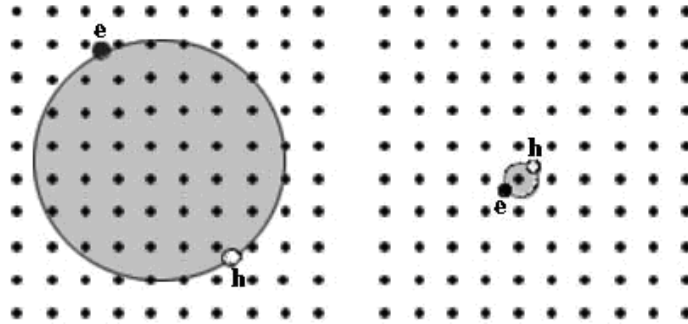
$$\psi = \exp(IKR) \exp(ikr)$$

$$K = (-k_1 + k_2), \quad k = 1/2(k_1 + k_2) \quad (2.22)$$

$$R = 1/2(r_n + r_p), \quad r = (r_n - r_p)$$

Burada r_n ve r_p sırasıyla elektron ve boşluğun yarıçap vektörleridir. k_1 ve k_2 sırasıyla elektron ve boşluğun, K ise eksitonun dalga sayısıdır. (IKR) , (2.22) eşitliğinde eksitonun kristalde hareketini, (ikr) ise elektron ve boşluğun birbirine göre hareketini belirtir.

Sadece eksitonun fononlarla tekrar çarpışmasına engel olmak için, çekici potansiyel yeterli olduğunda sabit eksitonlar oluşacaktır. Bu durum, T sıcaklığında termal olarak uyarılan fononun maksimum enerjisi yaklaşık olarak $k_B T$ olduğu için (k_B : Boltzmann sabiti) eksitonun bağlanma enerjisi $k_B T$ 'den daha büyük olduğunda sağlanacaktır. Wannier-Mott eksitonu büyük yarıçaplarına uygun olarak yaklaşık olarak 0,01 eV değerinde küçük bağlanma enerjisine sahiptir. Oda sıcaklığında $k_B T \cong 0,025$ eV olduğu için eksitonlar birçok maddede kritik sıcaklıklarda kolayca gözlemlenirler. Diğer taraftan Frenkel eksitonları oda sıcaklığında onları sabit yapan 0,1-1 eV civarında olan daha büyük bağlanma enerjilerine sahiptirler.



(a) Serbest eksiton

(b) Sıkı bağlı eksiton

Şekil 2.4. (a) Wannier-Mott (b) Frenkel eksitonların şematik gösterimi

2.7.1.Serbest eksitonlar

2.7.1.a. Bağlanma enerjisi ve yarıçap

Serbest eksitonda, elektron ve hol arasındaki mesafe Şekil 2.4a'da gösterildiği gibi atomik mesafeden çok daha büyüktür. Bu Wannier eksitonunun etkin bir tanımıdır ve zayıf bağlı elektron hol çiftine serbest eksiton denmesinin ne anlama geldiğini daha doğru bir şekilde açıklar. Elektron-hol arasındaki mesafe çok büyük olduğunda, elektron hol arasındaki atomların ayrıntılı yapıları ortalaması üzerine iyi bir yaklaşımdır. Üniform bir dielektrik madde içinde parçacıkların hareket ettikleri düşünülürse o zaman pozitronyuma benzer hidrojenik sistemde olduğu gibi serbest eksiton modellenebilir.

Hidrojenimsi atomların hareketinin kütle merkezinin hareketine ve relatif harekete ayrıldığı atom fizikinden bilinmektedir. Relatif hareket iç yapıyı belirlerken kütle merkezinin hareketi bir bütün olarak atomun kinetik enerjisini tanımlar. Bağlı durumların enerjileri relatif hareket için Schrödinger eşitliğinin öz değer fonksiyonları bulunarak ya da varyasyon metodu gibi yaklaşım teknikleri kullanılarak belirlenebilir. Bununla birlikte esas sonuçlar Bohr modeli kullanılarak iyi açıklanır.

Bohr modelinin eksitonlar üzerindeki uygulamalarında elektron ve holün yüksek dielektrik sabitli bir ortam boyunca hareket ettiği gerçeği dikkate alınmalıdır. μ indirgenmiş kütle, bir hidrojen atomunda elektron proton sistemi uygulamalarındaki $0,995 m_0$ değeri yerine $(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*})$ denklemindeki gibi olacağı hatırlanmalıdır. Bu

iki nicelik ile Bohr modelinin standart sonuçları kullanılabilir. Bağlı durumlar baş kuantum sayısı n ile karakterize edilirler.

İyonizasyon sınırında n . seviyenin relatif enerjisi;

$$E(n) = -\frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{R_H}{n^2} = -\frac{R_X}{n^2} \quad (2.23)$$

ile verilir. R_H hidrojen atomunun Rydberg sabitidir (13,6 eV).

$$R_X = \left(\frac{\mu}{m_0 \epsilon_r^2} \right) R_H \quad (2.24)$$

Buradaki R_X niceliği eksiton Rydberg sabitidir. Elektron hol yörüngesinin yarıçapı

$$r_n = \frac{m_0}{\mu} \epsilon_r n^2 a_H = n^2 a_X \quad (2.25)$$

ile verilir. a_H ; ($5,29 \times 10^{-11}$ m) hidrojen atomunun Bohr yarıçapı ve $a_X = \left(\frac{m_0 \epsilon_r}{\mu} \right) a_H$, a_X eksiton Bohr yarıçapıdır. (2.23) ve (2.25) eşitlikleri en büyük bağlanma enerjisine ve en küçük yarıçapa sahip $n=1$ durumunu gösterir. $n>1$ ise daha zayıf bağlı ve daha büyük yarıçaplı durumları belirtir.

Direk bant aralıklı III-V ve II-VI yarıiletkenlerin birkaçı için eksiton Rydberg sabiti ve Bohr yarıçapları Çizelge 2.1'de verilmiştir. R_X 'in artmaya ve a_X 'in E_g 'deki gibi azalmaya meylenmesi şüphesiz dikkat çekmektedir. Bu, ϵ_r 'nin azalmaya ve μ 'nün, band aralığında olduğu gibi artışa meylenmesi gerçeği ile açıklanır. (2.23) ve (2.25) eşitliklerinden görüldüğü üzere bu durum eksitonun bağlanma enerjisinde bir artışa ve yarıçapta bir azalmaya neden olur. Band aralıkları 5 eV'tan daha büyük olan yalıtkanlarda, a_X birim hücrenin büyüklüğü ile mukayese edilebilir ve Wannier modeli artık geçerli değildir. InSb gibi dar band aralıklı yarıiletkenlerde R_X çok küçük olduğu için serbest eksiton etkilerinin gözlemlenmesi zordur. Bu nedenle serbest eksiton davranışları 1-3 eV arasında değişen orta büyüklükte band aralığına sahip yarıiletkenlerde daha iyi gözlemlenir.

Çizelge 2.1. III-V ve II-VI bileşik yarıiletkenleri için (E_g) , (R_x) ve (a_x) değerleri

Kristal	E_g (eV)	R_x (meV)	a_x (nm)
ZnSe	2,8	20	4,5
CdS	2,6	28	2,7
ZnTe	2,4	13	5,5
CdSe	1,8	15	5,4
CdTe	1,6	12	6,7
GaAs	1,5	4,2	13
GaSb	0,8	2.0	23

2.7.1.b. Eksiton soğurması

Serbest eksitonlar InSe gibi direkt band aralıklı yarıiletkenlerde belirgin biçimde gözlemlenirler. Eksitonlar valans ve iletkenlik bantları arasındaki direkt optik geçişler sonucu oluşur ve bu durumda aynı k vektörüne sahip bir elektron ve hol ile elektron-hol çifti oluşur.

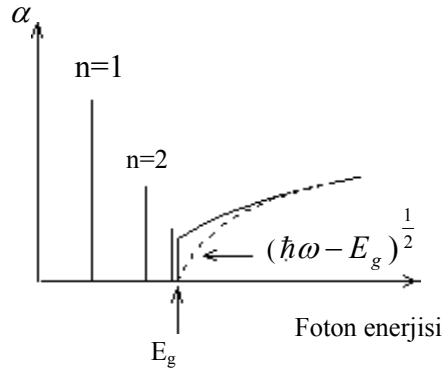
Eksitonlar sadece, elektron (V_e) ve hol grup hızları (V_h) eşit olduğunda oluşur. Bu, elektron ve hollerin bağlı bir çift olarak birlikte hareket edebilmesi için gerekli bir şarttır. Band içindeki bir elektronun grup hızı

$$V_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \quad (2.26)$$

ile verilir. $V_e=V_h$ şartı sadece geçişlerin meydana geldiği aynı Brillouin zonu noktalarında iletkenlik ve valans bantları bükülmelerinin olması durumunda gerçekleşebileceği anlamına gelir ve $k=0$ 'da direk geçiş ile eksitonlar oluşabilir. Böylece, temel band aralığına yakın spektral bölge içinde güçlü eksitonik etkilerin gözlemlenmesi beklenir. $k=0$ 'da direkt geçiş sonucu oluşan eksiton enerjisi elektron hol çiftinin oluşması için gerekli enerjiye eşittir ve yasak enerji aralığından (E_g) Coulomb etkileşmesinden kaynaklanan bağlanma enerjisi kadar azdır.

$$E_n = E_g - \frac{R_X}{n^2} \quad (2.27)$$

ile verilir. Foton enerjisi E_n 'ye eşit olduğu zaman eksitonlar oluşturulabilir. Serbest elektron-hol çiftiyle karşılaştırıldığında eksiton durumlarının oluşması enerji bakımından daha elverişli olduğu için, eksitonların oluşma ihtimaliyetinin artması beklenir. Bu yüzden E_n 'ye eşit enerji seviyelerinde güçlü optik soğurma gözlemlenmesi beklenir. Bu, temel band aralığının tam altındaki enerjilerde optik spektrum içinde ortaya çıkar. Eksitonik etkileri içermesi beklenen soğurma kenarı band spektrumu Şekil 2.5 'te şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.5. Eksitonik etkiler içeren direkt band aralıklı yarıiletkenler için band kenarı soğurma spektrumu. Kesikli çizgiler eksitonik etkilerin hesaba katılmadığı durumda beklenen soğurmayı göstermektedir.

Serbest eksitonlar sadece çok saf numunelerin soğurma spektrumunda gözlenir. Bu durum, safsızlıkların eksiton içinde Coulomb etkileşmesini perdeleyebilen serbest elektron ve holleri serbest bırakmasından kaynaklanır ve bağlanma enerjisini güçlü bir şekilde azaltır. Eksitonik etkiler serbest taşıyıcı yoğunluğu çok yüksek olduğu için katkılanmış yarıiletkenlerde ve metallerde genellikle gözlemlenmez. İyonize olmuş safsızlıkların meydana getirdiği elektrik alan eksitonları iyonize etmeye meyillidir.

2.7.2. Dış alanlarda serbest eksitonlar

Serbest eksitonlar negatif elektron ve pozitif hol arasındaki elektrostatik etkileşim tarafından birbirlerine bağlıdır. Dış elektrik ve manyetik alanlar yüklü parçacıklar üzerine etkiyen kuvvetler boyunca sistemi uyarır.

2.7.2.a. Elektrik alanlar

Bir eksitona bir ε , elektrik alanı (DC) uygulandığı zaman zıt yüklü parçacıklar yani elektronlar ve holler birbirlerinden ayrılmaya zorlanırlar. Taban seviyedeki eksitonda elektron ve hol arasındaki elektrik alanın şiddetinin mertebesi $2R_x/ea_x$ 'tir. Eğer ε bu değerden daha büyük bir değere sahip olursa eksitonu oluşturan elektron ve holler birbirinden ayrılacaktır. Bu etki alan iyonizasyonu olarak bilinir.

Elektrik alanlar intrinsic-bölge (asal iletkenlik bölgesi) içeren p-i-n diyot yapılarına sahip yarıiletkenlerdeki eksitonlara uygulanır. Bir V_0 beslemi uygulandığı zaman i-bölgesi boyunca alan şiddeti,

$$\varepsilon = \frac{|V_{bi} - V_0|}{I_i} \quad (2.28)$$

denklemleri ile verilir, burada V_{bi} diyodun built-in (termal denge) potansiyeli ve I_i 'de asal (intrinsic) bölgenin kalınlığıdır.

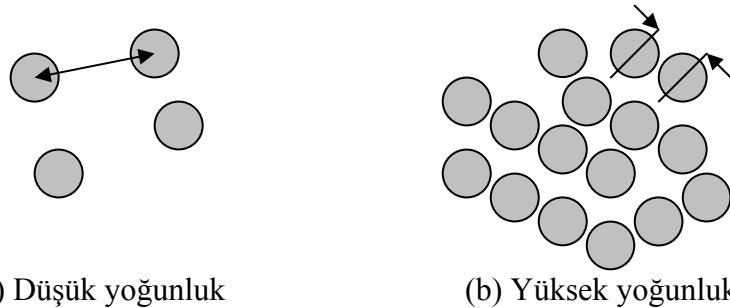
2.7.3. Yüksek yoğunlukta serbest eksitonlar

Wannier eksitonları kristal boyunca serbestçe hareket eden hidrojen tipi atomlarmış gibi davranırlar. Hidrojen gazında atomlar termal hareket ile uyarılırlar ve birbirlerine yaklaştıkları zaman etkileşirler. En basit etkileşim çeşidi H_2 molekülü oluşturma

eğilimidir. Ancak Bose-Einstein yoğunlaşması gibi başka bir olayda mümkündür. Eksitonlar sıvı faza yoğunlaşma ve molekül oluşturma eğilimi gibi çeşitli benzer olaylar sergilerler. Herhangi bir malzemede gözlemlenen davranış türü, eksitonlar arasındaki etkileşimin detaylarına büyük oranda bağlıdır.

Bir eksitonun soğurma çizgisine ayarlanmış güçlü bir lazer deneyi ele alınsın. Lazer, numunede lazer gücü ile orantılı yoğunlukta eksitonlar üretir. Düşük güçte, eksitonların yoğunluğu küçüktür ve eksitonlar arası mesafe fazladır. Şekil 2.6a'da gösterildiği gibi eksiton-eksiton etkileşimleri bu durumlarda ihmal edilebilir. Eksitonlar uyarma hacmi boyunca rastgele olarak dağılır ve eksitonlar arası mesafe yarıçaptan çok büyüktür. Güç artırıldıkça eksitonların yoğunluğu artar. Sonunda, Şekil 2.6b'de gösterildiği gibi yoğunluk, eksiton dalga fonksiyonlarının çakışmasını başlatacak kadar yüksek olur ve eksiton-eksiton etkileşimleri çok belirginleşir. Eksiton-eksiton mesafesi eksiton çapı ile karşılaştırılabilir olduğu zaman eksiton dalga fonksiyonları ile çakışır. Şekil 2.6b'de, eksiton-eksiton mesafesi eksiton çapına eşit olduğu zaman eksiton dalga fonksiyonlarının çakıştığı görülmektedir. Bu durumun olduğu yoğunluk Mott yoğunluğu N_{Mott} olarak adlandırılır. Yaklaşık olarak eksitonun hacminin tersi ile verilir.

$$N_{Mott} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_n^3} \quad (2.29)$$



Şekil 2.6. Bir kristalde serbest eksitonların dağılımı

Eksiton yoğunluğu N_{Mott} 'a yaklaşırsa birçok etki oluşabilir. Eksitonlar arasındaki çarpışmalar eksiton gazının bir elektron-hol plazmasına ayrılmasına, soğurma şiddetinde bir azalma ve eksitonik genişlemeye neden olabilir. Taşıyıcı yoğunluğu arttığı zaman eksitonun zayıflaması ve genişlemesi açıkça gözlemlenebilir.

Başka malzemelerde yüksek eksiton yoğunluğunda gözlemlenebilen diğer etki bieksiton diye adlandırılan eksiton moleküllerinin oluşumudur. Bu işlem iki izole edilmiş hidrojen atomundan bir H_2 molekülünün oluşumuna eşdeğer bir işlemdir. Bieksitonlar CdS, ZnSe, ZnO ve özellikle CuCl gibi birçok bileşik yarıiletkenlerde gözlemlenir. CuCl 3,40 eV yasak enerji aralığına sahiptir ve taban seviye eksitonu 3,2 eV'da gözlemlenir. Bu $R_x=0,2$ eV anlamına gelir. Yüksek yoğunlukta yeni bir özellik soğurma spektrumunda 3,18 eV'ta gözlemlenir. Bu yeni özellik bieksiton oluşumuna atfedilir. İki özellik arasındaki enerji farkı bieksitonun bağlanma enerjisinin 0,02eV olduğunu açıklar.

Silikon ve germanyumda yüksek yoğunlukta başka bir etki oluşur. Düşük yoğunlukta eksitonların gaz fazında olduğu düşünülebilir. Yoğunluk arttıkça eksitonlar bir sıvı oluşturmak için yoğunlaşırlar. Sıvı fazı elektron-hol damlacıklarının oluşumunda kendini belli eder. Bu etki yüksek yoğunlukta eksitonların rekombinasyon radyasyonunda (yayınımında) gözlemlenir. Son yüksek yoğunluk etki ise, Bose-Einstein yoğunlaşmasıdır. Yüksek sıcaklıklarda etkileşime girmeyen bozon gazında parçacıklar Bose-Einstein istatistiğine göre sistemin olası enerji seviyeleri arasında dağıtılır. Sıcaklık azaldıkça dağılım radikal (tek bir atommuş gibi özellikler gösteren atom kümesi) aralığa doğru gider ve çok sayıda parçacık taban seviyede toplanır. Bunun gerçekleşmesi için kritik sıcaklık T_c

$$N = 2,612 \left(\frac{mk_B T_c}{2\pi\hbar^2} \right)^{2/3} \quad (2.30)$$

ile verilir. Burada N birim hacimdeki parçacık sayısı ve m parçacık kütlesidir. Kritik sıcaklıkta (T_c) termal de Broglie dalgaboyu parçacıklar arası mesafe ile karşılaştırılabilir.

Bose-Einstein yoğunlaşması birçok boson sisteminde gözlenir. Çalışılan en iyi örneklerinden biri, sıvı helyumdur. Bu durumda N sabittir ve (2.30) denklemi sıvının 2,2 K'e kadar soğutulması ile bir faz geçişi olduğunu ifade eder. Bose-Einstein yoğunlaşmasının fiziği atomlar arasındaki etkileşimin güçlü olmasından dolayı sıvı helyumda karmaşıktır. Saf Bose-Einstein yoğunlaşma davranışına ulaşmak için bozonlar arasındaki etkileşimin ihmal edilebilir olması gerekir. Bu da parçacıklar arası mesafenin çok büyük olduğu çok yüksek derecede seyreltik gaz sistemlerine ihtiyaç olduğunu önermektedir. Yine de denklem (2.30)'dan böyle bir sistem için geçiş sıcaklığının çok düşük olduğunu anlaşılır. 1 μ K'den düşük sıcaklıklarda, son derece seyreltik gazlarda Bose-Einstein yoğunlaşmasının gözlemlenme başarısı atom fiziğinin bir başarısıdır. Eksitonlar spini $\frac{1}{2}$ olan iki parçacıktan oluşur ve sonuç olarak bunların toplam spini ya sıfır ya da 1'dir. Bu, eksitonların bozon olduğu anlamına gelir.

2.7.4. Frenkel eksitonları

Küçük dielektrik sabitli, geniş yasak enerji aralığına ve büyük etkin kütleyle sahip malzemelerde Wannier eksitonları yerine Frenkel eksitonları gözlemlenir.

Frenkel eksitonları Şekil 2.4b'de gösterildiği gibi oluşturuldukları atom konumunda lokalize olurlar. Dolayısı ile eksitonlar konumları belirlenmiş her bir atom veya molekülün uyarılmış durumları olarak düşünülebilir. Bunlar çok küçük yarıçapa ve büyük bağlanma enerjisine (tipik olarak 0,1eV'tan birkaç eV'a kadar) sahiptir. Bu, Frenkel eksitonlarının oda sıcaklığında genellikle kararlı oldukları anlamına gelir. Spin uyarılmalarının magnon dalgaları gibi kristal boyunca ilerlemelerine benzer şekilde, eksitonlar kristal boyunca bir atom konumundan diğerine hareket edebilir.

Frenkel eksitonlarının teorik yaklaşımı katıhal fiziğinden çok atom ve molekül fiziğinde incelenebilir. Serbest eksitonlar için denklem (2.23) ve (2.25) ile ifade edilen benzer bir model yoktur. Eksiton enerjilerinin hesaplanması genellikle oluşan eksitonların atom veya moleküler durumlara benzerliğini açıklamak için sıkı bağ yaklaşımını takip eder. Frenkel eksitonları birçok organik ve inorganik malzemede gözlemlenirler (Fox 2001).

2.8. Stockbarger ve Bridgman Metoduyla Kristal Büyütme

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 metodlara sırasıyla düşey Bridgman veya yatay 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 tüpü önce 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 üstündeki bir sıcaklıkta eriyen ve buhar basıncı bir atmosferden büyük olan maddeler 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 izotermeler yatay doğrultuda oluşmaktadır. Bunun sonucu olarak büyümekte olan, katı-sıvı ara yüzeyindeki sıcaklık izoterm eğrileri de yatay doğrultuda oluşur.

Stockbarger metoduyla kristal büyütme için genellikle yaklaşık $25^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ sıcaklık gradiyenti uygun olmakla beraber bazı kristaller için daha keskin gradiyentler gerekebilir. Kristalleşmenin ampulün ucundan başlayıp yukarı doğru devam etmesini sağlamak için ampul oluşturulan sıcaklık gradiyenti boyunca uygun bir noktaya sabitleştirilir. Büyütülmek istenilen kristalin özelliklerine göre sıcaklık gradiyenti $4-10^{\circ}\text{C}/\text{saat}$ 'lik adımlarla düşürülerek işlem sürdürülür (Shih *et al.* 1986a).

2.9. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığının Değişmesi

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının dış etkenlerle değiştirilmesi mümkündür. Bu dış etkenler;

1. Sıcaklık, 2. Basınç, 3. Manyetik alan, 4. Elektrik alan, 5. Kusurların konsantrasyonlarının değişmesi olarak sıralanabilir.

2.9.a. Yarıiletkenin yasak enerji aralığına sıcaklığın etkisi

Sıcaklık arttıkça kristal örgünün titreşimi artar ve kristal örgüsü genişler. Çoğu yarıiletkenlerde sıcaklıkla yasak enerji aralığı küçülür. Bu ise temel soğurmanın uzun dalga boylu bölgeye kaymasına sebep olur. Sıcaklık arttıkça elektron– fonon etkileşmesi artar. Bu dikkate alınırsa yasak enerji bandının termal değişim değeri aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{dE_g}{dT} = \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_p + \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_{e-f} \quad (2.31)$$

Denklem (2.31)'deki sıcaklık katsayısının işareti ne sadece ilk terimin işaretine ne de sadece ikinci terimin işaretine bağlıdır. Toplam sıcaklık katsayısı sistemin yapısına ve elektronik dalga fonksiyonuna bağlıdır. Pozitif sıcaklık değişimi bandtaki elektronik seviyelere bağlıdır. Denklem (2.31)'in sabit basınçlı birinci teriminde, kristalin örgüsü değiştiğinden kristalde bozulma meydana gelir ve kristalin yasak enerji aralığı değişebilir. (2.31) denkleminin birinci terimi negatif veya pozitif değerler alabilir. İkinci terimi ise bütün kristaller için sürekli olarak negatiftir ve kristalin kendi yapısının bir sonucudur.

2.9.b. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığına elektrik alanın etkisi

Dış elektrik alana yerleştirilen yarıiletkenlerde enerji bandlarının bükülmesi gözlemlenebilir. Bu durumda elektronlar valans bandtan iletkenlik bandına tünel yoluyla geçebilirler. Tünel engelinin yüksekliği,

$$d = E_g / e\delta \quad (2.32)$$

ile verilir. Burada tünelleme engelinin yükseklik enerjisi E_g , tünel engel yüksekliği d ve dış elektrik alanın potansiyeli δ 'dir. δ arttıkça engel yüksekliği azalır ve elektronların tünelleme yolu ile geçişi kolaylaşır. Dış elektrik alan altında kalan yarıiletkene ışık şuaşı düşürüldüğünde elektron geçişi dış elektrik alan olmadığı hale göre $\hbar\omega$ enerjisinden daha küçük enerjiyle mümkün olmaktadır. $\delta \neq 0$ olduğunda elektron geçişine uygun $\hbar\omega$ 'nın değeri yasak enerji aralığının küçük değerinde de mümkündür. Bu durum engelin yüksekliğini daha da azaltır ve

$$d' = (E_g - \hbar\omega) / e\delta \quad (2.33)$$

şeklinde ifade edilir. Işık enerjisinin etkisi altında, dış elektrik alanına konulmuş yarıiletkenlerde elektronların fotonları soğurarak tünel yoluyla valans banddan iletkenlik bandına geçme hadisesine Franz-Keldysh etkisi denir.

2.10. Kristal Örgü Soğurması

$A^{III}B^{VI}$ ikili yarıiletkenlerin atomlarının kimyasal etkileşmelerinde iyon etkileşmesi de söz konusudur. Yarıiletken bileşiklerde iyonlar arasındaki ilişkiyi elektrik dipollerinin ilişkisine benzetmek doğru bir düşüncedir. Yarıiletkenlerin üzerine ışık düşürüldüğünde bütün dipoller elektromanyetik şuaıyla karşılıklı etkileşmektedir. Elektromanyetik şuanın kristal tarafından soğurulması, kristale düşen ışık şuasının frekansının dipollerin titreşimlerinin frekansına uygun olduğu anda ortaya çıkar. Kristal örgüsünün titreşimlerinin uyarılması ile ilgili olan yarıiletkenin soğurması, örgü soğurması olarak adlandırılır. Kristal örgüsü elektromanyetik şuaı yalnız o kristale özel ve uygun olan frekanslarda soğurduğu için, kristal örgüsünün soğurma spektrumu, spektrumun küçük enerjili infrared aralığına yerleşir ve karakteristik piklere sahip olabilir.

Kristal ışık şuasını soğurduğunda momentum korunmalıdır. Bunun anlamı, kristal fotonları soğurduğunda hem fotonların momentumları ($q=\hbar/\lambda_{foton}$) fononların o andaki momentumları ($p=\hbar/\lambda_{fonon}$) ile eşit olacak hem de fonon momentumu, fotonun momentumundan küçük olacaktır (dalga boyu büyük olduğundan). Bu açıdan o andaki momentumunun korunumu için kristal tarafından birkaç fononda yayınlanır ve soğurma spektrumu karmaşık hal alır.

2.11. Basit Eşitlikler

Soğurma $I=I_0\exp(-\alpha d)$ ile verilir. Soğurma katsayısı (Moss 1959),

$$T=(1-R)^2\exp(-A)=(1-R)^2\exp(-\alpha d) \quad (2.34)$$

denklemini kullanılarak geçiş (transmission) denklemlerinden elde edilir. R yansımaya katsayısı ($R=0,2605$) (Babonas *et al.* 1986), A soğurma, α optik soğurma katsayısı, d numune kalınlığıdır. Çoğu yarıiletkenlerde temel soğurma kenarı eksponansiyel bir

kanuna uyduğundan, eksponansiyel kuyruğun yukarısında yarıiletkenlerin soğurma katsayıları

$$\alpha \hbar \omega = B(\hbar \omega - E_g)^n \quad (2.35)$$

denkleminde elde edilir. B bir sabit olup, n soğurma nedeni olan elektronik geçişlere bağlı olarak $1/2$, $3/2$, 2 ve 3 değerlerini alır. $n=1/2$ spektrumun yüksek enerji bölümünde direkt müsaadeli geçiş, $n=3/2$ direkt geçiş, $n=2$ indirekt geçiş (spektrumun düşük enerjili bölgesi) $n=3$ müsaadesiz indirekt geçişi verir.

Aşağıdaki ampirik ifade, enerji aralığının sıcaklığa bağlılığını açıklar (Varshni 1967).

$$E_g(T) = E_g(0) - \delta T^2 / T + \beta \quad (2.36)$$

Enerjinin sıcaklığa bağlılığı, Debye sıcaklığından (θ_D) düşük sıcaklık bölgesinde (2.36) denklemi ile değişir. Burada $\delta = dE_g/dT$, β sabiti Debye sıcaklığı θ_D 'nin yaklaşık bir değeridir. $E_g(0)$ mutlak sıfırda yasak enerji bandının enerji değeridir. δ ve β maddeye bağlı olan sabitlerdir. $T > \theta_D$ olduğunda yasak enerji aralığı sıcaklığa kuvvetli bağlıdır. Elektron–fonon etkileşmesi fazladır ve değerce negatiftir. Düşük sıcaklıklarda E_g sabittir ve sıcaklığa bağlı değildir. Genellikle direkt ve indirekt enerji aralığı artan sıcaklıkla azalır. dE_g/dT pozitif ve negatif değerler alan elektron-fonon etkileşmesine ve örgü genişlemesine bağlıdır.

Numunelerin indirekt ve direkt optik soğurmalarının enerji aralıkları (2.35) denkleminde $\alpha^{1/2}=0$ ve $\alpha^2=0$ lineer extrapolasyonlarıyla ($\alpha^{1/2}-\hbar\omega$) ve ($\alpha^2-\hbar\omega$) bağımlılıkları kullanılarak enerjiye karşılık soğurma katsayısı grafiklerinin yüksek enerjili ve düşük enerjili kısımlarından elde edilir.

2.12. Metal-Yarıiletken Schottky Diyotlar

Mikroelektronik aygıtların çoğunluğunun çalışma prensipleri metal/yarıiletken ve p-tipi yarıiletken/n-tipi yarıiletken (p-n eklemi) kontakların fiziksel karakteristiklerine bağlıdır. Metal/yarıiletken kontaklar bütün yarıiletken devre elemanlarında yer aldıkları için büyük bir öneme sahiptir. Kontak, kristal ile kristale uygulanacak olan kontak malzemenin en az dirençle atomik boyutta temas etmeleri olarak düşünülebilir. Kontakın ideal olması kontak malzemenin yüzeylerinin temiz ve pürüzsüz olmasıyla doğrudan ilişkilidir (Crowel and Sze 1965). Kontaklar arayüzeyin karakteristiklerine bağlı olarak ya bir Schottky engeli ya da bir omik kontak gibi davranırlar. Schottky diyotların karakteristik parametrelerinin anlaşılabilmesi, yalıtkan ve yarıiletken kristallerin iletkenlik özelliklerinin anlaşılabilmesinin bir yolu da kristale uygun kontakların yapılmasıdır. Bu tür doğrultucu eklemlerden diyotlar, transistörler, tünel diyotlar, Schottky diyotları yapılmaktadır.

Yarıiletken Schottky kontaklar lineer olmayan akım-gerilim karakteristiklerini göstermektedir. Kontakların lineer olmayan özellikleri elektrik akımının doğrultulması, dönüşümü, amplifikasyonu veya elektrik sinyallerinin oluşturulması için kullanılabilir.

Kristalin içinden elektronları dışarıya (vakuma) atmak için, elektronlara belirli bir miktarda enerji transfer olmalıdır. Elektronu katı malzemenin içinden dışarıya atmak için gereken en az enerji iş fonksiyonu veya çıkış işi olarak adlandırılır. Kısaca; Fermi enerji seviyesindeki bir elektronu vakum seviyesine sıfır kinetik enerjiyle çıkarmak için gerekli enerjiye metalin veya yarıiletkenin iş fonksiyonu denir. Katılarda termodinamik çıkış işi elektronu Fermi seviyesinden vakuma atmak için gereken enerji ile belirlenmektedir. Yarıiletkenlerin büyük bir çoğunluğunun çıkış işi 1-6 eV arasında değişmektedir ve malzemenin kristal yapısına bağlıdır (Rhoderick 1978). Burada vakum seviyesi; metalin veya yarıiletkenin yüzeyidir. Elektronun hareketsiz olduğu yüzeydir. Yani; yüzeyde hareketsiz duran bir elektronun enerjisidir. Elektron

yakınlığı ise; kimyasal olarak, bir atomun bir elektron alırken açığa çıkardığı enerji veya bir atomun bir elektron aldığı anda serbest kalan enerjisi olarak tanımlanır.

Metal/yarıiletken kontaklar, metalin ve yarıiletkenin iş fonksiyonlarına (Φ_m ve Φ_s) bağlı olarak, omik ve doğrultucu kontak (Schottky kontak) olmak üzere iki kısımda incelenir. Doğrultucu kontak (Schottky kontak), akımın bir doğrultuda diğer doğrultudan çok daha kolay aktığı kontak türüdür. n-tipi yarıiletken/metal kontaklarında $\Phi_m > \Phi_s$ ise, doğrultucu kontak; eğer $\Phi_m < \Phi_s$ ise omik kontak oluşur. p-tipi yarıiletken/metal kontaklarında ise $\Phi_m < \Phi_s$ durumunda doğrultucu kontak ve $\Phi_m > \Phi_s$ durumunda da omik kontak oluşur.

2.12.a. Metal/n-tipi yarıiletken doğrultucu kontaklar

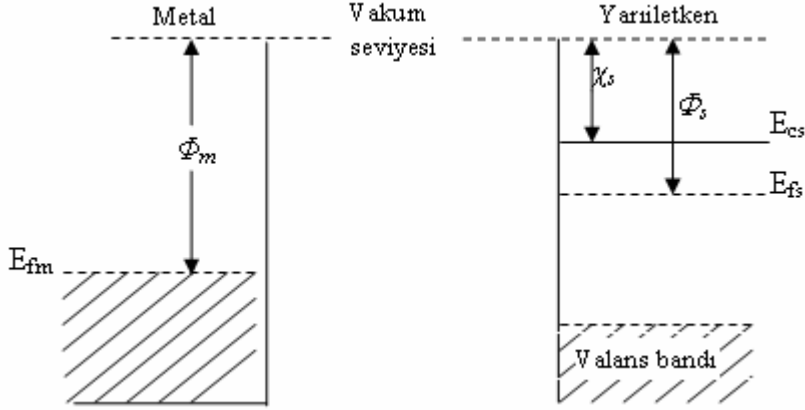
Metalin iş fonksiyonu Φ_m , yarıiletkenin iş fonksiyonu Φ_s , yarıiletkenin elektron ilgisi χ_s ve $\Phi_m > \Phi_s$ olsun. Kontakta önceki durumda Şekil 2.7'de görüldüğü gibi yarıiletkenin Fermi seviyesi metalin Fermi seviyesinden ($\Phi_m - \Phi_s$) kadar yukarıdadır. Kontakta sonra yarıiletken yüzeyden metale elektronlar geçerken geride iyonize olmuş donörler bırakırlar. Yük mübadelesi tamamlandıktan sonra her iki tarafın Fermi seviyeleri eşitlenir. Yani yarıiletkenin enerji seviyesi Şekil 2.8'de görüldüğü gibi ($\Phi_m - \Phi_s$) kadar alçalmıştır. Sonuç olarak, kontakta oluşan dipol tabakası nedeniyle arayüzeyde bir potansiyel engeli meydana gelir. Bu engelin yarıiletken tarafındaki yüksekliği ($\Phi_m - \Phi_s$) ve metal tarafındaki yüksekliği ise ($\Phi_m - \chi_s$) kadardır.

Yarıiletken tarafındaki bu engel yüksekliği difüzyon potansiyeli cinsinden;

$$eV_{dif} = (\Phi_m - \Phi_s) \quad (2.37)$$

şeklinde ifade edilir. V_{dif} niceliği difüzyon potansiyeli olarak bilinir ve metalin yüzeyine göre alınır. Potansiyel engeli kontaktaki elektrik dipol tabakası tarafından korunur (sürdürülür) ve uzay yükü tabakası olarak da adlandırılır. Bu tabakanın kalınlığı

iyonize olmuş donörlerin konsantrasyonuna ve difüzyon potansiyelinin değerine bağlıdır.



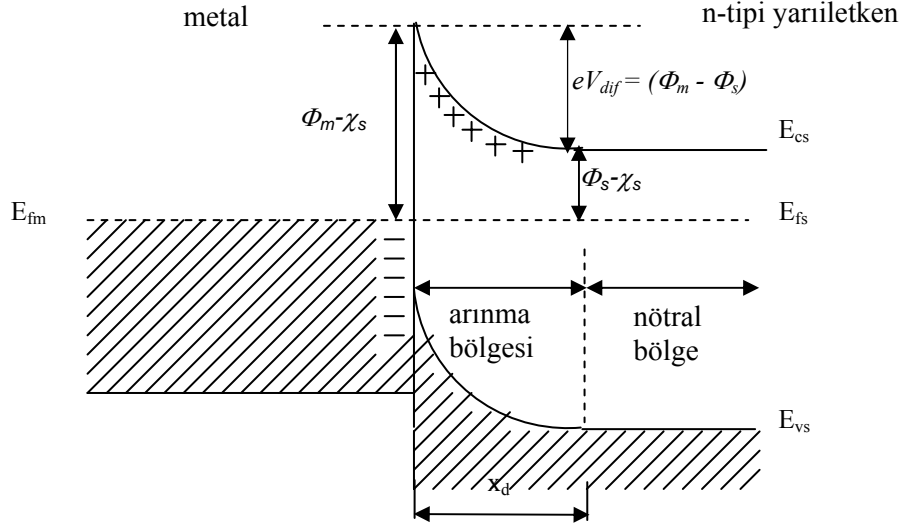
Şekil 2.7. Kontakta önce metal ve n-tipi yarıiletken için enerji-bant diyagramı

Kontaktın sonrasındaki termal denge durumunda oluşan enerji-bant diyagramı Şekil 2.8'de verilmiştir. Termal uyarılmadan dolayı metalin bazı elektronları potansiyel engelini aşarak yarıiletkene ve yarıiletkenin bazı elektronları potansiyel engelini aşarak metale geçmek için yeterli enerjiye sahip olacaktırlar. Denge durumunda bu, eşit ve zıt I_0 akımlarına sebep olacaktır.

Yarıiletken için $-V$ gerilimi uygulandığında oluşan net termoyonik emisyon akımı

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.38)$$

ile verilir. I net akımı pozitifdir. Buradan anlaşılacağı gibi, yarıiletkenin potansiyel engelinin yüksekliği uygulanan voltaja bağlı olarak değişir. Metal tarafındaki engel yüksekliği uygulanan voltajdan bağımsızdır. Metal/n-tipi yarıiletken doğrultucu kontakta $V > 0$ ise kontak ters beslenmektedir. Eğer $V < 0$ ise kontak doğru beslenmektedir.

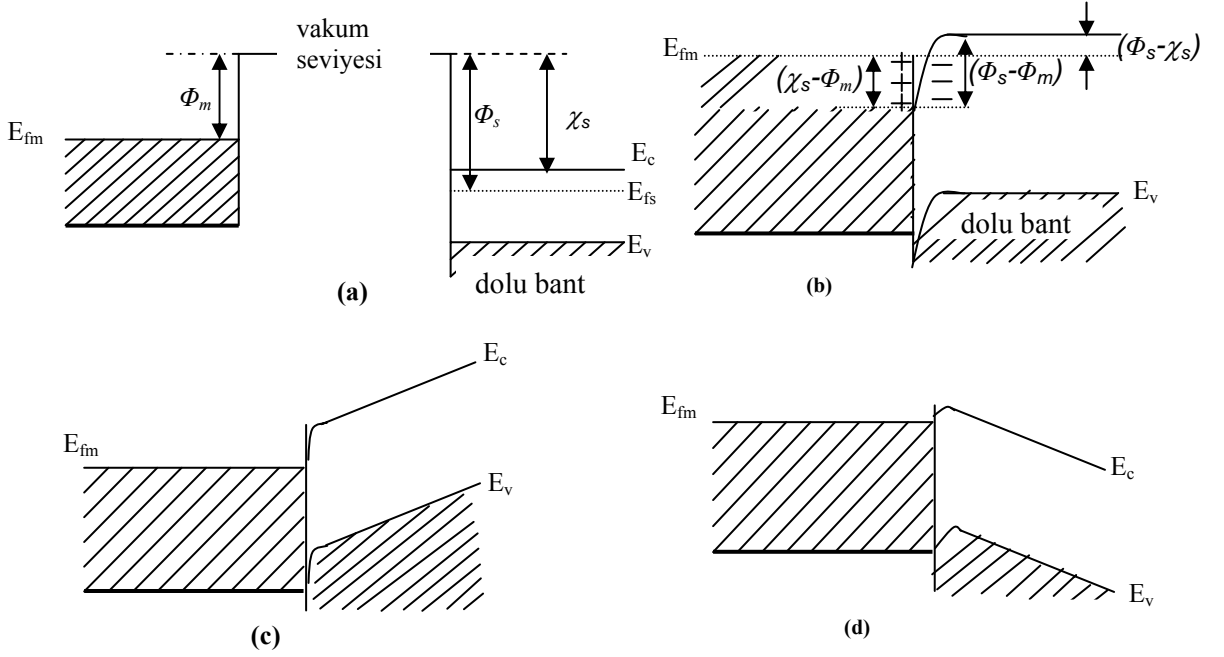


Şekil 2.8. Kontakta sonra termal denge durumunda oluşan enerji-bant diyagramı

2.12.b. Metal/n-tipi yarıiletken omik kontaklar

Metal/n-tipi yarıiletken kontak oluşumu için $\Phi_m < \Phi_s$ şartı sağlanırsa omik kontak oluşur. Bu kontaklar, uygulanan gerilimin polaritesinden bağımsız olarak her iki yönde de akım akışına minimum direnç gösteren metal/yarıiletken kontaklardır (Brillson 1983, Neamen 1992). Akım-gerilim karakteristikleri Ohm kanununa uyan bir davranış sergilerler. Kontak direncinin değeri ise omik kontakın kalitesini belirler.

$\Phi_m < \Phi_s$ durumunda, bir metalle n-tipi yarıiletken kontak halinde olsunlar. Kontakta önceki durumda yarıiletkenin Fermi seviyesi metalin Fermi seviyesinden $(\Phi_s - \Phi_m)$ kadar aşağıdadır. Metal ve yarıiletkenin kontakta önceki enerji-bant diyagramı Şekil 2.9a'da görülmektedir. Kontakta sonra termal denge durumunda, elektronlar metalden yarıiletkene doğru geride pozitif boşluklar bırakarak geçerler. Yarıiletken yüzeyindeki bu elektronlar bir negatif yüzey yükü tabakası meydana getirirler. Yine metalden ayrılan elektronlar geride bir yüzey yükü tabakası (pozitif yük dağılımı) meydana getirirler ve böylece kontak bölgesinde bir dipol tabakası oluşur. Bu durum Şekil 2.9b'de görülmektedir. Yük mübadelesi bittikten sonra, yarıiletken gövdedeki Fermi seviyesi $(\Phi_s - \Phi_m)$ kadar yükselir.



Şekil 2.9. a) Kontakstan önce b) Kontakstan sonra c) Düz beslem altında d) Ters beslem altında $\Phi_m < \Phi_s$ durumu için metal/n-tipi yarıiletken omik kantağa ait enerji-bant diyagramı

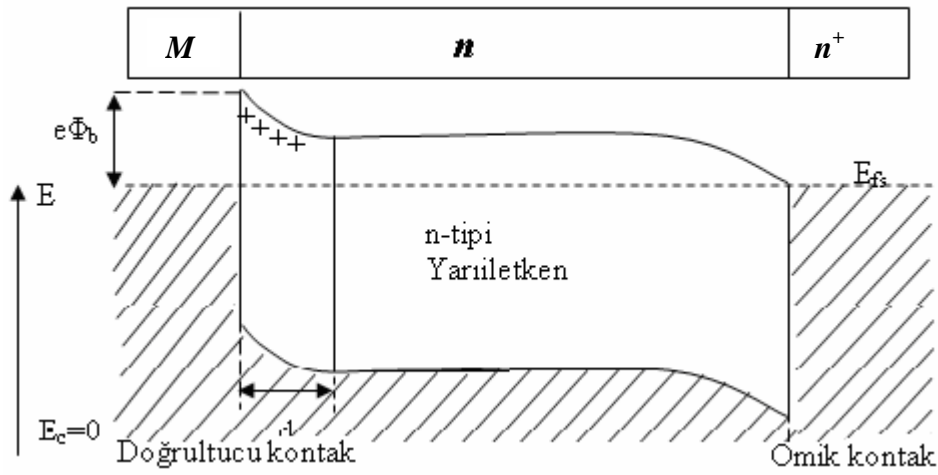
Şayet metal tarafına pozitif bir $+V$ gerilimi uygulanırsa bu durumda yarıiletkenden metale doğru akan elektronlar için engel yoktur ve elektronlar bu yönde kolayca hareket edebilirler (Şekil 2.9c). Şayet yarıiletken tarafına bir $+V$ gerilimi uygulanırsa, elektronların karşılaşacakları engel yüksekliği yine çok küçük olacaktır ve elektronlar kolayca metalden yarıiletkene doğru akacaklardır (Şekil 2.9d).

Metale negatif bir $-V$ gerilimi uygulandığında, metalden yarıiletkenin iletkenlik bandına elektron geçişi olmasından dolayı bu kontaklara enjeksiyon kontakları da denir (Ziel 1968).

Normalde omik kontak elde edebilmek için n -tipi yarıiletkenin yüzeyine buharlaştırılan metal, daha sonra yarıiletkenin yüzeyinde bir n^+ tabakası oluşturmak için belli bir sıcaklıkta tavlânır ve yarıiletkenle alaşım haline getirilir. Bu n^+ tabakası yarıiletken gövdeye göre elektron bakımından daha zengindir (Sze 1981b).

2.13. Metal (Omik)/*n*-tipi Yarıiletken/ Metal (Doğrultucu) Yapısı

Metal (Omik)/*n*-tipi Yarıiletken/Metal (Doğrultucu) yapısı; *n*-tipi yarıiletkenin bir yüzeyinin aşırı katkılanması sonucu elektron bakımından çok zengin n^+ omik kontağı ve diğer yüzeyine uygulanan *n*M doğrultucu kontağından oluşmaktadır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. n^+nM yarıiletken yapının termal dengede enerji-band diyagramı

Bu yapıya ait enerji-bant diyagramı aşağıdaki şekilde verilmiştir. n^+ omik kontak tarafına negatif bir gerilim uygulandığında, yapı doğru beslenmiş olur. n^+nM yapısı diyot gibi davrandığı için, böyle bir yapı yarıiletken diyot olarak adlandırılır (Sağlam 1991).

2.14. Schottky Diyotlarda Termoyonik Emisyonla Akım İletimi

Schottky kontaklarda bir potansiyel engeli üzerinden elektron taşınması işlemi termoyonik emisyon teorisi ile açıklanmaktadır (Sıcak bir yüzeyden termal enerjileri nedeniyle taşıyıcıların salınması olayı **termoyonik emisyon** olarak bilinir). Metal/yarıiletken Schottky diyotlarda emisyon teorisi taşıyıcıların termal enerjileri nedeniyle potansiyel engelini aşarak yarıiletkenden metale veya metalden yarıiletkene

geçmesidir. Schottky diyotlarda akım çoğunluk taşıyıcıları tarafından sağlanır. İdeal metal/n-yarıiletken Schottky diyotlarda, doğru beslem durumunda, yarıiletkenden metale termoiyonik emisyon akım yoğunluğu

$$J_{s \rightarrow m} = \left(\frac{4\pi e m_n^* k^2}{h^3} \right) T^2 \exp\left[\frac{-e\Phi_b}{kT} \right] \exp\left(\frac{eV}{kT} \right) \quad (2.39)$$

eşitliğiyle verilir. Bu durumda, metalden yarıiletkene akım yoğunluğu, $J_{m \rightarrow s}$, uygulanan gerilimden bağımsızdır ve

$$J_{m \rightarrow s} = \left(\frac{4\pi e m_n^* k^2}{h^3} \right) T^2 \exp\left[\frac{-e\Phi_b}{kT} \right] \quad (2.40)$$

ifadesine eşittir. Böylece, eklemdeki net akım yoğunluğu $J = J_{s \rightarrow m} - J_{m \rightarrow s}$ olur. Daha açık ifadeyle net akım yoğunluğu,

$$J = \left[A^* T^2 \exp\left(\frac{-e\Phi_b}{kT} \right) \right] \left[\exp\left(\frac{eV}{kT} \right) - 1 \right] \quad (2.41)$$

olur. Burada A^* termoiyonik emisyon için Richardson sabiti olup,

$$A^* = \frac{4\pi e m_n^* k^2}{h^3} \quad (2.42)$$

ile verilir. Elektronun yükü $e=1,6 \times 10^{-19}$ C, Boltzmann sabiti $k=8,625 \times 10^{-5}$ eV/K ve T (K) Kelvin cinsinden ortamın sıcaklığıdır. Genel bir durum için (2.41) ifadesi,

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{kT} \right) - 1 \right] \quad (2.43)$$

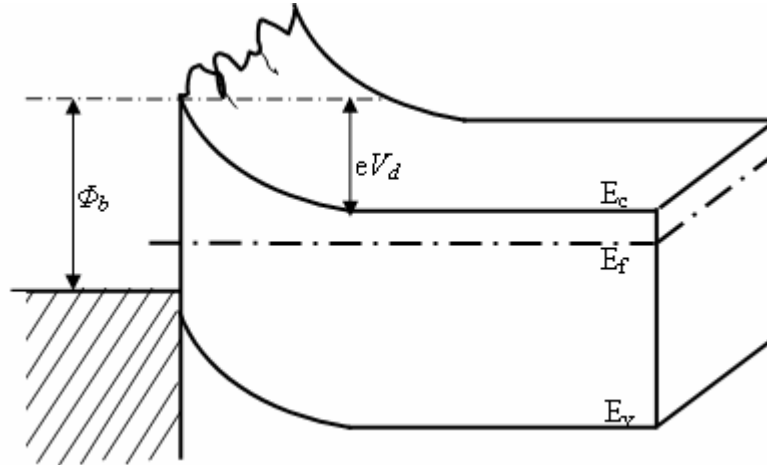
olarak yazılabilir. Burada J_0 ters-doyma akım yoğunluğu olarak bilinir ve

$$J_0 = A^* T^2 \exp\left(\frac{-e\Phi_b}{kT}\right) \quad (2.44)$$

şeklinde ifade edilir.

2.15. Potansiyel Değişim Modeli ve Homojen Olmayan Engel Yüksekliğinin Analizi

Bazı araştırmacılar tarafından bildirildiğine göre, Schottky kontaklarda (I - V) karakteristiklerinden elde edilen sıcaklığa bağlı engel yüksekliğinin değişimi ve idealite faktörünün birden büyük olması farklı şekillerde açıklanmaktadır (Dobrocka and Osvald 1994, Horváth 1996; Tung 2001a): metal/yarıiletken arayüzeyinin düzgün olmaması (pürüzlü olması), Şekil 2.11'de gösterilen difüzyon potansiyeli (V_d) ve engel yüksekliğinin farklı uzaysal değişimlerine neden olarak homojen olmayan bir dağılıma neden olacaktır.



Şekil 2.11. Homojen olmayan engel yüksekliğine sahip olan bir Schottky kontağın iki boyutlu enerji-bant diyagramı

Metaldeki atomik yapı, dislokasyonlar ve tane sınırlarının yanısıra metalin kalınlığının değişimi metal/yarıiletken arayüzeyin pürüzlü olmasına neden olabilir. Ayrıca,

arayüzeyde farklı metalik fazların etkisi ile de lokal değişimler ortaya çıkabilir. Bunun yanısıra yarıiletkendeki donör atomlarının rasgele dağıldığı düzenli bir örgüde, donör atomları arasındaki düzensiz mesafeler de bahsedilen potansiyel değişimlerin bir başka nedeni olabilir. Küçük boyutlu devre elemanlarındaki bu tür katkı atomlarının etkisi, potansiyel değişim modeli, homojen olmayan Schottky kontaklar için daha önce yapılan çalışmalardan farklıdır (Werner and Güttler 1991a). Bu konuda, daha önce yapılan çalışmalarda, farklı engel yüksekliğine sahip olan homojen ve homojen olmayan Schottky diyotlar üzerinde farklı çalışmalar yapılmıştır.

Schottky diyotlardaki ideal durumdan sapmaları açıklayan modellerden birinin; "engelin inhomojenliği modeli" olduğu yukarıda belirtilmiştir. Bu durumdaki davranışlar Gauss dağılımı kullanılarak açıklanabilmektedir. Ortalama engel yüksekliği $\bar{\Phi}_b$ ve standart sapması σ_s olan bir Schottky diyot için Gauss dağılımı ifadesi,

$$P(\Phi_b) = \frac{1}{\sigma_s \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\Phi_b - \bar{\Phi}_b)^2}{2\sigma_s^2}\right) \quad (2.45)$$

burada $\frac{1}{\sigma_s \sqrt{2\pi}}$, Gauss engel yüksekliği dağılımının normalizasyon sabitidir. Düz beslemdeki toplam akım;

$$I(V) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\Phi_b, V) P(\Phi_b) d\Phi_b \quad (2.46)$$

ile verilir. Verilen aralıklarda integral alınacak olursa;

$$I(V) = A^* T^2 \exp\left[-\frac{e}{kT} \left(\bar{\Phi}_b - \frac{e\sigma_s^2}{2kT}\right)\right] \exp\left(\frac{eV}{n_{ap} kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)\right] \quad (2.47)$$

Ayrıca satürasyon akımı,

$$I_0 = AA^* T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi_{ap}}{kT}\right) \quad (2.48)$$

ile verilir. Burada Φ_{ap} ve n_{ap} sırasıyla, sıfır gerilimdeki etkin engel yüksekliği ve idealite faktörüdür. İnhomojenlik modelinde ortalama engel yüksekliği ve deneysel idealite faktörleri, sırasıyla,

$$\Phi_{ap} = \bar{\Phi}_b - \frac{e\sigma_0^2}{2kT} \quad (2.49)$$

$$\left(\frac{1}{n_{ap}} - 1\right) = -\rho_2 + \frac{e\rho_3}{2kT} \quad (2.50)$$

Eşitlikleri ile verilir (Werner and Güttler 1991b). σ_s 'nin sıcaklığa bağılılığı genellikle küçüktür ve bu yüzden ihmal edilebilir. Burada ρ_2 ve ρ_3 , sıcaklığa bağlı olabilen ve engel yüksekliği dağılımının voltaj değişimlerini tanımlayan nicelikler olup voltaj katsayıları olarak adlandırılırlar.

Ayrıca (2.48) ve (2.49) ifadeleri birleştirilerek,

$$\ln\left(\frac{I_0}{T^2}\right) - \left(\frac{e^2\sigma_0^2}{2kT^2}\right) = \ln(AA^*) - \frac{e\bar{\Phi}_b}{kT} \quad (2.51)$$

elde edilir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Giriş

Bu bölüm, modifiye edilmiş Bridgman/Stockbarger metodu kullanılarak erime sıcaklıkları 1050°C'ye kadar olan tek kristallerin büyütülmesine imkân sağlayan kristal büyütme sistemi; InSe tek kristalinin ve kalay (Sn) katkılanarak oluşturulan InSe:Sn kristalinin büyütülmesi ve soğurma ölçülerinin alınması için gerekli deneysel prosedürün yanı sıra Au-Ge/n-InSe:Sn/In diyotlarının yapımı için numune hazırlanması, temizlenmesi ve diyodun üretimiyle ilgili bilgileri ve hazırlanan diyodun (*I-V*) karakteristik parametrelerinin ölçümünde kullanılan deney düzeneği hakkında bilgileri kapsamaktadır.

3.2. Numunelerin Özellikleri

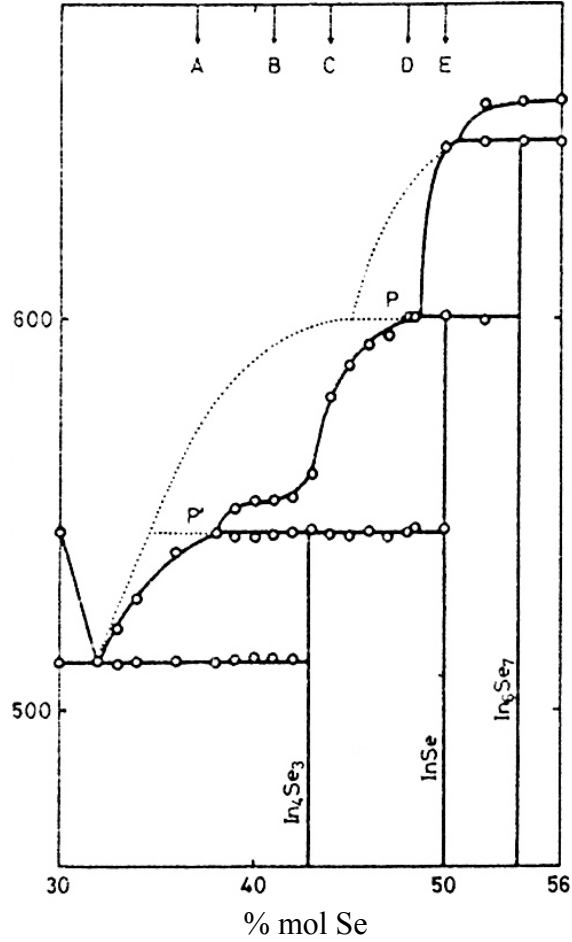
InSe geniş bir sınıfa sahip olan tabakalı yarıiletkenler sınıfına aittir. II-VI, II-IV veya III-V grubu yarıiletkenlerdeki gibi 3 boyutlu bağlanma yerine bu kristallerde moleküler bağlanma iki boyutta I. mertebeden iyonik veya kovalent bağlardır. Bu bağlanma şekli, tabakalı yarıiletkenlerin eşsiz özelliklerinde anahtar özelliğine sahiptir ve belirgin bir şekilde diğer klasik yarıiletkenlerin band yapısı, titreşim spektrumu, optik özellikleri ve mekanik özelliklerinden tamamen farklıdır (Segura *et al.* 1983b).

İndiyum III-A grubu elementi olup, atom numarası 49, kütle numarası ise 114,818 VI-A grubu elementi olan selenyumun ise atom numarası 34, kütle numarası ise 78,950'dir. InSe 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. InSe, Se-In-In-Se tabakaları şeklinde kristalleşir (Olguin *et al.* 2003). Eksiton seviyelerine sahip olup koyu siyah renklidir.

3.3. InSe Yarıiletkenin Faz Diyagramı

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

Yarıiletken bileşiklerden, tek kristal elde edilebilmesi için erime sıcaklığı ve bileşiğin karşılıklı çözünübilirliği gibi verilerin bilinmesi gerekir. InSe'nin erime sıcaklığı $660 \pm 5^\circ\text{C}$ olup, faz diyagramı Şekil 3.1'de verilmiştir.

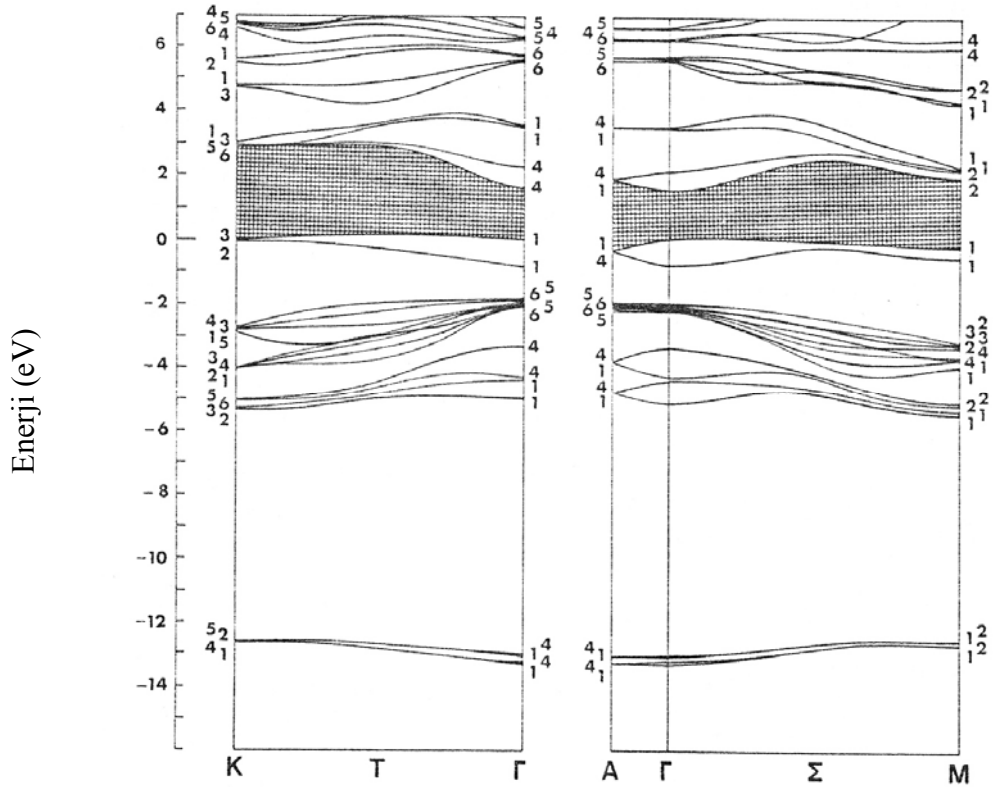


Şekil 3.1. InSe yarıiletken bileşiğinin faz diyagramı (Imai *et al.* 1981)

3.4. InSe Yarıiletken Bileşiklerin Band Yapısı

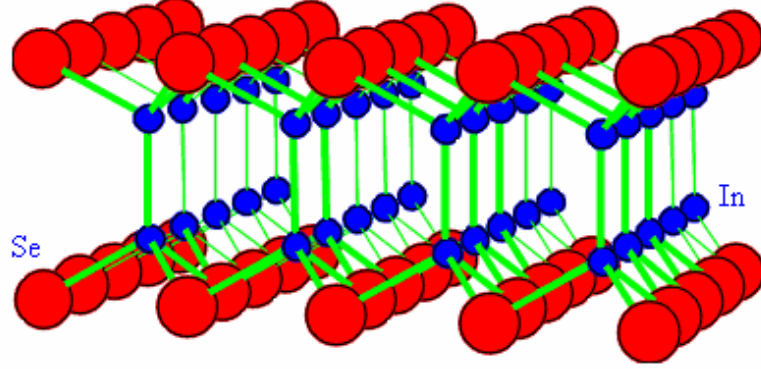
$A^{III}B^{VI}$ bileşiklerden InSe'nin ε -InSe, β -InSe, γ -InSe politipleri mevcuttur. Sırasıyla ε , β ve γ -politiplerinin uzay grupları D_{3h}^1 , D_{6h}^4 , C_{3v}^5 'dir (Schlüter 1973). Bridgman metoduyla büyütülen InSe kristalleri genellikle γ -politipi ile rombohedral (trigonal) bir kristal yapısına sahiptir (Gousov *et al.* 1982). Metalorganik kimyasal buhar deposisyonu ile (MOCVD) büyütülmüş InSe filmlerinin hekzagonal birim hücresi ile β -politipine sahip olduğu belirtilmiştir (Choi and Y. Yu 2003).

β - ve ε politiplerin birim hücreleri iki tabaka olup 4 tane In-Se atomu ihtiva etmektedir (Likforman *et al.* 1978). γ -politipinin birim hücresi üç tabakadan oluşmaktadır. Şekil 3.2'de, ε -InSe bileşiğinin band yapısı verilmektedir.



Şekil 3.2. ε -InSe yarıiletken bileşiğinin band yapısı (Depeursinge *et al.* 1978a)

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



Şekil 3.3. InSe yarıiletken bileşiğinin birim hücresi perspektif görünüşü

3.5. Kristal Büyütme Tekniğinin Seçimi

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

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

şeklinde sıralanabilir.

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

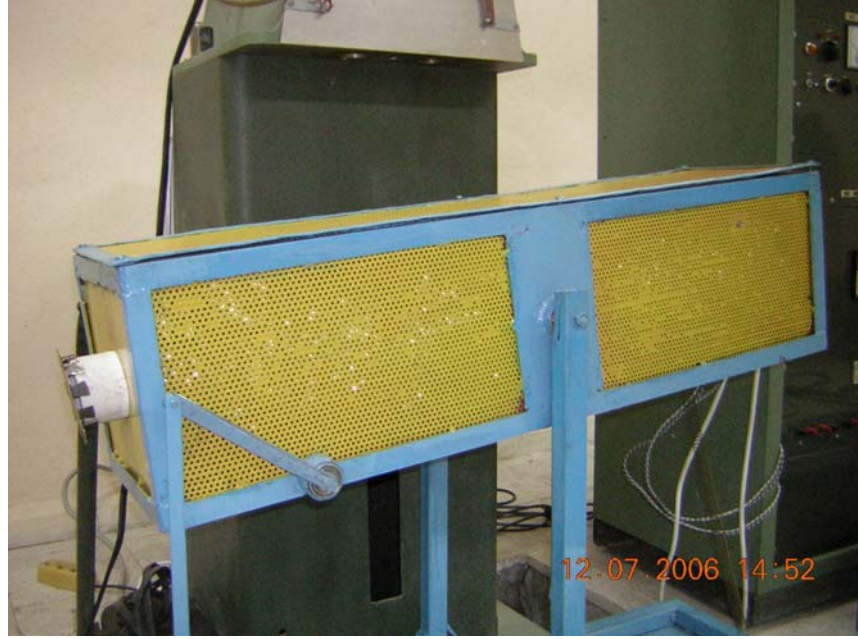
kullanılmıştır. Bu metotta, kapalı bir kuvars tüp içinde eriyik halde bulunan elementlerin, zon sıcaklığının kontrollü değişimiyle büyüme doğrultusunda kristalleşmeleri sağlanır. Ampul sabit bir konumda bırakılarak iki zonlu fırının sıcaklığı değiştirilir. Böylece kristalleşme, hareketsiz olan ampul içinde gerçekleşeceğinden muhtemel titreşimlerin minimuma indirileceği açıktır.

3. 6. Kristal Büyütme Fırını

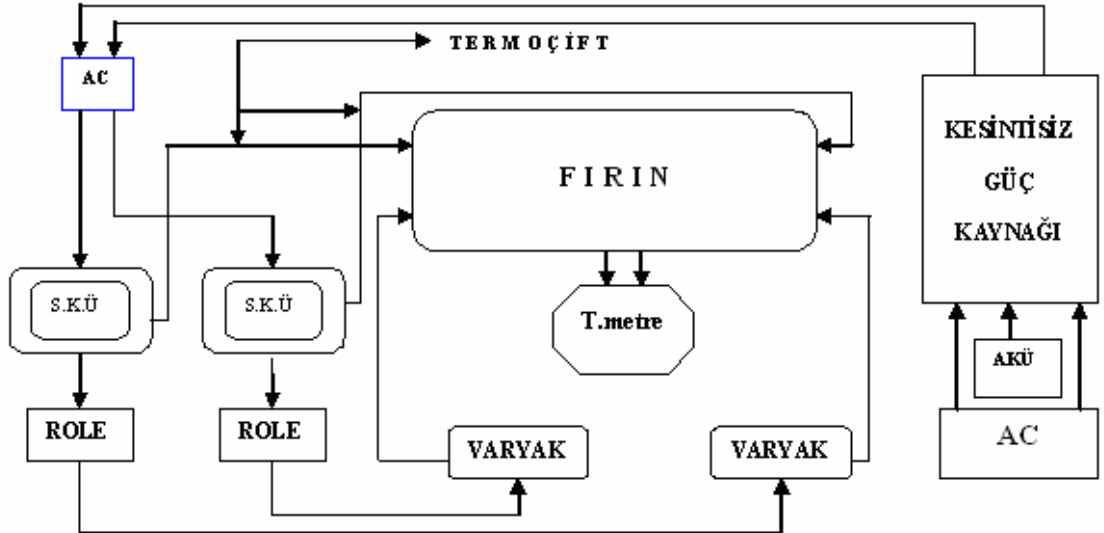
Kristal büyütme fırını, modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger büyütme metodu ile kristalleri büyütme imkân verecek şekilde iki bölge (zonlu) olarak tarafımızdan imalatı gerçekleştirilmiştir.

Büyütme fırını tüpü iç çapı 4 cm, dış çapı 5 cm olan 1800°C'ye dayanıklı 100 cm uzunluğunda alumina boru kullanılarak hazırlanmıştır. 0,8 mm çaplı 4 adet Kanthal rezistans teli 6 mm çap ve 2 mm hatve verilerek spiral şeklinde hazırlanmıştır. Elde edilen spiral rezistansların yalıtımı 4 numara seramik boncuklarla yapılmış ve her bir rezistans için, fırın tüpünün zon başlangıçlarına delinmiş 1 mm çaplı çapraz iki 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 magnetik 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. Alumina 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 fırın ön paneline monte edilmiştir. İki zonlu kristal

büyütme sisteminin fotoğrafı Şekil 3.4'de ve şematik görünüşü ise Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Kristal büyütme fırınının fotoğrafı



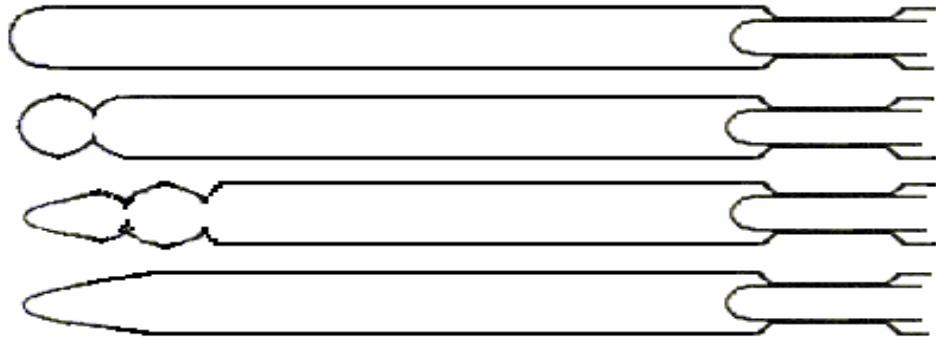
Şekil 3.5. Kristal büyütme sisteminin şematik görünüşü

3.7. Kristal Büyütme Prosedüründe Kullanılan Ampuller

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

3.8. Kristal Büyütme Ampullerinin Hazırlanması

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



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

3.9. Ampullerin Temizlenmesi

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

- Yüzey kirlerinin uzaklaştırılması için deiyonize su ile yıkanmış,
- Yüzeydeki metalik kirlerin uzaklaştırılması için ampul %40 oranında sulandırılmış HNO₃ ile dolu olarak 4 saat bekletilmiş,
- Ampul deiyonize su ile tekrar çalkalanmış,
- Ampulün iç ve dış çeperlerinde bulunan toz ve yağ parçacıklarının ortadan kaldırılması için 24 saat sıvı temizlik detarjanı ile yıkanarak temizlenmiş,
- Herhangi bir artık bulaşmanın uzaklaştırılması için %40 oranında sulandırılmış HF ile ampulün iç ve dış yüzeyleri 5 dakika süreyle yıkanmış,
- Ampul birkez daha deiyonize su ile çalkalanıp yüksek kaliteye sahip aseton ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakılmış,
- Ampullerin temizlenmesinde dokunmayla kirlenmeyi önlemek için koruyucu eldiven kullanılmış,
- 45 dakika ultrasonik banyoda bırakılıp kurutma ve koruma altına alınmıştır.

3.10. Bileşen Elementlerin Hazırlanması ve Ampulün Yüklenmesi

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

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

- Kristali oluşturacak her iki elementin miktarları,

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

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

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

şeklinde stokiyometrik oranlarda alınarak,

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

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

- Hesaplanan oranlarda elementler kesilmiş ve hassas terazi ile (virgülden sonra en az üç anlamlı rakama kadar ölçüm yapabilen) tartılmıştır. Kesme işlemi esnasında meydana gelebilecek kirliliklerin ve oksit tabakasının uzaklaştırılması için elementler 2-3 dakika süreyle HNO_3 içerisinde bekletilmiş ve sırasıyla aseton ve metanol ile yıkanarak organik temizleme gerçekleştirilmiştir.
- Daha sonra ultrasonik banyoda, deiyonize 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 gr, 5N saflıkta Sn (kalay) 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 turbomoleküler 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.

3.11. Tek Kristal Büyütmede Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar

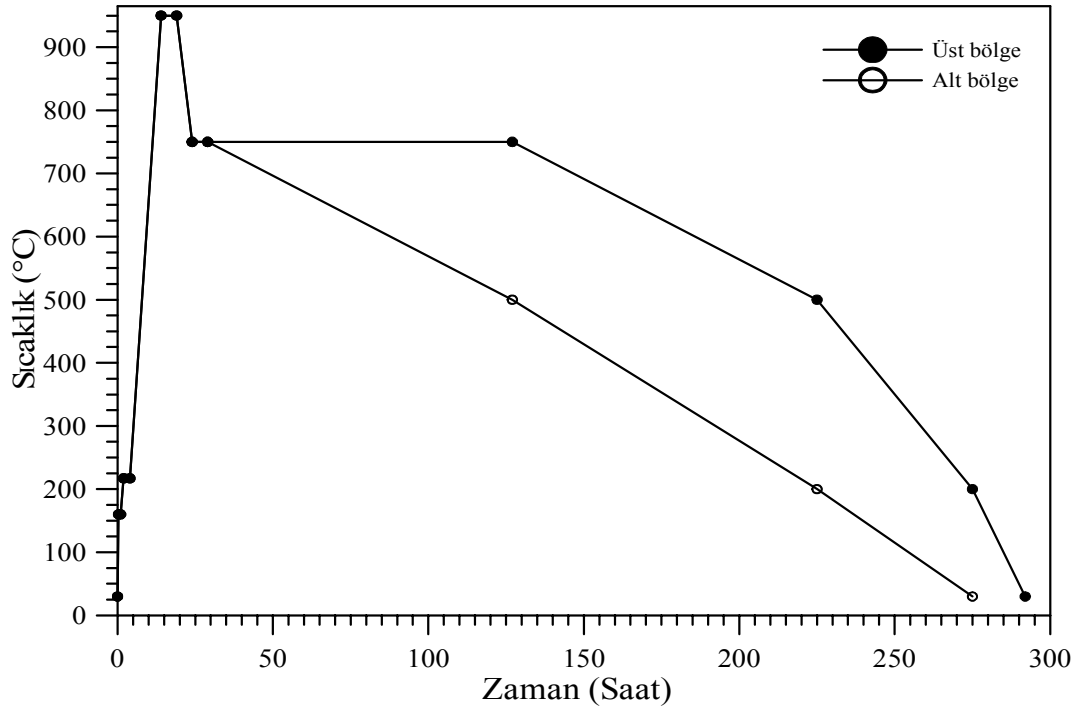
Yarıiletken tek kristaller büyütülürken aşağıdaki işlemlerin takip edilmesi gerekmektedir.

1. Bileşikte kullanılan elementler saf ($\sim 6N$) olmalı,
2. Stokiyometrik oranları belirlenen elementlerin tartımın da plastik cımbız kullanılmalı,
3. Kullanılan terazinin çok hassas olmasına (en az 10^{-4} g) dikkat edilmeli,
4. Erime sıcaklıkları göz önüne alınarak büyütme için kullanılan ampullerin temiz, kolayca şekil verilebilir özellikte ve kendi içerisinde mümkün oldukça az sayıda yabancı madde ihtiva etmeli,
5. Elementleri, büyütme ampullerine transfer ederken eldiven kullanılmalı,
6. Ampuller, büyütülme istenilen kristalin yapısı dikkate alınarak şekillendirilmeli,
7. Kullanılan elementlerin ampulle reaksiyona girip girmediği tespit edilmeli,
8. Büyütme ampulleri kesinlikle kaplanmalı (karbon v.s.),
9. Elementler ampule transfer edildikten sonra ampulün içerisindeki basınç yeterince aşağı düşürülmeli (10^{-6} - 10^{-9} mbar),
10. Kullanılan elementlerin dış etkenlerle etkileşip etkileşmediği tespit edilmeli,
11. Büyütülme istenen kristalin erime sıcaklığı, faz geçişinin olup olmadığı varsa sıcaklığı bilinmeli ve elementlerin buhar basıncı bilinmeli,
12. Elde edilecek kristallerin genel özellikleri iyi bilinmeli,
13. Büyütülecek kristalin özelliklerine bağlı olarak büyütme safhası 5 ile 30 gün arasında değişebileceğinden elektrik kesintisine karşı kesintisiz güç kaynağı büyütme sistemine adapte edilmeli,
14. Bütün işlemlerin yapıldığı ortam gürültüden, sarsıntıdan uzak ve ortam temiz olmalıdır (Gürbulak 1997b).

3.12. InSe ve InSe:Sn Kristallerinin Büyütülmesi

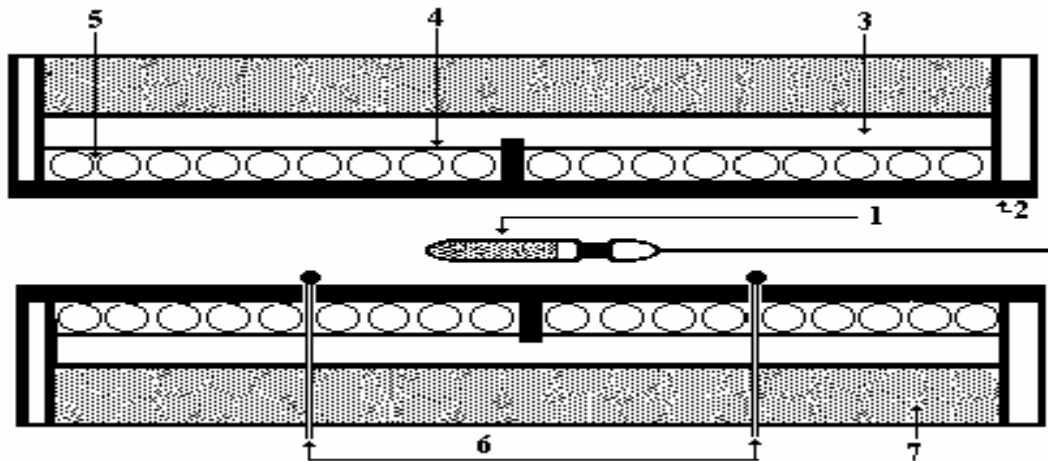
Bileşen elementlerin reaksiyonu için kapatılmış ampuller bağlantı telleri vasıtasıyla kristal büyütme fırınının belirlenen uygun mesafesine, fırın tüpüne paralel olacak şekilde yerleştirilerek kristal büyütme işlemine başlanmıştır. Bazı araştırmacıların (Irie 1979; Shih 1986b) belirttiği polikristalin öğütülüp ikinci bir ampule transfer edilmesinin oksitlenme ve selenyum kaybına neden olacağı fikri dikkate alınarak büyütülecek kristallerin tek ampulde ve tek aşamada büyütülmesinin denenmesi ve sonucun incelenmesi amacıyla InSe kristalinin bu metotla büyütülmesine karar verilmiş ve bu çalışmada tek kristal büyütme işlemi tek adımda yapılmıştır. Kristallerin büyütülmesinde uygulanan sıcaklık programı Şekil 3.7'de verilmiştir.

In, Se ve Sn ile kapatılan ampuller kesit diyagramı Şekil 3.8'de verilen iki zonlu büyütme fırınına paralel olarak yerleştirilmiştir. Seçilen ısıtma programı programlanabilir sıcaklık kontrol ünitesine (PSKÜ) set edilerek büyütme işlemine geçilmiştir.



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

InSe ve InSe:Sn karışımı Şekil 3.7'den görüldüğü gibi, termal iletkenlik sonucu indiyumun reaksiyona girip selenyumunu eriteceği göz önünde bulundurularak fırının alt ve üst zon sıcaklıkları sırasıyla 20 dakika içerisinde 160°C 'ye yükseltilmiş, indiyumun erime sıcaklığından ($\text{In}_{e.s.}:157^{\circ}\text{C}$) yukarı olmasına ve selenyumun erime sıcaklığından ($\text{Se}_{e.s.}:217^{\circ}\text{C}$) aşağı olmasına dikkat edilerek In ile Se arasında reaksiyon başlatılmıştır. Bu durum ampul içerisinde meydana gelen sıcaklığın ve basıncın ani artmasını engelleyecektir. Bu sıcaklıkta 40 dakika bekletildikten sonra, 1 saat içerisinde 215°C 'ye çıkılmış ve bu sıcaklıkta 2 saat beklenilmiştir. Çünkü 215°C 'de In ve Se arasında oluşan ekzotermik reaksiyon devam ettiğinden dolayı meydana gelebilecek patlama veya ampulde çatlama gibi risklerin tamamıyla ortadan kalkması için geniş zamana ihtiyaç duyulmaktadır. Selenyum 700°C ile 900°C arasında yüksek buhar basıncına sahip olduğu için, 10 saatte 950°C 'ye çıkılıp 1 saat bekletilmiş ve 4 saat indiyum ve selenyumun homojen dağılımını sağlamak için fırın $\approx 40^{\circ}$ 'lik açı yapacak şekilde aşağı-yukarı hareket ettirilerek çalkalanma işlemine maruz bırakılmış ve fırın yatayla $60-70^{\circ}$ 'lik açı yapacak şekilde sabitleştirilmiştir. 5 saat içerisinde sıcaklık 750°C 'ye düşürülmüş ve 5 saat bu sıcaklıkta bekletilmiştir.



Şekil 3.8. 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

Daha sonra fırının üst zon sıcaklığı sırasıyla önce, 98 saat 750°C'de sabit tutulmuş, 98 saatte 500°C'ye, 50 saatte 200°C'ye ve 17 saatte 30°C'ye düşürülmüştür. Fırının alt zon sıcaklığı ise 98 saatte 500°C'ye, 98 saatte 200°C'ye ve 30 saatte 50°C'ye düşürülmüş ve fırın kapatılmıştır. Böylece aynı anda ve aynı büyütme programı kullanılarak, InSe ve InSe:Sn tek kristallerini büyütme işlemi 12 günde tamamlanmıştır.

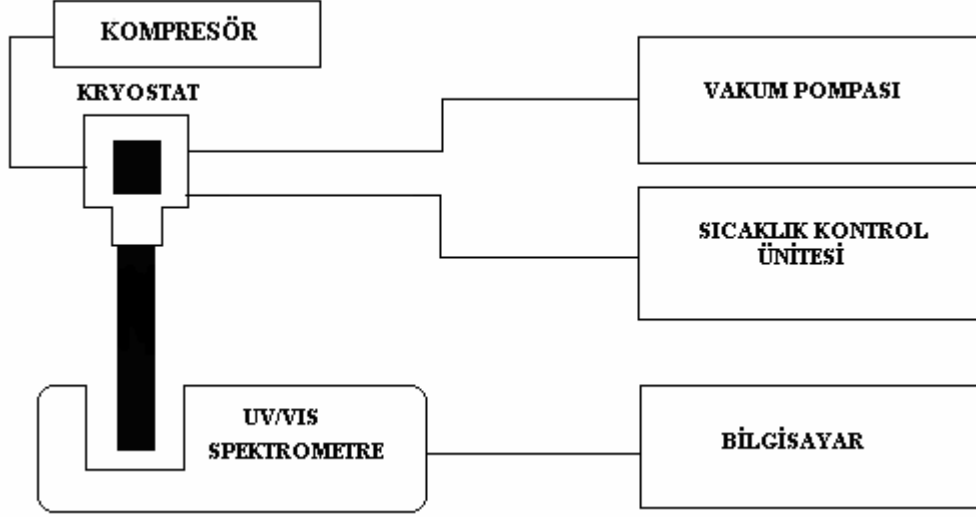
Büyütme işlemi sonunda fırından çıkarılan ampuller uygun bir kesici yardımıyla kesilerek külçe kristalin, herhangi bir zor veya deformasyona uğramaması sağlanmıştır. Kristalin kirlenmesinden kaçınmak için külçenin çok temiz bir ortamda muhafaza edilmesi, bu kristal üzerinde yapılacak incelemelerin doğruluğu açısından gereklidir.

3.13. Soğurma Ölçüleri İçin Numune Hazırlama

Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülen kristaller, ayna gibi parlak, pürüzsüz ve temiz yüzeylere sahip olduklarından dolayı herhangi bir mekanik parlatmaya ve bu kristallerin oksijen ile reaksiyona girme hızlarının oldukça düşük olması sebebiyle kimyasal temizleme işlemine gerek duyulmamıştır. Tabakalı yapıya sahip olma kimyasal temizlik açısından dezavantaj olarak görülmektedir. Çünkü temizleme prosesi esnasında, kimyasalın tabakalar arasına nüfuz ederek kristalin elektriksel özelliklerini değiştirmesi mümkündür.

InSe ve InSe:Sn kristallerinden, soğurma bant kenarını ve bu aralıktaki optik soğurma işlemini incelemek için her bir kristalden 50 ± 5 μm kalınlığında ve 3×3 (mm^2) boyutlarında numuneler alınmıştır. Numunelere elektrik alan uygulayabilmek için, (Edwards Pumps (model E01)) kaplama ünitesi içerisinde ortamın vakumu 10^{-5} Torr değerine düştükten sonra, kimyasal olarak temizlenmiş indiyum elementi buharlaştırılarak numunelere kontak yapılmıştır. Numuneler ısı iletim yağı kullanılarak kapalı devre helyum kroystatın içerisinde bulunan numune tutucusuna sabitleştirilmiştir. Kapalı devre kroystat otomatik sistem vasıtasıyla çalışma aralığı dalgaboyu cinsinden

190-1100 nm olan Perkin Elmer UV\VIS Lambda 2S spektrometrenin içerisinde ki boşluğa optik pencerenin tam karşısına gelecek şekilde yerleştirilmiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Soğurma ölçülerinin yapıldığı sistemin blok diyagramı

3.14. Au-Ge /n-InSe:Sn/In Diyotlarının Hazırlanması

Yapılan çalışmada 140 ± 5 μm kalınlığında n-InSe:Sn yarıiletkeni kullanılmıştır. Schottky diyot yapmak için alınan sonuçların güvenilir olabilmesi için öncelikle, kullanılacak numune yüzeyinin organik ve mekanik kirlerden arındırılması gerekmektedir. InSe:Sn numunesi tabakalı yapıya sahip olduğundan dolayı herhangi bir mekanik ve kimyasal temizleme işlemi yapılmamıştır.

Bu numunelere buharlaştırılacak Au-Ge (%88, %12) metallerin kimyasal olarak temizlemesinde aşağıdaki işlemler takip edilmiştir.

1. $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ (10:1) içinde 5 dakika yıkama,
2. Deiyonize su ($18\text{M}\Omega$) ile yıkama,
3. Asetonda ultrasonik olarak 5 dakika yıkama,
4. Deiyonize su ile yıkama,

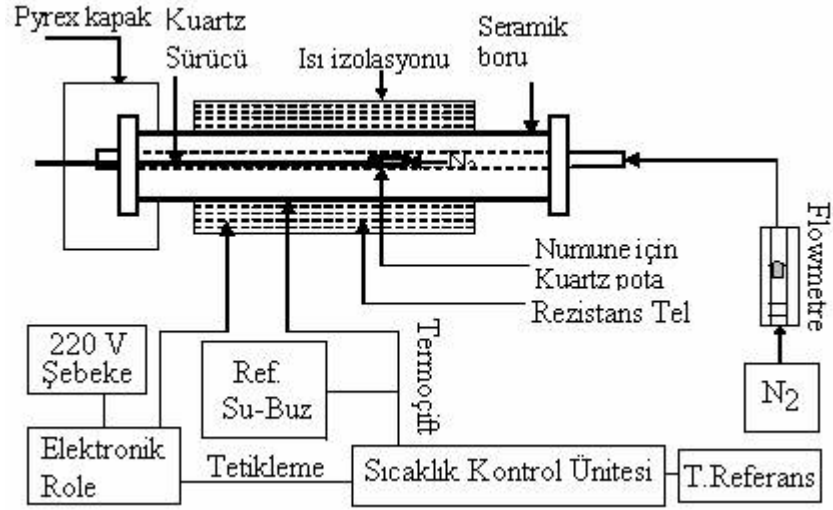
5. Metanolda ultrasonik olarak 5 dakika yıkama,
- 6 Deiyonize su ile iyice yıkama,
7. Azot gazı (N₂) ile kurutma.

Numunelere omik kontak yapıldıktan sonra, numuneleri tavlama için kullanılan kuvars potalar sırası ile ultrasonik olarak, aseton, metanol ve deiyonize su ile 5'er dakika yıkanmıştır.

İlk aşamada, kullanılan numunenin mat tarafına omik kontak yapılması gerekir. Buharlaştırmada kullanılan ısıtıcı ilk önce %10'luk HCl ile yıkandıktan sonra deiyonize su ile iyice yıkanmış ve daha sonra kurutulmuş kaplama ünitesindeki yerine yerleştirilmiştir. Oksitlenme türü kirliliklerden arındırılması için ısıtıcı yakılmıştır. Omik kontak yapımı için kullanılan In kimyasal olarak temizlendikten sonra ısıtıcının üzerine yerleştirilerek 10⁻⁵ Torr basınç değeri altında eritilmiş ve daha sonra InSe:Sn numunesinin daha mat olan yüzeyine buharlaştırılmıştır. Daha sonra, vakum ortamından alınan numune kuvars potada tavlama fırınına konulmuş ve N₂ ortamında farklı tavlama sıcaklıkları altında (200-350°C) tavlansak en iyi tavlama sıcaklığı ve tavlama süresi belirlenmeye (1-5 dakika) çalışılmıştır. Tavlama işlemi neticesinde omik kontak direncinin düşük çıkmasından dolayı optimum değer olarak 300°C'de 3 dakikalık süre belirlenmiş ve omik kontak işlemi tamamlanmıştır. Tavlama işlemine ait fırın ve kontrol ünitesi şeması Şekil 3.10'da verilmiştir.

Omik kontak işleminden hemen sonra, numune tekrar vakum ortamına alınmış ve ön yüzeyine 10⁻⁵ Torr basınç altında Au-Ge (%88, %12) buharlaştırılarak 0,5 mm çapında Schottky diyot yapılmaya çalışılmıştır.

Elde edilen Au-Ge /n-InSe:Sn/In diyotların oda sıcaklığında (*I-V*) ölçümleri alınmış ve temel diyot parametreleri (idealite faktörü, engel yüksekliği gibi) hesaplanmış ve hesaplamalar sonucu en kaliteli diyotlar seçilmiştir.



Şekil 3.10. Omik kontak termal işlemi için fırın ve kontrol ünitesi şeması (Gürbulak 1998, Aydoğan 2004)

3.15. I-V Karakteristiği Ölçümü

Sıcaklığa bağlı olarak ($I-V$) karakterizasyon işlemi için krysotata uygun numune tutucu yapılmıştır. Çalışılan Au-Ge/n-InSe:Sn/In diyotları numune tutucusuna yerleştirilerek Kapalı devre Leybold kryostat içerisine konularak uygun bağlantıları yapılarak "Keitley 487 Picoammeter/Voltage Source" cihazı ile akım-voltaj ($I-V$) karakteristiklerinin sıcaklığa bağlı ölçüleri 80K'den başlanılarak, 20 K'lik adımlarla 320 K sıcaklığına kadar alınmıştır.

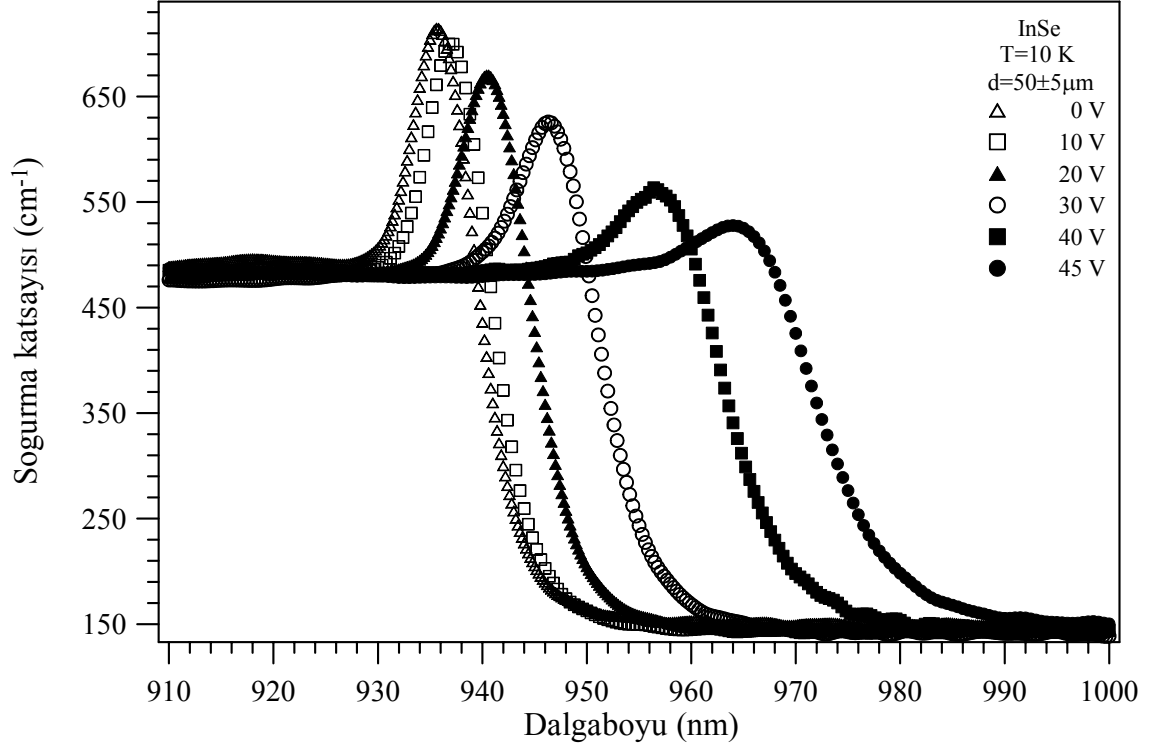
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Giriş

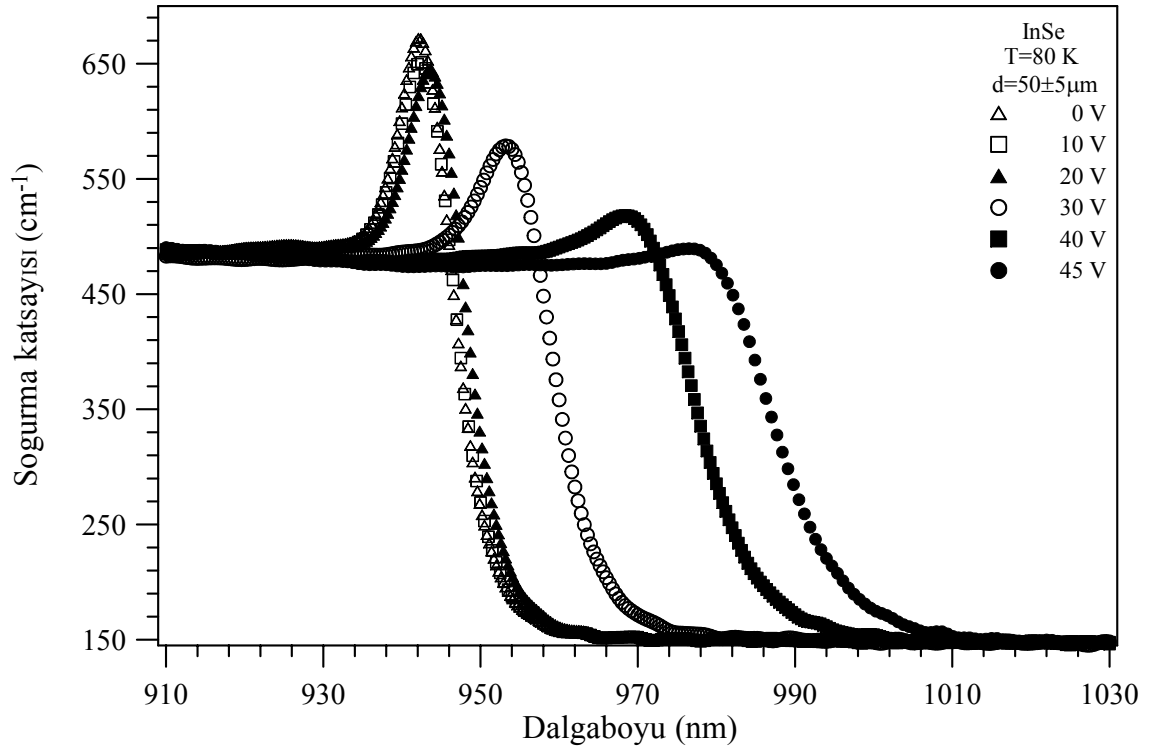
Bu bölümde, InSe ve InSe:Sn numunelerine 0-9 kV/cm arasında 1 kV/cm'lik adımlarla elektrik alan uygulanması ile sıcaklığa bağlı olarak alınan optik soğurma verileri; Au-Ge/n-InSe:Sn/In diyodunun sıcaklığa bağlı olarak alınan akım-voltaj ($I-V$) ölçümleri neticesinde metal/n-tipi Schottky diyodun elektriksel karakterizasyonu için gerekli olan temel diyot parametrelerinin sıcaklıkla değişimlerinin değerlendirilmesi; XRD ve WDXRF ölçümü sonuçlarında alınan pikler yer almaktadır.

4.2. InSe ve InSe:Sn Tek Kristallerinde Soğurma Ölçüleri

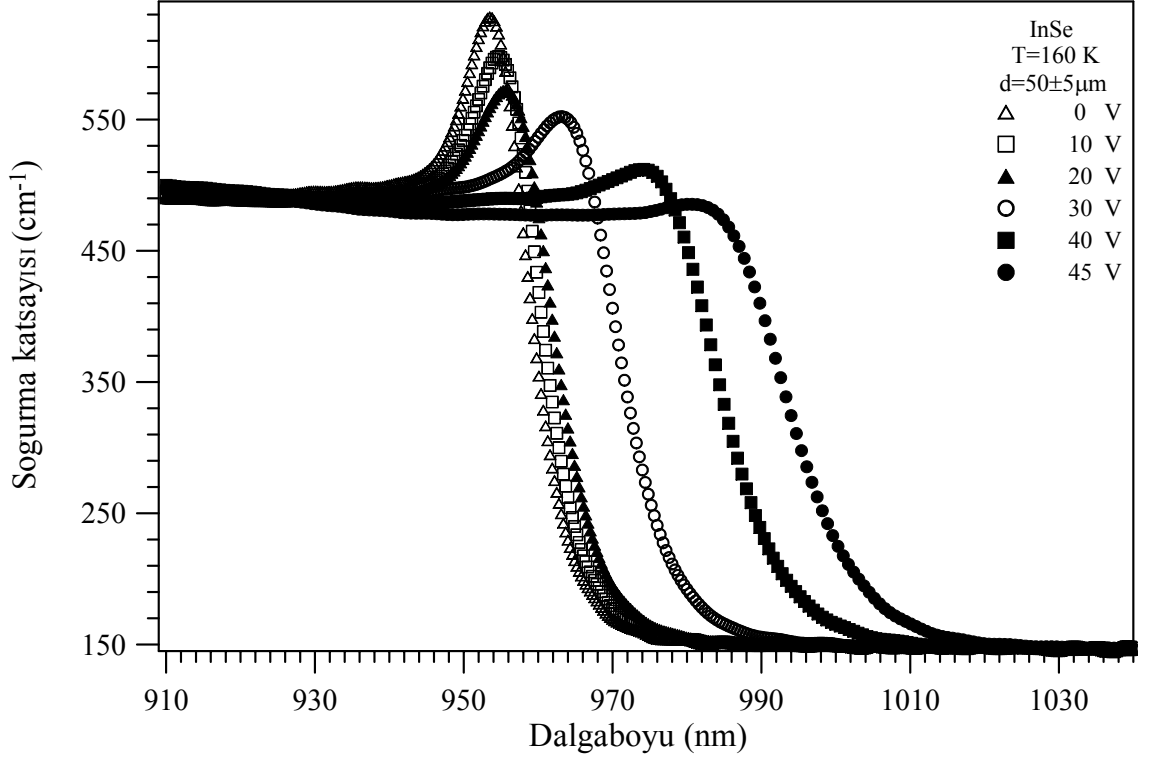
Yarıiletkenlerin kristal yapısını, direkt ve indirekt yasak enerji aralıklarını, numunede eksiton enerji seviyelerini ve bağlanma enerjilerini tayin etmek için kullanılan tekniklerden birisi de optik soğurma deneylerdir. InSe ve InSe:Sn tek kristallerinin soğurma ölçüleri için sıcaklık 10 K'e düşürülmüş ve blok diyagramı Şekil 3.9'da verilen sistem dengeye ve yeterince kararlı duruma gelinceye kadar her sıcaklıkta 5 dakika beklenilmiştir. Her adımda sistemin dengede olduğu gözlemlendikten sonra 10 K ile 320 K aralığında soğurma ölçüleri, numune üzerine 0-45 V arasında 5V'luk adımlarla gerilimler uygulanarak alınmıştır. 45 V üzerinde uygulanan gerilim değerlerinde numunenin aşırı ısınmadan dolayı yandığı gözlemlenmiştir. Perkin Elmer UV/VIS Lambda 2S-Spektrometresi yardımıyla alınan soğurma (absorbans) verileri (2.34) eşitliği yardımıyla soğurma katsayısı değerlerine dönüştürülerek dalgaboyuna bağlı değişimleri elde edilmiştir. InSe ve InSe:Sn numunelerinde soğurma ölçümleri kullanılarak soğurma katsayısı, yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi, eksiton enerji seviyeleri ve soğurma ölçümleri üzerine elektriksel alanın etkisi incelenmiş ve soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişimleri sırasıyla Şekil 4.1-16 'da verilmiştir.



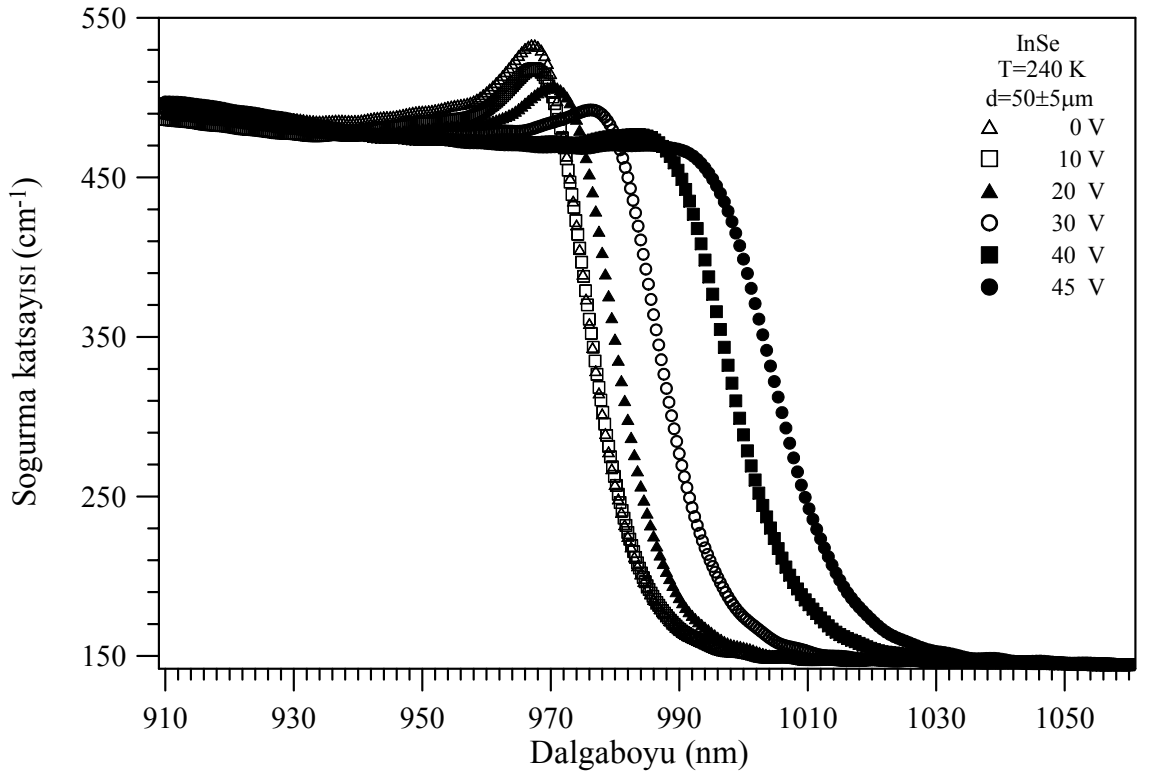
Şekil 4.1. Farklı elektrik alan uygulanmış InSe tek kristalinde T=10 K sıcaklığında soğurma katsayısının dalğaboyuna bağlı değişimi



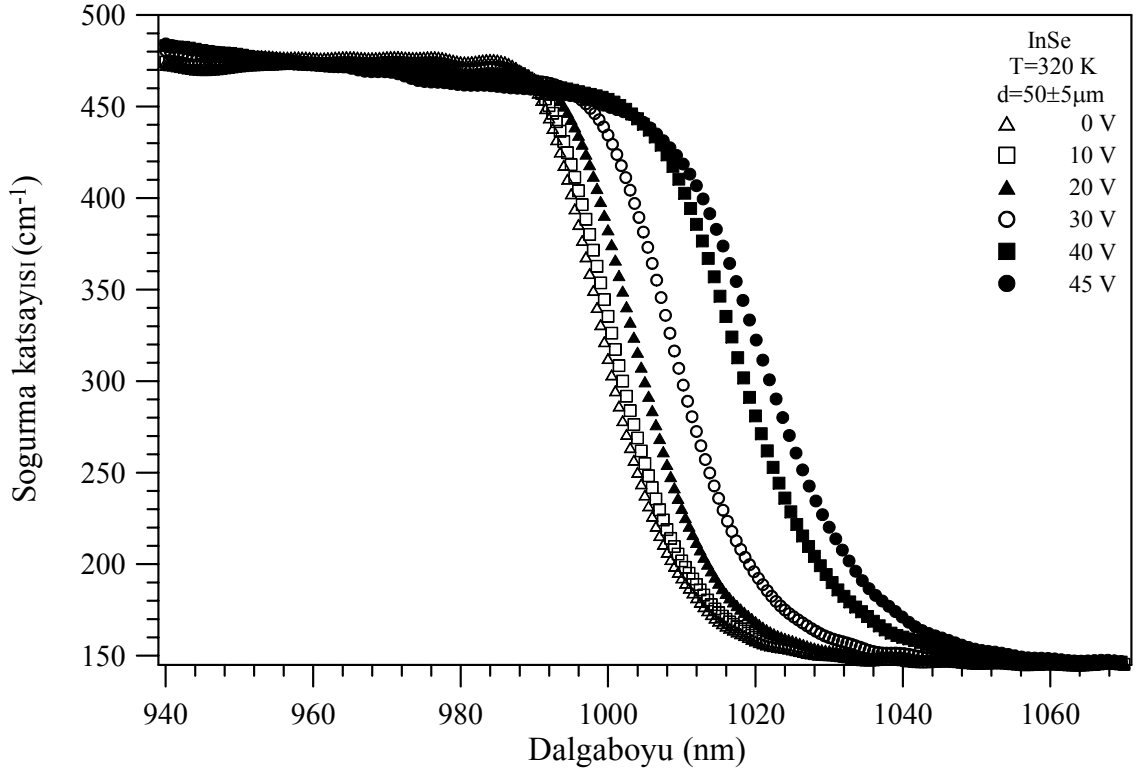
Şekil 4.2. Farklı elektrik alan uygulanmış InSe tek kristalinde T=80 K sıcaklığında soğurma katsayısının dalğaboyuna bağlı değişimi



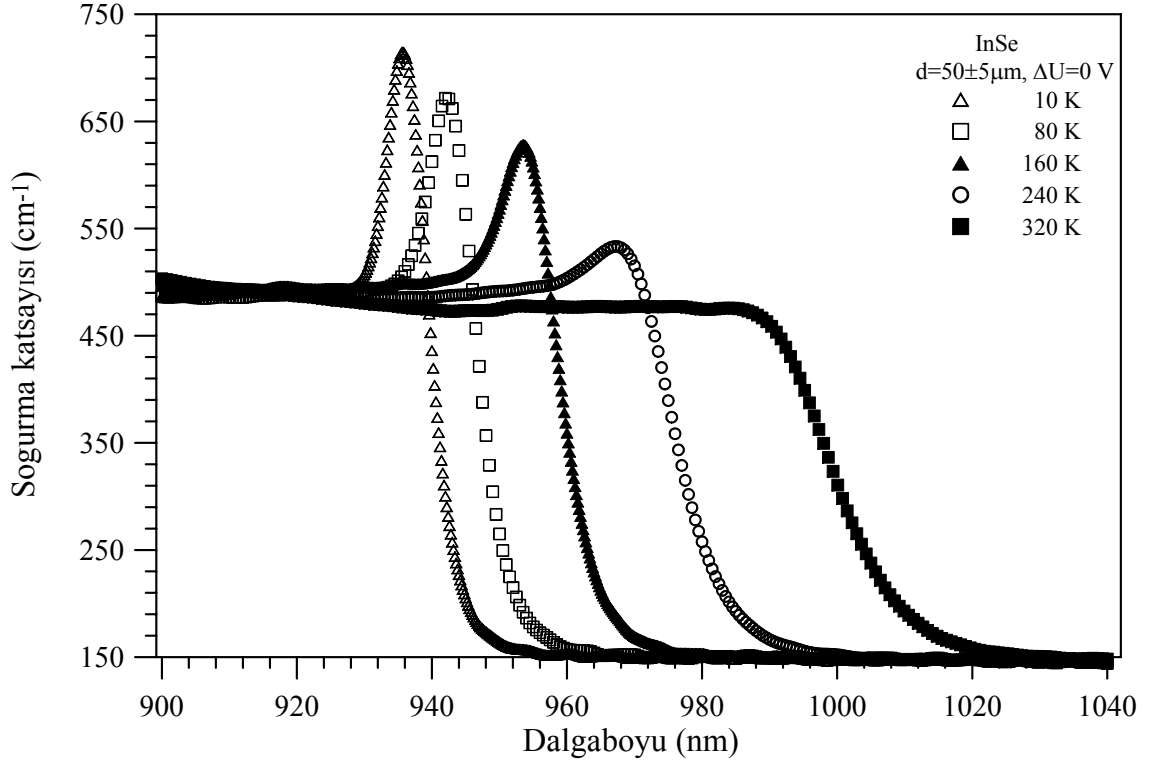
Şekil 4.3. Farklı elektrik alan uygulanmış InSe tek kristalinde T=160 K sıcaklığında soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi



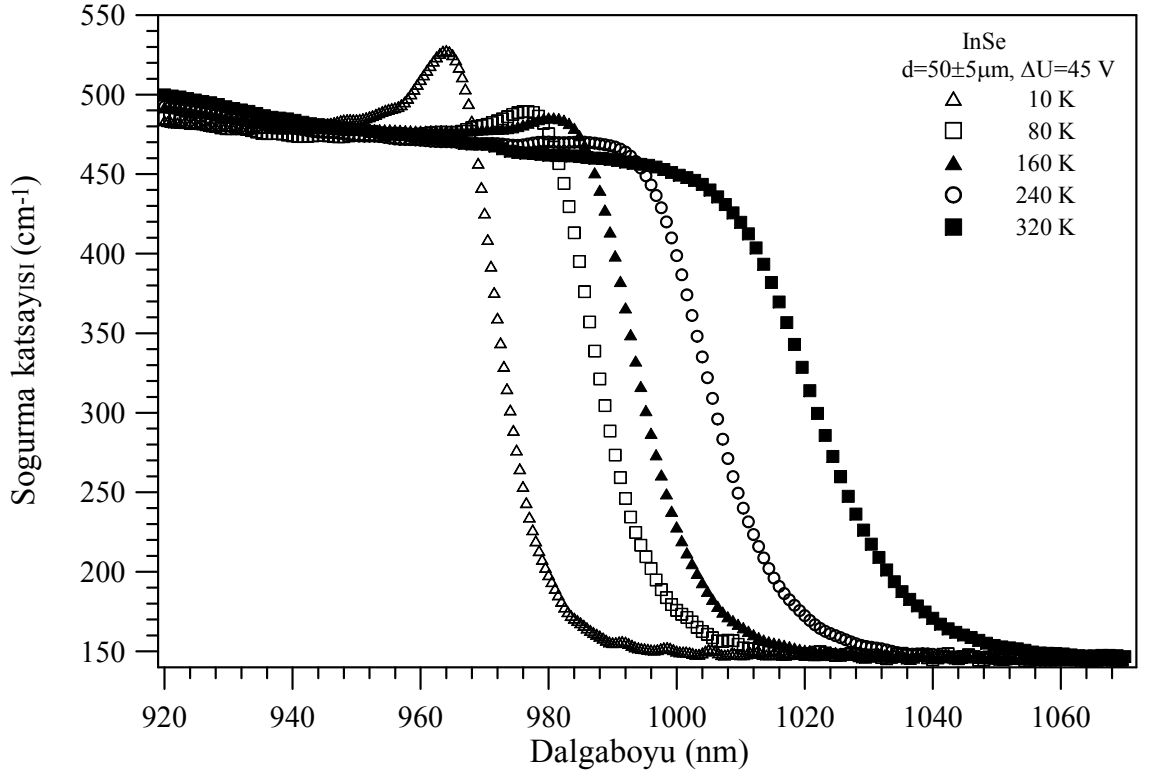
Şekil 4.4. Farklı elektrik alan uygulanmış InSe tek kristalinde T=240 K sıcaklığında soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi



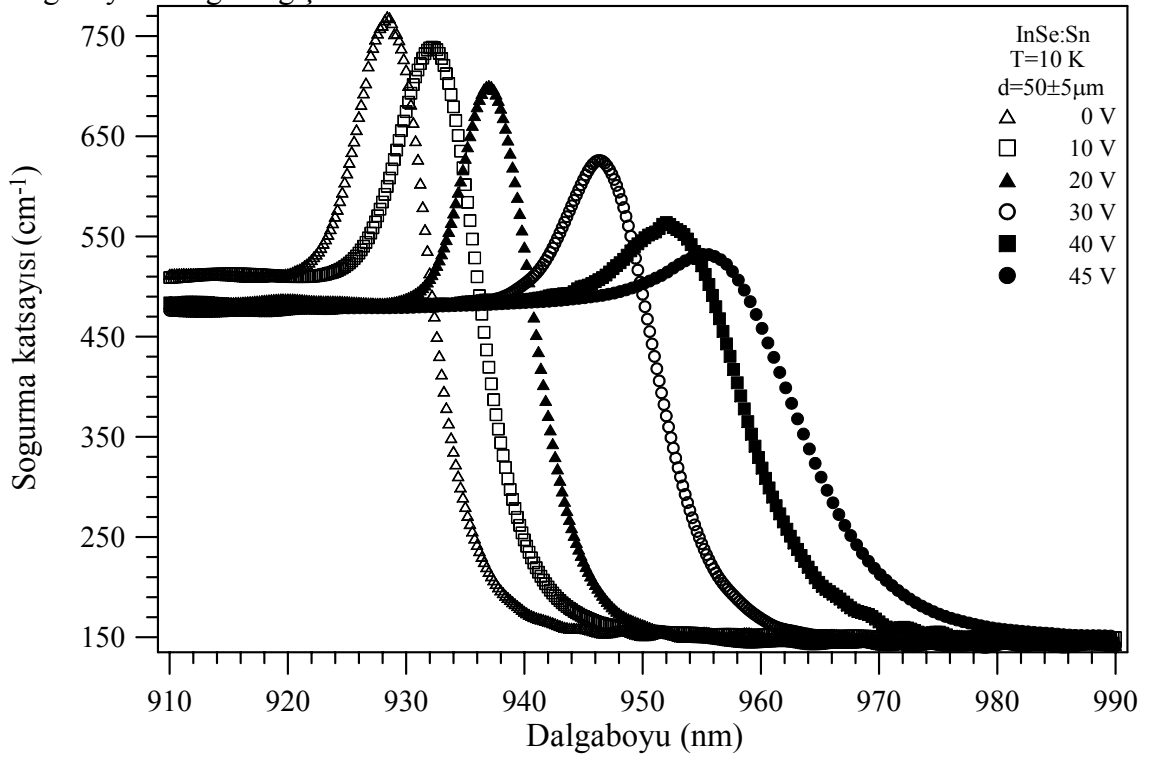
Şekil 4.5. Farklı elektrik alan uygulanmış InSe tek kristalinde T=320 K sıcaklığında soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi



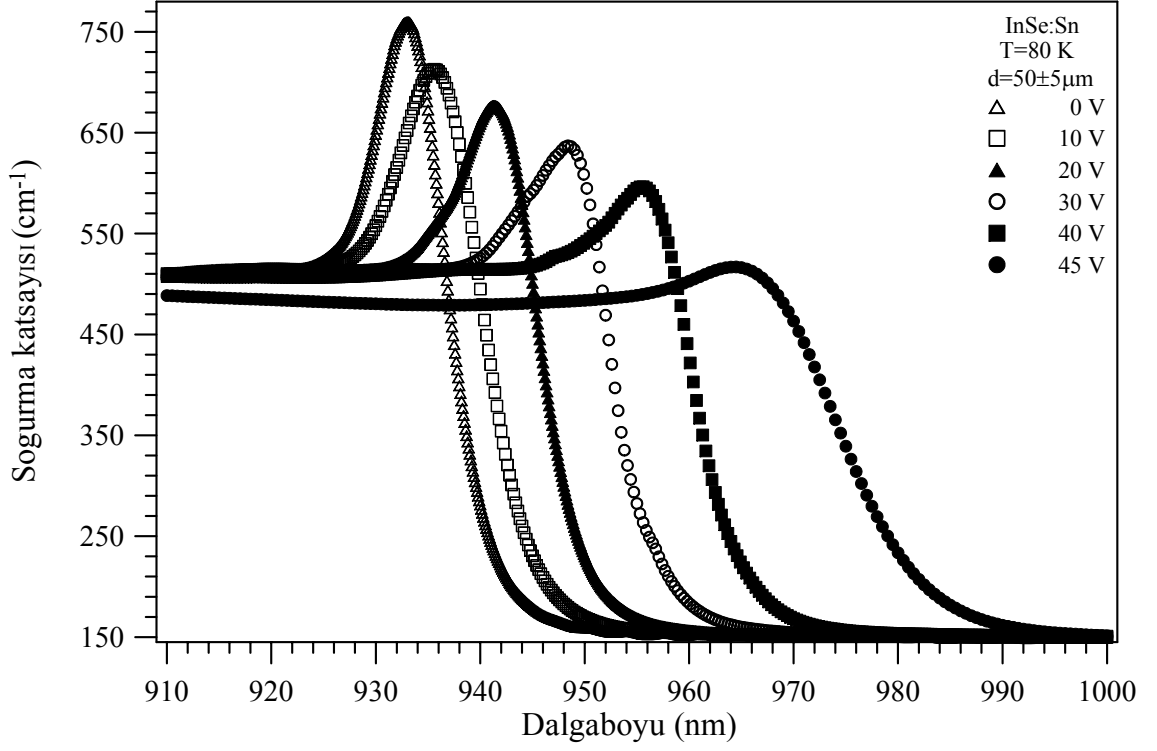
Şekil 4.6. InSe tek kristalinde ($\Delta U = 0$ V) farklı sıcaklıklarda soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi



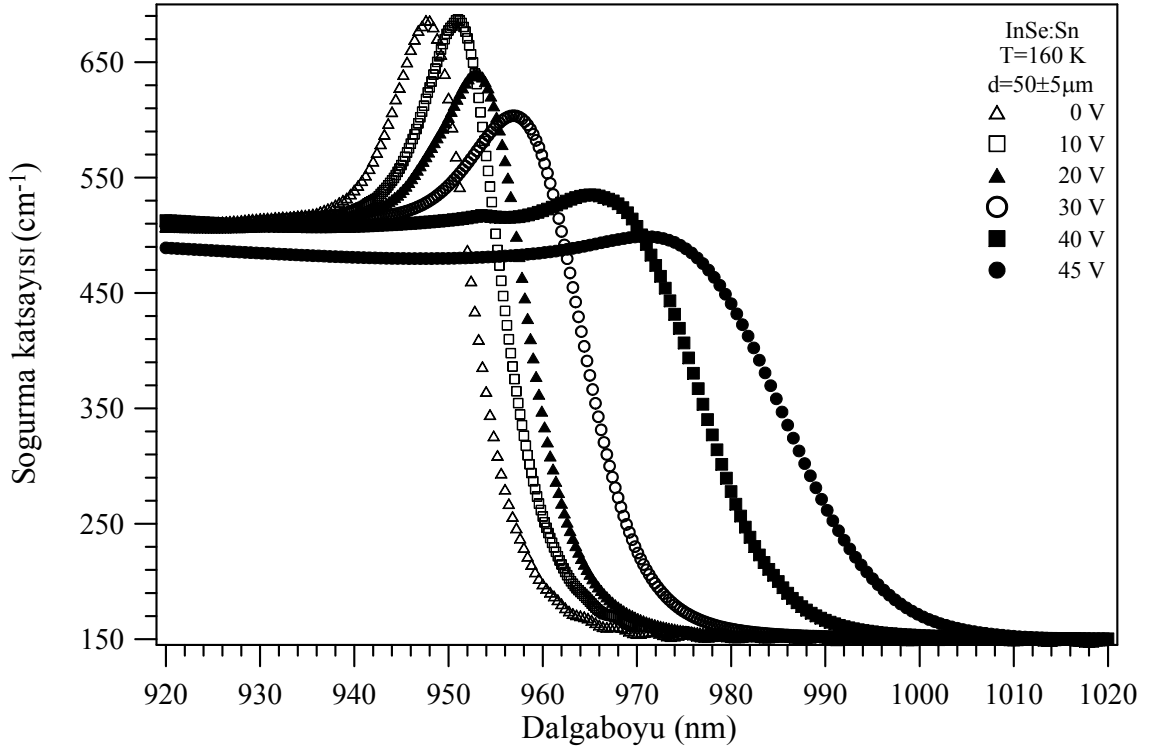
Şekil 4.7. InSe tek kristalinde ($\Delta U = 45\text{ V}$) için farklı sıcaklıklarda soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi



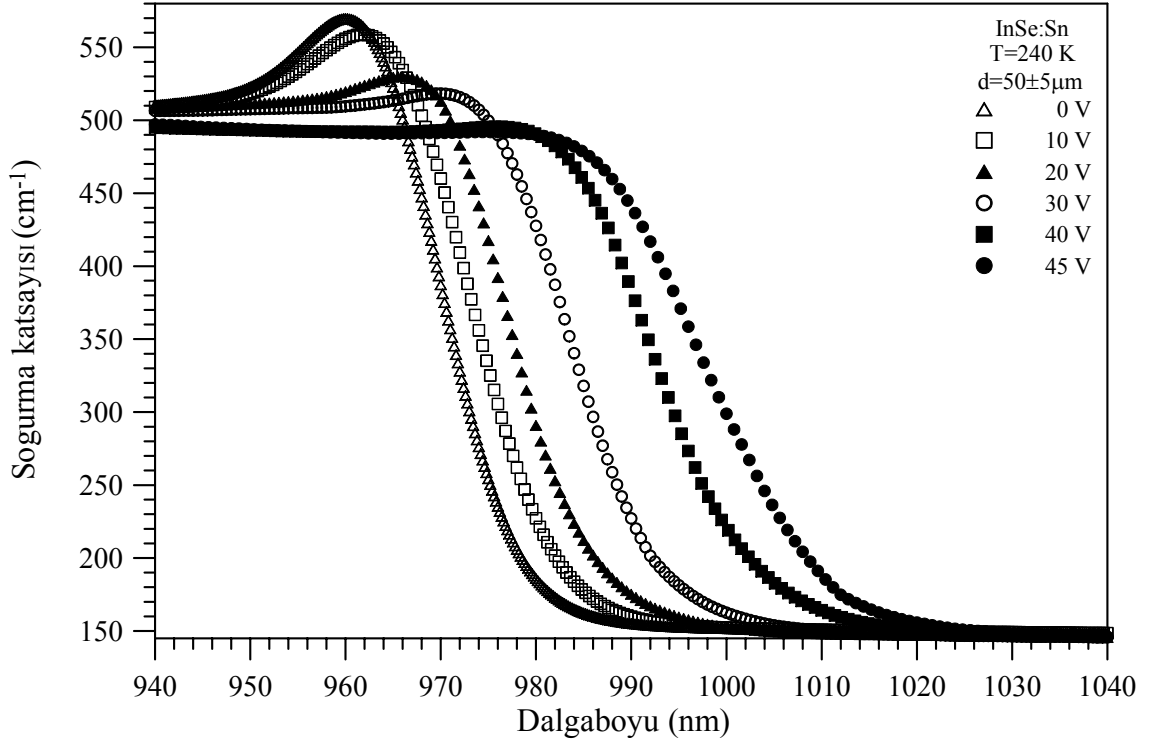
Şekil 4.8. Farklı elektrik alan uygulanmış InSe:Sn tek kristalinde $T=10\text{ K}$ sıcaklığında soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi



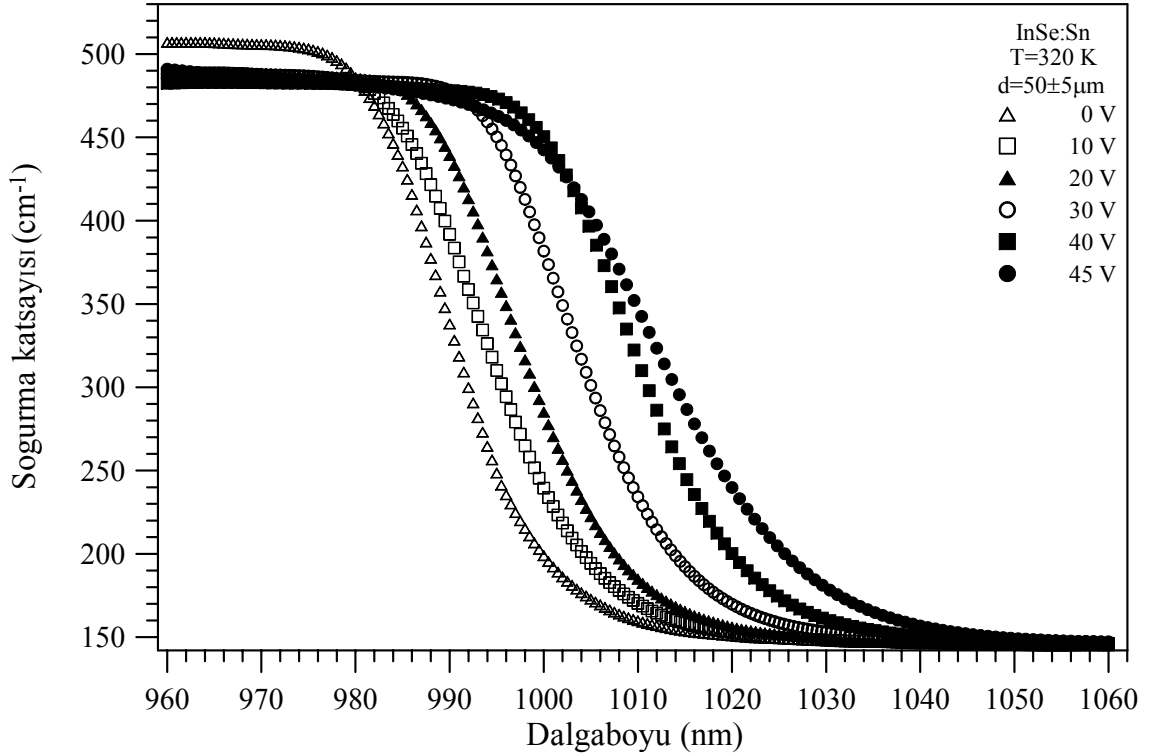
Şekil 4.9. Farklı elektrik alan uygulanmış InSe:Sn tek kristalinde T=80 K sıcaklığında soğurma katsayısının dalga boyuna bağlı değişimi



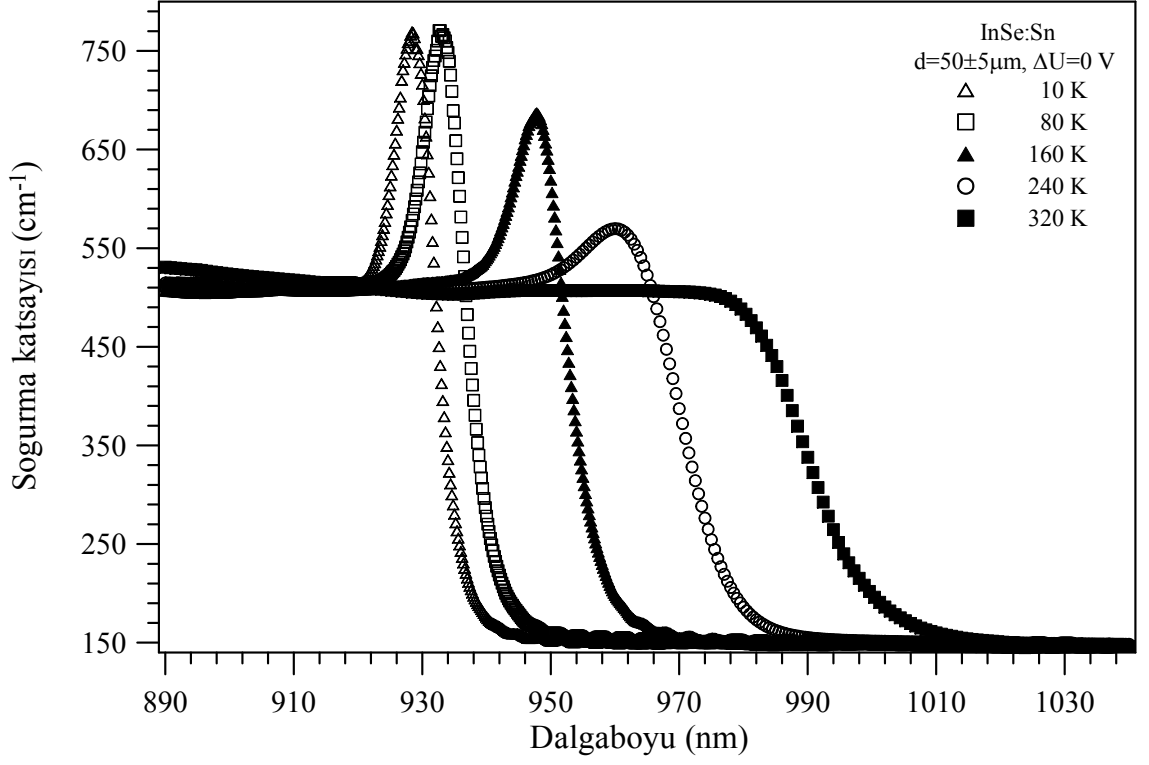
Şekil 4.10. Farklı elektrik alan uygulanmış InSe:Sn tek kristalinde T=160 K sıcaklığında soğurma katsayısının dalga boyuna bağlı değişimi



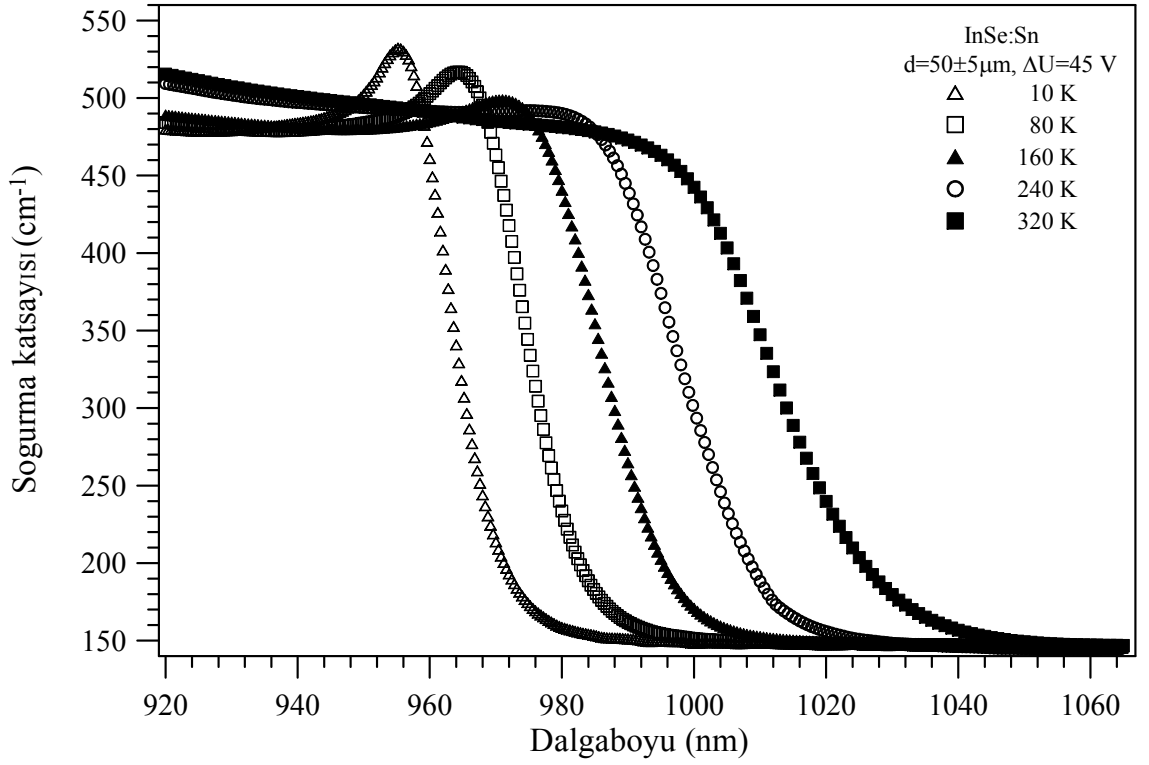
Şekil 4.11. Farklı elektrik alan uygulanmış InSe:Sn tek kristalinde T=240 K sıcaklığında soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi



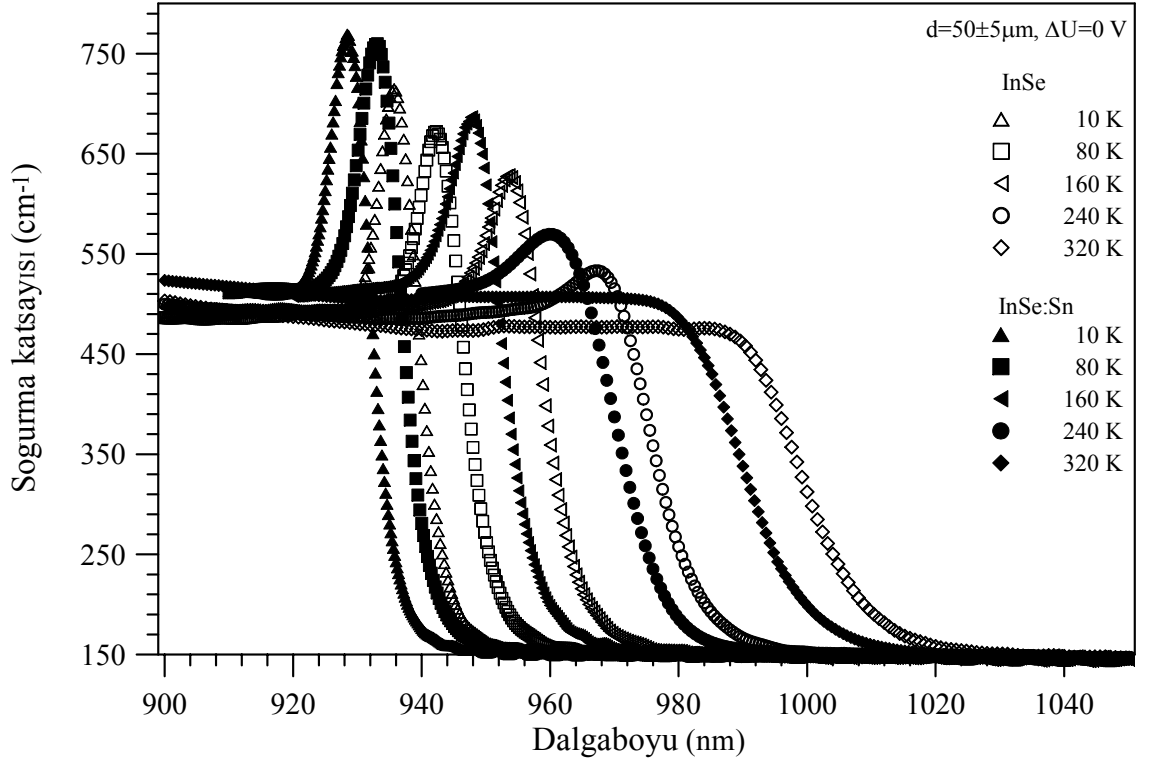
Şekil 4.12. Farklı elektrik alan uygulanmış InSe:Sn tek kristalinde T=320 K sıcaklığında soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi



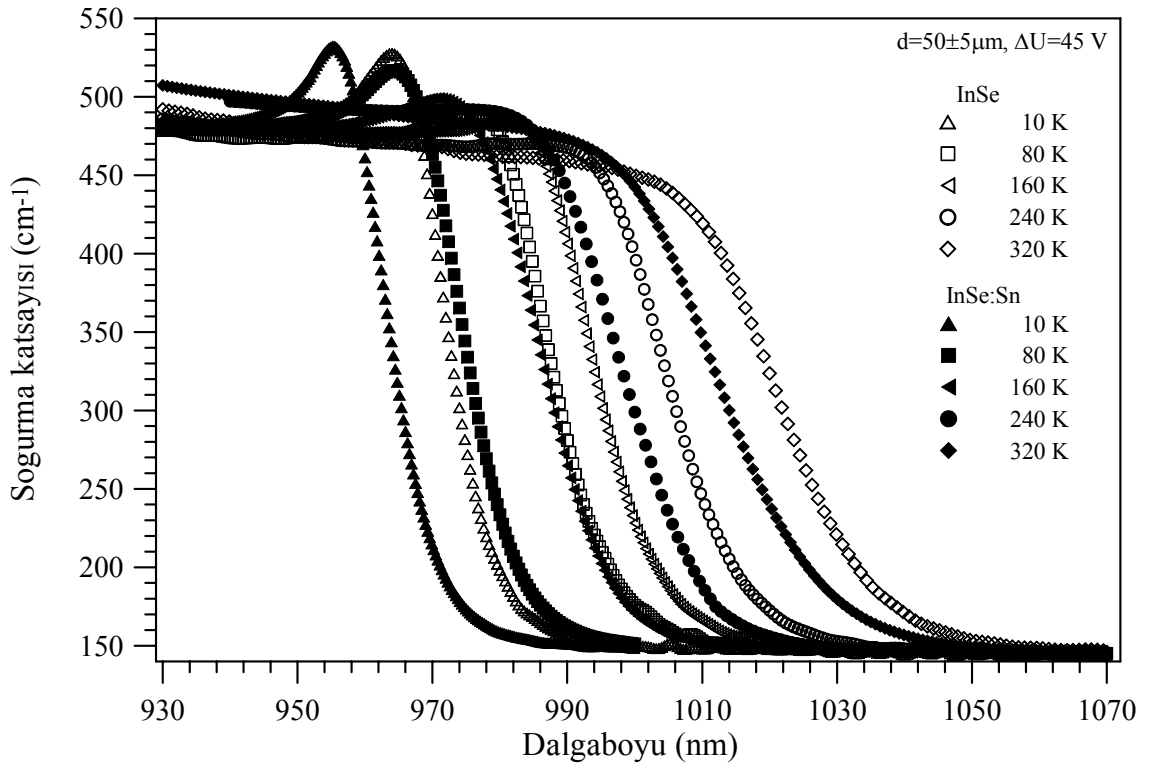
Şekil 4.13. InSe:Sn tek kristalinde ($\Delta U = 0$ V) farklı sıcaklıklarda soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi



Şekil 4.14. InSe:Sn tek kristalinde ($\Delta U = 45$ V) farklı sıcaklıklarda soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi



Şekil 4.15. InSe ve InSe:Sn tek kristallerinde ($\Delta U=0\text{ V}$) için farklı sıcaklıklarda soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi



Şekil 4.16. InSe ve InSe:Sn tek kristallerinde ($\Delta U=45\text{ V}$) için farklı sıcaklıklarda soğurma katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi

4.3. Au-Ge/*n*-InSe:Sn/In Schottky Diyodunda Akım-Gerilim (*I-V*) Ölçüleri ve Bazı Diyot Parametrelerinin Hesaplanması

Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi; bahsedilen değişimlerin elde edilmesi için deney düzeneği kurulup, 80 K sıcaklığına ulaşıp denge sağlandıktan sonra bu sıcaklık değerinden başlanarak 20 K'lık adımlarla 80-320 K sıcaklık aralığında akım-voltaj (*I-V*) ölçüleri alınmıştır.

(*I-V*) ölçülerinden hareketle diyodun doğru beslem tarafındaki değişiminden idealite faktörü ve engel yüksekliği değerleri hesaplanmıştır.

İdealite faktörünü hesaplamak için kullanılan eşitlik;

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (4.1)$$

ile verilmektedir. Bu ifadeye $eV \gg nkT$ olması durumunda üstel terim yanında 1 ihmal edilebilir. Bu durumda ifadenin yeni hali;

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) \right] \quad (4.2)$$

şeklinde olur. (4.2) eşitliğinin her iki tarafının tabii logaritması alınıp, sonra da *V*'ye göre türevi alınırsa idealite faktörü için (4.3) eşitliği elde edilir.

$$n = \frac{e}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (4.3)$$

$\ln I-V$ grafiği çizildiğinde, doğru beslem kısmındaki lineer bölgeye bir doğru fit edilerek bu doğrunun eğiminden $dV/(\ln I)$ değeri elde edilir. Bulunan bu değerle birlikte *e*, *k* ve *T* değerleri (4.3) ifadesinde yerine yazılarak her bir sıcaklığa karşılık gelen

idealite faktörü değerleri hesaplanmıştır. Fit edilen doğrunun $V=0$ 'da düşey eksenini kestiği nokta I_0 doyma akım yoğunluğunu verir. (4.2) eşitliğindeki I_0 doyma akım yoğunluğu,

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi_{ap}}{kT}\right) \quad (4.4)$$

eşitliği ile verilmektedir. (4.4) eşitliğinin her iki tarafının tabii logaritması alınıp Φ_{ap} 'ye göre çözümlerse, (4.5) ile verilen engel yüksekliği ifadesi elde edilir.

$$e\Phi_{ap} = kT \ln\left(\frac{AA^*T^2}{I_0}\right) \quad (4.5)$$

Bu ifadede A , diyodun etkin alanı ($A=19,63 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$) A^* , Richardson sabiti olup, n -tipi InSe için $14,4 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ dir.

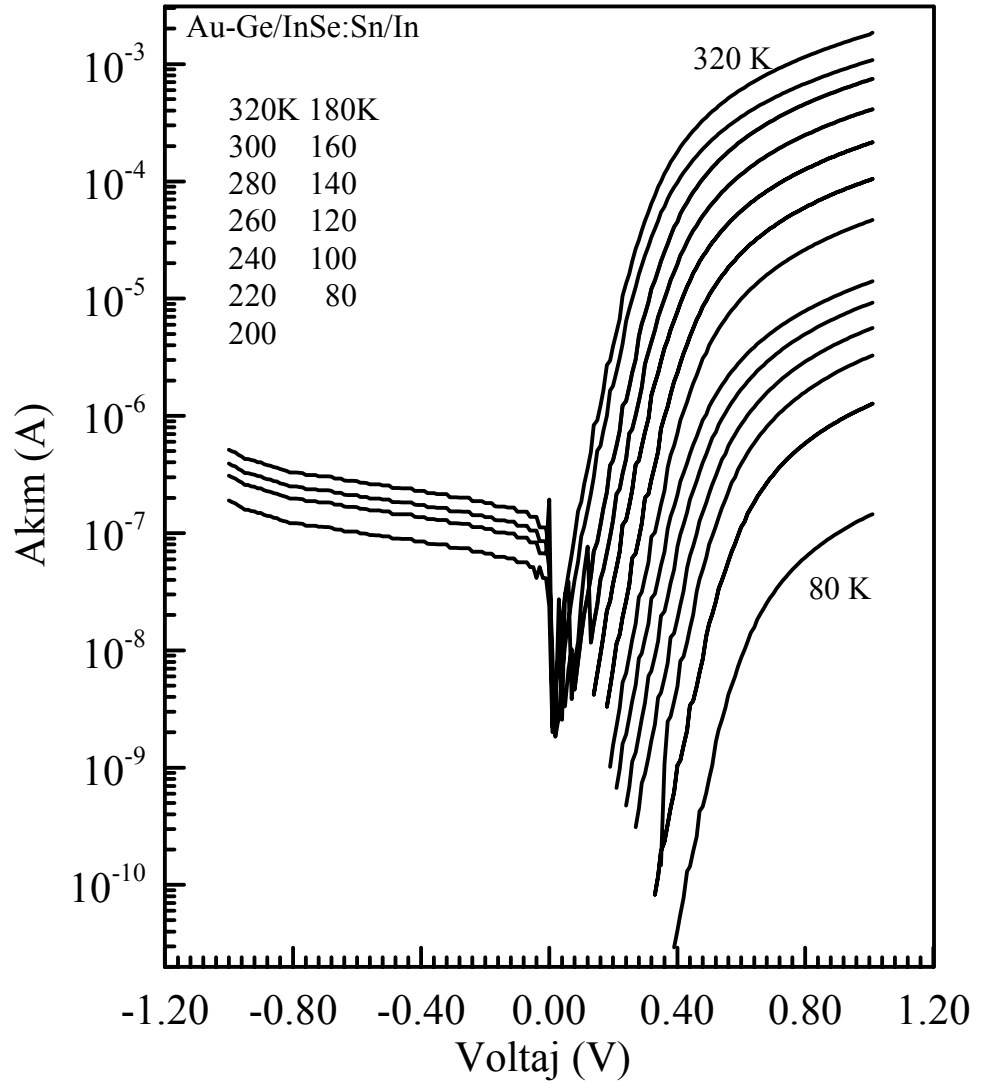
Standard sapma engel homojenliğinin bir ölçüsüdür, Engel yüksekliğinin Gaussian dağılımı aşağıdaki (4.6) eşitliği ile verilir (Song *et al.* 1986b; Chand and Kumar 1997a).

$$\Phi_{ap} = \bar{\Phi}_b - \frac{e\sigma_s^2}{2kT} \quad (4.6)$$

Burada Φ_{ap} , deneysel engel yüksekliğidir. σ_s 'nin sıcaklığa bağımlılığı genellikle küçüktür ve sıcaklıkla değişimi ihmal edilebilir. Modelde sıcaklıkla idealite faktöründe gözlemlenen değişim aşağıdaki eşitlikle verilir (Werner and Güttler 1991c).

$$\left(\frac{1}{n_{ap}} - 1\right) = -\rho_2 + \frac{e\rho_3}{2kT}, \quad (4.7)$$

Burada, n_{ap} deneysel olarak hesaplanmış idealite faktörü; ρ_2 ve ρ_3 ise engel yüksekliği dağılımının voltaj deformasyonunu tanımlar. Sıcaklığa bağlı olarak Au-Ge/n-InSe:Sn/In diyodunun 80-320 K sıcaklık aralığında ($I-V$) grafikleri Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17. Au-Ge/n-InSe:Sn/In diyoduna ait sıcaklığa bağlı ($I-V$) karakteristikleri

Deneysel olarak doyma akım yoğunluğu, $\ln I-V$ grafiğindeki eğrinin doğru kısmının düşey eksenini kestiği noktadan tespit edilmiştir. ($I-V$) eğrileri, azalan sıcaklık ile daha yüksek beslem tarafına kaymıştır.

Diyot için her bir sıcaklıkta idealite faktörü (n) ve engel yüksekliğinin (Φ_{ap}) deneysel değerleri, (4.3) ve (4.5) denklemlerine göre, sırasıyla, düz beslem $\ln I-V$ grafiklerinin doğru kısmının eğim ve düşey eksen kestiği noktanın değerlerinden tayin edilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen idealite faktörleri, engel yükseklikleri ve doyma akımı (I_0) değerleri gibi bazı parametreler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

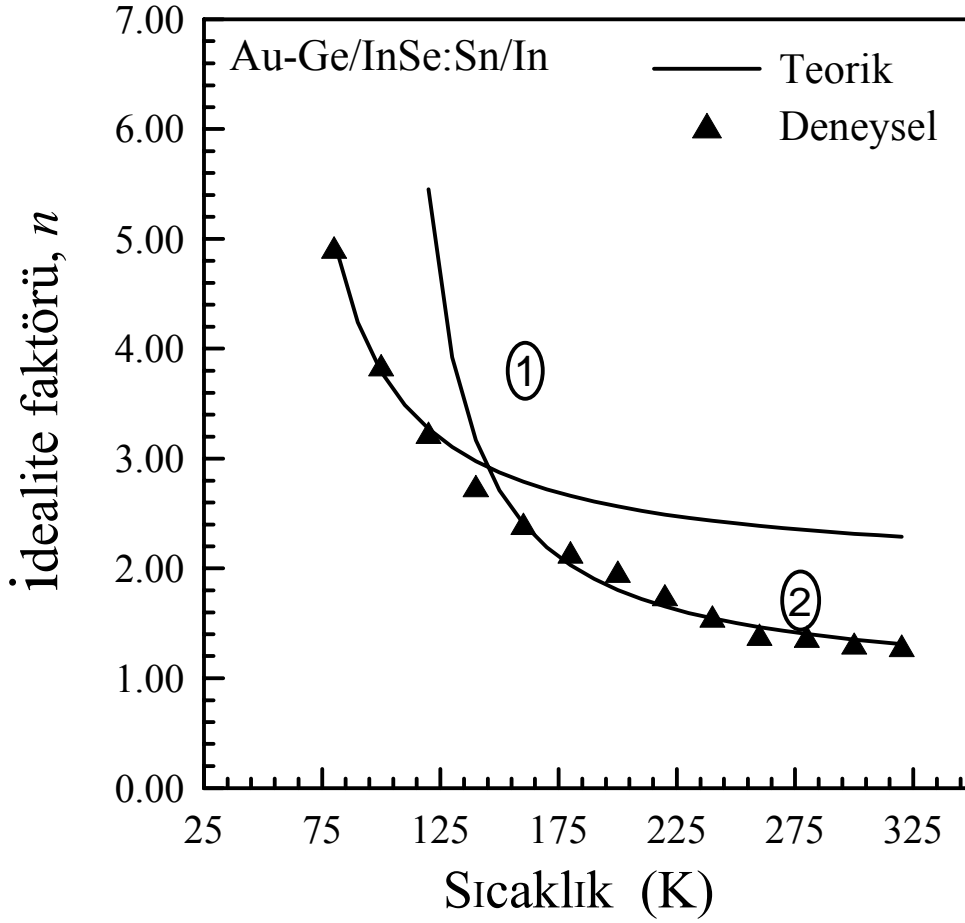
Çizelge 4.1. Au-Ge/n-InSe:Sn/In diyoduna ait sıcaklığa bağlı $\ln I-V$ grafiklerinden elde edilen temel diyot parametreleri

T(K)	İdealite Faktörü	Engel Yüks.(eV)	$(n^{-1}-1)$	$1/(2kT)$ (eV) ⁻¹	I_0 (A)
320	1,295	0,725	-0,228	18,116	$1,151 \times 10^{-8}$
300	1,315	0,697	-0,240	19,324	$5,149 \times 10^{-9}$
280	1,377	0,688	-0,274	20,704	$9,551 \times 10^{-10}$
260	1,394	0,673	-0,283	22,297	$1,750 \times 10^{-10}$
240	1,561	0,637	-0,359	24,155	$6,971 \times 10^{-11}$
220	1,756	0,604	-0,431	26,350	$2,025 \times 10^{-11}$
200	1,972	0,566	-0,493	28,986	$6,382 \times 10^{-12}$
180	2,146	0,528	-0,534	32,206	$1,551 \times 10^{-12}$
160	2,407	0,484	-0,584	36,232	$4,170 \times 10^{-13}$
140	2,750	0,437	-0,636	41,408	$1,103 \times 10^{-13}$
120	3,236	0,384	-0,691	48,309	$3,172 \times 10^{-14}$
100	3,850	0,333	-0,740	57,971	$4,811 \times 10^{-15}$
80	4,923	0,282	-0,797	72,464	$3,372 \times 10^{-16}$

Artan sıcaklıkla idealite faktörü değerleri azalırken, engel yüksekliği değerleri artmıştır. Φ_{ap} deneysel değerleri, sırasıyla, 80-320 K sıcaklık aralığında 0,725 eV'tan (320K) 0,282 eV'a (80K) kadar ve idealite faktörü ise 1,295'den (320K) 4,923'e (80K) kadar değişim göstermiştir.

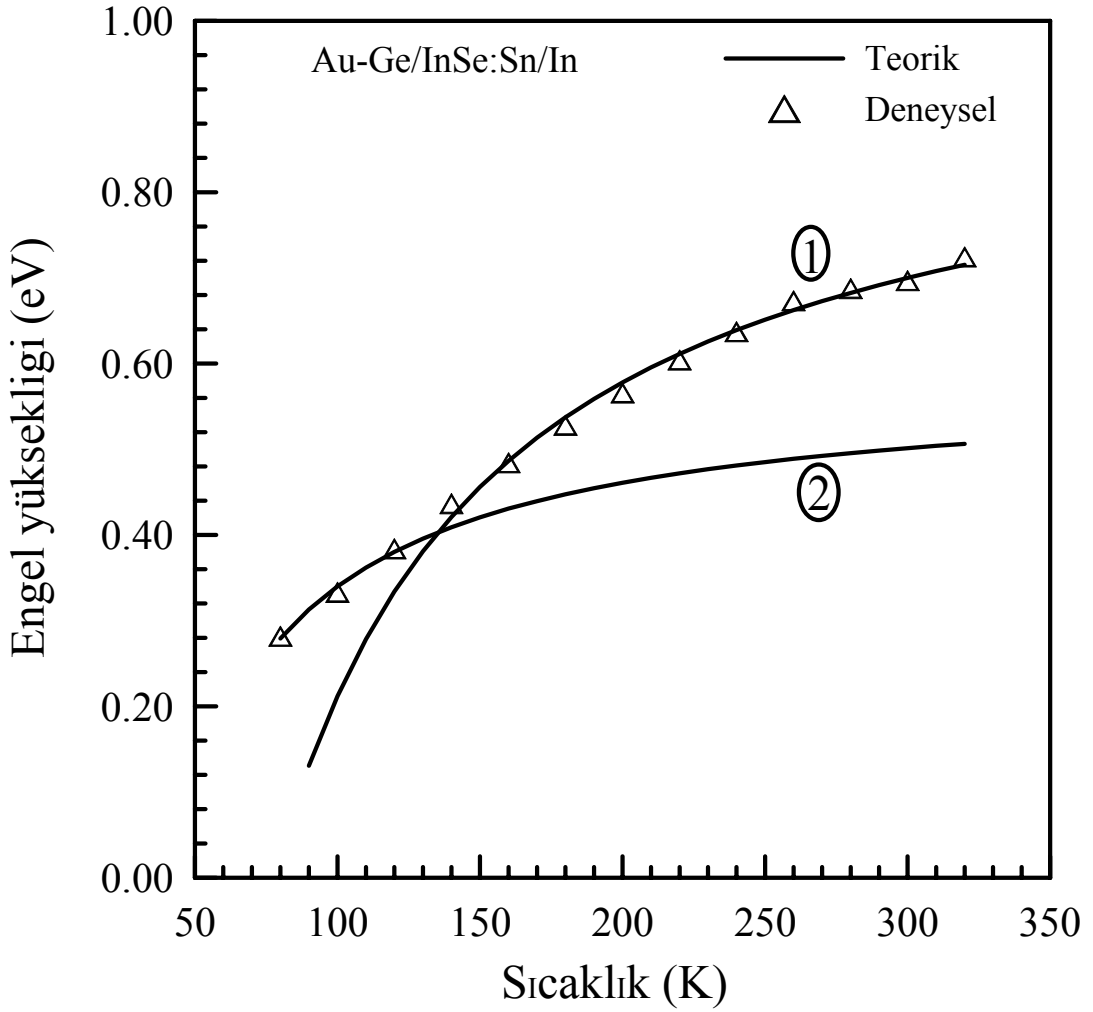
Deneysel idealite faktörü ve engel yüksekliğinin sıcaklığa bağlı değişimi sırasıyla Şekil 4.18-19'da verilmiştir.

Şekil 4.20'de, (4.4) eşitliğine göre aktivasyon enerjisinin hesaplanması için çizilen sıcaklığa bağlı $\ln\left(\frac{I_0}{T^2}\right) \sim (kT)^{-1}$ grafiği verilmiştir. Bu grafikte linear kısmın eğiminden 0,52 eV aktivasyon enerjisi değeri elde edilmiştir, yani, $\Phi_{b0}(T=0) = 0,52$ eV değeri, 0 K'de bir engel yüksekliğine karşılık gelmektedir.



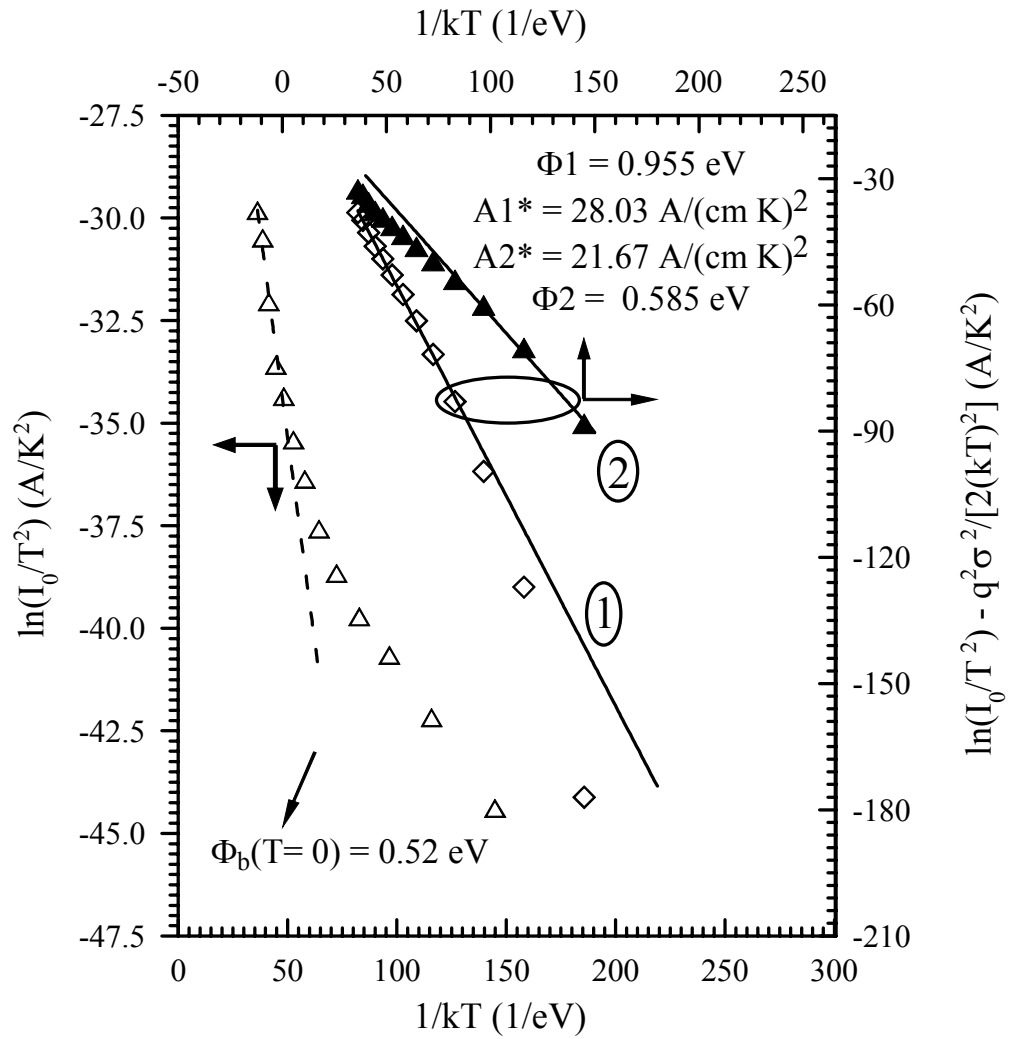
Şekil 4.18. Au-Ge/n-InSe:Sn/In Schottky diyot için idealite faktörünün sıcaklıkla değişimi. (1) sürekli eğrisi; 140-320 K'de $\rho_2 = -0,111$, $\rho_3 = -0,0192$ V ve (2) sürekli eğrisi 80-140 K'de $\rho_2 = 0,484$ ve $\rho_3 = -0,00435$ V değerlerine sahip engel yüksekliğinin ikili Gaussian dağılımı için (4.7) eşitliği kullanılarak hesaplanmış idealite faktörünün teorik değerlerini göstermektedir.

Benzer şekilde, diyot, iki engel yükseklikli dağılım içerdiği için, $n_{ap} \sim (T)^{-1}$ ve $\Phi_{ap} \sim (T)^{-1}$ grafiklerinin iki sıcaklık aralığında farklı karakteristiklere sahip olması gerekir (Şekil 4.21). $n_{ap} \sim (T)^{-1}$ grafiğinde lineer çizgilerin eğimi ve düşey eksenini kesim noktaları, sırasıyla, voltaj katsayıları olan ρ_3 ve ρ_2 verir.

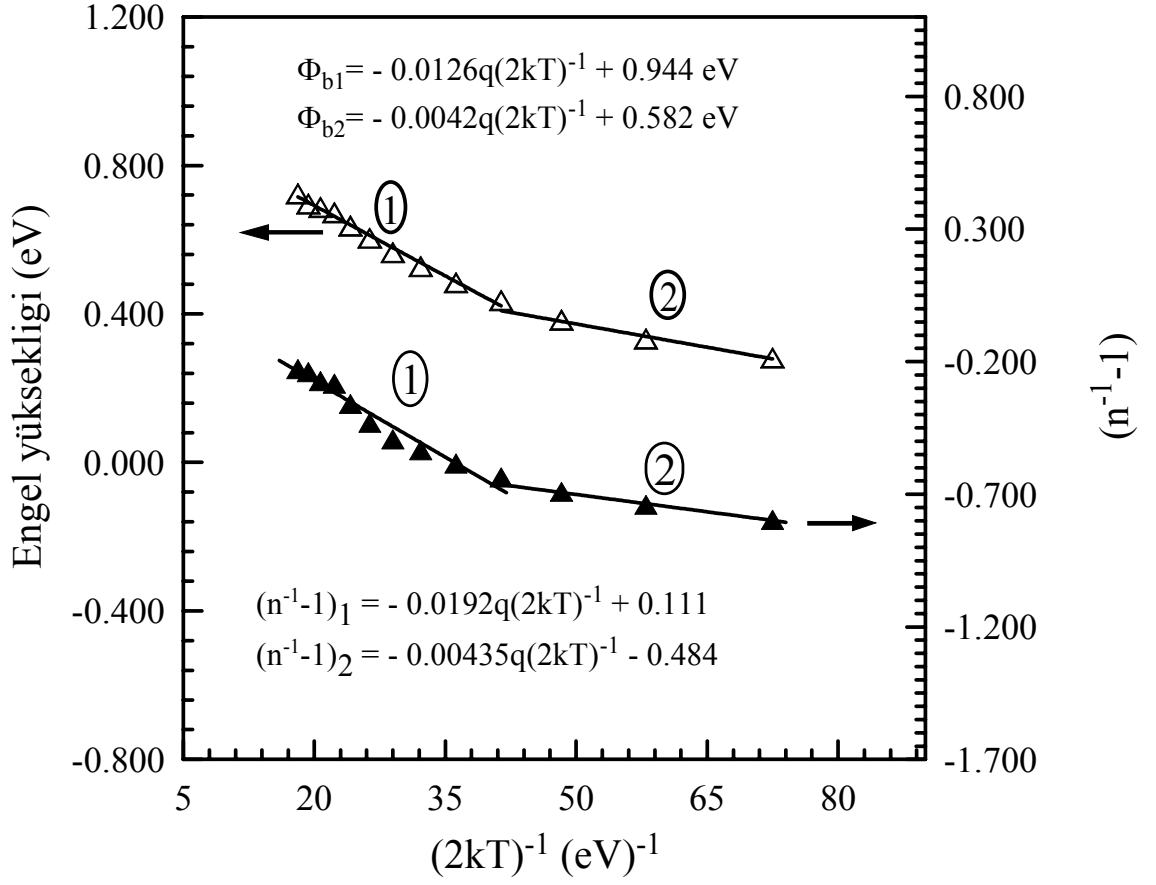


Şekil 4.19. Au-Ge/n-InSe:Sn/In schottky diyot için deneysel engel yüksekliğinin sıcaklıkla değişimi. (1) sürekli eğrisi 140-320 K'de $\bar{\Phi}_{bo}=0,944$ eV ve $\sigma_s=0,112$ V ve (2) sürekli eğrisi 80-140 K'de $\bar{\Phi}_{bo}=0,582$ eV ve $\sigma_s=0,065$ V değerlerine sahip engel yüksekliğinin ikili Gaussian dağılımı için (4.6) eşitliği kullanılarak Φ_{ap} 'nin hesaplanmış teorik değerlerini göstermektedir.

Şekil 4.21'de, engel yüksekliğinin iki Gaussian dağılımına göre Au-Ge/n-InSe:Sn/In Schottky kontağının $1/2kT$ değerlerine karşı deneysel idealite faktörü ve engel yüksekliği eğrileri verilmiştir. Deneysel $n_{ap} \sim (T)^{-1}$ grafiğinden ρ_2 için, 140-320 K aralığında (dağılım 1) -0,111 ve 80-140 K aralığında (dağılım 2) 0,484 değerleri elde edilmiştir. Eğimlerden elde edilen ρ_3 değerleri de 140-320 K aralığında -0,0192 V ve 80-140 K aralığında -0,00435 V olarak elde edilmiştir (Şekil 4.21).



Şekil 4.20. Engel yüksekliğinin iki Gaussian dağılımına göre Au-Ge/n-InSe:Sn/In Schottky diyot için $\ln(I_0/T^2) \sim (kT)^{-1}$ ve modifiye edilmiş $\ln(I_0/T^2) - q^2\sigma_s^2/2k^2T^2 \sim (kT)^{-1}$ Richardson grafikleri. Dolu üçgenler $\sigma_s = 0,065$ V ve boş üçgenler $\sigma_s = 0,112$ V için hesaplanmış çizimleri göstermektedir. Düz çizgiler (1) ve (2): 140-320 K ve 80-140 K sıcaklık aralığında verilere en iyi fitleri göstermektedir.



Şekil 4.21. Engel yüksekliğinin iki Gaussian dağılımına göre Au-Ge/*n*-InSe:Sn/In Schottky kontağının $1/(2kT)$ değerlerine karşı deneysel idealite faktörü (dolu üçgenler) ve engel yüksekliği (boş üçgenler) eğrileri

Ayrıca, yukarıda bahsedildiği gibi, $\ln(I_0/T^2) \sim (kT)^{-1}$ aktivasyon enerjisi grafiği, düşük sıcaklıklarda lineerlikten sapar. Bu uyumsuzlukları açıklamak için, (4.4) eşitliğindeki deneysel engel yüksekliği Φ_{ap} yerine $\bar{\Phi}_{b0}$ kullanılarak ve engel yüksekliğinin Gaussian dağılımına göre (4.4) ve (4.6) eşitlikleri birleştirilerek yeniden yazılırsa

$$\ln\left(\frac{I_0}{T^2}\right) - \left(\frac{q^2 \sigma_s^2}{2k^2 T^2}\right) = \ln(AA^*) - \frac{q\bar{\Phi}_{b0}}{kT} \quad (4.8)$$

elde edilir.

Böylece, bu ifadeye göre, deneysel I_0 değerlerini kullanarak modifiye edilmiş

$$\ln\left(\frac{I_0}{T^2}\right) - \frac{q^2 \sigma_s^2}{2k^2 T^2} \sim (kT)^{-1}$$

grafığı elde edilebilir ve bu grafik, verilen diyot alanı için Richardson sabiti A^* belirleyen ordinattaki kesim noktası ($= \ln(AA^*)$) ve ortalama $\bar{\Phi}_{b0}$ değerini direkt bir şekilde veren eğime sahip lineer bir çizgi vermelidir.

Böylece, Şekil 4.21'de boş üçgenler ve dolu üçgenler ile gösterilen σ 'nın iki değeri için

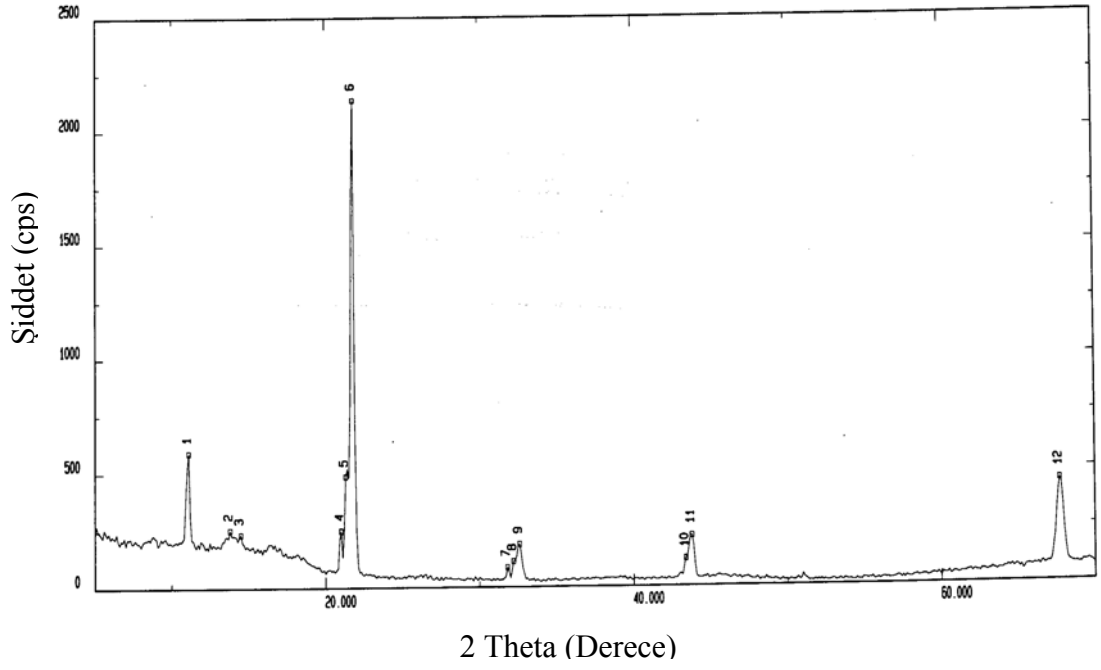
$$\ln\left(\frac{I_0}{T^2}\right) - \frac{q^2 \sigma_s^2}{2k^2 T^2} \sim (kT)^{-1}$$

modifiye edilmiş grafikleri verilmiştir. Bu düzeltilmiş deneysel verilere uyan en iyi lineer fit (140-320 K sıcaklık aralığında) 0,955 eV, (80-140 K aralığında) 0,585 eV değerinde olan ortalama engel yükseklikleri verilmiştir.

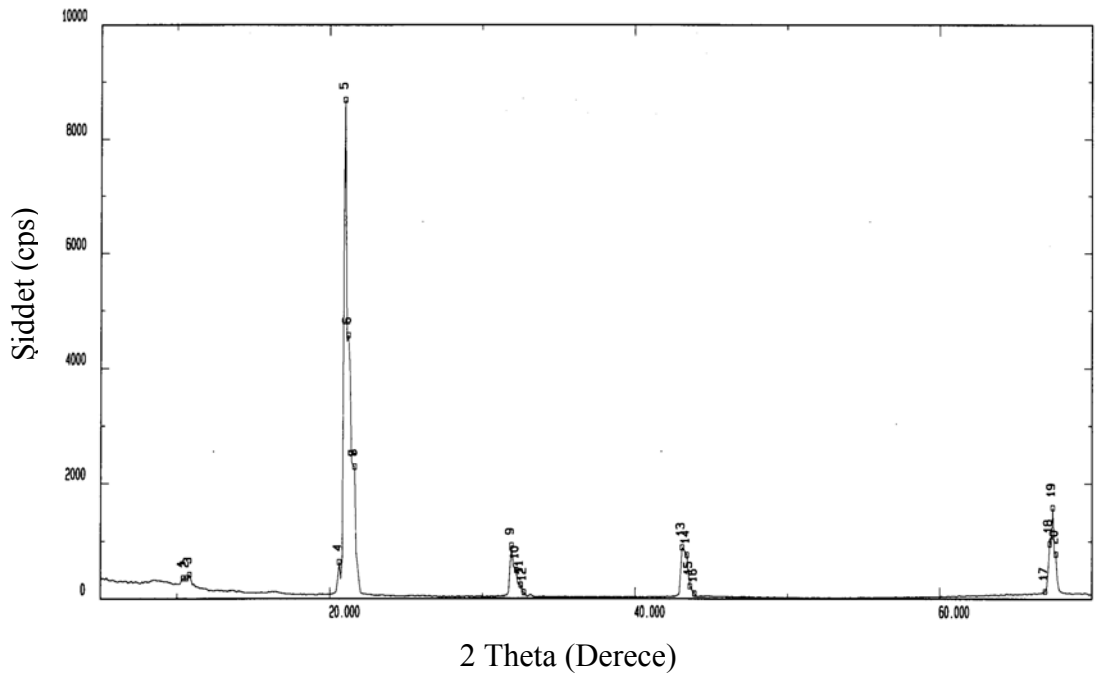
Bu grafikte, lineer çizgilerin düşey eksenini kesim noktalarından Richardson sabiti A^* , engel yüksekliğinin sıcaklık katsayısını kullanmaksızın, 80-140 K sıcaklık aralığı için 21,67 A/cm²K² ve 140-320 K sıcaklık aralığı için 28,03 A/cm²K² olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu (140-320 K aralığı için) Richardson sabitinin değeri, n -tipi InSe'de elektronlar için bilinen 14,4 A/cm²K² değerinin hemen hemen iki katına eşit olarak hesaplanmıştır (Abay *et al.* 2000b).

4.4. InSe ve InSe:Sn Kristallerinin XRD ve WDXRF Piklerinin Analizi

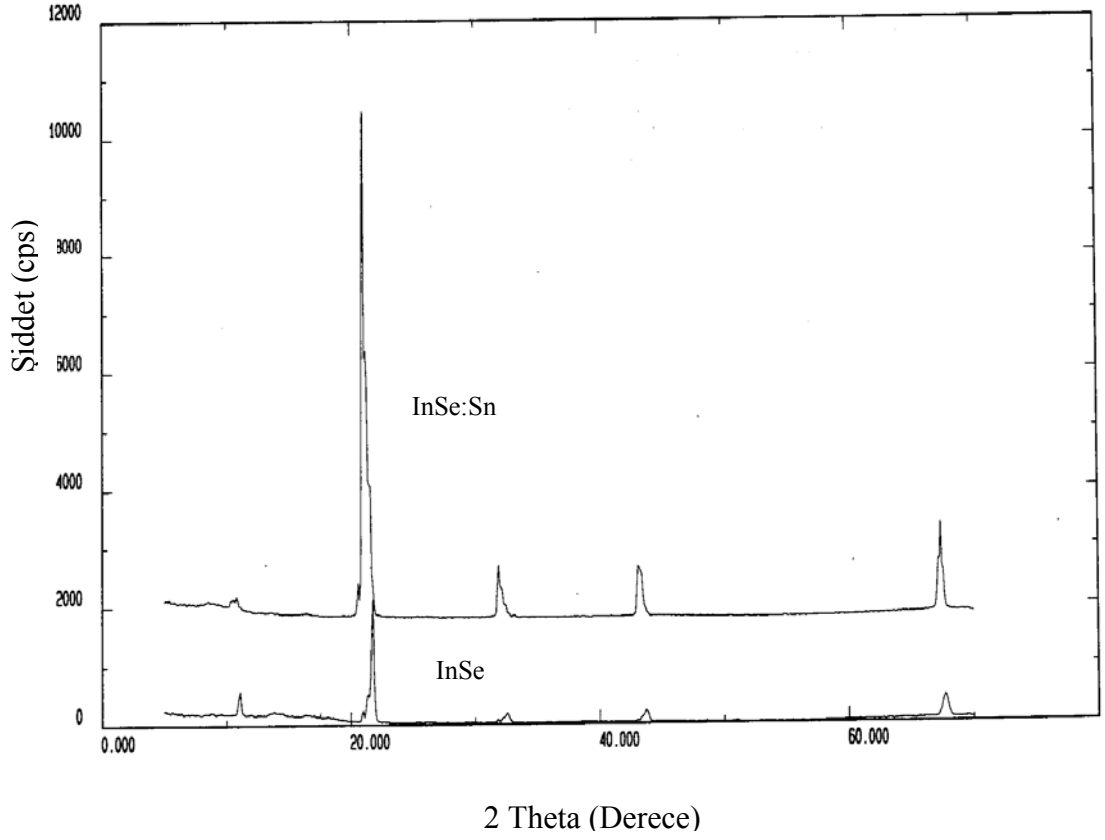
InSe ve InSe:Sn kristali üzerinde yapılan XRD ölçümlerinden elde edilen pikler Şekil 4.22-24'de, bu piklere ait şiddet ve açı değerleri Çizelge 4.2-3'de verilmiştir, 2θ ile gösterilen değerler, ilgili bileşikten kaynaklanan yansıma açılarını vermektedir. d , yansıma düzlemleri arasındaki uzaklıktır. Şiddet ise saniye başına sayma (cps) biriminde verilmektedir.



Şekil 4.22. InSe kristalinin XRD pikleri



Şekil 4.23. InSe:Sn kristalinin XRD pikleri

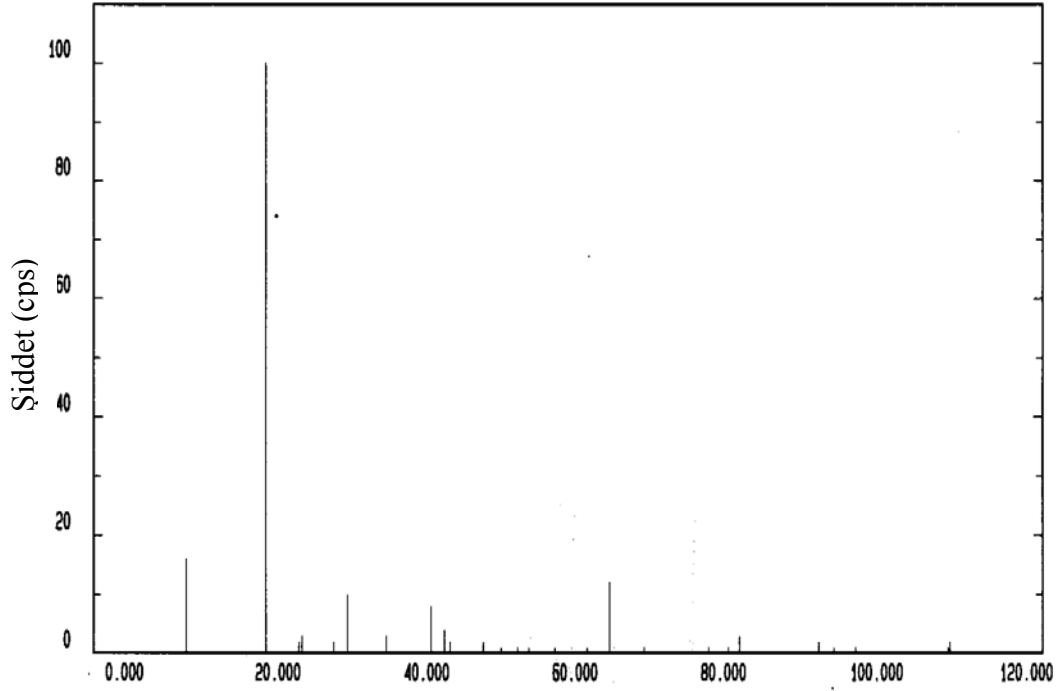


Şekil 4.24. InSe ve InSe:Sn kristalinin XRD pikleri

Ayrıca sistem kütüphanesinden alınan InSe bileşiğine ait yansıma açıları Şekil 4.25'de verilmiştir.

Dalgaboyu ayrımlı X-Ray Floresans (WDXRF) ölçümlerinden elde edilen InSe ve InSe:Sn numunesinin şiddet-2θ pik grafikleri Şekil 4.26-27'de verilmiştir.

WDXRF analizi neticesinde InSe numunesinde %0,3 oranında Sn katkısının mevcut olduğunu belirlenmiştir. Elemental analiz sonucu InSe ve InSe:Sn bileşiklerinde mevcut element yüzdeleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.



2 Theta (Derece)

Şekil 4.25. InSe bileşiğinin yansıma verdiği açılar

Çizelge 4.2. InSe için XRD piklerinin kimliği

Pik no	2θ	d (Å)	Şiddet (cps)
1	11,100	7,965	590
2	13,800	6,4117	254
3	14,500	6,1037	235
4	21,000	4,2268	249
5	21,300	4,1680	486
6	21,800	4,0735	2138
7	31,800	2,8117	87
8	32,200	2,7776	112
9	32,600	2,7445	186
10	43,400	2,0833	120
11	43,800	2,0652	219
12	67,700	1,3829	444

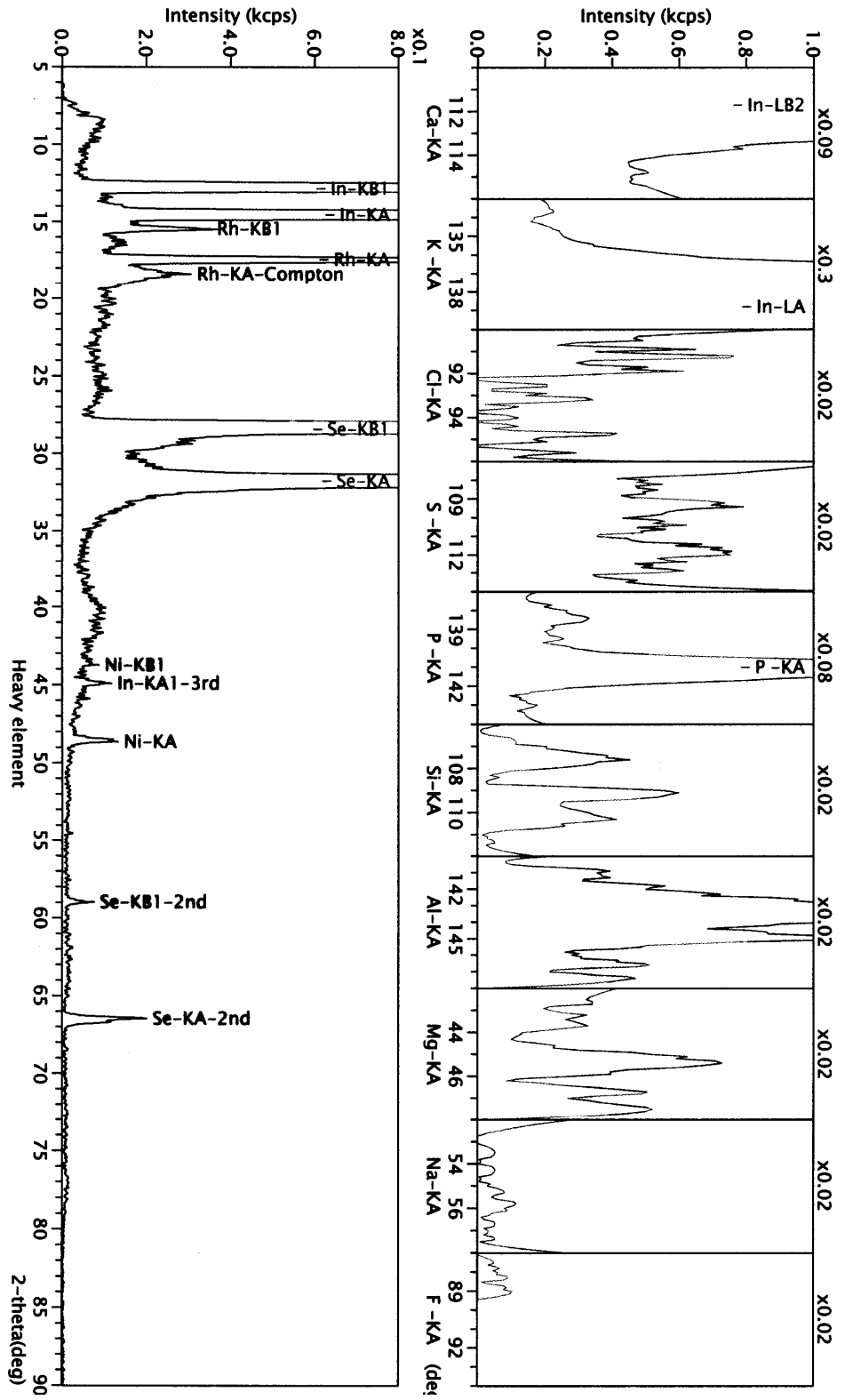
Çizelge 4.3. InSe:Sn için XRD piklerinin kimliği

Pik no	2θ	d (Å)	Şiddet (cps)	Pik no	2θ	d (Å)	Şiddet (cps)
1	10,400	8,4989	360	11	32,500	2,7527	239
2	10,600	8,3390	361	12	32,700	2,7363	111
3	10,800	8,1850	419	13	43,100	2,0971	887
4	20,600	4,3080	638	14	43,400	2,0833	757
5	21,000	4,2268	8688	15	43,600	2,0742	222
6	21,200	4,1874	4585	16	43,900	2,0607	94
7	21,600	4,1108	2290	17	66,900	1,3974	133
8	21,600	4,1108	2290	18	67,200	1,3919	955
9	31,900	2,8031	923	19	67,400	1,3883	1582
10	32,200	2,7776	493	20	67,600	1,3847	777

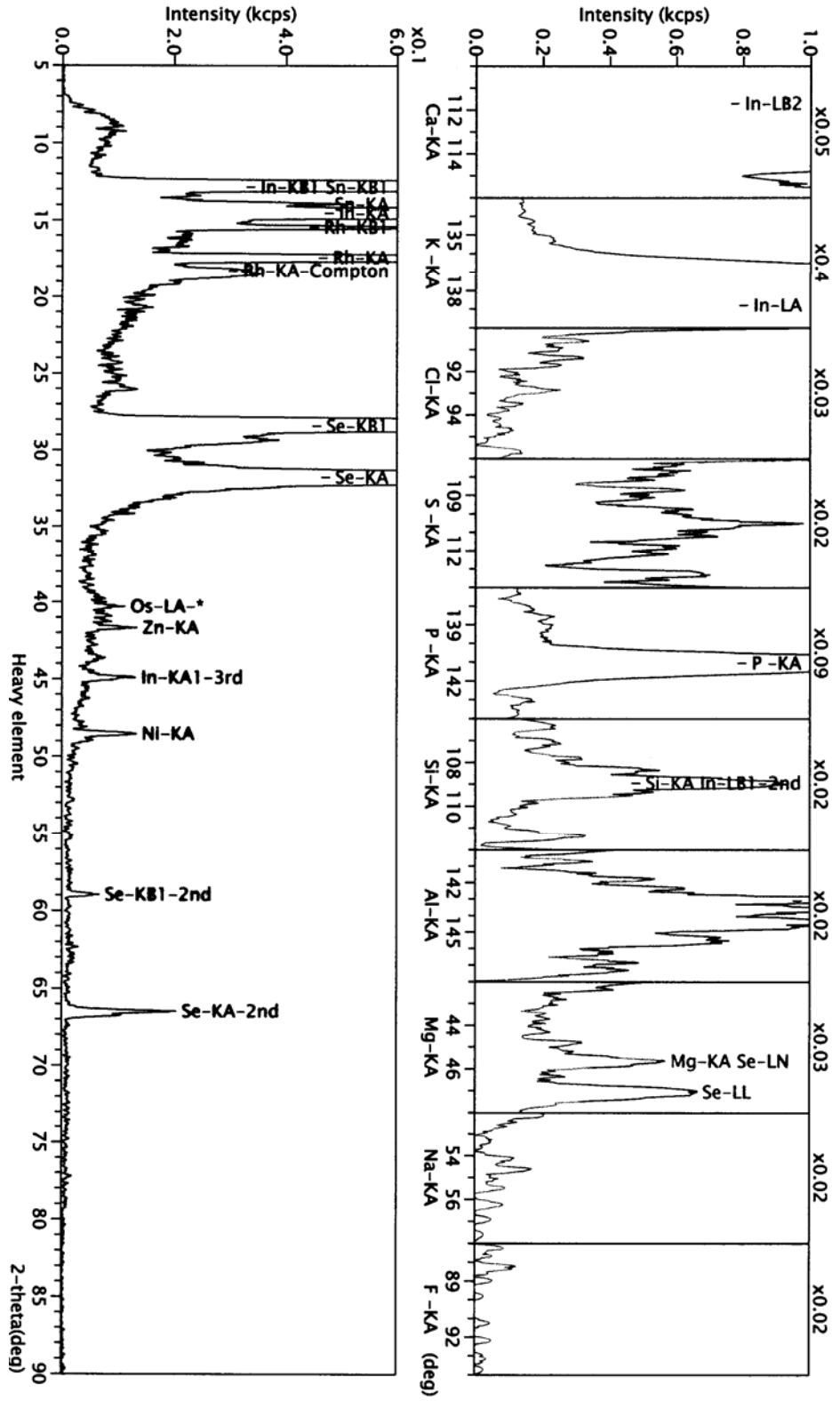
InSe bileşiği $2\theta = 21,8^\circ$ ve InSe:Sn bileşiği ise $2\theta = 21^\circ$ açısında en kuvvetli yansımayı vermişlerdir. InSe:Sn bileşiğine ait pik şiddetlerinde bir artış olmuştur.

Çizelge 4.4. InSe ve InSe:Sn numunesinde elementlerin % miktarları

InSe:Sn	% Kütle	InSe	% Kütle
In	53,305	In	50,6524
Se	46,3480	Se	49,3476
Sn	0,3514		



Şekil 4.26 InSe numunesinin şiddet- 2θ pik grafiği



Şekil 4.27. InSe:Sn numunesinin şiddet-2θ pik grafiği

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

5.1. InSe ve InSe:Sn Tek Kristallerinin Büyütülmesi ve Elektrik Alanın Soğurma Üzerine Etkisi

Teknolojide birçok alanda kullanılabilen tabakalı yapıda olan $A^{III}B^{VI}$ grubuna ait InSe ve kalay (Sn) katkılı InSe tek kristallerinin soğurması üzerine elektrik alanın etkisini incelemek amacıyla yapılan bu çalışmanın ilk kısmında tek kristaller büyütülmüş ve elektrik alan altında sıcaklığa bağlı olarak alınan soğurma verileri kullanılarak hesaplanan soğurma katsayısı, eksiton enerji değerleri ve yasak enerji aralığının değişimi incelenmiştir.

Dzhafarova *et al.* (1991), InSe, GaSe ve GaTe gibi tabakalı yapıya sahip kristallerin, başta kuantum elektronığı uygulamaları olmak üzere, güneş enerjisi dönüştürücülerinde, polimer Schottky diyot, kapasitör ve mikrobotarya olmak üzere teknolojiye önemli yer tuttuklarını belirtmişlerdir. Tabakalı kristallere elektrik alan uygulanması sonucu soğurma kıyısının kırmızıya kayması bu kristallerin laser teknolojisinde daha geniş uygulama alanına sahip olmasına neden olmaktadır. Elektrik alan uygulanması ile bu tabakalı yarıiletkenlerin ışık modülatörü, düşük geçirgen ışık filtresi, lazer şiddetini değiştiren filtre olarak kullanım olanağına sahip olmaları teknolojik açıdan önemlidir (Tajalli 1996).

Büyütülen kristallerin deneysel ölçülere uygun olmaları, teknolojiye kullanılabilir niteliklerde ve tek doğrultuda büyütülmeleri gerekmektedir. Bu amaçla, iç çapı 4 cm, dış çapı 5 cm olan, 1800°C'ye dayanıklı 100 cm uzunluğunda alumina borunun kullanıldığı iki bölge (zonlu) ve yatayla 60-70° açı yapacak şekilde 20-1050 °C erime sıcaklığına sahip tüm bileşiklerin büyütülmesine elverişli bir kristal büyütme fırını tarafımızdan dizayn edilmiştir (Şekil 3.5). Bu fırının sıcaklık kalibrasyonu yapıldıktan sonra, tek kristal büyütme işlemi için elverişli olduğu test edilmiştir.

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

InSe kristalinde tabakalar içine metal atomlarının girmesi ile latis dinamiğinde ve band yapısında gözlemlenebilir yapısal değişiklikler meydana getirdiği (Julien *et al.* 1988; Balkanski *et al.* 1991) ve kristallerin tabakaları arasındaki Van der Waals ve kovalent bağların basınçla değişebileceği belirtilmiştir (Gauthier *et al.* 1989a). Sn elementinin katkılanması neticesinde, InSe tek kristalinde literatürü doğrulayan yapısal değişimler meydana gelmiştir.

Bu çalışmada, soğurma ölçüleri için 50 ± 5 μm kalınlığında hazırlanan InSe, InSe:Sn numuneleri Şekil 3.9'da verilen deney sistemine yerleştirilmiştir. Sıcaklık 10 K'e düşürülmüş ve sistem dengeye gelinceye kadar beklenilmiştir. Sıcaklıkların her adımında 5 dakika beklenilmiş ve sistemin dengede olduğu belirlendikten sonra 10 K'lik adımlarla 10-320 K sıcaklık aralığında bir DC güç kaynağı ile 0-10-20-30-40-45 V arasında değişen gerilimlerle farklı elektriksel alanlar oluşturularak soğurma ölçüleri alınmıştır. Numunelerin optik soğurma değerleri, (2.34) eşitliğinde kullanılarak soğurma katsayısı değerleri elde edilmiştir. InSe ve InSe:Sn numunelerinde soğurma katsayılarının foton enerjisi ile değişimleri Şekil 4.1-16'da verilmiştir. InSe ve InSe:Sn numunelerinde temel bant aralığının hemen altındaki foton enerjilerinde güçlü soğurma gözlemlenmiştir. Sıcaklık artırdıkça band aralığı daha düşük enerjilere doğru kaymış ve eksiton pik şiddeti zayıflamıştır. Oda sıcaklığında, R_x , Rydberg sabiti olmak üzere $k_B T > R_x$ olduğu için eksiton piki tamamen kaybolmuştur. Sn katkılı InSe numunesinde soğurma şiddeti artmış ve soğurma kıyısı tüm sıcaklık değerleri için daha kısa dalgaboylu tarafa kaymıştır (Şekil 4.15). 10 K'de soğurma pikleri daha da keskin hale

gelmiş ve pik şiddetleri en büyük değerini almıştır. Yüksek sıcaklıklarda fonon-fonon ve fonon-elektron etkileşmeleri oldukça yoğundur ve yarıma ihtimali çok düşüktür; çünkü, eksitonların ayrılmasının asıl sebebi fononlar ile çarpışmalardır. Yüksek sıcaklıklarda çarpışma ihtimali artarken eksitonun ömrü kısalmıştır. Bu, soğurma spektrumunda eksiton çizgisinin genişlemesi sonucunu verir. Yüksek sıcaklıklardan düşük sıcaklıklara doğru gidildikçe eksiton pikleri numunenin kalitesine ve kalınlığına bağlı olarak belirginleşir. Numune saflığı daha iyi ve sıcaklık daha düşük olduğunda (≤ 10 K) eksiton pikleri daha kararlı olur ve daha fazla eksiton seviyesi gözlemlenebilir. Düşük sıcaklıklarda fononların sayısı azaldığından fonon-fonon, fonon-elektron etkileşmelerinin azalması sonucu eksitonun 2. hatta 3. enerji seviyelerini belirten soğurma pikleri ortaya çıkabilir. Kirliliklerin varlığı, serbest taşıyıcılar tarafından Coulomb etkileşiminin perdelenmesine sebep olur. InSe ve InSe:Sn numunelerinde kirliliklerin fazla olması ve Coulomb etkileşiminin perdelenmesi neticesinde eksiton oluşumunun engellenmesinden dolayı 2. eksiton seviyeleri gözlemlenememiştir. Sn katkılama işlemi ile kusur konsantrasyonu daha fazla artmış ve 2. eksiton seviyesi belirgin olarak gözlemlenememiştir.

Yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı genel olarak sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Sıcaklık artışı, hem eksiton piki enerji pozisyonu ve enerji aralığında daha uzun dalgalılarına doğru kaymaya ve hem de eksiton piki genişliğinde bir artışa yol açmıştır. Bu, kaymalar eksiton-fonon, eksiton-kusur etkileşimi ile açıklanır. Kirlilik ve yapısal kusurlar ile InSe'nin özelliklerinin kontrol altına alınabileceğini göstermektedir. Sıcaklık arttıkça kristal örgü titreşimi artmakta, kristal örgüsü genişlemekte ve valans bandı iletkenlik bandına yaklaşmaktadır. Bu ise soğurmanın daha uzun dalgalı bölgeye kaymasına neden olmaktadır. Yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimine örgü genişlemesinin katkısı %2-20 oranında değişir (Manoogian and Wooley, 1984a). Örgü kusurlarının yasak enerji aralığını değiştirdiği de bilinmektedir. Yasak enerji aralığının değişimine sebep olan örgü genişlemesini ve elektron-fonon etkileşmesini ihtiva eden ampirik formüllerin kullanılabileceği üzerinde görüş bildirilmiştir (Manoogian and Wooley 1984b). Valans bandının tabakalı yapıya ve iletkenlik bandının ise düzensiz yapıya sahip olması göz önüne alınacak diğer sebeplerdendir (Gauthier *et al.* 1989b).

Örgü parametrelerinin (a, b, c) büyümesinden dolayı yasak enerji aralığı küçülür (Allahverdiev *et al.* 1985a, Ves 1989). Camassel *et al.* (1978c), bir yarıiletken kristalin sıcaklığa bağlı olarak yasak enerji aralığının değişimine,

- Sıcaklığa bağlı olarak örgü genişlemesi,
- Debye-Waller etkisi,
- Sıcaklık artırıldığında elektron-fonon etkileşmesinde değişimler,

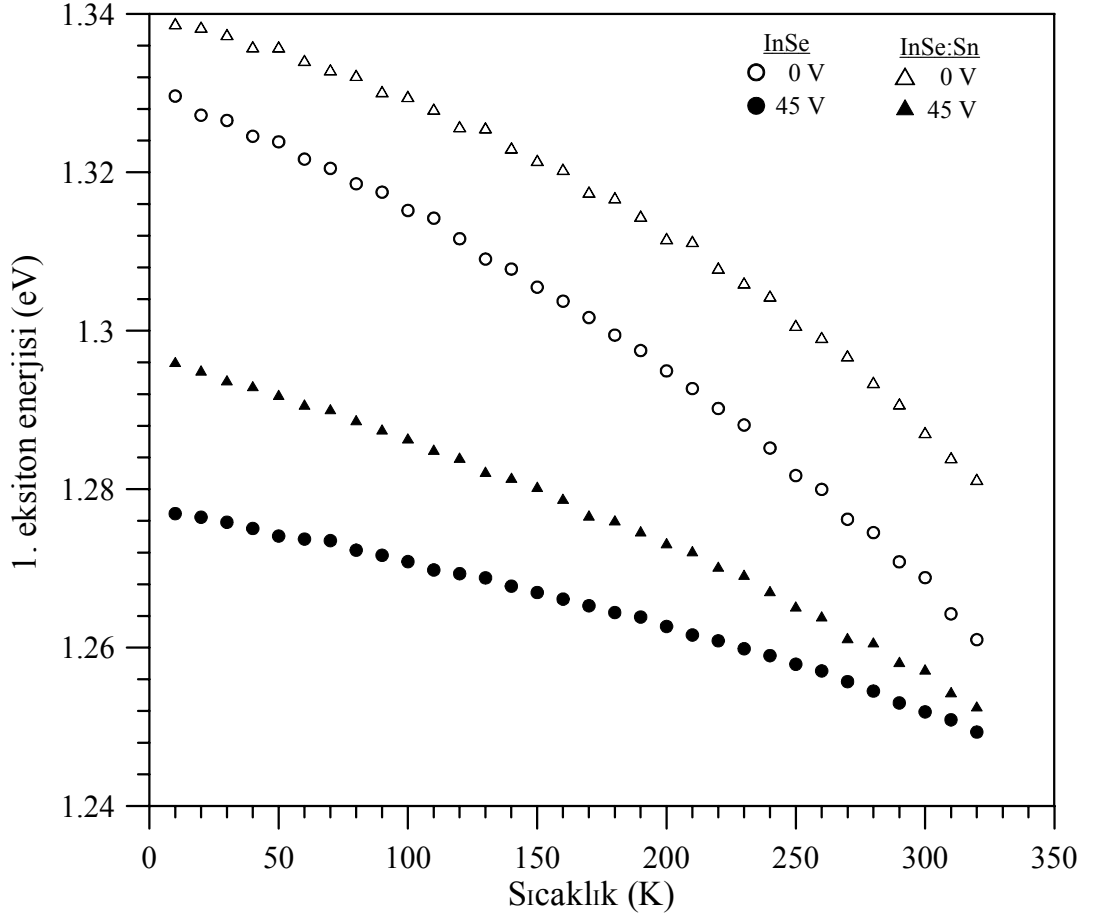
şeklinde üç faktörün neden olduğunu belirtmişlerdir.

Yıldırım *et al.* (1996); Gürbulak *et al.* (1999b), InSe için Camassel *et al.* (1978d) tarafından verilen bağlanma enerjisi ifadesi ve n=1 ve n=2 için eksiton enerji değerlerini kullanarak;

$$R = \frac{4}{3}(E_{n=2} - E_{n=1}) \quad (5.1)$$

bağlanma enerjisini 20,2 meV olarak hesaplamışlardır.

Soğurma spektrumundaki maksimum pik enerjisi değerlerinden eksiton pik enerjisi değeri elde edilmiştir. Gürbulak *et al.* (1999c), tarafından hesaplanan 20,2 meV bağlanma enerjisi değeri ve direkt eksiton pik enerjisi değerleri kullanılarak (2.34) denkleminde InSe ve InSe:Sn numunelerinin direkt yasak enerji aralıkları 10 K'de sırasıyla ($\Delta U = 0$ V) 1,350 eV ve 1,359 eV olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu değerler Camassel *et al.* (1978e); Kuroda *et al.* (1979); Gürbulak *et al.* (1998b) ve Ateş *et al.* (2003a) tarafından bulunan değerler ile uyum içerisindedir. Elektrik alan uygulanmadan ve 9 kV/cm'lik bir elektrik alan içinde 1. eksiton enerji seviyelerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 5.1'de verilmiştir. InSe ve InSe:Sn numunelerinin birinci eksiton enerjileri ve yasak enerji aralıkları $\Delta U = 0$ V ve $\Delta U = 45$ V için Çizelge 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. InSe ve InSe:Sn tek kristallerinde elektrik alan uygulanmadan ve 9 kV/cm'lik elektrik alanda 1. eksiton enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi

Çizelge 5.1. $\Delta U = 0$ V ve $\Delta U = 45$ V'luk gerilim altında InSe ve InSe:Sn numunelerinde yasak enerji aralığı ve eksiton enerjisi değerleri

Numuneler	Numune sıcaklığı	$\Delta U = 0$ V		$\Delta U = 45$ V	
		E_{gd} (eV)	1. eksiton enerjisi (eV)	E_{gd} (eV)	1. eksiton enerjisi (eV)
n-InSe	10	1,350	1,330	1,297	1,277
	80	1,339	1,319	1,292	1,272
	160	1,324	1,304	1,286	1,266
	240	1,305	1,285	1,279	1,259
	320	1,281	1,261	1,269	1,249
n-InSe:Sn	10	1,359	1,339	1,316	1,296
	80	1,352	1,332	1,309	1,289
	160	1,340	1,320	1,299	1,279
	240	1,324	1,304	1,287	1,267
	320	1,301	1,281	1,272	1,252

Şekil 5.1 yardımıyla yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlı değişim katsayısı, ($\Delta U = 0$ V)'da InSe numunesi için $dE/dT = -2,18 \times 10^{-4}$ eV/K, InSe:Sn numunesi için $dE/dT = -1,92 \times 10^{-4}$ eV/K, $\Delta U = 45$ V'da InSe numunesi için $dE/dT = -1,02 \times 10^{-4}$ eV/K, InSe:Sn numunesi için $dE/dT = -1,40 \times 10^{-4}$ eV/K olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar Allakhverdiev *et al.* (1985b), Guseinov *et al.* (1986) ve Gürbulak (1997c) tarafından bulunan değerlerle uyum içerisindedir

InSe ve InSe:Sn kristallerine 0-9 kV/cm aralığında değişen büyüklüklerde elektrik alan uygulanması sonucu yasak enerji aralığının daha uzun dalga boylarına doğru kaydığı ve yasak enerji aralığının daraldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.2-10). Uygulanan elektrik alan ile birlikte her iki numune için de sıcaklık arttıkça soğurma kıyısı daha uzun dalgaboylu bölgeye kaymış ve soğurma piklerinin şiddetleri azalmıştır (Şekil 4.7 ve Şekil 4.14). Bu kayma, Franz-Keldysh etkisi veya numunenin termal olarak ısınması (Joule ısı) ile açıklanabilir (Ateş *et al.* 2003b). Franz-Keldysh teorisine göre; yarıiletkenlere kuvvetli bir elektrik alan uygulanması soğurma kıyısının kaymasına ve genişlemesine neden olmaktadır. Soğurma kıyısında Franz-Keldysh etkisi; sürekli bir elektrik alan uygulanan numunenin termal olarak ısınacağını öngörmektedir. Soğurma kıyısındaki kayma kristaldeki Joule ısısının etkisine bağlıdır. Numuneye uygulanan potansiyel farkı, numuneye enerji kazandıracak ve sonuçta fonon sayısı değişecektir. Fonon sayısı arttığından fonon-fonon, fonon-elektron etkileşmesi artacaktır. Gelen ışığın bu merkezlerle etkileşme ihtimali artacak ve sonuçta pik yarı genişliği artacak veya pik yayvanlaşacaktır. 9 kV/cm'lik elektrik alan uygulanmasıyla InSe ve InSe:Sn numunelerinde 10 K'de sırasıyla soğurma katsayısında 186 cm^{-1} ve 237 cm^{-1} 'lik, soğurma kenarında ise 29 nm'lik ve 27 nm'lik bir kayma; 320 K'de soğurma katsayısında 18 cm^{-1} ve 43 cm^{-1} 'lik, soğurma kenarında ise 13 nm ve 20 nm'lik bir kayma gözlemlenmiştir. Ateş *et al.* (2003c) tarafından yapılan çalışmada da, InSe tek kristaline 5 kV/cm'lik elektrik alan uygulanmış soğurma kıyısında 14 nm'lik kayma gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada; InSe tek kristaline katkılanan Sn elementi, InSe yarıiletkeninin yasak enerji aralığının değerini ve soğurma piklerinin şiddetini artırmış, pik yarı genişliğini daraltmış (Şekil 4.15) ve kusur konsantrasyonunu artırmıştır. Dejenere olmuş kristallerde temel soğurma kıyısının sıcaklıkla değişmesi kristal örgüsünün değişimine (Gorelanog *et al.* 1988, Baranskiu *et al.* 1988) ve serbest taşıyıcıların bandtaki dağılımına büyük ölçüde bağlıdır. Sn atomlarının, In ve Se atomlarının kristal yapıdaki yerlerine yerleşmeleri sonucunda, atomik yarıçaplarının selenyum atomlarının yarıçapından büyük olması sonucu örgü parametrelerinin büyümesine dolayısıyla yasak enerji aralığının genişlemesine neden oldukları ve yapıdaki mevcut kirlilikleri aktif olmayan hale getirirken diğer taraftan yeni kusurlar oluşturdukları kanaatine varılmıştır. InSe ve InSe:Sn tek kristallerine elektrik alan uygulanması sonucu soğurma kıyısı daha uzun dalgaboylarına kaymış, yasak enerji aralığı küçülmüş, eksiton pik şiddeti azalmış ve soğurma eğrisinin eğimi azalmıştır.

5.2. Au-Ge/n-InSe:Sn/In Schottky Diyotların Sıcaklığa Bağlı I-V Ölçüm Sonuçları

Metal-yarıiletken kontaklar, hemen-hemen bütün yarıiletken elektronik ve optoelektronik cihazların önemli bir kısmını teşkil ederler. Bu metal-yarıiletken (MS) kontakların en önemli özelliklerinden biri de Schottky engel (barrier) yüksekliğidir. Metal-yarıiletken kontaklar ile ilgili araştırmalar, özellikle bunların akım iletim mekanizmaları ve engel oluşumu fiziğinin daha iyi anlaşılması bakımından artarak devam etmektedir.

Bu çalışmanın ikinci kısmında, InSe:Sn tek kristaline uygun kontaklar yapılarak Au-Ge/n-InSe:Sn/In Schottky diyotları elde edilmiştir. 80 K'den başlayarak, 20 K'lik adımlarla, 320 K sıcaklığına kadar her sıcaklıkta akım-voltaj ($I-V$) ölçüleri alınmış ve farklı sabit sıcaklıklar için çizilen ($I-V$) eğrileri Şekil 4.17'de verilmiştir. Bu grafikten görüldüğü gibi, numune sıcaklığı azaldıkça aynı gerilime karşılık gelen akım değeride azalmıştır.

Metal/yarıiletken arayüzeyi boyunca akım iletimi sıcaklığa bağlı bir işlem olduğundan dolayı, düşük sıcaklıklarda elektronlar daha düşük engelleri aşabilirler ve bu yüzden akım daha düşük Schottky engel yükseklikli kısımlardan (patches) geçen akımlarla belirlenir. Bu durum büyük idealite faktörüne sebep olur. Sıcaklık arttığında daha fazla elektron yüksek Schottky engellerini aşmak için yeterli enerjiye sahip olur. Bunun sonucu olarakta baskın (dominant) engel yüksekliği sıcaklıkla ve beslem voltajıyla artarken idealite faktörü azalacaktır (Sullivan *et al.* 1991; Tung 1992a).

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi, azalan sıcaklıkla idealite faktörünün artması, engel yüksekliğinin azalması ve ayrıca, $\ln\left(\frac{I_0}{T^2}\right) \sim (kT)^{-1}$ grafiğinin lineerlikten sapması termiyonik emisyon akımı teorisiyle izah edilemez. Termiyonik emisyon akımı teorisine göre, sıcaklığa bağlı akım azalması, idealite faktörü ve engel yüksekliği değerleri değişmediği takdirde, beklenen bir durumdur. Bir diyodun idealite faktörü diyodun ideale ne kadar yakın olduğunu gösteren önemli parametrelerden biridir. İdealite faktörü 1 değerine yaklaştıkça, diyodun o derece idealleştiği ve idealite faktörü 1 değerinden uzaklaştıkça diyodun da ideallikten uzaklaştığı şeklinde yorumlanabilir. Bu durumda, yüksek sıcaklık değerlerine doğru gidildikçe diyodun ideale yaklaştığı sonucu çıkarılabilir. Düşük sıcaklıklarda, deneysel Richardson $\ln\left(\frac{I_0}{T^2}\right) \sim (kT)^{-1}$ grafiğinden sapmalar, n -InSe:Sn kristalinin yüzey inhomojenliği nedeniyle idealite faktörünün ve engel yüksekliğinin sıcaklığa bağımlı olmasından ileri gelebilir (Chand and Kumar 1995; Jones *et al.* 1999; Wenckstern *et al.* 2006).

Richardson grafiğinin lineer olmaması ve bu grafikten beklenen aktivasyon enerjisi değerinin elde edilememesi, düşük ve yüksek engellerden ibaret olan arayüzeydeki (uzaysal olarak homojen olmayan) potansiyel engel yükseklikleri sapmalarından kaynaklanabilir. Bu durumda, diyotta akım iletimi tercihen, potansiyel dağılımındaki düşük engel yükseklikli ve daha büyük idealite faktörlü küçük kısımlar (patches) boyuncadır (Tung 2001b; Karataş and Altındal 2005).

Sıcaklık artınca, engel yüksekliği değeri de artacaktır. Klasik termoiyonik teoriden yaygın olarak gözlemlenen sapma, arayüzeyde engel yüksekliğinin uzaysal dalgalanması varsayımına dayanan yeni bir model ile açıklanabilir; yani, bu idealden sapmalar termoiyonik emisyon teorisinde engel inhomojenliği kavramı ile birleştirilerek tatminkar bir şekilde yorumlanabilir (Tung 1992b; Zhu *et al.* 2004). Böylece, ortalama engel yüksekliği $\bar{\Phi}_{ap}$ ve standart sapması σ_s olan Schottky kontakta, engel yükseklikleri değerleri bir Gaussian dağılımına sahip ise, sıcaklığın azalması ile engel yüksekliğindeki azalma yanal (lateral) engel yüksekliği dağılımlarıyla açıklanabilir (Chand and Kumar 1997b).

Bu açıklamalardan hareketle, engel yüksekliği inhomojenliği modeline göre çizilmiş olan $n_{ap} \sim (2kT)^{-1}$ ve $\Phi_{ap} \sim (2kT)^{-1}$ grafikleri birer lineer çizgi vermelidir. Şekil 4.21'deki $n_{ap} \sim (2kT)^{-1}$ ve $\Phi_{ap} \sim (2kT)^{-1}$ grafiklerinin lineer davranışı, Schottky engel yüksekliğinin Gaussian dağılımının voltaj deformasyonunu ifade ettiği görülür. Şekil 4.18-19'dan görüldüğü gibi, bu grafikler ikili engel yükseklik dağılımı (double Gaussian) içerir. Bundan dolayı, $n_{ap} \sim (2kT)^{-1}$ ve $\Phi_{ap} \sim (2kT)^{-1}$ grafiklerinin iki sıcaklık aralığında farklı karakteristiklere sahip olması gerekir.

Chand and Kumar (1996), tarafından da belirtildiği gibi, metal/yarıiletken kontaklarda ikili Gaussianın varlığı, inhomojenliğin doğasına atfedilmiştir. Bu, arayüzey kompozisyonunda, fazında, ara yüzey niteliğinde, elektrik yüklerinde ve nonstokiyometrideki değişimleri içermektedir. İnomojenlikler, özellikle düşük sıcaklıklarda, Schottky diyotların ($I-V$) karakteristiklerini elektriksel olarak etkileyecek kadar önemlidir. Bu nedenden, düşük sıcaklıklarda ($I-V$) ölçümleri, kontak alanında mevcut engel inhomojenliğinin doğasını açığa çıkarır. Yani, çok düşük sıcaklıklarda ikili Gaussian dağılımının varlığı, belirli bir sıcaklığın altına kadar soğutma işlemiyle, bir takım faz değişimlerine bağlı olarak ortaya çıkabilir.

Şekil 4.18'deki sürekli çizgiler, bölüm (4.3)'te hesaplanan ρ_2 ve ρ_3 değerlerinin (4.7) eşitliğinde kullanılmasıyla hesaplanmış teorik değerleri göstermektedir. Bu teorik değerler, iki farklı dağılım için ayrı ayrı sıcaklık aralıklarındaki deneysel sonuçlara tam olarak uymaktadır. $n_{ap} \sim (2kT)^{-1}$ grafiğinden görüldüğü gibi, (1) dağılımının eğimi veya bu dağılımın ρ_3 değeri (2) dağılımınıninkinden daha büyüktür. Bu nedenle, (1) dağılımı, sırasıyla, daha küçük ve daha büyük olan ρ_2 ve ρ_3 voltaj katsayılarıyla nispeten daha geniş ve daha yüksek engel yüksekliğine sahip olabilir. Böylece çok düşük sıcaklıklarda (2) dağılımının, belirli bir sıcaklığa kadar soğutma yapıldığında, bir takım faz değişimlerine bağlı olarak ortaya çıktığı söylenebilir. Şekil 4.20'de σ 'nın iki değeri kullanılarak, 140-320 K ve 80-140 K sıcaklık aralıkları için çizilen modifiye edilmiş $\ln\left(\frac{I_0}{T^2}\right) - \frac{q^2 \sigma_s^2}{2k^2 T} \sim (kT)^{-1}$ grafiklerinden, sırasıyla, elde edilen 0,955 eV ve 0,585 eV değerleri, bu sıcaklık aralıkları için Şekil 4.21'deki $\Phi_{ap} \sim (2kT)^{-1}$ grafiğinden elde edilen ortalama engel yüksekliği değerlerine (0,944 eV ve 0,582 eV) yaklaşık olarak uymaktadır.

Sonuç olarak, n -InSe:Sn tabakalı tek kristaline Au-Ge/ n -InSe:Sn/In kontaktarı yapılmıştır. Bu kontaktarla ilgili olarak yukarıdaki açıklamalardan ve verilen karakteristik grafiklerden, Au-Ge/ n -InSe:Sn/In metal/yarıiletken kontaktların Schottky diyot özelliği gösterdiği görülmüştür. Sıcaklığa bağlı olarak, 80-320 K aralığında Au-Ge/ n -InSe:Sn/In Schottky diyotların (I - V) karakteristikleri engel yüksekliği inhomojenliğinin Gaussian dağılımına göre yorumlanmıştır. $\Phi_{ap} \sim (2kT)^{-1}$ ve $n_{ap} \sim (2kT)^{-1}$ grafiklerinde, her bir lineer çizginin yer aldığı sıcaklık aralığı, dağılımın etkin olduğu bölgeye karşılık gelir. Yani, Schottky diyotların engel yüksekliğinin Gaussian dağılımı ile ifade edilen uzaysal üniform bir kontak için $\Phi_{ap} \sim (2kT)^{-1}$ grafiği, negatif eğimli düz bir çizgiye veya (mevcut durumda olduğu gibi) engel yüksekliğinin ikili Gaussian dağılımı için negatif eğimli iki düz çizgiye sahip olurken, ideal Schottky diyotlar (homojen kontak) için bu grafik bir yatay çizgi vermelidir. Aynı durum, $n_{ap} \sim (2kT)^{-1}$ grafiğinde de gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abay, B., Onganer, Y., Sağlam, M., Efeoğlu, H., Türüt, A., Yoğurtçu, Y. K., 2000, Current-voltage and capacitance-voltage characteristics of metallic polymer/InSe(:Er) Schottky contacts. *Microelectronic Engineering*, 51-52, 689-693.
- Abha and Warriar A.V.R., 1982. Photoluminescence studies on the layer semiconductor InSe. *J. Appl. Phys.*, 53 (7), 5169-5171.
- Allakhverdiev, K. R., Mamedov, T. G., Panpilov, U. V., Shukyrov, M. M., and Subbotin, J. I., 1985. Influence of hydrostatic-pressure on the fundamental absorption-edge of TlGaSe₂, TlGaS₂, and TlInS₂ crystals. *Phys. Stat.Sol. B.*, 131(1), K23-K28.
- Anand, S., Carlsson, S. B., Deppert, K., Montelius, L., and Samuelson, L., 1996. Electron transport at Au/InP interface with nanoscopic exclusions. *J Vac. Sci. Technol. B.*, 14(4), 2794-2798.
- Ateş, A., Gürbulak, B., Yıldırım, M., Doğan, S., 2003. Electric field influence on absorption measurement in InSe single crystal. *Physica E*, 16, 274-279.
- Ateş, A., Gürbulak, B., Yıldırım, M., and Tüzemen, S., 2004. Absorption measurements in InSe:Ho single Crystal under an electric field: *Czechoslovak Journal of Physics*, 54(3), 377-385.
- Aydoğan Ş., Doktora Tezi, 2004. A. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Babonas, G. A., Martsinkyavichus S. A., Shileika, A. Y., 1986. Double-refraction and gyrotropy of compound-II, compound-IV, compound-V₂. *J. Sov. Phys.*, 29(8), 41-53.
- Balkanski, M., Gomes, P. and Wallis, R. F., 1996. Electronic energy bands and lattice dynamics of pure and lithium-intercalated InSe. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 194, 175-184.
- Baranskiu, P. I., Bileyev, A. E., Gorodnicik, O. P., and Makarenka, B. G., 1988. *Phys. and Technics of Semicond.*, 22(1), 158.
- Blasi, C. De., Micocci, G., Mongelli, S., and Tepore, A., 1982. Large InSe crystal growth from stoichiometric and non-stoichiometric melts. *J. Cryst. Growth*, 57, 482-486.
- Bobo, J. F., Couderc, S., Arnoult A, Fontaine, C., and Mamy, R., 2004. Comparative I(V) study of pure Schottky contacts used in spin-LEDs. *Solid-State Electron.*, 48(5), 845-849.
- Brillson, L. J., 1983. Advances in understanding metal-semiconductor interfaces by surface science techniques. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 44 (8), 703-733.
- Camassel, J., Merle, P., Mathieu H., and Chevy, A., 1978. Excitonic absorption-edge of indium selenide. *Phys. Rev. B*, 17, 4718-4725.
- Čelustka, B., and Popovic, S., 1974. The synthesis of In₅Se₆ and In₂Se from InSe by zone melting process. *J. Phys. Chem Solids*, 35, 287-289.
- Chand, S., and Bala, S., 2005. Analysis of current-voltage characteristics of inhomogeneous Schottky diodes at low temperatures. *Appl. Surf. Sci.* 252(2), 358-363.

- Chand, S., and Kumar, J., 1997. Electron transport and barrier inhomogeneities in palladium silicide Schottky diodes. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 65(4-5), 497-503.
- Chand, S., and Kumar, J., 1995. Current-voltage characteristics and barrier parameters of Pd₂Si/p-Si(111) schottky diodes in a wide temperature-range *Semicond. Sci. Technol.*, 10(12), 1680-1688.
- Chand, S., and Kumar, J., 1996. Evidence for the double distribution of barrier heights in Pd₂Si/n-Si Schottky diodes from I-V-T measurements. *Semicond. Sci. Technol.*, 11(8), 1203-1208.
- Choi, I., and Y. Yu P., 2003. Properties of phase-pure InSe films prepared by metalorganic chemical vapor deposition with a single-source precursor. *Journal of Applied Physics* 93(8), 4673.
- Cingolani, A., Ferrara, M., Lugarà, M., Lévy, F., 1982. Stimulated photoluminescence in indium selenide. *Phys. Rev. B*, 25, 1174-1178.
- Crowell, C. R., and Sze, S. M., 1965. Electron-optical-phonon scattering in the emitter and collector bamers of semiconductor-metalsemiconductor structures. *Solid-State Electron.*, 8, 979.
- Damodara Das, V., Sathyanarayanan, J., Damodare, L., 1997. Effect of annealing and surface treatment on the efficiency of photoelectrochemical (PEC) solar cells with vacuum-deposited n-InSe thin film electrode, *Surface and Coatings Technology*, -95, 669-971.
- Depeursinge, Y., Doni, E., Girlanda, R., Baldereschi, A., Maschke, K., 1978. Electronic properties of layer semiconductor InSe. *Solid State Commun.* 27(12), 1449-1453.
- Dobrocka, E., and Osvald, J., 1994. Influence of barrier height distribution on the parameters of schottky diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 65 (5), 575-577.
- Fox M., 2001. *Optical roperties of Solids*. Oxford University Press, London, 295.
- Gauthier, M., Polian, A., Besson, Jm., Chevy, A., 1989. Optical-properties of gallium selenide under high-pressure. *Physical Review B*, 40(6), 3854-3837.
- Gorenalog, A. T., Gurindiof, B. G., Kumar, P., Mamutin, B. B., Polonskye, T. A., Saliviyev, H. G., and Şimarzsov, Y. B., 1988. *Phys. and Technics of Semicond.*, 22(1), 35.
- Gouskov, A., Camassel, J., and Gouskov, L., 1982. Growth and characterization of III-VI layered crystals like GaSe, GaTe, InSe, GaSe_{1-x}Te_x and Ga_xIn_{1-x}Se *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 5(4), 323-413.
- Guesdon, J. P., Julien, C., Balkanski, M. and Chevy, A., 1987. Growth conditions and optical properties of In_xSe_{1-x} thin films. *Phys. Stat. Sol. A-Applied Research*, 101(2), 495-501.
- Guseinov S. G., Guseinov G. D., Gasanov N. Z., Kyazimov S. B., 1986. Special features of exciton absorption-spectra of AIII-BIII-X₂VI-type layer-semiconductor crystals. *Physica Status Solidi B-Basic Research* 133(1), K25-K30.
- Gümüş, A., Türüt, A., and Yalçın, N., 2002. Temperature dependent barrier characteristics of CrNiCo alloy Schottky contacts on *n*-type molecular-beam epitaxy GaAs. *Journal of Applied Physics* , 91(1), 245-250.
- Gürbulak B., *Doktora Tezi*, 1997. A. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- Gürbulak, B., 1999. Growth and optical properties of Dy doped and undoped n-type InSe single crystal. *Solid State Communications*, 109, 665-669.
- Gürbulak, B., Yıldırım, M., Abay, B., Tüzemen, S., Alieva, M. and Yoğurtçu, Y. K., 1998. Growth and optical properties of Ho doped n-type indium selenide. *Phys. Stat.Sol. A*, 168, 495-500.
- Gürbulak, B., Yıldırım, M., Ateş, A., Doğan, S. and Yoğurtçu Y. K., 1999. Growth and temperature dependence of optical properties of Er doped and undoped n-type InSe. *Jpn. J. Appl. Phys*, 38, 5133-5136.
- Hasegawa, Y., Abe, Y., 1982. Electrical and optical characteristics of a Schottky barrier on a cleaved surface of layered semiconductor InSe. *Phys. Stat. Sol. A*, 70, 615.
- Horvath, Zs. J., 1996. Comment on analysis of *I-V* measurements on CrSi₂-Si Schottky structures in a wide temperature. *Solid-St. Electron*, 39, 176-178.
- Im, H. J., Ding, Y., Pelz, J. P. and Choyke, W. J., 2001. Nanometer-scale test of the Tung model of Schottky-barrier height inhomogeneity. *Phys. Rev. B*, 64(7), 075310.
- Imai, K., Suzuki, K., Haga, Ti, Haegawa, Y. and Abe, Y., 1981. Phase diagram of In-Se system and crystal growth of indium monoselenide. *Journal of Crystal Growth*, 54, 501-506.
- 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.
- Jiang, Y. L., Ru, G. P., Lu, F., Qu, X. P., Li, B. Z. and Yang, S., 2003. Ni/Si solid phase reaction studied by temperature-dependent current-voltage technique. *Journal of Applied Physics*, 93 (2), 866-870.
- Julien, C., Jouanne, M., Burret, P. A. and Balkanski, M. 1988. Optical studies of the cathode material InSe intercalated with lithium. *Solid State Ionics*, 28-30, 1167-1171.
- Jones, F. E., Wood, B. P., Myers, J. A., Daniels, C. H., and Lonergan, M. C., 1999. Current transport and the role of barrier inhomogeneities at the high barrier n-InP vertical bar poly(pyrrole) interface. *J. Appl. Phys.*, 86(11), 6431-6441
- Kampen, T. U., and Monch, W., 1995. Lead contacts on Si(111):H-1x1 surfaces. *Surf. Sci.*, 331-3, 490-495.
- Karataş, Ş., and Altındal, Ş., 2005. Analysis of I-V characteristics on Au/n-type GaAs Schottky structures in wide temperature range. *Mater. Sci. Eng. B*, 122(2), 133-139.
- Katerynchuk, V. M., Kovalyuk, M. Z., Tovarnitsky, M. V., 2003. Photoresponse spectra of intrinsic oxide-p-Inse heterojunctions. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5, 853-857.
- Kenawy, M. A., El-Shazly, A. F., Afifi, M. A., Zayed, H. A., and El-Zahid, H A., 1991. Electrical and switching properties of InSe amorphous thin films. *Thin Solid Films* 200(2), 203-210.
- Khare, N., Razzini, G., and Bicelli, L. P., 1990. Electrodeposition and heat-treatment of CuInSe₂ Films. *Thin Solid Films*, 186, 113-128.
- Kress-Rogers, E., Nicholas, R. J., Portal, J. C., Chevy, A., 1982. Cyclotron-resonance studies on bulk and two-dimensional conduction electrons in InSe. *Solid State Commun.*, 44, 379-383.

- Kuroda, N., Munakata, I. and Nishina, Y., 1979. Exciton transitions from spin-orbit split off valance bands in layer compound InSe. *Solid State Communications*, 33, 687-691.
- Likforman, A., Carre, D., Etienne, J., Bachet, B., 1975. Crystal structure of indium monoselenide (InSe) *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 31, 1252-1254.
- Likforman, A., Carre, D., Hillel, R., 1978. Crystal-Structure of indium Selenide In_2Se_3 . *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 34, 1-5.
- Lonergan, M. C., Jones, F. E., 2001. Calculation of transmission coefficients at nonideal semiconductor interfaces characterized by a spatial distribution of barrier heights. *J. Chem. Phys.*, 115(1), 433-445.
- Manoogian, M. and Woolley, J. C., 1984. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Can J. Phys.*, 62, 285-287.
- Manoogian, M., and Woolley, J. C., 1984. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Can J. Phys.*, 62, 285-287.
- Merle, J. C., Bartiromo, R., and Borsella, E., Piacentini, M., Savoia, A., 1978. Direct-gap excitons in InSe by modulated magneto-optics and photoconductivity. *Solid State Communications*, 28(3), 251-255.
- Micocci G., Tepore A., Rella R. Siciliano P., 1995. Electrical and optical characterization of electron-beam evaporated In_2Se_3 thin films. *Phys. Stat. Solidi.*, 148, 431-438.
- Moss, T. S., 1959. *Optical Process in Semiconductors* (Butterworths, London, 247.
- Nagpal, K. C., and Ali, S. Z., 1976. X-Ray crystallographic study of indium monoselenide. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 14(6), 434-440.
- Olguin, D., Canterero A., Ulrich., Syassen K., 2003. Effect of Pressure on Structural properties and Energy Band Gaps γ -InSe. *Phys. Stat. Sol. B*, 235(2), 456-463.
- Osvald, J., and Horvath, Z. J., 2004. Theoretical study of the temperature dependence of electrical characteristics of Schottky diodes with an inverse near-surface layer. *Appl. Surf. Sci.*, 234 (1-4), 349-354.
- Parlak, M., and Ercelebi, C., 1998. The effect of substrate and post-annealing temperature on the structural and optical properties of polycrystalline InSe thin films. *Thin Solid Films*, 322(1-2), 334-339.
- Rhoderick, E. H. and Williams, R.H., 1988. *Metal-Semiconductor Contacts*, 2nd ed. (Clarendon, Oxford). 1-225.
- Sağlam, M., 1991. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, (yayınlanmamış).
- Schlüter, M., 1973. *Nuovo Cimento*, 13B, 313.
- Schmitsdorf, R. F., Kampen, T. U., Monch, W., 1997. Explanation of the linear correlation between barrier heights and ideality factors of real metal-semiconductor contacts by laterally nonuniform Schottky barriers. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 15 (4), 1221-1226.
- Schubert, K., Dorre, E., and Gonsel, E., 1954. *Kristalchemische Ergebnisse an Phasen aus Elementen, Naturwissenschaften*, 41, 448.
- Segura, A., Guesdon, J. P., Besson, J. M., Chevy, A., 1983. Photoconductivity and photovoltaic effect in indium selenide. *J. Appl. Phys.*, 54(2), 876-888.

- Sehgal, B. K., Balakrishnan, V. R., Gulati, R., and Tewari, S. P., 2003. Analysis of electrical properties of Ti/Pt/Au Schottky contacts on (n)GaAs formed by electron beam deposition and RF sputtering. *J. Semicond. Technol. Sci.* 3, 1-12.
- Semiletov, S. A., 1958. Electron-diffraction determination of the structure of InSe. *Kristallografiya*, 3(3), 287-292.
- Shay J.L, Wernick J. H., 1975. Ternary chalcoprite semiconductors growth electronic properties and applications, Pergamon Pres, Oxford.
- Shigetomi, S., and Ikari, T., 2003. Electrical and optical properties of n-and p-InSe doped with Sn and As. *Journal of Applied Physics*, 93, 2301-2303.
- Shigetomi, S., and Ikari, T., 2003. Electrical and optical properties of n-and p-InSe doped with Sn and As. *Journal of Applied Physics*, 93, 2301-2303.
- Shigetomi, S., Ikari, T., 2002. Optical and electrical properties of layer semiconductor n-InSe doped with Sn. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 5565-5566.
- Shigetomi, S., and Ikari, T., 1991. Crystalline InSe films prepared by RF-sputtering technique. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30, L2127-L2129.
- Shih, I., Champness, C. H., Shahidi, A. V., 1986. Growth by directional freezing of CuInSe₂ and diffused homojunctions in bulk material. *Solar Cells*, 16(1-4), 27-41.
- Song, Y. P., Van Meirhaeghe, R. L., Laf'ere, W, H, and Cardon, F., 1986. On the difference in apparent barrier height as obtained from capacitance-voltage and current-voltage-temperature measurements on Al/P-InP schottky barriers. *Solid-State Electron.* 29(6), 633-638.
- Sugaike, K., 1957. Crystal structure of In-Se alloys. *Mineral J. (Japan)*, 3, 63.
- Sullivan, J. P., Tung, R. T., Pinto, M. R., and Graham, W. R., 1991. Electron-transport of inhomogeneous Schottky barriers-A numerical study, *J. Appl. Phys.* 70(12), 7403-7424.
- Sze, S. M., 1981. *Physics of Semiconductor Devices* 2nd edn (New York: Wiley)
- Tajalli, H., Kalafi, M., Bidadi, H., Salmanov, V., 1996. Influence of electric field on the transmission spectrum of a GaSe crystal. *Optical Materials*, 6, 17-20.
- Tung R T 2001. Recent advances in Schottky barrier concepts. *Mater. Sci. Eng.*, 35(1-3), 1-138.
- Tung, R. T., Levi, A. F. J., Sullivan, J. P., and Schrey, F., 1991. Schottky-barrier inhomogeneity at epitaxial NiSi₂ interfaces on Si(100) *Phys. Rev. Lett.*, 66(1), 72-75.
- Varshni, Y. P., 1967. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors, *Physica*, 34(1), 149-157.
- Ves, S., 1989. Effects of hydrostatic-pressure on the fundamental absorption-edge of TlGaSe₂. *Physical Review B.*, 40(11), 7892-7897.
- Wenckstern, H. V., Biehne, G., Rahman, R. A., Hochmuth, H., Lorenz, M., Grundmann, M., 2006. Mean barrier height of Pd Schottky contacts on ZnO thin films. *Appl. Phys. Lett.* 88 (9), 092102.
- Werner, J. H., and Gütter, H. H., 1991. Barrier inhomogeneities at Schottky contacts. *J. Appl. Phys.* 69, (3), 1522-1532.
- Zhu, S. Y., Van Meirhaeghe, R. L., Detavernier, C., Cardon, F., Ru, G. P., Qu, X. P., and Li, B. Z., 2000. Barrier height inhomogeneities of epitaxial CoSi₂ Schottky contacts on n-Si (100) and (111). *Solid-State Electron.*, 44(4), 663-671

- Zhu, S.Y., Van Meirhaeghe R. L., Forment, S., Ru, G. P., and Li, B. Z., 2004. Effects of the annealing temperature on Ni silicide/n-Si(100) Schottky contacts. *Solid-State Electron.* 48(1), 29-35.
- Yıldırım, M., Gürbulak, B., Abay, B., Efeoğlu, H., Tüzemen, S. and Yoğurtçu, Y. K., 1996. Temperature dependence of galvanomagnetic properties for Er doped and undoped p-type InSe. *Journal of Applied Physics* 80(8), 4437-4441.