

35103

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

35103

**TlInSe₂ ve TlGaSe₂ ÜÇLÜ (TERNARY) YARIİLETKEN
BİLEŞİKLERİNİN BÜYÜTÜLMESİ ve BAZI ELEKTRİK ve
OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Bahattin ABAY

Yönetici: Prof. Dr. Y. Kemal YOĞURTÇU

Doktora Tezi

ÖZET

Bridgman/Stockbarger metodu ile $A^1B^3C_2^6$, $A^2B^4C_2^5$, $A^3B^3C_2^6$ ve $A^2B^3C_2^6$ tipli yarıiletken bileşiklerin tek kristallerini büyütmek amacıyla kristal büyütmeye sistemi dizayn edildi ve $A^3B^3C_2^6$ yarıiletken ailesinin üyeleri olan TlInSe₂ ve TlGaSe₂ yarıiletken bileşiklerinin tek kristalleri büyütüldü. p-TlInSe₂ kristallerinin bir kısmı 300 °C 'de 10 saat süreyle tavlandıktan sonra, tavlanmamış p-TlInSe₂ (NTp-TlInSe₂) ve tavlanmış p-TlInSe₂ (Tp-TlInSe₂) numunelerinde sıcaklığa bağlı Hall ve iletkenlik ölçümleri yapıldı. NTp-TlInSe₂ numunelerinde Hall ölçümleri ile elde edilen elektriksel iletkenlik-öz direnç, Hall katsayısı ve taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı değişimlerinin yarıiletkenlerin geleneksel karakteristiğine ters bir değişim sergilediği gözlemlendi ve bunun NTp-TlInSe₂ 'deki 181.5 meV 'luk derin tuzak seviyesinden kaynaklandığı belirlendi. Oda sıcaklığındaki Hall ölçümlerinden Tp-TlInSe₂ numuneleri için Hall katsayısı, Hall mobilitesi ve boşluk konsantrasyonu sırasıyla 2.86 m³/C, 28.6 cm²/V.s ve 3.5x10¹² cm⁻³ olarak hesaplandı. Bu numunelerde düşük sıcaklıklarda numune direncinin aşırı miktarlarda artışı dolayısıyla oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda dedekte edilebilir Hall potansiyeli gözlenemedi. Oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda mobilite sabit kabul edilerek yapılan iletkenlik ölçümlerinden Tp-TlInSe₂ için 1.16 eV 'luk yasak enerji aralığı ve 30 meV 'luk iyonlaşma enerjisine sahip bir akseptör seviyesi tesbit edildi.

In-Tp-TlInSe₂-In metal-yarıiletken-metal simetrik yapıları oluşturularak düşük ve orta elektrik alanlarda uzay yükü ile sınırlı akımlar, yüksek elektrik alanlarda ise eşik anahtarlama (threshold switching) ve hafıza anahtarlama (memory switching) olayları sıcaklığa bağlı olarak incelendi. Eşik ve hafıza anahtarlama olaylarının izahında elektrotermal yaklaşım teorisi kullanıldı.

p-TlInSe₂ ve p-TlGaSe₂ kristallerinde lineer bölgedeki akım-voltaj karakteristiklerine ışığın etkisi ($\lambda=850$ nm) araştırılarak, bu dalgaboyunda TlInSe₂ 'de pozitif, TlGaSe₂ 'de ise negatif fotoiletkenlik gözlemlendi ve bunların izahına çalışıldı.

TlGaSe₂ kristallerindeki Se kümelenmelerinden oluşan I-R absorpsiyon merkezlerinin haritalanması, geliştirilen teknikle görünür bölgede yapıldı. Bu merkezlerin fotoquenç edilmesi için 300-10 °K aralığında farklı deney serileri denendi, ancak bu merkezler kullanılan ışık kaynaklarıyla fotoquenç edilemedi.

SUMMARY

In order to grow $A^1B^3C_2^6$, $A^2B^4C_2^5$, $A^3B^3C_2^6$ and $A^2B^3C_2^6$ type semiconductors, a crystal growth system are designed by using Bridgman/Stockbarger method and single crystals of TlInSe₂ and TlGaSe₂ semiconductor compounds, which are the members of $A^3B^3C_2^6$ semiconductor family, are grown. After annealing some of the p-TlInSe₂ crystals 10 hours at 300 °C, Hall effect and conductivity measurements are made on annealed (Tp-TlInSe₂) and non-annealed (NTp-TlInSe₂) samples as function of temperature. Changes of conductivity, carrier concentration and Hall coefficients showed opposite behavior that of conventional semiconductors in NTp-TlInSe₂ which is resulting from 181.5 meV trap levels.

In Tp-TlInSe₂ samples, Hall coefficient, Hall mobility and carrier concentrations are calculated as 2.86m³/C, 28.6 cm²/V.s and 3.5x10¹² cm⁻³ from Hall effect measurements, respectively. It was not possible to measure Hall potential under room temperature because the resistivity increases excessively at low temperatures. The forbidden energy gap 1.16 eV and acceptor level having ionization energy of 30 meV are determined from conductivity measurements as assuming the mobility remains constant by changing the temperature.

Space charge limited currents at low and moderate electric fields and threshold and memory switching effects at high electric fields are investigated as function of temperature by making In- Tp-TlInSe₂-In metal-semiconductor-metal structures. The electrothermal approximation theory is used to explain the threshold and memory switching effects.

The effect of light ($\lambda=850$ nm) on current-voltage characteristics in linear region in p-TlInSe₂ and p-TlGaSe₂ crystals are investigated. A positive photoconductivity on p-TlInSe₂ and negative photoconductivity on p-TlGaSe₂ samples are observed and these effects are explained.

The mapping of I-R absorption centers which are Se lineage in TlGaSe₂ are made by a developed technique in visible region. Series experiments are made to photoquench of these centers at the range of 300-10 °K, however these centers are not photoquenchable by used light sources.

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu alışma, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Fizik Bölümü Öğretim üyesi, saygıdeğer hocam Prof. Dr. Y. Kemal Yoğurtçu yönetiminde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarım süresince, yakın ilgi ve engin görüşleri ile bana destek olan, sayın hocam Prof. Dr. Y. Kemal Yoğurtçu 'ya ve çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen bölümümüz Katıhal Fiziđi Anabilim Dalı öğretim üye ve elemanlarına teşekkür ederim.

Kristal Büyütme Labaratuvarının kurulması için maddi imkan sağlayan Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi ve Atatürk Üniversitesi Araştırma Fonu Yöneticileri ve bölümümüz Katıhal Fiziđi Grubu tarafından *Ternary, Quaternary Chalcopyrite Diluted Magnetik Yarıiletkenlerin Büyütülmesi, Elektriksel ve Fotoquenching Özelliklerinin İncelenmesi* başlığı altında sunulmuş olan projeyi destekleyerek (DPT/TBAG-7) Yarıiletken Karakterizasyon Labaratuvarının (YKL) geliştirilmesine maddi imkan sağlayan TÜBİTAK yöneticilerine de ayrıca teşekkür ederim.

Bahattin ABAY

İÇİNDEKİLER

SayfaNo:

ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
1. GENEL GİRİŞ	1
2. TEORİ	11
2.1. Giriş.....	11
2.2. $A^3B^3C_2^6$ Tipli Yarıiletken Bileşiklerin Kristal Yapıları.....	11
2.2.1. TlSe Tipli Yarıiletken Bileşiklerin Kristal Yapısı.....	12
2.2.2. TlGaS ₂ Tipli Yarıiletken Bileşiklerin Kristal Yapısı.....	12
2.3. TlInSe ₂ ve TlGaSe ₂ Yarıiletken Bileşiklerinin Enerji-Band Diyagramları..	14
2.4. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenlik, Taşıyıcı Yoğunluğu, Mobilite ve Bunların Sıcaklığa Bağlılığı.....	18
2.5. Hall Olayı ve Hall Mobilitesi.....	24
2.6. Uzay Yüğü İle sınırlı Akımlar (SCLC).....	27
2.6.1. Simetrik Metal-Yarıiletken-Metal Yapılarında Akım İletimi.....	27
2.6.2. Simetrik Metal-Yarıiletken-Metal Yapılarında Sıcaklığın Akım İletimine Etkisi	33
2.7. Eşik Anahtarlama (Threshold Switching) ve Hafıza Anahtarlama (Memory Switching) Olayı.....	34
3. KRİSTAL BÜYÜTME TEKNOLOJİSİ	40
3.1. Giriş.....	40

3.2. TlInSe ₂ ve TlGaSe ₂ Yarıiletken Bileşiklerinin Faz Diyagramları.....	40
3.3. TlInSe ₂ ve TlGaSe ₂ Kristallerinin Büyütülmesi	40
3.3.1. Kristal Büyütme Sistemi.....	42
3.3.2. Büyütme Ampüllerinin Hazırlanışı.....	43
3.3.3. Elementlerin Ön reaksiyonu.....	49
3.3.4. TlInSe ₂ Yarıiletken Bileşiğinin Tek Kristalinin Büyütülmesi.....	52
4. DENEY TEKNİĞİ.....	59
4.1. Giriş.....	57
4.2. Numunelerin Hazırlanması.....	59
4.3. Kontak Uygulama.....	59
4.4. Deney Sistemi ve Ölçülerin Alınması.....	60
4.4.1. p-TlInSe ₂ Kristallerinde Hall Ölçümleri.....	60
4.4.2. p-TlInSe ₂ ve p-TlGaSe ₂ Kristallerinde Akım-Voltaj Ölçümleri.....	66
4.4.3. p-TlInSe ₂ Kristallerinde SCL Akım Ölçümleri.....	67
4.4.4. p-TlInSe ₂ Kristallerinde Eşik Anahtarlama Ölçümleri	67
4.4.5. p-TlGaSe ₂ Kristallerinde I-R Haritalama ve Fotoquenç Deneyleri.....	76
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	78
6. İLERİDE ÇALIŞILABİLECEK KONULAR İÇİN TEKLİFLER.....	91
KAYNAKLAR.....	93

1. GENEL GİRİŞ

Katılar, genel olarak elektriksel özellikleri bakımından iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler olarak sınıflandırılırlar. Bir madde için öz direnç, taşıyıcı mobilitesi ve yasak enerji aralığı gibi özellikler onun elektriksel davranışını açıklamak için temel kavramlardır. Maddenin iletken, yarıiletken veya yalıtkan olmasını belirleyen nicelik yasak enerji aralığıdır.

Temel yarıiletkenler olarak bilinen silisyum ve germanyum, günümüz teknolojisini oluşturma süreci içerisinde temel malzemeler olarak üzerlerinde en çok araştırma yapılmış olan elementlerdir. Ancak son yıllarda, bir taraftan bu kristaller üzerinde temel özelliklerin incelenmesi yerine onların değişik amaçlar doğrultusunda kullanılabilme imkanları araştırılırken diğer taraftan temel yarıiletkenlerden hareketle ikili (binary), üçlü (ternary) ve hatta dörtlü (quaternary) bileşiklerin türetilebilmesi yolunda yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Üçlü yarıiletken bileşikler genel olarak $A^1B^3C_2^6$, $A^2B^4C_2^5$, $A^3B^3C_2^6$ ve $A^2B^3C_2^6$.. v.b şeklinde türetilmektedirler. Üçlü yarıiletken bileşik grupları üzerine yapılan araştırmalarda bu bileşiklerin günümüz teknolojisinde bir hayli uygulama alanı bulacağı ümidi, son yıllarda bu kristaller üzerinde yoğun araştırmaların başlatılması ve sürdürülmesi yolunu açmıştır.

Yarıiletkenlerin özelliklerini açıklamada, metallerin band teorisinin uygulanışı sınırlı bir başarı getirmiştir (Wilson, 1931). Ancak bu teori, ya periyodik tabloda 4-7. grupları arasındaki bilinen bütün yarıiletkenlerde molekül başına en az bir atomun gerekli olduğuna veya bir katının yarıiletken olmasını sağlayan onun kimyasal kompozisyonu göz önünde bulundurularak tahmin edilebilmesini sağlayacak bir kriter ileri süremeyişi yönünden tamamen başarısız olmuştur (Mooser ve Person, 1956). Bunun üzerine, Mooser ve Person (1956) yarıiletkenlerde valans band teorisi şeklinde yeni bir yaklaşım ve kovalent, iyonik, metalik ve Van der Waals bağı olmak üzere 4 temel bağ yanında özel *yarıiletken bağ* mevhumunu getirerek bu bağın kovalent tabiatının baskın olmasının ihtiyaca cevap verebileceği fikrini ileri sürmüşlerdir. Ancak, bileşiği oluşturan komponent elementlerin elektronegatiflikleri arasındaki fark, bağın iyonikliliğinin belli bir oranda artmasına sebep olmaktadır. Pauling (1960), bir ikili yarıiletkendeki bağın % 25 'den daha az bir iyonik karektere sahip olduğunu ileri sürmüş ve A ve B atomları arasındaki iyonikliğin

$$\% \text{ İyonik karakter} = 1 - \exp\left\{-\frac{1}{4}\left[(X_a - X_b)^2\right]\right\} \quad (1.1)$$

şeklinde verilebileceğini belirtmiştir. Burada X_a ve X_b sırasıyla A ve B atomlarının elektronegatiflikleridir. Mooser ve Person 'a (1956) göre yarıiletkenlerde bir bağla birbirine bağlı herhangi iki atomdan en az biri valans tabakasındaki s ve p orbitallerini doldurmuştur. Buna göre, yarıiletkenlik atomik orbitallerin doluluğu ile tahmin edilebilir. Elektron bölüşümü dolayısıyla bir atom kendisinin valans değerinden daha fazla elektron sayısına sahip olamaz. Periyodik tabloda geçiş metalleri haricinde sadece 4-7. grup atomlarında s ve p tabakalarının kapalı (dolu) olduğu açıktır. Buradan, elemental bir yarıiletken için **8-N kuralı (oktet kuralı)** ileri sürülmüştür (bir kovalent kristalde her bir atom 8-N en yakın komşuya sahiptir, N atomun yer aldığı grubun sıra numarasıdır) ve bu kural aşağıdaki gibi formüle edilir.

$$(N_e/N_a) + b = 8 \quad (1.2)$$

Burada N_e bir yarıiletken bileşikte molekül başına valans elektronlarının sayısı, N_a molekül başına 4-7. grup elementlerinin atom sayısı ve b bu atomlardan biri ile 4-7. gruplardaki diğer atomlar arasında yapılan bağların ortalama sayısıdır. Bu kural, kristalin yapısı biliniyorsa bir materyalin yarıiletken olup olmayacağı hakkında bir değerlendirme yapmaya imkan sağlar, fakat yeni yarıiletkenlerin türetilmesinde kullanılamaz. Tablo 1.1 'de **8-N kuralı** için çeşitli örnekler verilmiştir.

Goodman (1958) tarafından takdim edilen diğer bir yaklaşımda, **substitution** fikri kullanılarak bilinen yarıiletken bileşiklerden değişik yeni yarıiletken serilerinin elde edilebileceği gösterilmiştir. Bu yaklaşım, iki gerçek temel kritere dayanmaktadır ki bu kriterler,

i) Aynı kristal yapıdaki bir yarıiletken bileşiğin valans elektronlarının sayısının bileşiğin atom sayısına oranı, aynı yapıdaki bilinen bir yarıiletkendeki (valans elektronu /atom) oranına eşit ise bileşik yarıiletkendir. Bu kabul Guryonova (1966) tarafından da kabul edilmiştir.

ii) Türetilmiş bileşiğin sahip olabileceği özellikler temel yarıiletkenle belirli bir yönden (mesela, yasak enerji aralığı vb.) ilgili olmalıdır.

Tablo 1.1.

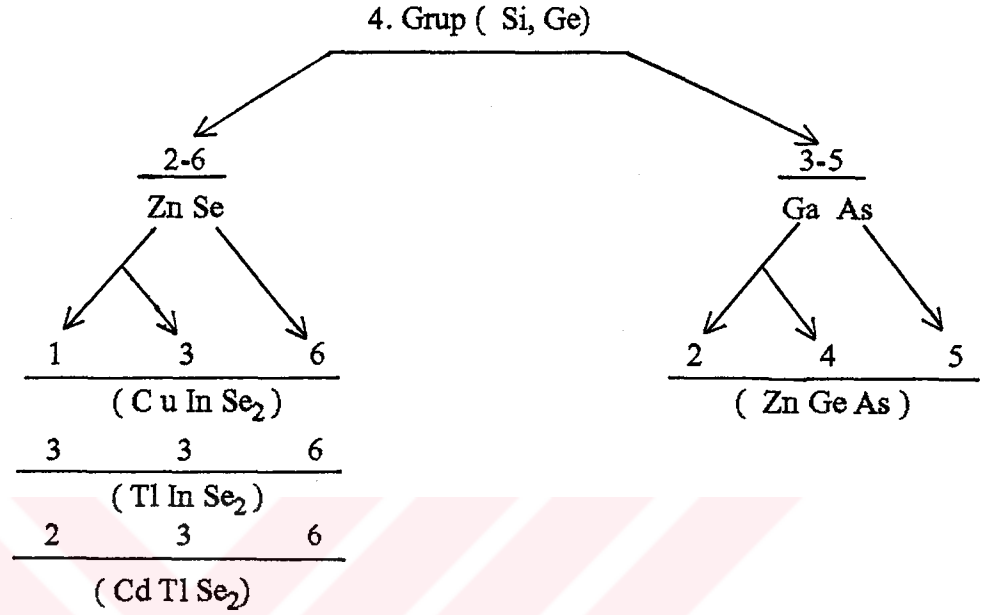
Yarıiletken Bileşik	Periyodik Grup	N_e	N_a	b	$(N_e/N_a)+b$
Si	4	4	4	4	8
CdS	2-4	8	1	0	8
CuInSe ₂	1-3-6	16	2	0	8
TlInSe ₂	3-3-6	18	2	0	9 ?
TlGaSe ₂	3-3-6	18	2	0	9 ?

Düşey ve çapraz olmak üzere iki tip *substitution* vardır. Düşey *substitution*, en basit bir şekilde bilinen bir yarıiletkendeki elementlerden birinin yerine o elementle aynı grupta olan diğer bir elementin getirilmesi ile oluşturulur. Çapraz *substitution* 'da bir elementin yerine geçecek *substitution* elementi veya elementleri, (valans elektronu/atom) oranı temel yarıiletkendeki (valans elektronu/atom) oranına eşit olacak şekilde diğer gruplardan seçilir. Çapraz *substitution* 'a en basit örnek, elmas yapısındaki 4. grup elementlerinden 3-5 ve 2-6 çinkoblend yapılarının oluşturulmasıdır. Böylece, germanyum GaAs ve ZnSe 'ni kalay, InSb ve CdTe 'ü üretmek için temel yarıiletken olarak alınabilirler. Türetilmiş bu yarıiletken bileşiklerde (valans elektronu/atom) oranı dördüttür. Benzer şekilde çapraz *substitution* metodu kullanılarak üçlü yarıiletkenler türetilir (Tablo 1.2). Bu metod şematik olarak Şekil 1.1 'de görülmektedir.

Tablo 1.2 'den görüleceği gibi Goodman (1958) ve Guryonova (1966) tarafından ileri sürülen "*valans elektronu/atom) oranı eşit olan yarıiletken bileşiklerin kristal yapıları temel yarıiletkenin kristal yapısıyla aynı olması gerekir*" hipotezi doğru değildir.

Bunun üzerine, Guseinov, et al., (1967b) "*atom başına elektron sayısı eşit olan yarıiletken bileşikler farklı kristalografik konfigürasyona sahip olabilirler*" veya ters bir mantıkla "*atom başına elektron konfigürasyonu eşit olmayan yarıiletken bileşikler aynı kristalografik konfigürasyona sahip olabilirler*" şeklinde yeni bir hipotez ileri sürmüştür (Tablo 1.2).

Daha değişik *substitution* kombinasyonlarıyla daha karmaşık yapıların elde edilebileceği ve yeni dördü (quaternary) yarıiletken bileşiklerin varlığı Hıralı, et al., (1967) tarafından teklif edilmiştir.



Şekil 1.1. Üçlü yarıiletken bileşiklerin Si ve Ge temel yarıiletkenlerinden şematik olarak türetilişi (Shay ve Wernick, 1975).

Aynı zamanda, Pamplin (1964) bu çalışmalarla ilgili matematiksel formda bir yapısal benzerlik metodu ileri sürmüştür. Bu metod kullanılarak yeni yarıiletken bileşikler sistematik bir yolla önceden tahmin edilebilir.

Tablo 1.2

Periyodik Grup	Yarıiletken Bileşik	V.elekt. atom	Kristal yapı	Kaynak
4	Ge	4	Elmas	Burns, 1985
2-4	ZnSe	4	Çinkoblend	Shay ve Wernick, 1975
1-3-6	CuInSe ₂	4	Kalkopirit	Shay ve Wernick, 1975
3-3-6	TlInSe ₂	4.5	Zincirli	Guseinov, et al., 1967a
3-3-6	TlGaSe ₂	4.5	Tabakalı	Offergeld, 1963
3-6	TlSe	4.5	Zincirli	Lieth, 1977
3-6	GaSe	4.5	Tabakalı	Lieth, 1977
4-5	SnAs	4.5	NaCl	Hansen, 1941

Bütün tetrahedral yapılarda her bir atom düzenli bir tetrahedronun köşelerinde yerleşmiş dört komşu atomla çevrilmiştir ve her bir komşu atom dört kovalent bağla bağlıdır.

Bir tetrahedral bileşik

$$A_{1-x-y-z}B_xC_yD_z \quad (1.3)$$

şeklinde temsil edilebilir.

Burada A , B , C ve D komponent elementleri ; x , y ve z ise komponent elementlerin yüzde miktarlarını temsil etmektedir. (1.3) ifadesi, bir katıdaki bir atomik yer için ortalama kompozisyonu verir. Ortalama atomik yerler dört valans elektronuna sahip olması gerektiğinden yarıiletken bileşiğin oluşması için gerekli şart

$$a(1-x-y-z)+bx+cy+dz = 4 \quad (1.4)$$

yazılabilir. Burada a , b , c ve d sırasıyla komponent elementlerin periyodik grup numaralarıdır. Genel formda üçlü tetrahedral bileşikler için

$$A_{1-x-y}B_xC_y, \quad a(1-x-y)+bx+cy=4 \quad \text{ve} \\ x(b-a)+y(c-a)=4-a \quad (1.5)$$

şeklini alır. Üçlü yarıiletken bileşikler katyon ve anyon bileşikleri olarak

i) Karışık katyon bileşikleri : $A_{1-x}B_xR$

ii) Karışık anyon bileşikleri : $AR_{1-x}S_x$ şeklinde yazılabilir. x değeri karışık katyon bileşikleri için

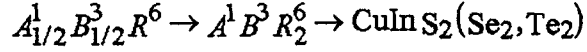
$$x = \frac{8-r-a}{b-a} \quad (1.6)$$

ve karışık anyon bileşikleri için

$$x = \frac{8-r-a}{s-r} \quad (1.7)$$

ifadeleri ile verilir. Burada R ve S elementleri periyodik tablonun sırasıyla r . ve s . gruplarını belirtmektedir. $A^1B^3C_2^6$ ve $A^3B^3C_2^6$ üçlü gruplarının tümü karışık

katyonlardır. Dolayısıyla (1.6) ifadesinde $a=1, b=3$ ve $r=6$ konulursa ; $x=1/2$ ve

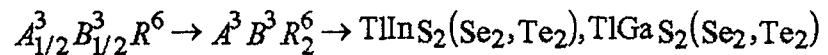


elde edilir. $A^3 B^3 C_2^6$ için $a=3, b=3$ ve $r=6$ değerleri (1.6) ifadesinde yerine konulduğunda $x=\infty$ olmaktadır. Tablo 1.1 'den görüldüğü gibi $A^3 B^3 C_2^6$ tipli yarıiletken bileşikler *8-N kuralı* 'na uygunluk göstermemektedirler. Bu durum $A^3 B^3 C_2^6$ tipli yarıiletkenlerde temel komponent olan Tl elementinin spesifik elektronik konfigürasyonu ile açıklanmaktadır.*

Yukarıda sözünü ettiğimiz teoriler ışığı altında ikili TlSe, TlTlSe₂ (=Tl¹⁺[Tl³⁺Se₂]⁻) üzerinde yapılan yoğun incelemeler sonucu $A^3 C_2^6$ ve $B^3 C_2^6$ ($A^3=B^3=$ Tl, In, Ga; $C^6=$ S, Se, Te) ikili yarıiletken bileşiklerin stokiometrik oranlarda birleştirilmesi ile zincirli ve tabakalı yapıda $A^3 B^3 C_2^6$ [TlInS₂(Se₂,Te₂), TlGaS₂(Se₂,Te₂)] tipli üçlü yarıiletken bileşiklerin elde edilebileceği ; Offergeld 'in (1963) bu bileşikleri ilk kez sentezlemesi ve daha sonra bu çalışmadan bağımsız olarak Guseinov, et al., (1967a) tarafından bu yarıiletken bileşiklerin tek kristallerinin büyütülmesi ile ispatlanmıştır.

Tl¹⁺[Tl³⁺C₂]⁻¹ bir valanslı Tl 'un üç bileşenli benzerleri [Tl³⁺C₂]⁻¹ anyon radikalinin yerine zıt işaretli ve üç valanslı K³⁺ katyonunun oluşturduğu [K³⁺C₂]⁻¹ katyon radikalinin geçmesiyle elde edilirler. Bu üç valanslı katyonlar 3A grubu elementleri , nadir toprak elementleri ve geçiş elementleri olabilirler ve bunların hepsi yapı içerisinde üç valanslı olarak rol oynarlar. Böylece $Tl B^3 C_2^6$ tipli yarıiletkenlerin hepsinde Tl elementi +1 değerlik taşımaktadır (Guseinov, et al., 1978).

Bu durumda $A^3 B^3 C_2^6$ tipli yarıiletken bileşiklerin *8-N kuralı* 'nı sağladıkları Tablo 1.1' den görülebilir. Aynı şekilde (1.6) ifadesinde $a=1, b=3$ ve $r=6$ için $x=1/2$ elde edilir ve bu,



sonucunu verir.

* $A^3 B^3 C_2^6$ yarıiletken bileşikleri genellikle $Tl B^3 C_2^6$ şeklinde ifade edilir.

$A^3B^3C_2^6$ tipli yarıiletken bileşiklerin tek kristallerinin büyütülmesi üzerine yapılan ilk çalışmada (Guseinov, et al., 1967a) $TlB^3C_2^6$ yarıiletken bileşiklerine ait hal diyagramları ve bileşiklerin erime sıcaklıkları verilmiştir.

Daha sonraki yıllarda Guseinov, et al., (1969) $TlInS_2(Se_2,Te_2)$ yarıiletken bileşiklerin büyütme teknolojisi, kristal yapı analizleri ve yüksek sıcaklıklarda (300-900 °K) elektriksel ve optik karakterizasyon ile ilgili çalışmalarında $TlInS_2(Se_2,Te_2)$ için yasak enerji aralığının sırasıyla 2.2, 1.12, 0.62 eV olarak elde etmişlerdir. Aynı çalışmada 400 °K 'den düşük sıcaklıklarda ($TlInTe_2$ bileşiği için çalışılan tüm sıcaklık bölgesinde) $TlInSe_2(Te_2)$ kristallerinin metalik özellik sergiledikleri ve bu bileşiklere ait Hall katsayılarının sıcaklıkla hemen hemen hiç değişmediğine ; ancak bu değişimin kristallerdeki kirlilik konsantrasyonu düştükçe nispeten arttığına ve dolayısıyla bu yarıiletken bileşiklerin büyütülme teknolojisine bağlı olarak farklı karakterlere sahip olabileceklerine işaret etmişlerdir. Bu konuya paralel bir çalışmada Bridgman metodu ile büyütülmüş $TlInSe_2$ kristalinde 0.32 eV 'luk iyonizasyon enerjisine sahip bir seviye varken bölgesel eritme metodu (zon levelling) ile büyütülen $TlInSe_2$ kristallerinde 0.35 ve 0.54 eV 'luk iyonizasyon enerjisine sahip iki seviyenin varlığına işaret edilerek kristal büyütme tekniklerinin kristalin karakterizasyonunu nispeten etkilediğini belirtmişlerdir (Tagirov, et al., 1980).

Alekseev (1990) tarafından teklif edilen yönlendirilmiş büyütme (oriented growth) tekniği ile büyütülmüş $TlInSe_2$ kristallerinde iletkenliğin diğer metodlarla büyütülmüş kristallere göre 2-3 kat arttığına ve elde edilen kristallerin c ekseninin büyütme ampülünün düşey eksenine paralel olmasından dolayı kristalin yarılması esnasında oldukça uzun ve ince dik dörtgenler prizması şeklinde numunelerin elde edilebileceğine ve dolayısıyla külçeden minimum kayıpla numune hazırlanabileceğine dikkat çekilirken bu metodla büyütülmüş $TlInSe_2$ kristallerinde de 0.32 eV 'luk bir tuzak seviyesinin varlığından söz edilmektedir. Guseinov, et al., (1970) yaptıkları diğer bir çalışmada Bridgman metodu ile elde ettikleri $TlInSe_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerinin oda sıcaklığındaki boşluk mobilitelerinin ve özdirençlerinin sırasıyla 450 ; 65 cm^2/Vs ve $1-2 \times 10^6-10^7$; $1-2 \times 10^8-10^9$ Ω -cm olarak vermişlerdir.

NaCl taban üzerine temel elementler olarak TlSe ve InSe kullanılarak ince film şeklinde hazırlanan $TlInSe_2$ poli-single faz geçişinin sıcaklıkla ilişkisi üzerine yapılan

araştırmada ikili veya üçlü bileşik yarıiletken kristallerin ince film şeklinde hazırlanabilmesi yönünde olumlu sinyaller verilmektedir (Guseinov, et al., 1972a).

Hanias, et al., (1989; 1991; 1992) Tl 'lu üçlü yarıiletken bileşiklerin büyütülmesi ve lineer ve lineer olmayan elektiksel ve optik özellikleri üzerine yaptıkları çalışmalarda bu tür kristallerde negatif diferansiyel rezistans (NDR) olayının varlığına işaret etmişlerdir. Bakhyshev, et al., (1979) TlInSe₂ kristallerinde doğrultuya bağlı olarak elektiksel iletkenliğin değiştiğini, zincirlere paralel ve dik olarak ölçülen iletkenliğin birbirine oranı olan anizotropi katsayısının 2-10 aralığında seyrettiğini belirtmişlerdir. Aliev, et al., (1987) TlGaSe₂ 'de faz dönüşümü bölgesinde elektiksel iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı ile ilgili çalışmalarında elektiksel iletkenlikte ortaya çıkan anormal davranışların kristallerin faz geçişlerinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir.

Agueva, et al., (1979) üçlü yarıiletken bileşiklere farklı metallerle kontak uygulamaları sonucunda meydana gelen değişimleri tartıştıkları çalışmalarında, yüksek rezistiviteli yarıiletken malzemelerde kontak materyalinin ve farklı kontak uygulamalarının optik ve elektiksel karakterizasyonda göz ardı edilemeyecek etkilere sebep olduğuna işaret etmektedirler. Bakhyshev et al., (1990) , Mustafaeva ve Asadov (1990) ve Darvish, et al. (1977) TlInSe₂ ve TlGaSe₂ kristallerinde termal ve elektiksel iletkenlik mekanizmaları üzerinde durmuşlardır. Guseinov et al., (1977; 1985a) ve Allahverdiev et al., (1982a) TlInSe₂ ve TlGaSe₂ kristallerinde elektiksel iletkenliğin basınçla değişimi ile ilgili çalışmalarda özellikle TlInSe₂ 'nin elektiksel iletkenliğinin basınçla çok hassas bir şekilde bağlı olduğunu, dolayısıyla bu yarıiletken bileşikten piezoelektrik özellikleri bakımından bir hayli yarar sağlanabileceğini belirtmektedirler.

Allahverdiev, et al., (1989; 1992) , Kashida, et al., (1992; 1993), Abdullaev (1985) ve Laiho, et al., (1987), özellikle tabakalı TlB³C₂⁶ yarıiletken bileşiklerinde bir veya iki farklı sıcaklıkta commensure-incommensure faz geçişlerinin varlığından bahsederek tabakalı yarıiletken bileşiklerin ferroelektrik faza sahip olduğunu ve dolayısıyla üçlü A³B³C₂⁶ tipli yarıiletken bileşiklere yeni ferroelektrik malzemeler olarak bakılabileceğini belirtmektedirler. Zolin, et al., (1984) , Abdullaeva, et al., (1984) ve Abutalybov, et al., (1986) TlGaS₂ ve TlGaSe₂ numunelerinde toprak alkali merkezlerin fotolüminesans özelliklerini inceleyerek bu yarıiletken bileşiklerin yakın infrared ve görünür bölge için etkin birer ışık kaynağı olarak

değerlendirilebileceğini ileri sürmüşlerdir. Guseinov, et al., (1985b) ve Aliev ve Guseinov (1987) $TlGaSe_2$ kristallerinde büyütme aşamasında Se fazlalığından dolayı oluşan hacimsel kusurların $400-600 \text{ mm}^2$ 'lik konsantrasyona sahip olduğunu x-ışını mikropor analizleriyle tesbit etmişlerdir.

Guseinov, et al., (1986a,b) , Abdullaeva, et al., (1983) $TlInSe_2$ ve $TlGaSe_2$ 'de fotoiletkenlik ölçümleri yaparak bu yarıiletkenler için rekombinasyon seviyeleri ve mekanizmaları ile ilgili sonuçlara stokiometrinin etkisi üzerinde durmuşlardır. Aliev, et al., (1985) ve Bagirzade ve Aliev (1986) $TlInSe_2$, $TlGaSe_2$ ve $TlGa_{1-x}In_xSe_2$ mixed kristallerde fotoiletkenliğe elektrik alanın etkisini araştırarak fotoiletkenliğin x konsantrasyonuna göre değişimi hakkında bilgiler sunmuşlardır. Guseinov, et al., (1985 c,d,e; 1986c,d,e) $TlInSe_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerine Li^+ iyonu interkolasyonu prosesi ve Li^+ interkole edilmiş tabakalı ve zincirli yapıya sahip yarıiletken bileşiklerin elektrik, fotoelektrik ve elektriksel polarizasyon ve depolarizasyon özelliklerini incelemişlerdir. Abdullaeva ve Mamedov (1986) ve Allakhverdiev, et al., (1984) $TlInSe_2$, $TlGaSe_2$ kristallerinin yansıma spektrumlarını inceleyerek bu kristallere ait enerji band diyagramlarını pseudopotansiyel metoduyla hesaplamışlardır.

Viscakas, et al., (1976) , Mamedov, et al., (1986) , Guseinov, et al., (1966 ;1975) $TlB^3C_2^6$ yarıiletken bileşiklerde ısı kapasitesi ve ısısal iletkenlik ölçümleri yaparak ısısal iletkenliğin de elektriksel iletkenlik gibi anizotropik karaktere sahip olduğunu elde etmişlerdir. Allakhverdiev, et al., (1982b;1983) $TlInSe_2$ 'nin farklı polarizasyona sahip elektrik alanlarda temel absorpsiyon spektrumlarının basınçla değişimini incelemişlerdir. Allakhverdiev, et al., (1978), Vinogradov, et al., (1979) , Henkel, et al., (1982) ve Gasanly, et al., (1979;1980) $TlInS_2(Se_2)$ ve $TlGaS_2(Se_2)$ yarıiletken bileşiklerinde farklı basınçlarda Raman Spektroskopisi çalışmaları yaparak bu bileşiklerin kristal yapısı ve uzay grupları hakkında elde ettikleri sonuçları literatürde verilenlerle mukayeseli olarak sunmuşlardır.

Bu tez, 6 bölümden oluşmakta olup 2. bölümde konu ile ilgili geniş teorik açıklamalara yer verilmiştir. 3. bölümde kristal büyütmede kullanılan sistem ve metod açıklanarak elde edilen kristallerin değerlendirilmesi hakkında bilgi verilirken 4. bölümde numune hazırlanışı, deney sistemi, ölçülerin alınması ve değerlendirilmesine yer verilmiştir. Sonuçların genel tartışması 5. bölümde yapılarak 6. bölümde ileride çalışılabilecek konular için teklifler getirildi.

Bu çalışmada, $A^3B^3C_2^6$ tipli yarıiletken bileşiklerin tek kristallerinin büyütülmesi ve bazı elektriksel özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda Bridgman/Stockbarger kristal büyütme sistemi geliştirilmiş ve $TlInSe_2$ ve $TlGaSe_2$ kristalleri büyütülerek $TlInSe_2$ 'de sıcaklığa bağlı Hall ve iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca $TlInSe_2$ 'de uzay yükü ile sınırlı akımların varlığı tesbit edilerek $In-TlInSe_2-In$ simetrik yapılarında uzay yükü ile sınırlı akımlar , daha yüksek elektrik alanlarda ise eşik anahtarlama (threshold switching) ve hafıza anahtarlama (memory switching) hadiseleri sıcaklığa bağlı olarak incelendi. $TlInSe_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerinde lineer bölgedeki akım-voltaj karakteristiklerine ışığın etkisi ($\lambda=850$ nm) araştırılarak çalışılan dalgaboyunda $TlInSe_2$ 'de pozitif fotoiletkenlik , $TlGaSe_2$ 'de ise negatif bir fotoiletkenlik gözlemlendi. Ayrıca $TlGaSe_2$ kristalleri üzerinde I-R (infra-red) absorpsiyon tekniği ile kusurların haritalanması (mapping) ve fotoquenç deneyleri yapılarak kristallerdeki kusurların fotoquenç olup olmadıkları araştırıldı.

2. TEORİ

2.1 Giriş

Bu bölümde, TlInSe₂ ve TlGaSe₂ yarıiletken bileşiklerin kristal yapıları ve enerji-band diyagramları hakkında bilgi verildikten sonra yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik, taşıyıcı yoğunluğu ve mobilitesi, Hall olayı, uzay yükü ile sınırlı akımlar ve anahtarlama prosesleri ve bunların sıcaklığa bağlılığı teorik olarak incelendi.

2.2 $A^3B^3C_2^6$ Tipli Yarıiletken Bileşiklerin Kristal Yapıları

$A^3B^3C_2^6$ tipli yarıiletken bileşikler kristal yapı bakımından A^3C^6 ikili bileşiklerin tamamen benzerleridir. A^3C^6 bileşiklerinde farklı iki tip kristal yapı ve dolayısıyla farklı iki tip mekanizma söz konusudur (Fielding, 1959):

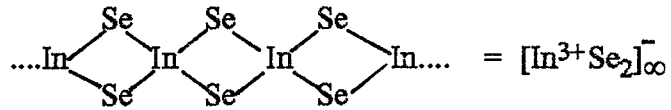
i) GaS(Se,Te) ve InS(Se) fazlarının tümü -CAAC-CAAC- şeklinde 4 katlı tabakalardan oluşmuş tabakalı bir yapıya sahiptirler. Bu çoklu tabakaların her biri içinde atomlar kovalent bağla bağlıdır ve her bir A atomu (katyon) tetrahedral düzende üç C atomu (anyon) ve bir A atomu ile çevrilmiştir. Bu yapılarda meydana çıkan katyon çiftleri elektron fazlalığı için bir dengeleyici olarak rol oynarlar ve tipik yarıiletken bant yapısı oluşur. Komşu çoklu tabakalar arasındaki bağ Van der Waals tipidir ve bu tabakaların birinin diğerine göre pozisyonu bileşikten bileşiğe değişir.

ii) InTe ve TlS(Se) bileşikleri zincirli yapıda kristalleşirler ve bu zincirlerin kompozisyonları AC_2 şeklindedir. Bu zincirlerde her bir A atomu dört C atomu ile tetrahedral olarak çevrilmiştir ve kalan A atomları zincirler arasında yer alırlar. Böylece bu bileşiklerin kimyasal formülleri daha açık bir yazımla $A^{1+}(A^3C_2)^-$ şeklinde verilebilir. Böyle bileşiklerde A atomlarının yarısı tek değerlikli, diğer yarısı üç değerliklidir ve yapının oluşumunda sp^3 hibritleşmesi hakimdir (Mooser ve Person, 1956). Yapısal olarak ikili ancak kimyasal formül olarak üçlü gibi gözüken $A^{1+}(A^3C_2)^-$ gösterimi, ikili yarıiletken bileşiklerden benzer yapıya sahip üçlü yarıiletken bileşiklerin oluşturulmasına sağlam bir zemin oluşturmaktadır. $A^{1+}(A^3C_2)^-$ genel gösteriminde $(A^3C_2)^-$ anyon radikalının yerine K^{3+} katyonunun oluşturduğu $(K^{3+}C_2)^-$ katyon radikalının substitusyonu ile $A^{1+}(K^{3+}C_2)^-$ şeklinde üçlü yarıiletken bileşikler oluşturulur ve bu üçlü bileşikler ikili benzerleri gibi ya tabakalı ya da zincirli yapıya sahiptirler. Tabakalı ve zincirli $A^{1+}(K^{3+}C_2)^-$ yarıiletken bileşiklerinde A^+

kasyonu Tl elementinin özel elektronik konfigürasyonundan dolayı Tl^{+1} şeklinde kabullenildiğinden $A^{1+}(K^{3+}C_2)^-$ gösterimi $Tl^{1+}(K^{3+}C_2)^-$ şekline dönüşür. K^{3+} kasyonu 3-A grubu elementleri (Ga,In), nadir toprak elementleri (Yb,Sr,Sm,Er, Tb,Eu...vs) ve geçiş elementleri (Fe,Co,Ni,Cr...vs) olabilir ve bunların hepsi yapı içerisinde üç değerlikli olarak rol oynarlar. Böylece $Tl^{1+}(K^{3+}C_2)^-$ tipli yarıiletken bileşikler 3-A grubu kasyonlarıyla $TlInS_2(Se_2,Te_2)$ ve $TlGaS_2(Se_2,Te_2)$ şeklinde altı değişik yarıiletken bileşik oluşturma imkanı sağlar. Bu altı yarıiletken bileşikten üçü ($TlInSe_2(Te_2)$ ve $TlGaTe_2$) zincirli, diğer üçü ise ($TlGaS_2(Se_2)$ ve $TlInS_2$) tabakalı yapıya sahiptirler ve bu bileşikler sırasıyla TlSe ve $TlGaS_2$ tipli zincirli-tabakalı kalkojenit üçlü yarıiletken bileşikler diye adlandırılırlar.

2.2.1 TlSe Tipli Yarıiletken Bileşiklerin Kristal Yapısı

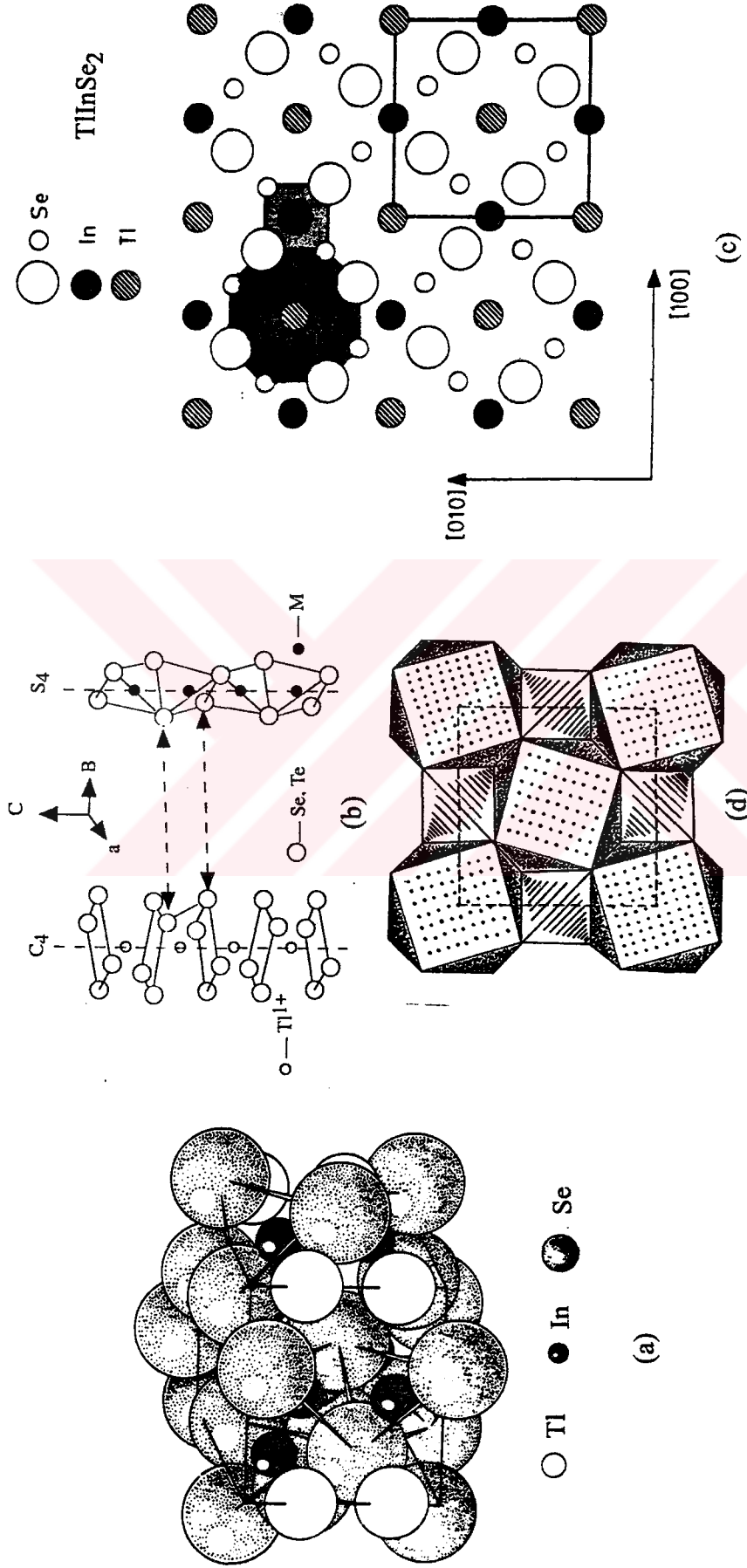
Bu yapının zincirli karakteri, eşit olmayan iki katyon yerinin varlığından kaynaklanmaktadır (Kilday, 1986). Bu durum Şekil 2.1 'de açıkça görülmektedir. Şekil 2.1c 'de gölgeli olarak belirtilen kısımlarda In ve Tl atomik yerleri etrafında anyonların farklı koordinasyonda yer aldıklarına dikkat edilmelidir. In atomları, tetrahedral bir atomik yerde (4 Se atomuna bağlı) Tl atomları ise bir oktahedral atomik yerde (8 Se atomuna bağlı) bulunmaktadır. In atomları ve onu kuvvetli kovalent bağla çevreleyen Se atomları [001] doğrultusu boyunca



şeklinde bir zincir oluştururlar. Bu zincirler oktahedral koordinasyonlu Tl atomlarını çok zayıf iyonik bağlarla bir arada tutarlar. Bu durum tabii olarak bu tipteki yarıiletkenlerde (110) yarıılma düzlemini oluşturur. TlSe tipindeki yarıiletken bileşikler tetragonal örgüye sahip olup, uzay grubu simetrisi $D_{4h}^{18} - I4/mcm$ 'dir (Şekil 2.1).

2.2.2 TlGaS₂ Tipli Yarıiletken Bileşiklerin Kristal Yapısı

$TlGaS_2$ tipli yarıiletken bileşiklerin kristal yapısı, TlSe tipli yarıiletken bileşiklere nazaran şimdiye kadar tamamen çözülememiştir. Tablo 2.1 'de TlSe ve $TlGaS_2$ tipli bileşikler için yapısal veriler listelenmiştir. Müller ve Hahn 'ın (1978) çalışması hariç bu kristaller için atomların uzaysal düzenlenimi ile ilgili açık ve kesin bir bilgi yoktur. Müller ve Hahn 'a (1978) göre $TlGaS_2$ tipli yarıiletken bileşiklerin yapısı, biri



Şekil 2. (a) TlInSe₂ yarıiletken bileşiğinin kristal yapısı, b) TlInSe₂ yarıiletken bileşiğinin kristal yapısının kısımları, c) [001] doğrultusundan görünüş, d) Polihedraların görünüşü. Yapı tetragonaldır ve uzay grubu (14/mcm) dir. Şekil 2.1.c 'nin sağ alt köşesindeki kare, birim hücrenin iz düşümüdür ve buradan atomların üç düzlemi görülebilir. Bu düzlemlerin c örgü vektörünün büyüklüğüne nispeten üstteki düzleme mesafeleri : Üst Se düzlemi 0, kasyon düzlemi için -1/4 ve -1/2, ikinci Se düzlemi için -3/4 mesafesindeki ikinci kasyon düzlemi, -1/4 mesafesindeki birinci kasyon düzlemindeki atomlarla aynı pozisyona sahiptir ve bu yüzden şekilde görülmemektedir. Benzer olarak -1 mesafesindeki diğer Se düzlemi üst Se düzlemi ile örtüldüğünden görülmemektedir. TlInSe₂ 'nin yapısı ikili TlSe yapısının benzeridir ve TlSe 'deki Tl atomlarının yarısının yerine In atomları geçmiştir. TlSe 'de kationlar iki eşit olmayan atomik yerdedirler ve bu Şekil2.1.c 'de gölgeli çizilmiş kısımla belirtilmiş atomik yerlere karşılık gelmektedir. Her bir atomik etrafındaki anyonların koordinasyonunun bir durumda tetrahedral, diğer durumda oktahedral olduğuna dikkat edilmelidir. Bu durum, Şekil 2.1.d 'de daha açık olarak görülmektedir. TlInSe₂ 'de bütün In atomları tetrahedral yerlerde ve bütün Tl atomları oktahedral yerlerde (Kilday and Margaritondo, 1986).

diğerine göre 90° dönmüş iki boyutlu alternatif tabakalar şeklinde temsil edilmektedir ve onların muhtemel uzay grubu olarak C_s^4 veya $C_{2h}^6 - 2/m$ olabileceği şeklinde farklı iddialar vardır. Şekil 2.2a,c 'de TlGaS₂ tipli yarıiletkenler için tahmin edilen hücrenin uzaysal görünümü ve yapının temsili stereografik görünümü verilmiştir. Şekil 2.2a 'da anyonların oluşturduğu tabakaların dizilişi ve bu tabakalar arasında Tl¹⁺ iyonlarının pozisyonları görülmektedir. $K_4^{3+}C_{10}$ polihedraları, adamantin yapısına benzer şekilde geleneksel köşeli K^3+C_4 tetrahedraları tarafından oluşturulurlar. Buna ilaveten bu $K_4^{3+}C_{10}$ polihedraları $\infty^2(K^3+C_2)$ şeklinde (001) düzlemine paralel birbirine göre 90° dönmüş sıralı tabakalar oluşturacak şekilde 4 en yakın komşu polihedralar ile iç içe girerek yoğun bir yapı oluşturur. Bu adamantine benzer hücrelerin en üst ve en alt köşeleri [110] ve $[\bar{1}\bar{1}0]$ doğrultularındadır ve böyle iki tabaka bir birim hücre içerisinde [001] doğrultusu boyunca dizilmiştir. Bir birini izleyen tabakalardan birinin diğerine göre 90° dönmesiyle hücre içerisinde oluşan trigonal prizmatik boşlukların merkezlerinde Tl¹⁺ iyonları [110] ve $[\bar{1}\bar{1}0]$ doğrultuları boyunca yerleşirler. Şekil 2.2b,c yukarıda sözü edilen özellikleri daha açık olarak değerlendirme imkanı verir.

2.3 TlInSe₂ ve TlGaSe₂ Yarıiletken Bileşiklerinin Enerji-Band Yapıları

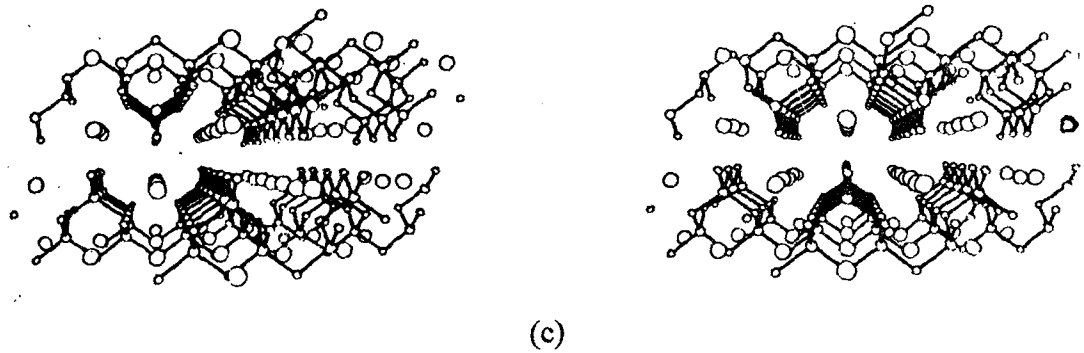
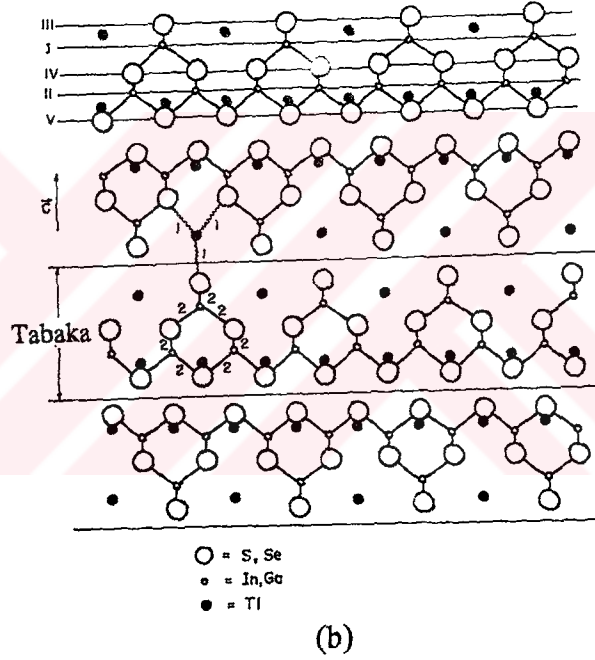
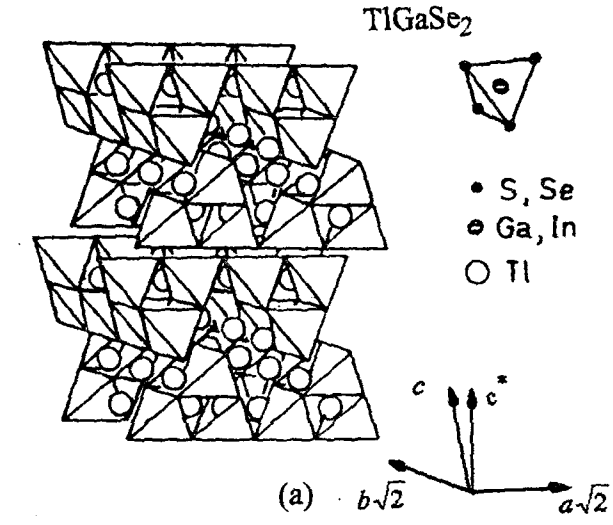
TlInSe₂ ve TlGaSe₂ bileşiklerinin enerji-bant yapıları sırasıyla Allakhverdiev, et al., (1983) ve Abdullaeva ve Mamedov (1986) tarafından pseudopotansiyel metodu kullanılarak hesaplanmış ve çizilmiştir (Şekil 2.3). Bu bileşikler için Γ ve Y noktaları arasında yasak enerji aralığı sırasıyla 1,16 ve 2,0 eV olarak elde edilmiştir. Haniias et al., (1989;1992) transmission ölçümleri sonucunda bu bileşiklerinin direk ve indirek bant aralığının sıcaklığa bağlılığını inceledikleri çalışmalarında TlInSe₂ için sıcaklık katsayılarının $(dE_g^{d,i} / dT)$ pozitif, TlGaSe₂ için ise negatif olduğunu elde etmişlerdir. TlInSe₂ 'nin pozitif sıcaklık katsayısına sahip olmasının oldukça sık rastlanan ilginç bir durum olduğunu ve TlInSe₂ 'nin özelliklerinin incelenmesinde bu özelliğin dikkate alınması gerektiğini belirtmişlerdir.

Tablo 2.1. TlInSe₂ ve TlGaSe₂ yarıiletken bileşiklerine ait örgü parametreleri ve kristal yapıları

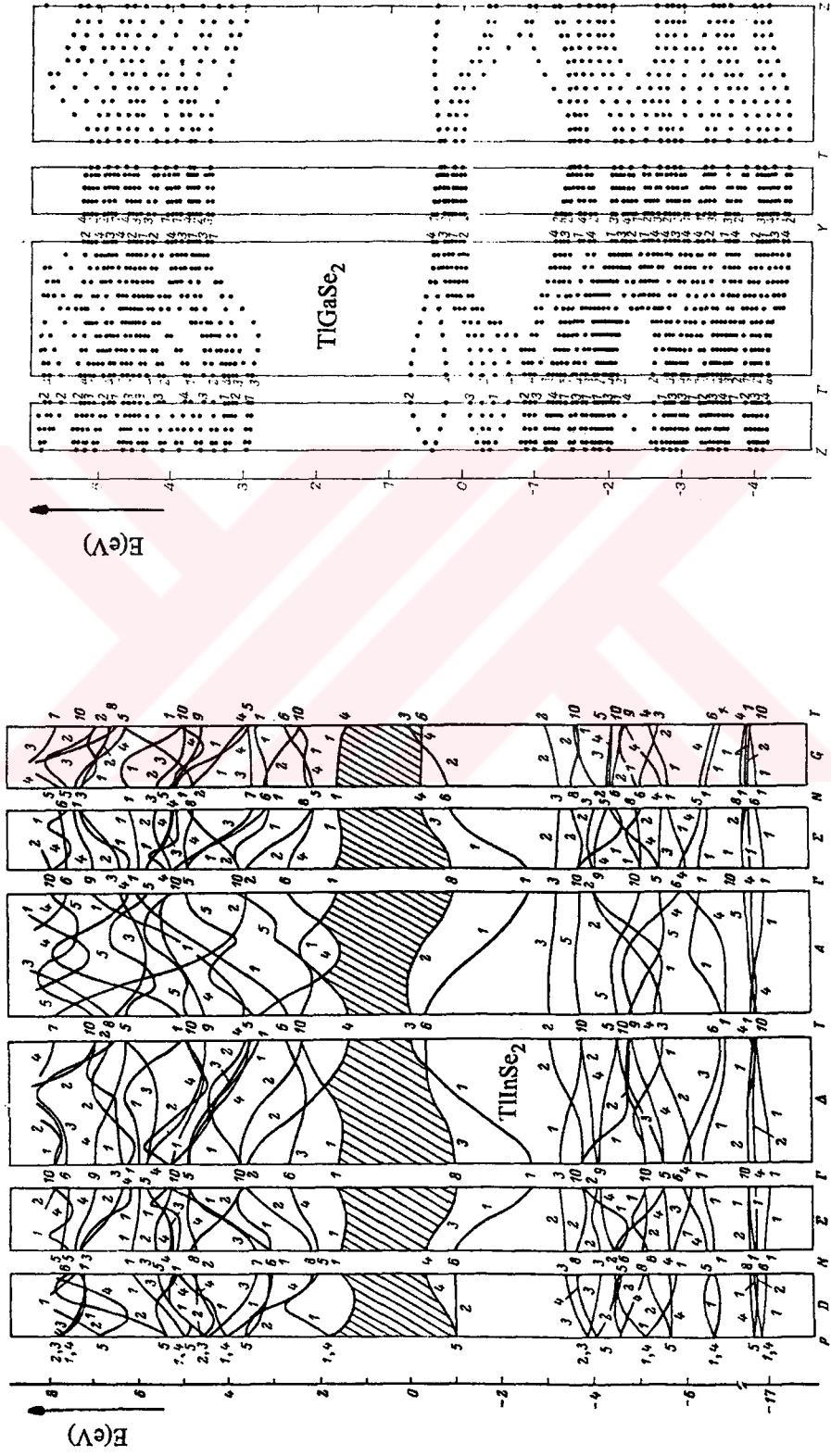
Bileşik	Kristal Yapı	Kristal Simetrisi	Z	Latis parametreleri (Å ^o)	Kaynak
TlInSe ₂	TlSe	Tetragonal	4	a=8.002, c=7.015	Guseinov, et al., 1970
	"	"	4	a=8.020, c=6.826	Guseinov, et al., 1969
	"	"	4	a=8.020, c=7.15	Guseinov, et al., 1972a*
	"	"	2	a=8.075, c=6.847	Müller, et al., 1974
	"	"	4	a=8.02, c=7.105	Abdullaev ve Aliev, 1980
	"	"	?	a=8.027, c=6.8269	Bahaskara, et al., 1988
TlGaSe ₂	TlSe	Tetragonal	4	a=8.147, c= 7.082	Hahn ve Welmann, 1967
	"	"	16	a=7.626, c=30.56	Hahn ve Welmann, 1967
	"	"	16	a=7.64, c=30.83	Guseinov, et al., 1969
	"	"	16	a=7.644, c=30.832	Guseinov, et al., 1972b
	?	Monoklinik	16	a=b=7.60, c=31.36, α=90.55	Isaacs ve Feichtner, 1975
TlGaSe ₂ **	TlGaSe ₂	"	16	a=b=10.77, c=15.64, α=100.6	Müller ve Hahn, 1978
	TlSe	Tetragonal	4	a=8.053, c=6.417	Range, et al., 1977

* Bu bileşik NaCl taban üzerine ince film olarak hazırlanmıştır.

**Yüksek basınç fazı



Şekil 2.2.a) $TlBC_2$ yarıiletken bileşiğinde anyonik tabakaların dizilişi ve onların arasında Tl^+ iyonlarının pozisyonları (B=Ga, In ve C=S, Se), b) ac düzleminden $TlBC_2$ kristal yapısının iz düşümü, c) $TlBC_2$ yapısının temsili steografik görünümü (Henkel, et al., 1982).



(b)

(a)

Şekil 2.3.a) TlInSe₂, b) TlGaSe₂ yarıiletken bileşiklerinin enerji-band diyagramı (Allakhverdiev, et al., 1983; Abdullaeva and Mamedov, 1986).

2.4 Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenlik, Taşıyıcı Yoğunluğu, Mobilite ve Bunların Sıcaklığa Bağlılığı

Yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri, termal uyarma sonucu olarak meydana gelebildiği gibi onların ihtiva ettikleri çok az yoğunlukta yabancı maddeler, örgü bozuklukları yahut kimyasal yapılarını teşkil eden atomlardan bazılarının eksik olması dolayısıyla da ortaya çıkabilir. Genel olarak kimya bakımından saf olup bant yapısı itibariyle yarıiletken olan cisimlere *asal yarıiletken* adı verilir. Asal bir yarıiletkene belirli bir oranda yabancı madde katıldığı taktirde oluşan yarıiletkene de *katkılı yarıiletken* adı verilir (Şekil 2.4). Her yarıiletken malzeme (ister asal, ister katkı) yüksek sıcaklıklarda asal yarıiletken olarak davranırken düşük sıcaklıklarda katkı yarıiletken olarak davranırlar. Asal bir yarıiletkende iletkenlik bandına geçen elektronlar valans bandında kendi sayıları kadar boşluk bırakacaklarından serbest elektron sayısı (n_o) boşluk sayısına (p_o) eşittir ve bunların enerji dağılımları

$$f(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (2.1)$$

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile belirlenir. Asal bir yarıiletken için elektron ve boşlukların konsantrasyonları ve Fermi enerjisi sırasıyla

$$n_o = N_c \exp\left[\frac{E_f - E_i}{k_B T}\right] \quad (2.2)$$

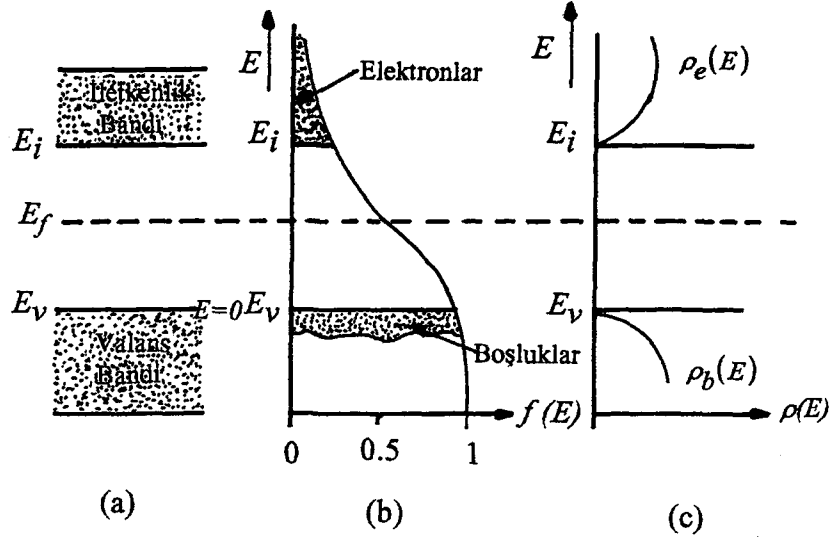
$$p_o = N_v \exp\left[\frac{E_v - E_f}{k_B T}\right] \quad (2.3)$$

$$E_f = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_b^*}{m_e^*} \right) \quad (2.4)$$

şeklinde verilir. Burada

$$N_c = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad N_v = 2 \left(\frac{m_b^* k_B T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.5)$$

şeklinde ve sırasıyla iletkenlik ve valans bandındaki efektif hal yoğunluklarını tanımlar.



Şekil 2.4 a) Bir yarıiletkende iletkenlik ve valans bantlarının görünüşü, b) Dağılım fonksiyonu, c) Elektron ve boşluklar için hallerin yoğunluğu, d) Bir yarıiletkende donör ve akseptör seviyeleri.

(2.4) ifadesinde E_y , yasak enerji aralığını m_e^* ve m_b^* ise sırasıyla elektron ve boşlukların efektif kütlelerini, k_B Boltzman sabitini, T mutlak sıcaklığı ve \hbar indirgenmiş Planck sabitini temsil etmektedir. Katkılı iletkenlik bölgesinde E elektrik alanı sebebiyle oluşan J akım yoğunluğu

$$J = n_o e v_d \quad (2.6)$$

şeklinde verilir. Burada v_d taşıyıcıların sürüklenme hızını temsil etmektedir. Taşıyıcıların termal hızları ihmal edildiğinde yüklerin hareket denklemi

$$d(mv_d) / dt + mv_d / \langle \tau_m \rangle = eE \quad (2.7)$$

yazılabilir. Burada $m v_d$ taşıyıcıların momentumu ve $\langle \tau_m \rangle$ ortalama momentum relaksasyon zamanıdır. (2.7) ifadesinde ikinci terim sürtünme terimi olarak tanımlanır ve taşıyıcıların kristal boyunca sürüklenmesinden ortaya çıkar. Sürtünmenin kristal örgünün atomlarının ayrı ayrı titreşimlerine bağlı olması $\langle \tau_m \rangle$ 'nin sıcaklığa bağlılığını ortaya koyar. Kararlı durumda ilk terim yok olur ve sürüklenme hızı v_d , E elektrik alanı ile

$$|v_d| = \mu_s^e |E| \quad (2.8)$$

şeklinde orantılıdır. Orantılılık faktörü

$$\mu_s^e = (|e|/m) \langle \tau_m \rangle \quad (2.9)$$

elektronların sürüklenme mobilitesi olarak adlandırılır. Bu ifade (2.6) ile birleştirilirse akım yoğunluğu

$$J = \sigma E \quad (2.10)$$

olarak elde edilir. Burada

$$\sigma = n_o e \mu_s^e = (n_o e^2 / m) \langle \tau_m \rangle \quad (2.11)$$

şeklinde elektriksel iletkenlik ve iletkenliğin tersi ($1/\sigma = \rho$) öz direnç olarak tanımlanır. İletkenlikten sorumlu taşıyıcılar elektronlar ve boşluklar olduğu durumda

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_b = n_o e \mu_s^e + p_o e \mu_s^b \quad (2.12)$$

şeklinde yazılabilir. Burada μ_s^e ve μ_s^b sırasıyla elektron ve boşluklara ait sürüklenme mobilitelidir. Katkılı yarıiletken durumunda $n_o \neq p_o$ olduğundan n_o ve p_o ' n büyüklüğüne göre yarıiletken n veya p tipi olarak davranır. Asal yarıiletken durumunda (2.12) ifadesi

$$\sigma = n_i e (\mu_s^e + \mu_s^b) \quad (2.13)$$

halini alır. Burada n_i asal konsantrasyonu belirtmektedir. Yarıiletkenlerin öz elektriksel iletkenliği sıcaklığa bağlıdır ve bu bağlılık genellikle aşıkardır. Asal bölgede bir

yariletken göz önüne aldığımızda onun öz iletkenliği (2.13) ifadesiyle verilir. Bu durumda (2.2) ifadesi ile (2.13) ifadesi birleştirilirse

$$\sigma = N_c e (\mu_s^e + \mu_s^b) \exp (E_f - E_i) / k_B T \quad (2.14)$$

elde edilir. Fermi enerjisi $E_f = E_y / 2$ olduğundan (2.14) ifadesi

$$\sigma = N_c e (\mu_s^e + \mu_s^b) \exp -E_y / 2 k_B T \quad (2.15)$$

halini alır. Böylece, öz elektriksel iletkenliği sıcaklığa bağlı olarak

$$\sigma = f(T) \exp -E_y / 2 k_B T \quad (2.16)$$

şeklinde bağlayabiliriz (Omar, 1975). Bu ifadede $f(T)$ sıcaklığa oldukça zayıf bağlılık gösteren polinom şeklinde bir fonksiyondur. Ancak σ 'nın seyri çok daha büyük bir şiddetle exponansiyel faktörün tesiri altındadır ve dolayısıyla $f(T)$ 'nin sıcaklığa bağlılığı ihmal edilebilir. Elektronlar için mobilite sıcaklığa bağlı olarak

$$\mu_s^e = \frac{e l_e}{m_e^{1/2} (3k_B T)^{1/2}} \quad (2.17)$$

şeklinde ifade edilir. Benzer ifade boşluklar için de yazılabilir. (2.17) ifadesinden mobilitenin $T^{-1/2}$ ile sıcaklığa bağlı olduğu görülmektedir. l_e ortalama serbest yolu çeşitli saçılmalara bağlı olması yanında T^{-1} ile sıcaklığa bağlıdır. Böylece mobilitenin $C T^{-3/2}$ şeklinde sıcaklığa bağlı olduğu sonucuna varılır (Omar, 1975). Benzer olarak mobilitelerin de sıcaklığa bağlılıkları exponansiyel faktör yanında ihmal edilebilir. Böylece öz elektriksel iletkenlik sıcaklıkla exponansiyel olarak bir artış sergiler. (2.16) ifadesi yardımıyla E_y tayin edilebilir.

Yariletken asal bölgede olmadığı durumlarda elektriksel iletkenlik (2.12) ifadesiyle verilir ve bu durumda σ 'nın sıcaklığa bağlılığı yukarıdaki gibi kesin değildir. Katkılı yariletken durumunda yasak enerji aralığında $\Delta E_d = E_i - E_d$ ve $\Delta E_a = E_a - E_v$ şeklinde donör ve akseptör seviyeleri mevcuttur (Şekil 2.4). Nötral ve toplam donör yoğunluklarının oranı için

$$N_d^*/N_d = \left\{ \frac{1}{g_d} \exp \left[\frac{(E_d - E_f)}{k_B T} \right] + 1 \right\}^{-1} \quad (2.18)$$

ve

$$N_d = N_d^* + N_{d^+} \quad (2.19)$$

ifadeleri kullanıldığında

$$N_d^*/N_{d^+} = g_d \exp \left[\frac{(E_f - E_d)}{k_B T} \right] \quad (2.20)$$

şeklinde elde edilir (Seeger, 1991). Burada N_d , N_d^* ve N_{d^+} sırasıyla donör, nötral donör ve bir kez iyonlaşmış donör konsantrasyonlarını, g_d ise kirlilik spin yozlaşmasını temsil etmektedir. (2.20) ifadesinde $\Delta E_d = E_f - E_d$ ve (2.2) eşitliği kullanılarak

$$N_d^*/(N_{d^+} n_o) = (g_d / N_c) \exp (\Delta E_d / k_B T) \quad (2.21)$$

elde edilir. ΔE_d enerjisi



reaksiyon denkleminde göre ısı ile oluşturulabilir. Şayet (2.21) ifadesinde N_d^* yerine $N_d - N_{d^+}$ yazılır ve N_{d^+} 'ya göre çözüm yapılırsa

$$N_{d^+} = \frac{N_d}{\frac{g_d n_o}{N_c} \exp (\Delta E_d / k_B T)} \quad (2.23)$$

ifadesi elde edilir. Yük nötrallığı, pozitif yüklerin negatif yüklere eşit olmasını gerektirir. Böylece

$$p_o + N_{d^+} = n_o + N_{a^-} = n_o + N_a - N_{a^*} \quad (2.24)$$

yazılabilir. n tipi bir yarıiletkende boşluklar ve nötral akseptörler ihmal edilebilir. Bu durumda

$$N_{d^+} \approx n_o + N_a \quad (2.25)$$

yazılabilir. Bu ifade (2.23) ile birleştirilirse

$$n_o \left(\frac{n_o + N_a}{N_d - N_a - n_o} \right) = \frac{N_c}{g_d} \exp(-\Delta E_d / k_B T) \quad (2.26)$$

elde edilir. (2.5) denkleminde göre N_c , $T^{3/2}$ ile orantılıdır. g_d kirlilik spin yozlaşması yüksek sıcaklıklarda 2 olarak alınabilir (Blakemore, 1987). Böylece (2.26) ifadesi

$$n_o \left(\frac{n_o + N_a}{N_d - N_a - n_o} \right) = \frac{N_c}{2} \exp(-\Delta E_d / k_B T) \quad (2.27)$$

şeklini alır. Benzer düşüncelerle p tipi bir yarıiletken için

$$N_a^- = \frac{N_a}{\frac{g_a p_o}{N_v} \exp(\Delta E_d / k_B T)} \quad (2.28)$$

$$p_o \left(\frac{p_o + N_d}{N_a - N_d - p_o} \right) = \frac{N_v}{2} \exp(-\Delta E_a / k_B T) \quad (2.29)$$

ifadeleri yazılabilir. Düşük sıcaklıklarda $n_o \ll N_a$ ve $N_d - N_a$, $p_o \ll N_d$ ve $N_a - N_d$ olduğundan

$$n_o = \left(\frac{N_d - N_a}{N_a} \right) \frac{N_c}{2} \exp(-\Delta E_d / k_B T) \quad (2.30)$$

$$p_o = \left(\frac{N_a - N_d}{N_d} \right) \frac{N_v}{2} \exp(-\Delta E_a / k_B T) \quad (2.31)$$

elde edilir. N_c ve N_v (2.5) ifadesine göre $T^{3/2}$ 'nin fonksiyonu olduğundan (2.30) ve (2.31) ifadeleri

$$n_o = C \left(\frac{N_d}{N_a} - 1 \right) T^{3/2} \exp(-\Delta E_d / k_B T) \quad (2.32)$$

$$p_o = C \left(\frac{N_a}{N_d} - 1 \right) T^{3/2} \exp (-\Delta E_a / k_B T) \quad (2.33)$$

halini alır. Burada

$$C = \left(\frac{m_{e,b}^* k_B}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.34)$$

ifadesiyle verilen bir sabittir. $\ln (n_o / T^{3/2})$ veya $\ln (p_o / T^{3/2})$ 'nin $1/T$ 'ye karşı çiziminden eğimi $-\Delta E_d / k_B T$ veya $-\Delta E_a / k_B T$ olan doğru elde edilir ve buradan donör veya akseptörlerin iyonizasyon enerjileri tayin edilebilir. Elde edilecek ΔE_d veya ΔE_a değerleri (2.30) veya (2.31) ifadelerinde kullanılarak N_d / N_a veya N_a / N_d oranları (kompansasyon oranları) hesaplanabilir.

2.5 Hall Olayı ve Hall Mobilitesi

Hall olayı, yarıiletkenlerin serbest taşıyıcı yoğunluğu ve mobilitesi yanında yarıiletkenin tipini tayin etmek için kullanılır. Üzerinden akım geçen bir yarıiletken numunede akıma dik doğrultuda bir magnetik alan uygulandığı zaman magnetik alana ve akıma dik doğrultuda numunenin karşılıklı yüzeyleri arasında oluşan potansiyel, Hall potansiyeli ve bu olay da Hall olayı olarak bilinir. Şekil 2.5 'deki dikdörtgenler prizması şeklinde p-tipi bir numunede x doğrultusunda I akımı ve buna dik doğrultuda (z) B magnetik alanı uygulandığında I_x akımı

$$I_x = e w t p_o v_x \quad (2.35)$$

ve x doğrultusu boyunca ölçülen V_ρ voltajı

$$V_\rho = \frac{\rho s I_x}{w t} \quad (2.36)$$

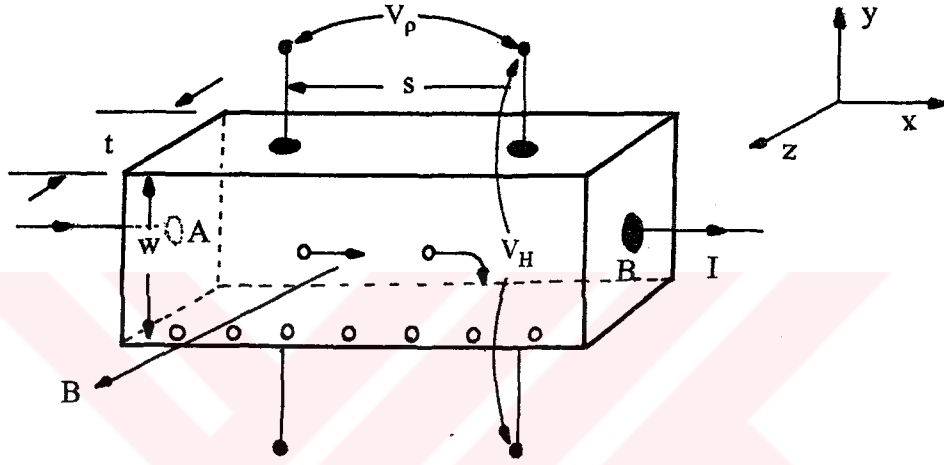
şeklinde yazılabileceği için numuneye ait öz direnç

$$\rho = \frac{w t}{s} \frac{V_\rho}{I_x} \quad (2.37)$$

ifadesi ile verilir (Dieter, 1990). Boşluklar üzerine etki eden kuvvet

$$F = e (E + v \times B) \quad (2.38)$$

şeklindedir. Akım akışı ile oluşan kuvvet ve magnetik alan kuvvetleri boşlukları ok istikametinde numunenin alt yüzeyine doğru saptırırlar ve alt yüzeyde boşluklar birikir.



Şekil 2.5. p-tipi bir yarıiletkeninde Hall olayının şematik gösterimi.

(2.38) ifadesi (2.35) ile birleştirilirse

$$E_y = -B v_x = -\frac{B I_x}{e w t p_0} \quad (2.39)$$

elde edilir. y doğrultusundaki E_y elektrik alanı

$$V_H = -\int_0^w E_y dy = \int_0^w \frac{B I_x}{e w t p_0} dy = \frac{B I_x}{e t p_0} \quad (2.40)$$

Hall voltajını oluşturur. Böylece, boşluklar ve elektronlar için Hall katsayıları ve konsantrasyonları sırasıyla

$$R_b = \left(\frac{t V_H}{B I_x} \right) = \frac{1}{p_0 e}, \quad R_e = \left(\frac{t V_H}{B I_x} \right) = -\frac{1}{n_0 e} \quad (2.41)$$

$$p_o = \frac{1}{e R_b} , n_o = - \frac{1}{e R_e} \quad (2.42)$$

şeklinde ifade edilirler. İletkenlik ve valans bandındaki yozlaşmanın derecesine ve saçılma tipinin baskınlığına bağlı olarak 1 ile 2 arasında değişen nümerik Hall saçılma faktörü (r) dikkate alındığı zaman (2.41) ifadesi

$$R_b = \frac{r_b}{p_o e} , R_e = - \frac{r_e}{n_o e} \quad (2.43)$$

halini alır (Smith, 1978). Hall saçılma faktörü

$$r = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \quad (2.44)$$

şeklinde ifade edilir. Burada τ , taşıyıcıların ard arda iki çarpışması arasında geçen zamandır. Bu zamanın büyüklüğü taşıyıcıların enerjisine bağlıdır ve değeri, katı için kabul edilen enerji - bant yapısı ve saçılma mekanizmasına göre değişir. Hall mobilitesi

$$\mu_H = \frac{|R_H|}{\rho} = |R_H| \sigma \quad (2.45)$$

şeklinde tanımlanır. Hall mobilitesi, sürüklenme mobilitesi ile özdeş olmayıp (2.44) ifadesindeki Hall saçılma faktörüne bağlıdır ve

$$\mu_H^e = r_e \mu_s^e = |R_H| \sigma , \mu_H^b = r_b \mu_s^b = |R_H| \sigma \quad (2.46)$$

şeklinde verilirler (Hackman, et al., 1981). Elektron ve boşlukların her ikisinin de bulunduğu yarıiletken için Hall katsayısı

$$R = - \frac{1}{e} \frac{b^2 r_e n_o - r_b p_o}{(b n_o + p_o)^2} \quad (2.47)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $b = \mu_s^e / \mu_s^b$ ile verilmektedir. Asal yarıiletken için ($n_o = p_o = n_i$) bu deklemler

$$R = \frac{1}{en_i} \frac{(\mu_s^b - \mu_s^e)}{(\mu_s^b + \mu_s^e)} \quad (2.48)$$

haline , p ve n tipi yarıiletken için ise (2.41) ifadesine dönüşür.

2.6 Uzay Yüğü İle Sınırlı Akımlar (SCLC)

Yüksek öz dirençli bir yarıiletken veya yalıtkanda taşıyıcı yoğunlukları azdır. Bu maddelere uygun kontaklar uygulamak suretiyle simetrik veya simetrik olmayan yapılar oluşturularak ölçülebilir akımlar elde etmek mümkündür. Bir yarıiletken veya yalıtkana omik kontak uygulayarak vakum tüp diyottakine benzer *uzay yükü ile sınırlı akımlar (Space Charge Limited Current=SCLC)* elde edilebilir.

2.6.1 Simetrik Metal - Yarıiletken - Metal Yapılarında Akım İletimi

Simetrik metal-yarıiletken-metal yapıları yarıiletkenin her iki yüzeyine omik kontak yapılarak oluşturulan n^+nn^+ ve p^+pp^+ şeklindeki yapılardır. Basit ve kısa olması bakımından n^+nn^+ yapısındaki akım iletimini tartışacağız. Şekil 2.6 'da yapının dengede ve gerilim uygulandığında iletkenlik bandının durumu görülmektedir. Böyle bir yapıda omik kontakta salınan taşıyıcılar katot önünde bir elektron bulutu meydana getirir. Bu durum, katot önünde zahiri bir katot oluşturur. Zahiri katot gerçek katoda göre daha fazla taşıyıcıya sahiptir. Bu uzay yükü yapıdan geçen akımı sınırlar. Akım iletimi uygulanan elektrik alandan dolayı meydana gelen sürüklenme terimi ile taşıyıcı yoğunluk gradiyentinden dolayı meydana gelen difüzyon teriminin toplamı olup

$$J = J_s + J_d = e\mu_s^e n_o E - eD_e \frac{dn_o}{dx} \quad (2.49)$$

şeklinde yazılabilir. Burada D_e elektronlar için difüzyon sabiti μ_s^e elektronların sürüklenme mobilitesi n_o serbest elektron yoğunluğu ve E uygulanan elektrik alandır. (2.49) ifadesindeki difüzyon terimi zahiri katot ile gerçek katot arası uzaklığın çok küçük olması nedeniyle ihmal edilebilir. Omik kontakta yapıya giren yük ile elektrik alan arasındaki ilişki

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho(x)}{\epsilon\epsilon_0} = -\frac{n_0 e}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2.50)$$

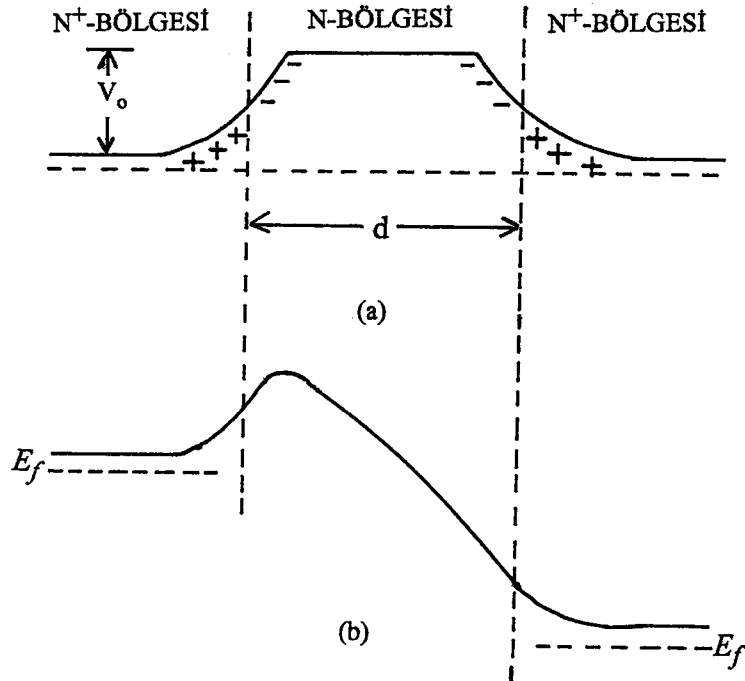
Poisson denklemi ile verilir. Bu ifadede ϵ yarıiletkenin dielektrik sabiti $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m elektriksel geçirgenlik ve n_0 yapıya giren taşıyıcı konsantrasyonudur.

Kristal boyunca taşıyıcı yoğunluğunun değişmediği kabul edilirse (2.49) ve (2.50) ifadeleri arasında n_0 yok edilerek

$$J = -\epsilon\epsilon_0 \mu_s^e E \frac{dE}{dx} \quad (2.51)$$

elde edilir. Bu denklemin $x=0$ 'da $V=0$, $dV/dx=0$ ve $x=d$ 'de $V=V_d$ sınır şartları altında çözülmesi ile akım-voltaj bağıntısı elde edilir. Burada d anot ile katot arasındaki mesafedir. (2.51) ifadesinin birinci sınır şartları altında çözülmesi ile

$$\frac{dV}{dx} = -E(x) = \left(-\frac{2J_x}{\epsilon\epsilon_0 \mu_s^e} \right)^{1/2} \quad (2.52)$$



Şekil 2.6. a) Denge durumunda n+nn+ yapısının iletkenlik bant diyagramı, b) Gerilim uygulandığında n+nn+ yapısının iletkenlik bant diyagramı.

bağıntısı elde edilir. Bu denklemin ikinci sınır şartı altında integre edilmesi ile

$$V_d = \frac{2}{3} \left(-\frac{2J_x}{\epsilon\epsilon_0\mu_s^e} \right)^{1/2} d^{3/2} \quad (2.53)$$

ve

$$-J = \frac{9}{8} \epsilon\epsilon_0\mu_s^e \frac{V_d^2}{d^3} \quad (2.54)$$

elde edilir ki bu ifade, tek taşıyıcı hali için uzay yükü ile sınırlı akım (SCLC) bağıntısıdır. Bu ifade *Child Kanunu* veya *Mott-Gurney Kanunu* olarak bilinirse de (Mott ve Gurney, 1940) çoğu zaman, *tuzaksız SCL akımları için kare kanunu* olarak kullanılır.

Omik kontakta yapıya giren taşıyıcı yoğunluğu kristalin taşıyıcı yoğunluğundan küçük olduğu zaman ($n < n_o$) elde edilecek akım Ohm kanununa uyar. n_o yarıiletkenin taşıyıcı yoğunluğu olmak üzere

$$J_\Omega = \sigma E = \frac{1}{\rho} E = \frac{1}{\rho} \frac{V_d}{d} = en_o\mu_s^e \frac{V_d}{d} \quad (2.55)$$

olduğundan (2.54) ve (2.55) ifadelerinden omik akımdan kare kanununa geçiş gerilimi, $V_d = V_g$ 'de $J_\Omega = J_{SCL}$ olacağından

$$V_g = \frac{8}{9} \frac{en_o d^2}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2.56)$$

şeklinde tanımlanabilir. Serbest elektronun katot ve anot arasından geçiş süresi,

$$v = \mu_s^e E = \mu_s^e \left(\frac{V}{d} \right) \quad \text{ve} \quad t = \left(\frac{d^2}{\mu_s^e V} \right) \quad (2.57)$$

olduğundan geçiş geriliminde taşıyıcı geçiş zamanı t_g dielektrik veya omik durulma zamanı t_Ω birbirine eşit olacağından

$$t_g = d^2 / \mu_s^e V_g \cong \frac{\epsilon \epsilon_0}{en_o \mu_s^e} \quad (2.58)$$

şeklinde elde edilir (Lampert, 1970).

(2.54) ifadesi ile verilen akım-gerilim bağıntısı ideal kristal hali için geçerlidir. Bir kristalde kusurlar sebebiyle boş enerji seviyeleri ortaya çıkar. Bu seviyeler iletkenlik bandının altında yer alacağından serbest taşıyıcılar için tuzak olarak davranırlar. Bu tuzak seviyeleri tarafından taşıyıcıların yakalanması akımın azalmasına neden olur. Fermi enerji seviyesinin altında yer alan tuzaklara *derin tuzak*, üzerinde yer alanlara ise *sığ tuzak* denir. Fermi dağılım kanununa göre Fermi enerji seviyesinin altında yer alan tuzaklar dolu olduğundan akım iletiminde etkin olmazlar. Bunun tersine sığ tuzaklar boş olduklarından akım iletiminde etkin olmazlar. Bu durumda katot ile anot arasında birim alan başına enjekte olmuş serbest yük

$$Q = (\rho + \rho_t) d \quad (2.59)$$

ifadesiyle verilir. Burada ρ ve ρ_t sırasıyla ortalama serbest ve tuzaklanmış yük konsantrasyonlarıdır. Dejenere olmayan bir yarıiletken için serbest elektron konsantrasyonu (2.2) ifadesiyle bellidir. E_t seviyesinde elektronlarla tuzakların konsantrasyonu Fermi-Dirac dağılımına göre

$$n_{t,o} = \frac{N_t}{\left(\frac{1}{g}\right) \exp \left[(E_t - E_f) / k_B T \right] + 1} = \frac{N_t}{\frac{1}{g} \left(\frac{N}{n_o} \right) + 1} \quad (2.60)$$

$$N = N_c \exp \left[(E_t - E_i) / k_B T \right]$$

şeklinde verilir. Burada N_t tuzakların konsantrasyonu, g ise daha evvelce belirtildiği gibi dejenerelik faktörüdür. Şekil 2.7 'de görüldüğü gibi bir elektrik alanının varlığında (düşük voltajlarda) serbest ve tuzaklanmış elektronlar arasında oluşan denge sonucu enjeksiyondan dolayı serbest elektron sayısı artacaktır. Bu durumda serbest elektron konsantrasyonu yerine n , E_f Fermi enerjisinin yerine de E_F yazmak uygundur. Serbest ve tuzaklanmış elektronların her ikisinin varlığında

$$n = n_e + n_o = N_c \exp \left[(E_F - E_i) / k_B T \right] \quad (2.61)$$

ile ifade edilir. Burada n_e enjekte olmuş serbest elektronların konsantrasyonudur. Böylece tuzaklanmış elektron konsantrasyonu n_t , (2.60) ifadesinde E_f yerine E_F alınarak

$$n_t = n_{t,e} + n_{t,o} = \frac{N_t}{\left(\frac{1}{g} \right) \exp \left[(E_t - E_F) / k_B T \right] + 1} = \frac{N_t}{\frac{1}{g} \left(\frac{N}{n} \right) + 1} \quad (2.62)$$

şeklini alır. Burada $n_{t,e}$ enjekte olduktan sonra tuzaklanmış elektron konsantrasyonudur. Şimdi, şayet E_t enerjili tek bir elektron tuzağı E_F seviyesinin üzerinde mevcutsa, yani $(E_t - E_F) / k_B T > 1$ ise (bu durumda E_f , E_t 'den aşağıda yer alacaktır)

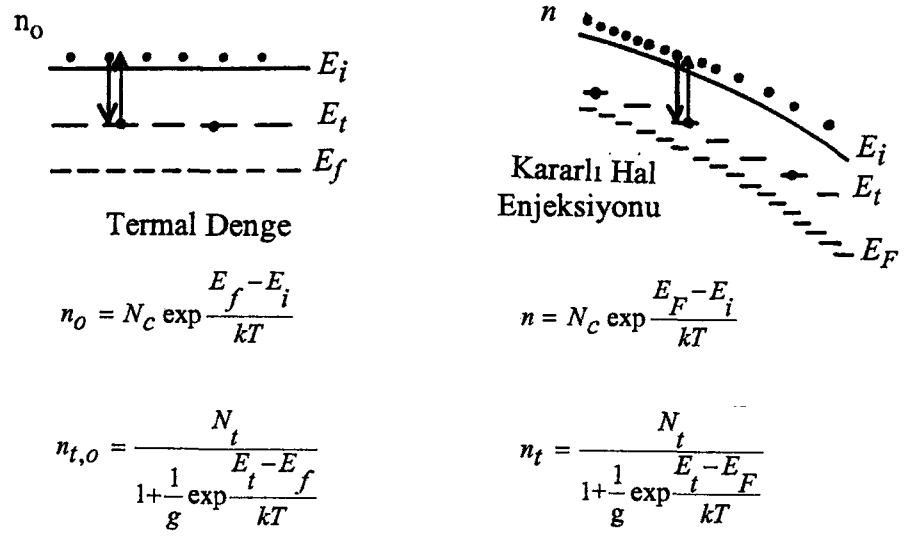
$$\frac{n}{n_t} = \frac{\rho}{\rho_t} = \frac{N}{gN_t} = \frac{N_c}{gN_t} \exp (E_t - E_i) / k_B T = \theta \quad (2.63)$$

şeklinde tanımlanan tuzaklanma faktörünün dikkate alınması gerekir. Bu durumda (2.54) ifadesi

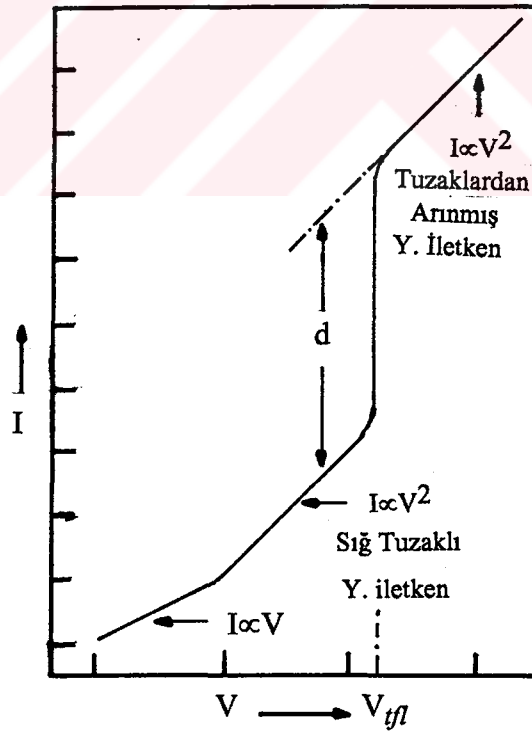
$$-J = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_o \mu_s^e \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (2.64)$$

şekline dönüşür. Bu ifadeye *tuzakların varlığında düzeltilmiş Mott-Gurney kanunu* denir.

Kristal yapıda tuzakların enerjilerine göre iletkenlik bandı ile valans bandı arasında dağılım gösterdiği kabul edildiğinde θ tuzaklanma faktörü uygulama voltajına üstel olarak bağlıdır. Belirli bir nedene bağlı tuzakların tek enerji seviyesinde yerleşmesi doğaldır. Tek enerji seviyesinde tuzağa sahip bir yarıiletken de akım gerilim karakteristiği Şekil 2.8 'de görülmektedir. Şekil 2.8 'de birinci bölge Ohm kanunu bölgesi , ikinci bölge (2.64) ifadesine uygun düzeltilmiş kare kanunu bölgesi, üçüncü bölge tuzaklı akımdan tuzaksız akıma geçiş bölgesi ve dördüncü bölge tuzaksız SCL akım bölgesidir. Üçüncü bölgeden dördüncü bölgeye geçiş voltajı, (V_{eff}) tuzakların



Şekil 2.7 a) Termodinamik Fermi seviyesi E_f ile karakterize olunan termal denge, b) Quasi-Fermi seviyesi E_F ile karakterize olunan quasi-termal denge.



Şekil 2.8. Tek bir tuzak seviyesi tarafından kontrol edilen tek taşıyıcılı SCLC akım enjeksiyonu için şematik akım-voltaj karakteristiği.

dolduğu sınır (trap free limit) olarak adlandırılır ve Poisson denkleminin ikinci defa integrasyonu ile

$$V_{\text{eff}} = \frac{ed^2 N_t}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (2.65)$$

şeklinde elde edilir.

2.6.2 Metal-Yarıiletken-Metal Yapılarında Sıcaklığın Akım İletimine Etkisi

n tipi bir yarıiletken için akım yoğunluğu (2.55) ifadesiyle verildiğinden akımın sıcaklığa bağlılığı serbest elektron yoğunluğu n_o ile elektron mobilitesi μ_s^e 'nin sıcaklığa bağlılığından ileri gelecektir. Katkı yoğunluğunun kısmen düşük olması halinde μ_s^e , kesim 2.4 'de tartışıldığı gibi sıcaklığa $C T^{-3/2}$ şeklinde bağlıdır. Taşıyıcı yoğunluğunun sadece iyonize olmuş donörlerden oluştuğunu düşünürsek elektron konsantrasyonu

$$n_o = N_d = N_c \exp\left[\frac{E - E_f}{k_B T}\right] \quad (2.66)$$

şeklinde yazabiliriz. (2.17) ve (2.66) ifadelerinin çarpımı

$$\mu_s^e n_o = C^* \exp\left(\frac{-E_f}{k_B T}\right) \quad (2.67)$$

olacaktır. Burada C^* ,

$$C^* = 2C \left(\frac{m_e^* k_B}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (2.68)$$

şeklinde tanımlanan bir sabittir. (2.66) ve (2.67) ifadeleri birleştirilirse

$$J_{\Omega} = C^* e \frac{V_d}{d} \exp\left(\frac{-E_f}{k_B T}\right) \quad (2.69)$$

elde edilir. Bu ifadeye göre omik akım yoğunluğu $1/T$ 'ye göre üstel olarak azalmaktadır. SCL akım yoğunluğunun sıcaklığa bağlılığı ise (2.64) ifadesine göre mobilitenin sıcaklığa $T^{-3/2}$ şeklindeki bağlılığından dolayı olacaktır. Buna göre

mobilité sıcaklığın artmasıyla azalacağından SCL akım yoğunluğu (2.64) ifadesine göre sıcaklık artışı ile azalır.

2.7. Eşik Anahtarlama (Threshold Switching) ve Hafıza Anahtarlama (Memory Switching) Olayı

Genellikle tipik anahtarlama devreleri , kalkojen ince filmlerden oluşturulan amorf cam malzemelerdir. Böyle malzemelere uygun kontaklarla gerilim uygulandığında düşük elektrik alanlarda ($\approx 10^3\text{-}10^4$ V/cm) iletkenlik omik özellik (*off state*) sergilerken, daha yüksek elektrik alanlarda ($V_e \approx 10^5$ Volt/cm) akım uygulanan voltajla exponansiyel olarak hızlıca omik olmayan bir davranışla yükselir (*on state*). Hakiki anahtarlama hadisesi oldukça hızlıdır ($\approx 10^{-10}$ sn) , fakat anahtarlama eşik pozisyonundan yaklaşık 10 μ sn 'lik bir gecikme ile (delay time) vuku bulur. Anahtarlamanın ardından yük doğrusu boyunca belli bir taban (*holding*) voltajı değerine kadar numune üzerinde ani bir voltaj düşmesi meydana gelir. Bu durum iletkenliğin bir filament karakteri sergilediği şeklinde açıklanır (Kroll, 1974; Vezzoli, et al., 1975 ; Marquez, et al., 1985 ;, Hirashima, et al., 1986; 1987). Akım kritik değerden (I_e) aşağıya düşmediği sürece uzun bir süre bu halini (on state) muhafaza edebilir. Şayet I_e muhafaza edilemiyorsa (devre uygulama voltajı kaldırıldığında yüksek direnç durumuna (off state) geçiyorsa) devre tekrar yüksek direnç durumuna yaklaşık 10^{-6} sn içerisinde geçer. Bu anahtarlama prosesi polariteye bağlı olmadan tekrar tekrar oluşturulabilir (Şekil 2.9.a). Böyle anahtarlama prosesi *eşik anahtarlama (Threshold Switching)* olarak bilinir. Bu olayın tersine anahtarlamanın ardından 1 μ s kadar I_e akımı muhafaza edilirse materyalde akım kanalı boyunca yüksek yoğunlukta yeniden kristalleşmiş bölge, iki elektrod arasında yüksek iletkenliğe sahip bir köprü oluşturur. Yeniden kristalleşme oluştuktan sonra devre, uygulama voltajı kaldırıldıktan sonra bile düşük dirençli halini korur ki bu olay *hafıza anahtarlama (memory switching)* prosesi olarak bilinir (Şekil 2.9.b).

Şekil 2.9.a,b 'den görüldüğü gibi orta ve yüksek akım yoğunluklarında I-V eğrisinin eğimi negatiftir ve eğri lineer olmayan bir değişim sergilemektedir. I-V eğrisinin negatif eğim sergileyen kısmı *negatif diferansiyel rezistans (NDR)* şeklinde adlandırılmaktadır (Kao ve Hwang, 1981). Bölgenin genişliği , eğimi, eşik voltajı ve eşik akımı (V_e , I_e) bu bölgenin karakteristikleridir. Şekil 2.9.c 'de bu iki hadisenin zamana bağlılığı verilmiştir.

Anahtarlama prosesini açıklamak için geliştirilmiş tüm teoriler, elektronik ve elektrotermal yaklaşım modelleri şeklinde bilinen temel iki teorisinin içerisinde yer

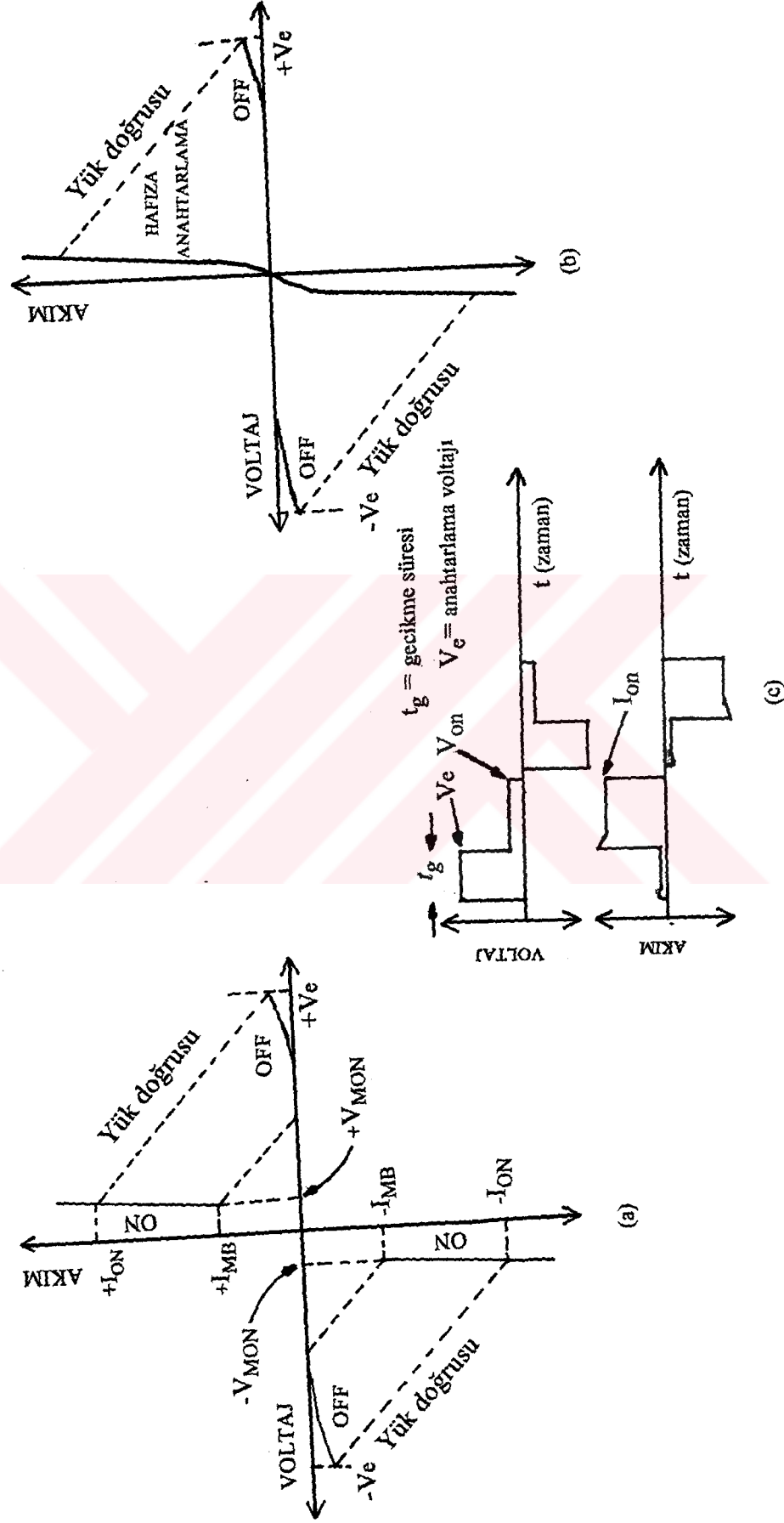
almaktadırlar. Elektronik yaklaşım teorisinde, anahtarlama hadisesinin oluşumuna sebep olan bir çok mekanizma genellikle Fermi seviyesinin veya yarıiletken içinde bir band sınırının diğerine göre kayması ile ilgilidir. Uygun anahtarlama ve mekanizmaları ve taşıyıcı aktivasyon ve iletim mekanizmaları şematik olarak Şekil 2.10 'da verilmiştir. Şimdi Şekil 2.10 'da gösterilen anahtarlama mekanizmalarını kısaca açıklayalım:

1. Taşıyıcılar elektrotlardan emisyon suretiyle enjekte edildiğinde ve bu taşıyıcılar tuzak seviyelerinin doldurulmasında kullanıldığında ikili enjeksiyon ve tuzak sınırlı uzay yükü saturasyonu oluşur. Saturasyon halinde bütün tuzaklar dolduğundan Fermi seviyesi tamamen iletkenlik veya valans bandı içine doğru kayar ve ilave taşıyıcılar anahtarlama geçişi ve düşük direnç oluşturmak için engellenmeden geçerler. Kuvvetli bir alan dengede olmayan zengin elektronik hal (oldukça büyük taşıyıcı konsantrasyonu) oluşturulduğu zaman ortaya çıkan, biri valans bandına diğeri iletkenlik bandına yakın iki yeni Fermi seviyesi materyalin kontakları arasındaki bölgenin çoğunda yük nötralliği meydana getirir ve elektrotlarda potansiyel düşmesine müsaade eder. İkili enjeksiyon modelinde elektrotlardan enjekte edilen taşıyıcılar benzer etkilere sahiptirler ve uzay yükü bulutları birbirleri ile karşılaştıkları zaman uzay yükü nötralliği ile sonuçlanır (Henisch, et al., 1970).

2. Rekombinatif enjeksiyon bir azınlık taşıyıcıdır. Uzay yükü enjeksiyonu sıfıra yakın net lokal rekombinasyonun bir enjekte edilmiş bölgesini üretir. Bu enjeksiyon, relaksasyon yarıiletkenlerde meydana gelir ki böyle yarıiletkenler termal dengede dielektrik relaksasyon süresi difüzyon uzunluğu hayat süresinden büyük olması ile belirlenirler. Elektronların böyle enjeksiyonunun amorf halde anahtarlama sebepleri olduğu rapor edilmiştir (Roosbroeck, 1972).

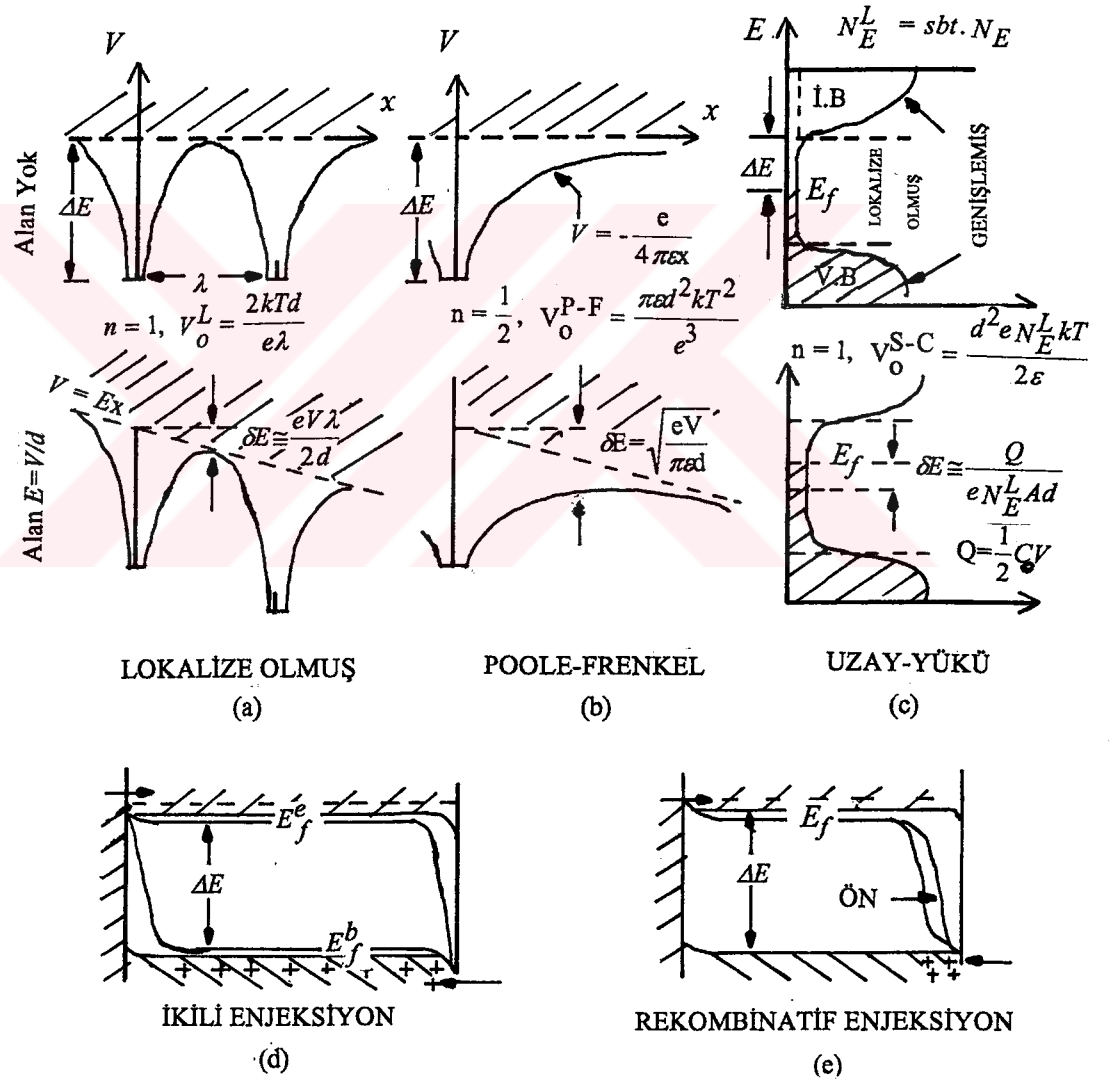
3. Yalıtkan-metal veya yarıiletken-metal faz geçişi , serbest enerjinin bağlı olduğu değişkenlerden dolayı bir anahtarlama mekanizmasıdır. Elektrik alan, sıcaklık ve basınçla beraber band aralığını ortadan kaldırarak valans elektronlarını iletken hallere iletme rolünü oynar. Şayet valans elektronları bağlı olmayan elektronlar ise faz geçişi yapısal bir yeniden düzenlenmeyi oluşturmaya uygun değildir ve bu durum kritik yoğunluğun oluşturduğu yük bulutunun Coulomb perdelemesinin bir sonucudur (Mott ve Davis, 1968).

4. Impact iyanizasyon, bir alan tarafından ivmelendirilen taşıyıcılar vasıtasıyla bir elektronik anahtarlama mekanizmasıdır ve ivmelendirilmiş taşıyıcıların iyanizasyonu enerji aktarımı için daha fazla taşıyıcının serbest kalmasını sağlar (Seeger, 1991).



Şekil 2.9.a) Eşik anahtarlama devreleri için şematik akım-voltaj karakteristikleri, c) Tipik amorf yarıiletkenlerde eşik anahtarlama için akım ve voltajın zamana bağlılığı. (V_e: eşik voltajı, I_{MB}: minimum bekleme akımı, V_{MON}: anahtarlama sonrası çalışma voltajı).

5. Termal etkiler, (yeterli Joule ısısı açığa çıktığı durumlarda) kararsızlık ve termal heyelan (çığ) sonucu anahtarlama prosesi oluşturabilir. Termal heyelan serileri nedeniyle iletkenlik bandında taşıyıcılar serbest hale geçebilir, fakat bant aralığı ortadan kaldırılamaz ve kendi kendine metalik bir hal oluşturulamaz. Şayet, artan bir elektrik alanla yukarıda açıklanan (1-4) mekanizmalarından biri veya birkaçı ile bir anahtarlama prosesi vuku bulmuyorsa termal etkilerle bir kaç tip anahtarlama veya kırılma (break down) hadisesi gözlenebilir.



Şekil 2.10. Anahtarlama ve iletkenlik modellerinin bir kaçının gösterimi: a) Lokalize olmuş haller arasındaki bir engel üzerinden atlama (hopping) ile yüksek direnç hali iletkenliği, b) Poole-Frenkel olayı ile, c) Uzay-yükü ile, d) İkili enjeksiyon suretiyle uzay-yükü nötralliği oluşturulması ile, d) Rekombinatif uzay-yükü enjeksiyonu ile.

Elektrotermal yaklaşım teorisi, (Kaplan ve Adler, 1971; Böer, 1970) elektronik yaklaşım teorisine nazaran ince film ve çok ince amorf yapılı camsı malzemeler yanında daha büyük boyutlu balk yarıiletken malzemelerde görülen anahtarlama proseslerine de cevap verebilecek durumdadır.

Eşik anahtarlama prosesinin açıklanmasında daha tatminkar gözükten elektrotermal yaklaşım teorisinde, kusurların homojen dağılımından küçük bölgesel sapmaların bu bölgelerde yüksek akım yoğunluklarının meydana gelmesine sebep olduğu kabul edilmektedir (Hanas, et al., 1991; Abdel, Aal., et al., 1988). Ortaya çıkan böyle yükselmiş akım yoğunlukları genellikle numunede yüksek yoğunluklu akım filamentinin oluşmasına paralel olarak kendini gösterir. Elektrotermal modele göre, numunede şimdiye kadar nasıl oluştuğu tam anlamıyla çözülemeyen yüksek akım yoğunluklu bir filamentin varlığı kabul edilir. Bu kanalda oluşan yüksek akım yoğunluğu Joule ısınmasına sebep olacağından kanallama hadisesi bir güç harcanması ile sonuçlanır.

Numune sıcaklığı arttıkça elektriksel iletkenlik de artacağından numune üzerinden yüksek bir akım akışına müsaade edilir. Bu yüksek akım kanalında meydana gelen ısı dağılımı numunedeki ısı kaybına eşit olduğu zaman kararlı hale ulaşılır (Mehra, et al., 1979). Şayet Seeback katsayısı sıfır kabul edilirse ısı akımı

$$J_t = -\kappa \nabla T \quad (2.70)$$

ve elektriksel akım (2.10) ile verilir. Burada κ termal iletkenlik katsayısıdır. Elektro termal modelde kararlı durumda ısı ve elektrik akım iletimi

$$c_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = \nabla \cdot \kappa \nabla T + \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \quad , \quad \mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (2.71)$$

ve

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} + \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.72)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

termal denge şartı ve Maxwell denklemleri ile tanımlanır. Burada c_v ısı kapasitesidir. Eksensel ısı kaybı yaklaşımı yapılarak Kroll (1974) tarafından türetilen etkin soğuma terimi

$$-(8\kappa/d^2)(T - T_o) \quad (2.73)$$

dikkate alınıp, akımın ve sıcaklığın eksensel bağıllığı göz önüne alınmaz ise (2.71) ifadesi

$$c_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r\kappa \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{8\kappa}{d^2} (T - T_o) + \frac{J^2}{\sigma} \quad (2.74)$$

halini alır. Burada T ve T_o sırasıyla numunenin ve ortamın sıcaklıklarıdır. (2.74) ifadesi z 'den bağımsız nispeten basit parabolik parçalı diferansiyel denklemdir. Kararlı durumda bu denklemin radyal bağımsız çözümleri

$$-\frac{8\kappa}{d^2} (T - T_o) + \sigma(T, E)E^2 = 0 \quad (2.75)$$

lineer olmayan geometrik bir ilişki şeklindedir. Numune üzerinden geçen akım ve elektrotlar arasındaki potansiyel farkı sırasıyla

$$I = JA = \pi r^2 \sigma(T, E)E \quad (2.76)$$

$$V = E/d \quad (2.77)$$

ifadeleri ile bellidir. Şayet numune sıcaklığı T , akım-voltaj karakteristiğinin her noktasında belli ise (2.75), (2.76) ve (2.77) ifadelerinden

$$I = \frac{8\kappa A}{Vd} (T - T_o) \quad (2.78)$$

teorik akım-voltaj karakteristiği elde edilebilir.

3. KRİSTAL BÜYÜTME TEKNOLOJİSİ

3.1 Giriş

Bu bölümde, bölümümüz araştırma laboratuvarında mevcut olan Czochralski çekme sistemine Bridgman/Stockbarger metodu ile tek kristal büyütebilme imkanı sağlayacak kristal büyüme sisteminin hazırlanışı ve TlInSe₂ ve TlGaSe₂ üçlü yarıiletken bileşiklerinin tek kristallerinin büyütülmesinde izlenen deneysel işlemlere yer verilmiştir.

3.2 TlInSe₂ ve TlGaSe₂ Yarıiletken Bileşiklerinin Faz Diyagramları

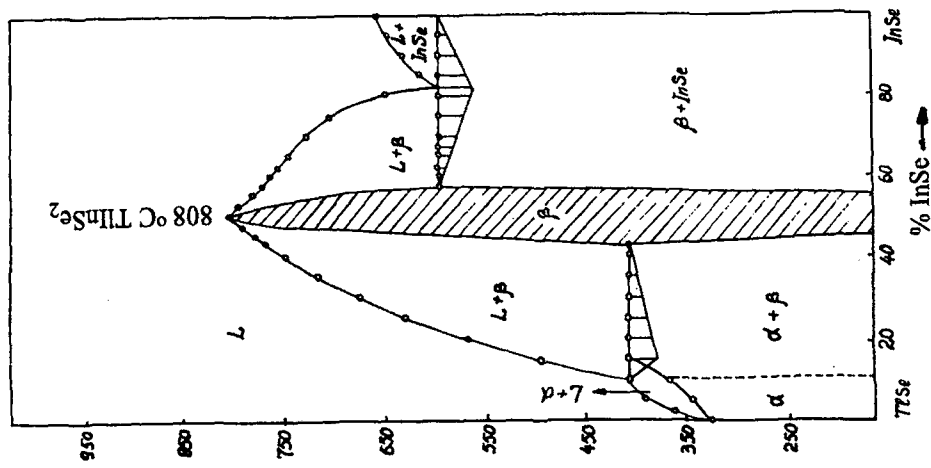
Kristal büyüme ameliyesine başlamadan önce başarılı kristal büyütebilmek için ilgilenilen kristallere ait yapısal faz diyagramlarının bilinmesi zaruridir. İki boyutta bir üçlü bileşiğin faz diyagramını tasvir etmedeki zorluk, onların yalancı ikili bir sistem gibi (pseudo binary) sunulmasıyla çözümlenmiştir. Faz diyagramlarının koordinatları basınç sabit farzedilerek sıcaklık ve kompozisyon olarak ele alınmaktadır. A³B³C₂⁶ tipli bileşikler A³C⁶ ve B³C⁶ ikili faz diyagramlarının kısımları üzerinde tesis edilebilir.

A³C⁶ ve B³C⁶ bileşikleri kesim 2.2 'de belirtildiği gibi tabakalı yada zincirli yapıda kristalleşmektedirler. TlInSe₂ ve TlGaSe₂ yarıiletken bileşiklerinin kaliteli kristallerinin elde edilebilmeleri için eriyiğin tabiatı, değişik safhalardan geçme (polymorphism) ve bileşiğin karşılıklı çözünebilirliği gibi verilerin bilinmesi gerekir. Bu veriler, Şekil 3.1a.b 'de konsantrasyon aralığı 0-100 arasında olan TlSe-InSe ve TlSe-GaSe yalancı ikili faz diyagramlarından elde edilebilir (Gusseinov, 1963). Şekil 3.1a.b 'deki faz diyagramlarından TlInSe₂ ve TlGaSe₂ için erime sıcaklıklarının sırasıyla 808 ve 810 °C olduğu görülebilir. TlInSe₂ için % 45-55 konsantrasyon aralığında β fazı , TlGaSe₂ için % 50-50 konsantrasyon aralığında TlGaSe₂ fazı mümkündür.

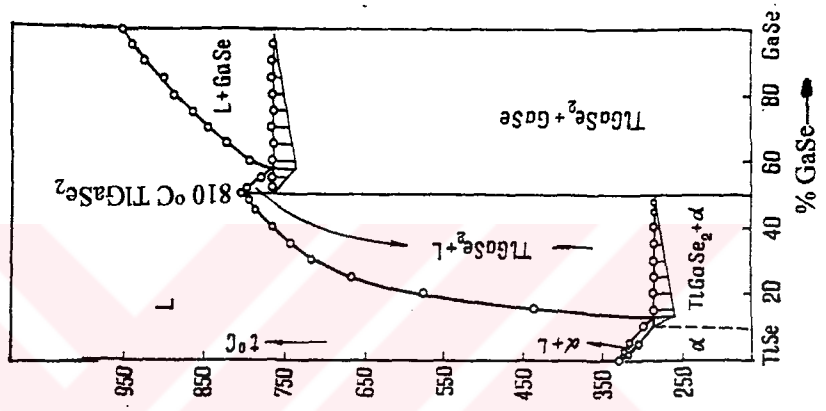
3.3 TlInSe₂ ve TlGaSe₂ Kristallerinin Büyütülmesi

İkili yada üçlü yarıiletken bileşiklerin büyütülmesinde başarılı olunabilmesi, herşey den önce büyüme tekniğine bağlıdır. Büyütme tekniğinin seçiminde

1. Bileşiğin ve komponent elementlerin kimyasal reaksiyona girme kabiliyetleri



(a)



(b)

Şekil 3.1.a) TlInSe₂, b) TlGaSe₂ yarıiletken bileşiklerinin faz diyagramları (Guseinov, et al., 1963)

2. Büyütme sıcaklığında bileşiğin ayrışma buhar basıncı
3. Bileşiğin ve eriyik bileşiğin erime noktalarının uygun olup olmadığı
4. Kompozisyonun stokiyometrik formdan ayrılma durumunda tek faz durumunu devam ettirebildiği stokiyometrik sınır
5. Faz geçişlerinin var olup olmayışı

şeklinde sıralanabilecek faktörlerin dikkate alınması gereklidir. Bu faktörlerin değerlendirilmesi sonucunda büyütülecek ikili ve üçlü yarıiletken bileşiklerdeki mevcut elementlerin (ikili ve üçlü yarıiletken bileşiklerin çoğu, buhar basıncı oldukça yüksek olan S, Se, Te elementlerini ihtiva etmektedir) buhar basıncı ve potaya yapışma problemlerini minimuma indirmesi bakımından diğer tekniklere göre daha elverişli olması nedeniyle TlInSe₂ ve TlGaSe₂ yarıiletken bileşiklerinin tek kristallerinin büyütülmesinde Bridgman/Stockberger metodu kullanılmıştır.

Stockberger metoduyla kristal büyütme, Bridgman metodunun geliştirilmiş şeklidir. Bridgman metodunda sabit bir sıcaklık gradyentine sahip sabit fırın içinde büyütme ampülü hareketliken, Stockberger metodunda ampül ve fırın hareketli olmayıp fırın tüpü boyunca oluşturulan uygun sıcaklık gradyenti belli bir hızla düşürülür. Birinci durumda büyütülmek istenen kristal, fırın tüpü boyunca oluşan sıcaklık gradyenti boyunca düşey (düşey Bridgman) veya yatay (yatay Bridgman) olarak hareket ettirilebilir. Stockberger metoduyla kristal büyütme için genellikle ≈ 25 °C/cm sıcaklık gradyenti uygun olmakla beraber bazı durumlarda daha keskin gradyentler gerekebilir. Kristalleşmenin ampülün ucundan başlayıp yukarı doğru devam etmesini sağlamak için ampül, oluşturulan sıcaklık gradyenti boyunca uygun bir noktaya sabitleştirilir. Büyütülmek istenen kristalin özelliklerine göre fırın sıcaklığı, (oluşturulan gradyent sabit kalacak şekilde) 4-10 °C / saat 'lik adımlarla oda sıcaklığına düşürülerek işlem tamamlanır (Shih, et al.,1986).

3.3.1 Kristal Büyütme Sistemi

Üçlü yarıiletken bileşiklerin büyütülmesi için kullanılmak üzere ayrıntılı özellikleri Gürbulak (1992) tarafından verilen gaz çıkarma (out gassing), ön reaksiyon ve düşey fırın olmak üzere üç ayrı fırın sistemi hazırlanmıştır. Eritilmiş kuartz içerisinde su buharı, karbon ve sülfürdioksit, oksijen gazı vb. kirlilikler bulunmaktadır (Tomlinson, 1986). Bu kirliliklerin ampülden çıkarılması için büyütme ampülleri 1050 °C 'de 24 saat $\sim 10^{-6}$ mbar vakum altında dizayn edilen gaz çıkarma fırında pişirilerek gazların neden olduğu kirlilikler berteraf edilmiştir.

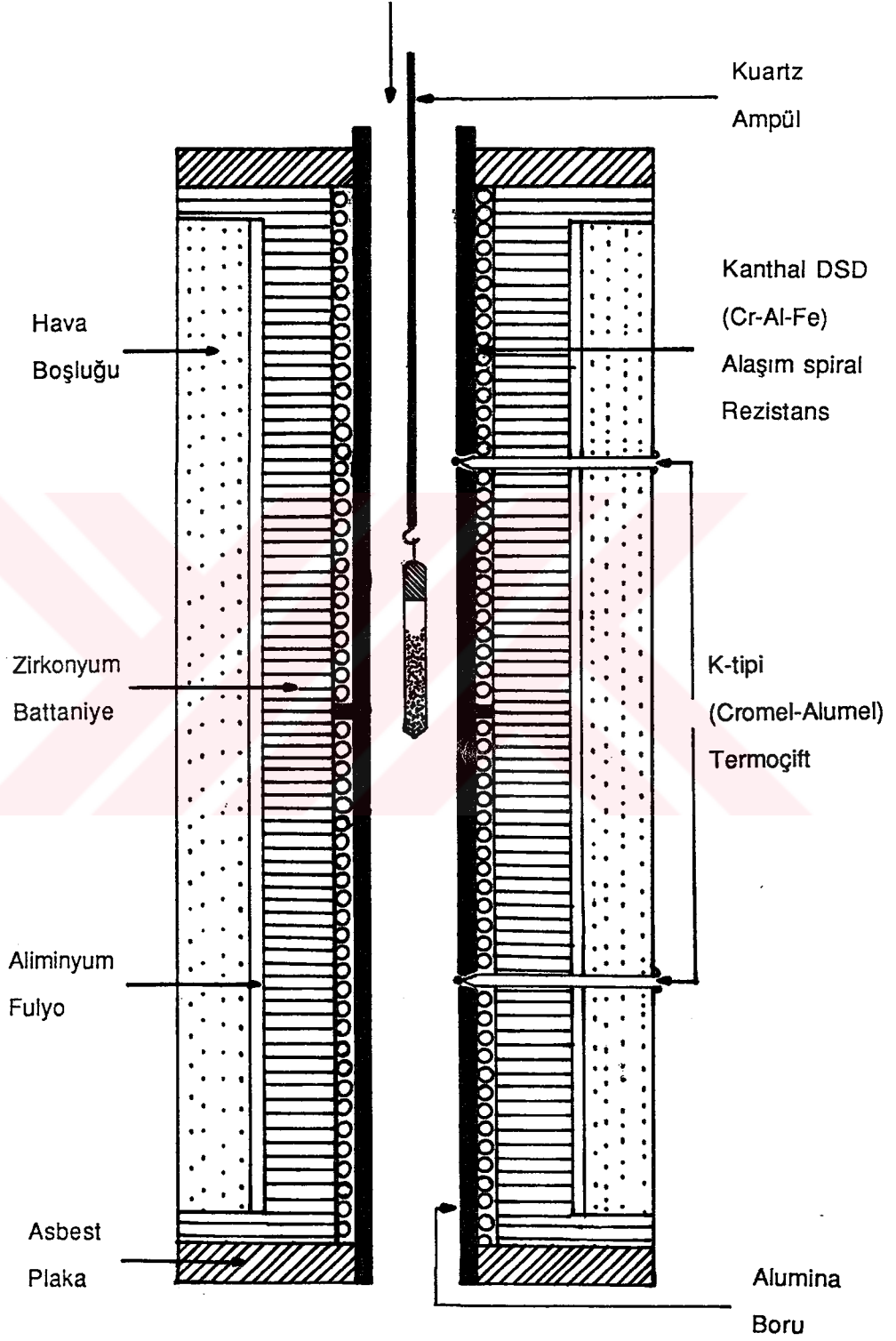
Bileşik yarıiletken kristallerin büyütülmesi genellikle iki aşamalıdır. Bu kademelerden ilki ön reaksiyon (sentezleme) ve ikincisi ise tek kristal büyütme ameliyesidir. Yarıiletken bileşiği oluşturan elementlerin 10^{-6} mbar vakum altında kapatılmış ampüller içerisinde sentezlenmesi ve eriyiğin homojen olarak karışımını sağlamak amacıyla ön reaksiyon fırını dizayn edilmiştir. İki zonlu olarak dizayn edilen ön reaksiyon fırınının yatayla $\sim 40^\circ$ 'lik aşağı-yukarı hareket yapabilmesini sağlamak amacıyla fırına bir biyel-krank sistemini kontrol eden 2 devir/dak. 'lık dönme hızına sahip bir AC elektrik motoru adapte edilmiştir.

Ön reaksiyon sonucu hazırlanmış polikristallerin tek kristal olarak büyütülmesi için Malvern (İngiltere) Czochralski kristal büyütme sisteminin çekme ünitesine adapte edilmek üzere ~ 40 cm 'lik iki zona sahip 100 cm boyunda düşey büyütme fırını (Bridgman fırını) hazırlanmıştır. İstenilen sıcaklık gradiyentinin oluşturulabilmesi için alt ve üst zonlarda zon merkezlerindeki kılardan hariç, değişik mesafelerde 3 ayrı kromel-alumel termo çift yerleştirilmiştir. Alt ve üst zon sıcaklıkları RKC Rex-P200 (Japonya) programlanabilir sıcaklık kontrol üniteleri (PSKÜ) ile ∓ 0.5 °C hassasiyetle kontrol edilmiştir. Şekil 3.2 'de düşey fırın kesitinin şematik olarak görünüşü, Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5 'de sırasıyla gaz çıkarma, ön reaksiyon ve düşey fırın ve kontrol sisteminin fotoğrafları , Şekil 3.6 'da ise kristal büyütme sisteminin şematik görünümü verilmiştir.

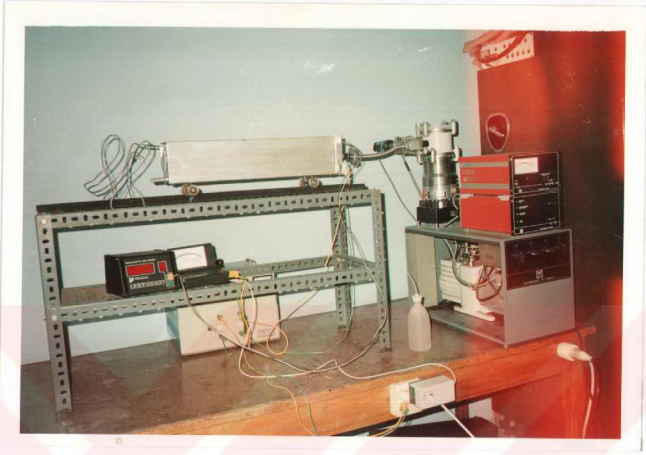
3.3.2 Büyütme Ampüllerinin Hazırlanışı

Kristal büyütmede kullanılan ampüllerin amaca uygun olabilmesi için ampül materyalinin aşağıdaki özellikleri taşıması gerekir (İmanieh, 1986).

1. Hiçbir komponent elementle reaksiyona girmemelidir.
2. Eriyiğe kontamine ihtimali olduğundan ampül materyali kirlilik ihtiva etmemelidir.
3. Yüzey kirliliklerinin ortadan kaldırılabilmesi için kısa sürede temizlenebilir özellikte olmalıdır.
4. Normal şartlar altında kullanıldığında yüksek mukavemet ve fiziksel kararlılığa sahip olmalıdır.
5. Kolayca işlenebilir veya kolayca istenilen biçim verilebilir özellikte olmalıdır.
6. Materyal içerisindeki gazların uzaklaştırılabilmesi için gözenekli yapıya sahip olmamalıdır.
7. Sıcaklık profilini etkilememesi için düşük termal iletkenliğe sahip olmalıdır.



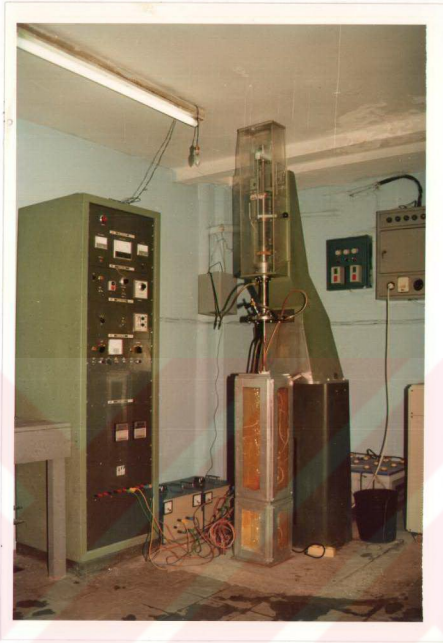
Şekil 3.2. Düşey fırın (Bridgman Fırını) kesitinin şematik olarak görünüşü.



Şekil 3.3. Gaz çıkarma (Out gassing) fırını.



Şekil 3.4. Ön reaksiyon (Çalkalama) fırını.

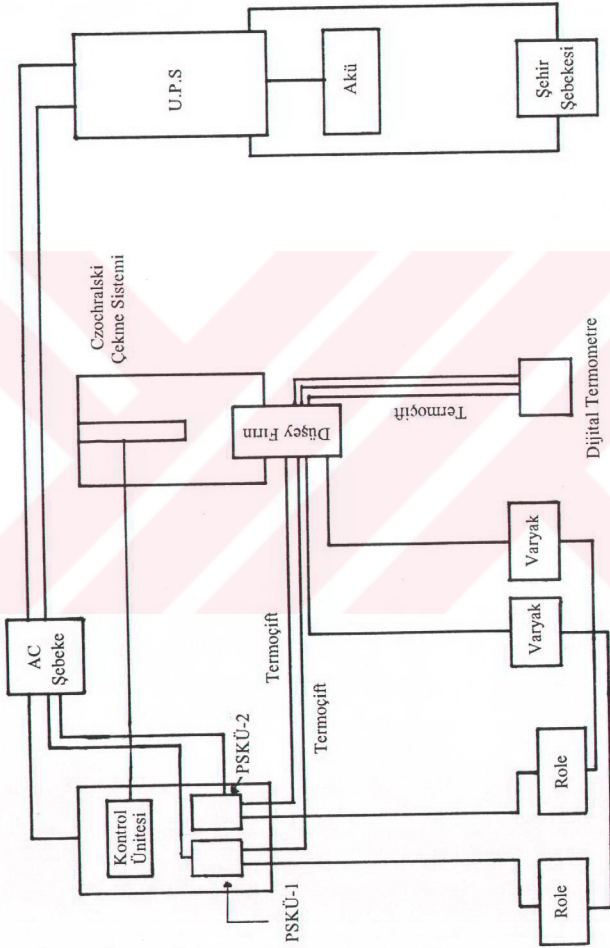


Şekil 3.5. Düşey fırın (Bridgman Fırını) ve kontrol sistemi.

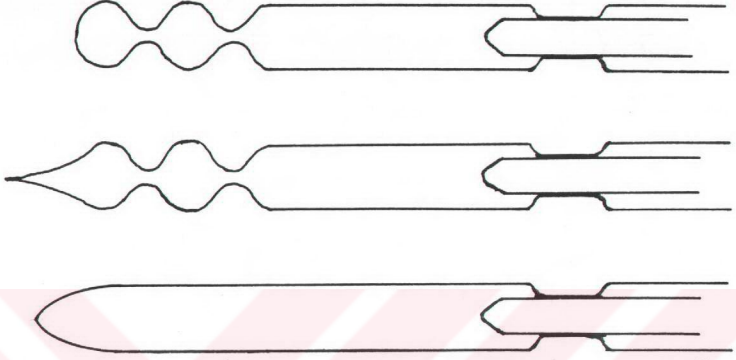
8. Kristalin büyüdüğü ortamdan daha düşük termal genişleme katsayısına sahip olmalıdır.
9. Rastgele yüzey çekirdekleşmelerini önlemek için düzgün iç yüzeye sahip olmalıdır.

Bu özelliklerin çoğunu taşıdığından dolayı bu çalışmada büyütme ampülü olarak kuartz kullanıldı. Büyütme ampüllerininin hazırlanmasında 1 m boyunda iç çapı 12 mm ve et kalınlığı 1.5 mm olan kuartz borular kullanıldı. Gerekli boyda kesilen boruların bir ucu oksijen-asetilen hamlacı ile amaca uygun biçimde şekillendirilerek (Şekil 3.7) kapatıldı ve aşağıdaki sıra takip edilerek temizlendi.

1. Yüzeydeki metalik kirlerin uzaklaştırılması için ampül, % 40 oranında seyreltilmiş HNO_3 ile dolu olarak 4 saat beklletildi.



Şekil 3.6. Kristal büyütme sisteminin şematik görünüşü



Şekil 3.7. Muhtelif biçimde kapatılmış tek kristal büyütme ampüllerinin şematik görünüşü.

2. Ampül ultrasonik banyoda deiyonize su ile 15 dakika süre ile yıkandı.
3. Ampülün iç ve dış çeperlerinde bulunan toz ve yağ parçacıklarının ortadan kaldırılması amacıyla ampül 12 saat deterjanlı suda bekletildikten sonra deiyonize su ile ultrasonik banyoda yıkanarak temizlendi.
4. Herhangi bir artık bulaşmanın uzaklaştırılması amacıyla % 40 oranında seyreltilmiş HF ile ampülün iç ve dış yüzeyi 5 dakika süre ile yıkandı.
5. Ampül bir kez daha ultrasonik banyoda deiyonize su ile yıkandıktan sonra aseton ile çalkalanarak yıkanıp kurumaya bırakıldı.
6. Dokunmayla kirlenmeyi önlemek için yapılan işlemlerin tümünde plastik eldiven kullanıldı.
7. Ampül materyali içindeki gazların çıkarılması için gaz çıkarma fırını içinde 1050 °C 'de 24 saat vakum altında ($\sim 10^{-6}$ mbar) pişirildi.
8. Ampüller son defa sıvı temizlik deterjanı banyosuna yatırıldı ve deiyonize su ile ultrasonik banyoda yıkandı.
9. Ampüllerin iç duvarlarının karbon filmle kaplanması amacıyla ampüller asetonla dolu olarak tekrar tekrar çalkalandıktan sonra oksijen-asetilen hamlacı karşısında homojen olarak çevrilmek suretiyle ısıtılarak ampülün iç yüzeyi ince karbon filmle kaplandı ve komponent elementlerin yüklenmesine hazır hale getirildi.

3.3.3 Elementlerin Ön Reaksiyonu

İkili veya üçlü yarıiletken bileşiklerin tek kristallerinin büyütülmesinde, genellikle önce polikristal olarak hazırlanmış numunenin ya aynı ampül içerisinde ya da sentezlenen polikristalin ikinci bir ampüle transfer edilmesinden sonra başlanması iki temel nedeni vardır. Bunlar,

1. Ön reaksiyon fırınları komponent elementlerin birbirleriyle tamamen karışmasını sağlamak amacıyla çalkalama imkanı verebilecek şekilde dizayn edilmişlerdir.
2. Ön reaksiyona girmiş bileşiğin patlama riski ortadan kalktığından dolayı pahalı büyütme fırınları içerisinde kolaylıkla yeniden eriyik haline getirilebilirler.

TlInSe₂ ve TlGaSe₂ polikristallerinin hazırlanması için saflık ve maliyet bakımından daha elverişli olması sebebiyle ikili bileşiklerden ziyade temel elementler komponent materyaller olarak kullanıldı. Bu elementler 0.1 mg hassasiyetle stokiyometrik olarak tartıldı. Üç elementin tümünün toplam ağırlığına belirli kriterlere göre başlangıçta karar verildi. Bu kriterler

1. Bir kristal büyütme adımında yeterli kristal verimini elde edebilecek miktarı belirleme
2. Büyütme esnasında ampülde herhangi bir kırılma hadisesi vuku bulduğunda minimum materyal kaybı olacak şekilde toplam ağırlığı belirlenmesidir.

Bu çalışmada komponent elementlerin toplam ağırlığı ampül boyutları ve yukarıdaki kriterler dikkate alınarak ~30 gram olarak seçildi. 30 gr TlInSe₂ 'yi elde etmek için gerekli stokiyometrik oranlar, bileşik içindeki Tl elementinin ağırlığı W_{Tl} ise

$$W_{In} = \frac{W_{Tl}}{A_{Tl}} A_{In} \quad , \quad W_{Se} = 2 \frac{W_{Tl}}{A_{Tl}} A_{Se} \quad (3.1)$$

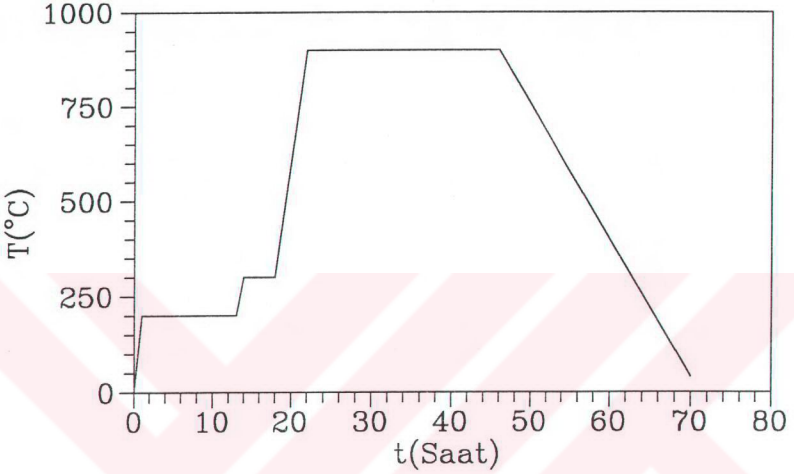
$$30 \equiv W_{Tl} + W_{In} + W_{Se} \quad (3.2)$$

ifadeleri kullanılarak hesap edildi. Burada W ve A sırasıyla bileşik içindeki elementlerin ağırlığı ve kütle numaralarıdır. TlInSe₂ ve TlGaSe₂ kristallerini büyütülmesinde kullanılan elementler 5N saflıkta olup yurt dışından temin edilmişlerdir. Kullanılan komponent elementlerin sertliği ve istenilen miktarlarda hassas olarak kesilebilme zorluğundan dolayı tartım için ilk element olarak Tl seçildi.

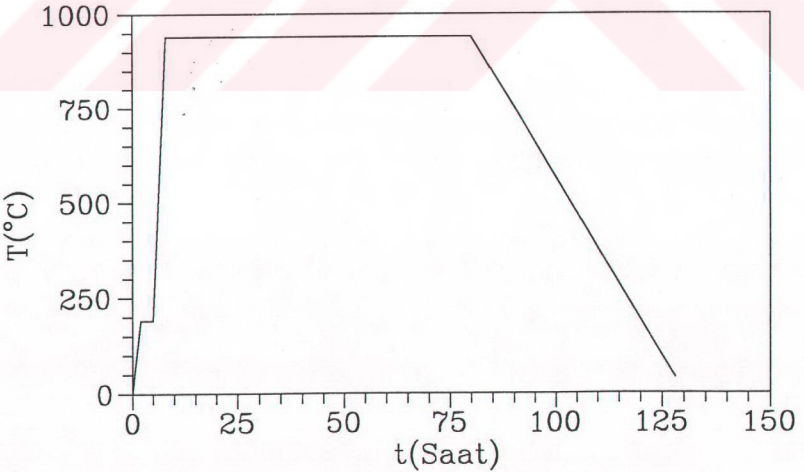
Kaba tartımı yapılmış Tl 'un üzerindeki oksit tabakasının uzaklaştırılması için 4-5 mm boyutlu muhtelif parçalara ayrılmış Tl, 2-3 dakika % 40 oranında seyreltilmiş HNO_3 kullanılarak temizlendikten hemen sonra her bir Tl parçasının asitten temizlenmesi amacıyla aseton içerisinde daldırılıp çalkalandı ve son tartımı yapılarak tekrar oksitlenmesini önlemek amacıyla ampüle yüklenene kadar deiyonize su içerisinde muhafaza edildi. Diğer elementler benzer işlemlere gerek duyulmadan tartımı yapılarak kesim 3.3.2 'deki prosedüre göre hazırlanmış büyütmeye ampülüne yüklenip, ampül Leybold-Heraeus Leybovac PT 150/4 turbomoleküler vakum sistemine monte edildi ve $\sim 10^{-6}$ mbar basınç altında kapatıldı.

Ön reaksiyon ampülü, ön reaksiyon fırınına yerleştirildi ve seçilen ısıtma programı PSKÜ 'ne set edilerek ön reaksiyon işlemi başlatıldı. Şekil 3.8 'de verilen programdan görüldüğü gibi 1 saat içerisinde 200 °C 'ye yükseltilecek sıcaklık In ve Se elementleri arasındaki reaksiyonun tamamen tamamlanması ve herhangi bir patlama hadisesine mahal verilmemesi amacıyla 12 saat süreyle muhafaza edilmiştir. Çünkü 217 °C 'de In ve Se arasında oluşan exotermik reaksiyon ampül içinde sıcaklığın ve basıncın artışına sebep olmak ve bu durum şiddetli patlamalara yol açmaktadır. 12 saat sonra fırın sıcaklığı 1 saat içerisinde 300 °C 'ye çıkarılıp bu sıcaklık, erime sıcaklığı 303.5 °C olan Tl elementinin de In-Se fazına tamamen karışımını sağlamak amacıyla 4 saat muhafaza edildikten sonra fırın sıcaklığı 4 saat içerisinde 900 °C 'ye yükseltilmiştir. Komponent elementlerin eriyik içerisinde homojen olarak dağılımını sağlamak amacıyla 24 saat bu sıcaklıkta muhafaza edilen fırın bu süre zarfında 3 iniş-çıkış/dak. 'lık hızla çalkalandı. 24 saatlik çalkalama işlemi sonunda kristalleşmenin ampülün uç kısmından başlamasını sağlamak amacıyla, çalkalama fırını yatayla ~ 75 derecelik açı yapacak şekilde sabitleştirildi ve ampülün çatlamasını önlemek amacıyla ~ 35 °C/saat 'lik bir hızla oda sıcaklığına kadar soğutuldu.

TlGaSe_2 'nin ön reaksiyonu için de buna benzer bir program izlenmiştir (Şekil 3.9). Ön reaksiyon sonunda TlInSe_2 polikristal külçesinde yer yer farklı doğrultularda tek kristalleşmiş bölümlerin var olduğu gözlenirken TlGaSe_2 külçesinin yaklaşık % 80 'i tamamen tek kristal fazında tek parça olarak elde edilmiş ve TlGaSe_2 için doğrudan katılaştırma (directional freezing) tekniğinin de verimli kristal elde etmede kullanılabileceği kanaatine varılmıştır.



Şekil 3.8. TlInSe₂ yarıiletken bileşiminin önreaksiyonu için uygulanan ısıtma programı.



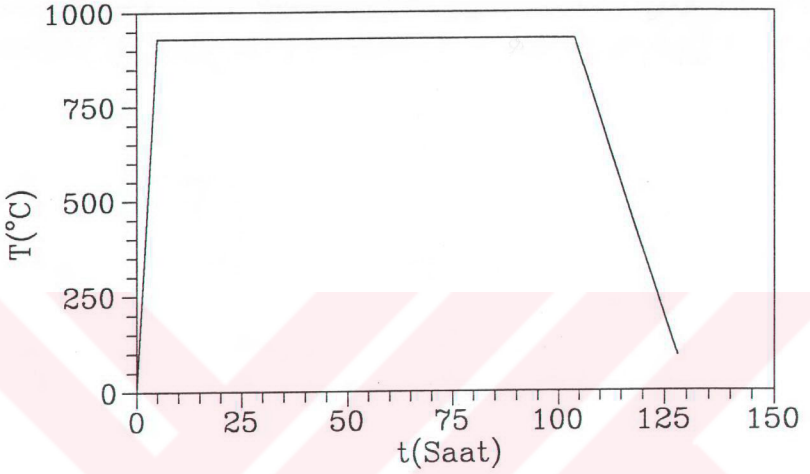
Şekil 3.9. TlGaSe₂ yarıiletken bileşiminin önreaksiyonu ve tek kristallerinin büyütülmesi için uygulanan ısıtma programı.

3.3.4 TlInSe₂ Yarıiletken Bileşiminin Tek Kristalinin Büyütülmesi

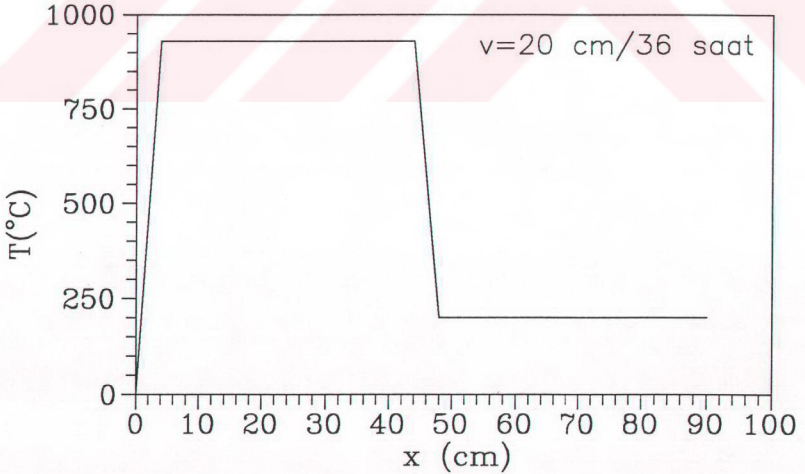
TlInSe₂ polikristal külçesi ön reaksiyon ampülünden tek kristal büyüme ampülüne transfer edilerek tekrar $\sim 10^{-6}$ mbar basınç altında kapatıldı. Tek kristal büyüme ampülü özel tutucu vasıtasıyla çekme sisteminin çekirdek kristal tutucusuna vidalanarak düşey fırının üst zonuna yerleştirildi. TlInSe₂ bileşiminin tek kristaliinin büyütülmesinde izlenen ısıtma programı ve üst zon sıcaklığı 930 °C ve alt zon sıcaklığı 200 °C seçilerek oluşturulan sıcaklık gradiyenti sırasıyla Şekil 3.10 ve 3.11 'de verilmiştir. Ampülün başlangıç ve son pozisyonları arasındaki bölge için ortalama sıcaklık gradiyenti ≈ 10 °C/cm 'dir. Eriyik içerisindeki muhtemel farklı çekirdeklemeleri önleyebilmek ve bileşimin homojenliğini sağlamak maksadıyla 48 saat aynı pozisyonda sabit tutulan ampül, (aynı zamanda saat ibreleri ve saat ibreleri tersi yönde belirli periyotlarla 12 devir/dak. 'lık hızla döndürüldü) ~ 0.6 cm/ saat 'lık iniş hızıyla sıcaklık gradiyenti boyunca ~ 21 cm hareket ettirilerek tamamen alt zona indirildikten sonra alt ve üst zon sıcaklıkları birbirlerine paralel olarak 24 saat içerisinde oda sıcaklığına düşürüldü. Bu program sonunda elde edilen koyu gri renkli TlInSe₂ tek kristali ve doğrudan katılaştırma tekniği ile elde edilen koyu kırmızı renkli TlGaSe₂ tek kristal külçelerine ait fotoğraflar Şekil 3.12 ve 3.13 'de verilmiştir.

Elde edilen TlInSe₂ ve TlGaSe₂ külçeleri yaklaşık 8 cm boyunda ve 12 mm çapındadırlar. TlInSe₂ tek kristalleri [001] büyüme doğrultusu boyunca ayna gibi parlak ve pürüzsüz birbirine dik iki yarılma düzlemine sahiptir ve zincirli yapı özelliği sergilemektedir. TlGaSe₂ tek kristalleri [001] büyüme doğrultusuna dik, ayna gibi parlak ve pürüzsüz tek bir yarılma düzlemine sahiptir ve tabakalı yapı özelliği sergilemektedir. TlInSe₂ tek kristal külçesinden (110) ve (110) yarılma düzlemlerine ayırarak iğne şeklinde numuneler elde edilirken (Şekil 3.14a) TlGaSe₂ tek kristal külçesinden (001) yarılma düzlemine sahip tabaka şeklinde numuneler elde edilmektedir (Şekil 3.14b). Büyütülen TlInSe₂ kristalinin c ekseninin büyüme ampülünün eksenine paralel, TlGaSe₂ kristalinin c ekseninin büyüme ampülünün eksenine ile $\sim 15^\circ$ 'lik bir açı yapacak şekilde yönelendiği tespit edildi.

Deneysel işlemlere geçilmeden önce büyütülen TlInSe₂ ve TlGaSe₂ külçelerinden yarılmış numuneler üzerinde öz direnç ve tip tayini işlemleri yapıldı. Bu işlemler neticesinde TlInSe₂ ve TlGaSe₂ külçelerinin öz dirençlerinin oda sıcaklığında sırasıyla 1-10 Ω -cm ve $1 \cdot 10 \times 10^8$ Ω -cm oldukları belirlendi. Isıl prop tekniği kullanılarak yapılan tip tayini işlemleri sonucunda her iki yarıiletken bileşimin de p-tipli olduğu bulundu.



Şekil 3.10. TlInSe₂ tek kristalinin büyütülmesinde uygulanan ısıtma programı.



Şekil 3.11. TlInSe₂ tek kristalinin büyütülmesinde uygulanan düşey fırın sıcaklık gradiyenti.



Şekil 3.12. TlInSe₂ külçesi.

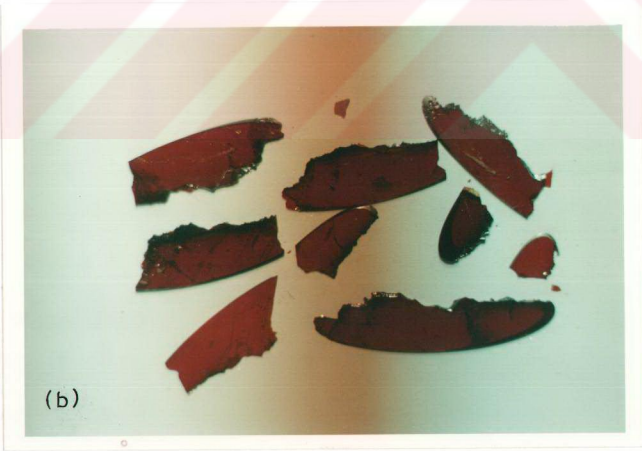
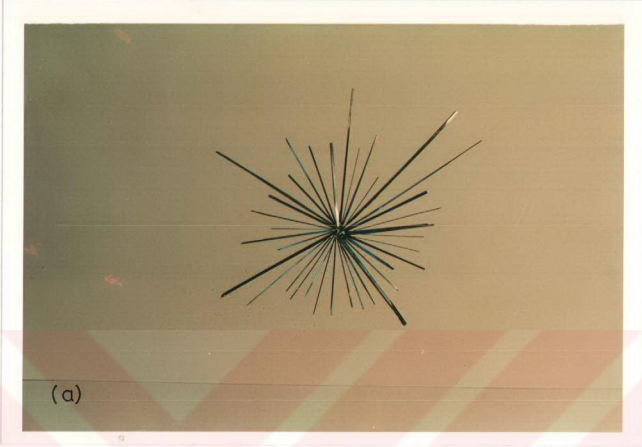


Şekil 3.13. TlGaSe₂ külçesi.

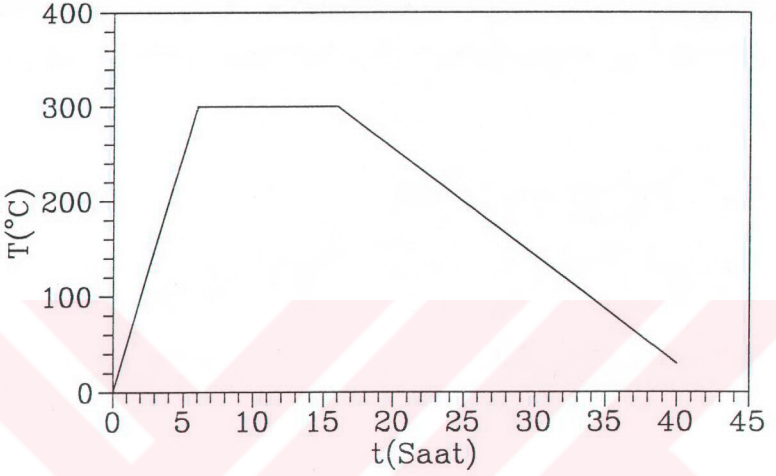
Büyütülen TlInSe_2 külçesinin $1-10 \Omega\text{-cm}$ özdirence sahip olması bu yarıiletken bileşiğin aşırı miktarda kirlilik konsantrasyonuna sahip olabileceği fikrini akla getirmektedir (Guseinov, et al., 1969). Çünkü, düşük kirlilik konsantrasyonlarında bu bileşiğin $\sim 10^6 \Omega\text{-cm}$ 'lik özdirence sahip olduğu literatürde bir çok araştırmacı tarafından belirtilmektedir (Guseinov, et al., 1969; 1978;1985; Allakhverdiev, et al., 1989; Hantias, et al., 1989; 1991)

Bunun üzerine TlInSe_2 külçesinin bir kısmı 20 mm çapında kuartz tüp içerisine $\sim 10^{-6}$ mbar vakum altında kapatılarak Tagirov et al., (1980) tarafından teklif edilen tavlama işlemine tabi tutuldu. Uygulanan tavlama programı Şekil 3.15 'de verilmiştir. Tavlama işleminden sonra TlInSe_2 külçesinden yarılarak hazırlanan numuneler üzerinde yapılan ölçümler sonucunda tavllanmış külçenin oda sıcaklığında $1-10 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ özdirence sahip olduğu ve p-tipliliğini koruduğu tesbit edildi.

Büyütülen kristallerin tek kristal oldukları geriye yansımali Laue x-ışını filmleri çekilerek kontrol edildi (Şekil 3.16, Şekil 3.17).



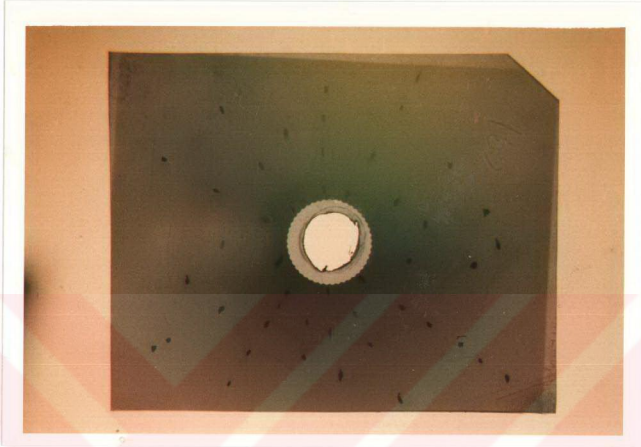
Şekil 3.14. Yarılmış a) $TlInSe_2$ b) $TlGaSe_2$ kristal parçaları.



Şekil 3.15. TlInSe₂ için tavlama programı.



Şekil 3.17. TlInSe₂ tek kristalinin (110) yarılm düzlemine dik olarak çekilen geri yansımah Laue x-ışını filmi.



Şekil 3.17. TlGaSe₂ tek kristalinin (001) yarılna düzlemine dik olarak çekilen geri yansımali Laue x-ışını filmi.

4. DENEY TEKNİĞİ

4.1 Giriş

Bu bölümde $TlInSe_2$ ve $TlGaSe_2$ kristallerinde elektriksel iletkenlik , SCL akım ve eşik anahtarlama, fotoiletkenlik, I-R absorpsiyon ve fotoquenç ölçümlerinin alınması için numune hazırlanması, kullanılan deney sistemleri ve ölçülerin alınması hakkında bilgi verilmektedir.

4.2 Numunelerin Hazırlanması

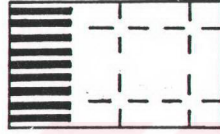
Kesim 3.3 'de anlatıldığı gibi Bridgman ve doğrudan katılaştırma tekniğiyle büyütülen $p-TlInSe_2$ ve $p-TlGaSe_2$ kristallerinden numune hazırlamak için kristallerin yarılmasında jilet kullanıldı. $p-TlInSe_2$ birbirine dik iki yarılma düzlemine sahip olduğundan külçe boyunda yaklaşık $1x2 \text{ mm}^2$ kesitli dikdörtgenler prizması şeklinde kristal parçaları istenilen boyda kesilerek kontak yapımı için hazır hale getirildi. $p-TlGaSe_2$ c eksenine dik tek bir yarılma düzlemine sahip olduğundan numuneler, $p-TlGaSe_2$ külçesinden jiletle yarılmak suretiyle yaklaşık $1x12x30 \text{ mm}^3$ boyutlarına sahip paralel tabakalardan $\sim 2x2x1 \text{ mm}^3$ boyutlarında kesilerek kontak uygulanacak hale getirildi. Elde edilen numuneler ayna gibi parlak ve pürüzsüz yüzeylere sahip olduklarından herhangi bir mekanik parlatma ve kimyasal temizleme işlemine gerek duyulmadan kontak uygulama işlemine geçildi.

4.3 Kontak Uygulama

$p-TlInSe_2$ ve $p-TlGaSe_2$ kristallerine omik kontak Al, In, Ag, Au metalleri ile başarılı olarak uygulanmaktadır (Hanas, et al., 1992). $p-TlInSe_2$ ve $p-TlGaSe_2$ 'de elektriksel ölçümler için hazırlanan numunelere omik kontak uygulaması, akım ve voltaj kontaklarının karşılıklı olarak aynı eş potansiyel çizgilerde olmasını sağlamak amacıyla özel olarak hazırlanmış maske kullanılarak In elementinin numune yüzeylerine buharlaştırılmasının ardından bu dairesel noktalar üzerine In parçaları baskıyla yapıştırılarak buharlaştırma ünitesinde belirli sıcaklıklarda alaşım yapılmak suretiyle çok küçük küresel nokta kontaklar oluşturularak gerçekleştirildi. Buharlaştırma ve alaşım işlemlerinde *Edwards High Vacuum- Model 6E4 Coating Unit* kaplama cihazı kullanıldı.

Kontak işlemi tamamlanmış numuneler ısı iletimini artırmak amacıyla $\sim 150 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlığına kadar inceltilmiş pertinaks taban üzerine vernikle yapıştırıldıktan sonra

kontakt noktaları pertinaks taban üzerindeki bakır yollara çok ince bakır teller kullanılarak In metali ile lehimlendi (Şekil 4.1). Elde edilen taban, numune tutucu üzerine vernikle yapıştırıldıktan sonra elektrik bağlantıları yapılarak, numune tutucu ölçü alınmak üzere kroystat sistemine yerleştirildi.



Şekil 4.1. Numunelerin lehimlendiği pertinaks tabanın şematik görünüşü.

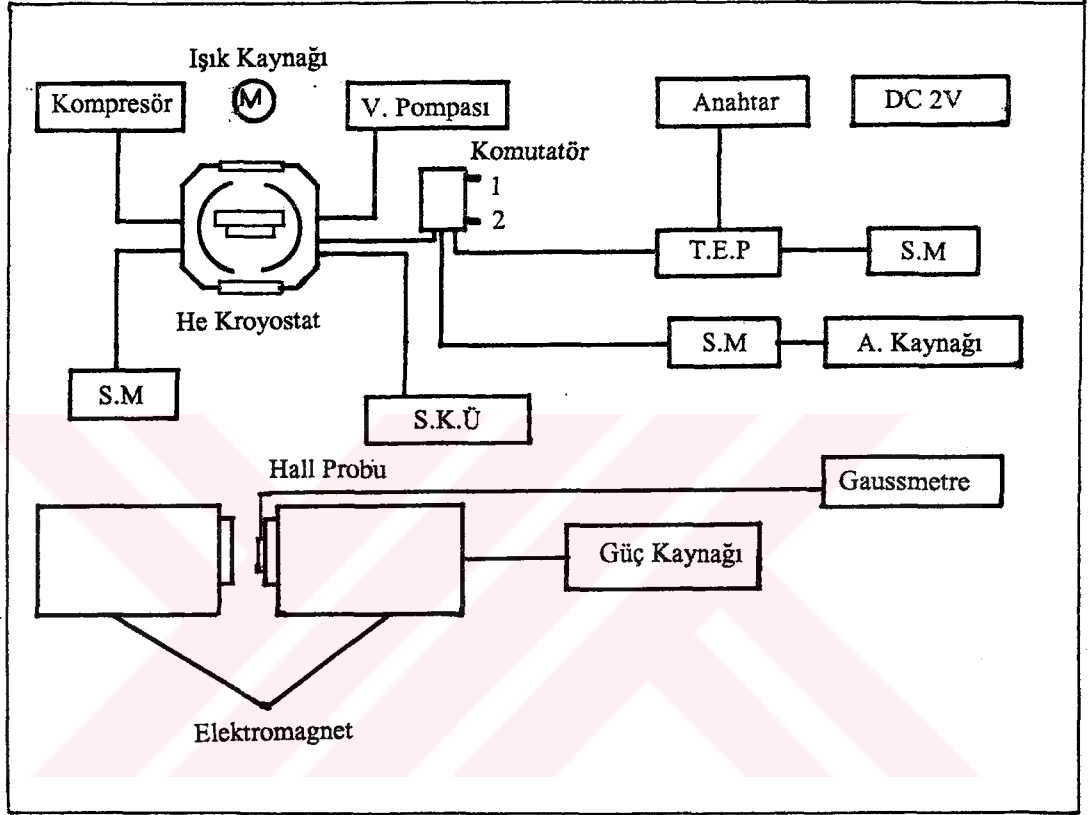
4.4 Deney Sistemi ve Ölçülerin Alınması

Hall ölçümleri, sıcaklığa bağlı akım-voltaj ölçümleri, uzay yükü ile sınırlı akımlar, anahtarlama, I-R absorpsiyon ve fotoquenching ölçümleri için hazırlanan deney sistemleri ve alınan ölçüler aşağıda sırasıyla verilmiştir.

4.4.1 TlInSe₂ kristalinde Hall ölçümleri

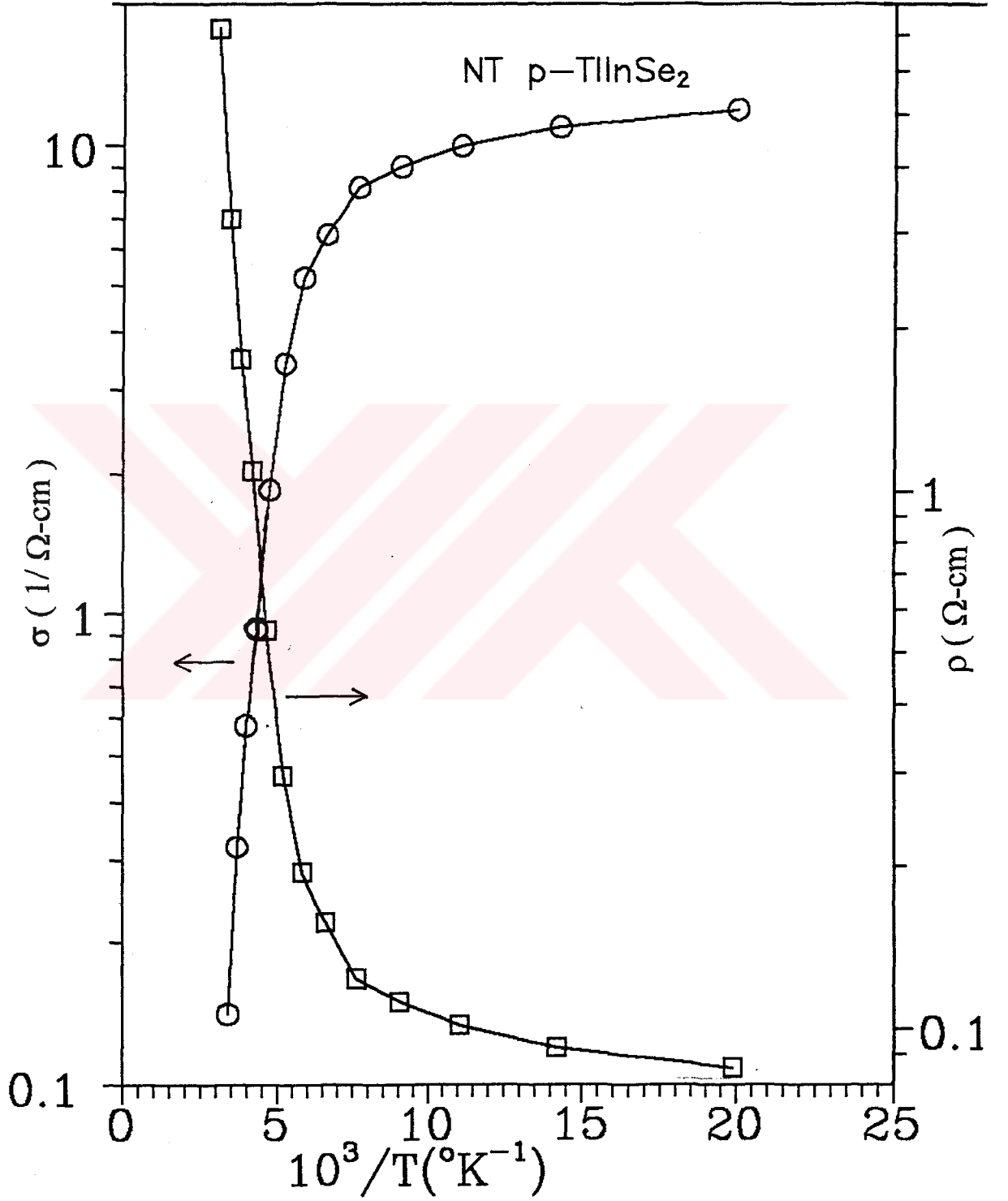
Hall ölçümleri için, numune blok diyagramı Şekil 4.2 'de verilen sistemde 10 °K sıcaklığa düşebilen Leybold Heraeus kapalı sistem helyum kroystatına yerleştirildikten sonra turbomoleküler pompa kullanılarak vakum altına alındı. Oda sıcaklığının dışındaki sıcaklıklarda her bir adımda sistem termal dengeye gelinceye kadar beklendi. Sıcaklık, üretici şirket tarafından kalibre edilmiş D-tipi diyet (In-Nr 200 19708) ve sıcaklık kalibrasyonu Yıldırım (1992) tarafından yapılan bakır-konstant termo çiftiyle ölçüldü. Şekil 2.5 'deki A B kontaklarından uygun bir akım aralığında akıma karşı V_p ve V_H voltajları hassasiyeti 1 nV olan Keithley 171 sayısal multimetresi (SM) ile ölçüldü. Akım, özellikleri Efeoğlu (1987) tarafından verilen, sabit doğru akım kaynağı (SAK) yardımıyla geçirildi ve geçirilen akım $\mp 0.01\mu A - \mp 100\mu A$ aralığında ölçüm yapabilen Hewlet Packard (3469B) sayısal maltimetre (SM) ile okundu. Bu ölçülere başlamadan önce akım sıfırken termal ve kontakt potansiyellerini sıfırlamak için Tinsley (3589 R) tipi thermoelectric-Free Potansiyometre (TEP) kullanıldı. TEP 'nin oluşturduğu potansiyeli yönlendirmek için 2 voltluk akü ile beslenen Tinsley 4092 tipi polarite değiştirici anahtar kullanıldı.

Magnetik alanda ölçü almak için numune 2.5 cm hava aralığında 12 kG 'luk alan üretebilen Varian V-2900 elektromagnetin kutupları arasında yerleştirildi. Magnetik alan, Hall probu yardımıyla Varian Fr-40 gaussmetresiyle ölçüldü.

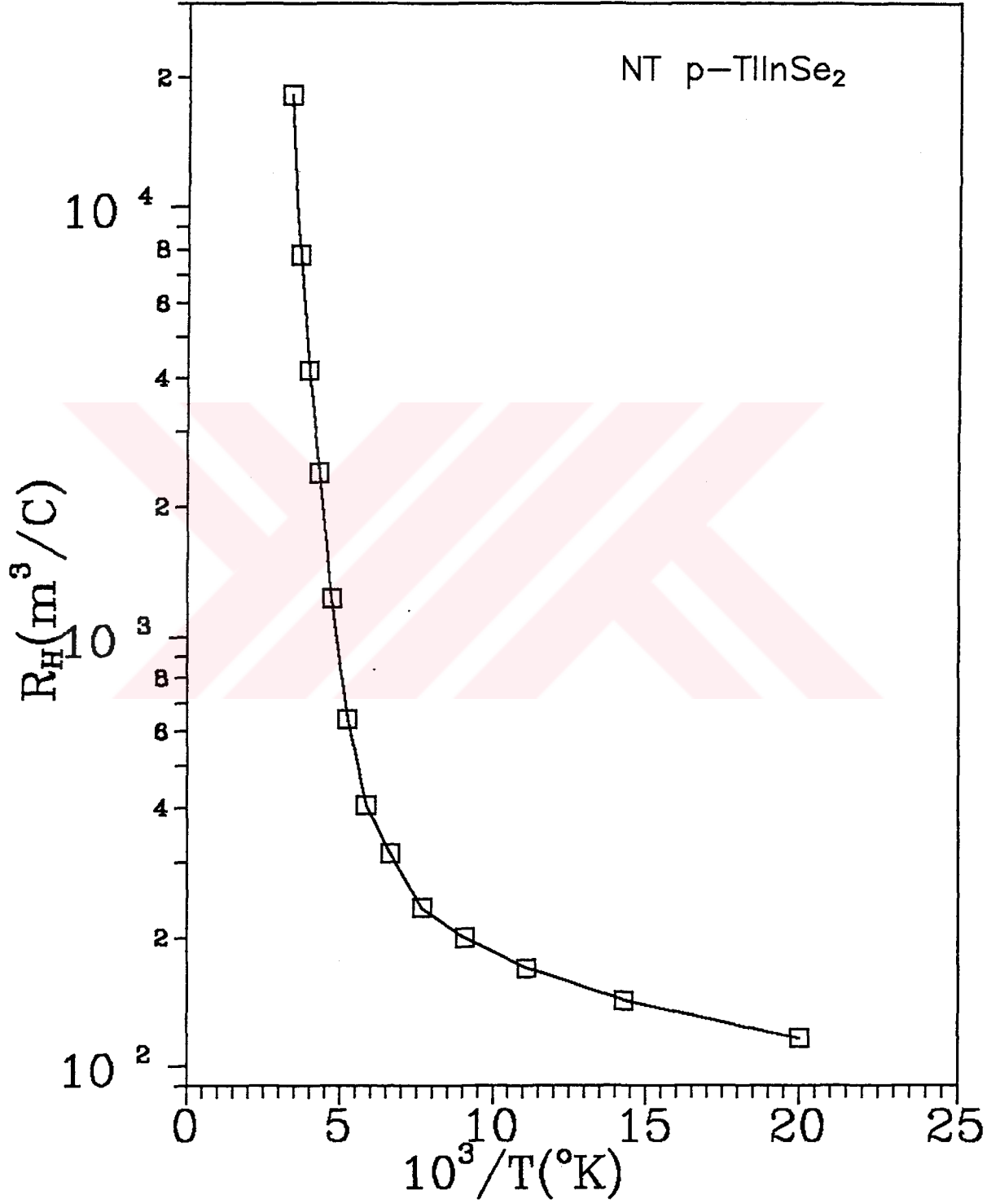


Şekil 4.2. Hall ölçümlerinin yapıldığı sistemin blok diyagramı.

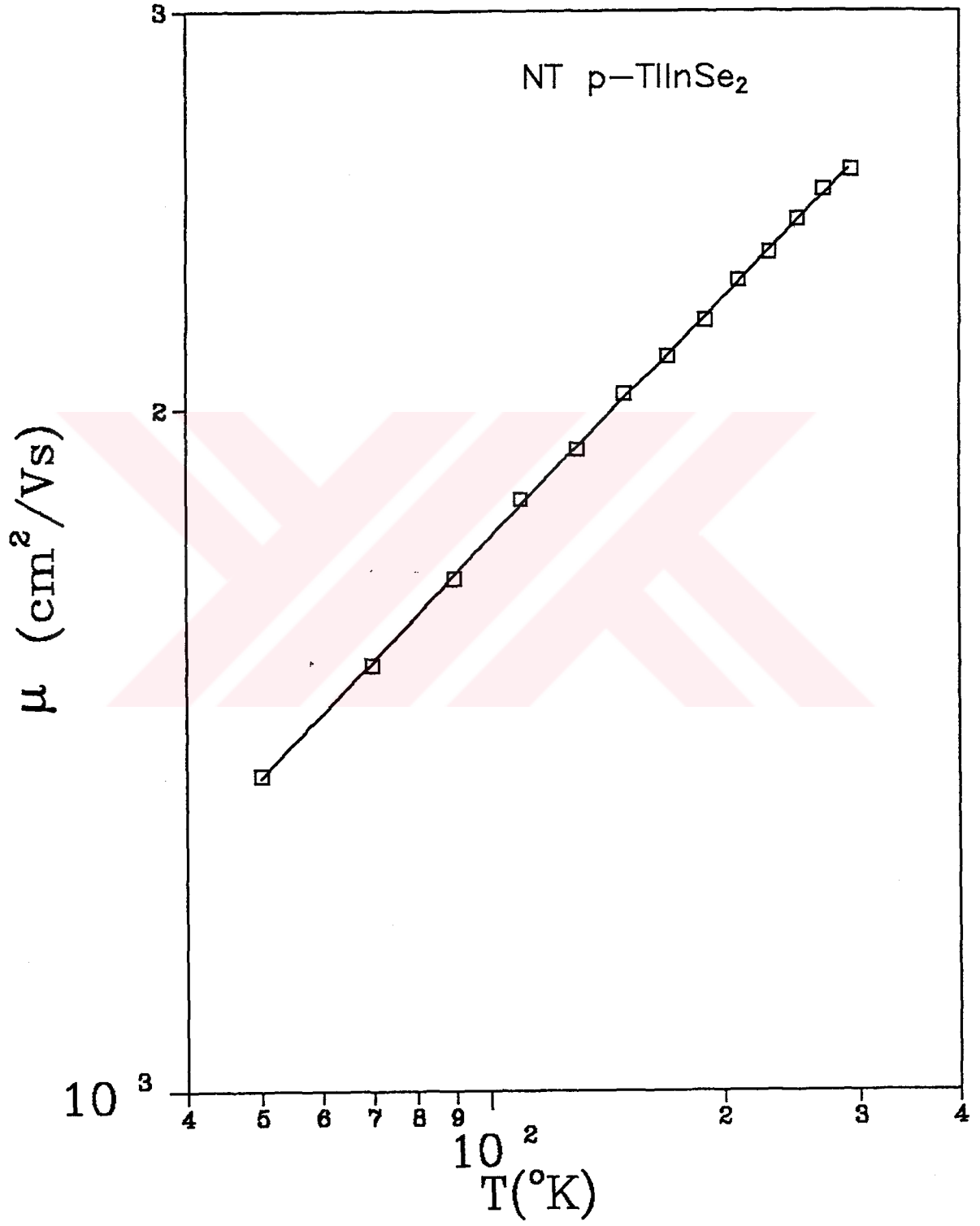
Tavlanmamış $p\text{-TlInSe}_2$ numuneleri (NTp-TlInSe_2) üzerinde 300-50 °K sıcaklık aralığında yapılan Hall ölçümleri sonucunda numunelerin aşırı derecede kompanse edilmiş özellik sergiledikleri belirlenmiştir. Bu numuneler için öz direnç, Hall katsayısı, Hall mobilitesi ve boşluk konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı değerleri sırasıyla (2.37), (2.41), (2.42) ve (2.45) ifadeleri kullanılarak hesaplandı. Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 'da sırasıyla NT $p\text{-TlInSe}_2$ numunelerine ait elektriksel iletkenlik-öz direnç, Hall katsayısı, Hall mobilitesi ve boşluk konsantrasyonunun sıcaklığa bağlılıkları verilmiştir. Literatürde $p\text{-TlInSe}_2$ için düşük sıcaklıklarda mobilitenin sıcaklığa bağlılığı, dolayısıyla saçılma mekanizmaları ile ilgili bir bilgi mevcut olmadığından Hall saçılma faktörü $r=1$ alınarak Hall mobilitesi sürüklenme mobilitesine eşit kabul edildi.



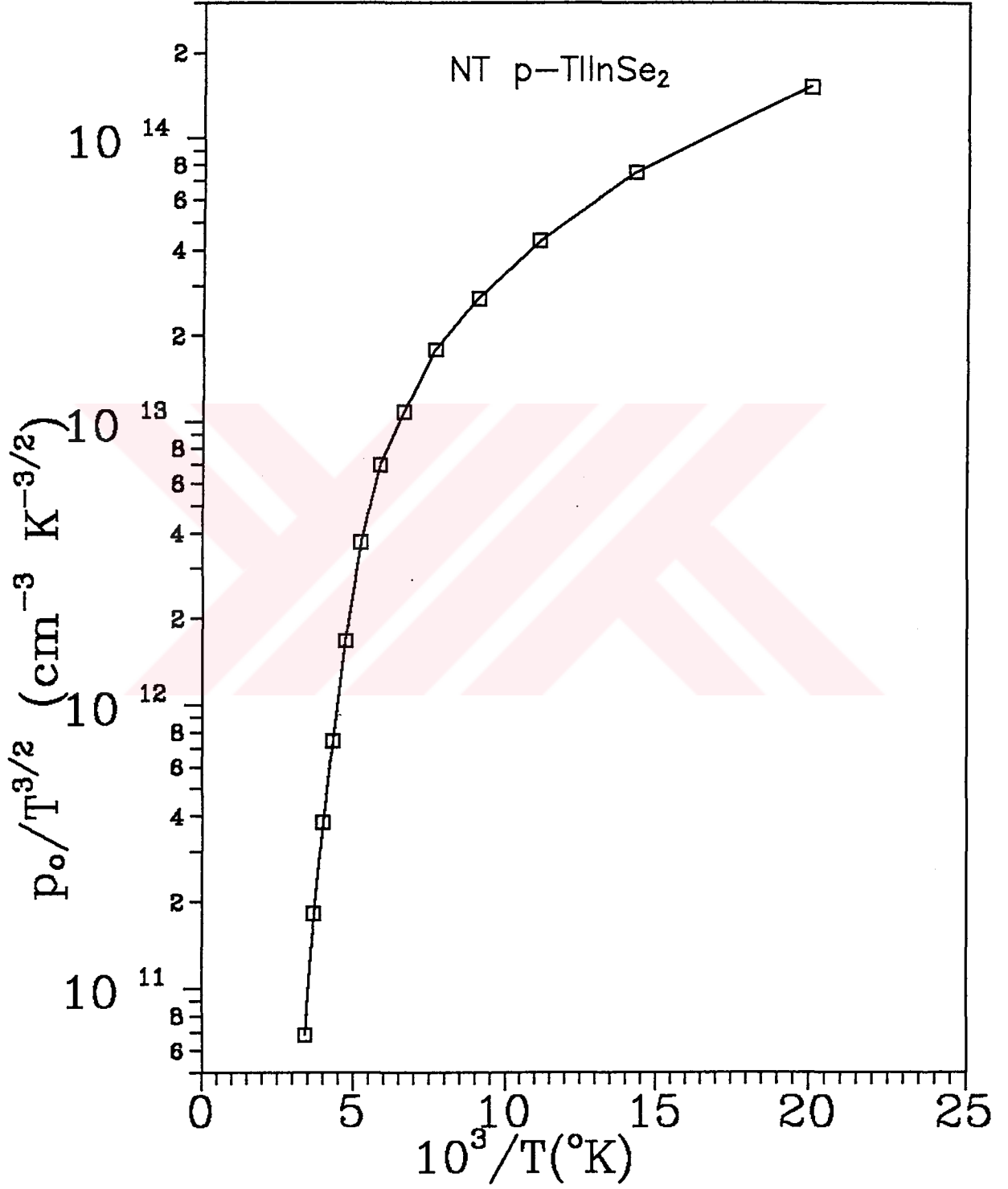
Şekil 4.3. NT p-TlInSe₂ 'de elektriksel iletkenlik ve öz direncin sıcaklığa bağlı değişimleri.



Şekil 4.4. NT p-TlInSe₂ 'de Hall katsayısının sıcaklığa bağlı değişimi.



Şekil 4.5. NT p-TlInSe₂ 'de Hall mobilitésinin sıcaklığa bağlı değişimi.



Şekil 4.6. NT p-TlInSe₂'de boşluk konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi.

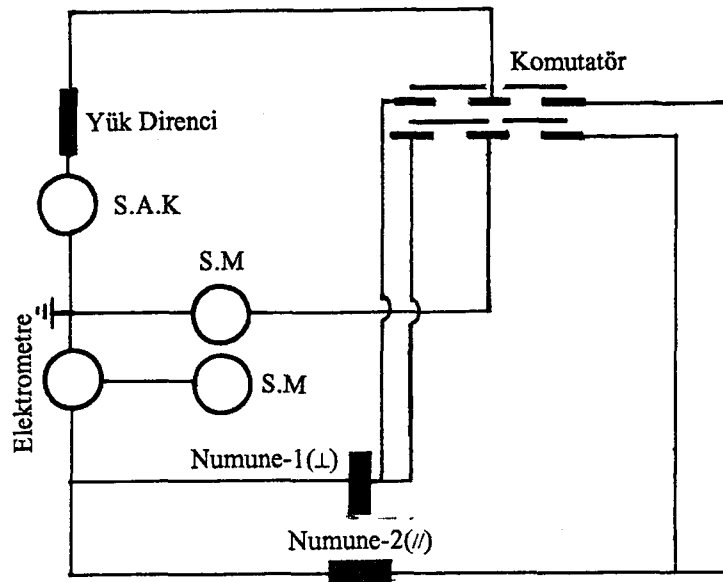
Tavlanmış $p\text{-TlInSe}_2$ numuneleri ($T_p\text{-TlInSe}_2$) üzerinde Hall ölçümleri oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda numune öz direncinin aşırı artışı sebebiyle dedekte edilebilir Hall potansiyeli gözlenemediğinden dolayı alınamadı.

Oda sıcaklığında $T_p\text{-TlInSe}_2$ numuneleri için Hall katsayısı, Hall mobilitesi ve boşluk konsantrasyonu sırasıyla $2.86 \text{ m}^3/\text{C}$, $28.6 \text{ cm}^2/\text{Vsn}$ ve $3.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ olarak hesaplandı.

4.4.2 $p\text{-TlInSe}_2$ ve $p\text{-TlGaSe}_2$ Kristallerinde Akım-Voltaj Ölçümleri

Akım-voltaj ölçümleri için (iletkenlik, SCL akımları ve anahtarlama ölçümleri) Şekil 4.2 'de ki kroystat sistemi ile birlikte blok diyagramı Şekil 4.7 'de verilen sistem kullanıldı. Bu ölçümlerde akım, Keithley 225 sabit akım kaynağı (SAK) ile numune üzerinden geçirilirken Keithley 610 C elektrometresi ile analog olarak ve bunun çıkışına bağlanan Hewlet Packard (3469B) sayısal maltimetre (SM) ile sayısal olarak okundu. Numune üzerinde oluşan potansiyel ise Keithley 163 sayısal voltmetre (SM) ile okundu. Numune akımını sağlayan sabit akım kaynağı $10^{-9} - 10^{-1} \text{ A}$ bölgesinde negatif ve pozitif polariteli DC akımları verebilmektedir. Numuneden geçen akımı ölçen ampermetrenin ölçüm aralığı ise $10^{-15} - 1 \text{ A}$ 'dir.

$T_p\text{-TlInSe}_2$ numunelerinin düşük sıcaklıklarda yüksek öz dirence sahip olmaları



Şekil 4.7. Akım-voltaj ölçümlerinin alındığı sistemin blok diyagramı.

nedeniyle Hall ölçümleri yapılamadığından sıcaklığa bağlı zincirlere dik ve paralel geometride akım-voltaj ölçümleri yapıldı. Literatürde düşük sıcaklıklarda p-TlInSe₂ için mobilitenin sıcaklığa bağlılığı ile ilgili bir bilgi olmadığı için akım-voltaj karakteristiklerinden elektriksel iletkenliğin ve taşıyıcı konsantrasyonun hesaplanmasında TlInSe₂ için mobilite değeri 450 cm²/Vsn (Guseinov, et al.,1970) olarak sabit kabul edildi (Haniyas et al., 1991). T p-TlInSe₂ 'ye ait özdirenç-elektriksel iletkenlik ve boşluk konsantrasyonunun sıcaklığa göre değişimleri sırasıyla Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 'da verilmiştir.

T p-TlInSe₂ ve TlGaSe₂ kristallerinde oda sıcaklığında akım-voltaj karakteristiklerine ışığın etkisinin incelenmesinde iletkenlik ölçümlerinde kullanılan deney düzeneğinde ışık kaynağı olarak 850 nm dalgaboyuna sahip GaAs LED kullanıldı . Şekil 4.10 a,b 'de sırasıyla Tp-TlInSe₂ numunelerinde zincirlere dik ve paralel geometride ve Şekil 4.11 'de de p-TlGaSe₂ kristallerinde tabakalara paralel geometride oda sıcaklığında karanlık ve aydınlıkta elde edilmiş akım-voltaj karakteristikleri verilmiştir.

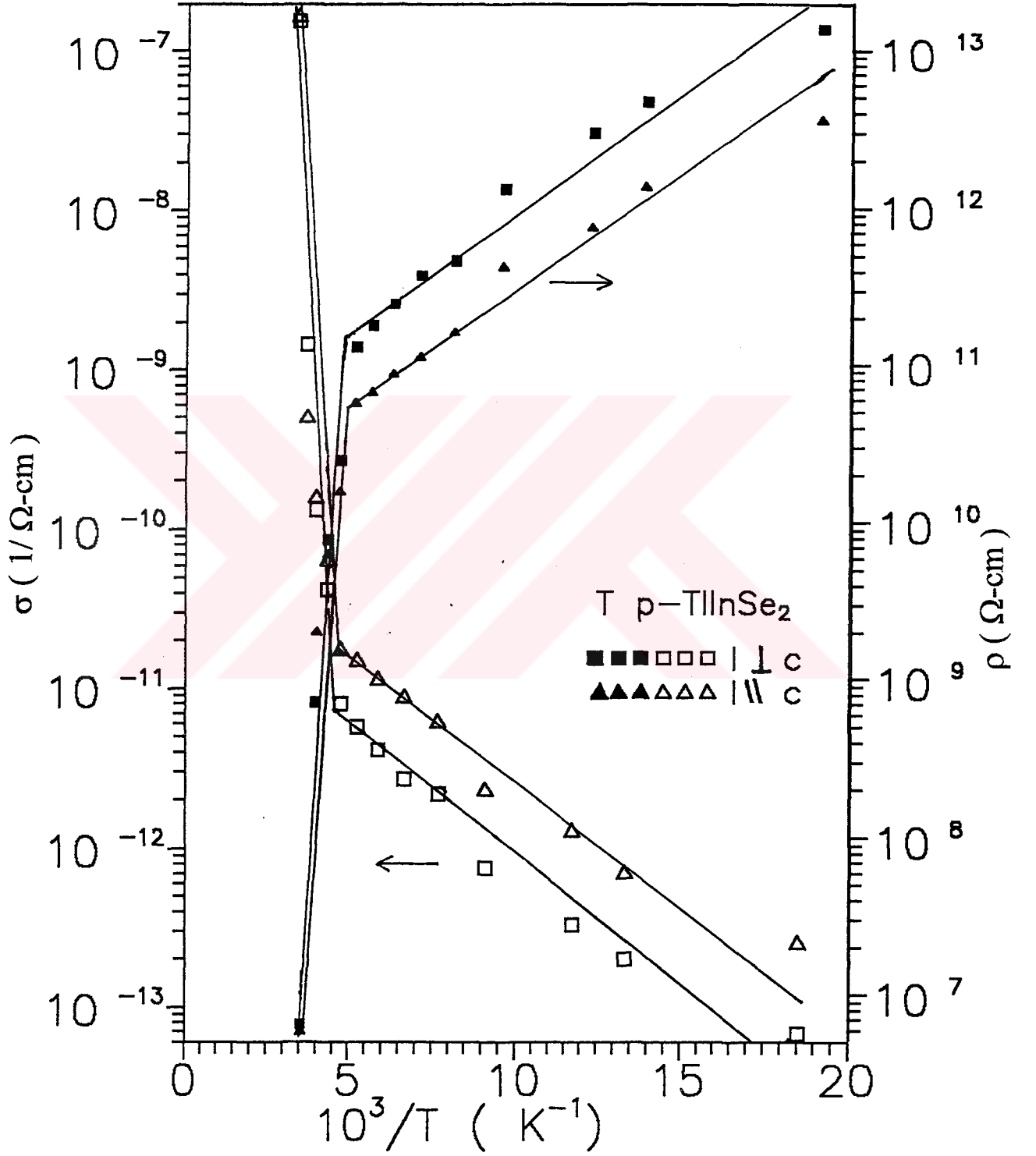
4.4.3 p-TlInSe₂ Kristallerinde SCL Akım Ölçümleri

Tp-TlInSe₂ 'de uzay yükü ile sınırlı akımlar, 340-10 °K aralığında zincirlere dik geometride akım-voltaj karakteristikleri alınarak elde edildi. Şekil 4.12 'de 340-10 °K aralığında elde edilmiş akım-voltaj karakteristikleri verilmiştir.

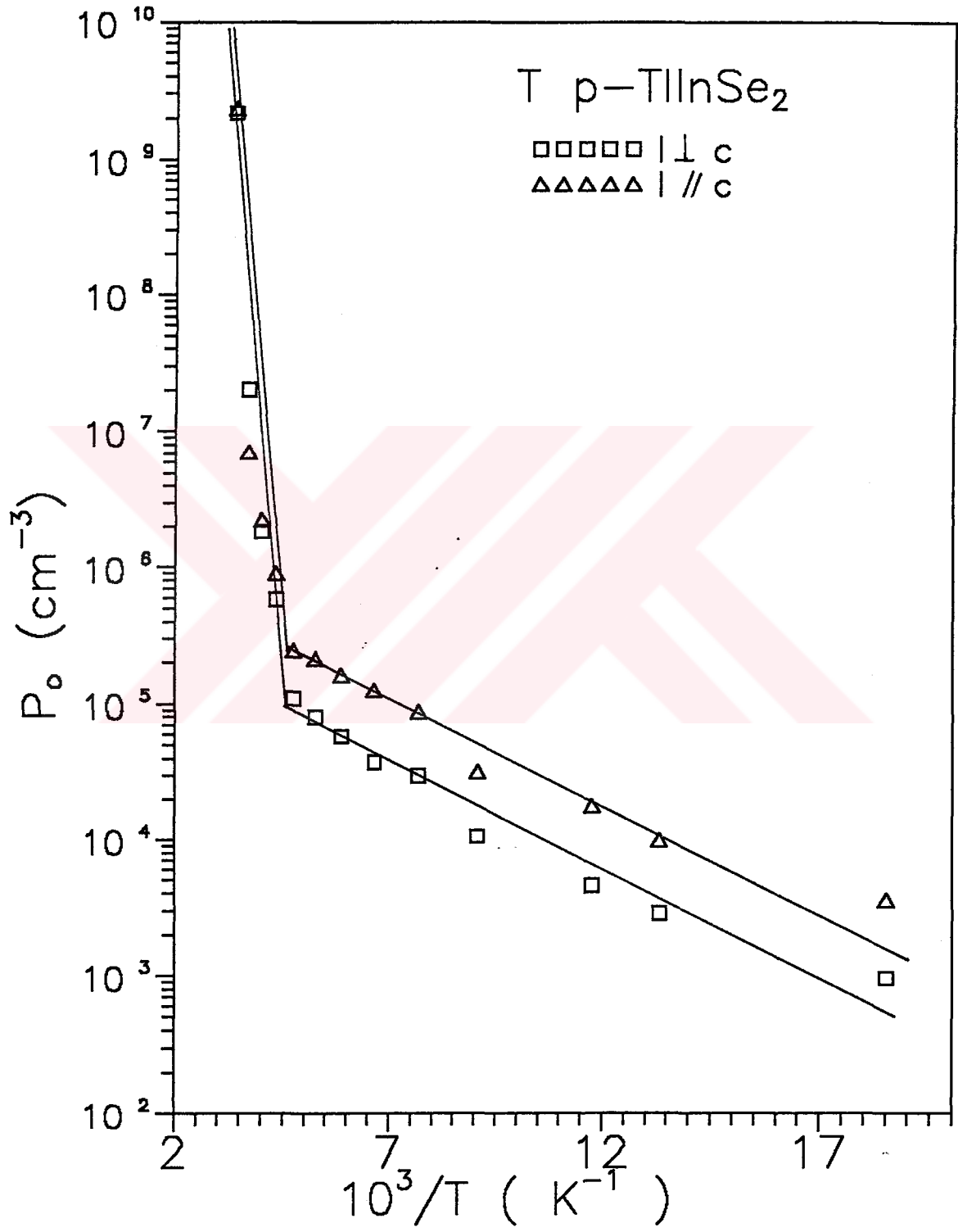
4.4.4 p-TlInSe₂ Kristallerinde Eşik Anahtarlama Ölçümleri

Tp-TlInSe₂ numunelerinde anahtarlama hadisesi incelenirken akım geçen numune üzerinde Joule ısısı olarak açığa çıkan sıcaklık, bakır konstant termoçifti kullanılarak hassasiyeti ± 0.05 °C olan Windaus Thermoscan MD 850 sayısal termometresi ile ölçüldü. T p-TlInSe₂ 'de yüksek elektrik alanlara gidildikçe zincirlere dik akım-voltaj karakteristikleri lineerlikten lineer olmayan bir davranışa doğru kaymakta ve akım-voltaj karakteristikleri S tipi lieer olmayan bir özellik sergilemektedir.

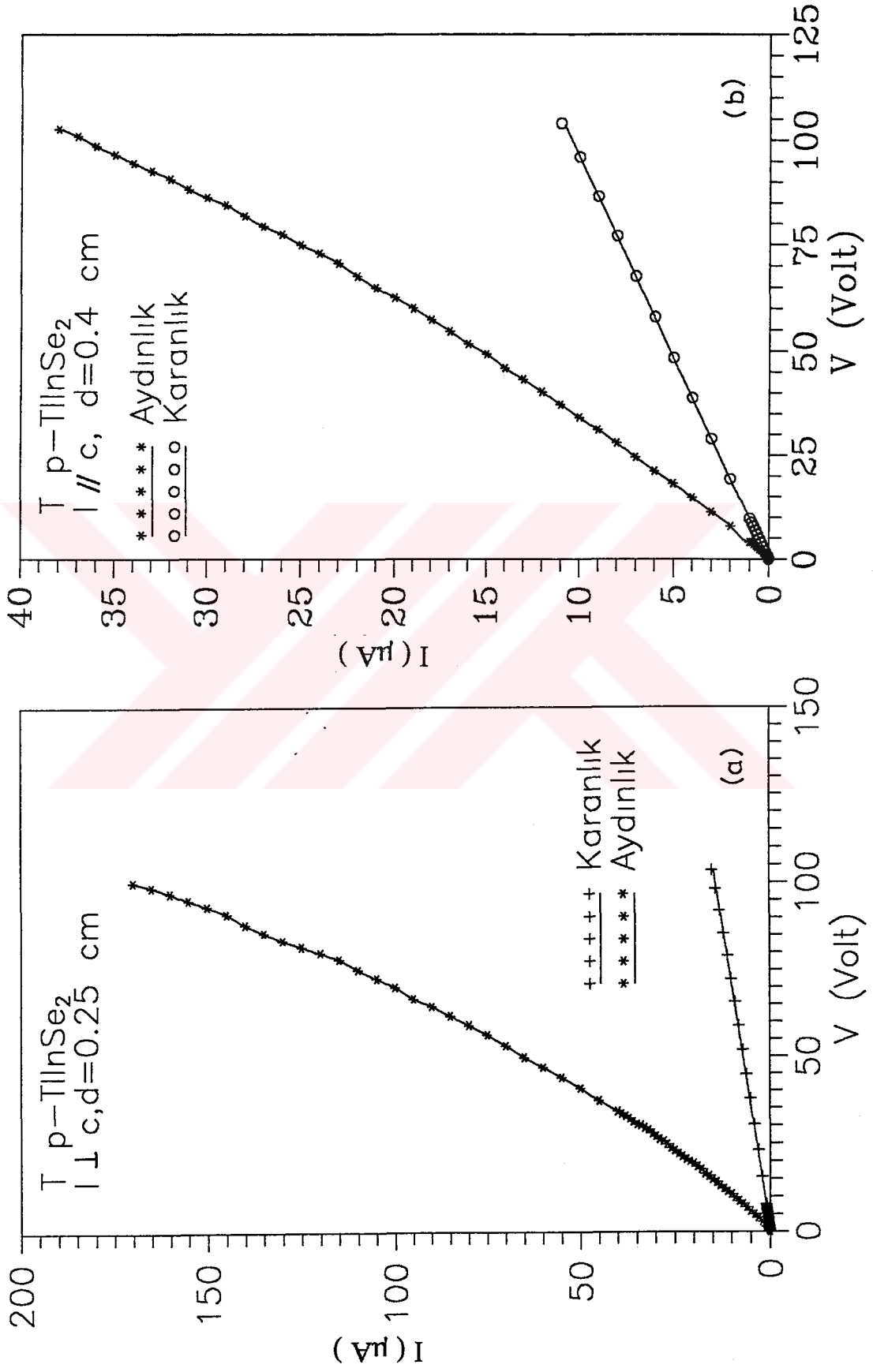
Tp-TlInSe₂ 'de 340-100 °K aralığında lineer olmayan akım-voltaj karakteristikleri Şekil 4.13 'de verilmiştir. Oda sıcaklığında akım-voltaj karakteristiğinin her noktasında ölçülen numune sıcaklıkları (2.78) ifadesinde kullanılarak teorik akım-voltaj karakteristiği elde edildi. Şekil 4.14 'de oda sıcaklığında deneysel ve teorik akım-voltaj karakteristiği verilmiştir. Şekil 4.15 'de deneysel olarak ölçülmüş ve teorik olarak hesaplanmış numune sıcaklığının numune üzerinden geçen akımla ilişkisi,



Şekil 4.8. T_p-TlInSe₂ 'de öz direnç ve elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değişimleri.

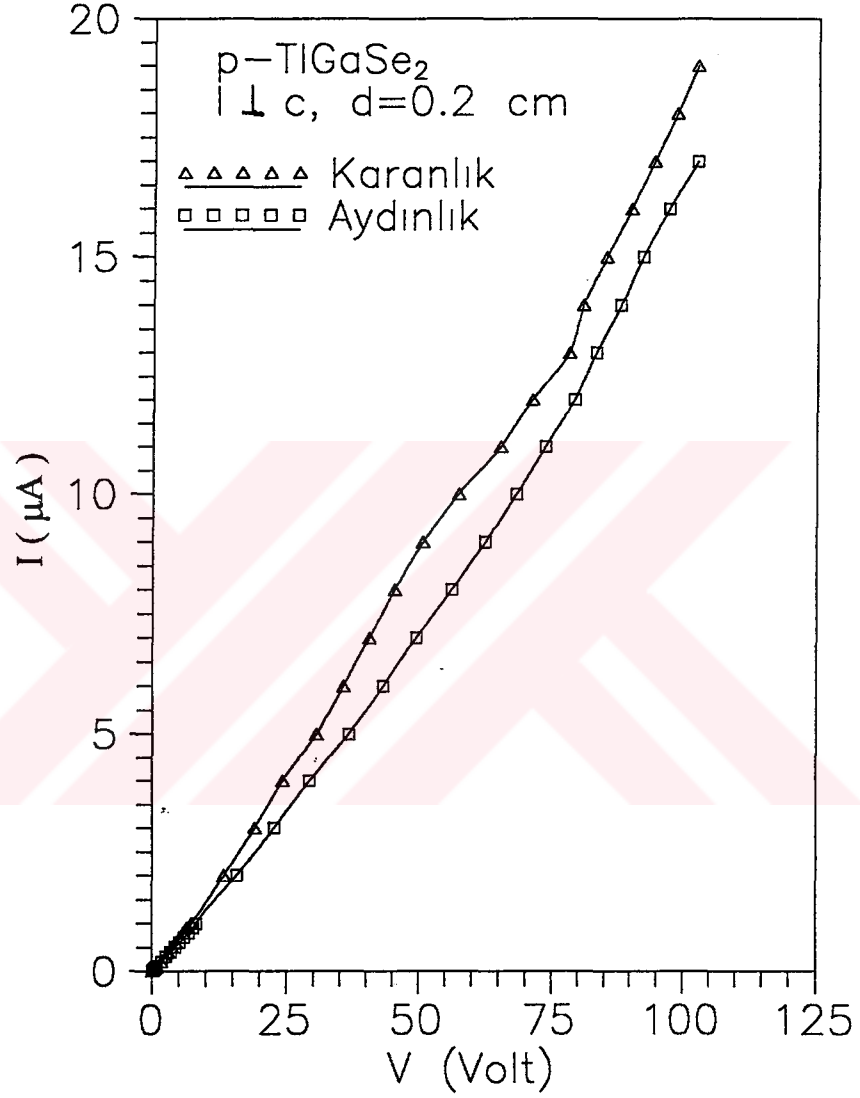


Şekil 4.9. T p-TlInSe₂ 'de boşluk konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi.

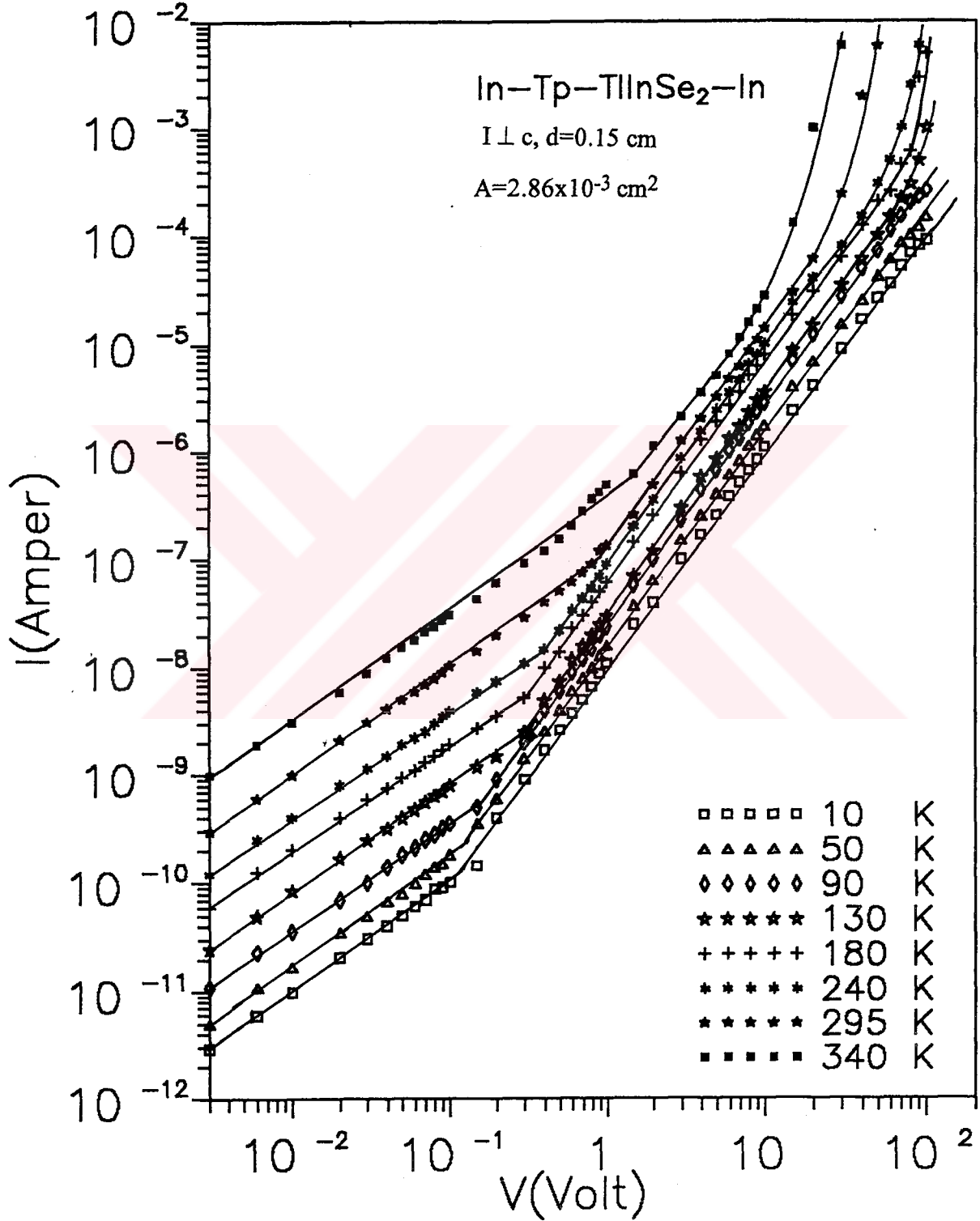


Şekil 4.10. T_p -TlInSe₂ 'de oda sıcaklığında akım-voltaj karakteristiğine ışığın etkisi ($\lambda=850$ nm) a) $I \perp c$ b) $I // c$.

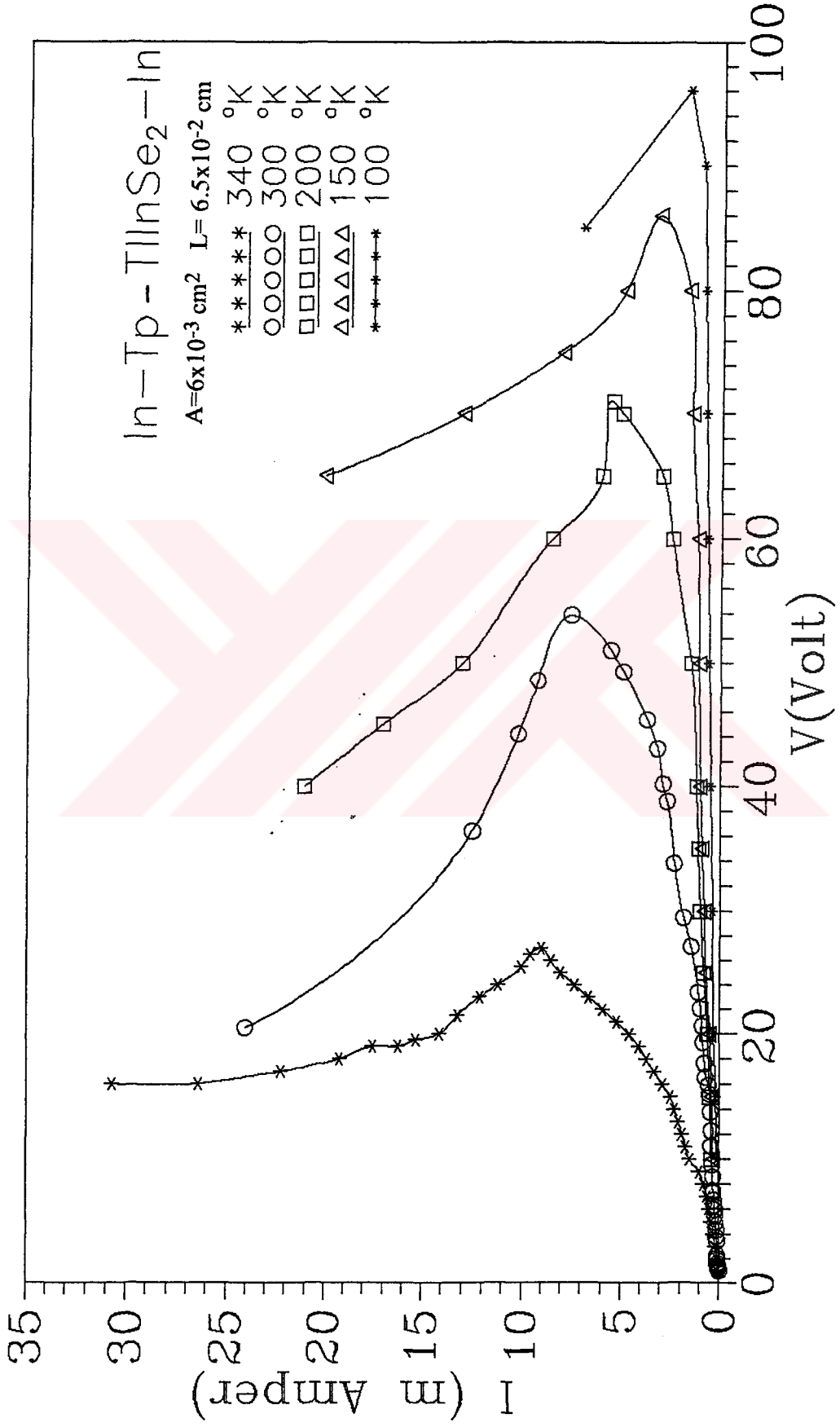
Şekil 4.16 a,b 'de ise sırasıyla eşik voltajı (V_e) ve eşik akımının (I_e) sıcaklığa bağlılıkları verilmiştir.



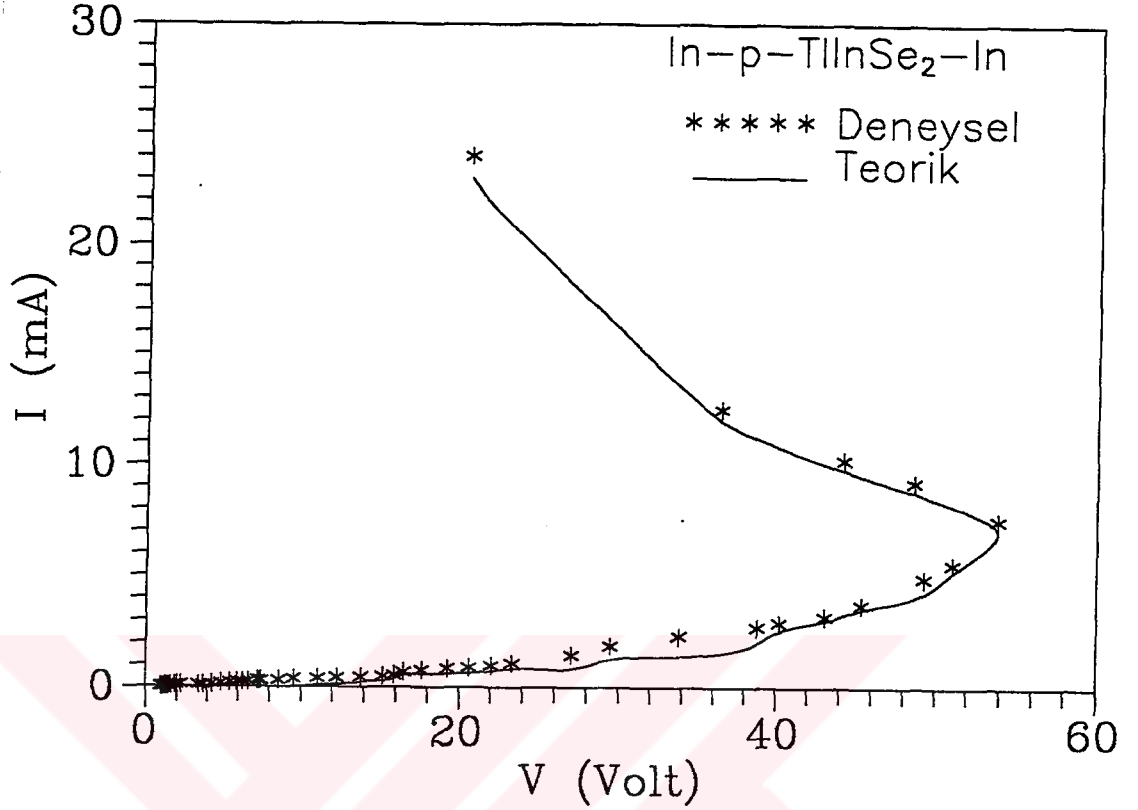
Şekil 4.11. p-TlGaSe₂ 'de oda sıcaklığında akım-voltaj karakteristiğine ışığın etkisi ($\lambda=850$ nm, $I \perp c$).



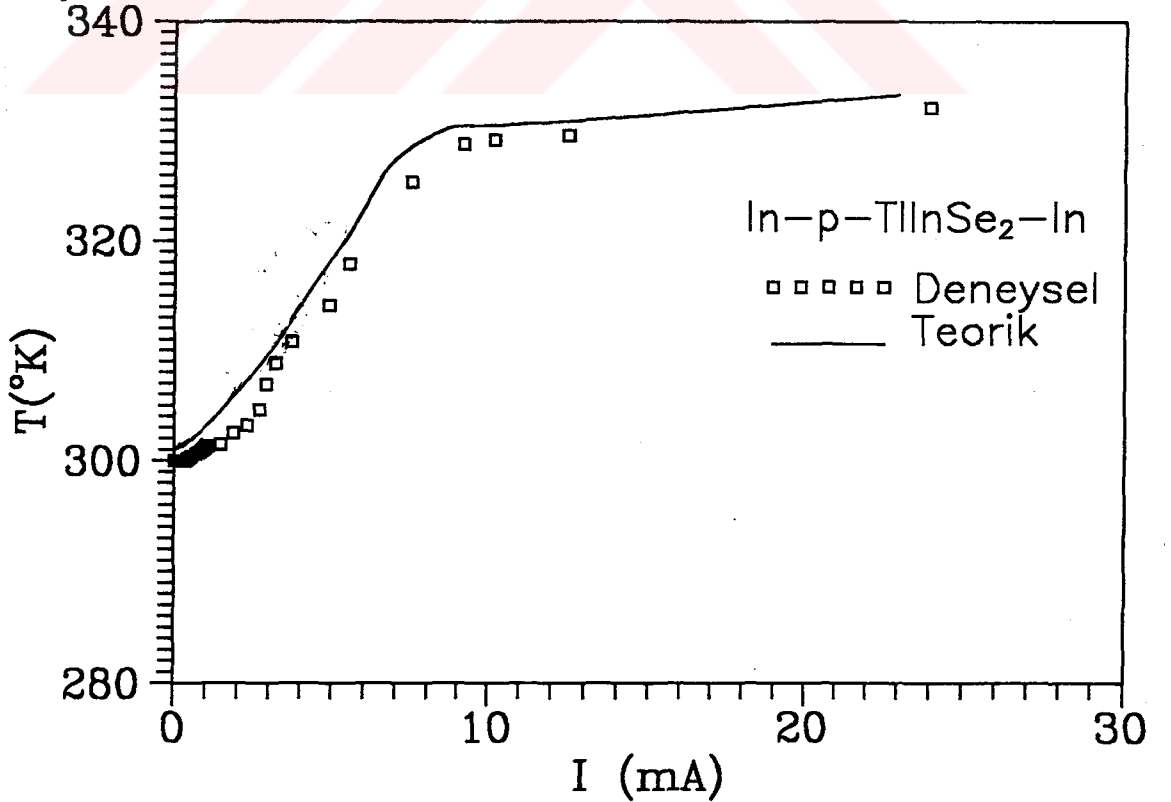
Şekil 4.12. Farklı sıcaklıklarda In-p-TlInSe₂-In simetrik yapısında uzay yükü ile sınırlı akımlar.



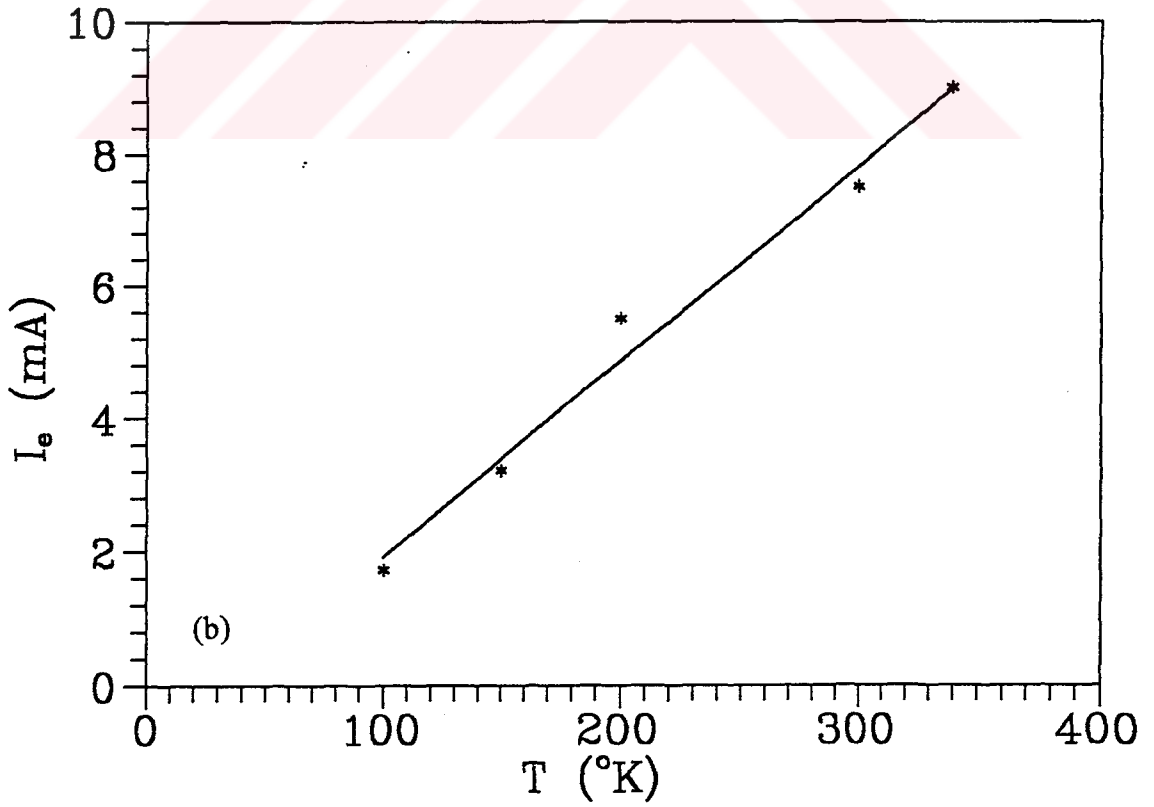
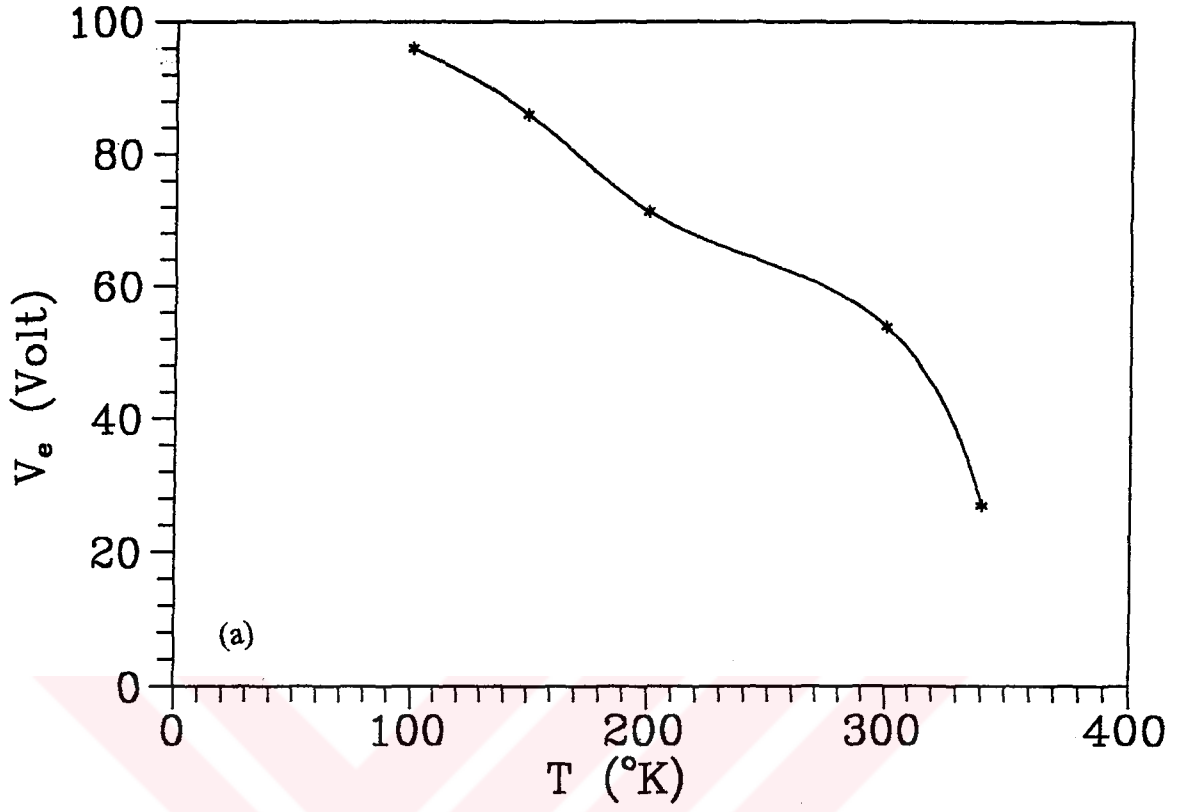
Şekil 4.13. Farklı sıcaklıklarda Tp-TlInSe₂ 'de lineer olmayan akım-voltaj karakteristikleri.



Şekil 4.14. T_p-TlInSe₂ 'de oda sıcaklığında deneysel ve teorik lineer olmayan akım-voltaj karakteristikleri.



Şekil 4.15. T_p-TlInSe₂ 'de deneysel ve teorik numune sıcaklığının numune üzerinden geçen akımla ilişkisi.

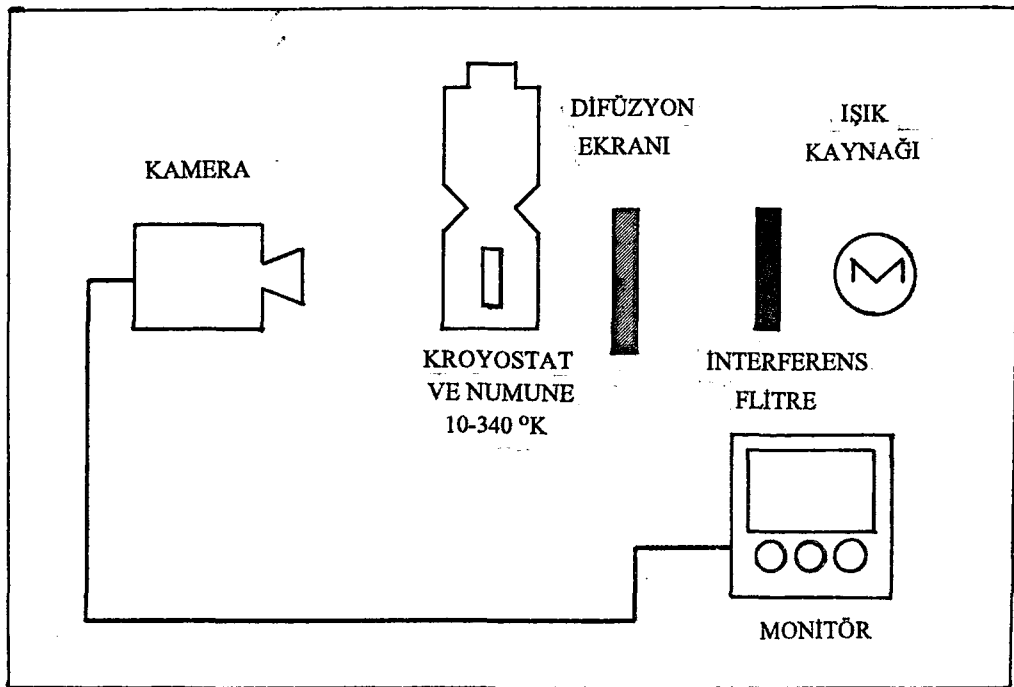


Şekil 4.16. T p-TlInSe₂ 'de a) eşik voltajı b) eşik akımının sıcaklığa bağlı değişimleri.

4.4.5 p-TlGaSe₂ Kristallerinde I-R Haritalama ve Fotoquenç Deneyleri

p-TlGaSe₂ kristalleri içerisindeki kusurlar görünür ve I-R (infra-red) bölgesinde ışığı soğurmaktadırlar. Bu nedenle p-TlGaSe₂ kristalinde I-R merkezlerinin haritalanması (mapping) ve bu kusurların fotoquenç olup olmadığının incelenmesi amacıyla Breivik, et al., (1992) tarafından balk GaAs içerisindeki EL₂ noktasal kusurların karakterizasyonu için uygulanan teknik hem görünür bölgede hem de I-R bölgesinde uygulanmıştır. Bu haritalama tekniği, uygun bir video kamera ve ışık kaynağı kullanarak materyal içindeki I-R absorpsiyon merkezlerini TV ekranında görme imkanı sağlamaktadır (Şekil 4.17). I-R absorpsiyon merkezleri, TlGaSe₂ içerisindeki dislokasyonlar boyunca yerleştiklerinden materyal içerisindeki dislokasyonların hücre yapısı ve silsilelerini (lineage) görme imkanı sağlamaktadır ki bu teknik, incelenen materyalin kalitatif olarak değerlendirilmesi bakımından oldukça önemlidir. Ayrıca, bu merkezlerin fotoquenç olabilme ihtimalleri de söz konusudur.

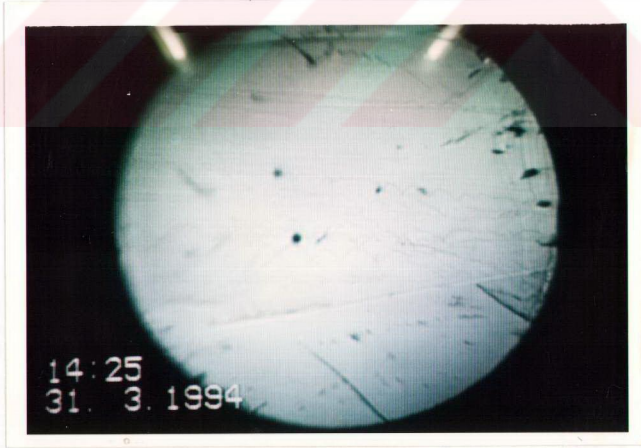
Bu amaçla, 300-10 °K aralığında He-Ne lazer, beyaz ışık ve 850 nm dalgaboyuna sahip GaAs LED kullanılarak farklı deney serileri ile p-TlGaSe₂ kristallerindeki I-R absorpsiyon merkezlerinin fotoquenç edilmesine çalışıldı. Ancak kullanılan ışık kaynakları ile bu I-R absorpsiyon merkezleri fotoquenç edilemedi. Şekil 4.18 'de iki farklı ışık kaynağı kullanılarak haritalanmış I-R merkezlerinin görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.17. I-R absorpsiyon merkezlerini haritalama sisteminin blok diyagramı.



(a)



(b)

Şekil 4.18. p-TlGaSe₂ 'de a) beyaz ışık b) 850 nm dalgaboylu GaAs LED ile aydınlatılarak haritalanmış IR absorpsiyon merkezleri.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

TlInSe₂ kristalinde sıcaklığa bağlı olarak yapılan Hall ölçümleri neticesinde bulunan NTP-TlInSe₂ numunelerine ait R_H Hall katsayısının değişimi Şekil 4.4 'de görülmektedir. Bunun neticesinde bulunan elektriksel iletkenlik-özdirenç ve boşluk konsantrasyonunun sıcaklığa göre değişimleri ise sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.6 'da görülmektedir. Her üç grafikten de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça Hall katsayısı artmakta, taşıyıcı yoğunluğu ve elektriksel iletkenlik ise azalmaktadır. Bu durum, yarıiletken malzemelerin genel karakteristiğine ters olsa da bazı özel hallerde ortaya çıkabilmektedir (Blakemore, 1988). Çünkü, yarıiletkenlerde genel olarak sıcaklık arttıkça Hall katsayısı azalmakta veya taşıyıcı konsantrasyonu ve elektriksel iletkenlik artmaktadır.

Büyütülen TlInSe₂ yarıiletken bileşiğini oluşturan component elementlerin 5N saflıkta (s=1/99999) oldukları dikkate alındığında TlInSe₂ kristalindeki kirlilik atomlarının konsantrasyonu

$$N_{kir.} = N_A \frac{\rho_b}{A_b} s \quad (5.1)$$

ifadesi kullanılarak $\sim 3.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ olarak elde edildi. Burada N_A Avagadro sayısı ρ_b ve A_b sırasıyla bileşiğin ortalama yoğunluğu ve kütle numarası s ise safsızlık oranıdır. Literatürde (Guseinov, et al., 1969) kirlilik konsantrasyonu yüksek olan ($6 \times 10^{15} - 1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) TlInSe₂ bileşiğinde görülen benzer karakter her ne kadar metalik özelliğe bağlanmışsa da bilhassa, taşıyıcı konsantrasyonundaki değişimin büyük olmasını ($\sim 10^3$) metalik özelliklerle izah etmek oldukça güçtür.

TlInSe₂ kristalindeki kirlilik atomları sebebiyle bu numuneleri kompanse edilmiş malzeme olarak düşünmek, olayın izah edilmesini mümkün kılacaktır. Asal bir yarıiletken kristalde elektron ve boşluk konsantrasyonları (2.2) ve (2.3) ifadeleri ile verilmiştir. Bu iki ifadeyi birbiriyle çarpımak suretiyle

$$n_o p_o = 4 \left(\frac{k_B T}{2 \pi \hbar^2} \right)^3 (m_e^* m_b^*)^{3/2} e^{-E_g/k_B T} \quad (5.2)$$

şeklinde Fermi enerjisinden bağımsız *kütelerin etkileşmesi kanunu* elde edilir ki bu kanun, sabit sıcaklıkta bir yarıiletken için elektron ve boşluk konsantrasyonlarının çarpımının sabit olduğunu ($n_o p_o = \text{sbt.}$) belirtmektedir (Kittel, 1971). (5.2)

ifadesinde TlInSe_2 için $m_e^* = 0.31m_0$, $m_b^* = 0.65m_0$ ve $E_g = 1.12$ eV alınarak (Guseinov, et al., 1969) $n_{oP_0} = 8.738 \times 10^{18} \text{ cm}^{-6}$ olarak hesaplandı.

Olayı izah etmek için Hal katsayısı, taşıyıcı konsantrasyonu ve elektriksel iletkenlik-özdirenç parametrelerinden birisini dikkate almak yeterli olacaktır. Bunun için $n_{oP_0} = sbt.$ ifadesini göz önüne aldığımızda hadiseyi taşıyıcı yoğunluğuna göre ele almak uygun olacaktır. Yukarıda hesaplanan ortalama kirlilik konsantrasyonunu göz önüne alalım. Şayet bu kirliliğin tamamı akseptör olsa idi oda sıcaklığında tamamına yakını iyonize olacağından 10^{17} mertebesinde boşluk ortaya çıkacaktı. Bu durumda oda sıcaklığında numunenin özdirenci yaklaşık $0.1 \Omega\text{-cm}$ mertebesinde olması gerekirdi. Halbuki, Şekil 4.3 'den de görüldüğü gibi oda sıcaklığında numunenin özdirenci yaklaşık $10 \Omega\text{-cm}$ değerindedir.

Bu sonuç, kirlilik atomlarının bir kısmının donör özelliği gösteren derin seviyeler olduğu hakkında bir fikir yürütmemize izin verir. Çünkü, oda sıcaklığında iyonize olmuş gibi görünen bu seviyeler, yapıya serbest elektron kazandırdığından (5.2) ifadesine göre boşluk konsantrasyonunu da azaltmaktadır. Sıcaklık azaldıkça iletkenlik bandındaki serbest elektronlar bu seviyeler tarafından tuzaklanacaklarından elektron konsantrasyonunda azalma; tersine $n_{oP_0} = sbt.$ ifadesine uygun olarak boşluk konsantrasyonunda bir artışa sebep olacaktır. Böylece, boşluk konsantrasyonunun sıcaklık düştükçe artması Hall katsayısının ve numune özdirencinin azalmasına sebep olacaktır.

$n_{oP_0} = 8.738 \times 10^{18} \text{ cm}^{-6}$ eşitliğini

$$n_o = \frac{8.738 \times 10^{18}}{P_0} \text{ cm}^{-3} \quad (5.3)$$

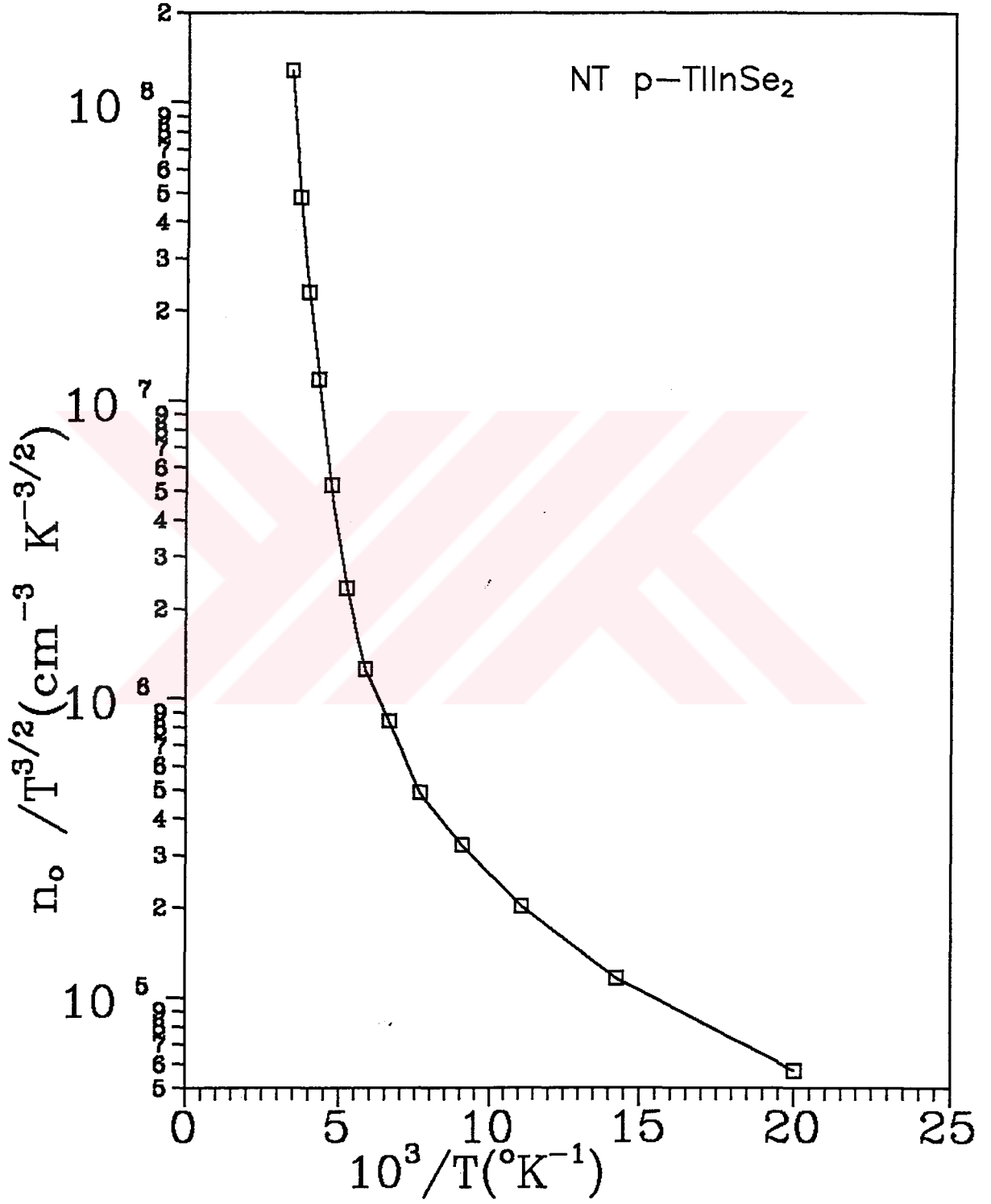
olarak dikkate aldığımız takdirde n_o elektron konsantrasyonunu sıcaklığa bağlı olarak elde etmek mümkündür. Şekil 5.1 'de (5.3) ifadesi kullanılarak Şekil 4.6 'daki verilerden hesaplanmış elektron konsantrasyonunun sıcaklığa bağlılığı verilmiştir. Şekil 5.1 'e göre sıcaklık azaldıkça elektron konsantrasyonu azalmaktadır ki bu durum, yukarıdaki düşüncemizi haklı kılmaktadır. Kalkan, vd., (1993) TlInS_2 kristali üzerinde yaptıkları fotoiletkenlik çalışmalarında bu yarıiletken bileşikte 0.028 ve 0.050 eV enerjilerde boşluk tuzağı olarak davranan tuzak seviyelerinin varlığını belirtmektedirler.

Şekil 5.1 'de alçak ve yüksek sıcaklık bölgesinde iki farklı değişim söz konusudur. Kristaldeki derin seviyelerin iyonlaşma enerjilerini tayin etmek için Şekil 5.1 'deki verilerden hareketle elde edilen $\ln n_o / T^{3/2} \cdot 10^3 / T$ grafikleri Şekil 5.2a,b 'de verilmiştir. Şekil 5.2a 'daki doğrunun eğiminden 181.5 meV ve Şekil 5.2b 'deki doğrunun eğiminden de 14.6 meV 'luk enerji seviyeleri tayin edildi.

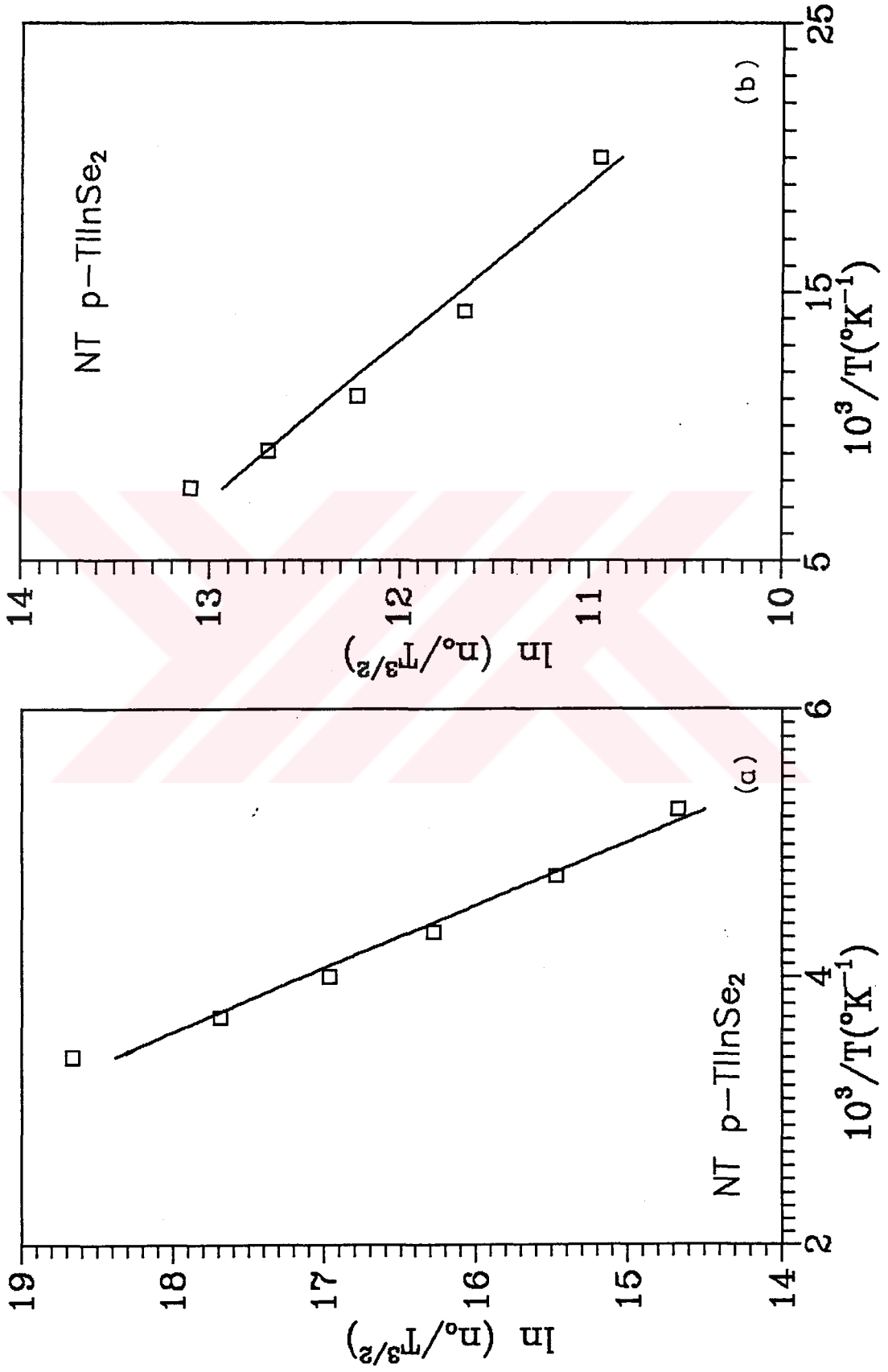
Büyütülen TlInSe₂ külçesinden bir kısmının 500 °K 'de 10 saat süreyle tavlama sonucu numunenin oda sıcaklığındaki öz direnci $\rho_1 = 6.42 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ ve $\rho_{||} = 5.88 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ olarak tesbit edildi (Şekil 4.8). T p-TlInSe₂ numunelerinin düşük sıcaklıklarda yüksek öz dirence sahip olmaları nedeniyle Hall ölçümleri alınmadığından dolayı, zincirlere dik ve paralel geometride sıcaklığa bağlı akım-voltaj ölçümleri yapıldı. Literatürde düşük sıcaklıklarda p-TlInSe₂ için mobilitenin sıcaklığa bağlılığı ile ilgili bir bilgi bulunmadığından TlInSe₂ için $\mu = 450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ değeri kullanılarak akım-voltaj karakteristiklerinden hesaplanan taşıyıcı konsantrasyonlarının (p_{o1} ve $p_{o||}$) sıcaklığa göre değişimleri (Şekil 4.9) yarıiletkenlerin genel elektriksel karakterizasyonu doğrultusundadır. Numunenin karakteristiğinin bu şekilde değişmesi, tavlama neticesinde yapı içerisindeki bazı tuzak seviyelerinin yok olması yanısıra yeni tuzak seviyelerinin oluşmasına bağlanabilir (Aleksandrov, et al., 1984). Nitekim, Şekil 4.9 'daki veriler kullanılarak elde edilen $\ln p_o / T^{3/2} \cdot 10^3/T$ grafiklerinden (Şekil 5.3a,b) T p-TlInSe₂ numunesi için 1.16 eV 'luk yasak enerji aralığı ve 30 meV 'luk bir akseptör seviyesinin varlığı tesbit edildi. Elde edilen 1.16 eV 'luk yasak enerji aralığı ve 30 meV 'luk akseptör seviyesi Guseinov, et al., (1963; 1986b), Tagirov, et al., (1980) ve Haniyas, et al., (1991) ' m çalışmaları ile uyum içindedir.

Yüksek öz dirençli malzemelerde Hall ölçümlerinin hassas ve daha güvenilir bir şekilde yapılabilmesi amacıyla Patrick, (1973) ve Forbes, et al., (1981) tarafından teklif edilen AC Hall ölçüm sisteminin kurulması aşamasına gelinmiştir. T p-TlInSe₂ ve diğer yüksek öz dirençli numunelerde sıcaklığa bağlı AC Hall ölçümleri, sistemin tamamlanmasını müteakip bilahare yapılması düşünülmektedir.

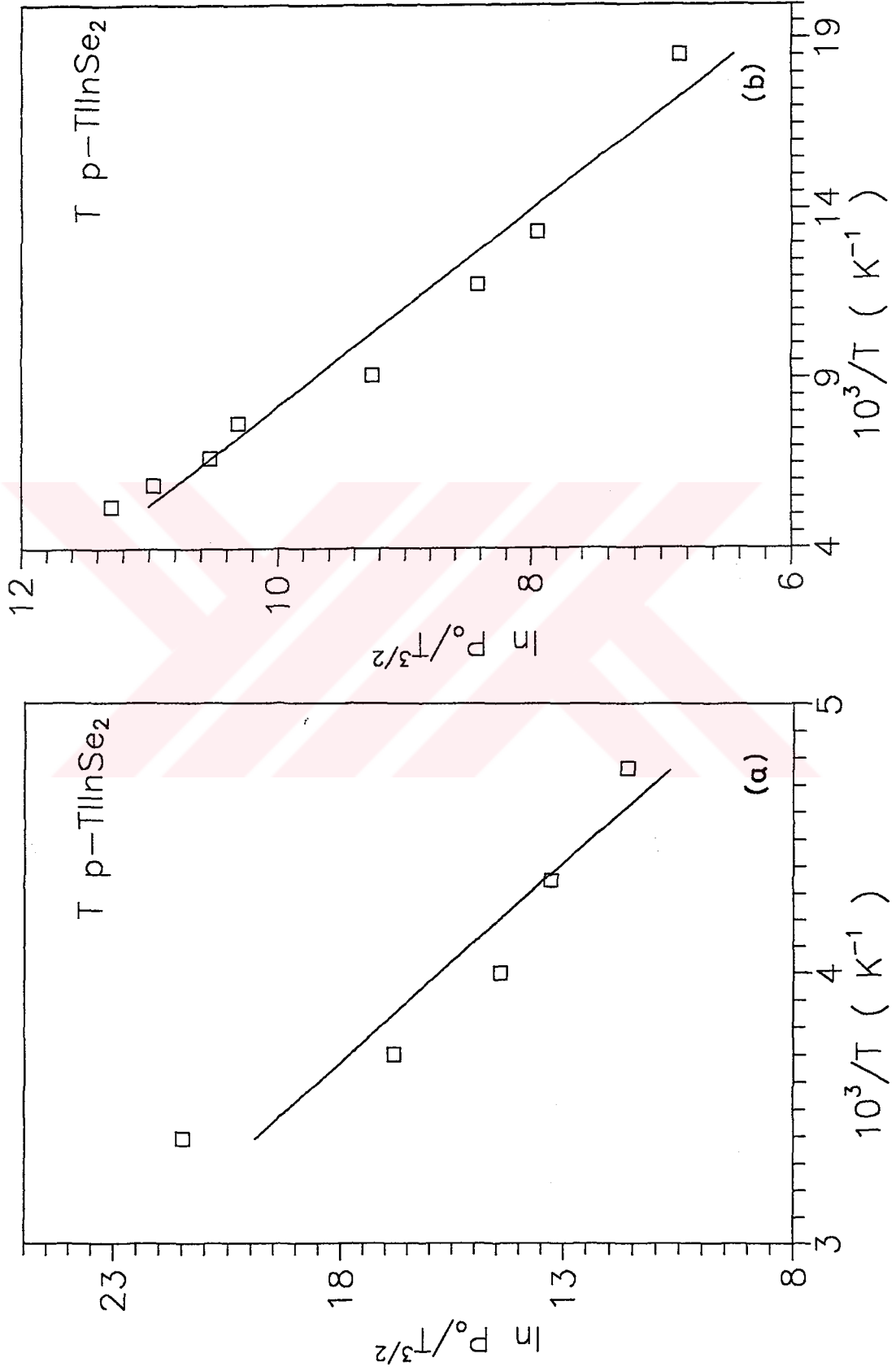
Tp-TlInSe₂ ve p-TlGaSe₂ numunelerinde oda sıcaklığında akım-voltaj katakteristiklerine ışığın etkisinin araştırılması maksadıyla ışık kaynağı olarak 850 nm dalga boylu GaAs LED kullanıldı. Şekil 4.10a,b 'de sırasıyla Tp-TlInSe₂ numunelerinde zincirlere dik ve paralel geometride karanlık ve aydınlıkta alınmış akım-voltaj karakteristikleri verilmiştir.



Şekil 5.1. Şekil 4.6 'daki veriler ve (5.3) ifadesi kullanılarak elde edilmiş elektron konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi.



Şekil 5.2. NTp-TlInSe₂'de a) yüksek sıcaklık bölgesinde b) alçak sıcaklık bölgesinde $\ln n_0 / T^{3/2} - 10^3 / T$ grafikleri.



Şekil 5.3. Tp-TlInSe₂'de a) yüksek sıcaklık bölgesinde, b) alçak sıcaklık bölgesinde $\ln p_0/T^{3/2}$ - $10^3/T$ grafikleri.

Bu karakteristiklerden, karanlıktaki numune direncinin aydınlıktaki numune direncine oranı sırasıyla $R_k/R_a=12$; 4 olduğu görülmektedir. Karanlıktaki akım-voltaj karakteristikleri (zincirlere dik ve paralel geometrinin her ikisinde de) uygulanan elektrik alanın bütün aralığında lineer bir değişim sergileyerek Ohm kanununa uymaktadır. Numune 850 nm (=1.46eV) dalgaboylu fotonlarla aydınlatıldığında düşük elektrik alanlarda akım, voltajla lineer olarak artarken yüksek elektrik alanlarda V^n ($n > 1$) şeklinde bir değişim sergilemektedir.

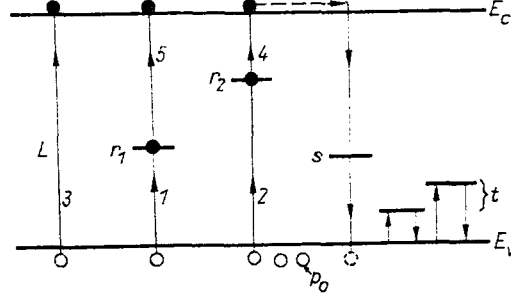
1.46 eV enerjili fotonların etkisi altında banttan banda geçişler yoluyla ilave akım taşıyıcıların üretilmesinden dolayı akımda hissedilir bir artış ortaya çıkmaktadır. Bu durum, aynı yarıiletken bileşikte $h\nu = 0.78-1.3$ eV aralığında negatif ; $h\nu > 1.3$ eV bölgesinde ise pozitif fotoiletkenlik gözlemlendiği ifade edilen çalışma ile paralellik arz etmektedir (Guseinov, et al., 1986b).

p-TlGaSe₂ numunelerinde oda sıcaklığında karanlık ve aydınlıkta tabakalara paralel geometride alınan akım-voltaj karakteristiklerinden görüldüğü gibi (Şekil 4.11) negatif bir fotoiletkenlik mevcuttur. Yani, 850 nm dalgaboylu fotonların etkisi ile numune direnci karanlıktaki direncine nazaran daha büyüktür ve $R_k/R_a < 1$ şeklindedir. Karanlıktaki akım-voltaj karakteristiği düşük elektrik alanlarda yaklaşık lineer, yüksek elektrik alanlara doğru ise lineerlikten V^n ($n > 1$) şeklinde dalgalı bir değişim sergilemektedir.

Aydınlatmadan sonra akım karanlıktaki değerinden daha düşük ve voltajla daha düzgün V^n ($n > 1$) şeklinde bir değişim sergilemektedir. Şekil 4.11 'deki akım-voltaj karakteristiklerinden R_k/R_a oranı orta elektrik alanlara doğru giderek azalırken daha yüksek alanlarda hemen hemen sabit kalmaktadır. 850 nm dalgaboylu fotonların enerjileri (1.46 eV) p-TlGaSe₂ yarıiletken bileşiğinin 2.15 eV 'luk yasak enerji aralığında kirlilik absorpsiyon bölgesine tekabül etmektedir. p-TlGaSe₂ kristalinde iletkenlik bandından 1.2 eV ve 0.95 eV aşağıda iki r_1 ve r_2 seviyesinin varlığı bilinmektedir (Guseinov, et al., 1986a).

Numune üzerine, tabakalara dik olarak düşen fotonlarla bu seviyeler iyonize olmakta ve bu seviyelerin birer elektronu iletkenlik bandına geçmektedir. İletkenlik bandına geçen elektronlar kristal içerisindeki rekombinasyon hızı yüksek olan s kanalı vasıtasıyla (Şekil 5.4) boşluklarla birleşerek boşluk konsantrasyonunun azalmasına sebep olurlar (Abdullaeva, et al., 1983). Böylece, bu rekombinasyon mekanizması

$E_\gamma > h\nu$ durumunda iletkenliğin azalmasına, yani negatif fotoiletkenliğin ortaya çıkmasına sebep olur.



Şekil 5.5. TlGaSe₂ 'de rekombinasyon geçişlerinin şematik görünüşü (Guseinov, et al., 1986a).

T p-TlInSe₂ numunelerinde uzay yükü ile sınırlı akımlar In-Tp-TlInSe₂-In simetrik yapıları (p⁺pp⁺) oluşturularak gözlemlendi. Şekil 4.12 'de 340-10 °K aralığında elde edilmiş akım-voltaj karakteristikleri verilmiştir. Akım-voltaj karakteristiklerinde üç bölge mevcuttur.

- i) $I \propto V$ bölgesi (Omik bölge)
- ii) $I \propto V^2$ kare kanunu bölgesi , ve
- iii) Yüksek sıcaklıklarda $I \propto V^n$ ($n > 2$) bölgesi

Şekil 4.12 'deki akım-voltaj karakteristikleri, p⁺pp⁺ yapısının düşük voltajlarda Ohm kanununa uyan bir direnç gibi davrandığını, yüksek voltajlarda ise kare kanununa uyduğunu göstermektedir. Ohm kanunundan kare kanununa geçiş, belirli bir V_g geriliminde düşük sıcaklıklarda keskin olarak gerçekleşirken yüksek sıcaklıklara doğru bu keskin geçişler kaybolmaktadır. $I \propto V$ ve $I \propto V^2$ bölgesinde akım sıcaklık arttıkça artmaktadır. Bu durum, $I \propto V$ bölgesinde ikinci bölümde verilen teorik incelemelere uygunluk gösterirken $I \propto V^2$ bölgesinde uygunluk göstermemektedir.

Karakteristiklerin $I \propto V$ bölgesinde numune direnci ve akım iletimini sağlayan serbest taşıyıcı konsantrasyonu hakkında bilgiler elde edilebilmektedir. Bu bölgede sıcaklık arttıkça akımın azalmasının bir sonucu olarak numune direnci azalmaktadır. Omik bölgede akım-voltaj ilişkisi

$$I = A \frac{e \mu_b p_0}{d} V \quad (5.4)$$

şeklindedir. Bu ifadede boşluk mobilitesi sıcaklıkla

$$\mu_b = C T^{3/2} \quad (5.5)$$

ve taşıyıcı konsantrasyonu

$$p_o = N_v \exp(-E_f / k_B T) \quad (5.6)$$

şeklinde değişmektedir. Kesim 2.4 'de belirtildiği gibi N_v , sıcaklığa $T^{3/2}$ ile bağlıdır.

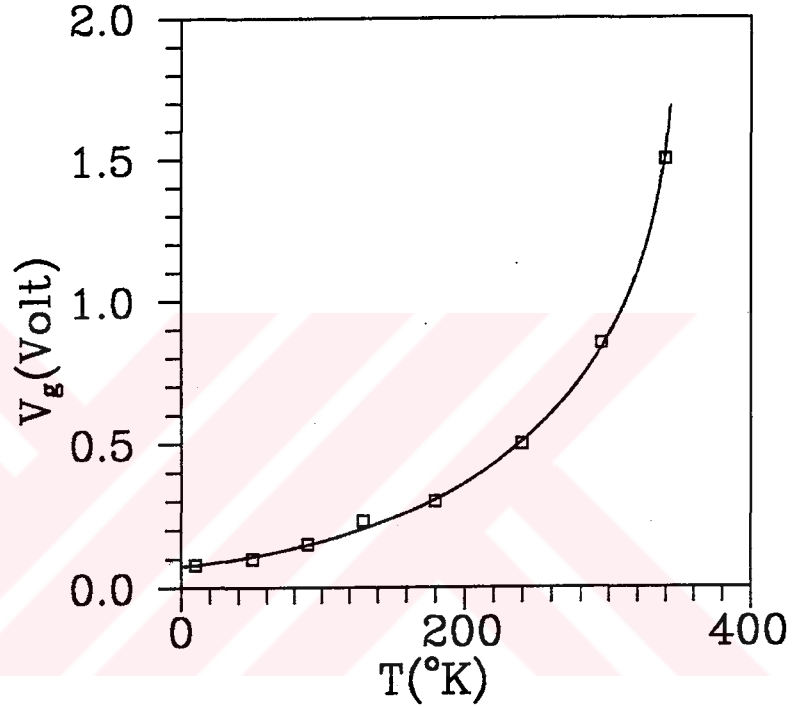
Literatürde p-TlInSe₂ için düşük sıcaklıklarda mobilitenin sıcaklığa göre değişimi hakkında kesin bir bilgi yoktur. Ancak Tavlanmamış, düşük öz dirençli, TlInSe₂ numunelerinde bu çalışma dahilinde elde edilmiş mobilitenin sıcaklığa bağlılığı Şekil 4.5 'de verilmiştir. Bu çalışmada 340-50 °K aralığında elde edilen $\mu \propto T^{0.35}$ ilişkisi geleneksel $\mu \propto T^{-3/2}$ ilişkisine göre tamamen zıttır. Bu durum, $TlB^3C_2^6$ tipli yarıiletken ailesinin ikili ve üçlü üyeleri olan TlS ve TlGaTe₂ yarıiletken bileşiklerinde elde edilmiş sonuçlarla benzerlik göstermektedir. TlGaTe₂ numunelerinde 80-238 °K aralığında mobilite sıcaklığa $\mu \propto T^{4.4}$ ve 238-400 °K aralığında ise $\mu \propto T^{-3.6}$ şeklinde bağlı olduğu belirtilmektedir (Nagat, 1983; Nagat, et al., 1989). Guseinov, et al., (1963) tarafından bu kristallerin elektriksel karakterizasyonu üzerine yapılmış ilk çalışmada yüksek kirlilik konsantrasyonlarında mobilitenin 300-900 °K aralığında sıcaklıkla değişiminin geleneksel $\mu \propto T^{-3/2}$ ilişkisinden oldukça farklılık gösterdiği belirtilmektedir. Bu çalışmada verilen $\log \mu - \log T$ ilişkisinden mobilitenin sıcaklığa bağlılığı düşük sıcaklıklara doğru gidildikçe $T^{-\beta}$ kanunundan T^{β} kanununa doğru kaydığı görülmektedir. Buna göre, oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda TlInSe₂ için $\mu \propto T^{-3/2}$ kanununun geçerli olmadığı söylenebilir. Böylece, p_o ve μ sıcaklık artışı ile artacağından, akım sıcaklıkla artacaktır. Ohm kanununa göre (5.4) ifadesi

$$R = \frac{d}{A e \mu_b p_o} \quad (5.7)$$

şeklinde yazılabileceğinden sıcaklık artıktıkça numune direncinin azalması tabiidir. $I \propto V^2$ bölgesinde akım gerilim bağıntısı

$$I = A \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu_b \frac{V^2}{d^3} \quad (5.8)$$

şeklinde olduğundan akımın sıcaklıkla artması, yukarıdaki düşüncelere paralel olarak yine mobilitenin sıcaklıkla artmasına bağlanabilir. Şekil 5.5 'de Omik bölgeden karesel bölgeye geçiş gerilimlerinin sıcaklığa bağlılıkları verilmiştir. Sıcaklık arttıkça lineer bölgeden karesel bölgeye geçiş yüksek voltajlara doğru kaymaktadır. Bu durum, lineer bölgenin oluşmasından sorumlu taşıyıcıların konsantrasyonunun artmasını sağlar.



Şekil 5.6. In-Tp-TlInSe₂-In simetrik yapısında omik bölgeden karesel bölgeye geçiş geriliminin sıcaklığa bağlı değişimi.

Uygulanan elektrik alan arttıkça elektrotlardan enjekte olan taşıyıcıların konsantrasyonu artar ve $n_e > n_o$ durumuna ulaşıldığında Ohm kanunu geçerliliğini kaybederek (5.8) ifadesi geçerli olmaya başlar.

Şekil 4.12 'den görüldüğü gibi, yüksek sıcaklıklara doğru gidildikçe lineer bölgenin voltaj aralığı artarken karesel bölge V^n ($n > 2$) şeklinde hızlı bir artış (step) sergileyerek voltaj aralığı daralmaktadır. Bu durum, bu numunelerin daha yüksek elektrik alanlarda lineer olmayan karakteristik (anahtahtarlama hadisesi) sergileyebileceğinin belirtisi olarak değerlendirilebilir.

Tp-TlInSe₂ kristallerinde zincirlere dik doğrultuda elde edilen akım-voltaj karakteristikleri düşük elektrik alanlarda Ohm kanununa uygunluk gösterirken yüksek elektrik alanlara doğru gidildikçe lineer olmayan (S-tipi) bir değişim göstererek tipik

eşik anahtarlama (threshold switching) özelliği sergilemektedir. Şekil 4.13 'de 340-100 °K aralığında elde edilmiş akım voltaj karakteristikleri verilmiştir. Yüksek direnç durumundan (off state) düşük direnç durumuna (on state) geçiş, V_e eşik voltajı ile belirli kritik elektrik alan değerlerinde meydana gelmektedir. Tp-TlInSe₂ kristalinden hazırlanan numune için 340, 300, 200, 150, ve 100 °K 'deki eşik voltajları ve eşik akımları sırasıyla $V_e = 53.9, 71.3, 86, 96$ V ve $I_e = 9, 7.5, 5.5, 3.21, 1.72$ mA 'dir. Eşik voltajlarına tekabül eden kritik elektrik alan değerleri ise sırasıyla $E_k = 415, 830, 1097, 1323, 1477$ V/cm şeklindedir. Şekil 4.13 'den görüldüğü gibi eşik voltajlarından sonra, numune negatif diferansiyel rezistans (NDR) özelliği sergilemektedir. Aynı numune üzerinde olayın kararlılığını test etmek amacıyla yapılan deneylerde üst üste 3-4 kez anahtarlama yapılan numunede eşik voltajının % 10 civarında bir sapma gösterdiği ve bu adımdan sonra numunenin kararlı hale geldiği belirlendi. I_e eşik akımlarına yakın akım değerlerinde beklenildiğinde numunelerin hafıza anahtarlama (memory switching) pozisyonuna geçtiği gözlemlendi.

Eşik voltajları ve eşik akımlarının sıcaklığa bağlılıkları Şekil 4.16 'da verilmiştir. Şekil 4.16a,b 'den görüldüğü gibi V_e , sıcaklık arttıkça lineer olmayan bir değişimle azalırken I_e , sıcaklıkla hemen hemen lineer bir değişimle artmaktadır. Bu durum In_xSe_{1-x} mixed ikili yarıiletken bileşiğinde gözlenen anahtarlama işlemi ile paralellik arz etmektedir (Hafız, et al., 1982).

Eşik ve hafıza anahtarlama hadiselerinin her ikisinin de oluşumu ile ilgili tek bir mekanizmanın mevcut olduğu hakkında literatürde kesin bir bilgi olmayıp düşük direnç durumunun elektronik, termal ve elektrotermal proseslerden biriyle oluşturulabileceği şeklinde teoriler geliştirilmiştir.

Bu çalışmada Tp-TlInSe₂ kristallerindeki eşik anahtarlama prosesinin açıklanmasında elektrotermal yaklaşım teorisi kullanıldı. Bu teoriye göre, numune üzerinden geçen akım nedeniyle oluşan Joule ısısından dolayı açığa çıkan sıcaklık (T_o), akım-voltaj karakteristiğinin her noktasında ölçülerek

$$I = \frac{8\kappa A}{Vd} (T - T_o) \quad (5.9)$$

ifadesine göre elde edilecek teorik akım-voltaj karakteristiğini deneysel karakteristikle karşılaştırmak suretiyle hadisenin elektrotermal kökenli olup olmadığı hakkında yorum yapmak mümkün olmaktadır. Şekil 4.14 'de oda sıcaklığında deneysel ve (5.9) ifadesinde I-V karakteristiğinin her noktasında ölçülen T_o sıcaklıkları ve $\kappa_{\perp} = 0.020$

Watt/cm^{°K} (Guseinov, et al.,1975) ısısal iletkenlik katsayısı kullanılarak teorik olarak hesaplanmış akım değerleri kullanılarak çizilmiş teorik akım-voltaaj karakteristiği verilmiştir. Teorik olarak elde edilen akım-voltaaj karakteristiğinin deneysel karakteristik ile uyum içinde olması T p-TlInSe₂ kristallerinde gözlenen eşik anahtarlama hadisesinin elektrotermal proseslerden kaynaklandığını göstermektedir. Şekil 4.15 'de deneysel olarak ölçülmüş ve (5.9) ifadesine göre teorik olarak hesaplanmış numune sıcaklığının numune üzerinden geçen akımla ilişkisi verilmiştir. Şekil 4.15 'de de deneysel ve teorik eğrilerin birbirleri ile uyumu hadisenin elektrotermal kökenli olduğu hakkında yorum yapmamıza müsaade etmektedir. I_e eşik akımı ve dolaylarındaki akımlarda beklemeden dolayı ortaya çıkan hafıza anahtarlama prosesi, elektrotlar arasında yüksek iletkenlik özelliği gösteren bir kanalın oluştuğu şeklinde açıklanmaktadır (Guseinov, et al., 1981; Kroll, 1974; Vezzoli, et al., 1975; Marquez, et al., 1985; Hirashima, et al., 1986, 1987). Numunede gözlenen yüksek iletkenlik özelliği elektrik alanın ve Joule ısısından dolayı oluşan sıcaklığın etkisi altında bileşikten metalik komponentlerin ayrılmasına bağlıdır. Bileşikten ayrılmış metalik komponentler elektrotlar arasında metalik bir kanal oluştururlar (Guseinov, et al., 1981; Kroll, et al., 1974; Cohen, et al., 1972). Yüksek direnç durumunun yeniden oluşması bu kanalların dağılmasına ve bunun sonucunda bu kanalı oluşturan metal atomlarının kanal çevresine difüzyonuna bağlıdır. Bu durum, numuneye yeterince yüksek ve kısa akım pulsları (reset pulsu) uygulamak suretiyle oluşturulabilir. Akım pulsları ile akım kanalı boyunca oluşmuş metalik bölgenin erimesinin ardından hızlı soğuması orjinal kristal halin yeniden oluşmasını sağlar.

p-TlGaSe₂ kristallerinin I-R absorpsiyon merkezlerinin haritalanması ve kristal içinde Se atomlarının kümülenmeleri ile oluşmuş noktasal kusurların fotoquenç edilmesi amacıyla 300-10 °K aralığında He-Ne lazer, beyaz ışık ve 850 nm dalgaboylu GaAs LED kullanılarak bu merkezlerin fotoquenç edilmesi için farklı deney serileri gerçekleştirildi. Ancak farklı ışık kaynakları ile farklı deney serileri sonucunda I-R absorpsiyon merkezlerinin fotoquenç olduğu gözlenemedi. Şekil 4.17a,b 'deki haritalanmış I-R merkezlerinin görüntüleri açıkça görülebilmektedir.

Kullanılan yöntem, tavlardan önce ve muhtelif sıcaklıklarda tavlandıktan sonra numunedeki I-R merkezlerinin davranışı hakkında gözle görülür bilgi vermesi dolayısıyla büyütülen yarıiletken bileşiğin kalitatif analizi bakımından oldukça kullanışlıdır. Çalışmanın devamı olarak tamamlanan fotolüminesans sistemi ile dalgaboyu, şiddet ve sıcaklık parametreleri alternatifli olarak sabit ve değişken

seçilerek tavlannmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlannmış numuneler üzerinde deneyler sürdürölmektedir. Aynı deney sisteminde $TlInSe_2$ ve $TlGaSe_2$ yarıiletken bileşiklerinde sıcaklığa bağılı fotoiletkenlik ölçümleri de alınarak büyütölen kristallerdeki rekombinasyon merkezlerinin incelenmesine de devam edilecektir.



6. İLERİDE ÇALIŞILABİLECEK KONULAR İÇİN TEKLİFLER

1) Guseinov, et al., 'ın (1985b) çalışmalarında TlInSe₂ yarıiletken bileşiğinin [001] doğrultusunda basınç uygulanmadan önce $4 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ olan elektriksel iletkenlik değerinin oda sıcaklığında $1.4 \times 10^9 \text{ Pa}$ 'lık hidrostatik basınç altında $5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ şeklinde bir değişim sergilemesi oldukça dikkate değer bir husustur. Aynı zamanda [001] doğrultusu boyunca uygulanan bir döndürme zoru altında kristal direnci lineer olarak $\alpha = 4 \times 10^6 \Omega/\text{derece}$ şeklinde bir katsayı ile değişmektedir (Guseinov, et al., 1977; 1978). Elektriksel iletkenliğin basınç ve şekil değişikliğine bu kadar hassas olarak bağlı olması, TlInSe₂ yarıiletken bileşiğinin basınç sensörü olarak kullanılabilme ümidini vermektedir (Guseinov, et al., 1993). Bu yüzden, büyütülen TlInSe₂ kristallerinden basınç sensörleri dizaynı üzerinde durulması teknolojik öneme sahip bir araştırma konusu olarak önerilebilir.

2) Büyütülen yarıiletken bileşiklerin çoğu fotoelektrik özellikleri bakımından oldukça verimli olmaları münasebetiyle ikili, üçlü ve mixed ilkili ve üçlü yarıiletken bileşiklerin birbirleri üzerine epitaksiyel tabakalar şeklinde büyütülmesi ile p-n eklem foto diyodlarının teşkili ve bunların özelliklerinin incelenmesi (Guseinov, 1993), bakır ve oldukça önem arz eden diğer bir araştırma konusu olarak ele alınabilir.

3) TlInSe₂ yarıiletken bileşiğinin 8-10 cm boyunda çok ince lifler şeklinde elde edilebilmesi ve bu yarıiletken bileşiğin x-ışınlarına karşı hassasiyetinin oldukça fazla olması sebebiyle TlInSe₂ 'nin x-ışını dedektörü olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi bir araştırma konusu olarak ele alınabilir (Guseinov, 1993).

4) Kurulmuş olan kristal büyüme laboratuvarında büyütülmekte olan Tl 'lu ikili, üçlü ve hatta dördümlü yarıiletken bileşiklerinin çoğunluğu geniş yasak enerji aralığına sahip materyallerdir. Er ve diğer alkali atomların 4f tabakaları kısmen doludur ve bu tabakalar 5s² ve 6p⁶ kapalı orbitalleri ile perdelenmektedirler. Son yıllarda Si , GaAs ve diğer bazı yarıiletken malzemeler içerisinde Er 'un katkılındığı kristalin tipinden ve sıcaklığından bağımsız 1.54 μm dalgaboylu karakteristik bir emisyonu sahip olduğu spektroskopik çalışmalarla belirlenmiştir (Ennen, et al., 1983; 1985). Yayımlanan bu karakteristik ışığın oldukça dar spektral çizgiye sahip olması optik telekomünikasyon için oldukça arzu edilir bir özelliktir. Ayrıca optik telekomünikasyon devrelerinde sinyal aktarımı için silika tabanlı optik fiberler sıkça kullanılmaktadır. Bu fiberler, 1.54 μm dalgaboyunda minimum soğurmaya sahiptirler ki bu dalga boyu Er³⁺ iyonlarının

4f elektronları tarafından yayınlanan karakteristik ışıkla uyum içindedir (Efeoğlu, 1992).

Ancak, Si ve GaAs içerisinde Er^{3+} iyonunun düşük çözünürlüğünden ($\leq 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$) dolayı istenilen karakteristik ışımayı oluşturacak konsantrasyonlarda katkılanamaması veya kristal içerisinde optik aktif hale getirilememesi ve uyarılmış Er^{3+} iyonunun uzun ışımaya ömrüne sahip olması yüzünden bu kristaller pratik uygulamalar için engel teşkil etmektedir.

Literatürde Tl 'lu ikili ve üçlü yarıiletken bileşiklerine toprak alkali elementlerin katkılanması ve fotoluminesans özelliklerinin incelenmesi ile ilgili bir kaç çalışmada (Zolin, et al., 1984; Abdullaeva, et al., 1984; Guseinov, et al., 1985f; Abutalybov, et al., 1986) katkı atomlarının etkileri üzerinde durulmuştur. Bundan sonraki çalışmalarda öncelikle büyütülen yarıiletken bileşiklere büyütme aşamasında toprak alkali elementlerin katkılanması ve katkılanmış iyonunların yayınlamış olduğu karakteristik çizgilerin gözlenebilmesi üzerinde durulması oldukça ilgi çekici bir çalışma olacaktır.

5) Tl 'lu yarıiletken bileşiklerin zincirli ve tabakalı yapıya sahip olmaları nedeniyle zincirler ve tabakalar arasındaki Van der Waals yarıkları arasına elektrokimyasal metodlarla kristal yapıyı bozmayacak küçük yarıçaplı iyonların (Li^+ ...vs.) interkolasyonu, bu yarıiletken bileşiklerin elektrik ve optik özelliklerinde oldukça önemli değişikliklere sebep olmaktadır (Guseinov, et al., 1985c,d,e). Dolayısıyla büyütülen yarıiletken bileşiklere Li^+ iyonunun interkolasyonunun gerçekleştirilmesi ve interkole edilmiş materyallerin özelliklerinin incelenmesi, bu kristallerin özellikle güneş bataryası olarak teknolojik uygulamalarda kullanılabilirliğinin geliştirilmesi bakımından bir hayli önem arz ettiği kanaatindeyim.

KAYNAKLAR

- Abdel, Aal., Elsofie, A., El-Zaidada, N.M. and Ammar, A.A., 1988, *Physica B*, 154,105.
- Abdullaev, A.G. and Aliev, V.K., 1980, *Mat. Res. Bull.*, 15, 1361.
- Abdullaev, N.A., Allakhverdiev, K.R., Belenkii, G.L., Mamedov, T.G., Suleimanov, R.A. and Sharifov, Ya. N., 1985, *Solid State Commun.*, 53, 7, 601.
- Abdullaeva, S.G., Aliev, V.A., Mamedov, N.T. and Sheinkman, M.K., 1983, *Sov. Phys. Semicond.*, 17, 1141.
- Abdullaeva, S.G., Mamedov, N.T., Mustafaev, F.A. and Salaev, E. Yu., 1984, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 82, K75.
- Abdullaeva, S.G. and Mamedov, N.T., 1986, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 133, 171.
- Abdullaeva, S.G., Mamedov, N.T., Mamedov, Sh.S. and Mustafaeva, F.A., 1989, *Inorganic Materials*, 25, 11, 1574.
- Abutalybov, G.I., Neimanzade, I.K., Razbirin, B.S., Salaev, E.Yu. and Starukhin, A.N., 1986, *Sov. Phys. Semicond.*, 20(9), 1063.
- Ageava, M.F., Bakhysov, A.E., Khomutova, M.D. and Tagirov, V.I., 1979, *Sov. Phys. Semicond.*, 13 (3), 351.
- Aleksandrov, L.N., Zatov, M.I., Stas, V.F. and Surin, B.P., 1984, *Sov. Phys. Semicond.*, 18, 1.
- Alekseev, I.V., 1990, *Inorganic Materials*, 26, 7, 1195.
- Aliev, R.A., Guseinov, G.D., Najafov, A.I. and Alieva, M.Kh., 1985, *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 2, 142.
- Aliev, V.A. and Guseinov, G.D., 1987a, *Inorganic Materials*, 23, 2, 301.
- Aliev, V.A., Bagirzade, E.F., Gasanov, N.Z. and Guseinov, G.D., 1987b, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 102, K109.
- Allakhverdiev, K.R., Sardarly, R., Wondre, F. and Ryan, J.F., 1978, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 88, K5.
- Allakhverdiev, K.R., Gasymov, Sh.G. and Salaev, E.Yu., 1982a, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 74, K141.
- Allakhverdiev, K.R., Mamedov, T.G., Salaev, E.Yu. and Efendieva, I.K., 1982b, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 113, K43.
- Allakhverdiev, K.R., Mamedov, T.G., Salaev, E.Yu. and Efendieva, I.K., 1983, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 117, K109.
- Allakhverdiev, K.R., Mamedov, T.G., Salaev, E.Yu. and Efendieva, I.K., 1984, *Sov. Phys. Semicond.*, 18(3), 320.

- Allakhverdiev, K.R., Guseinov, S.S., Mamedov, T.G., Tagiev, M.M. and Shirinov, M.M., 1989, *Inorganic Materials*, 25, 11, 1571.
- Allakhverdiev, K.R., Salaev, F.M., Mikailov, F.A. and Mamedov, T.S., 1992, *JETP Lett.*, 56, 3, 149.
- Bagirzade, E.F. and Aliev, V.A., 1986, *Sov. Phys. Semicond.*, 20(8), 952.
- Bahaskara, V.S., Murthy, K.S., Mamedov, N.T. and Prabhavathy, 1988, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 110, K5.
- Bakhysov, A.E., Agaeva, M.F. and Darvish, A.M., 1979, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 91, K31.
- Bakhysov, A.E., Natig, B.A., Safuat, B., Samedov, S. R. and Abbasov, Sh. M., 1990, *Sov. Phys. Semicond.*, 24 (7), 828.
- Blakemore, J.S., 1987, *Semiconductor Statics*, Dover Publications Inc, New York
- Blakemore, J.S., 1988, *Solid State Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, (Second Edition).
- Böer, K.W., 1970, *J. Appl. Phys.*, 41, 6, 2675.
- Breivik, L., Brozel, M.R., Stirland, D.J. and Tüzemen, S., 1992, *Semicond. Sci. Technol.*, 7, A269.
- Burns, G., 1985, *Solid State Physics*, Int. Edition, London.
- Cohen, M.H., Meale, R.G. and Paskin, A., 1972, *J. Non-Cryst. Solids*, 8-10, 885.
- Darvish, A.M., Bakysov, A.E. and Tagirov, V.I., 1977, *Sov. Phys. Semicond.*, 11(4), 458.
- Dieter, K. Schroder, 1990, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John- Willey & Sons Inc, New York.
- Efeoğlu, H., 1992, *Structural, Optical and Electrical Characterisation of MBE Grown Erbium Doped GaAs, Si and Si_xGe_{1-x}*, PhD Thesis, (Yayınlanmamış).
- Ennen, H., Schneider, J., Pomrenke, G. and Axmann, A., 1983, *Apl. Phys. Lett.*, 43, 943.
- Ennen, H., Pomrenke, G., Axmann, A., Eisele, K., Haydl, W. and Schneider, J., 1983, *Apl. Phys. Lett.*, 46, 381.
- Fielding, P., Fischer, G. and Mooser, E., 1959, *J. Phys. Chem. Solids*, 8, 434.
- Forbes, L., Tillinghast, B. Hughes and Li, C., 1981, *Rev. Sci. Instrum.*, 52, 7, 1047.
- Gasanly, N.M., Goncharov, A.F., Dzhavadov, B.M., Melnik, N.N., Tagirov, V.I. and Vinogradov, E.A., 1979, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 92, K139.
- Gasanly, N.M., Goncharov, A.F., Dzhavadov, B.M., Melnik, N.N., Tagirov, V.I. and Vinogradov, E.A., 1980, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 97, 367.
- Goodman, C.H.L., 1958, *J. Phys. Chem. Solids*, 6, 305.

- Guryonova, N.A., 1966, *Inorganic Materials*, 11, 785.
- Guseinov, G.D., 1963, Abstract of the PhD Thesis, Vilnius, SSCB (Rusça).
- Guseinov, G.D., Rasulov, A.I., Kerimova, E.M. and İsmailov, M.Z., 1966, *Physics Letters*, 22, 5, 562.
- Guseinov, G.D., Ramazanzade, A.M., Kerimova, E.M. and İsmailov, M.Z., 1967a, *Phys. Stat. Sol.*, 22, K117.
- Guseinov, G.D., İsmailov, M.Z. and Guseinov, G.G., 1967b, *Mat. Res. Bull.*, 2, 765.
- Guseinov, G.D., Mooser, E., Kerimova, E.M., Gamidov, R.S., Alekseev, I.V. and İsmailov, M.Z., 1969, *Phys. Stat. Sol.*, 34, 33.
- Guseinov, G.D., Abdullaev, G.B., Bidzinova, S.M., Seidov, F.M., İsmailov, M.Z. and Pashayev, A.M., 1970, *Physics Letters*, 33A, 421.
- Guseinov, G.D., Abdullaev, G.B., Gojayev, E.M., Rzayeva, L.A. and Agaeva, G.A., 1972a, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1497.
- Guseinov, G.D., Seidov, F., Khalilov, Kh. and İsmailov, M.Z., 1972b, *Zh. Phys. Chim.*, 46, 803.
- Guseinov, G.D., Abdullayeva, S.G., Ramazanzade, A.M., İsmailov, M.Z., Viscakas J.K., Vaitkus, J.J. and Baltramejunas, S.R., 1975, *Physics Letters*, 54 A, 5, 378.
- Guseinov, G.D., Abdullaev, A.G., İsmailov, M.Z. and Rustamov, V.D., 1977, *Mat. Res. Bull.*, 12, 115.
- Guseinov, G.D., Guseinov, G.G., Kerimova, E.M., İsmailov, M.Z., Rustamov, V.D. and Rzjeva, L.A., 1978, *Mat. Res. Bull.*, 13, 975.
- Guseinov, G.D., Seidov, F.M. and Kerimova, E.M., 1981, *Azerbaycan Bilimler Akademisi Haberleri, Fizika-Teknika ve Matematik Ilimleri Serisi*, 2, 61 (Rusça).
- Guseinov, G.D., Matiev, A.Kh, Malsagov, A.U., Umarov, S.Kh., Abdullaev, E.G. and Yuraev, N.D., 1985a, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 90, 703.
- Guseinov, G.D., Aliev, V.A. and Bagirzade, E.F., 1985b, *Materials Chemistry and Physics*, 13, 541.
- Guseinov, G.D., Mustafaev, S.N., Goronov, N.Z. and Abdinbekov, S.S., 1985c, *Solid State Commun.*, 56, 11, 971
- Guseinov, G.D., Mustafaev, S.N. and Abdullaev, E.G., 1985d, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 88, K205.
- Guseinov, G.D., Mustafaev, S.N., Bagirzade, E.F., Abdullaev, E.G. and Guseinov, S.G., 1985e, *Solid State Commun.*, 55, 11, 991.

- Guseinov, G.D., Iskenderov, H.I., Necefov, A.I. and Kerimova, E.M., 1985f, *Inorganic Materials*, 21, 6, 917, (Rusça).
- Guseinov, G.D., Aliev, V.A. and Bagirzade, E.F., 1986a, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 94, 653.
- Guseinov, G.D., Aliev, V.A. and Bagirzade, E.F., 1986b, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 96, K73.
- Guseinov, G.D., Bagirzade, E.F., Mustafaeva, S.N., Gasanov, N.Z. and Guseinov, S.G., 1986c, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 95, K71.
- Guseinov, G.D., Mustafaeva, S.N., Guseinova, R.G. and Abdullaev, E.G., 1986d, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 95, K159.
- Guseinov, G.D., Guseinov, S.G., Mustafaeva, S.N., Bagirzade, E.F. and Abdullaev, E.G., 1986e, *Materials Chemistry and Physics*, 14, 181.
- Guseinov, G.D. and Aliev, V.A., 1987, *Inorganic Materials*, 23, 2, 301.
- Guseinov, G.D., 1993, *Şahsi Görüşme (Erzurum)*.
- Gürbulak, B., 1992, *Uçlü (Ternary) CuInSe₂ Tek Kristallerinin Büyütülmesi*, Y. Lisans Tezi, Erzurum, (Yayınlanmamış).
- Hackman, A., Neubert, R., Scherz, U. and Schlieff, R., 1981, *Physical Review B*, 24, 4666.
- Hafız, M.M., Ibrahim, M.M. and Ahmed, A.S., 1982, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 71, 259.
- Hahn, H. and Welmann, B., 1967, *Naturwiss*, 54, 42.
- Hanias, M., Anagnostopoulos, A.N., Kambas, K. and Spyridelis, J., 1989, *Physica B*, 160, 154.
- Hanias, M., Anagnostopoulos, A.N., Kambas, K. and Spyridelis, J., 1991, *Physical Review B*, 43, 5, 4135.
- Hanias, M., Anagnostopoulos, A.N., Kambas, K. and Spyridelis, J. 1992, *Mat. Res. Bull.*, 27, 25.
- Hansen, M., 1941, *Structures of Binary Alloys*, 1, 200.
- Henisch, H.K., Fagin, E.A. and Ovshinsky, S.R., 1970, *J. Non-Cryst. Solids*, 4, 538.
- Henkel, W., Hochheimer, H.D., Carlone, C., Werner, A. ves . S. and Schnering, H.G.V ., 1982, *Physical Review B*, 26, 6, 3211.
- Hirai, Kurata K. and Tekada, Y., 1967, *Solid State Electronics*, 10, 975.
- Hirashima, H., Watanabe, Y. and Yoshida, T., 1977 , *J. Non-Cryst. Solids*, 95 & 96, 825.
- Hirashima, H., Ide, M. and Yoshida, T., 1988, *J. Non-Cryst. Solids*, 86, 327.
- Imanieh, M., 1986, *CuInSe₂ : Growth, Electrical Properties and Fabrications of Indium Diffused Homojunctions*, MSc Thesis, (Yayınlanmamış).
- Isaacs, T. and Feichtner, J., 1975, *Solid State Chem.*, 14, 260.

- Kalkan, N., Haniyas, M.P. and Anagnostopoulos, A.N., 1993, TFD 14. Ulusal Fizik Kongresi, 9, Sözlü Bildiri, (25-27 Ekim-Lefkoşa, KKTC).
- Kao, K.C. and Hwang, W., 1981, *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press, London.
- Kaplan T. and Adler, D., 1971, *Appl. Phys. Letters*, 19, 10, 418.
- Kashida, S., Nakamura, K. and Katayama, S., 1992, *Solid State Commun.*, 82, 2, 127.
- Kashida, S., Nakamura, K. and Katayama, S., 1993, *J Phys. : Codens. Matter.*, 5, 4243.
- Kilday, D.G., Niles, D.W. and Margaritondo, G., 1986, *Physical Review B*, 35, 2, 660.
- Kittel, C., 1971, *Introduction to Solid State Physics*, John-Wiley&Sons Inc., New York (Fourth Edition) .
- Kroll, D.M., 1974, *Physical Review B*, 9, 4, 1669.
- Laiho, R., Levola, T., Sardarly, R.M., Allakhverdiev, K.R., Sadikov, I.Sh. and Tagiev, M.M., *Solid State Commun.*, 63, 12, 1189.
- Lampert, M.A., 1970, *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York.
- Lieth, R.M.A., 1977, *Preperation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures*, D. Reidel Publishing Company, Dordecht, Holland.
- Mamedov, K.K., Abdullaev, A.M. and Kerimova, E.M., *Phys. Stat. Sol. (a)*, 94, 115.
- Marquez, E., Villares, P. and Jimenez-Garay, Y., 1985, *J. Non-Cryst. Solids*, 74, 195.
- Mehra, R.M., Radley, S. and Mathur, P.C., 1979, *Physical Review B*, 19, 12, 6525.
- Mooser, E. and Pearson, W.B., 1956, *J. Electronics*, 1, 629.
- Mott, N.F. and Gurney, R.W., 1940, *Electronic Proses in Ionic Crystals*, Oxford University Press, New York.
- Mott, N.F. and Davis, E.A., 1968, *Phil. Mag.*, 17, 1269.
- Mustafaeva, S.N. and Asadov., M.M., 1990, *Inorganic Materials*, 26, 7, 1324.
- Müller, D., Poltman, F. and Hahn, H., 1974, *Z. Naturforsch*, 29B, 117.
- Müller, D. and Hahn, H., 1978, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 438, 258.
- Nagat, A.T., 1989, *J. Phys. : Condes. Mater.*, 1, 7921.
- Nagat, A.T., Gamal, C.A. and Hussein, S.A., 1991, *Cryst. Res. Technol.*, 26, 1, 19.
- Offergeld, G.R., 1963, *Semiconducting Materials Containing Thallium*, U.S Patent 3,110.
- Omar, M.A., 1974, *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley Publishing Company, California.
- Pamplin, B.R., 1964, *J. Phys. Chem. Solids*, 25, 675.
- Patrick, M. Hemenger, 1973, *Rev. Sci. Instrum.*, 44, 6, 698.
- Pauling, L., 1960, *Nature of Chemical Bonds*, Cornell Univ. Presss.

- Range, K., Mahlberg, G. and Oberland, S., 1977, *Z. Naturforsch*, B32, 1354.
- Roosbroeck, W. Von., 1972, *Physical Review Letters*, 28, 1120.
- Seeger, K., 1991, *Semiconductor Physics*, Springer-Verlag Publishing Company, New York, (Fifth Edition).
- Shay, J.L. and Wernick, J.H., 1975, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications*, Pergamon Press, Oxford.
- Shih, I., Champness, C.H. and Shahidi, A.V., 1986, *Solar Cells*, 16, 27.
- Smith, R.A., 1978, *Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Tagirov, V.I., Bakhysov, A.E., Samedov, S.R., Gasanova, L.G. and Khun Tkhi Kha., 1980, *Sov. Phys. Semicond.*, 14 (6), 631.
- Tagirov, M.M., 1987, *Solid State Commun.*, 63, 12, 1189.
- Tomlinson, R.D., 1986, *Solar Cells*, 16, 17.
- Vezzoli, G.C., Walsh, Peter G. and Doremus, W., 1975, *J. Non-Cryst. Solids*, 18, 333.
- Viscakas, J.K., Vaitkus, J.J., Guseinov, G.D., Abdullaeva, S.G., Seidov, F.M., İsmailov, M.Z. and Khalilov, Kh.J., 1976, *Mat. Res. Bull.*, 11, 377.
- Vinogradov, E.A., Zhizhin, G.N., Melnik, N.N., Sabbotin, S.I., Panfilov, V.I., Allahverdiev, K.R., Salaev, E.Yu. and Nani, R.Kh., 1979, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 95, 383.
- Wilson, A.H., 1931, *Proc. Roy. Soc.*, A113, 458.
- Yıldırım, M., 1992, *Yüksek Özdirençli p-tipi Silisyumda Sıcaklığa Bağlı Enine Magnetorezistans*, Doktora Tezi, Erzurum, (Yayınlanmamış).
- Zolin, V.F., Markeshev, V.M., Popova, M.N., Aliev, R.A., Guseinov, G.D. and Sardarly, R.M., 1984, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 124, K69.