

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**TIGaSe_{2(1-x)}S_{2x} YARIİLETKEN KRİSTALLERİNİN
BÜYÜTÜLMESİ VE YASAK ENERJİ ARALIĞININ
SICAKLIĞA BAĞLI DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ**

105260

Songül DUMAN

105260

Yönetici: Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

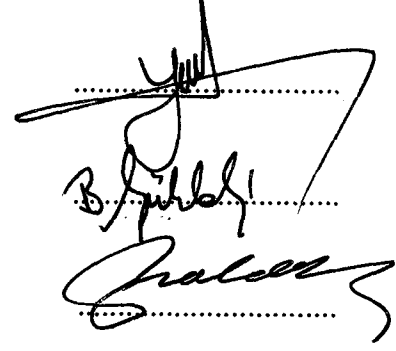
Yüksek Lisans Tezi

JÜRİ ÜYELERİ

Prof. Dr. YAHYA KEMAL YOĞURTCU

Yrd. Doç. Dr. BEKİR GÜRBULAK

Yrd. Doç. Dr. BAHATTİN ABAY

Handwritten signatures of the jury members, including Prof. Dr. Yahya Kemal Yoğurtçu, Yrd. Doç. Dr. Bekir Gürbulak, and Yrd. Doç. Dr. Bahattin Abay, each with a dotted line below it.

30-06-2000 tarihinde 13/117 sayılı kararı ile kurulan jürimiz iş bu yüksek lisans tezini...19.1.2001.....tarihinde ...kabül.... etmiştir.

ÖZET

$\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ tek kristalleri Bridgman-Stockbarger kristal büyütme metoduyla büyütüldü. Soğurma ölçüleri $\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ (TlGaSe_2 , $x=0.2$, $x=0.4$, $x=0.6$, $x=0.8$ ve TlGaS_2) numunelerinde 10-320 K sıcaklık aralığında alındı. Direkt ve indirekt enerji aralıkları sıcaklığın fonksiyonu olarak incelendi. Sıcaklıkla değişim az olduğunda 20 K'lik çok olduğunda 5 ve 10 K'lik adımlarla ölçüler alındı. $\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ numunelerinin 10 K sıcaklığında, direkt enerji aralıkları sırasıyla 2.294 eV, 2.398 eV, 2.445 eV, 2.463 eV, 2.531 eV, 2.547 eV ve indirekt enerji aralıkları 2.148 eV, 2.252 eV, 2.305 eV, 2.432 eV, 2.442 eV ve 2.501 eV'dir. $\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ (TlGaSe_2 , $x=0.2$, $x=0.4$, $x=0.6$, $x=0.8$ ve TlGaS_2) tek kristalleri için hesaplanmış fonon enerjileri sırasıyla 0.039 eV, 0.051 eV, 0.021 eV, 0.006 eV, 0.006 eV ve 0.009 eV'dir. Direkt ve indirekt yasak enerji aralığında 90-100 K, 100 K, 100-120 K, 160-180 K, 220-240 K ve 240-250 K sıcaklıklarında ani değişiklikler gözlemlendi. Bu değişimler faz geçişi olarak yorumlandı.

SUMMARY

$\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ single crystals were grown by the Bridgman-Stockbarger method. The absorption measurements were performed in $\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ (TlGaSe_2 , $x=0.2$, $x=0.4$, $x=0.6$, $x=0.8$ and TlGaS_2) samples in the temperature range 10-320 K. The direct and indirect energy band gaps were studied as a function of the temperature. The measurements were performed with steps of 20 K where the changes were small, and with steps of 5 and 10 K where the changes were large in the direct and indirect band gaps energies. The direct band gaps of $\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ are 2.294 eV, 2.398 eV, 2.445 eV, 2.463 eV, 2.531 eV, 2.547 eV and the indirect band gaps are 2.148 eV, 2.252 eV, 2.305 eV, 2.432 eV, 2.442 eV and 2.501 eV, at 10 K, respectively. The phonon energies calculated for $\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ (TlGaSe_2 , $x=0.2$, $x=0.4$, $x=0.6$, $x=0.8$, and TlGaS_2) are 0.039 eV, 0.051 eV, 0.021 eV, 0.006 eV, 0.006 eV and 0.009 eV, respectively. The abrupt changes were observed in the direct and indirect band gaps at temperatures 90-100 K, 100 K, 100-120 K, 160-180 K, 220-240 K and 240-250 K. These changes were interpreted as phase transformation temperatures.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanması esnasında değerli bilimsel görüşleri ile katkıda bulunan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK'a en içten şükran ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam boyunca bilgilerini esirgemeyen Doç. Dr. Muhammet YILDIRIM'a deneysel çalışmalarım esnasında yardımcı olan ve destek veren Arş. Gör. Aytunç ATEŞ, Arş. Gör. Seydi DOĞAN ve Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü elemanlarına teşekkür ederim.



Songül DUMAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
	<u>No:</u>
ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL TEORİ	9
2.1. Giriş.....	9
2.2. α Çarpanıyla Sınıflandırma.....	10
2.3. Kristal Büyütme Metotları.....	10
2.3.1. Normal veya Doğrudan Donma.....	11
2.3.2. Elementlerin Direkt Eritilip Katılaştırılması.....	12
2.3.3. Stockbarger ve Bridgman Metoduyla Kristal Büyütme.....	12
2.4. $TlGaSe_2$ ve $TlGaS_2$ Yarıiletkenlerin Band Yapısı	13
2.5. Numunelerin Özellikleri.....	15
2.6. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığının Değişmesi.....	16
2.6.1. Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığına Sıcaklığın Etkisi.....	16
2.6.2. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Basıncın Etkisi.....	18
2.6.3. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Manyetik Alanın Etkisi.....	18
2.6.4 Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Elektrik Alanın Etkisi.....	19
2.6.5. Dejenere Olmuş Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığına Kusur Konsantrasyonunun Değişiminin Etkisi	20

2.7. Yarıiletkenlerde Bantlar Arası Optik Geçişler.....	21
2.7.1. Direkt Optik Geçişler.....	22
2.7.2. İndirekt Optik Geçişler.....	23
2.8. Kusur Band Geçişleri.....	25
2.9. Kristal Örgü Soğurması.....	26
2.10. Üçlü Bileşiklerin Soğurma Deneyleri ile Belirlenen Özellikleri.....	26
2.11. Basit Eşitlikler.....	27

3. KRİSTAL BÜYÜTME ve SOĞURMA PROSESLERİ

3.1. Giriş.....	28
3.2. Kullanılan Ampuller.....	28
3.3. Kristal Büyütme Ampullerinin Hazırlanması.....	28
3.4. Ampullerin Temizlenmesi.....	30
3.5. Stokiyometrik Oran.....	31
3.6. Kristal Büyütme Ameliyesi.....	32
3.7. Önreaksiyonun Önemi.....	32
3.8. Kristal Büyütme Tekniğinin Seçimi	33
3.9. Komponent Elementlerin Önreaksiyonu.....	33
3.10. Tek Kristal Büyütmede Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar.....	36
3.11. $TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x}$ Kristallerin Büyütülmesi.....	37
3.12.1. Deney Sistemleri ve Ölçülerin Alınması.....	40
3.12.2. Soğurma Ölçüleri İçin Numune Hazırlama.....	40
3.12.3. $TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x}$ Tek Kristallerinde Soğurma Ölçüleri.....	40

4. SONUÇ ve TARTIŞMA..... 52

5. KAYNAKLAR..... 63

1. GİRİŞ

Üçlü bileşiklere olan ilgi, kendilerine has özelliklerinden ve diğer yarıiletkenlerden farklı olarak sahip oldukları kristal yapılarından (tabakalı ve zincirli yapı) kaynaklanmaktadır. $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ bileşikleri tabakalı ve zincirli yapı da olmak üzere iki gruba ayrılır. Her iki grubun, kristal yapılarının anizotrop olmaları tabakalar ve zincirler arasında zayıf Van der Waals bağı, tabakalar ve zincirler içinde ise iyonik-kovalent bağın olması bu 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 sevketmektedir. Üçlü yarıiletkenler; görünür ve kırmızı ötesi ışık neşreden diyotlar, kırmızı ötesi dedektörler, frekans dönüştürücüleri, laserler,¹ yükselticiler, Schottky diyotlar, solar enerji dönüştürücüleri² ve diğer elektronik devrelerde taban malzeme olarak kullanılmaktadır.

$A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ tipi yarıiletkenlerin optik özelliklerinin bilinmesi yanında, öncelikli olarak bu kristallerin büyütülmesi de önemlidir. Elde edilen kristallerin kullanılabilir özelliklerde olması, tek doğrultuda büyütülmesi ve boyutlarının en az araştırma yapılabilecek ve devre elamanı olarak kullanılacak boyutlarda olması gerekmektedir.

$TlGaSe_2$, $TlGaSe_{1.6}S_{0.4}$, $TlGaSe_{1.2}S_{0.8}$, $TlGaSe_{0.8}S_{1.2}$, $TlGaSe_{0.4}S_{1.6}$ ve $TlGaS_2$ kristallerinin büyütülmesi ve tercih edilmesinde ki gaye; tek kristallerin yasak enerji aralıklarını tayin etmek, bu iki yasak enerji aralığının arasında meydana gelen optik olayları irdelemek ve Se atomlarının S atomlarıyla yerdeğiştirmesi neticesinde kristalin optik soğurma özelliklerinde ne gibi değişikliklerin meydana geleceğini belirlemektir.

TlGaSe₂, TlGaS₂, TlInS₂ kristalleri Bridgman metoduyla büyütülmüştür.³⁻⁷ Talyum, galyum bileşiklerinin TlGaX₂^{VI} tipi kristalleri A^{III}B^{VI} tipi kristallere benzerdirler. TlGaX₂^{VI} tek kristalleri modife edilmiş Bridgman metoduyla büyütülmüş ve intrinsic kusurlar içeren geniş ve homojen TlGaS₂, TlGaSe₂ kristalleri elde edilmiştir.⁸ TlGaS₂,⁹ TlGa_xIn_{1-x}Se_{2x}S_{2(1-x)}} (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1)¹⁰ ve (TlGaSe₂)_{1-x}(TlInS₂)_x (0-0.45≤x≤0.55-1)¹¹ kristalleri Bridgman-Stockbarger metoduyla büyütülmüştür.

A^{III}B^{VI} bileşiklerine talyumun katılmasıyla ilginç özelliklere sahip olan TlGaSe₂ şeklinde ki malzemelerin yeni bir yarıiletken sınıf oluşturduğu belirtilmiştir.¹² TlGaS₂, β-TlInS₂ ve TlGaSe₂ kristallerinin çoklu simetri merkezlerine sahip olmadığı ve nokta grubunun C₂ olduğu bulunmuştur. Yansıma (reflection) spektrumunu incelemek için yapılmış çalışmada, TlGaS₂ de bir S atomunun daha ağır bir Se atomu ve bir Ga atomunun daha ağır bir In atomu ile yer değiştirmesiyle spektrumda bütün frekansların azaldığı gözlenmiştir.¹³ 1.8-77 K sıcaklık aralığında TlGaS₂ kristalinin fotoluminesans spektrumunda ince yapının varlığı belirtilmiştir.¹⁴

TlGaSe₂ ve TlGaS₂ tek kristallerinin C_{2h}⁶ uzay grubuna sahip olduğu belirlenmiştir.^{6,15} Bridgman metoduyla büyütülmüş TlGaS₂ kristallerinin X-ışınları yapı analizi incelenmesiyle monoklinik yapıda olduğu ve uzay grubunun C_s⁴ olduğu⁵ ve TlGaS₂' de iki farklı uzay grubu C_s⁴ ve C_{2h}² olduğu ileri sürülmüştür.¹⁶ TlGaSe₂ tabakalı kristalinin yapısının incelendiği çalışmada, birim hücrenin 16 atom (16 formula units) içerdiği ve monoklinik hücre parametreleri a≈b, β=100° ve uzay grubu C_s⁴ olarak belirtilmiştir.¹⁷

Bridgman-Stockbarger metoduyla büyütülmüş TlGaSe₂ bileşiği için a=b=7.60±0.08 Å, c=31.36x2±0.08 Å, β=90°20'±5', V=1811x2 Å³, Z=16, (32 iki hücre için), D=6.34 g.cm⁻³ ve erime sıcaklığı 779±5 °C olarak belirtilmiştir.¹⁸ TlGaSe₂ numunesinin

pseudo-tetragonal yapıya sahip olduğunu fakat gerçekte ise β ile 90° den küçük bir sapmayla monoklinik olduğu belirtilmiştir.¹⁸

Bridgman metodu kullanılarak büyütülmüş, 0.2 mm kalınlığında, ayna gibi parlak olan ve p-tipi elektriksel iletkenlik gösteren TlGaS₂ tek kristalinin metalografik X-Ray kırınımı analizleri neticesinde kristalin $a=b=10.40 \text{ \AA}$ ve $c=15.18 \text{ \AA}$ latis parametrelerine ve monoklinik yapıya sahip olduğu belirtilmiş ve kristalin soğurma spektrumu 77-293 K aralığında alınmış ve Moss kriterinden 293 K ve 77 K de yasak enerji aralığı 2.45 ve 2.56 eV olarak bulunmuştur.¹ 1.8 K'de TlGaS₂ tek kristalinin fotoluminesans ve soğurma spektrumu elde edilmiş ve soğurma spektrumunda gözlenen maksimumun, direkt bir geçişle 2.601 eV' ta olduğu bulunmuştur.⁵ Tabakalı TlGaS₂-Nd₂S₃ kristalinde, iyonize olmuş seviyede olan nadir toprak elementlerinin aktif olup olmadığını ve Nd₂S₃'ün tabakalı TlGaS₂ kristalinin optik özelliklerine etkisi incelenmiş¹⁹ ve 77 K'de TlGaS₂ kristalinin bant aralığı 2.61 eV olarak hesaplanmıştır.¹⁹ Monoklinik yapıda kristalleşen TlGaSe₂ ve TlGaS₂ tek kristallerinin optik soğurma ölçümlerini 15 K ile 300 K arasındaki sıcaklık aralığında incelemek amacıyla TlInS₂, TlGaSe₂, ve TlGaS₂ tek kristalleri direkt eritme metoduyla büyütülerek $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ boyutlarında numuneler elde edilmiştir. Elde edilen TlGaSe₂ kristalinin renginin koyu kırmızı, TlGaS₂ kristalinin ise sarı renkte olduğu belirtilmiştir.²⁰ Sıcaklık 10 K den 300 K'e arttığında TlGaSe₂ ve TlGaS₂ kristallerinin soğurma kenarı daha düşük enerjilere kaymış, sıcaklık artırdığında direkt ve indirekt yasak enerji aralıkları azalmış ve sıcaklık katsayısı negatif bir değer almıştır.²⁰ TlGaSe₂ tek kristalinde 300 K'de $E_g^d=2.11 \text{ eV}$, $E_g^i=1.83 \text{ eV}$, $dE_g^d/dT= -5.65 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, $dE_g^i/dT= -5.67 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, TlGaS₂ için $E_g^d=2.53 \text{ eV}$, $E_g^i=2.38 \text{ eV}$; $dE_g^d/dT= -4.2 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, $dE_g^i/dT= -4.38 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ olarak bulunmuştur.²⁰

TlGaSe₂ kristalinin soğurma spektrumu 12-290 K sıcaklık aralığında ve 1.5-3.8 eV enerji bölgesinde alınıp yasak enerji aralığı ve enerji bantları arası geçişler incelenmiş ve bir eksiton piki temel direkt aralığın 0.3 eV yukarısında 2.39 eV'ta ortaya çıkmıştır. Bunu, 12 K'de 2.49 eV ve 2.56 eV'ta iki keskin pik izlemiştir.²¹ Çoğu durumda enerji

aralıklarının artan sıcaklıkla azaldığı belirtilmiş ve yüksek sıcaklık bölgesinde enerjinin sıcaklığa bağımlılığının parabolik olması fononlar için Bose-Einstein istatistiği dikkate alınarak tanımlanmıştır. Temel seviye eksiton geçişlerinin 2.11 eV'ta bulunan direkt yasak enerji aralığında meydana geldiği bildirilmiştir. İndirekt geçişler iletkenlik bandının minimumunun 0.15 eV daha aşağısında ortaya çıkmış ve valans bandının maksimumunun 0.43 eV üstünde bir akseptör seviyesinin olduğu belirtilmiştir.²¹

TlGaS₂ kristalinin temel soğurma kenarında soğurma ve yansıma spektrumunda 1.8-300 K sıcaklık aralığında eksiton pikleri araştırılmıştır.¹⁴ TlGaS₂ kristalinin c-eksenine dik tabakalı yapıda olduğu ifade edilmiştir.¹⁴ p-tipi iletkenlik gösteren ve oda sıcaklığında resistivitesi 10⁷-10⁸Ω olan ve 10-20 µm kalınlığındaki TlGaS₂ numunesinin soğurma spektrumunda T=1.8 K'de E=2.614 eV'ta keskin bir pik gözlenmiştir. Yarı genişliği ≈20meV olan pikin n=1 eksiton seviyesine direkt optik geçişlerden kaynaklandığı belirtilmiş ve kristalin eksitonik bağlanma enerjisi 22 meV olarak bulunmuştur.¹⁴

Bridgman metoduyla büyütülmüş TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)} kristallerinin soğurma deneyleri yapılmış ve n=1 seviyesine direkt eksiton geçişlerine bağlanan E_{eks}^d=2.194 eV (x=0.1), 2.298 eV (x=0.3), 2.339 eV (x=0.4), 2.402 eV (x=0.5), 2.432 eV (x=0.6), 2.482 eV (x=0.7), 2.529 eV (x=0.8), 2.607 eV (x=1) keskin soğurma pikleri gözlenmiştir.²² Bridgman metoduyla büyütülmüş TlGaS₂ kristalinin 10-300 K sıcaklık aralığında soğurma spektrumunun incelenmesiyle indirekt geçiş için band aralığı E_g=2.46 eV ve fonon enerjisi 0,014 eV olarak hesaplanmıştır.²³ Direkt müsaadeli geçişin minimum enerjisi 2.544 eV olup, oda sıcaklığında direkt yasak enerji aralığı yaklaşık 2.644 eV ve indirekt enerji aralığı yaklaşık 2.41 eV olarak belirlenmiştir.²³ Bridgman metoduyla büyütülmüş tabakalı TlGaSe₂ kristalinin eksiton seviyelerinin incelenmesi için 120-200 K aralığında optik soğurma deneyleri yapılmış ve soğurma çizgileri şiddetinin sıcaklığa bağlılığından eksiton bağlanma enerjisi 15 meV olarak bulunmuştur.²⁴ Soğurma spektrumunun sıcaklığa ve polarizasyona bağımlılığının incelenmesiyle TlGaSe₂ kristalinin enerji bant yapısından iletkenlik bandının Brillouin zon merkezinde üç alt bant içerdiği ve T=1.8 K'de ve 2.0-2.5 eV enerji aralığında 12 ve 23 meV yarı

genişliklerine sahip $E_{A1}=2.1559$ eV ve $E_{A2}=2.1794$ eV'ta iki soğurma piki gözlenmiş ve E_{A1} , eksiton pik enerjisi olarak belirtilmiştir.²⁴ $TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$ karışık kristallerinde soğurma spektrumunun incelenmesiyle $TlGaS_2$ ve $TlGaSe_2$ 'de indirekt optik geçişler bant aralığının direkt optik geçişler bant aralığından daha küçük olduğu ve 110 K de $TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$ kristallerinde direkt seviyesinin x'e bağımlılığı verilmiştir.²⁵ $TlGaSe_2$ kristalinde soğurma spektrumundan 180 ve 780 cm^{-1} aralığında sıcaklığa bağlı olarak direkt ve indirekt enerjiler hesaplanmış ve 10 K'de direkt enerji 2.279 eV ve indirekt enerji 2.134 eV ve fonon enerjisi 23 meV olarak bulunmuştur.²⁶

$TlGaSe_2$ ve $TlInS_2$ tabakalı yarıiletkenlerinde ultrasonic dalgaların soğurulması ve hızlarının sıcaklığa bağımlılığı ile ilgili bir inceleme yapılmış farklı değişim gösteren noktalar faz dönüşümü olarak yorumlanmıştır.²⁷

$A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ tipi üçlü yarıiletken bileşiklerde ($TlGaS_2$, $TlGaSe_2$, $TlInS_2$) eksiton soğurma spektrumu üzerinde yapısal faz değişimleri ve sıcaklık etkileri araştırılmıştır. Işık $TlGaS_2$ 'nin yarılma düzlemine dik olarak gönderildiğinde, direkt eksitonun sıcaklık katsayısı pozitif işarete sahip olmuştur.²⁸ 20 K den küçük ve 90 K üzerindeki sıcaklıklarda $TlGaSe_2$ 'nin sıcaklık katsayısı, keskin bir şekilde azalmış ve bileşiğin $20 \leq T \leq 90K$ aralığında sıcaklık katsayısı $dE/dT = -1.8 \times 10^{-4} eV/K$ olarak belirtilmiştir.²⁸

$TlGaSe_2$ de tabaka ve zincirler arasında zayıf Tl-Ga bağlarının varlığı, $TlGaSe_2$ 'nin yapısal birimi olan Ga_4Se_{10} polihedron 4 küçük $GaSe_4$ tetrahedradan oluştuğu ve Tl_1 , Tl_2 , Tl_3 , Tl_4 atomları selenyumun polihedronunun kıyılarına paralel olarak zincirlendiği belirlenmiş ve faz geçişi sıcaklığı $T_i=247.5$ K olarak belirlenmiştir.²⁹

Tabakalı $TlGaS_2$ kristalinde faz geçişleri oda sıcaklığında var olan paraelektrik fazdan, düşük sıcaklıklarda ferroelektrik faza geçiş süresince incommensurate faz oluştuğu belirtilmiştir.³⁰ $TlGaS_2$ tek kristalinin 60-260 K aralığında özısıması C_p 'nin sıcaklığa bağımlılığının incelenmesiyle $T_1=73.5$ K, $T_2=91$ K, $T_3=101$ K, $T_4=114$ K, $T_5=133.5$ K ve $T_6=187$ K sıcaklıklarında faz geçişleri serisinin varlığını gösteren değişimler gözlenmiş

ve ölçümler faz geçişleri civarında 0.5 K adımlarla yapılmıştır. ³¹ $T_1=73.5$ K sıcaklığında ilk faz geçişinin olduğu bildirilmiştir. ³¹ $C_p(T)$ nin sıcaklığa bağlılığı çalışmasında 108.9 K ve 118.4 K'de ani değişimler gözlenmiş ve bunlar faz dönüşüm sıcaklıkları olarak yorumlanmıştır. ³² TlGaSe₂ kristalinde $T_1=119$ K ve $T_2=107$ K'de yapısal faz geçişlerinin varlığı gösterilmiştir. ⁶ Tabakalı TlGaSe₂ kristalinde faz geçişlerinin, initial faz (IP)- incommensurate faz (ICP)-commensurate faz (CP) sırasına göre gerçekleştiği bildirilmiştir. ³³⁻³⁵ 77-300 K arasındaki sıcaklık değerlerinde 0.5-20 μm kalınlığındaki tabakalı TlGaSe₂ kristalinin ışık geçirimi (transmission) spektrumu incelenmiştir. ³⁶ TlGaSe₂ kristalinin transmission spektrumunda dalga boyu $\lambda_0=615$ nm civarında şiddet (I), $T_2=247.5$ K'de sadece 2 K'lik bir sıcaklık değişiminde 4 kez farklılık göstermiş ve T_2 noktası kritik sıcaklık olup initial faz (IP) -ICP faz geçişleriyle ilgili olduğu belirtilmiş ve 140-150 K arasında TlGaSe₂'de bir faz geçişi olduğu ihtimali üzerinde durulmuştur. ³⁷

Üçlü talyum "chalcogenitleri" TlGaSe₂, TlInS₂ ve TlGaS₂ ilginç fiziksel özelliklere sahip olan tabakalı yapısıyla geniş bantlı yarıiletkenlerin bir sınıfını temsil ettiği ve 120 K'de Urbach kuralına göre elde edilen anormal parametrelerin bir incommensurate faz olduğu belirtilmiştir. TlGaSe₂ kristalinde ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlılığından 101 ve 246 K de faz geçişinin varlığı doğrulanmıştır. ³⁸ TlGaSe₂ ve TlInS₂'nin Raman spektrumu ve IR spektrumunda 85-150 K ve 180-250 K aralığında faz geçişi olduğu belirtilmiştir. ^{39,40} TlGaSe₂ tek kristalinde 123-118 K ve 109-106 K sıcaklık aralığında faz geçişinin varlığı ve 120 K'de Urbach kuralına göre elde edilen anormal değişimlerin bir incommensurate faz olduğu belirtilmiştir. ^{41,42}

TlGaS₂ kristalinde $C_p(T)$ eğrileri sıcaklıkla artmıştır. TlGaSe₂'nin ısı kapasitesi eğrileri 107 K'den 118 K'e ve 175 K'den 215 K'e değişen sıcaklık değerlerinde bazı değişimler sergilemiştir. TlA^{III}B₂^{VI} kristallerinde yapısal anizotropinin varlığı onların düşük sıcaklıkta ısı kapasitelerini etkilemiştir. TlGaSe₂'de ($T=108.9$ K ve 118.4 K'de) ısı kapasitesinde bir sıçrama meydana gelmiştir. TlGaSe₂ kristalinde faz geçişlerinin başlangıcı $T=108.9$ K'nin aşağısında ferroelektrik seviyenin kristalde görünümüyle

ilişkilendirilmiştir. $108.9 \leq T \leq 118.4$ K bölgesinde bir paraelektrik fazdan, bir ferroelektrik faza bir intermediate (ara) faz olduğu belirtilmiştir. TlGaSe_2 'de ΔS entropisinin değişimi, $C_p(T)$ ' nin belirtilen bir ferroelektrik faza geçişiyle ilgili olduğu belirtilmiştir. ⁴³

TlGaS_2 kristalleri tabakalı ve zincirli yapılara sahip kristaller arasında bazı önemli özelliklere sahiptir. Bu özellikler;

1. Eksiton soğurma pikinin maksimumunun artan sıcaklıkla yüksek enerjilere doğru kayması,
2. Yapı kusurlarıyla ilgili olan paramanyetik özelliklerinin zincirli yapıda kristalleşen, TlSe gibi iki değerlikli talyum iyonlarının yok olurken oluşması,
3. Fotolüminesans olayının bir dış manyetik alana karşı aşırı duyarlılığı,
4. Tabakalı ve zincirli kristaller arasında TlGaS_2 yapısının ara konumu,
5. Diğer $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ ve $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ bileşiklerinin yapısında olmayan diğer bazı özellikler olarak sıralanmıştır. ⁴⁴

Yukarıdaki literatür çalışmaları ve kriterler dikkate alındığında Bridgman-Stockberger metodu kullanılarak büyütülen $\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ tek kristallerinin büyütülmesi ve sıcaklığa bağlı olarak optik özelliklerinin incelenmesinin teknolojik açıdan önemli olduğu kanaatine varılarak bu tez çalışması yapılmıştır. Yarıiletkenin direkt ve indirekt yasak enerji aralığının belirlenmesi, kirlilik atomlarının ve yapısal kusurların araştırılması, eksitonların enerjilerinin hesap edilmesi, soğurma deneyleri ile tayin edilmektedir. Dolayısıyla $\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2(x)}$ kristalleri büyütülmüş ve sıcaklığa bağlı olarak optik özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışma üç ana tema üzerine oturtulmuştur. Bunlar; tek kristal büyütme, büyütülen kristallerin optik özelliklerinin incelenmesi, direkt ve indirekt yasak enerji aralıklarının stokiyometrik oran x ile değişiminin verilmesi olarak sıralanabilir. Bu tezin; birinci bölümünde genel literatür taraması ve yapılan çalışmanın kısa özeti verilmiştir.

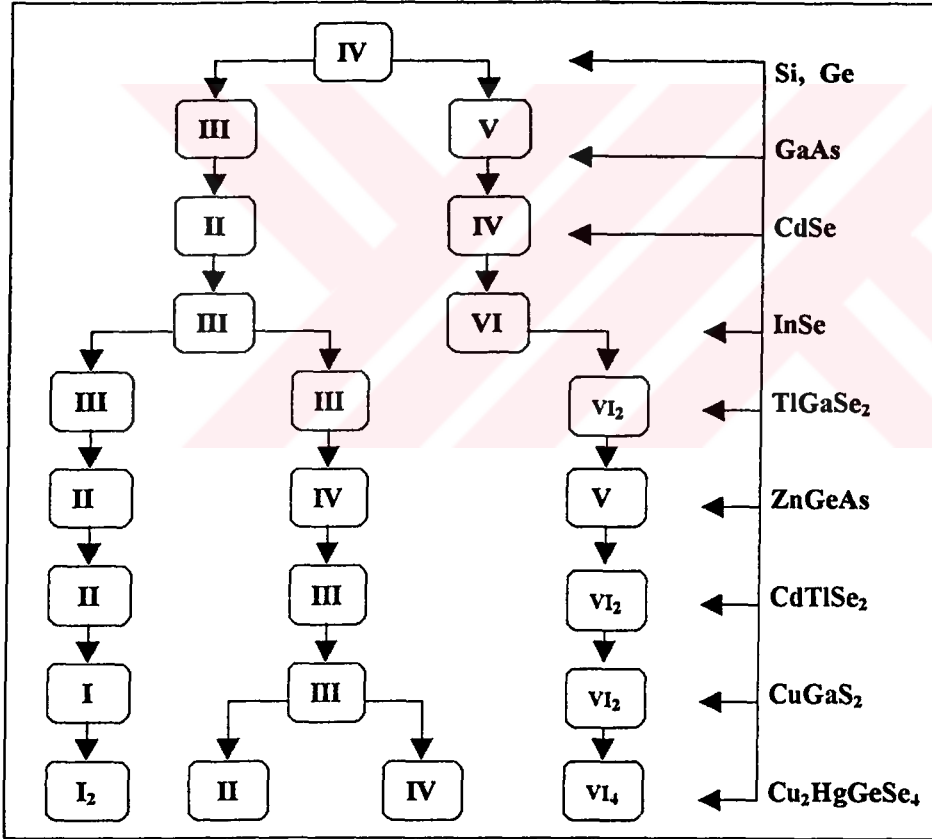
İkinci bölümünde kristal büyütme metotları, tek kristallerin büyütülmesinde gerekli olan işlemler ve optik özellikler ile ilgili teorik açıklamalara yer verilmiştir. Üçüncü bölümünde ise deneysel olarak incelenilmek istenilen numunelerin hazırlanması, deney sistemleri ve verilerin alınması anlatılmıştır. Son bölümde ise sonuçların tartışılması yapılmıştır.



2. GENEL TEORİ

2.1 Giriş

İkili, üçlü ve dördlü yarıiletken bileşiklerin şematik olarak türetilmesi Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. İkili, üçlü ve dördlü yarıiletken bileşiklerin IV. grup temel yarıiletkenlerden şematik olarak üretilmesi. ⁴⁵⁻⁴⁶

2.2 α Çarpanıyla Sınıflandırma

Jackson⁴⁷ kristal büyütme prosesini sınıflandırmak için önemli bir parametre tanımladı. Bu genellikle Jackson α -çarpanı olarak bilinir. α , basitçe kristal büyütme işlemi için boyutsuz bir entropi faktörüdür. Gibbs serbest enerjisi $G=H-TS$ olarak yazılır. Burada H entalpi veya ısı miktarı, T mutlak sıcaklık, S entropidir.

$$\Delta G=0=\Delta H-T\Delta S \quad (2.1)$$

ΔH entalpideki değişim; ΔS kristalleşme esnasında entropideki değişimdir. Böylece entropideki değişim $\Delta S=\Delta H/T$ şeklinde yazılır. Boyutsuz α çarpanı,

$$\alpha=\Delta H/ k_B T=L/k_B T_e, \quad (2.2)$$

olarak verilir. Burada L molekül başına sıvı sıcaklığı, T_e faz değişim sıcaklığı, k_B Boltzman sabiti ve α çarpanı, kristal büyütme işlemi sınıflandırmak için kullanılır. α değerine bağlı olarak kristal büyütme işlemi üç ana sınıfta toplanabilir.

- 1) Düşük entropi değeri (Örneğin; $\alpha < 2$ ise eriyikten metallerin büyütülmesi),
- 2) Orta entropi değeri ($2 < \alpha < 10$, eriyik büyütme durumlarının çoğu),
- 3) Yüksek entropi değeri ($10 < \alpha$, bazı eritme prosesleri ve buhar büyütme prosesleri)

Yüksek entropi değerlerinde çok dikkat edilmedikçe tek bir kristali büyütme mümkün olmaz ve kristallerin çoğu bir kütle halinde bir araya gelir.

2.3 Kristal Büyütme Metotları

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

Başlıca metotlar prensipte herhangi bir sıcaklıkta uygulanabilir, fakat daha düşük ve daha yüksek sıcaklıklarda deneysel hususlar değişebilir ve teorinin anlaşılabilmesi için farklı yaklaşımlarda bulunulması gerekir.

Kristal büyütme kontrollü faz değişimiyle gerçekleştirilir. Kristal büyütme metotları üç kategoride toplanabilir.

- Katı büyütme, katı-katı (S→S) faz geçişini içeren işlem,
- Eriyik büyütme, sıvı-katı (L→S) faz geçişini içeren işlem,
- Buhar büyütme, gaz-katı (V→S) faz geçişini içeren işlem,

S→S işlemi belli metallerde erime noktası ile oda sıcaklığı arasında kristal yapıda bir değişimin olduğu belli durumlar dışında nadiren kullanılır. L→S işlemi çeşitli ve önemlidir. Normal veya doğrudan donma en basit tekniktir. Bölgesel arıtma (zone refining) bir S→L→S prosesi olmasına rağmen L→S kategorisine dahil edilir. Sıvı faz, solüsyon, flux büyütme veya sıvı faz epitaksiyelde olduğu gibi bilerek katılmış yabancı maddeleri ihtiva eder. V→S işlemi süblimleşmeyi (S→V→S prosesi) ve yarıiletkenleri epitaksiyel büyütmede kullanılan buhar faz reaksiyonlarını içerir. Gazlı faz saf olabilir veya büyütülen materyal için taşıma aracı olarak kullanılan gazları (taşıyıcı gazları) içerebilir.

2.3.1 Normal veya Doğrudan Donma

Külçe bir sıcaklık gradyentine yerleştirilir ve sonra eriyiğin sıcak taraftan soğuk tarafa doğru donması için sıcaklık düşürülür. Ayırma sabiti K , başlangıç konsantrasyonu C_0 ise külçenin bir x miktarı donduğu zaman maddenin donma sabiti,

$$C = K.C_0(1-x)^{K-1} \quad (2.3)$$

ile verilir. Bu denklem normal donma denklemidir ve sıvı fazda tamamen bir karışmanın olduğu ve katı fazda da herhangi bir difüzyonun olmadığı durumlarda

kullanılır. $K < 1$ durumunda ise kristallerde külçenin alt kısmının kirlilik bakımından daha zengin olduğu söylenebilir.

2.3.2 Elementlerin Direkt Eritilip Katılaştırılması

Bu genellikle tek zonlu bir fırın içerisinde kuartz ampul içerisine kapatılmış elementlerin ısıtılıp soğutulması suretiyle yapılagelmiştir. Buharlaştırabilir element ihtiva eden bileşiklerin ilâve buhar basıncını ortadan kaldırmak için bazen iki zonlu fırınlar kullanılmıştır. Bu yöntemle geniş tek kristal bölgeleri elde etmek için düşük soğutma hızlarının uygulanması gerekir.⁴⁹⁻⁵¹

2.3.3 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 yatay Bridgman veya düşey Bridgman metotları denilmektedir. Bu metotla kristal büyütme için genellikle iki zonlu veya üç zonlu fırınlar kullanılmaktadır. Fırının üst zonu bileşiğin erime sıcaklığından 50-100 °C fazla, alt zonu ise 50-100 °C düşük sıcaklıklarda tutulur. Büyütme ampulü soğutma bölgesine girecek şekilde ucu aşağı doğru olacak pozisyonda yönlendirilir. Bu kristalin bir doğrultuda büyümesini sağlar. Konik şeklindeki uçların en uygun tüp şekilleri olduğu gözlenmiştir. Silika ile etkileşmeyen fakat onun yumuşama sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta eriyen elementler silika ampul içinde büyütülebilir.

Silika ampul oturağının sıcaklık gradiyenti boyunca sabit hızlarla indirilmesi için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Potanın oturağı bir metal çubuk üzerine oturtulur. Bu çubuk mekanik olarak ya elle ya da bir elektrik motoru ile aşağı indirilir. İnme 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.

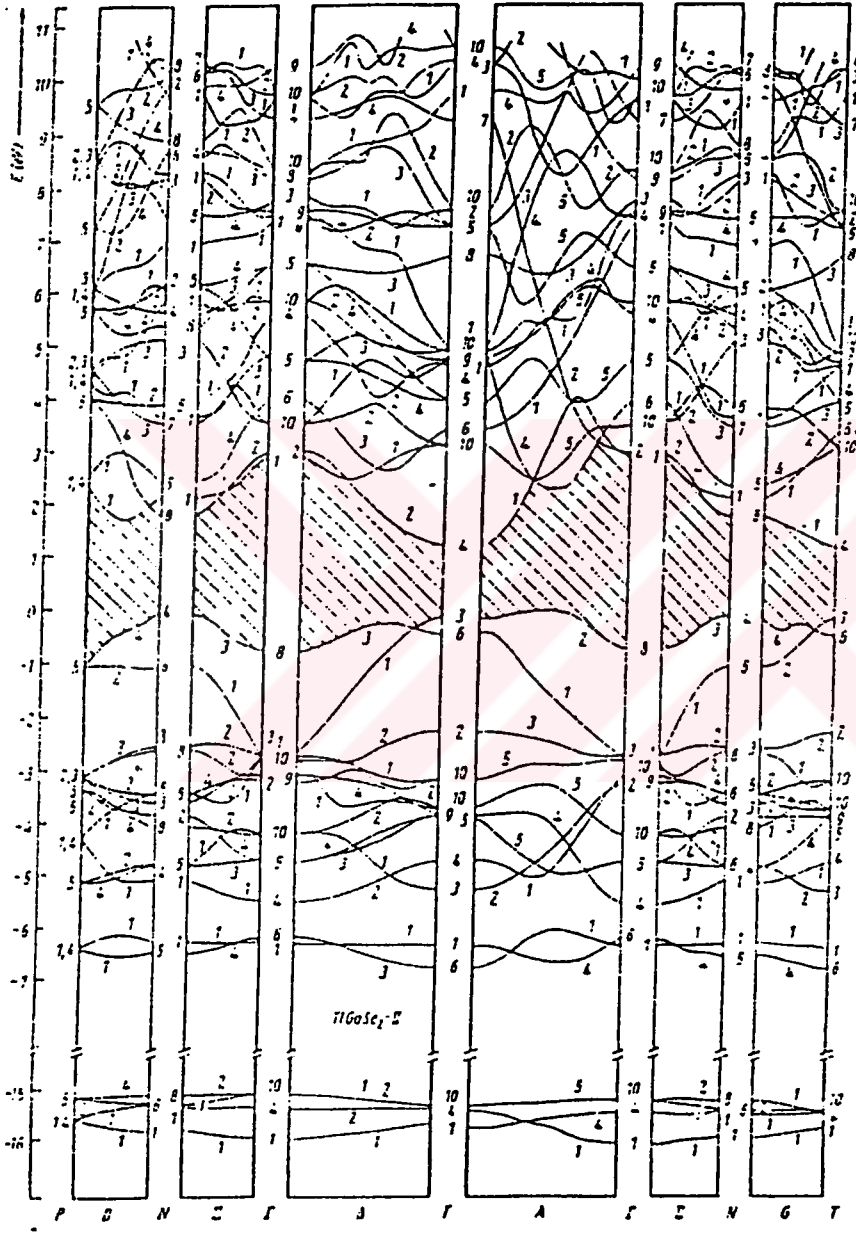
Stockbarger metoduyla kristal büyütmek için genellikle yaklaşık $25^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ sıcaklık gradiyenti uygun olmakla beraber bazı kristaller için daha keskin gradiyentler gerekebilir. Kristalleşmenin ampulün ucundan başlayıp yukarı doğru devam etmesini sağlamak için ampul oluşturulan sıcaklık 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.⁴⁸

2.4 TlGaSe₂ ve TlGaS₂ Yarıiletken Bileşiklerin Band Yapısı

TlGaSe₂ kristallerinde Ga ve Se atomları tetragonal c-ekseni boyunca zincir oluşturur. Zincir içindeki Ga atomları Se atomları tarafından dördü olarak çevrelenir ve zincir içine yerleşen Tl atomlarının en yakın komşusu 8 tane Se atomlarıdır.

Tetragonal cisim merkezli TlGaSe₂-II birim hücrenin uzay grubu D_{4h}^{18} olup örgü parametreleri $2a=2b=8.053 \text{ \AA}$ ve $2c=6.417 \text{ \AA}$ olup c/a oranı 1'den küçüktür. TlGaSe₂-II kristallerinin bant yapısı yalancı potansiyel metodu ile, iyonik yalancı potansiyeller için kullanılan analitik formüller ve Ta, Ga ve Se'nin atomik potansiyelleri kullanılarak hesaplanır (Şekil 2.2)⁴⁹.

Elektronların enerji spektrumunun yapısındaki değişimleri tespit etmek için monoklinik ve tetragonal sistemlere ait verileri kullanmak gereklidir. Enerji spektrumundaki değişimler D_{4h}^{18} simetri grubunun indirgenemez temsili C_s^4 simetri grubunun indirgenemez temsili içerisinde çözümlenerek analiz edilebilir.



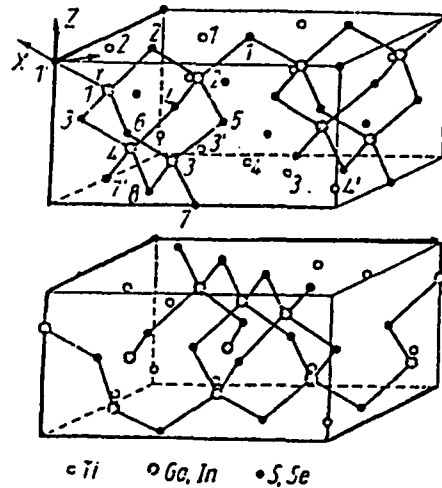
Şekil 2.2 TlGaSe₂-II yarıiletken bileşiğinin band yapısı.⁴⁹

Tabakalı yarıiletken bileşiklerin tek kristalleri tabakalar içinde tabakalar arasından daha güçlü atomik etkileşimle karakterize edilmektedir. Bu, optik karakteristikleri içeren özelliklerinin güçlü bir anizotropisi sonucunu vermiş olup $a=b=7.294 \text{ \AA}$, $c=29.9 \text{ \AA}$ ve $z=16$ latis parametrelerine C_{2h}^4 uzay grubuna sahip $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ tabakalı yarıiletken sınıfına ait olan $TlGaS_2$ tek kristali için de doğrudur.¹⁹

2.5 Numunelerin Özellikleri

$TlGaSe_{2x}S_{2(1-x)}$ tek kristalleri tabakalı yapıya sahip olup (001) doğrultusunda yarıma düzlemine sahiptir. Yarıma düzlemi c eksenine diktir ve jilette bu doğrultuda hafif bir dokunma darbesiyle kolayca yarılmaktadır. $TlGaSe_2$ 'nin erime sıcaklığı $820 \pm 5^\circ C$ 'dir.⁵⁰ Rengi koyu kırmızı olup, C_{2h}^6 uzay grubuna sahiptir. Monoklinik $TlGaSe_2$ yarıiletken kristali deforme olmuş tetragonal yapı olarak düşünülebilir.

$TlGaS_2$, "chalogenide" yarıiletkenler grubuna ait olup ve erime sıcaklığı $883 \pm 5^\circ C$ 'dir. Sarı renkli olup, birim hücresi iki tabakadan oluşur ve 64 atom içerir.^{51, 52} Tabakalar $S(Se)-Tl-Ga-S(Se)-Ga-Tl-S(Se)$, $TlGaS_2 \rightarrow GaS-TlS$, $TlGaSe_2 \rightarrow GaSe-TlSe$ sırasına göre dizilir.⁵³ Şekil 2.3'te $TlGaS_2$ yarıiletken bileşiğin birim hücresinin perspektif görünüşü verilmektedir. Numunelerin kristal yapılarının anizotrop olmaları, tabakalar arasında Van der Waals bağı, tabakalar içinde ise iyonik-kovalent bağı varlığı ortak özellikleri olarak sıralanabilir. Tablo 1'de $TlGaSe_2$ ve $TlGaS_2$ tek kristallerinin bazı özellikleri verilmiştir.



Şekil 2.3 $TlGaS_2$ yarıiletken bileşiğin birim hücresinin perspektif görünüşü.¹⁷

Tablo 1. TlGaSe₂ ve TlGaS₂ tek kristallerinin yapı ve latis parametreleri.

Bileşik	Simetri	Parametreler	Referanslar
TlGaSe ₂	Monoklinik	a=b=10.77 Å, c=15.64 Å, α=100.66°	D. Müller et al., ⁵¹
TlGaSe ₂	Monoklinik	a=7.60 Å, b=7.60 Å, c=31.36 Å β=90° 20'	T.J. Isaac ¹⁸
TlGaS ₂	Monoklinik	a=b=10.40 Å, b=10.40 Å, c=15.18	A.E. Bakyshov et al., ¹
TlGaS ₂	Monoklinik	a=b=10.29 Å, c=15.28 Å, α=100.08°	T. Kabre, ⁵⁴
TlGaS ₂	Tetragonal	a=7.2 Å, b=7.3 Å, c=22.9 Å	K. K Mamedov et al., ⁵⁵
TlGaSe ₂	Monoklinik	a=10.7 Å, b=10.8 Å, c=15.6 Å	K. K Mamedov et al. ⁵⁵

2.6 Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığının Değişmesi

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının dış etkenlerle değiştirilmesi mümkündür. Bu dış etkenler;⁵⁶

1. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığına sıcaklığın etkisi
2. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığına basıncın etkisi
3. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığına manyetik alanın etkisi
4. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığına elektrik alanın etkisi
5. Dejenere olmuş yarıiletkenin yasak enerji aralığına kusur konsantrasyonunun değişiminin etkisi,

olarak sıralanabilir.

2.6.1 Yarıiletkenlerin 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 değişimi

$$\frac{dE_g}{dT} = \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_p + \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_{e-f} \quad (2.4)$$

formülü ile verilir. İlk terim latis genişlemesine ve ikinci terim elektron-fonon etkileşmesine bağlıdır. Denklem (2.6)'nın sabit basınçlı birinci terimde, kristalin örgüsü değiştiğinden kristalde bozulma meydana gelir ve kristalin yasak enerji aralığı değişebilir.

$$\frac{dE_g}{dT} = 2b(\pm C_n \pm C_p) \quad (2.5)$$

Burada C_n , elektronların, C_p ise boşlukların kristalde bozulma sabitleridir. Kristalde basınç iki şekilde meydana gelmektedir.

1. Dışarıdan uygulanan basınç
2. Kristal örgüsünün içinde oluşan basınç

Denklem (2.4)'ün ikinci terimi ise, elektron-fonon etkileşmesi sonucu enerjinin sıcaklık değişimidir ve,

$$\left(\frac{dE_g}{dT} \right)_{e-f} = \frac{4k_B}{9\hbar^2 m^* j^2} \left[6p^{-4} V^2 \right]^{1/3} \left(m_n C_n^2 + m_p C_p^2 \right) \quad (2.6)$$

ile verilmektedir. Burada k_B , Boltzman sabiti, V ise hacimdir. Diğer sabitler ise,

$$C_{n,p}^2 = 7.2 \times 10^{-5} \frac{C}{\mu_{n,p}} \left(\frac{m^*}{m_{n,p}} \right)^{5/2} T^{-3/2} \quad (2.7)$$

$\mu_{n,p}$ elektron ve boşluğun mobilitesi $C = \rho \mathfrak{S}^2$, $\rho = mg/V$ kristalin özağırlığı, m^* etkin kütle, \mathfrak{S} sesin kristalde yayılma hızıdır.

Denklem (2.5) bandların yapısına bağlı olarak negatif veya pozitif değerler alabilir. (2.6) ise bütün kristaller için sürekli olarak negatiftir ve kristalin kendi yapısının bir sonucudur.

2.6.2 Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Basıncın Etkisi

Hidrostatik basınç, atomlar arasındaki mesafeyi küçülttüğünden yasak enerji aralığının daralmasına sebep olabilir.^{57, 58} Yasak enerji aralığının küçülmesinin sebebi, örgü parametrelerinin (a , b , c) küçülmesi ve k 'nın ($k=\pi/a$) değişmesinden kaynaklanabilir.

Direkt band geçişli yarıiletkenlerin bir çoğunda (TlInTe₂, TlInSe₂, TlSe) hidrostatik basınç arttıkça E_g 'nin soğurma kenarının kısa dalga boyu bölgesine kaydığı gözlenmiştir. İndirekt band geçişli yarıiletkenlerde, yasak enerji aralığının hidrostatik basınca bağlılığı karmaşık karakter taşımaktadır. Spektrum analizinden yararlanarak soğurma spektrumunun küçük değerlerinde indirekt bant geçişleri incelenebilir. Yasak enerji aralığının basınçla değişiminin negatif değer alması, valans bandının tabakalı yapıya sahip olması ve iletkenlik bandının düzensizliği ile izah edilebilir. Basınç yarıiletkenin yasak enerji bandının enerji değerinin küçülmesine sebep olmaktadır ve ani değişimler faz geçişleri ile izah edilmektedir.⁵⁷

2.6.3 Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Manyetik Alanın Etkisi

Manyetik alanın etkisi altında yarıiletkenin soğurma eğrisi alanın olmadığı hale göre değişiklik gösterir. Manyetik alanda elektronun enerjisi harmonik osilatörün enerjisine benzerdir ve harmonik osilatörün enerjisi,

$$E_B = \hbar\omega_0 (n+1/2), \quad n=0,1,2\dots \quad (2.8)$$

ve manyetik alanda elektronun tam enerjisi

$$E = E_c + \hbar^2 k_z^2 / 2m^* + E_B = E_c + \hbar^2 k_z^2 / 2m^* + \hbar\omega_0 (n+1/2) \quad (2.9)$$

E_c iletkenlik bandının enerjisidir.

Elektron 1. yörüngeden 2. yörüngeye geçmesi için $\hbar\omega_0$ kadar enerji gereklidir ve elektronun manyetik alanın etkisi altında elektronun ışığın enerjisini soğurarak 2. yörüngeye geçtiği anda keskin spektrum vermelidir. Bu keskin spektrum elektronun, izinli yörüngeler arasındaki geçişlerini gösterir. (2.9) denkleminde verildiği gibi $E(k_z)$ elektronun enerji spektrumu, herbir banda parabolün çokluğu ile ifade edilir. Bu paraboller enerji koordinatına nazaran birbirinden $\hbar\omega_0$ kadar enerjetik mesafede olacaktır. Enerji spektrumu n 'nin değerlerine uygun kesikli seviyelerden ibarettir. Manyetik alan olmadığında bu seviyeler kesikli ve sürekli seviyeler olarak gözlenmez. Manyetik alana yerleştirilen kristalin içindeki elektronun enerji seviyelerine Landau seviyeleri denir. Manyetik alan elektronun enerjisini kuantlaştırdığı gibi, hem iletkenlik ve hem de valans bandının da yerini değiştirir, yani bantları kaydırır. (2.9) denkleminde görüldüğü gibi elektronun iletkenlik bandında en küçük kinetik enerjisi ($n=0$) olduğunda, bu sıfırdan farklı olup $1/2 \hbar\omega_0 = e\hbar B/2m^*$ kadardır. Yani, manyetik alanda iletkenlik bandının minimumu $1/2 \hbar\omega_0$ kadar üst seviyeye kaymaktadır. Buna uygun olarak m_p boşlukların minimum enerjisi, manyetik alanda $e\hbar B/2m_p$ kadar artacaktır. Bu ise valans bandının maksimumunun aşağı doğru kaydığını gösterir. Böylece manyetik alanın tesiri altında yarıiletkenlerin yasak bandının enerjisi ΔE_g kadar artacaktır.

$$\Delta E_g = \frac{e\hbar B}{2} \left(\frac{1}{m_n} + \frac{1}{m_p} \right) = \frac{e\hbar B}{2m^*} \quad (2.10)$$

ve $1/m^* = 1/m_n + 1/m_p$ ile verilir. (2.10) denkleminde görüldüğü gibi yasak enerji aralığının manyetik alan etkisiyle kayması m_n , m_p ile ters orantılıdır. Manyetik alanın etkisi altında yasak enerji bandının büyümesi, soğurma spektrumunun temel soğurma kenarının kısa dalga boylu bölgeye kaymasını gerektirir. Soğurmaya bağlı olarak enerjinin manyetik alan altında değerlendirilmesi yapılarak m^* , m_n ve m_p hesaplanabilir.

2.6.4 Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Elektrik Alanın Etkisi

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

$$d=E_g/e\delta \quad (2.11)$$

ile verilir. Burada tünelleme engelini 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 yarıiletken ışık şüası 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

$$d'=(E_g-\hbar\omega)/e\delta \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilir. Işık enerjisinin etkisi altında, dış elektrik alanına konulmuş yarıiletkenlerde elektronların fotonları soğurarak tünel yoluyla valans bandtan iletkenlik bandına geçme hadisesine Franz-Keldysh etkisi denir.⁵⁶

2.6.5 Dejenere Olmuş Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığına Kusur Konsantrasyonunun Değişiminin Etkisi

Dejenere olmuş yarıiletkenlerin (hemen hemen metale yakın) temel soğurma spektrumunun kenarını teorik olarak hesaplamak çok zordur. Çünkü

$$N^{1/3}\alpha_0 \gg 1, \quad \alpha_0 = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{m_0e^2} \quad (2.13)$$

kusur merkezlerinin konsantrasyonunun (N) çok büyük olması şarttır. Denklem (2.13)'e göre, iletkenlik ve valans bandları kenarları arasında optik geçişler mümkün değildir.

Soğurma kenarı kısa dalga boylu bölgeye kayar. Eğer yarıiletkenlerde hem akseptör hem de donör seviyeleri varsa, diğer bir deyişle birbirlerini kompanse eden (birinin artırılması ile diğerinin azalması hadisesi) seviyeler mevcut ise ve bu seviyeler band meydana getiriyor ise o zaman kompanse oranının derecesinin değişmesiyle soğurma

kenarının uzun dalga boylu bölgeye kayması mümkündür. Dejenere olmuş yarıiletkenlerde yukarıda bahsedilenlerden başka; band kenarının bozulmasından dolayı optik geçişlerin ihtimali değişir.

2.7 Yarıiletkenlerde Bantlar Arası Optik Geçişler

Yarıiletken kristaller elektrik, elektronik, kristalin yapısı ve örgü parametreleri bakımından birbirlerinden farklılıklar gösterirler. Serbest elektron teorisi ile açıklanamayan bir çok olay band teorisiyle açıklanmaya çalışılmıştır. Yarıiletken kristallerin elektriksel iletkenliklerinde elektronların uygulanan elektriksel alana tepkisi, olayın gelişimini sağlayan en önemli faktördür. Sabit bir potansiyel alanı içerisinde hareket etmekte olan serbest elektronun kinetik enerjisi sabittir ve dalga vektörünün (k) büyüklüğünün karesi ile orantılıdır. Bu ilişki parabolik olduğundan elektronların böyle bir periyodik alanda hareketleri incelenecek olursa dalgaların belirli seçilmiş yansıma durumları olur. Bu enerjinin sürekli bir değişim gösteremeyeceği ve enerji aralıklarının bulunması gerektiği gerçeği ortaya çıkar. Böylece kristalin spektrumu, yasaklanmış ve mümkün enerji seviyelerine karşılık gelen bantlara bölünmüştür.

Diğer taraftan k 'nın Bragg şartını sağladığı durumda dalga fonksiyonu belirli doğrultuda hareket edemeyeceği ve yansıma ile gelen dalganın birbiriyle kıyaslanması sonucu elektronun örgü içinde iki ayrı formda olduğunu gösterir. k 'nın her kritik değerinde serbest elektron düzeyi iki ayrı düzeye bölünür. Bu iki düzey arasında elektronun hareketi söz konusu değildir ve yasak enerji aralığı olarak adlandırılır. İki düzey izinli geçiş olup birine valans bandı diğerine ise iletkenlik bandı denir. Yasak enerji aralığının içerisinde bazı seviyeler vardır. İletkenlik bandının minimumunun hemen altında donör (verici) seviyeleri valans bandının maksimumunun hemen üstünde ise akseptör (alıcı) seviyeleri vardır. Donörlerin ve akseptörlerin sayılarının artırılması veya azaltılması kristalde yapı olarak büyük değişikliklere sebep olduğu gibi kullanım alanını da genişletir. Bu seviyeler optik geçişler içinde çok önemlidir ve yasak enerji aralığının genişlemesine ya da daralmasına sebep olurlar.^{56, 59}

Bu durumda bantlar arası optik geçişler ikiye ayrılır.

- a) Direkt optik geçişler
- b) İndirekt optik geçişler

2.7.1. Direkt Optik Geçişler

Atomda s, p, d geçişleri vardır ve bunlara karşılık gelen enerji ve momentumun korunduğu $k=0$ haline direkt geçiş denilmektedir.

İletkenlik bandının enerjisi,

$$E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} \quad (2.14)$$

ve valans bandının enerjisi

$$E_v = -E_g - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v} \quad (2.15)$$

şeklinde verilmektedir. Bazı kristallerde valans bandının dejenere olmuş seviyeleri vardır. Bunlar [000], [111], [100] değerleri ile adlandırılırlar. İletkenlik bandında da aynı yapı vardır. Direkt geçişlerde soğurma katsayısı,

$$\alpha(\omega) = A \frac{(\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{\hbar\omega} \quad (2.16)$$

$$[\alpha(\omega)\hbar\omega]^2 = A^2 (\hbar\omega - E_g), E = (\hbar\omega - E_g) = \hbar^2 k^2 / 2m^* \quad (2.17)$$

ile verilmektedir.

$$A = \frac{2e^2 (2m^*)^{1/2}}{mc \hbar^2 n} (P_{ij}^\alpha)^2 = \text{sabit}(\omega), \quad |P_{ij}^\alpha|^2 = |P|^2 \frac{2m^*}{\hbar^2} (\hbar\omega - E_g) \quad (2.18)$$

Burada A bir sabit, m^* elektronun etkin kütlesi, n kırılma indisi, e elektronun yüküdür. Diğer bir yol ise,

$$\alpha = A(\hbar\omega - E_g)^{1/2}, \quad \hbar\omega > E_g \quad (2.19)$$

$$A = \pi e^2 \left[2m_n m_p / (m_n + m_p) \right]^{3/2} / \hbar^2 c m_n^* \epsilon_r n$$

ve $\hbar\omega \geq E_g$, $\alpha=0$ şeklinde ifade edilir. Yukarıdaki şartlar gözönüne alınarak düzenleme yapılırsa (2.19) denklemi,

$$\hbar\omega = E' - E - E_p, \quad \hbar\omega > E_g \quad (2.20)$$

$$\alpha^n = 0, \quad \hbar\omega \leq E_g$$

ile verilir. Burada $\hbar\omega > E_g$ kullanılan ışığın enerjisi yasak enerji bandının enerjisinden çok büyük ise elde edilen bulgular direkt geçiş ve kristalin iletkenlik bandı seviyeleri arasındaki geçişleri vermektedir.

2.7.2 İndirekt Optik Geçişler

Elektronun valans bandından iletkenlik bandına k 'nin sıfırdan farklı değeri için geçişe indirekt optik geçiş denir. İndirekt geçişte foton, elektron ve fonon etkili olmaktadır. Bu durumda fonon oluşturulur ve enerjisini ya örgüden alır veya örgüye verir.

Elektron, fonon ve şua etkileşmesi ile oluşan geçiş indirekt geçiştir. Bu geçişte hem teorik hem de deneysel sonuçlara göre iletkenlik bandına $k \neq 0$ 'dan farklı geçiş yapar ve kararlı geçiş değildir. Ara hallerde momentum korunur, enerji korunmaz. Daha genel açıklandığında;

1. Eğer elektron valans bandının maksimumundan, iletkenlik bandına $k=0$ şartında geçmiş ise iletkenlik bandına geçtiği seviyede duramayıp bandın $k \neq 0$ 'dan farklı minimuma geçer. Böyle bir geçiş ancak fonon emisyonu veya soğurulması ile mümkün olabilir.
2. Eğer elektron valans bandının maksimumunda değil de başka bir noktadan iletkenlik bandının maksimumundan geçer ise, bu geçiş fonon alarak veya vererek mümkün

olabilir ve indirekt optik geçiş olarak adlandırılır. Ara hallerdeki geçiş durumuna ise hayali haller denir.

Enerjinin korunumundan $\hbar\omega = E' - E - E_p$ yazılır ve bu halde kristal fonon soğurur. Fononlar frekanslarına göre optik ve akustik fonon olarak ikiye ayrılır. Elektron geçişinde elektron enerjisini kristale verdiği için dolayı kristalde örgü titreşimi artar. $\hbar\omega = E' - E + E_p$ olur. E_p fonon enerjisi olup kristal bu enerjiyi yayınlar. Enerjinin korunumundan $k_f - k_i = k_c - k_v = k_p$ elde edilir. Buradan,

$$\alpha(\hbar\omega) = A' N_p (\hbar\omega - E_g \pm E_p)^2 \quad (2.21)$$

elde edilir. Burada iki önemli durum söz konusu olup;

----Fonon soğururken,

$$\alpha_a(\hbar\omega) = \frac{A(\hbar\omega - E_g + E_p)^2}{e^{E_p/kT} - 1}, \quad \hbar\omega > E_g - E_p \quad (2.22)$$

$$\alpha_a(\hbar\omega) = 0, \quad \hbar\omega \leq E_g - E_p$$

----Fonon yayınlanırken,

$$\alpha_b(\hbar\omega) = \frac{A(\hbar\omega - E_g - E_p)^2}{1 - e^{-E_p/kT}} \quad (2.23)$$

şeklinde ifade edilir. $\hbar\omega = E_g + E_p$ ve (2.22) ve (2.23) denklemlerinin toplamları

$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_a(\hbar\omega) + \alpha_b(\hbar\omega)$ şeklinde elde edilir ve

$$\alpha(\hbar\omega) = A \frac{(\hbar\omega - E_g + E_p)^2}{e^{E_p/kT} - 1} + A \frac{(\hbar\omega - E_g - E_p)^2}{1 - e^{-E_p/kT}} \quad (2.24)$$

$\hbar\omega = E_g + E_p$ olup, (2.24) denklemi

$$\alpha(\hbar\omega) = A \frac{(\hbar\omega - E_g + E_p)^2}{e^{+E_p/kT} - 1}, \quad E_g - E_p < \hbar\omega \leq E_g + E_p \quad (2.25)$$

$$\alpha(\hbar\omega) = 0, \quad \hbar\omega \leq E_g - E_p$$

elde edilir.

2.8. Kusur - Band Geçişleri

Gerçek kristallerde her zaman ideallikten sapmalar vardır. Yani yasak enerji bandında mahalli seviyeler bulunduğundan bu seviyeler arasında ve seviyelerle bandlar arasında elektronların optik geçişleri neticesinde kusur soğurma spektrum bölgesi (kusura ait olan spektrumun bölümü) vardır. Soğurma spektrumu kusurlar hakkında bilgi verir. Kusur-band enerjisinin değerine bağlı olarak kusur geçişine uygun olan frekansı ω_g (yerel foton frekansı) yakınında veya uzak değerinde olmaktadır. Eğer sığ seviyeler bandlara daha yakın ve nötral ise $\hbar\omega \leq E_i$ (E_i , i. enerji seviyesi) ışık şuasının etkisiyle elektron valans bandından akseptör seviyesine veya elektron, donör seviyesinden iletkenlik bandına geçecektir. Böyle elektron geçişlerine uygun olan frekans ω_i ile ω_g arasındadır. Frekans azaldıkça soğurma artar ancak frekans $\omega_i \approx \omega$ olduğunda soğurma keskin olarak sıfıra giderken spektrum gözlenemez. $\omega \ll \omega_i$ şartında ise çok düşük sıcaklıklarda dar pikler gözlenir.

$\omega \leq \omega_i$ şartında ise sığ seviyeler iyonlaşırsa bu durumda elektronların valans bandtan iyonlaşmış donörlere veya iyonlaşmış akseptörlerden iletkenlik bandına geçişe uygun soğurma meydana gelir. Donör ve akseptör seviyeleri sırasıyla iletkenlik ve valans bandına yakın olduğu için $E_a \approx E_d \ll E_g$ şartı sağlanır. Bu da geçişlerle ilişkili olan soğurma eğrisi, temel soğurma eğrisinin uzun dalga boylu bölgesine yerleşir ve “kuyruk” teşkil eder. Burada E_d ve E_a sırasıyla donör ve akseptörün enerjisidir. Bu enerji seviyeleri kendisine yakın olan banttandır (iletkenlik bandı veya valans bandı) hesaplanmaktadır.

2.9. Kristal Örgü Soğurması

$A^{III}B^V$ 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 fonon da yayınlanır ve soğurma spektrumu karmaşık hal alır.

2.10 Üçlü Bileşiklerin Soğurma Deneyleri İle Belirlenen Özellikleri

Yarıiletkenin bant yapısı, direkt ve indirekt yasak enerji aralığının belirlenmesi, kirlilik atomlarının ve yapısal kusurların araştırılması, fonon enerjilerinin hesap edilmesi, kusur seviyelerinin belirlenmesi, eksitonun olup olmadığının yanında eksitonların enerjileri, bağlanma enerjileri ve enerji seviyelerinin oluşturulması, faz geçiş sıcaklıklarının tayini,

birkaç teknik dışında (fotoluminesans, fotoiletkenlik, transmission, elektriksel ve elektromanyetik deneyleri) genelde soğurma deneyleri ile tayin edilir. Ayrıca soğurma deneylerinde kullanılan numuneler başka deneylerde de kullanılmaktadır.

2.11 Basit Eşitlikler

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

$$\alpha = \frac{A}{d} \quad (2.26)$$

$$A = \ln I_0/I$$

İle verilir. α optik soğurma katsayısı, d numune kalınlığıdır. Çoğu yarıiletkenlerde temel soğurma kenarı eksponansiyel bir kanuna uyduğundan, eksponansiyel kuyruğun yukarısında yarıiletkenlerin soğurma katsayıları⁶⁰

$$\alpha \hbar \omega = B(\hbar \omega - E_g)^n \quad (2.27)$$

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.⁶¹

$$E_g(T) = E_g(0) - \delta T^2 / T + \beta \quad (2.28)$$

Enerjinin sıcaklığa bağlılığı, Debye sıcaklığından (θ_D) düşük sıcaklık bölgesinde (2.28) 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.

Numunelerin indirekt ve direkt optik soğurmalarının enerji aralıkları (2.27) 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. Genellikle direkt ve indirekt enerji aralığı artan sıcaklıkla azalır. $-dE_g/dT$ pozitif ve negatif değerler alan elektron-fonon etkileşmesine ve örgü genişlemesine bağlıdır. Denklem (2.4)'teki 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 banttaki elektronik seviyelere bağlıdır.



3. KRİSTAL BÜYÜTME ve SOĞURMA PROSESLERİ

3.1 Giriş

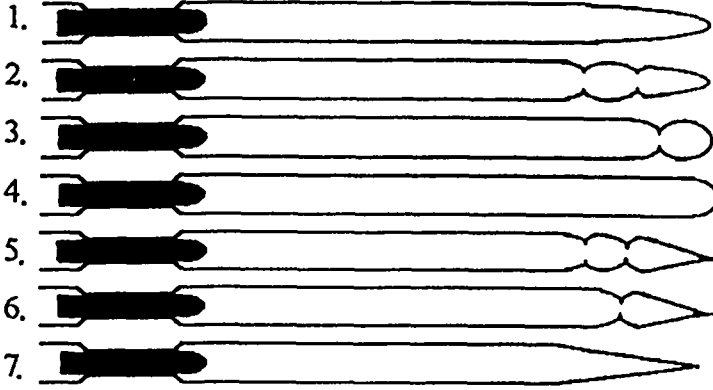
Bu bölümde Bridgman-Stockbarger metodu kullanılarak maksimum 1150 °C erime sıcaklıkları olan $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ tek kristallerinin büyütülmesine imkân sağlayacak kristal büyütme ampulleri, numunelerin büyütülmesi ve soğurma deneylerinin yapılışı anlatılmaktadır.

3.2 Kullanılan Ampuller

Kristal büyütme işleminde cam, kuartz, seramik ve molibden potalar genellikle büyütme ampulleri olarak kullanılırlar. Bu ampuller, yapı içerisinde ve dışında fazlaca kirlilik ihtiva ettiği gibi sonradan dokunma veya reaksiyon yoluyla da kirlenebilirler. Bu özel halleri göz önüne alınarak kullanım bakımından avantaj sağlayacak olan ampul seçimi hususunda tercih yapılır. Kuartz kolay şekil verilebilme, yüksek erime sıcaklığına sahip olma ve içerisinde su buharı, karbon, sülfürdioksit, oksijen gazı, alüminyum, demir ve titanyum gibi kirlilikler bulunmaktadır. Bu kirlilikleri minimuma indirmek için birçok temizleme işlemi geliştirilmiştir.^{48,62} 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.

3.3 Kristal Büyütme Ampullerinin Hazırlanması

Tek ve polikristal büyütmede kullanılan ampullerin amaca uygun olabilmesi için İmanieh⁶³ tarafından belirtilen özelliklerin tümünü ihtiva eden materyal olmamasına rağmen en yakın materyal kuartz olduğundan dolayı, bu çalışmada kuartz, büyütme ampülü olarak kullanılmıştır. Büyütme ampullerinin hazırlanmasında 1 m boyunda iç çapı 10 mm ve et kalınlığı 1.5 mm olan kuartz borulardan ihtiyaç duyulan uzunlukta kesilen boruların bir ucu oksijen-LPG hamlacı ile amaca uygun biçimde şekillendirilerek Şekil 3.1'de gösterildiği gibi kapatılmıştır.



Şekil 3.1. Çeşitli şekillerde kapatılmış tek kristal büyütme ampullerinin şematik görünüşü.

3.4 Ampullerin Temizlenmesi

İç çapı 10 mm ve et kalınlığı 1.5 mm olan 25 cm boyunda kesilip şekillendirilen silika tüpler aşağıda belirtilen aşamalardan geçirilerek temizlendi.

- Yüzey kirlerinin uzaklaştırılması için deiyonize su ile yıkandı.
- Yüzeydeki metalik kirlerin uzaklaştırılması için ampul %40 oranında sulandırılmış HNO_3 le dolu olarak 4 saat bekletildi.
- Ampul deiyonize su ile tekrar çalkalandı.
- Ampulün iç ve dış çeperlerinde bulunan toz ve yağ parçacıklarının ortadan kaldırılması için 24 saat sıvı temizlik deterjanı ile yıkanarak temizlendi.
- Herhangi bir artık bulaşmanın uzaklaştırılması için %40 oranında sulandırılmış HF ile ampulün iç ve dış yüzeyleri 5 dakika süreyle yıkandı.
- Ampul birkez daha deiyonize su ile çalkalanıp yüksek kaliteye sahip aseton ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.
- Dokunmayla kirlenmeyi önlemek için baştan sona yapılan işlemlerin tümünde plastik eldiven kullanıldı.

- Ampullerden gazların çıkarılması için, ampuller gaz çıkarma fırını içinde 1050°C’de 24 saat vakum altında ($\sim 10^{-6}$ mbar) pişirildi.
- Ampuller son defa sıvı temizleme banyosuna yatırıldı ve 45 dakika ultrasonik banyoda bırakılıp kurutma ve koruma altına alındı.

3.5. Stokiyometrik oran

Stokiyometrik oran bileşik kristallerde A atomlarının sayısının B atomlarının sayısına oranını belirler. InS stokiyometrik bir kristal ise In (indiyum) atomlarının sayısının S (sülfür) atomlarının sayısına oranı 1’dir. Diğer bir çeşit bileşik kristal olan HF₂’de bu oran 1/2’dir. Stokiyometri varsa ve bu devam ediyorsa kristal kusursuz büyüyor demektir. Fakat bu mümkün değildir. Kristalde bulunan fazla atomlar ara yere oturabilir veya başka bir atomun yerine geçebilir. Stokiyometriden ne kadar uzaklaşılr ise o kadarda kusur artar. x konsantrasyonunda A atom boşluğu mevcut ise A_(1-x)B şeklinde yazılır. Bu yazılış kristalin A’ca fakir olduğunu gösterir. Bu durumdan dolayı oluşan kusurlar, atomların düzensizliğinden kaynaklanan fiziksel kusurlardır.

Bu çalışmada komponent elementlerin toplam ağırlığı; ampullerin et kalınlıkları, iç çapları ve boyları gözönüne alınarak 30 ile 70 gram arasında değişen oranlarda belirlenmiştir. Büyütülen tek kristallerden sadece örnek olması açısından 40g, TlGaSe₂ elde edebilmek için gerekli stokiyometrik oran aşağıda verildiği gibidir. Tl elementinin ağırlığı W_{Tl} ise

$$W_{Ga} = \frac{W_{Tl}}{A_{Tl}} A_{Ga} \quad (3.1)$$

$$W_{Se_2} = 2 \frac{W_{Tl}}{A_{Tl}} A_{Se} \quad (3.2)$$

kristali oluşturacak üç elementin toplam ağırlığı

$$W(Tl) + W(Ga) + W(Se) = 40g \quad (3.3)$$

denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Burada W ve A sırasıyla bileşiğin içerisindeki elementin ağırlığı ve kütle numaralarıdır. Büyütülen kristallerin içerisinde kullanılan elementlerin Ga (6N=99.9999) dışında hepsi 5N saflıktadır. Tl elementinin yüzeyindeki

bakıroksidin uzaklaştırılması için %40 oranında seyreltilmiş HNO₃ kullanılmış ve Tl elementini HNO₃'ten temizlemek için asetonla yıkanıp, deiyonize su ile tamamen temizlendiğinden emin oluncaya kadar çalkalanmıştır. Önceden tartılmış, beher içinde ki deiyonize suya Tl elementi daldırılarak beher tekrar tartılmış ve Tl çok hızlı bir şekilde kurutulmaya çalışılmıştır. Büyütme ampulün içerisine elementler aktarılıp Leybord-Heraeus Leybovac PT 150/4 turbomoleküler vakum sistemine ampül monte edilip $\sim 10^{-6}$ mbar basınç altında kapatılmıştır.

3.6 Kristal Büyütme Ameliyesi

Üçlü yarıiletkenlerin büyütülmesi tek aşamada yapılabildiği gibi genelde iki aşamada da yapılmaktadır.

1. Sentezleme
2. Tek kristal büyütme ameliyesidir.

Ampuller içerisinde karışımın daha iyi olabilmesi ve homojenliğin sağlanabilmesi amacıyla ön reaksiyon fırınında sentezleme işlemi yapılır.

3.7 Önreaksiyonun Önemi

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

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

3.8 Kristal Büyütme Tekniğinin Seçimi

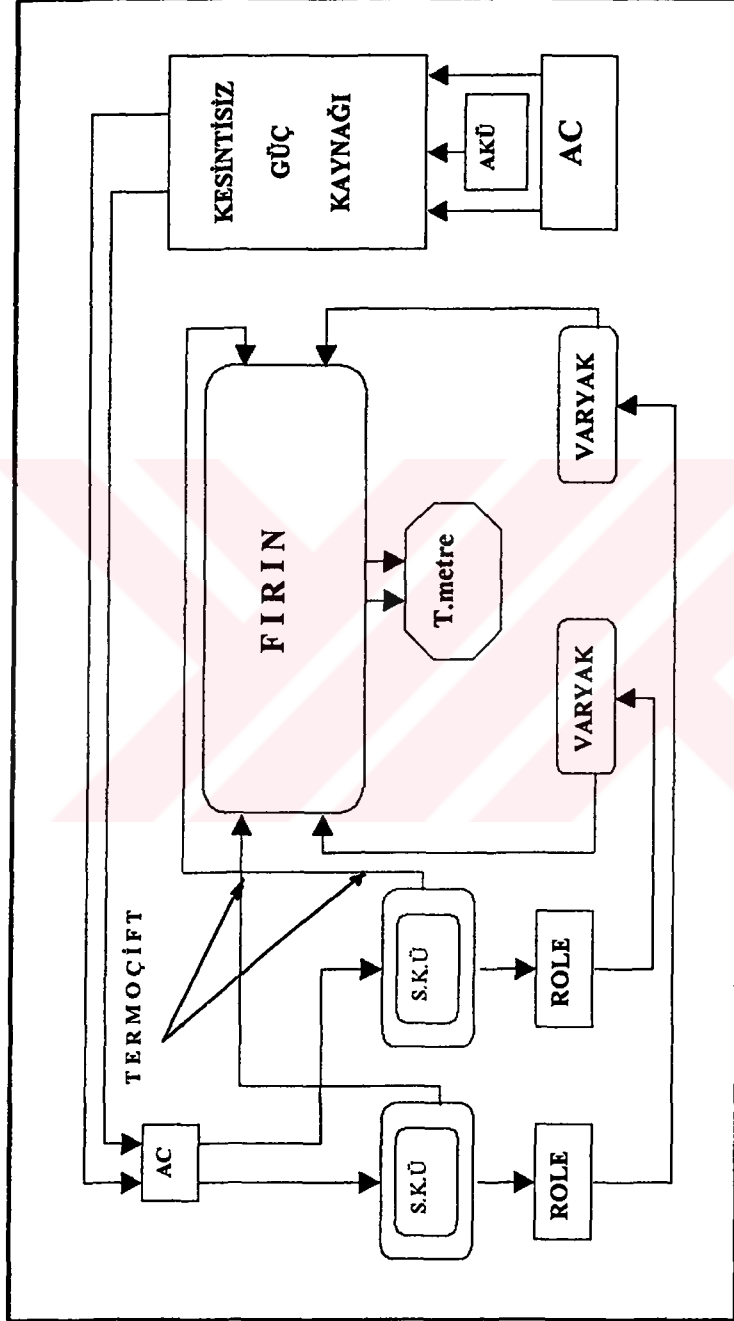
Yarıiletken bileşiklerin büyütülmesinde büyütme tekniğinin seçimi çok önemlidir. Büyütme tekniğinin seçiminde dikkat edilmesi gereken hususlar,

1. Bileşiğin ve komponent elementlerin kimyasal reaksiyona girme kabiliyetleri,
 2. Büyüme sıcaklık noktasında bileşiğin ayrışma basıncı,
 3. Bileşiğin ve eriyik bileşiğin erime noktalarının uygun olup olmadığı,
 4. Kompozisyonun stokiometrik formdan ayrılma durumundan tek faz durumunu devam ettirebildiği stokiometrik sınır,
 5. Faz geçişlerinin olup olmadığı,
- şeklinde sıralanabilir.⁶⁴

Büyütülmek istenilen yarıiletken bileşiklerde kullanılan elementlerin (S, 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. $TiGaSe_{2(1-x)}S_{2x}$ kristallerinin büyütülmesinde diğer tekniklere göre kristal büyütme laboratuvarı şartlarında daha avantajlı olan Bridgman-Stockbarger büyütme metodu kullanılmıştır.

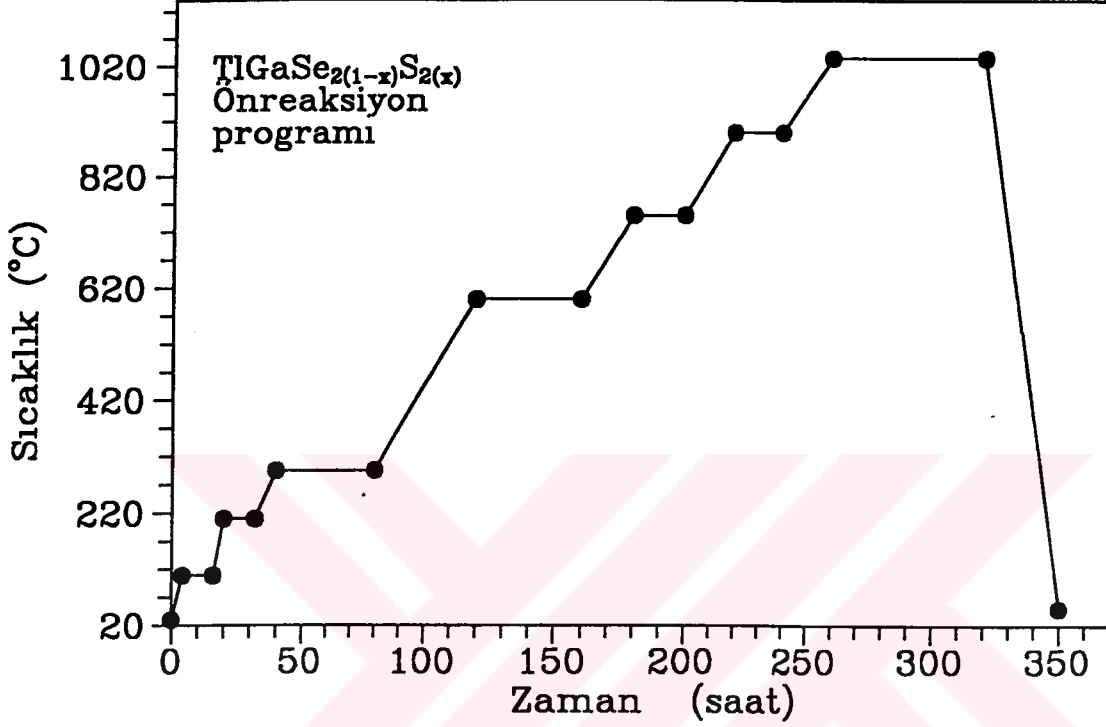
3.9 Komponent Elementlerin Önreaksiyonu

Komponent elementlerin önreaksiyonu için kapatılmış ampuller kanthal (İsveç) DSD-Cr-Al-Fe alaşımı telden dizayn edilen kafes içerisine yerleştirildikten sonra kafesin iki ucundan yapılan bağlantı telleri vasıtasıyla çalkalama fırınına, amaca göre belirlenen uygun mesafesine, fırın tüpüne paralel olacak şekilde tespit edilmiştir. Çalkalama fırınının sıcaklık gradiyenti Gürbulak, (1992)⁶⁵ tarafından verilmiştir. Büyütme sisteminin şematik görünüşü Şekil 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.2. Kristal büyütme sisteminin şematik görünüşü.

Önreaksiyon için S-Se-Tl-Ga-Se-S ile kapatılan ampul, önreaksiyon fırınına paralel olarak yerleştirilmiş ve seçilen ısıtma programı PSKÜ'ne set edilerek önreaksiyon işlemine geçilmiştir.



Şekil 3.3 TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x} numunelerinin önreaksiyon işleminde uygulanan sıcaklık gradiyenti

Set edilen program Şekil 3.3'de verildiği üzere 4 saat içerisinde 110 °C'ye yükseltilen sıcaklık, 110 °C'de 12 saat bekletildi. 4 saat içerisinde 210 °C'ye yükseltilen sıcaklık, Ga ve Se arasındaki reaksiyonun tamamlanması için 210°C'de 12 saat bekletildi. 8 saat içerisinde 295 °C'ye yükseltilen sıcaklık, 295 °C'de 40 saat bekletildi. Bu safhada GaSe komponenti Tl elementi ile reaksiyona girmeye başlayacaktır. 40 saat içerisinde 600 °C'ye çıkılıp bu sıcaklıkta 40 saat muhafaza edilerek Tl ile meydana gelecek basınç yükselmesi minimuma indirilmeye çalışılıp 20 saat içerisinde sıcaklık 750 °C'ye yükseltildi ve 20 saat bu sıcaklıkta bekletildi. 20 saat içerisinde sıcaklık 950 °C'ye çıkarılıp ve 20 saat bu sıcaklıkta muhafaza edildi. 20 saat içerisinde sıcaklık

1035 °C'ye çıkarıldı. Tl, Ga ve Se'nin homojen olarak dağılımını sağlamak amacıyla 40 saat 1035 °C'de muhafaza edilip çalkalama fırını yatayla ~40°'lik açı yapacak şekilde aşağı yukarı hareket ettirilerek çalkalandı ve daha sonra 30 saat karışım dinlenmeye bırakıldı. Muhtelif zaman dilimleri içerisinde dinlenmeye bırakılan karışım, ampulde meydana gelebilecek muhtemel çatlama için 0.7 °C/dak. gibi düşük bir soğutma hızıyla oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Elde edilen polikristal de çatlak ve yapışma problemine rastlanmadığı gibi yer yer farklı doğrultularda kristalleşmenin olduğu gözlemlendi. Yalnız külçe içerisinde yüksek basınç etkisi ile Tl elementinin tartımındaki olası bir su buharı kalıntısından dolayı ve Se ve S'ün meydana getirdikleri kimyasal reaksiyonların sonucunda oluşan yüksek basınç sonucu boşluklar gözlemlendi. Tek kristal büyütülürken bu boşlukların minimuma indirilmesine çalışıldı ve başarı sağlandı.

3.10 Tek Kristal Büyütmede Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar

Yarıiletken tek kristaller büyütülürken aşağıdaki işlemlerin takip edilmesi gerekmektedir.⁶⁶

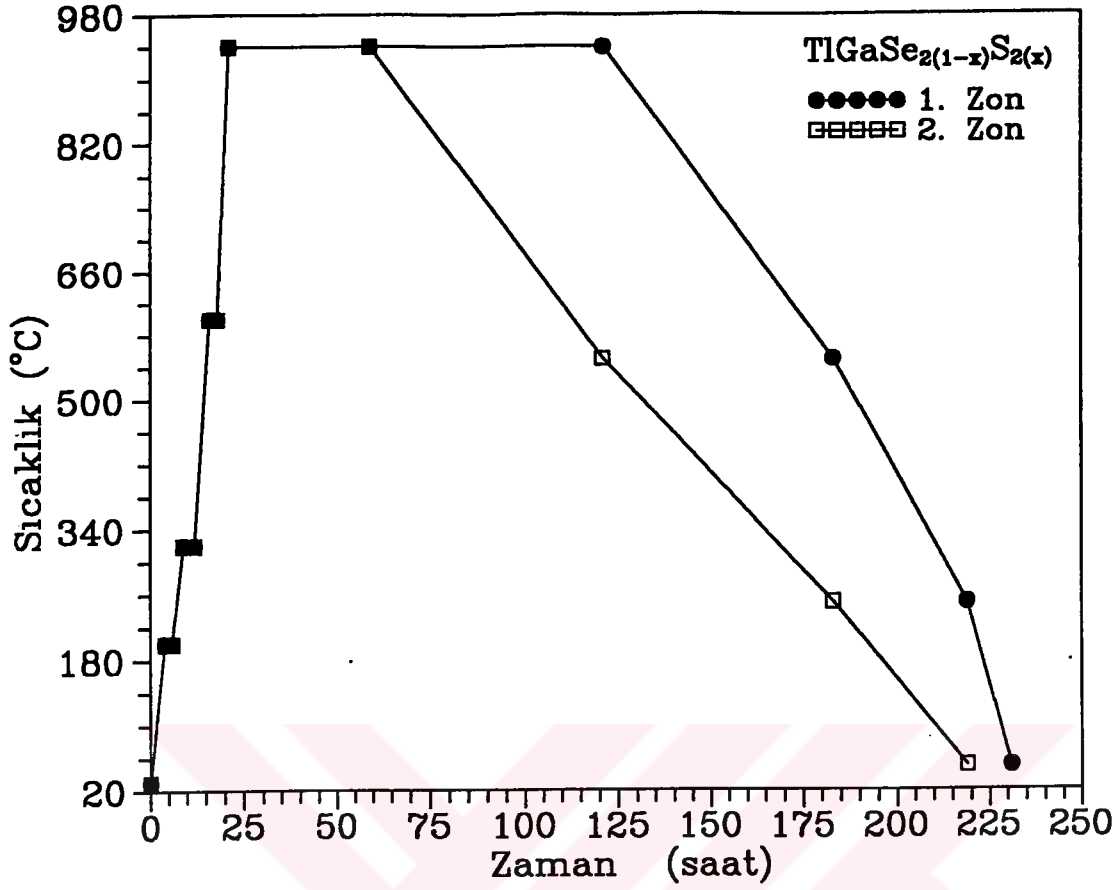
1. Bileşikte kullanılan elementler saf ($\sim 6N$) olmalı,
2. Stokiyometrik oranları belirlenen elementlerin tartımın da plastik cımbız kullanılmalı,
3. Kullanılan terazinin çok hassas olmasına (en az 10^{-4} g) olmasına dikkat edilmeli,
4. Erime sıcaklıkları göz önüne alınarak büyütme için kullanılan ampullerin temiz, kolayca şekil verilebilir özellikte ve kendi içerisinde mümkün oldukça az sayıda yabancı madde ihtiva etmeli,
5. Elementleri, büyütme ampullerine transfer ederken eldiven kullanılmalı,
6. Ampuller, büyütülme istenilen kristalin yapısı (tabakalı ve zincirli) dikkate alınarak şekillendirilmeli,
7. Kullanılan elementlerin ampulle reaksiyona girip girmediği tespit edilmeli,
8. Büyütme ampulleri kesinlikle karbonla kaplanmalı,

9. Elementler ampule transfer edildikten sonra ampulün içerisindeki basınç yeterince aşağı düşürülmeli (10^{-6} - 10^{-9} mbar),
10. Kullanılan elementlerin dış etkenlerle etkileşip etkileşmediği tespit edilmeli,
11. Büyütülmek istenen kristalin erime sıcaklığı, faz geçişinin olup olmadığı varsa sıcaklığı bilinmeli ve elementlerin buhar basıncı bilinmeli,
12. Elde edilecek kristallerin genel özellikleri iyi bilinmeli,
13. Önreaksiyon işlemi yapılmalı ve karışım zamanı uzun tutulmalı,
14. Büyütülecek kristalin özelliklerine bağlı olarak büyüme safhası 5 ile 30 gün arasında değişebileceğinden elektrik kesintisine karşı kesintisiz güç kaynağı büyüme sistemine adapte edilmeli,
15. Bütün işlemlerin yapıldığı ortam gürültü, sarsıntıdan uzak ve temiz olmalıdır.

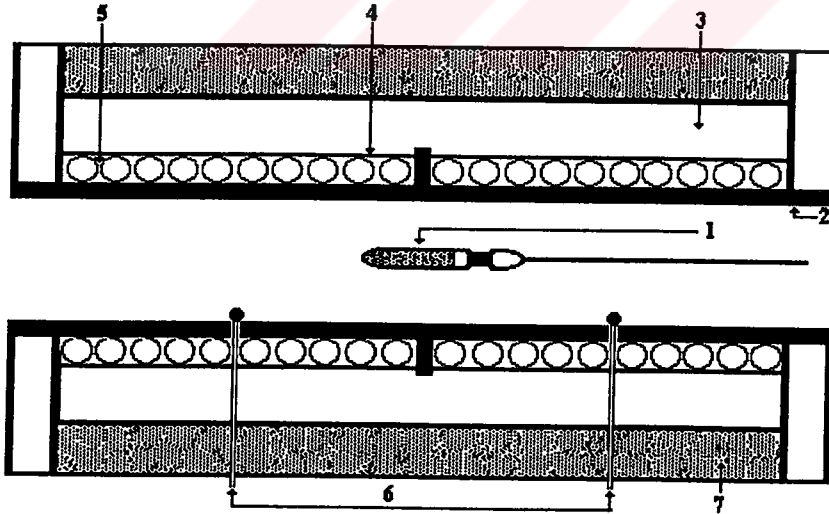
3.11 $\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ Kristallerin Büyütülmesi

Önreaksiyon işleminden sonra, ikinci aşama olan tek kristal büyüme aşamasında Se ve S kaybını önlemek, oksitlenme ve kirlenmeye sebep olmadan ikinci bir ampul kullanılmayıp aynı ampullerle Şekil 3.4'de verilen büyüme programı uygulanarak büyüme işlemi yapıldı.

Şekil 3.5'de verilen fırının, üst ve alt zon sıcaklıkları sırasıyla $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye 4 saatte yükseltildi. Daha sonra 2 saat $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ de bekletildi, $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye 3 saatte yükseltildi, bu sıcaklıkta 3 saat bekletildi. $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye 4 saatte yükseltildi, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 2 saat bekletildi, $940\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye 3 saatte yükseltildi ve $940\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 38 saat muhafaza edildi. Daha sonra üst bölgenin sıcaklığı $940\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 62 saat bekletildi. $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye 62 saatte düşürüldü. Alt bölgenin sıcaklığı ise $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye 62 saatte düşürülüp 36 saatte $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye, 12 saatte ise $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düşürüldü. Tabakalı yapıda kristalleşen $\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ kristallerinin pürüzsüz, çatlaksız ve ayna gibi parlak yüzeye sahip olup, arzu edilen kaliteye sahip oldukları sonucuna varıldı.



Şekil 3.4 $\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ tek kristallerinin büyütülmesinde uygulanan program.



Şekil 3.5 Yatay büyütme fırını; 1. Kuartz ampul, 2. Alümine tüp, 3. Zirkonyum battaniye, 4. Alüminyum folyo, 5. Kanthal rezistans (Cr-Al-Fe), 6. Termoçift, 7. Hava boşluğu.

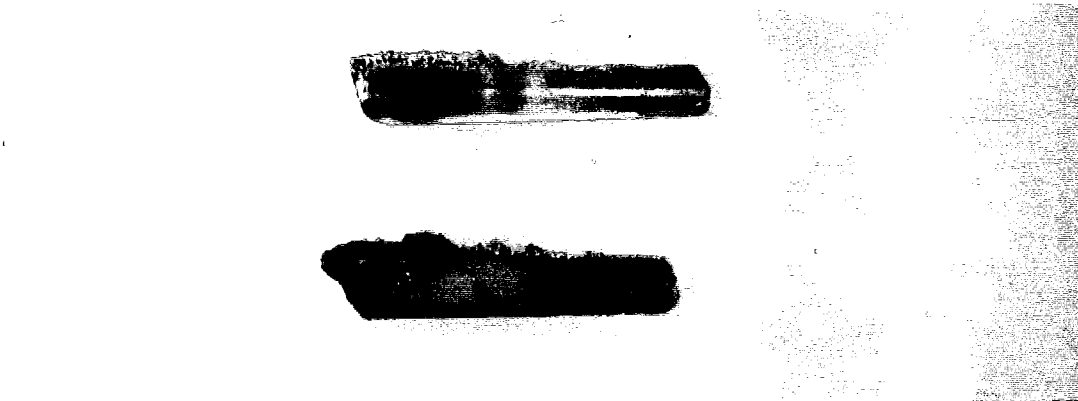
Ampullerin iç çeperleri karbonla kaplandığı için hiçbir numunede ampullere yapışma problemi ile karşılaşılmadı. Şekil 3.6'da $\text{TlGaSe}_{0.8}\text{S}_{1.2}$ tek kristalinin kuartz ampulden çıkarılmış görünüşü, Şekil 3.7'de $\text{TlGaSe}_{0.4}\text{S}_{1.6}$ tek kristalinin atma düzlemine (001) paralel görünüşü ve Şekil 3.8'de TlGaSe_2 tek kristalinin atma düzlemine (001) paralel görünüşü verilmiştir.



Şekil 3.6. $\text{TlGaSe}_{0.8}\text{S}_{1.2}$ tek kristalinin kuartz ampulden çıkarılmış görünüşü



Şekil 3.7 $\text{TlGaSe}_{0.4}\text{S}_{1.6}$ tek kristalinin atma düzlemine (001) paralel görünüşü.



Şekil 3.8 TlGaSe_2 tek kristalinin atma düzlemine (001) paralel görünüşü.

3.12.1 Deney Sistemleri ve Ölçülerin Alınması

TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x} (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, x=1) numuneleri üzerinde yapılan optik soğurma ölçümleri ve alınan veriler aşağıda sırasıyla verilmektedir

3.12.2 Soğurma Ölçüleri İçin Numune Hazırlama

TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x} kristallerinin soğurma bant kenarını ve bu aralıktaki optik olayları daha detaylı incelemek için, kristallerin bazılarında daha ince kalınlıkta numuneler alınma imkânı olmasına rağmen, sistematığın sağlanması açısından her bir kristalden 140-180 µm, 200–300 µm ve 380–420 µm kalınlığında numuneler alındı. Numuneler herhangi bir kimyasal ve mekaniksel temizleme işine tabi tutulmaksızın hazırlanıp soğurma ölçülerinde yaklaşık 3x3 mm², 3x3.5 mm², 4x3 mm², 2x3 mm², 4x3 mm², 4x3.5 mm² boyutlarında numuneler kullanıldı. Numuneler ısı iletim yağı kullanılarak kapalı devre helyum kroystatın içerisinde bulunan numune tutucusuna sabitleştirildi. Kapalı devre kroystat otomatik sistem vasıtasıyla çalışma aralığı dalga boyu cinsinden 190-1100 nm olan Perkin Elmer UV\VIS Lambda 2S spektrometrenin içerisinde bulunan boşluğa, optik pencerenin tam karşısına gelecek şekilde yerleştirildi.

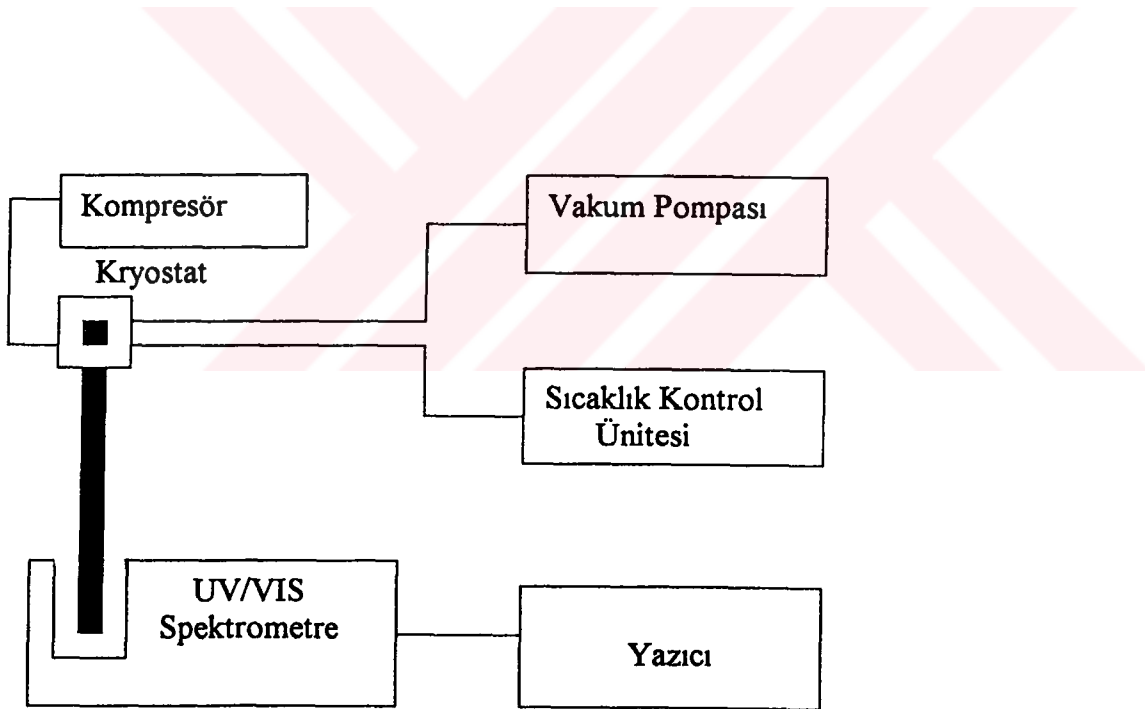
3.12.3 TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x} Tek Kristallerinde Soğurma Ölçüleri

x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, x=1 arasındaki değerlerde stokiyometrik orana sahip TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x} tek kristallerinin soğurma ölçüleri önce oda sıcaklığında alındı. Daha sonra sıcaklık 10 K'e düşürüldü ve blok diyagramı Şekil 3.9'da verilen sistem dengeye ve kararlı duruma gelinceye kadar her sıcaklıkta 8 dakika beklenildi. Her adımda sistemin dengede olduğu gözlemlendikten sonra 10 K ile 320 K aralığında soğurma ölçüleri alındı. Sıcaklıkla değişimin az olduğu durumlarda 20 K'lik, çok olduğu durumlarda ise 5 K'lik adımlarla ölçülere devam edildi.

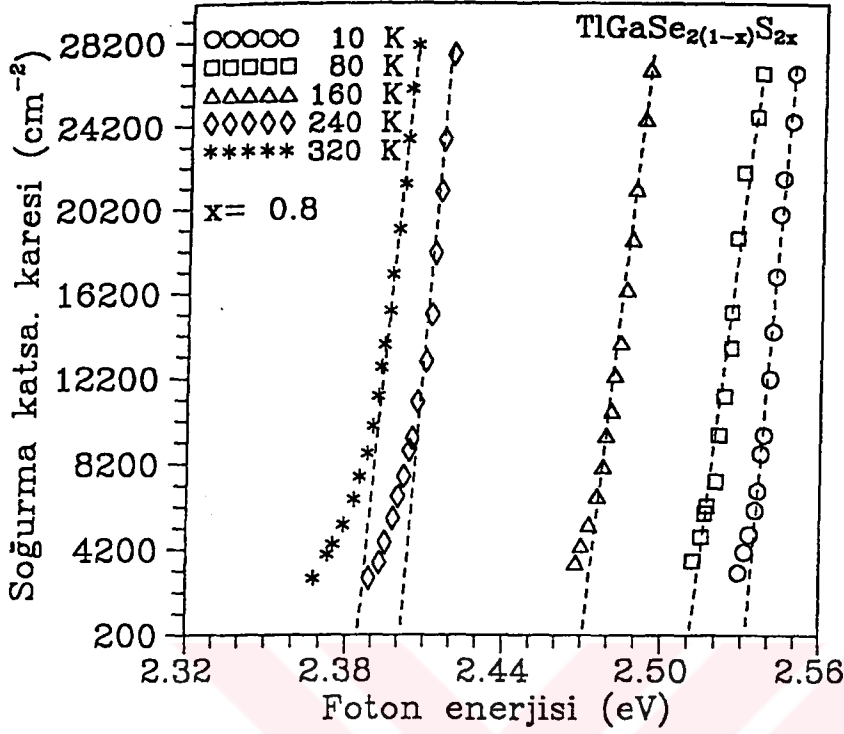
TlGaSe_{2x}S_{2(1-x)} tek kristallerinin (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, x=1) soğurma deneylerinden alınan veriler (2.26), (2.27) ve (2.28) denklemleri kullanılarak değerlendirildi.

Numunelerin direkt ve indirekt optik soğurmalarının enerji aralıkları, enerjiye karşılık soğurma katsayısı grafiklerinin yüksek enerjili ve düşük enerjili kısımlarından (2.27) denklemi kullanılarak $\alpha^2 = 0$ ve $\alpha^{1/2} = 0$ 'a lineer ekstrapolasyondan elde edildi. Örnek olması açısından sadece $\text{TlGaSe}_{0.4}\text{S}_{1.6}$ tek kristali kullanılıp Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de gösterilen metotla diğer numunelerin direkt ve indirekt yasak enerji aralıklarının değerleri bulundu.

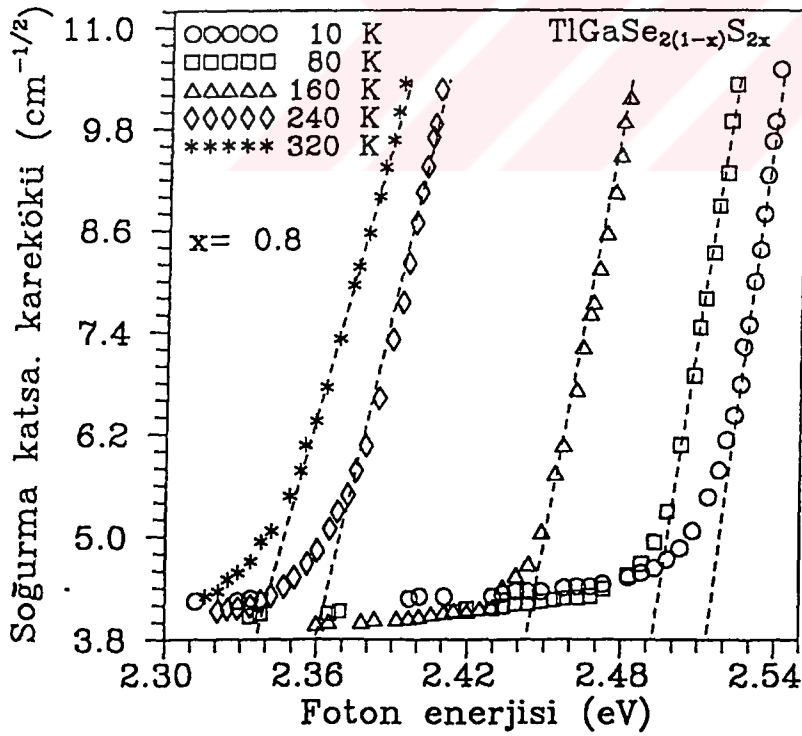
$\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, x=1$) tek kristalleri için foton enerjisine karşılık soğurma katsayısı grafikleri sırasıyla Şekil 3.12, Şekil 3.13, Şekil 3.14, Şekil 3.15, Şekil 3.16, Şekil 3.17 ve sıcaklıkla yasak enerji aralıklarının değişim grafikleri Şekil 3.18, Şekil 3.19, Şekil 3.20, Şekil 3.21, Şekil 3.22 ve Şekil 3.23'de verilmektedir.



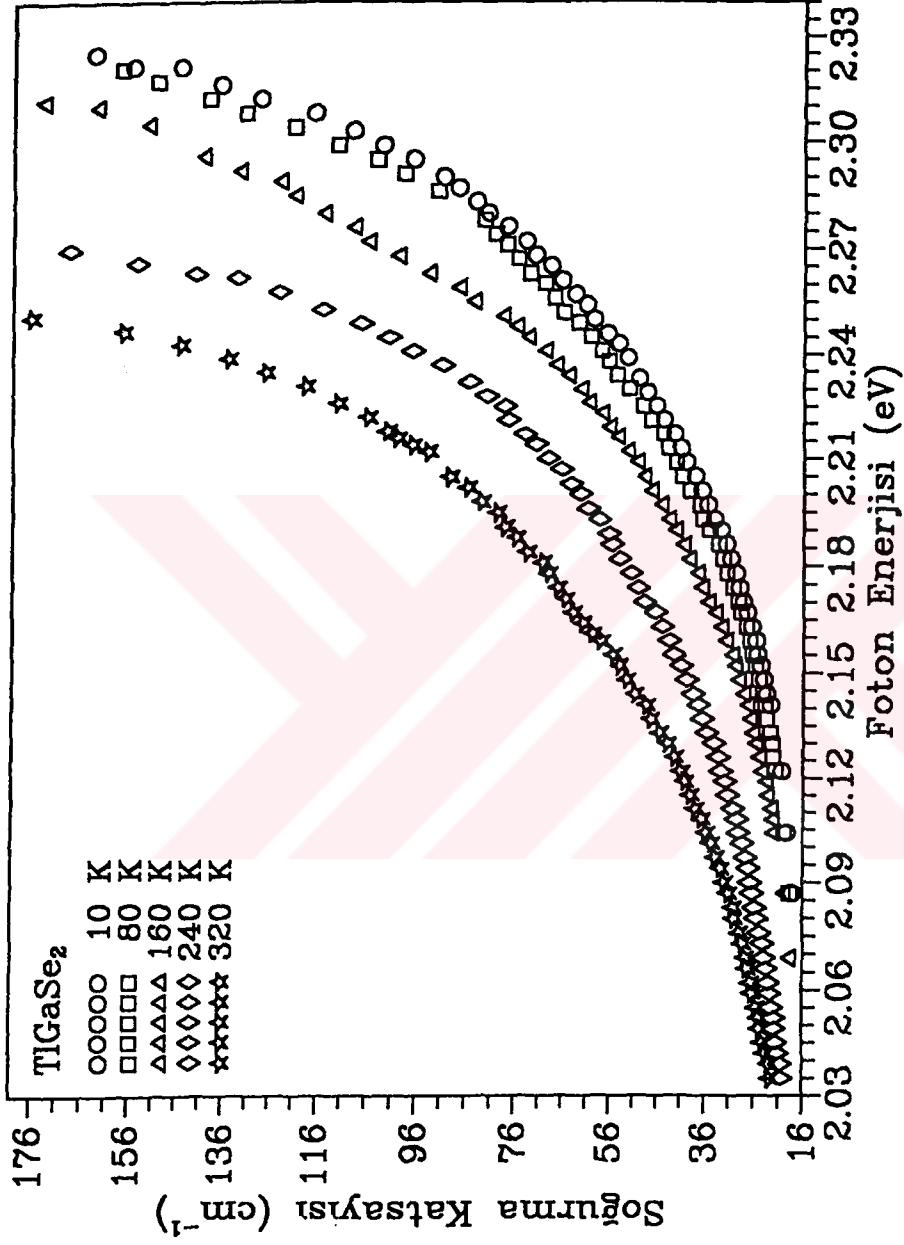
Şekil 3.9 Soğurma ölçülerinin yapıldığı sistemin blok diyagramı.



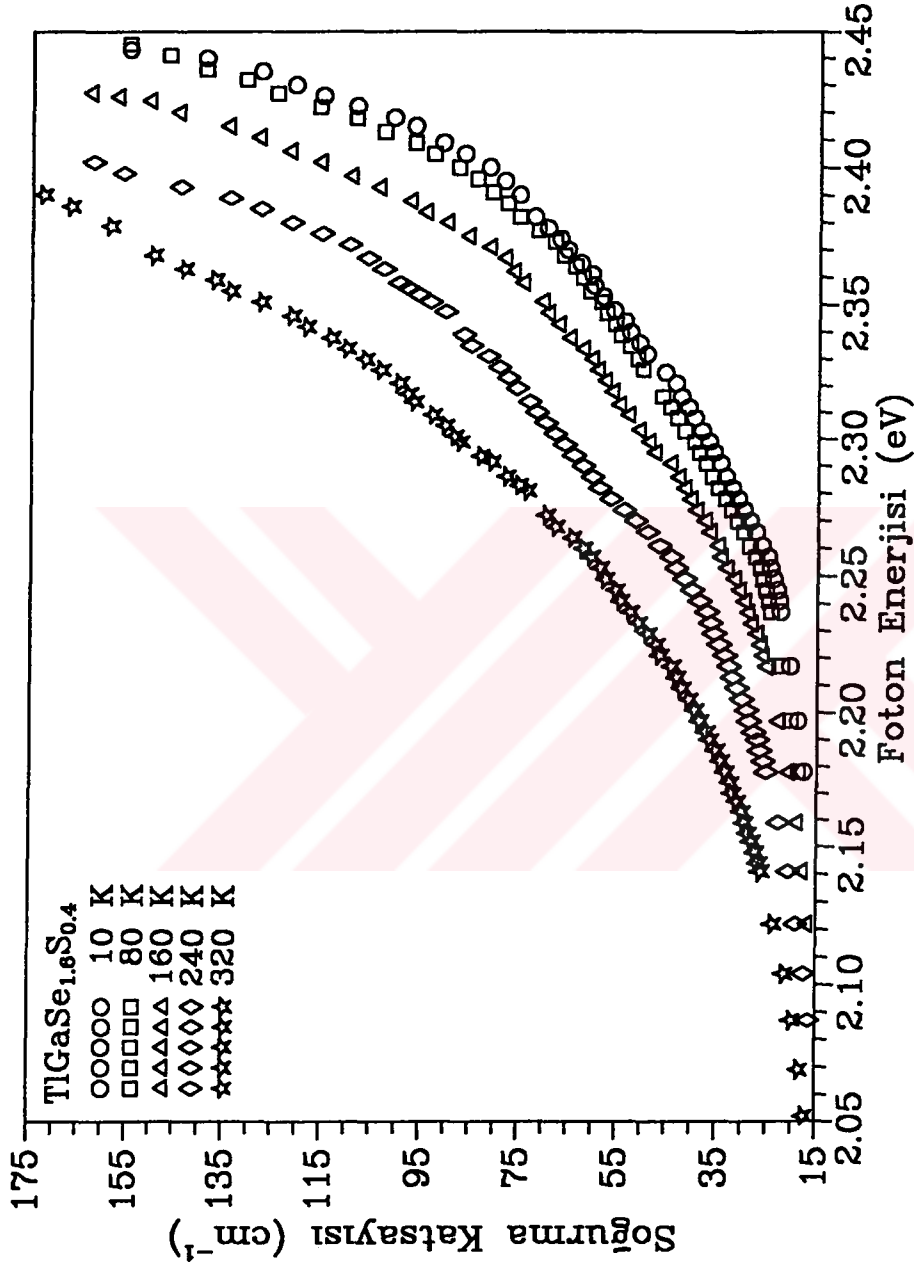
Şekil 3.10. $\text{TlGaSe}_{0.4}\text{S}_{1.6}$ numunesinin soğurma katsayısı karesinin foton enerjisine bağlı değişimi.



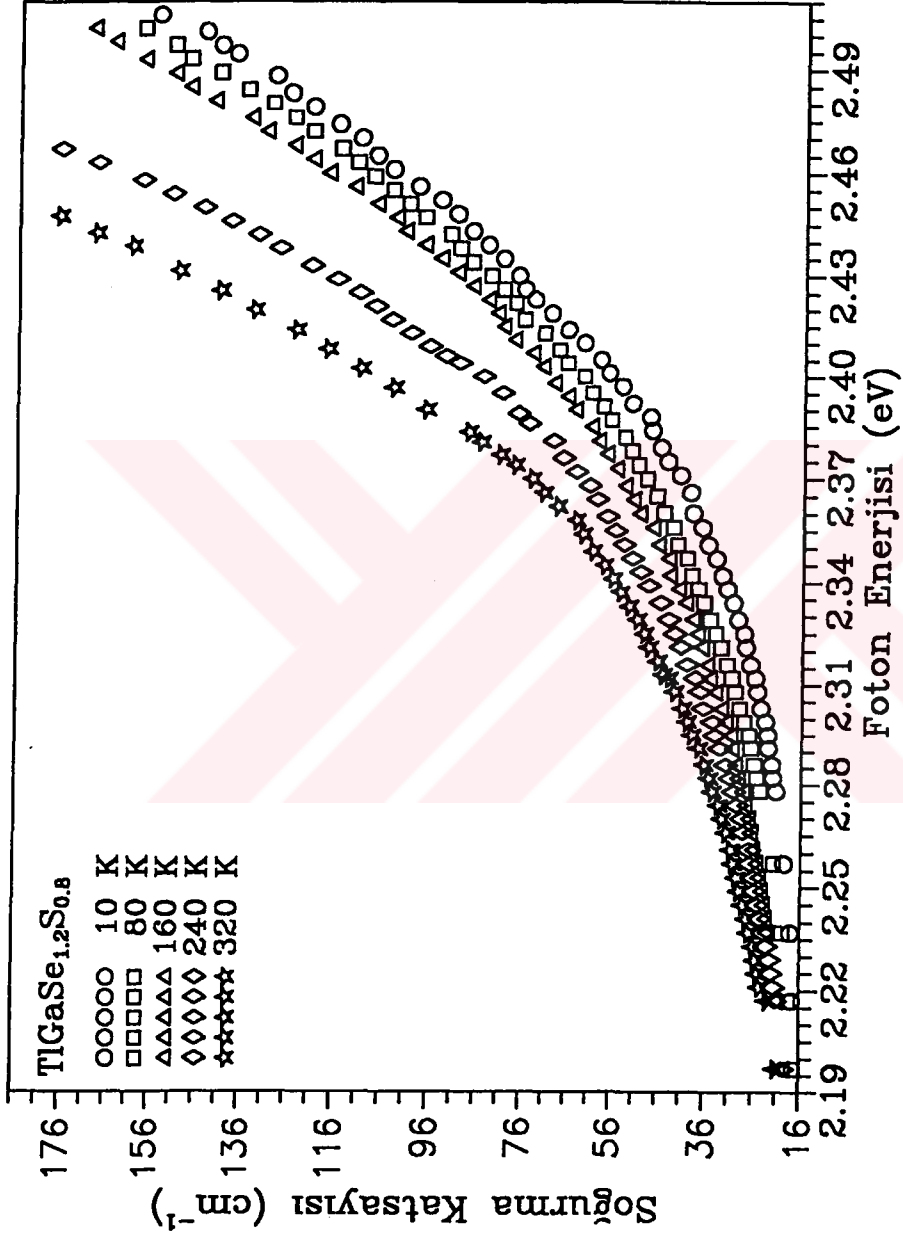
Şekil 3.11. $\text{TlGaSe}_{0.4}\text{S}_{1.6}$ numunesinin soğurma katsayısı karekökünün foton enerjisine bağlı değişimi



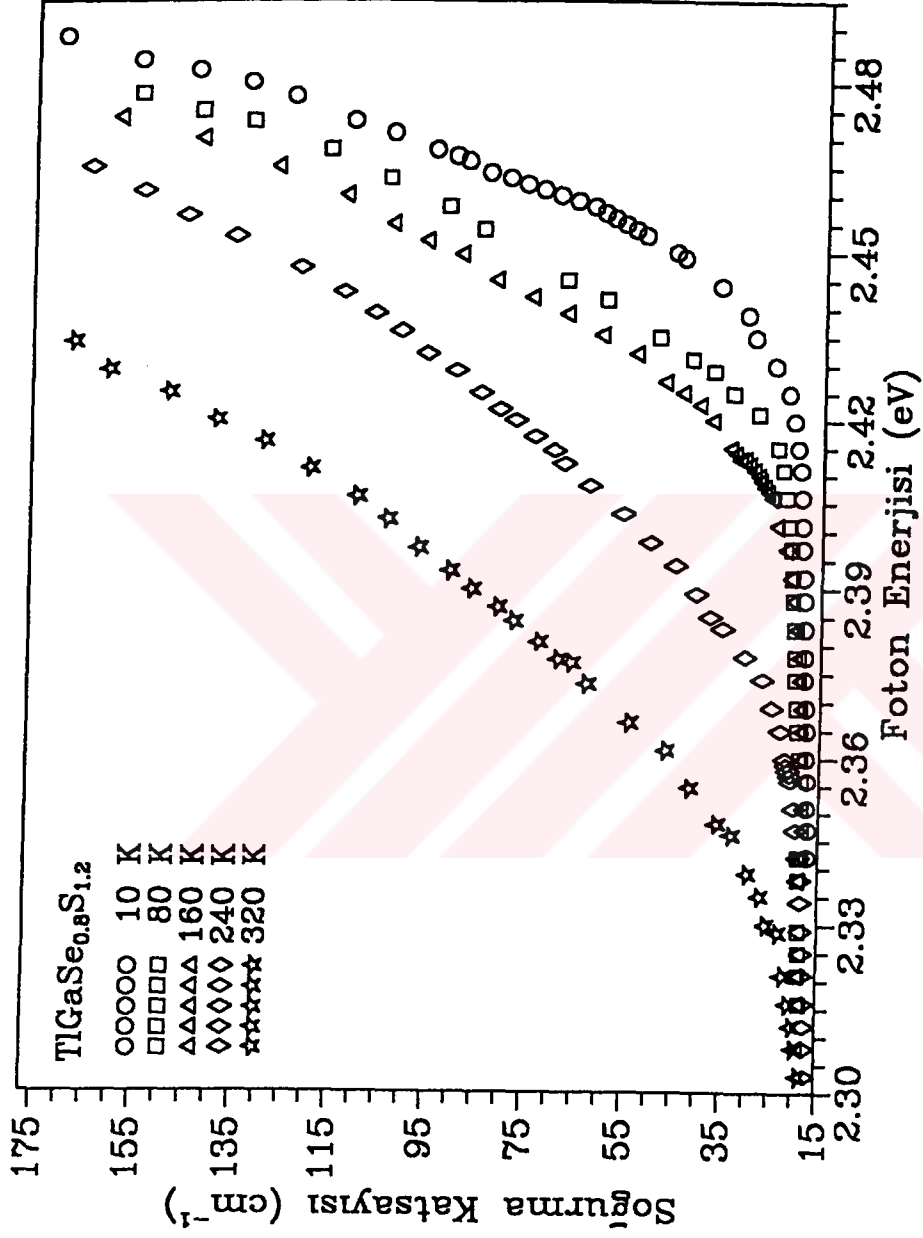
Şekil 3.12. TI GaSe₂ tek kristalinin soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişimi.



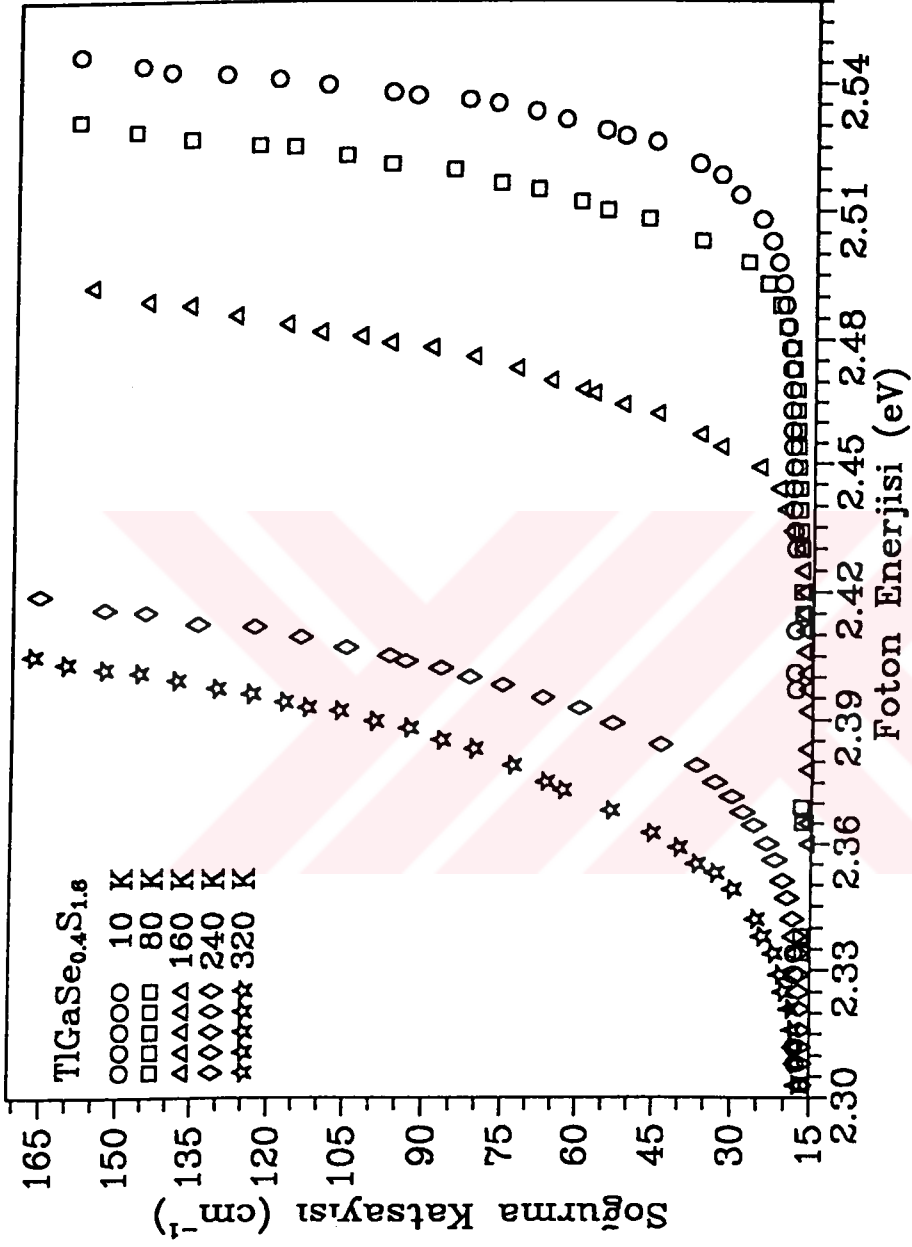
Şekil 3.13. TlGaSe_{1.6}S_{0.4} tek kristalinin soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişimi.



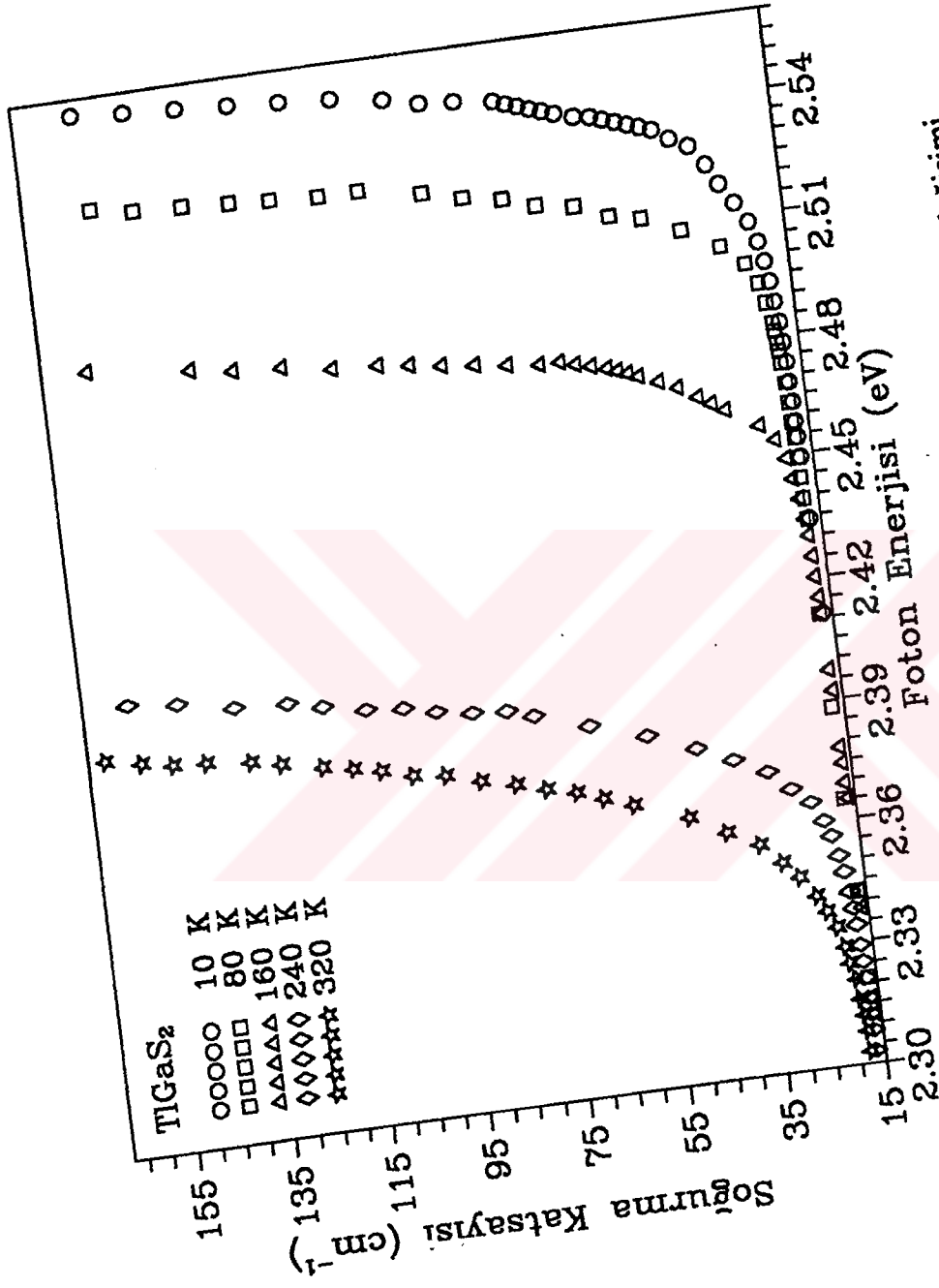
Şekil 3.14. $\text{TlGaSe}_{1.2}\text{S}_{0.8}$ tek kristalinin soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişimi.



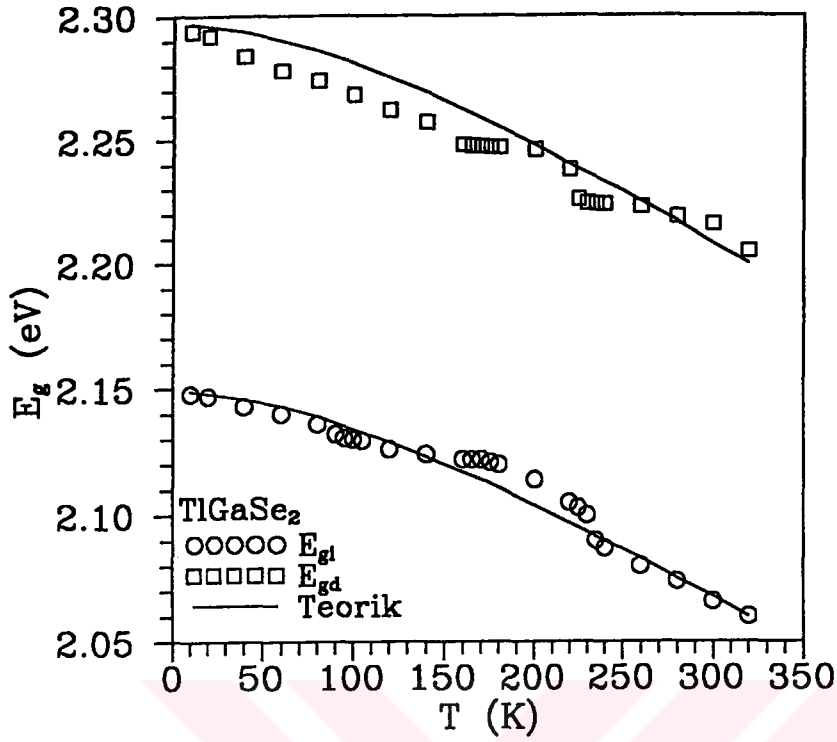
Şekil 3.15. $TlGaSe_{0.8}S_{1.2}$ tek kristalinin soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişimi.



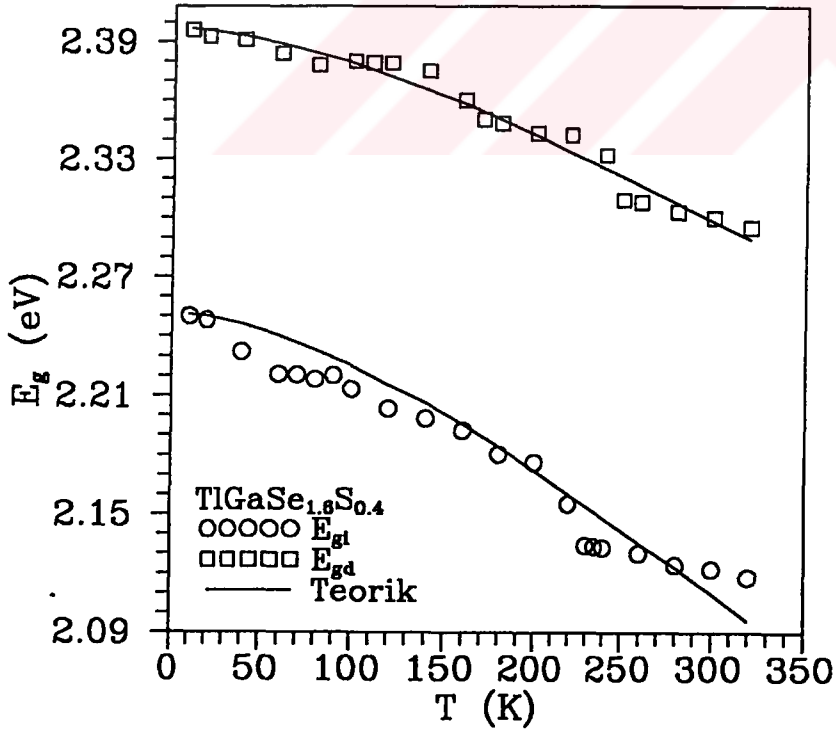
Şekil 3.16. TlGaSe_{0.4}S_{1.6} tek kristalinin soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişimi.



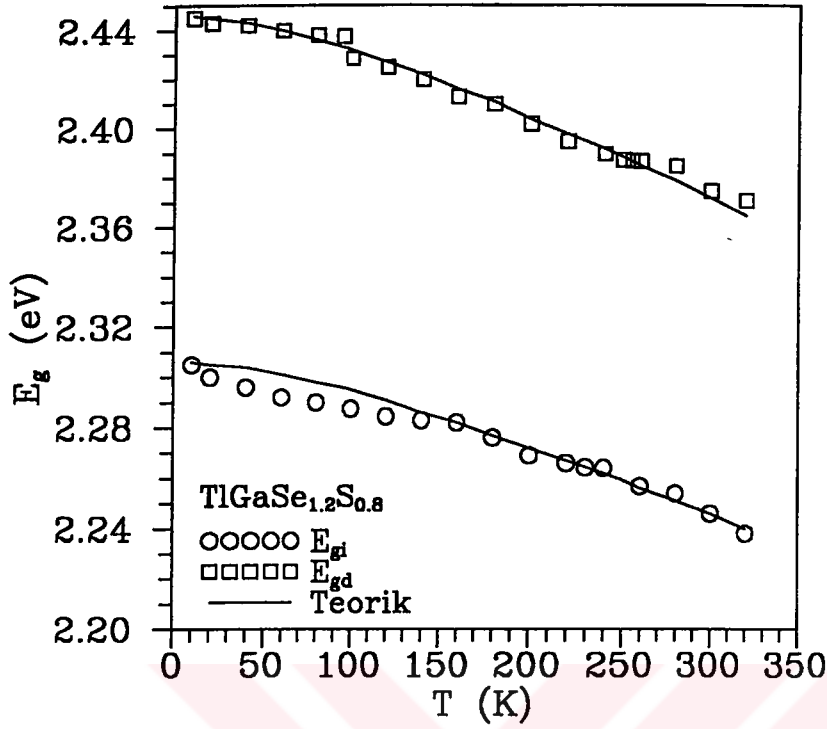
Şekil 3.17. TiGaS₂ tek kristalinin soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişimi.



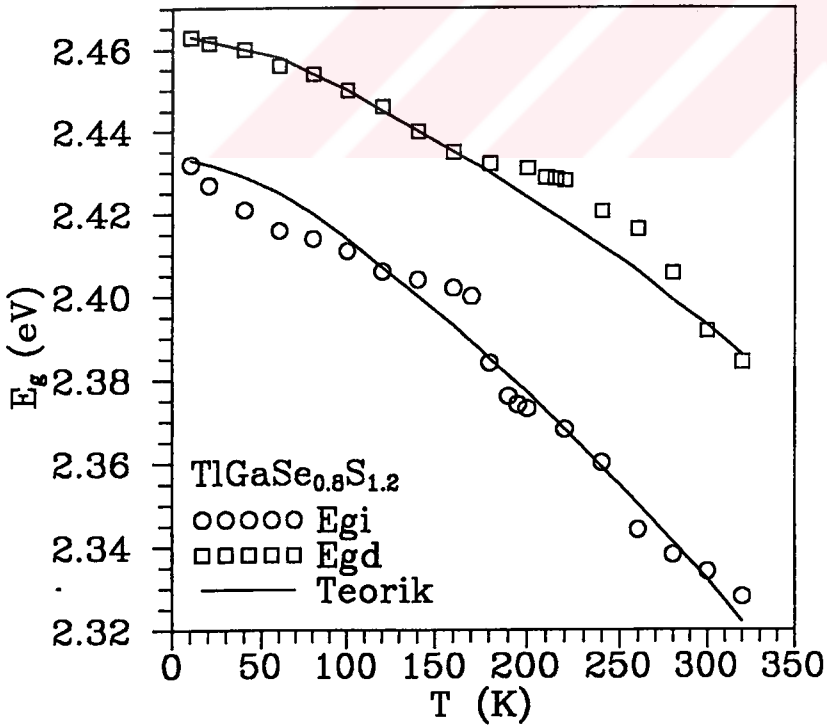
Şekil 3.18 $TlGaSe_2$ tek kristalinin direkt ve indirekt yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlı değişimi.



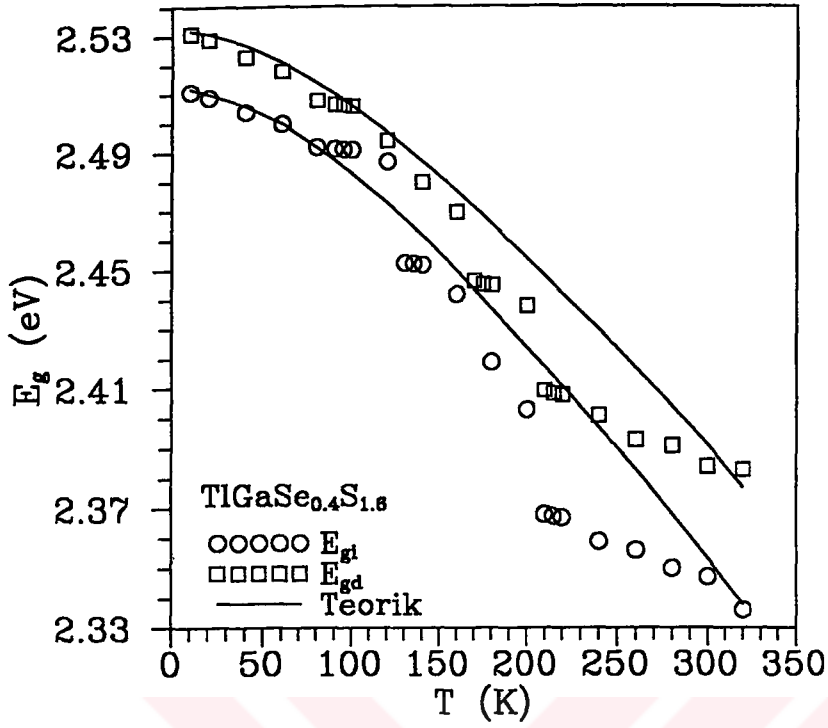
Şekil 3.19 $TlGaSe_{1.6}S_{0.4}$ tek kristalinin direkt ve indirekt yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlı değişimi.



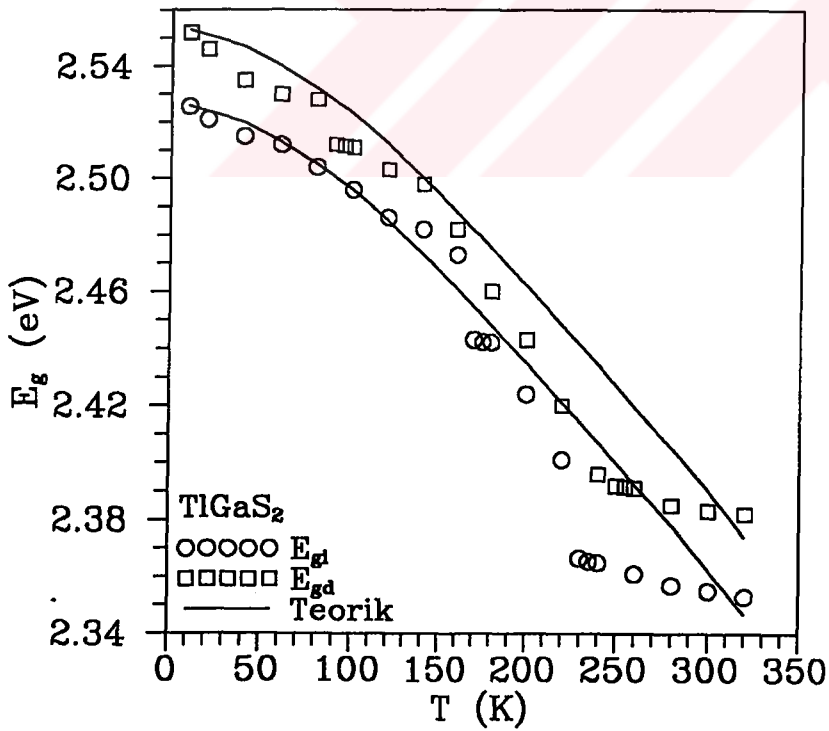
Şekil 3.20 $TlGaSe_{1.2}S_{0.8}$ tek kristalinin direkt ve indirekt yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlı değişimi.



Şekil 3.21. $TlGaSe_{0.8}S_{1.2}$ tek kristalinin direkt ve indirekt yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlı değişimi.



Şekil 3.22. $\text{TlGaSe}_{0.4}\text{S}_{1.6}$ tek kristalinin direkt ve indirekt yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlı değişimi.



Şekil 3.23. TlGaS_2 tek kristalinin direkt ve indirekt yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlı değişimi.

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu bölümde Bridgman-Stockbarger metodu kullanılarak büyütülen $TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x}$ ($TlGaSe_2$, $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve $TlGaS_2$) tek kristallerinin yasak enerji aralıklarının sıcaklıkla değişiminin incelenmesi neticesinde elde edilen veriler, direkt ve indirekt yasak enerji aralıkları, fonon enerjileri, faz geçiş sıcaklıkları, sıcaklık katsayıları ve Debye sıcaklıkları gibi parametreler ve yorumlar verilmektedir.

$A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ (A, Talyum; B, Galyum; ve C, Sülfür ve Selenyum atomlarını göstermektedir) tipindeki üçlü bileşiklere ilginin, kristal örgülerinin birtakım özel yapısal özellikleri, kimyasal bağların asimetrisi ve bileşiklerde belirli birtakım valans elektronlarının varlığından dolayı artmakta olup; bu bileşiklerin birtakım değişiklikler arz etmesinin yanısıra bazı özelliklerinin de ikili yarıiletkenlerden (örneğin GaSe) farklı olduğu belirtilmiştir.¹¹ Çalışmada kullanılan $TlGaS_2$ kristalleri tabakalı ve zincirli yapılara sahip kristaller arasında bazı farklı özelliklere de sahiptir. Bu özellikler;

1. Eksiton soğurma pikinin maksimumunun artan sıcaklıkla yüksek enerjilere doğru kayması,
 2. Yapı kusurlarıyla ilgili olan paramanyetik özelliklerinin zincirli yapıda kristalleşen, $TlSe$ gibi iki değerlikli talyum iyonlarının yok olurken oluşması,
 3. Fotoluminesans olayının bir dış manyetik alana karşı aşırı duyarlılığı,
 4. Tabakalı ve zincirli kristaller arasında $TlGaS_2$ yapısının ara konumu,
- $A^{III}B^{VI}$ ve $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ bileşiklerinden bazılarının yapısında olmayan diğer özellikler olarak sıralanmıştır.⁴⁴

$TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x}$ tabakalı yapıya sahip olan yarıiletkenlerde büyütme ampulü olarak Şekil 3.1'de verilen ampullerden üçüncüsü ve yedincisi tercih edildi ve kullanılan elementlerin ampullere yapışmaması için iç çeperleri karbon ile kaplandı. Bu ampullere numuneler yerleştirilip 10^{-6} Torr vakum altında ampuller kapatıldı. Şekil.3.3'de verilen önreaksiyon programı sisteme set edildi. Önreaksiyon işlemi için kullanılan programın önemi;

- Kullanılan elementlerin birbirleriyle homojen bir şekilde karışmasını sağlattırmak,
 - Buhar basıncı yüksek olan Se ve S yanısıra Tl ve Ga elementlerinin de kimyasal reaksiyonlarını tamamlayarak buhar basıncını minimuma indirttirmek,
 - Ampullerin patlama riskini ortadan kaldırtmak,
 - Maddi zararlara sebebiyet verdirmemek,
- olarak düşünülebilir.

Büyütülmek istenilen $TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x}$ numunelerinde laboratuvar ve numune özellikleri seçimde öncelik olarak gözönüne alınıp kristal büyütme metodu olarak Bridgman-Stockbarger seçildi. Yaklaşık 8 cm uzunluğunda ve 10 mm çapında kristaller elde edildi. Bazı kristallerin yüzeylerinde gözlenen boşlukların ise, yüksek buhar basıncı ile oluşan hava kabarcıklarının, eriyik içerisinde ve ampulün iç çeperleri ile polikristal külçe yüzeyinde toplanmasıyla ilgili olduğu kanaatine varıldı. Büyütülen kristallerin tamamına yakını çatlaksız olup ayna parlaklığında olan kristallerin arzu edilen kaliteye sahip olduğu gözlemlendi.

Elde edilen yarıiletken tek kristallerin ısı prob tekniği kullanılarak p-tipi elektriksel iletkenlik gösterdiği gözlemlendi. Bu sonuç Bakyshev, et al., (1976)¹ ve Abutalybov, et al., (1986)¹⁴ tarafından belirtilen p-tipi elektriksel iletkenlik ile uyum içerisinde.

$TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x}$ kristalinin soğurma bant kenarını ve bu aralıktaki optik olayları daha detaylı incelemek için üç farklı kalınlıktaki numuneler kroystata yerleştirilerek 10 K sıcaklığa düşürüldü ve denge sağlandıktan sonra değişimin fazla olduğu bölgelerde 5 K ve 10 K' lik adımların yanı sıra değişimin az olduğu bölgelerde 20 K' lik adımlarla 320 K sıcaklığına her adımda 8 dakika beklenerek çıkılması daha kesin sonuçlar verdi. Elde edilen üç ayrı soğurma katsayısının enerjiye bağlı değerleri birleştirilerek tek bir soğurma eğrisi oluşturuldu. Şekil 3.12-17'de görüldüğü gibi $TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x}$ kristalinde sıcaklık 10 K'den 320 K'e arttırıldığında soğurma kenarının daha düşük değerlere doğru kayması yapılan farklı çalışmalarla uyum içerisinde olup bu soğurma eğrilerinden $TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x}$ yarıiletkenlerinin direkt ve indirekt yasak enerji aralıkları hesaplandı.

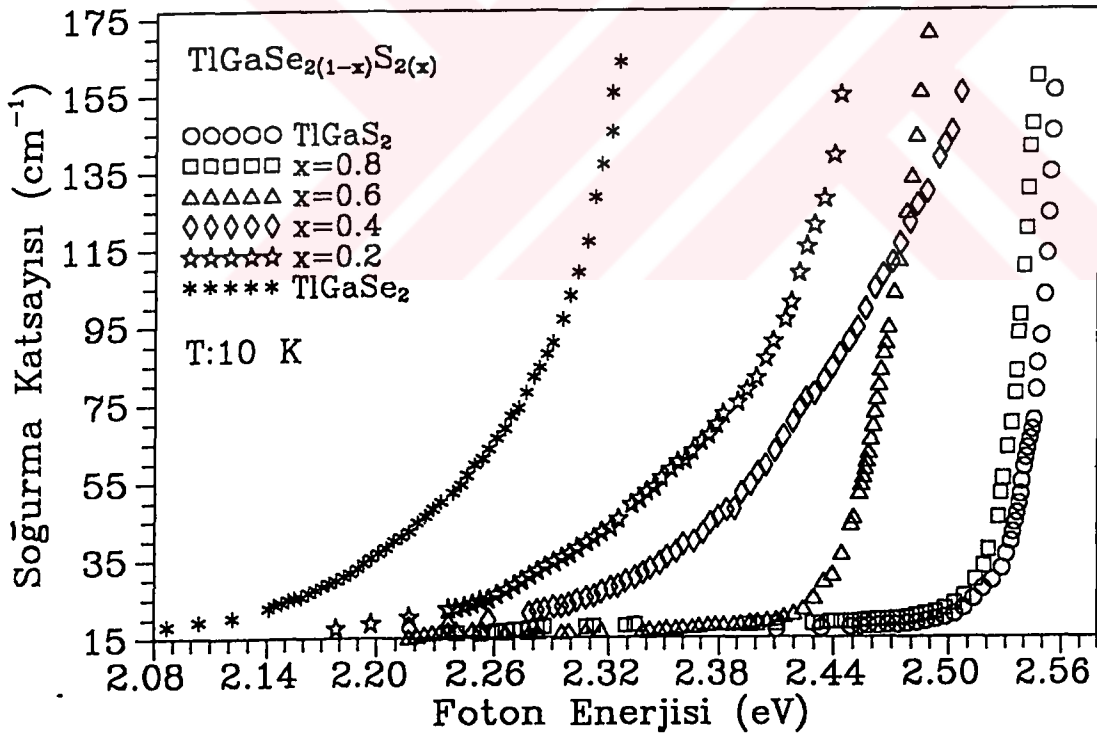
Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, $\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ (TlGaSe_2 , $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve TlGaS_2) kristallerinin 10 K, 80 K, 160 K, 240 K, 320 K'de foton enerjisine karşılık soğurma katsayısı grafikleri verilmektedir. $\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ ($x=0.4$) oranına sahip numunede soğurma kenarında daha fazla bir kaymadan dolayı diğer numunelere göre farklılık arz etmektedir. Bu numunenin daha fazla kusurlu olduğu kanaatine varıldı. $x=0.4$ numunesi için $T=10$ K'de soğurma katsayısı $115-155 \text{ cm}^{-1}$ aralığında enerji değerleri $x=0.6$ karışım oranına sahip numuneden daha fazladır ve 10 K sıcaklığında $x=0.8$ ve TlGaS_2 numunelerinin soğurma katsayısı değerleri paralellik göstermektedir. Numunelerde sülfür oranı arttıkça kusur oranının azaldığı şeklinde bir sonuca varılabilir. Sıcaklık arttıkça $\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ kristali için soğurma kenarı daha uzun dalga boylu bölgeye kaymaktadır. TlGaSe_2 'den TlGaS_2 'ye doğru geçiş esnasında sülfür miktarı arttıkça enerji değerleri arttı (soğurma kıyası daha kısa dalga boylu bölgeye kaydı). TlGaSe_2 , $x=0.2, x=0.4, x=0.6$ numunelerine nispeten soğurma spektrumu kuyruğunun $x=0.8$ ve TlGaS_2 numunelerinde daha az olduğu görülmekte olup TlGaSe_2 ve diğerlerinin yanında TlGaS_2 ve $\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ ($x=0.8$) numunelerinin daha kusursuz oldukları sonucuna varıldı.

TlGaS_2 ve TlGaSe_2 kristalleri indirekt yasak enerji aralıklı yarıiletkenler grubuna aittir.⁶⁷ Numunelerin direkt ve indirekt optik soğurmalarının enerji aralıkları (2.27) denkleminde $\alpha^2=0$ ve $\alpha^{1/2}=0$ 'a lineer ekstrapolasyonlarıyla ($\alpha^2 \rightarrow \hbar\omega$) ve ($\alpha^{1/2} \rightarrow \hbar\omega$) bağımlılıkları kullanılarak Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de gösterildiği gibi tüm numunelerin enerji aralıkları aynı metotla bulundu. 10 K, 80 K, 160 K, 240 K ve 320 K sıcaklıklarında ki direkt ve indirekt yasak enerji aralıklarının değerleri Tablo 4.1'de verilmektedir. TlGaS_2 ve TlGaSe_2 kristalleri temel latis kusurları içermektedir.⁸ Stokiyometriden sapma, temel kusurlar ve dislokasyonlar bir kristalin fiziksel özelliklerini değiştirmektedir.

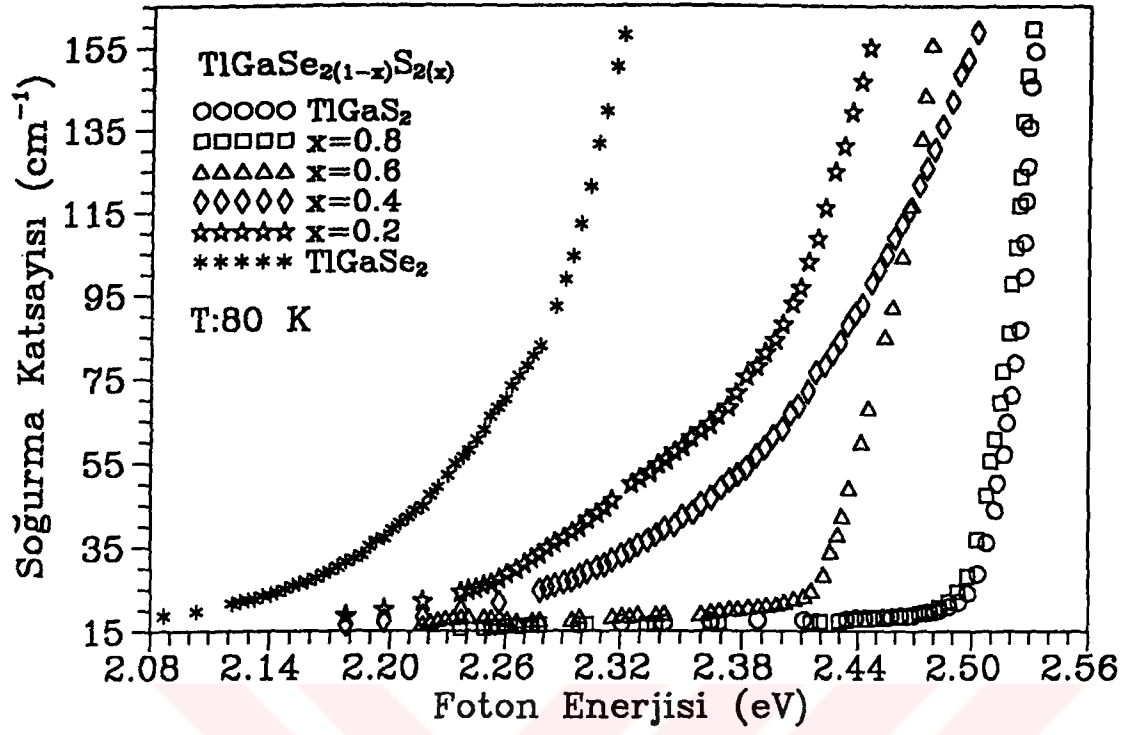
Şekil.3.18-23'de $\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ (TlGaSe_2 , $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve TlGaS_2) numunelerinin direkt ve indirekt enerji aralıklarının sıcaklıkla değişimi verilmektedir. Direkt optik geçişler için bant aralığının indirekt optik geçişler için bant aralığından büyük olması ve sıcaklık arttıkça direkt ve indirekt enerji aralıklarının azalması literatürle uyum içerisindedir.

Tablo 4.1. $\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ tek kristallerinin 10 K, 80 K, 160 K, 240 K ve 320 K sıcaklıklarında direkt ve indirekt yasak enerji aralıkları.

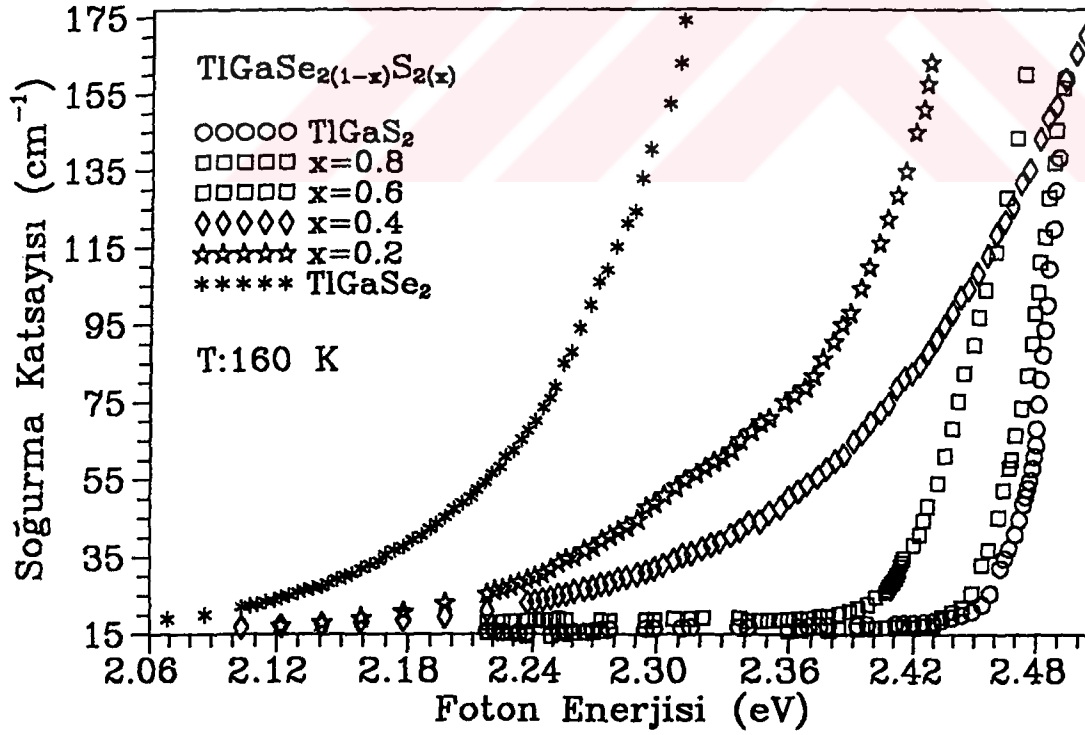
Numuneler	E_{gd} (eV)					E_{gi} (eV)				
	10 K	80 K	160 K	240 K	320 K	10 K	80 K	160 K	240 K	320 K
TlGaSe_2	2.294	2.274	2.248	2.224	2.205	2.148	2.136	2.122	2.087	2.060
$x=0.2$	2.398	2.380	2.362	2.334	2.297	2.252	2.220	2.194	2.135	2.120
$x=0.4$	2.245	2.438	2.413	2.390	2.371	2.305	2.290	2.282	2.264	2.238
$x=0.6$	2.463	2.454	2.435	2.421	2.384	2.432	2.414	2.402	2.360	2.328
$x=0.8$	2.531	2.508	2.470	2.401	2.383	2.511	2.492	2.442	2.359	2.336
TlGaS_2	2.547	2.523	2.477	2.391	2.377	2.521	2.499	2.468	2.360	2.348



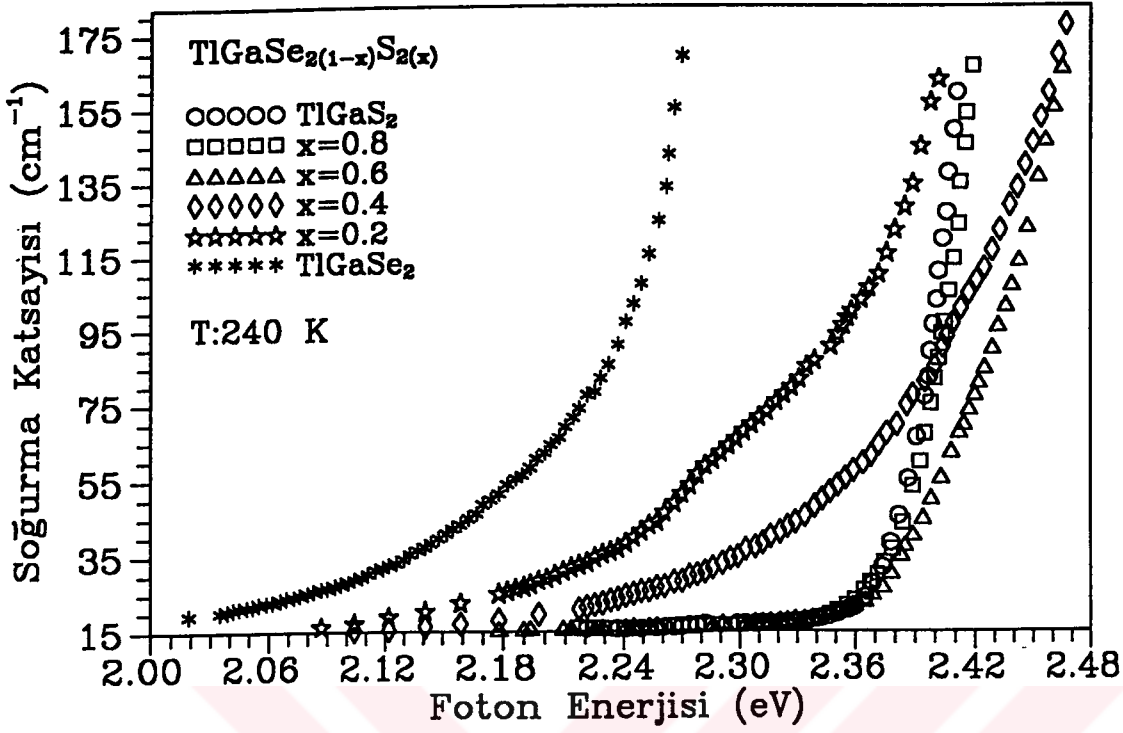
Şekil 4.1. $\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ kristallerinin 10 K sıcaklığında soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişimi.



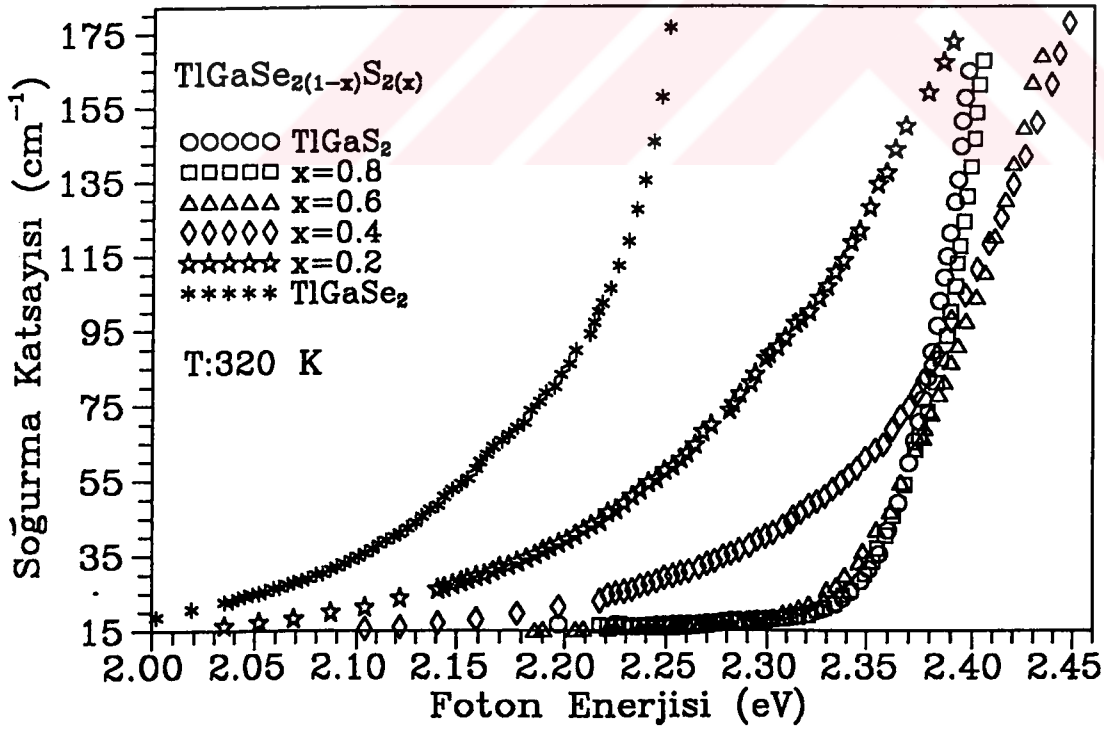
Şekil 4.2. TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x} kristallerinin 80 K sıcaklığında soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişimi.



Şekil 4.3. TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x} kristallerinin 160 K sıcaklığında soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişimi.



Şekil 4.4. TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x} kristallerinin 240 K sıcaklığında soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişimi.



Şekil 4.5. TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x} kristallerinin 320 K sıcaklığında soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişimi.

Direkt enerji aralığı ile indirekt enerji aralığı arasında yaklaşık 0.15 eV'luk bir fark vardır. Teorik değerler ise (2.28) denklemini kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 3.18-23). Sıcaklıkla yasak enerji aralığının değişimi latis parametrelerinin değişiminden ziyade elektron-fonon etkileşmesine bağlı olduğu belirtilmiştir.⁶⁸

Direkt ve indirekt enerji aralıklarının sıcaklıkla değişim grafikleri incelendiğinde Şekil.3.18-23'de bazı sıcaklık değerlerinde ani değişiklikler vardır. Direkt ve indirekt yasak enerjilerde ki bu ani değişim sıcaklıkları Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. $\text{TlGaSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ tek kristallerinin direkt ve indirekt yasak enerji aralıklarının bazı sıcaklık değerlerinde gözlenen ani değişimler.

Numuneler	E_{gd} deki değişim sıcaklıkları (K)			E_{gi} deki değişim sıcaklıkları (K)		
TlGaSe_2	100	160-180	220-240	-----	160-180	220-240
$\text{TlGaSe}_{1.6}\text{S}_{0.4}$	100-120	160-180	240-260	80-100	-----	220-240
$\text{TlGaSe}_{1.2}\text{S}_{0.8}$	100	-----	240-260	-----	-----	220-240
$\text{TlGaSe}_{0.8}\text{S}_{1.2}$	-----	-----	200-220	-----	180-200	-----
$\text{TlGaSe}_{0.4}\text{S}_{1.6}$	90-100	170-180	210-220	80-100	120-140	210-220
TlGaS_2	90-100	-----	250-260	-----	170-180	230-240

Tablo 4.2'de verilen değişimlerden 90-100 K, 100 K, 100-120 K, 160-180 K, 220-240 K ve 240-250 K için aşağıda verilen literatürdeki çeşitli metotlarla alınan ölçümlerde hata sınırları içerisinde aynı sıcaklıklar faz geçişi sıcaklıkları olarak belirtilmiştir. $T_1=119$ K ve $T_2=107$ K'de TlGaSe_2 de yapısal faz geçişlerinin varlığı gösterilmiştir.⁷ TlGaSe_2 'de faz geçişi sıcaklığı $T_i=247.5$ K olarak belirlenmiştir.²⁹ Tabakalı TlGaS_2 kristalinde faz geçişleri oda sıcaklığında var olan paraelektrik fazdan, düşük sıcaklıklarda ferroelektrik faza geçiş süresince "incommensurate" faz oluştuğu belirtilmiştir.³⁰ TlGaS_2 tek kristalinin 60-260 K aralığında özısı C_p 'nin sıcaklığa bağlılığının incelenmesiyle $T_1=73.5$ K, $T_2=91$ K, $T_3=101$ K, $T_4=114$ K, $T_5=133.5$ K ve $T_6=187$ K sıcaklıklarında faz geçişleri serisinin varlığını gösteren değişimler gözlenmiş ve ölçümler faz geçişleri civarında 0.5 K adımlarla yapılmıştır.³¹ $T_1=73.5$ K

sıcaklığında ilk faz geçişinin olduğu bildirilmiştir.³¹ TlGaSe₂ için Öz ısı $C_p(T)$ nin sıcaklığa bağlılığı 108.9 K ve 118.4 K de ani değişimler göstermiştir.³² TlGaSe₂ kristalinde dalga boyu $\lambda_0=615$ nm civarında, $T_2=247.5$ K'de sadece 2 K'lik bir sıcaklık değişiminde 4 kez farklı değişim göstermiştir. T_2 noktası kritik sıcaklığı, "initial" faz ve ICP faz geçişleriyle ilgilidir. Soğurma kıyısı yakınında ışık geçirim (transmission) verileri 140-150 K arasında TlGaSe₂'de bir faz geçişi olduğu ihtimalini vermiştir.³⁶ Tabakalı TlGaSe₂ kristalinde faz geçişleri. "initial" faz (IP), "incommensurate" faz (ICP) ve "commensurate" faz (CP) sırasına göre gerçekleşmiştir.³³⁻³⁵ TlGaSe₂ kristalinde ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlılığından 101 K ve 246 K de faz geçişinin varlığı doğrulanmıştır.³⁸ TlGaSe₂ ve TlInS₂'nin Raman spektrumu ve IR spektrumunda 85-150 K ve 180-250 K aralığında faz geçişi olduğu belirtilmiştir.^{39,40} TlGaSe₂ tek kristalinde 123-118 K ve 109-106 K sıcaklık aralığında faz geçişinin varlığı ve 120 K'de Urbach kuralına göre elde edilen anormal parametrelerin bir "incommensurate" faz olduğu belirtilmiştir.^{41,42} TlGaSe₂ tek kristalinin $T=108.9$ K ve 118.4 K sıcaklıklarında ısı kapasitesinde bir sıçrama meydana gelmiştir. $108.9 \leq T \leq 118.4$ K bölgesinde bir paraelektrik fazdan, bir ferroelektrik faza bir ara (intermediate) faz olduğu belirtilmiştir.⁴³ Bu numuneler için literatür çalışmaları gözönüne alındığında; 90-100 K, 100 K, 100-120 K, 160-180 K, 220-240 K ve 240-250 K sıcaklıklarının, faz geçiş sıcaklıkları olabileceği ve enerji aralığında ki diğer değişimlerin ise kusur seviyelerinden kaynaklanabileceği sonucuna varıldı.

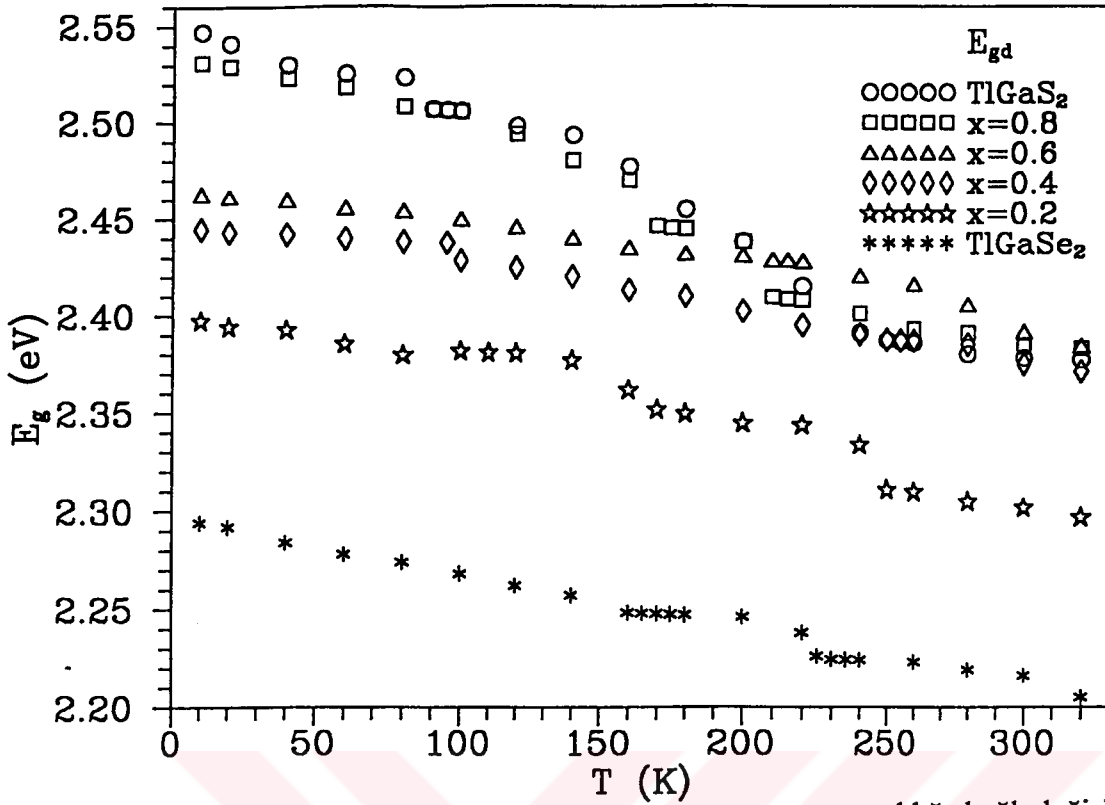
Tablo 4.3 de TlGaSe_{2(1-x)S_{2x}} ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) tek kristallerinin fonon enerjileri, direkt (dE_g^d/dT) ve indirekt sıcaklık katsayıları (dE_g^i/dT) ve β sabiti verilmektedir. Şekil 3.12-17'den yararlanılarak, Uganov (1977)⁵⁹ tarafından belirtilen metot kullanılarak TlGaSe_{2(1-x)S_{2x}} (TlGaSe₂, $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve TlGaS₂) kristallerinin 240 K sıcaklığında fonon enerjileri bulundu. TlGaS₂ için bulunan değer Bakyshev ve Lebedev, (1978)²³ tarafından bulunmuş değerle; TlGaSe₂ için bulunan değer ise Gürbulak (1999)^{26,69} tarafından hesaplanmış fonon enerjileri ile uyum içerisindedir. Soğurma bant kenarının düşük enerjili seviyeye kayması fonon enerjilerinin değişmesine neden olmuştur. TlGaSe_{2(1-x)S_{2x}} (TlGaSe₂, $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve TlGaS₂) kristallerinin direkt ve indirekt yasak enerji aralıklarının sıcaklığa bağlı

değişim grafiklerinden (Şekil 3.18-23) direkt ve indirekt yasak enerji aralıklarının sıcaklığa bağlı değişimi olan direkt (dE_g^d/dT) ve indirekt sıcaklık katsayıları (dE_g^i/dT) hesaplandı ve aynı üstel değerler diğer araştırmacıların yanısıra, Haniyas et al., (1992)²⁰, Gürbulak, (1999)^{26,69} tarafından bulunmuştur. $TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x}$ kristalleri için direkt ve indirekt bant aralığının sıcaklık katsayısı negatif olup, elektron-fonon etkileşmesine bağlanmıştır.⁴⁴ Denklem (2.28) kullanılarak $TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) kristalleri için β sabiti bulundu.

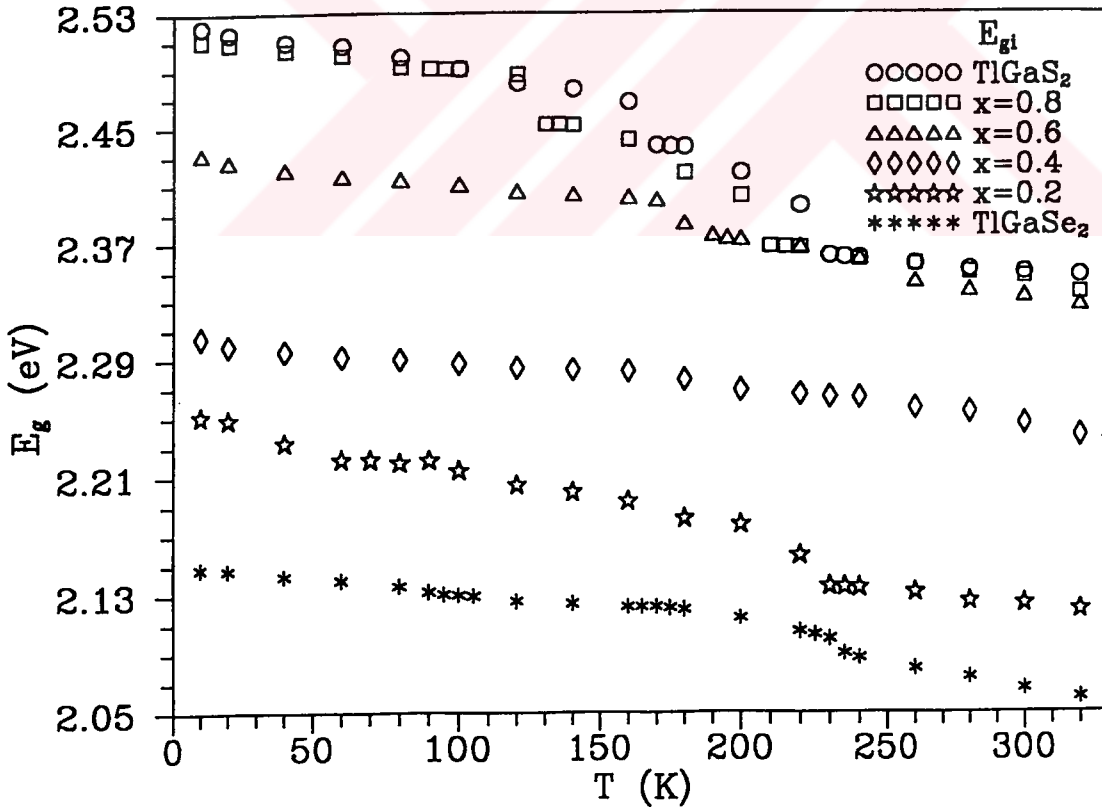
Tablo 4.3. $TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) tek kristallerinin fonon enerjileri, direkt (dE_g^d/dT) ve indirekt sıcaklık katsayıları (dE_g^i/dT) ve β sabiti.

Numuneler	Fonon Enerjisi (eV) T=240 K	dE_g^d/dT (eV/K)	dE_g^i/dT (eV/K)	β (K)
TlGaSe₂	0.039	-4.95×10^{-4}	-4.54×10^{-4}	202
TlGaSe_{1.6}S_{0.4}	0,051	-5.46×10^{-4}	-7.78×10^{-4}	195
TlGaSe_{1.2}S_{0.8}	0.021	-3.99×10^{-4}	-3.26×10^{-4}	185
TlGaSe_{0.8}S_{1.2}	0.006	-3.85×10^{-4}	-5.58×10^{-4}	195
TlGaSe_{0.4}S_{1.6}	0.006	-7.99×10^{-4}	-9.00×10^{-4}	210
TlGaS₂	0.009	-8.99×10^{-4}	-8.99×10^{-4}	195

$TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) tek kristallerinin direkt enerji aralığının sıcaklıkla değişimi Şekil. 4.6'da ve indirekt enerji aralığının sıcaklıkla değişimi Şekil. 4.7'de verilmektedir. $TlGaS_2$ ve $TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x}$ ($x=0.8$) için 200 K üzerindeki sıcaklıklarda daha keskin bir azalmanın olduğu görülmektedir.

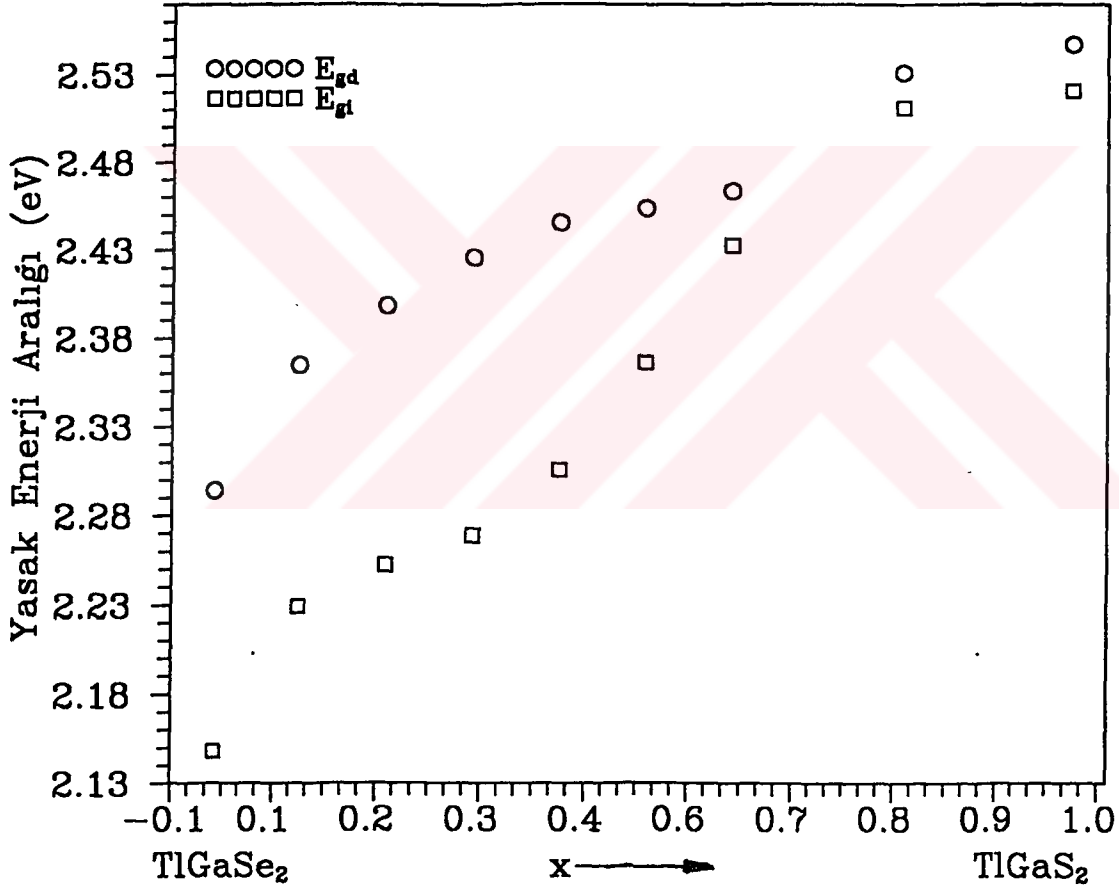


Şekil 4.6 $TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x}$ kristallerinin direkt enerji aralıklarının sıcaklığa bağlı değişimi.



Şekil 4.7 $TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x}$ kristallerinin indirekt enerji aralıklarının sıcaklığa bağlı değişimi.

Şekil 4.8’de direkt ve indirekt yasak enerji aralıklarının x stokiyometrik oranıyla değişimi verilmektedir. Bu çalışmaya benzer çalışmalar yapıldığında stokiyometrik oranlarının yüzdesi başka metotlar kullanılmadan ve ölçü hataları bertaraf edilerek bulunabilir. Daha sonraki çalışmalarda bu numunelerin yüksek sıcaklıklarda yasak enerji aralıkları, faz geçiş sıcaklıkları belirlenip Urbach kuralı uygulanarak steepness ve diğer sabitleri elde etme yoluna gidilecektir.



Şekil 4.8 $TlGaSe_{2(1-x)}S_{2x}$ kristallerinin direkt ve indirekt yasak enerji aralıklarının x ile değişimi (T=10 K).

5. KAYNAKLAR

1. Bakyshov, A. E., Khalafov, Z. D., Akhmedev, A. M., Salmanov, V. M., and Tagirov, V. I., 1976, *Sov. Phys. Semicond.*, 10 (10), 1163.
2. Tagiev, B. G., Niftiyev, G. M., and Alidayev, F. S., 1985, *Sol. State. Commun*, 53 (10), 877.
3. Gürbulak, B., Coşkun, C., Doğan, S., Ateş, A., and Yoğurtçu, Y. K., 2000, *Turkish Journal of Physics*, 24, 29.
4. Allakhverdiev, K. R., Panfilov, U. V., Shukyurov, M. M., and Subbotin, S. I., 1985, *Phys. Status. Sol. B.*, 131, 23.
5. Abutalybov, G. I., Aliev, A. A., Larionkina, L. S., Neimanzade, I. K., and Salaev, E. Yu., 1984, *Sov. Phys. Solid. State.*, 26 (4), 743.
6. Aliev, R. A., Allakhverdiev, K. R., Baranov, A. I., Ivanov, N. R., and Sardarly, R. M., 1984, *Sov. Phys. Solid. State.*, 26 (5), 775.
7. Volkov, A. A., Goncharov, Yu. G., Kozlov, G. V., Allakhverdiev, K. R., and Sardarly, R. M., 1984, *Fiz. Tverd. Tela.*, 26, 2754, *Sov. Phys. Solid. State.*, 26 (9), 1668.
8. Darvish, A. M., Bakyshov, A. E., and Tagirov, V. I., 1977, *Sov. Phys. Semicond.* 11 (4), 458.
9. Salaev, E. Yu., Abutalybov, G. I., and Agekryan, V. F., 1986, *Sov. Phys. Dokl.* 31 (3), 249.
10. Allakhverdiev, K. R., Mamedov, T. G., Salaev, E. Yu., Subbotin, S. I., and Shukyurov, M. M., 1985, *Sol. State. Commun.* 56 (11), 989.
11. Guseinov, G. D., Abdinkov, S., S., Godzhaev, M. M., and Agamaliev, D. G., 1988 *Inorg. Matter.*, 24 (1), 119.
12. Karpovich, I. A., Chervova, A. A., Leonov, E. I., Orlov, V. M., 1971, *Phys. Stat. Sol. A.*, 4, 13.
13. Mavrin, B. N., Sterin, Kh. E., Gasanly, N. M., Khafalov, Z. D., Salaev, E. Yu., Allakhverdiev, K. R., and Sardarly, R. M., 1977, *Sov. Phys. Solid. State*, 19 (10), 1734.

14. Abutalybov, G. I., Salaev, E. Yu., 1986, *Sov. Phys. Solid. State.*, 28 (7), 1231.
15. Allakhverdiev, K. A., Sardarly, R., Wondre, F., Ryan, J. F., 1978, *Phys. Stat. Sol.(b)*, 88, K5.
16. Isacs, T. J. and Hopkins, R. H., 1975, *J. Cryst. Growth*, 29, 121.
17. Gasanly, N. M., Goncharov, A. F., Melnik, N. N., Ragimov, A. S., and Tagirov, V. I., 1983, *Phys. Stat. Sol. b.*, 116, 427.
18. Isacs, T. J., 1973, *J. Appl. Crystal.*, 6, 413.
19. Dzhafarova, S. Z., Ragimova, N. A., Abutalybov, G. I., and Natig, B. A., 1991, *Sov. Phys. Solid. State* 33 (3), 413.
20. Hantias, M. P., Anagostopoulos, A. N., Kambas, K., and Spyridelis, J., 1992, *Mater Research Bull.*, 27, 25.
21. Kalomiras, O. A., Kalkan, N., Hantias, M., Anagostopoulos, A. N., and Kambas, K., 1995, *Solid. State. Commun.*, 96 (8), 601.
22. Abdulleava, S. G., Belenkii, G. I., and Mamedov, N. T., 1980, *Phys. Stat. Sol. B.*, 102, K19.
23. Bakyshov, A. E., Lebedev, A. A., 1978, *Sov. Phys. Semicond.*, 12 (3), 320 .
24. Abutalybov, G. I., Akopyan, I. Kh., Neimanzade, I. K., Novikov, B. V., and Salaev, E. Yu., 1985, *Sov Phys Solid. State.*, 27 (9), 1710.
25. Bakyshov, A. E., Boules, Safuet, Faradzov, F. E., Mamedov, M. Sh., and Tagirov, V. I., 1979, *Phys. Stat. Sol. b.*, 95, K121.
26. Gürbulak, B., 1999, *Applied Physics A*, 68, 353.
27. Hisavski, Yu. V., Sternin, V. M., Suleimanov, R. A., Salaev, F. M., and Seidov M. Yu., 1991, *Sov. Phys. Solid. State*, 33 (1), 57.

28. Guseinov, S. G., Guseinov, G. D., Gasanov, N. Z., Kyazimov, S. B., 1986, Phys. State. Sol. B., 133, K25.
29. Gabuda, S. P., Kozlova, S. G., Mamedov, N. T., and Moroz, N. K., 1990, Sov. Phys. Solid State, 32 (6), 995.
30. Bakhruev, S. B., Zhdzanov, V. V., Kuyatskovskii, 1984, JETP. Lett. 39, 291.
31. Krupnikov, E. S., and Abutalybov, G. I., 1992, Sov. Phys. Solid. State., 34 (4), 702
32. Abdulleava, S. G., Abdulleava, A. M., Mamedov, K. K., and Mamedov, N. T., 1984, Sov. Phys. Solid State. 26, 375.
33. Volkov, A. A., Goncharov, Yu. G., Kozlov, G. V., et al, 1983, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 37 (11), 570.
34. Volkov, A. A., Goncharov, Yu. G., Kozlov, G. V, and Sardarly, R. M., 1984, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 39 (7), 293.
35. Abdulleava, S. G., Abdulleava, A. M., Mamedov, K. K., and Mamedov, N. T., 1984, Fiz. Tverd. Tela., 26 (2), 618.
36. Abdulleava, S. G., Mamedov, N. T., Mamedov, Shis and Mustafaev, F. A., 1989, Inorg. Mater., 25 (11), 1574.
37. Abdulleava, S. G., Mamedov, Sh. S., and Mustafaev, F. A., 1985, Materials of the X th All-Union Conf. On Semiconductor Physics (in Russian) Minsle, P 35
38. Allakhverdiev, K. R., Guseinov, S. G., Mamedov, T. G., Tagiev, M. M., and Shirinous, M. M., 1989, Inorg. Mater., 25 (11), 1571.
39. Vinegradov, E. A., Zhizhin, G. N., Melnik, N. N., 1979, Phys. Stat. Sol. b, 95 (2), 383.
40. Allakhverdiev, K. R., Mamedov, T. G., and Panfilov, V. V., 1985, Phys. Stat. Sol. b., 131 (23), 1140.
41. Volkov, A. A., Goncharov, Yu. G., Kozlov., G. V., 1983, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 37 (11), 517.

42. Volkov, A. A., Goncharov, Yu. G., Kozlov., G. V., et al., 1983, JETP. Lett. 37, 615.
43. Mamedov K. R., Yangirov, A. Yu., Guseinov, A. G., and Abdullaev, A. M., 1988
Phys. Stat. Sol. a., 106, 315.
44. Abutalybov, G. I., Melchitev., E. I., Dzhafarova, S. Z., and Ragimova, N. A., 1993
Phys. Stat. Sol. B, 175, K31.
45. Hirai, T., Kurata, K., and Taketo, Y., 1967, Solid State Electronics, 10, 975.
46. Shay, J. L., and Wernick, J. H., 1975, Ternary Chalcopyrite Semiconductors,
Growth Electronic Properties and Applications, Pergamon Press, Oxford.
47. Jackson, K. A., 1967, Current Concepts in Crystal Growth from the melt in
Progress in Solid State Chemistry, 4.
48. Shih, I., Champness, C. H., and Shahidi, A. V., 1986, Solar Cells, 16,27.
49. Abdullaeva, S. G., Mamedov, N. T., and Drudzhev, G. S., 1983, Phys. Stat. Sol. b.,
119, 41.
50. Guseinov, G. D., PhD Thesis, Vilnius, SSCD, 1963 (Unpublished).
51. Müller, D., and Hahn, Z., 1978, Anorg. Allg. Chem., 258.
52. Henkel, W., Hochchimer, H. D., Carlone, C., Werner, A., Ves, S., and Schnering,
H. G., 1982, Phys. Rev. B., 26, 3211.
53. Allakhverdiev, K. R., Mamedov, T. G., Akinoğlu, B.G, and Ellialtıoğlu, S. S.,
1994, Turkish Journal of Physics, 18, 1.
54. Kabre, T., 1974, These Doctorat es Sciences,, Paris Juin.
55. Mamedov, K. K., Yangirov, A. Yu., Guseinov, A. G., and Abdullaev, 1988, Phys.
Stat. Sol. a, 106, 315.
56. Salimova, K. V., 1985, Yariletken Fiziği, Moskova (Rusça).

57. Allakhverdiev, K. R., Mamedov, T. G., Panpilov, U. V., Shukyurov, M. M., and Subbotin, J. I., 1985, Phys. Stat. Sol. b, 131, K23.
58. Ves, S., 1989, Physical Review B, 40 (11), 7892.
59. Uganov, J. I., 1977, Yarıiletkenlerin optik özellikleri, Moskova, (Rusça).
60. Smith, R. A., 1953, Philos. Mag. Suppl., 2, 81.
- 61 Varshni, M. P., 1967, Physica, 34, 149.
62. Tomlinson, R. D., 1986, Solar Cells, 16, 17.
63. Imanieh, M., 1986, CuInSe₂: Growth Electrical Properties and Fabrication of Indium Difused Hojunctions, MSc Thesis, (Unpublished).
64. Tomlinson, R. D., 1987, Ternary and Multinary Compounds Proceeding of the 7th International Conference, Ic TMC-7.
65. Gürbulak, B., 1992, Üçlü (Ternary) CuInSe₂ Tek Kristallerinin Büyütülmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bil. Enst. Erzurum (Yayınlanmamış).
66. Gürbulak, B., 1997, İkili ve Üçlü Tek Kristallerin Büyütülmesi Soğurma ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bil. Enst. Erzurum (Yayınlanmamış).
67. Bakyshov, A. E., Lebedev, A. A., Khafalov, Z.D., and yakabson, M. A., 1978, Sov. Phys. Semicond., 12, 555.
68. Abdullaeva, S. G., Abdullaev, N. A., Belenkii, G. L., Mamedov, N. T., and Suleimanov, R. A., 1983, Sov. Phys. Semicond., 17, 11, 1320.
69. Gürbulak, B., Doğan, S., Ateş, A., Duman, S., Yıldırım, M., and Alieva, M., 1999, Bulletin of Pure Applied Sciences, 18 D (2), 99.
70. Gürbulak, B., 1999, Physica Scripta, 60, 584.