

24768

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

ÜÇLÜ (TERNARY) $CuInSe_2$ TEK KRİSTALLERİNİN
BÜYÜTÜLMESİ

Bekir GÜRBULAK

Yönetici : Prof.Dr.Yahya Kemal YOĞURTÇU

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

Bu çalışmada üçlü (Ternary) yarıiletken ailesinin bir üyesi olan CuInSe_2 tek kristalinin büyütülmesi ve bazı özelliklerinin incelenmesi araştırılmıştır.

CuInSe_2 tek kristalini büyütme ameliyesi; elementlerin önreaksiyonundan sonra ikinci bir ampüle transferi ile iki kademede yapıldı. Büyütme sonunda, mikro çatlakların ve boşlukların var olduğu tek kristal külçelerinden $0.5 \times 0.5 \times 0.5$ cm boyutlarında tek kristaller elde edildi. CuInSe_2 tek kristalleri, silikon karpit tozları ile parlatıldıktan sonra $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{H}_2\text{SO}_4$ (1:9 Ağırlığında) solüsyonunda yakılıp Laue geriye yansımali x-ışını fotoğrafları çekilerek tek kristal olup olmadıkları test edildi. Isıl prop tekniği kullanılarak CuInSe_2 tek kristallerinin p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğu belirlendi.

Sonuç olarak dizayn edilen deney sistemlerinin CuInSe_2 tek kristalini büyütmeye cevap verebilecek nitelikte olduğuna karar verildi.

SUMMARY

In this study, monocrystals CuInSe_2 which are a member of ternary semiconductors families are grown from the melt by a Bridgman/Stockberger method and some physical properties are investigated.

The growing procedure of monocrystal CuInSe_2 crystals are made in two stages, after prereaction of component elements by transferring into second ampule. Monocrystals whose dimensions are $0.5 \times 0.5 \times 0.5$ cm are obtained from ingots which have microcracks and voids are investigated by x-ray Laue back reflection method after polishing and etching with $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{H}_2\text{SO}_4$ (1:9 Weight) solution. It is found that the crystals are p-type by using hot probe technique.

In summary, we may say that our designed system is suitable to grow CuInSe_2 crystal.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyelerinden Sayın Hocam Prof.Dr.Y.Kemal YOĞURTÇU yöneticiliğinde yapılmıştır.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve engin görüşleriyle büyük yardımlarını gördüğüm Sayın Hocam Prof.Dr.Yahya Kemal YOĞURTÇU' ya, yardımlarını esirgemeyen değerli çalışma arkadaşım Sayın Arş.Gör.Bahattin ABAY'a, çalışmalarım esnasında bana destek veren tüm Fizik Bölümü Öğretim Elemanlarına, Kristal Büyütme Laboratuvarının kurulmasında maddi imkan sağlayan Fen-Edebiyat Fakültesi ve Atatürk Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığı yöneticilerine teşekkürlerimi sunarım.

Bekir_GÜRBULAK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No:</u>
ÖZET	I
SUMMARY	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
1.GENEL GİRİŞ.....	1
2. KRİSTAL BÜYÜTME METODLARI	8
2.1. Giriş	8
2.2. Kristal Yapı	9
2.3. Tetragonal Sistem	13
2.4. Kristal Büyütme Metodları	14
2.4.1. Verneuil Metoduyla Kristal Büyütme	14
2.4.2. Stockberger ve Bridgman Metoduyla Kristal Büyütme	15
2.4.3. Czochralski Metoduyla Kristal Büyütme	16
2.5. Üçlü (Ternary) Kristalleri Büyütmenin Temel Teknikleri	17
2.6. Faz Diyagramı	20
2.7. Elementlerin (Cu, In, Se) Buhar Basıncı.....	22
3. NUMUNELERİN HAZIRLANMASI ve DENEY SİSTEMİ	24
3.1. Giriş	24
3.2. Büyütme Tekniğinin Seçimi	24
3.3. Numune Hazırlama Tekniği	25
3.4. Kuartz Ampülün Hazırlanması	26
3.5. Elementlerin Önreaksiyonu	28
3.6. Kristal Büyütme Fırınları ve Özellikleri	31

3.6.1. Gaz Çıkarma (Out Gassing) Fırını	31
3.6.2. Çalkalama Fırını	33
3.6.3. Düşey Fırın	34
3.7. Tek Kristal Büyütülmesi	38
3.7.1. CuInSe_2 Tek Kristalinin Büyütülme İşlemi	38
3.7.2. Büyütülen CuInSe_2 Tek Kristalinin Değerlendirilmesi	41
4. SONUÇ ve TARTIŞMA	47
KAYNAKLAR	50



1. GENEL GİRİŞ

Birçok ikili (binary) ve üçlü (ternary) bileşiğin tabii olarak varoluşu ve bunların tranzistörün icadından uzun zaman önce yarıiletkenlerle aynı davranışları sergilediklerinin bilinmesine rağmen, tranzistörün keşfi 1950'li yılların başlarında yeni yarıiletkenleri araştırmak için birçok araştırmacıyı sistematik olarak bu konu üzerine yönlendirmiştir. Bu tarzda incelenen ilk materyaller III-V bileşikleridir. Blum et al., (1950), Guryunova ve Obukhov (1950) InSb'nin bir yarıiletken olduğunu rapor ettiler. Fakat III-V bileşiklerin önemi ve yeni yarıiletkenlerin bir sınıfı olarak değerlendirilebileceği Welker (1952) tarafından ortaya atıldı. Bunların yüksek taşıyıcı mobilitesine ve n ve p-tipi karakterin her ikisine sahip oluşları araştırmacıları bu özellikleri incelemeye sevk etmiştir.

Goodman ve Douglas (1954), Hahn et al., (1953) bir yıl sonra tetrahedral koordinasyonlu bir yapı arzeden, elmas yapıya benzer üçlü bileşikler sentezlemeleri ve I-III-VI₂ bileşiklerin yarıiletken özellik gösterip göstermediklerini incelemeleri, bu yeni yarıiletkenler üzerine yapılan araştırmalarda tabii bir artış sağlamıştır. Daha sonra Goodman (1957) III-V bileşiklerindeki III.grup atomları yerine II. ve IV. grup atomlarını düzenli olarak yerleştirmek suretiyle II-IV-V₂ şeklinde yeni düzenli yarıiletken bileşiklerin hazırlanabileceğini göstermiştir. I-III-VI₂ ve II-IV-V₂ üçlü yarıiletken ailesinden II-IV-V₂ bileşiklerinin sadece iki veya üçü birkaç bin mertebesinde elektron mobilitesine sahip olmasına rağmen bu üçlü bileşiklerin III-V ve II-IV benzerleriyle termoelektrik özelliklerinin mukayesesi yapılmıştır.

1950'li yılların sonları ve 1960'lı yılların başlarında lazerin keşfi ve ışık neşreden materyallerdeki sırlar Rus araştırmacıları özellikle bu materyaller üzerine çalışmaya sevk etmiştir. Bu materyallerin lineer olmayan optik özelliklerini aydınlığa çıkarmak ve elektronik yapılarını anlamayı gaye edinen çalışmalar yüksek kaliteli tek kristallere ihtiyaç gösterdi. Bu materyallerin çoğunun yüksek kaliteli ve irice büyütülmesine

harcanan çabalar 1970'li yıllarda başarılı sonuçlar vermiştir.

Üçlü kalkopirit kristaller görünür ve kırmızı ötesi (infrared) ışık neşreden diyotlar, kırmızı ötesi dedektörler, dönüştürücüler, yükseltici (upconverters), optik parametrelili osilatörler ve uzak kırmızı ötesi jeneratörler sahasındaki uygulamalar için oldukça ümit verici olduğundan dolayı hızlıca teknolojik öneme sahip olmuşlardır. Birkaç üçlü bileşiğin hem p-tipi hem de n-tipi olarak elde edilebileceği keşfedilmiştir. Buna ilave olarak CuGaS_2 ve CuAlS_2 'in p-tipi olarak elde edilebileceği ve onların sırasıyla görünür ve morötesi (ultraviolet) bölgede direkt band aralığına sahip olduğu bulunmuştur. Bu buluş açısından onlar eşsizdir ve yalnızca n-tipi olarak elde edilebilen geniş bant aralıklı II-VI bileşikleri ile çoklu eklemeler (heterojunctions) oluşturabilme bakımından aktiviteleri artmıştır. InP üzerine CdSnP_2 'i tabakalı (epitaxial) formda büyütmek suretiyle kırmızı ötesi ışık neşreden diyotlar hazırlanmıştır. Kübik olmayan yapıdan dolayı bu bileşikler optik olarak ikili kırınım özelliğine sahip olduğundan lineer olmayan optik etkileşmelerin fazları bu kristaller kullanılarak eşitlenebilir. Hatta bu bileşiklerin çoğunluğu kovalent bağ yaptıklarından dolayı büyük lineer olmayan katsayılarla sahiptirler ve lineer olmayan optik materyal olarak kullanılırlar.

CuInSe_2 ile ilgili araştırmalar başlangıçta daha ziyade çok kristalli yapının incelenmesi şeklindeydi. İlk defa Parkes et al., (1973a) yatay bölgesel eritme tekniğini kullanarak $0.5 \times 0.5 \times 0.2$ mm boyutlarına sahip CuInSe_2 tek kristalinin kesildiği birkaç parça tek kristal büyütme başarılar kesilen kristaller üzerinde, tip belirleme, taşıyıcı konsantrasyonu ve kontak problemleri üzerinde dururken diğer bir çalışmalarında (Parkes et al., 1973b) bölgesel eritme metodunu kullanarak elde ettikleri CuInSe_2 kristalleri üzerinde diferansiyel termal analiz (DTA) ve Debye-Scherrer x-ışını analizleri yaparak faz geçiş sıcaklığını 810°C , örgü parametrelerini $a=5.872 \text{ \AA}$ ve $c=11.620 \text{ \AA}$ ve komponent elementler arasındaki bağ açılarını $\text{Cu-Se-Cu} : 112.5^\circ$; $\text{In-Se-In} : 106^\circ$ ve $\text{In-Se-Cu} : 109.1^\circ$ olarak elde etmişlerdir. Parkes et al., (1973c) bölgesel eritme

metodunu kullanarak büyüttükleri n-tipi tek CuInSe_2 kristallerinin etkin taşıyıcı yoğunluğunu Hall ölçümlerinden $2.4 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$ olarak elde ederek n-tipi CuInSe_2 tek kristallerinin p-tipine dönüştürebilmek için katkılama (doping) işlemleri üzerinde durmuşlardır. Shay et al., (1973) bir kuartz pota içerisindeki 3N saflıkta sitokiyometrik başlangıç elementlerini, içerisi boşaltılmış silika tüpe kapatarak doğrudan katılaştırma metodunu kullanarak elde ettikleri CuInSe_2 tek kristallerinde elektroreflektans ölçümleri yapmışlardır.

Migliorato et al., (1975) kristal büyüme şartları, tavlama ve bazı kirlere bağlı olarak CuInSe_2 tek kristalinin elektrik ve lüminesans özelliklerini incelemişlerdir. Tell ve Bridenbaugt (1977) bölgesel eritme metodunu kullanarak mm boyutlarında büyüttükleri n-tipi CuInSe_2 tek kristallerini $\sim 400^\circ\text{C}$ 'de doymuş Selenyum buharı içinde birkaç gün tavlama suretiyle p-tipine dönüştürerek hazırladıkları p-n eklemelerinin fotovoltaj özelliklerini araştırmışlardır. Austin et al., (1977) iyot transferi ile $\sim 1 \text{cm}^2$ 'lik tabii (112) yüzeyine sahip CuInSe_2 tek kristallerinde reflektans olayını gözlemiş, Horig et al., (1977) CuInSe_2 kristalinin absorpsiyon kıyısının sıcaklığa bağlılığını araştırmak amacıyla komponent elementlerin bir kuartz ampül içerisinde direkt fisyonu ile elde ettikleri polikristal külçelerinden seçerek kestikleri $5 \times 5 \times 0.5$ mm hacimli numuneler hazırlamışlardır.

Scheel et al., (1980) erime noktası yüksek olan bileşiklerin büyütülmesinde oldukça yararlı olan ACRT (Accelerated Crucible Rotation Technique) tekniğin uygulanabilirlik sınırlarını ihtiva eden teorik bir çalışma yaparak bu metodun CuInSe_2 tek kristallerini büyütmede kullanılabileceğine işaret etmişlerdir. Takenoshita ve Nakau (1981) stokiyometrik oranlarda hazırladıkları ince tabakalar şeklindeki CuInSe_2 tek kristallerinin Bi, Zn ve Se atmosferinde ısı muamelesi sonucu ortaya çıkan fiziksel özellikler (Hall mobilitesi, Hall katsayısı ve iletkenlik v.s) üzerinde durmuşlardır.

Bachmann (1983) fotovoltajik özelliğe sahip bileşik yarıiletken maddelerin büyütülmesi

üzerine yaptığı çalışmada CuInSe_2 tek kristali ve ince filmlerinin diğer fotovoltaik özellik taşıyan materyallerle kıyaslamasını sunmuştur. Neumann et al., (1983) iki kademeli düşey Bridgman tekniğiyle büyüttükleri 80 mm boyundaki külçe içinde cm boyutlarındaki tek CuInSe_2 kristallerinden Wander-Pauw tekniğine göre hazırlanmış numunelerde Hall etkisi ölçümleri ile elektriksel karakteristikleri incelemişlerdir. Kühn ve Boehnke (1983) CuInSe_2 nin farklı sıcaklıklarda sentezlenmiş füsyon materyallerindeki stokiometrik oranları x-ışını toz kırınım analizleri ile inceleyip stokiometrik CuInSe_2 tek kristalinin 980°C ' de çok kuvvetli bir faza sahip olduğunu gözlemişlerdir.

Shih et al., (1984a) yatay Bridgman metodunu kullandıkları çalışmada 3 mm / saat'lik büyüme hızıyla büyütülen CuInSe_2 tek kristalinin oda sıcaklığında p-tipi taşıyıcı konsantrasyonunun $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ve mobilitesinin $\sim 60 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ olduğunu belirterek, CuInSe_2 ince filmlerine İndiyum difüzyonu ile oluşturulan homoeklemin akım-voltaj (I-V) karakteristiklerini incelemişlerdir. Shih et al., (1984b) doğrudan katılma ve Bridgman tekniklerini kullandıkları çalışmada büyüme ampülünün iç yüzeyinin 40 μm alumina toz ile parlatılmasının tek külçenin ampüle yapışması problemini otadan kaldıracabileceğine dikkati çekerek bu işlem izlenerek büyütülen CuInSe_2 tek kristalinde boşlukların ve mikro çatlakların hala var olduğuna işaret etmişlerdir. Bachmann ve Fearheiley (1984) Cu-In ve Se elementleri arasındaki faz ilişkileri ve pyrolytic boron nitrit pota içerisinde doğrudan katılma tekniği kullanılarak büyütülen CuInSe_2 tek kristalinin taşıyıcı özellikleri üzerinde durmuşlardır. Shahidi et al., (1984) yatay ve düşey doğrudan katılma metodlarını kullanarak büyüttükleri kristallerden kestikleri 10x5x3 mm boyutlu numuneler üzerinde kantitatif elektron mikroprop analizleri yaparak difüzyon ve tavlama etkilerini araştırmışlardır. Hurd ve Ciszek (1984) iki zonlu düşey fırın ihtiva eden Leco HR2CO hidrotermal sistemini kullanarak büyüttükleri CuInSe_2 tek kristalinin birçok parlak yüzeye sahip olduğuna ve farklı külçelerin elektron mikroprop analizleri sonunda stokiometriden bir hayli sapma gösterdiklerine işaret etmişlerdir. Ciszek (1984) yaptığı çalışmada 665-810 $^\circ\text{C}$ aralığında kimyasal buhar taşınması (Chemical Vapour Transport= CVT) tekniğine sıcaklık osilasyon metodunu adapte

ederek CuInSe_2 tek kristalini büyütme işlemini ayrıntılı olarak vermiş ve bu metodun üçlü kristal büyütme için henüz olumlu sonuç vermediği üzerinde durmuştur.

Parsey ve Thiel (1985) yüksek erime noktasına sahip materyallerin kg mertebesinde büyütülmesini amaçlayan mikroproses kontrollü elektrodinamik gradiyent fırınının (EDG) dizaynı ve deneme ikili kristal büyütme safhalarından söz etmişlerdir. Shih et al., (1986) şimdiye kadar CuInSe_2 tek kristallerinin büyütülmesi üzerine yapılan çalışmaların müzakerelerini yaptığı çalışma da doğrudan katılaştırma (Bridgman / Stockberger) metodları kullanılarak büyütülen CuInSe_2 külçesinde 15x5x2 mm boyutlarında tek kristaller verebilecek birkaç parça var olduğunu belirterek bu kristallere İndiyum difizyonu ile oluşturulan homoeklemlerin difüzyon parametreleri ve elektriksel karakteristikleri üzerinde durmuşlardır. CuInSe_2 kristalinin büyütülmesi ve fiziksel özelliklerin incelenmesi ile ilgili çalışmaların tarihi gelişiminin detaylı bir karşılaştırmasını veren Tomlinson (1986,1987) CuInSe_2 ve diğer birkaç üçlü yarıiletken kristalin büyütülmesinde uyguladığı Bridgman/Stockberger tekniğinin temel prensipleri hakkında detaylı bilgi sunarken aynı zamanda uygulanan işlemler sonucu 1.8 cm çapında 8 cm boyundaki CuInSe_2 külçesinin hemen hemen yarıya yakınının boşluksuz, mikro çatlaksız ve düzenli tek tipe sahip tek kristaller olduğunu belirtmiştir. Endo ve Irie (1986) CuInSe_2 tek kristalinin büyütülmesi, p-n eklem fabrikasyonu ve bunların elektriksel özelliklerini incelemişlerdir.

Gupta et al., (1987) ön reaksiyon sonucu elde edilen CuInSe_2 karışımına %2 oranında Cd veya Bi ilave ederek 10^{-6} torr vakum altında kapatılan kuartz ampülün dört gün 1050°C 'de bekletilmesinden sonra yavaş yavaş soğutulmasıyla elde ettikleri tek kristallerden çektikleri taramalı elektron mikroskop (STM) filmlerinde CuInSe_2 'nin sıkı paketlenme düzlemi olan (112) düzleminde üçgen ve altıgen formda damarların (grain) varolduğu ve bu yüzeylerin üçlü simetriye sahip olduklarını gözlemişlerdir. Weng et al., (1989) yaptıkları bir çalışmada, CuInSe_2 tek kristalini elde etmek için Bridgman metoduna ACRT (Accelerated Crucible Rotation Technique) tekniğini uygulamak maksadıyla Czochralski çekme sistemini adapte ederek ACRT kullanılarak büyütülen

kristallerle ACRT kullanılmadan büyütülen kristallerin verim ve diğer fiziksel özellikler bakımından karşılaştırmasını yapmışlardır.

Yip et al., (1992) kontrollü stokiometrik sapmalarla oluşturulan CuInSe_2 [$\text{Cu}_x \text{In}_{2-x} \text{Se}_2$; $(\text{Cu}_2\text{Se})_x(\text{In}_2\text{Se}_3)_{1-x}$] kristallerinin stokiometriye bağlı olarak tip değiştirme sınırlarını belirlemeye çalışmışlardır.

Buraya kadar verilen kaynak özeti gösteriyor ki CuInSe_2 tek kristalinin büyütülmesi oldukça komplekstir. Bizim elimizde yayınlanmış mevcut bilgiye göre birçok araştırmacı 0.5-1.5 cm boyutunda 0.5-1.5 cm çaplı çatlaksız ve gözeneksiz tek kristal büyütme başarılmıştır. Üçlü yarıiletkenlerin elektrik, optik, magnetik ve opto-elektronik özelliklerin araştırılması için geniş hacimli tek kristallere ihtiyaç olması bu yarıiletkenlerin daha verimli olarak büyütülmesini zorlamaktadır. Bu yüzden günümüz teknolojisinin bütün imkanları kullanılarak daha ileri yıllarda bunun başarılması için önceki tecrübelere paralel olarak kristallerin büyütülmesi ve çalışmaların devamı söz konusudur. Ancak son yıllarda araştırmacıların üçlü tek kristalleri büyütme yanında ince film şeklinde hazırlanan yapıların karakteristikleri üzerine yaptıkları çalışmalarda hızlı artış, ince filmlerin tek kristal büyütme yöntemlerine bir alternatif olarak ele alınıp alınamayacağına cevap aramaktadır.

Bu çalışma, bölümümüz imkanları dahilinde kurulup geliştirilmeye çalışılan "Ternary, Quaternary ve Dilute Magnetik Yarıiletkenlerin Büyütülmesi, Elektrik, Opto-Elektronik ve Magnetik Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı araştırma projesinin ilk aşamasını teşkil etmektedir.

Çalışmada, temel olarak üçlü yarıiletkenler ailesinin bir üyesi olan CuInSe_2 tek kristalinin büyütülmesi için gerekli laboratuvar teçhizatının kurulup düzenlenmesi ve CuInSe_2 tek kristalinin büyütülerek amaca uygun olup olmadığının tetkiki üzerinde durulmuştur. Çalışmada CuInSe_2 tek kristalinin büyütülmesinde Radyo Frekans (RF),

ısıtıcısı yerine rezistans ısıtıcılı fırın kullanılarak Weng et al., (1989) tarafından verilen metoda benzer bir yol takip edilmiştir. Büyütülen CuInSe_2 külçesinden mm-cm boyutlarında parça tek kristaller elde edilmiştir.

Bu tez dört bölümden oluşmaktadır :

I. bölümde üçlü yarıiletkenlerin büyütülmesi, günümüz teknolojisindeki önemi ve kullanımını ihtiva eden tarihi bir gelişim özetlenmiştir.

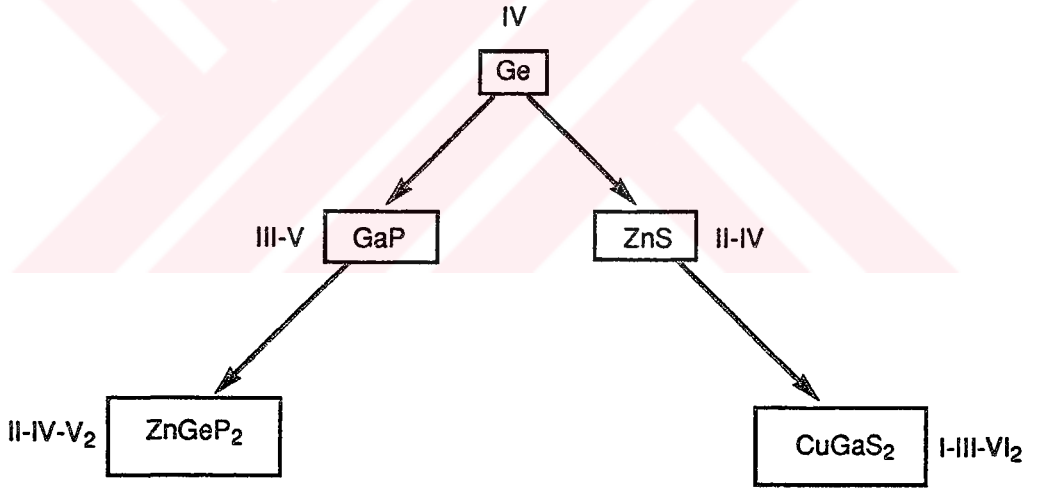
II. bölümde CuInSe_2 tek kristalinin büyütülmesinde kullanılan metodlar ana hatlarıyla verilmeye çalışılarak bu metodların bir birine olan üstünlükleri ele alınmıştır. Ayrıca elementlerin (Cu,In,Se) buhar basıncı, faz diyagramı ve ternary yarıiletkenlerin temel özelliklerine yer verilmiştir.

III. bölümde CuInSe_2 'nin verimli büyütülmesi için optimum şartları ihtiva eden önemli özellikler, deney düzeneğinin hazırlanması ve tek kristal büyütme işlemi ele alınmış ve IV. bölümde deneylerden çıkarılan sonuçlar değerlendirilmiştir.

2. KRİSTAL BÜYÜTME METODLARI

2.1. Giriş

I_B -III- VI_2 ve II-IV- V_2 tipindeki üçlü yarıiletkenler, II_B -IV ve III-V yarıiletken ailelerinin üretilme mantığına uygun olarak genişletilmiş benzerleridir. Bu üçlü bileşikler sırasıyla eşit sayılı I_B ve III.grup ve II_B gurubu ve IV.grup metal iyonlarını bir ikili bileşikteki II_B grubu veya III.grup katyonları yerine yerleştirmek suretiyle onların ikili ailelerinden oluşturulurlar. Bu düzenleme şekil 2.1'de gösterildiği gibi yarıiletkenlerin üçlü oluşmasına yol açar. Onların var olan ikili durumlarından çok fazla iki tip üçlü yarıiletken ailesinin varolacağı şekil 2.1'den hemen görülebilir (Shay,1975).



Şekil 2.1. IV. Grup elementlerinden I_B -III- VI_2 ve II_B -IV- V_2 üçlü bileşiklerin türeyişini gösteren şema (Shay, 1975).

Böylece bütün bileşikler Cu, Ag; Al,Ga,In;S,Se,Te elementlerinin farklı kombinasyonlarıyla elde edilebilir ve 18 üçlü I_B - III - VI_2 kalkojenitlerinin varlığı ortaya çıkar. Benzer olarak II_B - IV- V_2 bileşikleri durumunda Zn,Cd; Si,Ge,Sn; P,As

elementlerinin kombinasyonlarından 12 ayrı bileşik elde edilir. Bu geniş yarıiletken ailelerine has uzay grubu D_{2d}^{12} ($I \bar{4} 2d$) dir. $I \bar{4} 2d$, Herman - Maugin notasyonu olup aşağıdaki gibi tanımlanır. I , cisim merkezli örgüyü temsil eder; $\bar{4}$, dörtlü inversiyon ana ekseni; 2 , ana eksene dik ikili dönme ekseni; d , ana eksene paralel kayma (glide) düzlemidir. Bu yapı bir yarımetalik antiferromagnet olan $CuFeS_2$ izomorf (izomorphous) mineralinin yapısına atfen kalkopirit (ch) olarak adlandırılmıştır. Kalkopirit örgü T_d^2 ($F \bar{4} 3 m$) notasyonu ile tanımlanan kübik çinko blend (zb) yapısının bir tetragonal süper örgüsü şeklindedir.

Bu ternary materyeller üzerinde yapılan araştırmalar fiziki ve tatbiki bakış açısının her ikisi yönünden hareketlilik kazanmıştır. Çinko blend'in kalkopirit yapıya çok sıkıca benzeyişi çoğu durumda onların iyi bilinen ikili ailelerinden hareketle kalkopirit bileşiklerin fiziksel özelliklerinin önceden nicel olarak bilinmesini sağlamıştır. Bu durum oldukça ilgi çekicidir ve tetrahedral yapıdaki kristallerin kimyasal bağlarının tabiatı hakkında daha teferruatlı bilgi edinmeyi sağlar. Hatta, kalkopirit bileşikler ışık yayan diod, kırmızı ötesi dedektörler ve düzenleyici (tuneable) kırmızı ötesi ve uzak kırmızı ötesi osilatörler sahasında opto-elektronik uygulamalar için onların elle tutulur potansiyellerinden dolayı sürekli bir teknolojik öneme sahiptirler.

2.2.Kristal Yapı

I_B -III-VI₂ ve II_B -IV-V₂ yarıiletkenlerine has kristal yapının tetragonal kalkopirit örgü olduğunu daha önce söylemiştik. Bu T_d^2 çinko blend uzay grubunun bir alt grubu olan D_{2d}^{12} nonsymmorphic uzay grubuna karşılık gelir ve onun nokta grubu D_{2d} ($\bar{4} 2 m$)'dir. Böyle bir ABC₂ bileşiğinde her bir A ve B metal atomu tetragonalliği az bozulmuş tetrahedron formunu verecek şekilde C anyonları ile bağlıdırlar. Böylece metal atomlarının yerlerinin nokta simetrisi S_4 'dür. Anyon yerlerinde her bir C atomu iki A ve iki B metal ligandıyla (A atomuna doğrudan bağlanan atom veya gruplara, B veya C,

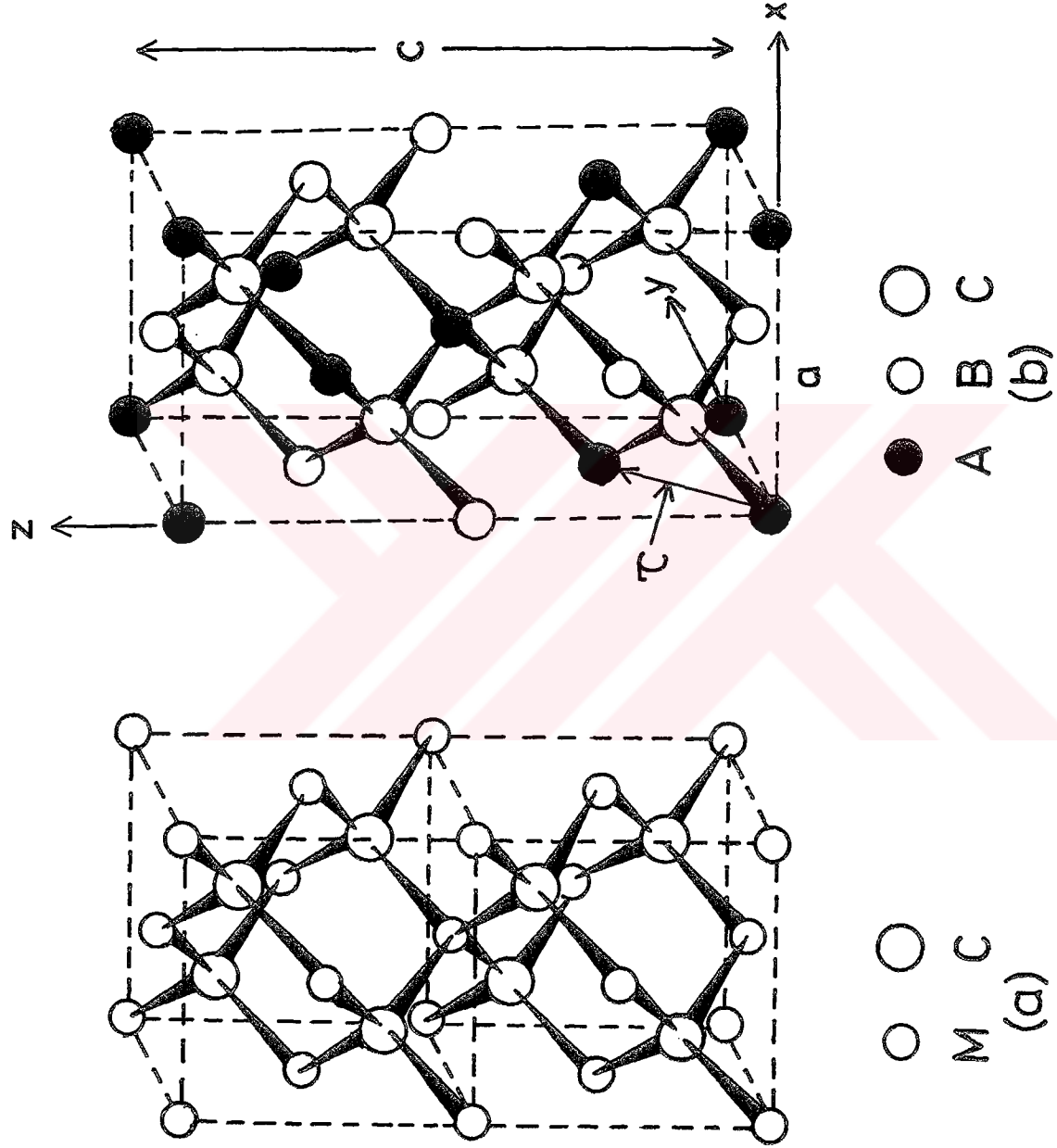
koordine eden atomlar veya gruplar denir. Bunlar kısa bir terim şeklinde **ligand** olarak isimlendirilir) bağlıdır. Sonuç olarak C anyon yerlerindeki nokta simetrisi C_2 'ninkinden daha azdır. Tetragonal kalkopirit örgü içindeki A ve B atomlarının düzenli yerleri şekil 2.2'deki gibidir. Kalkopirit yapının tetragonal birim hücresi, çinko blend yapının birim hücresini $\langle 100 \rangle$ doğrultusu boyunca kabaca çiftlemek suretiyle elde edilebilir. Bu tercihli doğrultu kalkopirit yapının tetragonal c-eksenidir. Basit birim hücrede yalnız iki tane formül varken tetragonal birim hücre dört tane formül ihtiva eder (formül : $Cu+In+Se+Se= 4$ gibi). Tetragonal c-ekseni boyunca kristolografik birim hücrenin çiftlenimi kübik çinko blend yapıya göre kalkopirit yapının Brillouin zonunun küçülmesine yol açacaktır. Bu durum üçlü ve ikili yarıiletkenlerin fiziksel özelliklerinde dikkate değer bazı farklılıkları değerlendirmek için büyük bir önem arz eder.

Biz şimdi kalkopirit yapıdaki atomik düzenlenmenin daha nicel tanımına geçelim. Geleneksel olarak kabul edilmiş uluslararası x-ışını kristolografik tablolarını kullanarak a_1, a_2 ve c tetragonal koordinat sisteminin merkezine düşük yük durumlu katyonu yerleştirmek suretiyle bir ABC_2 kalkopirit bileşiğindeki atomların pozisyonlarını

$$\begin{array}{ll}
 A : & (0,0,0) \quad (0,1/2, 1/4) \\
 B : & (0,0, 1/2) \quad (0,1/2, 3/4) \\
 C : & (x, 1/4, 1/8) \quad (x, 3/4, 1/8) \quad (3/4, x, 7/8) \quad (1/4, x, 7/8)
 \end{array}$$

şeklinde yazabiliriz (şekil 2.3).

Burada x niceliği kalkopirit yapının serbest parametresidir ve C anyonlarının pozisyonlarını tanımlar. Kübik çinko blend yapı durumunda $A \equiv B$, $x = 1/4$ ve $c = 2a$ olur. Kalkopirit yapıda x serbest parametreleri A ve B katyonlarının yarıçap ve yüklerindeki farklılıklardan dolayı onun ideal değerinden sapma gösterir. Bu sebeple atomik yerdeki bölgesel simetri eksenleri, kristolografik birim hücre ile artık uyumsuz. Böylece bir ABC_2 bileşiğindeki iki A tipi katyona tetrahedron şeklinde bağlanan C



Şekil 2.2. a) Kübik çinko blend primitif hücre b) Tetragonal ABC₂ kalcopirit primitif yapı. (τ , D_{2d} kalcopirit nokta gurubunun bazı simetri operasyonları ile ilgili primitif olmayan öteleme. A, I.grup, B, III. grup, C, VI.grup elementlerini

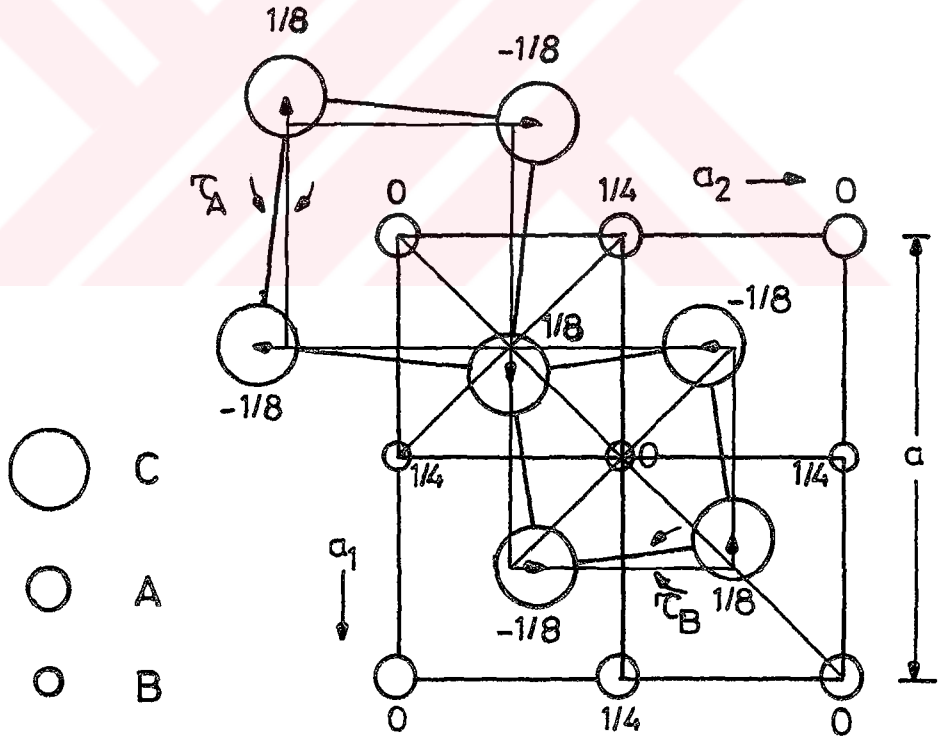
anyon ligandı üçlü kristalin tetragonal c-ekseni etrafında $\pm \tau_A$ açısı yapacak şekilde saat ibreleri ve saat ibreleri tersi yönünde döner. Burada

$$\text{Tg } \tau_A = \frac{1-4x}{1+4x} \quad (2.1)$$

dir. Benzer olarak bir B katyonu için

$$\text{Tg } \tau_B = \frac{4x-1}{3-4x} \quad (2.2)$$

yazılabilir (Kaufmann ve Schneider, 1974). Şayet $x=1/4$ ise $\tau_A = \tau_B = 0$ elde edilir. C_2 anyonunun oluşturduğu tetrahedronun, üçlü kristalin c-ekseni etrafında saat ibreleri ve saat ibreleri tersi yönde dönmesi şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. ABC₂ Kalkopirit yapının $x > 1/4$ için c-ekseni boyunca atomik düzenlenmesi .

Anyon tetrahedron etrafında $\pm \tau_A$ ve $\pm \tau_B$ açıları yapan katyonların saat ibreleri ve saat ibreleri tersiyönündeki dönmelerini göstermektedir. Şekil üzerindeki rakamlar, c-ekseni boyunca atomik yerlerin pozisyonunu belirtir.

Genel olarak kalkopirit bileşikler tetragonal c-eksenleri boyunca sıkışmıştır. Yani $c/a < 2$ 'dir. Böyle durumda x serbest parametresi $x=1/4$ ideal değerinden büyüktür ki bu, anyonun yüksek yük durumlu katyonlara doğru yer değiştirdiğini belirtir. Ancak $CuInS_2$ ve $CuInSe_2$ bileşikleri için bulunan $c/a < 2$ ve $x < 1/4$ değerleri yukarıdaki kuralla uyumsuzdur (Spiess, 1974). Verilen bir kalkopirit bileşik için üç a, c ve x yapı parametrelerinden atomlar arası bağ mesafeleri ve bağ açıları elde edilebilir. II_B-IV-V₂ ailesini temsilen ZnSiP₂ 'de silikon atomu etrafındaki ligand geometrisi silisyumun sp³ hibritleşmesini kuvvetli olarak belirttiğinden dolayı bu bileşiğin hemen hemen mükemmel bir tetrahedral yapıda olduğu söylenebilir. Bu durumda c/a oranına bağlı olarak x serbest parametresi

$$x = \frac{1}{2} - \sqrt{c^2/32a^2 - 1/16} \quad (2.3)$$

şeklinde verilir (Abrahams, 1971; Spiess, 1974). $CuAlS_2$ 'de üçüncü grup atom etrafında tetrahedral olarak düzenlenmiş kovalent bağlı II_B-III-VI₂ bileşikleri için tipik bir örnektir. Bu bakımdan bir S₄ bozulmuş tetrahedral katyon-anyon kompleksinin yalnızca s ve p orbitallerinden inşa edilemeyeceği, buna ilaveten bağlara d-orbitallerinin de ilave edilmesi gerektiği ortaya çıkar ki bu s-p-d hibritleşmesi, II_B-III-VI₂ yarıiletkenlerinde oldukça önem taşımaktadır.

2.3.Tetragonal Sistem

Bu sistemde dörtlü eksen her zaman z-eksenine paralel alınır ve a₁ ve a₂ örgü parametreleri birbirine eşittir. Holosimetrik nokta grubu 4/mmm'dir. Bu nokta grubu üç tane karşılıklı birbirine dik ayna düzlemi ve onların birbirine dik dörtlü dönme

eksenlerini ihtiva eder. Şayet tek bir nokta, bu simetri elemanlarının varolduğu durumda tekrarlanırsa o ister istemez aynalara dik ikili eksenler mevcut olduğundan tekrar elde edilecektir. Aynı zamanda ayna düzlemlerine normal ikili eksenlerin iki çiftinden biri kendiliğinden ortaya çıkacaktır. Karşılıklı dik eksenlerin bir çifti x ve y-eksenlerinin doğrultularının tanımlandığı gibi seçilebilir. Tetragonal sisteminin genel formu 16 lı biçim gösteren $\{hkl\}$ dır. Özel durumda $\{001\},\{100\},\{110\},\{hko\},\{hol\}$ ve $\{hhl\}$ dır. Bunların en sonuncusu, yani $\{hhl\}$ x ve y-ekseni üzerinde eşit kısım kesilerek elde edilen bir yüzeyi tarif eder (Kelly ve Grove, 1970).

2.4. Kristal Büyütme Metodları

Kristal, belirli bir yerleşim düzeni içerisinde biraraya gelen atomların ortaya koydukları yerleşim düzeninin üç boyutta tekrarı ile oluşur. Kristaller, tabii olarak var olabileceği gibi istenilen amaca uygun olarak gerekli doğrultu ve stokiyometrik oranlarda yapay olarak laboratuvarda büyütülebilirler. Büyütülmek istenen kristallerin özelliklerine göre çeşitli kristal büyütme metodları geliştirilmiştir. Bu metodların başlıcaları kronolojik sıraya göre şunlardır.

1. Verneuil metoduyla kristal büyütme (1902)
2. Bridgman metoduyla kristal büyütme (1914)
3. Czochralski metoduyla kristal büyütme (1914)
4. Stockberger metoduyla kristal büyütme (1936)

2.4.1. Verneuil Metoduyla Kristal Büyütme

Bu metodla kristal büyütme işlemi pudra gibi ince öğütülmüş maddenin oksijen-hidrojen alevi altındaki çekirdek kristal üzerine sürekli olarak eriyip eklenmesiyle

gerçekleşir. Büyüyen kristalin yüzeyinde düzgün bir sıcaklık gradiyenti sağlamak için toz madde alevin üzerindeki bir noktada gaz içine püskürtülür. Bu metodla kristal büyütmenin başlıca avantajı eriyiği taşıyan bir potanın olmamasıdır. Bu, daha yüksek erime sıcaklığına sahip ve pota ile etkileşmesi olan maddelerden kristal büyütme sağlar. Bugün Verneuil tekniği daha da geliştirilerek iyi nitelikli kristaller büyütülmektedir.

4.2. Stockberger ve Bridgman Metoduyla Kristal Büyütme

Stockberger metoduyla kristal büyütme Bridgman tekniğinin geliştirilmiş şeklidir. Bridgman tekniğinde sabit bir sıcaklık gradiyentine sahip sabit fırın içinde ampül hareketliken Stockberger metodunda ampül ve fırın hareketli olmayıp fırın tüpünün sıcaklık gradiyenti belirli adımlarla düşürülür. Birinci durumda büyütülmek istenilen kristal, fırın tüpü boyunca oluşan sıcaklık gradiyenti boyunca düşey veya yatay olarak hareket ettirilebilir. Bu metodlara sırasıyla düşey Bridgman ve yatay Bridgman metodları denilmektedir. Bu metodla kristal büyütme için genellikle iki zonlu veya üç zonlu fırınlar kullanılmaktadır. Fırının üst zonu bileşiğin erime sıcaklığından 50-100°C fazla, alt zonu ise 50-100°C düşük sıcaklarda tutulur. Büyütme tüpü önce soğuma bölgesine girecek şekilde ucu aşağı doğru olacak pozisyonda yönlendirilir. Bu kristalin bir doğrultuda büyümesini sağlar. Konik şeklindeki uçların en uygun tüp şekilleri olduğu gözlenmiştir. Silika ile etkileşmeyen fakat onun yumuşama sıcaklığının üstündeki bir sıcaklıkta eriyen ve buhar basıncı 1 atmosferden büyük olan maddeler silika ampül içinde büyütülebilir.

Silika ampül oturmağının sıcaklık gradiyenti boyunca sabit hızlarla indirilmesi için çeşitli teknikler uygulanmaktadır. Potanın oturmağı bir metal çubuk üzerine oturtulur. Bu çubuk mekanik olarak ya elle ya da bir elektrik motoru ile aşağı doğru indirilir. İne hızı 0.05-0.10 cm/saat arasında değişmektedir. Daha nitelikli kristaller için daha düşük iniş hızları gerekmektedir. Silika ampülün bir seramik çubuk yerine bir metal çubuk üzerine oturtulmasının sebebi ısı akışının kristal boyunca olmasını sağlamak içindir. Fırın içindeki

izotermier yatay doğrultuda oluşmaktadir. Bunun sonucu olarak, bŸyŸmekte olan katı-sıvı arayŸzeyindeki sıcaklık izoterm eğrileri de yatay doğrultuda olur. Bu arayŸzey hızlı bŸyŸme sonunda konkavlaşırsa kenar soğumaları aşırı derecede boşluk gibi, kristal bozukluklarının oluşmasına sebep olur (Alper, 1985).

Stockberger metoduyla kristal bŸyŸtmek için genellikle yaklaşık 25°C/cm sıcaklık grandiyenti uygun olmakla beraber bazı kristaller için daha keskin gradiyentler gerekebilir. Kristalleşmenin ampŸlŸn ucundan başlayıp yukarı doğru devam etmesini sağlamak için ampŸl oluşturulan sıcaklık gradiyenti boyunca uygun bir noktaya sabitleştirilir. BŸyŸtŸlmek istenilen kristalin Ÿzelliklerine gŸre sıcaklık gradiyenti 4-10 °C/saat 'lik adımlarla dŸřŸrŸlerek işlem sŸrdŸrŸlŸr (Shih et al., 1986). Bu çalışmada kullanılan kristal bŸyŸtme metodu , Czochralski ekme sistemini Bridgman / Stockberger metoduna adapte edilerek oluşturulmuştur.

2.4.3. Czochralski Metoduyla Kristal BŸyŸtme

Eriğikten kristal çekme metoduna Czochralski metoduyla kristal bŸyŸtmek denir. Czochralski metoduyla kristal bŸyŸtme işlemi birkaç aşamada oluşmaktadır.

1. Ham maddenin hazırlanması
2. Kristalin ekilmesi
3. Kristalin soğutulması

1. Kristal ham maddesinin hazırlanması : Ince pudra gibi ŸđŸtŸlmŸř bileşiklerin ham maddeleri belirli oran ve miktarda alınıp iyice temizlenmiş bir cam beherde karıştırıldıktan sonra 25-50 cm³ saf platin pota içerisinde bir radyofrekans gŸ kaynağıyla yavaş yavaş eritilir.

2. Kristalin çekilmesi: Kristal, paslanmaz çelik veya molibden çekme çubuğu ucuna bağlanan bir çekirdek kristalin ham madde eriyiğinin yüzeyine dokundurularak kristalin büyüdüğü ara yüzey sıcaklık denge durumu oluşturulduktan sonra sabit bir büyütme sıcaklığında yavaş yavaş yukarı çekilmek suretiyle büyütülür. Kristallerin uzunluk ve çapları büyüme ara sıcaklığı ve çekme hızı ile değiştirilebilir.

3. Kristalin Soğutulması : Büyütülen kristalin ucundaki sıcaklık 1200-1300°C arasında değişmektedir. Kristal, baştansa bu sıcaklıkta iken radyofrekans güç kaynağının bağlı olduğu sıcaklık kontrol ünitesi yardımıyla tedrici olarak soğutulur. Ani soğutma durumunda kristalde pekçok bozukluk oluşur.

2.5. Üçlü (Ternary) Kristalleri Büyütmenin Temel Teknikleri.

Üçlü yarıiletkenlerin tek kristal olarak büyütülmesi için birçok metod kullanılmıştır. Bugüne kadar kullanılan metodların birçoğu aşağıda tartışılmıştır.

1. Elementlerin Direkt Eritilip Katılaştırılması : Bu, genellikle tek zonlu bir fırın içerisinde kuartz ampül içerisine kapatılmış elementlerin ısıtılıp soğutulması (füsyon) suretiyle yapılagelmiştir. Buharlaştırılabilir element ihtiva eden bileşiklerin ilave buhar basıncını ortadan kaldırabilmek için bazen iki zonlu fırınlar kullanılmıştır. Bu yöntemle geniş tek kristal bölgeleri elde etmek için düşük soğutma hızları uygulaması gerekir (Tomlinson 1986, Haupt et al., 1977, Gombia et al., 1983).

2. Kimyasal Buhar Transferi: Bu metodla AB_2X_4 (burada $A=Zn, Cd$; $B= Ga, In$ ve $X=Se, S$) şeklinde üçlü bileşiklerin iyot transferi yapılarak büyütüldüğü ilk olarak Nitsche (1961) tarafından rapor edilmiştir. Benzer olarak bu metodla $CuAlS_2$ ve $CuAlSe_2$ kristallerini iğne veya tabakalı formda büyütmeyi Honeyman (1969) başarmıştır. Bir kuartz ampül içine komponent element olarak Cu_2Se ve Ga_2Se_3 ikili

bileşikleri ve In transfer edici element olarak kullanılarak $\sim 5 \text{ mm}^3$ hacimli CuGaSe_2 tek kristalleri Sugiyama et al., (1987) tarafından elde edilmiştir. Aynı grubun yaptığı benzer iki çalışmanın birincisinde (Sugiyama et al., 1989) 28 mm boyunda ve 1 cm çapında büyütülen $\text{CuGa}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})$ quaternary yarıiletkenlerinin stokiyo-metriden sapma karakterleri incelenirken, ikinci çalışmada (Sugiyama et al., 1988) Te transfer edici element olarak kullanılarak büyütülen CuGaSe_2 yarı iletkenlerindeki komponent elementlerin oranlarına bağlı olarak çinko blend-kalkopirit kristal yapı dönüşümü üzerinde durulmuştur.

Benzer olarak CuInS_2 tek kristalini büyötmek için Cu, In ve S komponent element olarak kullanılırken Indiyum elementi transfer edici element olarak kullanılmıştır (Hsu et al., 1984 ve Ciszek, 1984).

3. Bir Çözeltiden Çökeltme Metodu : Bu metolla şimdiye kadar yalnızca $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2$ bileşikleri hazırlanabilmiştir. Bu metod, erime sıcaklığında, büyük ayrışma buhar basıncına sahip yüksek erime noktalı bileşikler için daha uygundur.

4. Normal / Doğrultulmuş Soğutma Tekniğı : Zalar (1966), düşey Bridgman tekniğı kullanarak CuInTe_2 bileşiğinin kabaca polikristal külçelerinin, Austin et al., (1956) $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2$ (burada $\text{B}=\text{In}$) formundaki çeşitli üçlü bileşiklerin doğrudan katılaştırma tekniğini kullanarak büyütüldüğünü rapor etmişlerdir. Neumann et al., (1983), Shih et al., (1984b) ve Shih et al., (1986) sırasıyla düşey Bridgman ve yatay Bridgman metodlarını kullanarak büyütölen polikristal külçe içinde CuInSe_2 tek kristallerini cm boyutlarında parçalar şeklinde elde etmeyi başarmışlardır. Buna benzer diğör iki çalışma da Tomlinson (1986) ve Tomlinson (1987), düşey Bridgman / Stockberger tekniğı kullanılarak cm boyutlarında kaliteli tek kristaller elde etmek için uyulması gerekli işlemleri ayrıntılı olarak vermiştir. Weng (1988) "accelerated crucible rotation" tekniğini (ACRT) uygulamak amacıyla Czochralski çekme sistemini düşey Bridgman sistemine adapte ederek CuInSe_2 tekli kristalini büyötmeyi amaçlamış ve

50 mm³ hacimli tek kristaller elde etmiştir. Horinaka et al., (1990) başlangıç elementleri olarak CdSe, GaSe₃ ikili bileşiklerini farklı stokiometrik oranlarda tertipleyerek stokiometriye bağlı olarak düşey Bridgman tekniği ile büyütülen CdGa₂Se₄ tek kristallerinin kaliteleri üzerinde durmuşlardır.

5. Czochralski Tekniği : Bu, silisyum ve germanyum yarıiletkenlerini büyütmek için çok ilgi çekici bir metod olmasına rağmen buhar basıncı problemleri bu metodun bileşiklere uygulanmasını zorlaştırır. Meltz (1962) , Hiscocks ve West (1968), sıvı encapsulation (kaplama) ile ince çekirdek tekniğini beraber kullanmak suretiyle Pb_{1-x}Sn_xTe kristalini büyütmeyi başararak sıvı ile kaplama tekniğini takdim etmeleri bu tekniğin uygulama alanını genişletmiştir. Daha sonraki yıllarda kapalı bir pota içerisinde Czochralski tekniğini uygulamaya çalışan Ciszek (1986), pota içerisindeki eriyimin üzerini sıvı B₂O₃ (Bortriksit) ile kaplarken zehirli selenyum buharının dışarı çıkmasını önlemek için argon gazı muamelesiyle B₂O₃ üzerinde yüksek bir basınç oluşturmuştur. Çalışmanın ilk sonuçları LEC (Liquid Encapsulated Czochralski) tekniği için ümit verici olduğu halde, uygun çekirdek materyalinin her zaman mevcut olmayışı ve nispeten yüksek çekme hızlarının kullanılması metodun uygulanabilirliğine engel teşkil etmektedir.

6. Bölgesel Eritme : Pfann (1966), kabaca bölgesel eritme tekniğini (zone melting) kristal büyütme ve bölgesel saflaştırma (zone refining) olarak farklı durumlar için müzakere ederek bu tekniğin yeni yarıiletkenlerin hazırlanması için oldukça yaygın olarak kullanılmasını sağlamıştır. Zalar (1966) ve Austin et al., (1956) bu metodu doğrudan katılaşma tekniği ile birlikte kullanırken Lerner (1966) bu metodu CuGaSe₂ ve AgInSe₂ bileşiklerinin büyük kristallerini hazırlamada kullanmışlardır. Parkes et al., (1973a) 5x10⁻⁴ cm/s 'lik hıza sahip üç zonlu yatay fırın içinde 0.5x0.5x0.2 cm boyutlarında n-tipi CuInSe₂ tek kristali büyütmeyi başarmışlardır. Tell et al., (1977) ~%2 selenyum fazlalığı ihtiva eden stokiometrik CuInSe₂ bileşiğinden 60 °C/cm sıcaklık gradiyentine sahip fırının 1 mm / saatlik hızla üç geçiş adımından sonra p-tipi

CuInSe₂ tek kristalini büyütmede muvaffak olmuşlardır.

2.6.Faz Diyagramı

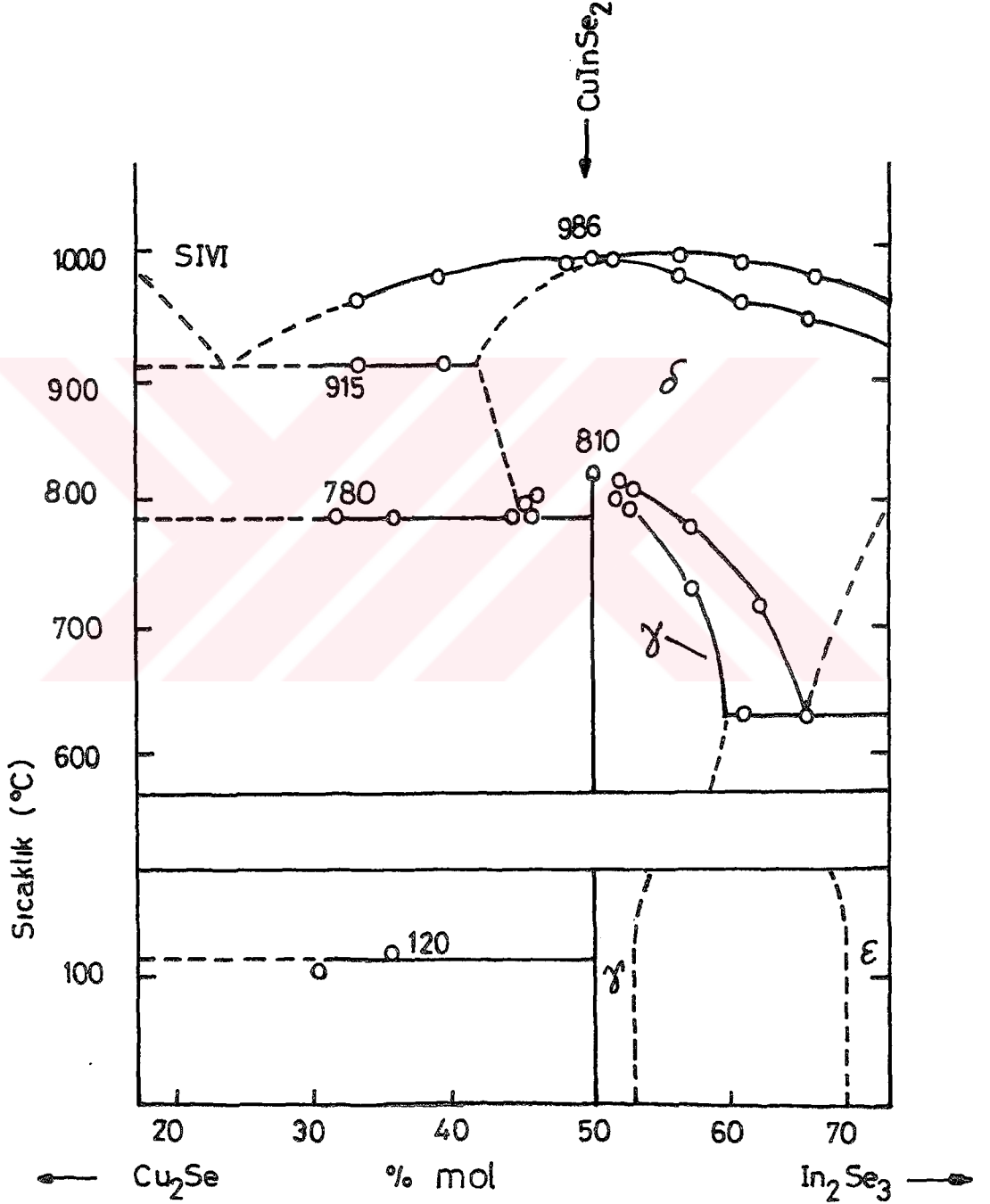
Kristal büyütme başlamadan önce yapısal faz diyagramının bilinmesi gereklidir. İki boyutta üçlü bileşiğinin faz diyagramını tasvir etmedeki zorluk onların bir yalancı (pseudo) ikili (binary) sistem gibi sunulmasıyla sonuçlanmıştır. Faz diyagramlarının koordinatları basınç sabit farzedilerek sıcaklık ve kompozisyon olarak ele alınmıştır.

A^IB^{III}C^{VI} tipi bileşikler A^I-B^{III}-C^{VI} üçlü sistemlerinin A^IC^{VI}-B^{III}C^{VI} faz diyagramlarının kısımları üzerinde tesis edilebilir. A^IC^{VI} antiflourite tipe yakın bir yapıya sahip bir tetrahedral bileşiktir (Guryunova, 1965). B^{III}C^{VI} kusurlu bir yarıiletken bileşiktir ve ilkin sphalerite örgü yapıda kristalleşir.

CuInSe₂ kristalinin başarılı büyütülmesi için eriğiğin tabiatı, değişik safhalardan geçme (polymorphism) ve bileşiğin karşılıklı çözünebilirliği gibi verilerin bilinmesi gereklidir. Bu veriler şekil 2.4'de gösterildiği gibi konsantrasyon aralığı 30 ile 70 arasında olan Cu₂Se-In₂Se₃ yalancı ikili faz diyagramlarından elde edilebilir (Palatnic, 1967). Faz diyagramından CuInSe₂ bileşiğinin erime noktasının 986°C olduğu görülebilir. Hatta CuInSe₂ 810°C'de bir faz geçişine doğru gider. 810°C'nin yukarısında δ fazı mevcuttur ki bu fazda yapı sphalerite yapıda kristalleşir. 810°C'nin altında γ fazı mevcuttur. Bu kalkopirit düzensiz bir yapıdır ve stokyometrik CuInSe₂ kompozisyonu sınırda yerleşir. Yüksek soğutma hızları uygulandığında sphalerite yapıdan kalkopirit yapıya dönüşüm mikro çatlaklara yol açar.

Aynı zamanda 810°C'nin altında ikinci bir faz geçişi olduğu literatürde verilmiştir. Bunlardan birincisi 790°C'de (Bodnar, 1980) diğeri de 665°C'de dir (Becker, 1982). Buna rağmen bu ara fazlar için yapısal veri mevcut olmayıp, bu gözlemleri doğrulamak

İçin ileri (DTA) çalışmalarının gerekli olduğu söylenebilir. Eriyikten büyüme işlemi, erime noktasının altındaki sıcaklıklarda bileşiğin çabucak ayrışmasından dolayı oldukça karmaşıktır ve bu durum eriyiğin uygun ampul içerisine kapatılmasını gerektirir.

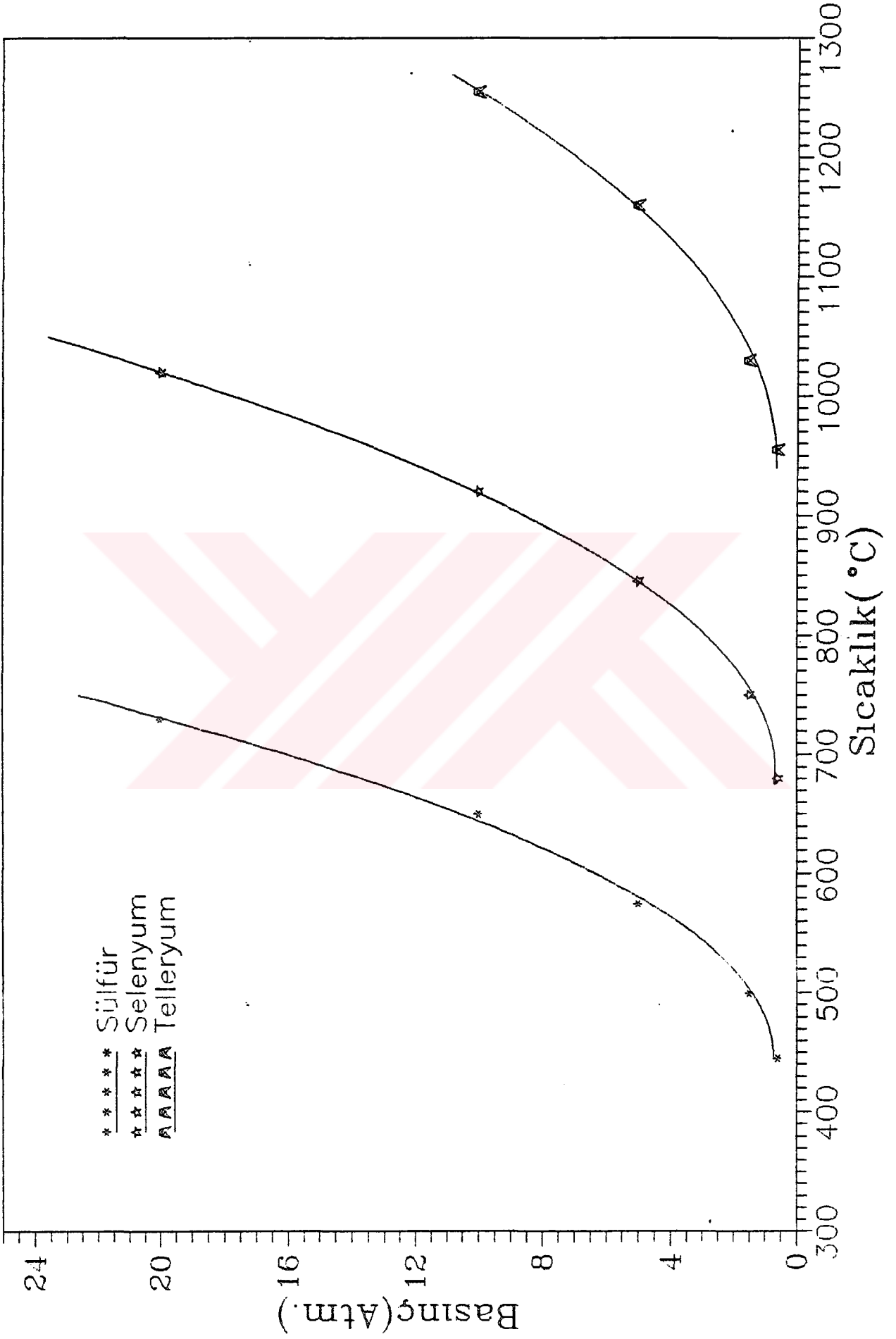


Şekil 2.4. CuInSe₂ bileşiğinin yalancı ikili (pseudobinary) faz diyagramı (Palatnic ve Rogecheva,1967).

2.7. Elementlerin (Cu,In,Se) Buhar Basıncı

CuInSe_2 polikristalini elde etmek için komponent elementlerin üçü bir arada bileşiğın erime noktasının (986°C) üzerindeki bir sıcaklığa ($\sim 1100^\circ\text{C}$) kadar ısıtılması gerekir. Se_2 ve In_2Se ikili bileşiklerinin kısmi buhar basıncı yüksek olduğundan dolayı ısıtma esnasında kuartz ampül içindeki basıncı minimuma indirmek için düşük ısıtma hızları uygulanmalıdır.

VI. grup elementleri şekil 2.5'den görülebileceği gibi yüksek buhar basıncına sahiptirler. Selenyum, CuInSe_2 bileşiğında 900°C 'de 8 atmosferlik basınçla en yüksek buhar basıncılı elementtir. Bakır ve İndiyum düşük kısmi buhar basıncına sahiptirler. Bu açıdan hiçbir problem arz etmezler.



Şekil 2.5. I-III-VI yarıiletken ailesindeki VI.grup elementlerinin buhar basıncı (Imanیه, 1986)

3. NUMUNELERİN HAZIRLANMASI VE DENEY SİSTEMİ

3.1. Giriş

Bu çalışmada, bölümümüz araştırma laboratuvarında mevcut olan Czochralski çekme sistemine Bridgman/Stockberger metodu ile kristal büyütülebilme imkanı sağlayacak rezistanslı fırın sistemi adapte edilerek, CuInSe_2 tek kristalinin büyütülmesi amaçlanmıştır. Bu bölümde CuInSe_2 tek kristalinin büyütülmesi için hazırlanan deney düzenekleri ve kristallerin büyütülmesinde izlenen deneysel işlemler sırasıyla verilmiştir.

3.2. Büyütme Tekniğinin Seçimi

Özel bir materyel için büyütme tekniğinin seçimi aşağıda verilen bir çok faktöre bağlıdır.

- a) Bileşiğin ve komponent elementlerin kimyasal reaksiyona girme kabiliyeti.
- b) Büyüme sıcaklığında bileşiğin ayrışma buhar basıncı.
- c) Bileşiğin ve eriyik bileşiğin erime noktalarının uygun olup olmadığı.
- d) Kompozisyonun stokiyometrik formdan ayrılma durumunda tek faz durumunu devam ettirebildiği stokiyometrik sınır.
- e) Faz geçişlerinin var olup olmayışı.

Kesim (2.5)' den görüleceği gibi Czochralski, direkt katılaştırma (füsyon) ve bölgesel eritme teknikleri kullanılarak büyütülen kristaller verim açısından kısmen başarılı olmasına rağmen Bridgman/Stockberger metodlarının kullanıldığı çalışmalarda verimin biraz daha arttığı söylenebilir (Tomlinson, 1987). Ayrıca, Bridgman/Stockberger metodunun mevcut elementlerin buhar basıncı ve potaya yapışma problemlerini minimuma indirilmesi bakımından da diğer tekniklere göre daha kullanışlı olduğu gözükmektedir.

3.3. Numune Hazırlama Tekniği

$CuInSe_2$ tek kristalinin büyütülmesine, genellikle önce polikristal olarak hazırlanmış numunenin ya aynı ampül içinde ya da sentezlenen polikristalin ikinci bir ampüle transfer edilmesinden sonra başlanmaktadır. $CuInSe_2$ polikristalinin hazırlanması için saflık ve maliyet bakımından daha uygun 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 temel kriterler:

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

Bu çalışmada komponent elementlerin ($CuInSe_2$) toplam ağırlığı yukarıdaki kriterlere göre 40 g olarak standartlaştırıldı. 40 g $CuInSe_2$ elde edebilmek için gerekli stokiyometrik oranlar

$$\frac{\text{Toplam Ağırlık (Cu)}}{\text{Atom Ağırlığı (Cu)}} \times \text{Atom Ağırlığı (In)} = \text{Toplam Ağırlık (In)}$$

$$2 \times \frac{\text{Toplam Ağırlık (Cu)}}{\text{Atom Ağırlığı (Cu)}} \times \text{Atom Ağırlığı (Se)} = \text{Toplam Ağırlık (Se)}$$

kristali oluşturacak üç elementin toplam ağırlığını veren

$$W(Cu) + W(In) + W(Se) \cong 40 \text{ g}$$

ifadeleri kullanılarak hesap edildi. $CuInSe_2$ tek kristalini büyütmek için kullanılan komponent elementlerden Bakır 99.998, İndiyum ve Selenyum 99.999 safılıktadırlar. Kullanılan komponent materyallerin sertliğine ve istenilen miktarlarda hassas bir şekilde kesilebilme zorluğundan dolayı tartım için ilk elementin bakır (Cu) olmasına karar verildi. Kaba tartımı yapılmış bakır elementi, yüzeyindeki bakıroksidin uzaklaştırılması için yaklaşık bir dakika %40 oranında sulandırılmış HNO_3 kullanılarak temizlendi. Aynı zamanda herbir bakır parçasını asitten temizlemek için çabucak aseton içerisine daldırıldı. Son tartımı yapılmış bakır, indiyum ve selenyum elementleri bir kuartz ampül içerisine yerleştirildikten sonra çabucak vakum sistemine monte edildi.

3.4. Kuartz Ampülün Hazırlanması

Kristal büyütmeye kullanılan ampüllerin amaca uygun olabilmesi için ampül materyelinin aşağıdaki özellikleri taşıması gerekir (Tomlinson, 1987 ; Shih, 1986).

- a) $CuInSe_2$ veya hiçbir komponent elementle reaksiyona girmemelidir.
- b) Eriğiye bulaşabilme ihtimali olduğundan ampül materyali kirlilik ihtiva etmemelidir.
- c) Yüzey kirlerinin ortadan kaldırılabilmesi için kısa sürede temizlenebilir özellikte olmalıdır.
- d) Normal şartlar altında kullanıldığında yüksek mukavemet ve fiziksel kararlılığa sahip olmalıdır.
- e) Materyal içindeki gazların uzaklaştırılabilmesi için az gözenekli yapıya sahip olmalıdır.
- f) Kolayca işlenebilir veya kolayca istenilen biçim verilebilir özellikte olmalıdır.
- g) Sıcaklık profilini etkilememesi için düşük termal iletkenliğe sahip olmalıdır.
- h) Kristalin büyüdüğü ortamdan daha düşük termal genleşme katsayısına sahip olmalıdır. Bu, kristalin içerisindeki termal stresi ortadan kaldırmaya ve çatlamayı önlemeye yardım eder.

k) Rastgele yüzey çekirdeklenmesini önlemek için düzgün iç yüzeye sahip olmalıdır.

Pratikte yukarıda sıralanan özelliklerin tümünü ihtiva eden bir materyel olmamasına rağmen, yukarıda sıralanan özelliklerin çoğunu taşıdığından dolayı cam veya kuartz (silika) büyütme ampülü olarak kullanılabilir. Kirliliklerin bazıları camdan eriğiye bulaşabildiğinden dolayı camın kullanım alanı sınırlıdır. Kuartz termal şoklara karşı yüksek bir dirence sahiptir ve çok yüksek saflık gerektiren durumlarda kullanışlı olduğu kadar gerekli herhangi bir şekle kolayca sokulabilir.

Kuartz, oksitler ve flouridler hariç çoğu bileşiklere tesir etmez ve 1200°C'ye kadar kullanılabilir. Düşük termal genişleme katsayısına sahiptir ve bir büyütme ampülü şeklinde kolayca kapatılabilir. Yukarıda verilen özellikler kuartz'ı şu ana kadar büyütme ampülü olarak en kullanışlı materyellerden biri yapmaktadır. Bu çalışma esnasında kullanılan ampüller 1 m uzunluktaki kuartz borulardan yapıldı. Büyütme için kullanılan ampülün şematik görünümü şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Kuartz ampülün şematik görünüşü.

Eritilmiş kuartz içerisindeki temel kirlilikler ; su buharı, karbon ve sülfürdioksit, oksijen gazı ve aliminyum, demir ve titanyum gibi metalik kirlilerdir. Bunların en önemlileri 10-50 ppm mertebesinde mevcut olan hydrozyl grubu gibi yapı içinde bağlı olan su ve aliminyumdur. Var olan başlıca kirlilikleri minimuma indirmek için birçok temizleme işlemi geliştirilmiştir (Tomlinson, 1986; Shih, 1986). Bazı durumlarda erimiş metaller ampüle yapışır ki bu başlı başına bir problemdir. Bunun yüksek konsantrasyonlu aliminyum kirliliklerinin ampüle lokalize olmasından kaynaklandığı Avgerinos (1980) tarafından rapor edilmiştir.

Büyüyen kristal içerisinde oluşan stresi minimuma indirmek ve büyümüş kristali ampülden çıkarmak için ampül çeperlerine kesin kes yapışma olmaması gerekir. Kristalin ampüle yapışmaması için genellikle ampülün iç yüzeyi karbon ile kaplanmaktadır (Sugiyama, 1990). İç çapı 12 mm ve dış çapı 15 mm olan kuartz boru 25 cm boyunda kesilip bir ucu oksijen-asetilen hamlacı (oxyhydrojen torch) ile koni biçiminde kapatıldıktan sonra aşağıda belirtilen aşamalardan geçirilerek temizlendi.

- a) Yüzeydeki metalik kirlerin uzaklaştırılması için ampül %40 oranında sulandırılmış HNO_3 ile dolu olarak 4 saat bekletildi.
- b) Ampül deiyonize su ile tekrar tekrar çalkalanarak yıkandı.
- c) Ampülün iç ve dış çeperlerinde bulunan toz ve yağ parçacıklarının ortadan kaldırılması için 24 saat sıvı temizlik deterjanı ile yıkandı ve deterjan deiyonize su ile yıkanarak temizlendi.
- d) Herhangi bir artık bulaşmanın uzaklaştırılması için %40 oranında sulandırılmış HF ile ampülün iç ve dış yüzeyleri 5 dakika süreyle yıkandı.
- e) Ampül birkez daha deiyonize su ile çalkalanıp yüksek kaliteye sahip aseton ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.
- f) Dokumayla kirlenmeyi önlemek için baştan sona yapılan işlemlerin tümünde plastik eldiven kullanıldı.
- g) Ampüllerden gazların çıkarılması için, gaz çıkarma (Out gassing) fırını içinde 1050°C 'de 24 saat vakum altında ($\sim 10^{-6}$ mbar) pişirildi.
- h) Ampüller son defa sıvı temizlik deterjanı banyosuna yatırıldı ve deiyonize su ile çalkalanıp aseton ile yıkandı.

3.5. Elementlerin Önreaksiyonu

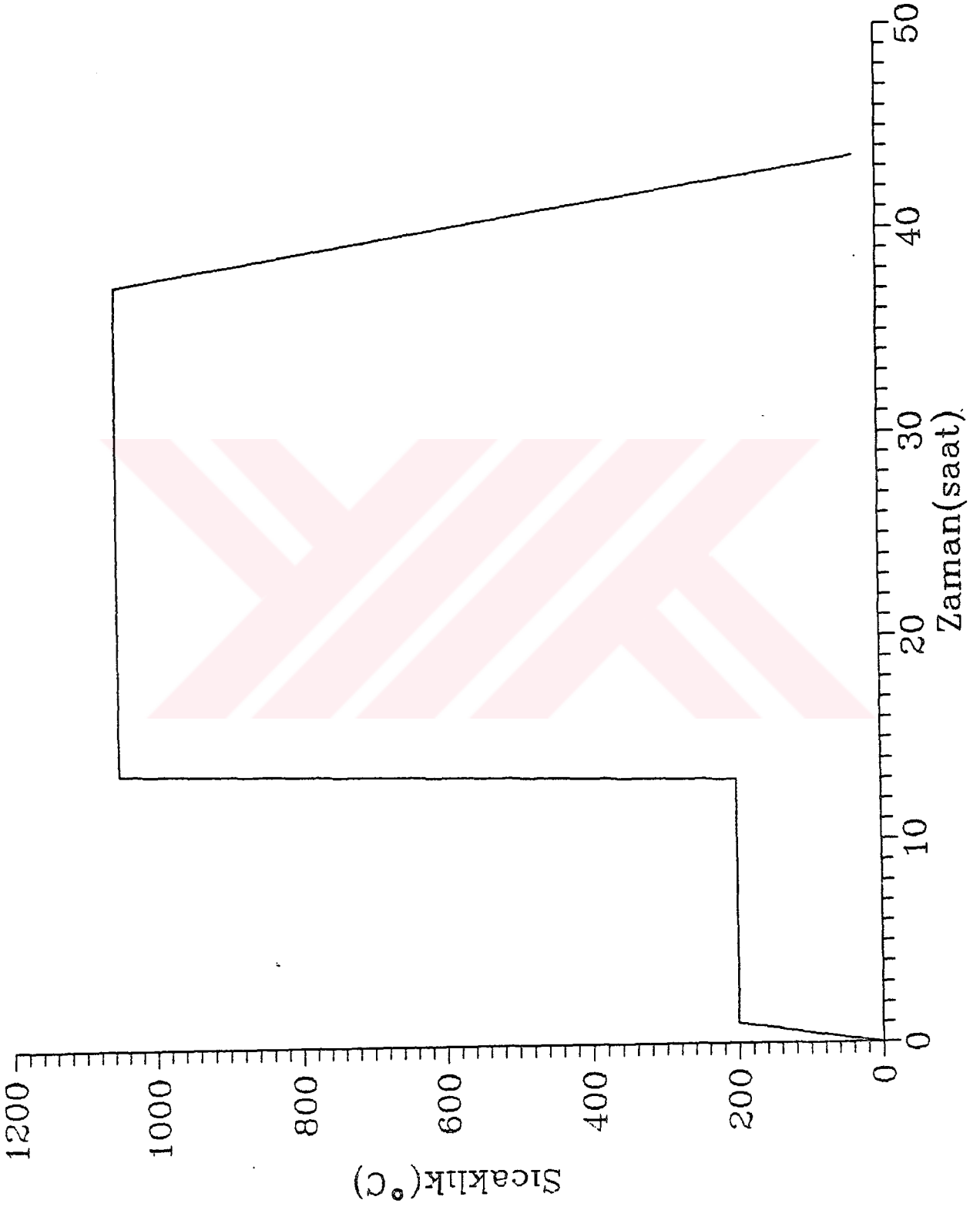
Bu çalışmada üçlü yarı iletkenlerin büyütülmesi üzerine yapılan birçok çalışmada olduğu gibi tek kristal büyütme işlemine geçilmeden önce üçlü yarıiletkenleri oluşturan

komponent elementler, yukarıdaki merhalelerden geçirilerek hazırlanmış büyütme ampülüne $\sim 10^{-6}$ mbar vakum altında kapatılıp önreaksiyon işlemine tabi tutuldu. Önreaksiyon işlemi yapılmasının iki sebebi vardır. Bunlar

- 1) Önreaksiyon fırınları komponent elementlerin birbirleriyle iyice karışmasını sağlamak için çalkalama imkanı verebilecek şekilde dizayn edilmiştir.
- 2) Önreaksiyonuna girmiş bileşiğin patlama riski ortadan kalktığından dolayı pahalı büyütme fırınları içerisinde kolaylıkla eriyik haline getirilebilir.

Komponent elementlerin önreaksiyonu için kapatılmış ampül Kanthal (İsveç) DSD - Cr - Al - Fe alaşım telden dizayn edilen kafes içerisine yerleştirildikten sonra kafesin iki ucundan yapılan bağlantı telleri vasıtasıyla çalkalama fırını tüpünün tam merkezine, tüpe paralel olarak tespit edildi. Çalkalama fırınının dizaynı ve özellikleri kesim 3.5.2'de detaylı olarak verilmiştir.

Şekil 3.2' de verilen önreaksiyon için hazırlanmış zaman sıcaklık programı RKC (Japon) şirketinden temin edilen REX-P200 dijital program kontrolörüne girildikten sonra elementlerin önreaksiyonlarına geçildi. Programdan görüldüğü gibi bir saat içerisinde 200°C 'ye yükseltilen sıcaklık, In ve Se arasındaki reaksiyonun tamamen tamamlanması ve herhangi bir patlama olayına mahal verilmemesi için 12 saat süreyle muhafaza edilmiştir. Çünkü 217°C 'de In ve Se arasında oluşan ekzotermik reaksiyon ampül içinde sıcaklığın ve basıncın ani artışına sebep olmakta ve bu durum patlamaya yol açmaktadır. 12 saat sonunda fırın sıcaklığı 30 dakika içerisinde 1050°C 'ye yükseltildi. Komponent elementlerin homojen olarak dağılımını sağlamak amacıyla 24 saat bu sıcaklıkta muhafaza edilen fırın bu süre zarfında yatayla $\sim 40^{\circ}$ lik açı yapacak şekilde aşağı - yukarı 3 iniş-çıkış /dakika hızla çalkalandı. 24 saatlik çalkalama işlemi sonunda kristalleşmenin ampülün konik biçiminde şekillendirilmiş ucundan başlamasını sağlamak maksadıyla çalkalama fırını yatayla $\sim 60^{\circ}$ lik açı yapacak şekilde sabitleştirilip fırın sıcaklığı büyütme ampülünün çatlamasını önlemek için $3^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ gibi düşük bir soğutma hızı ile 30°C 'ye kadar düşürüldü.



Şekil 3.2. Elementlerin önreaksiyonu için uygulanan program.

Önreaksiyon adımı sonunda kuartz ampülde herhangi bir çatlaklık olmamasına rağmen farklı doğrultularda yer yer tek kristalleşmiş bölümlerin olduğu polikristal külçesinde mikro çatlaklar ve boşlukların olduğu gözlemlendi. Gözükten mikro çatlakların varoluşu katı-katı faz geçişinden sonraki sıcaklıklarda meydana gelen anizotropik termal büzümeye ve yüksek soğutma hızlarına atfedilirken boşlukların varlığı In_2Se_2 ve Se_2 komponentlerinin yüksek buhar basıncı ile oluşan hava kabarcıklarının eriyik içerisinde ve ampülün iç çeperleri ile polikristal külçe ara yüzeyinde toplanmasına bağlanmıştır. Külçe boşluklarının oluşması problemi, ampül içindeki komponent elementler sıvı haldeyken ampülün kuvvetli olarak çalkalanmasıyla çoğunlukla ortadan kaldırılabılır (Yip, 1992). Bu adımda karşılaşılan ikinci bir problem ise külçenin ampül duvarlarına yapışması yüzünden kolayca dışarıya çıkarılamamasıdır. Bu problemi ortadan kaldırmak için ampülün temizlenmesine aşırı ihtimam gösterilmesinin yanında, son yıllarda ampül iç çeperlerini karbon ile kaplama yoluna gidilmiştir.

Ampülden çıkarılan polikristal külçe havanda öğütülerek temizlenme işlemleri tamamlanmış ikinci bir ampüle transfer edildikten sonra $\sim 10^{-6}$ mbar vakum altında kapatılarak tek kristal büyütme işlemi için hazır hale getirildi. Ampül içinden çıkarılan ikili tip (n ve p-tipi) sergileyen polikristal külçesinin havanda öğütülüp ikinci bir büyütme tüpüne transfer edilmesinden sonra tek kristal işlemine geçilmesi, tek tipe sahip kristallerin büyütülmesine katkıda bulunduğu fikri ağırlık kazanırken Tomlinson, (1986); bazı araştırmacılar bunun aksine polikristal külçenin havanda öğütülüp ve ikinci ampüle transfer edilmesinin oksitlenmeye ve selenyum kaybına yol açtığı, dolayısıyla iki kademedeki büyütülen kristallerin hepsinin n-tipi olduğuna işaret ederek tek ampülde p-tipi CuInSe_2 kristalini büyütme için stokiometrik oranlarda hazırlanmış kompozisyona %1-2 oranında selenyum ilave edilmesinin yeterli olduğunu yaptıkları deneylerle doğrulamışlardır (Shih, 1986; Irie, 1979).

3.6. Kristal Büyütme Fırınları ve Özellikleri

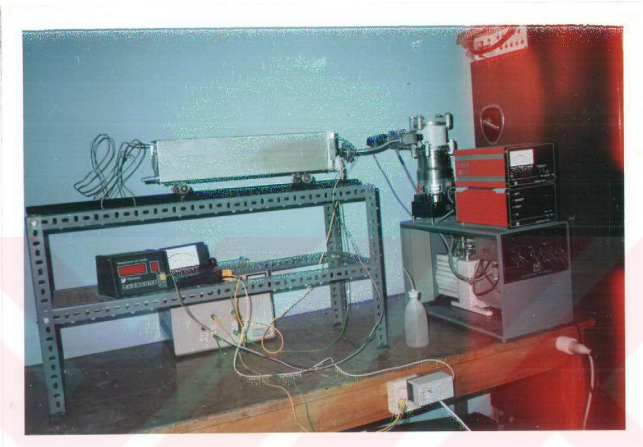
3.6.1. Gaz Çıkarma Fırını

Kesim 3.4'de bahsedildiği gibi kuartz ampüller 1050°C 'de 24 saat $\sim 10^{-6}$ mbar vakum

altında pişirilmesi kuartz ampül içindeki gazların çıkarılması açısından önemlidir. Bu amaç doğrultusunda dizayn edilen gaz çıkarma fırını 52x12x12 cm boyutlarına sahiptir. Fırın tüpü, iç çapı 4 cm, dış çapı 5 cm olan 1800°C'ye dayanıklı alumina borulardan 50 cm boyunda kesilerek hazırlandı. 20 cm boyunda iki zonlu olarak dizayn edilen fırının ısıtma rezistansları 0.8 mm çaplı Kanthal alaşım rezistans telinden 5 mm çap ve iki mm hatve verilerek spiral şeklinde sarıldı ve bu spiraller fırın tüpünün zon başlangıçlarına delinmiş 1 mm çaplı çapraz iki deliğin birinden girilip diğerinden çıkılmak suretiyle fırın tüpüne sabitleştirilerek 4 numara seramik boncuklarla sağlanan yalıtımla fırın tüpü etrafına sarıldı. Fırın tüpünün iç sıcaklığının kararlı olması arzu edildiğinden dolayı ısıtma rezistanslarının etrafı zirkonyum battaniye ile izole edilip, battaniden geçen sıcaklığın tekrar içeriye yansımalarını sağlamak için zirkonyum battaniden etrafı da alüminyum folyo ile sarıldı. Fırın tüpünün her iki zonu sıcaklığını kontrol etmek amacıyla her zonu merkezine açılan 2 mm çaplı deliklerden geçen K-tipi (Cromel-Alumel) termocift yerleştirildi.

Fırın tüpü 1 mm saçdan yapılmış kutu içerisine yerleştirilerek elektrik ve termocift giriş uçları monte edildi. Şekil 3.3'den görüldüğü gibi sabit vakum pompasına bağlanan kuartz tüpün fırın tüpü içine kolaylıkla girip çıkmasını sağlamak amacıyla şasesinin altına bağlanmış bilyeli tekerlekler vasıtasıyla fırının yatay bir ray sistemi üzerinde ileri-geri hareketi sağlanmıştır.

Ön temizleme işleminden geçirilmiş ampül, Leybold - Heraeus Leybovac PT 150/4 turbomoleküler vakum pompasına özel lastik adaptörle bağlanarak, fırının ön paneline tutturulmuş asbest tutucu vasıtasıyla paralel duruma getirilen ampül üzerine fırının hareket ettirilmesiyle fırın tüpü içerisine yerleştirildi ve turbomoleküler pompa devreye sokularak $\sim 10^{-6}$ mbar vakum yapıldı. Windaus Thermoscan (Germany) MD-850 dijital termometre ile ölçülen fırın sıcaklığı, fırının bir zonu varyak üzerinden ~ 80 V potansiyelle beslemek suretiyle 998-1002°C aralığında 24 saat süreyle sabit tutularak kuartz tüpten gazların çıkarılması sağlandı.



Şekil 3.3. Gaz çıkarma fırını ve vakum sistemi.

3.6.2. Çalkalama Fırını

Elementlerin önreaksiyonu için kullanılan iki zonlu çalkalama fırını, boyut ve elektriksel donanım bakımından gaz çıkarma fırını ile aynı özelliklere sahip olması yanında iki ayak üzerine bilyeli miller vasıtasıyla tutturulan fırının düşey hareket yapmasını sağlayan bir biyel-krank sistemine bağlı 2 devir/dak.'lık hıza sahip bir AC elektrik motoru adapte edilmiştir (Şekil 3.4).

Çalkalama fırını biyel/krank sistemi vasıtasıyla dakikada üç kez yatayla $\sim 40^\circ$ lik açı yapabilecek şekilde düşey hareket yapmaktadır. Zon sıcaklıkları sırasıyla 1050°C ve 750°C 'ye ayarlanarak fırın tüpü boyunca oluşturulan sıcaklık gradiyenti Şekil 3.5'de verilmiştir.

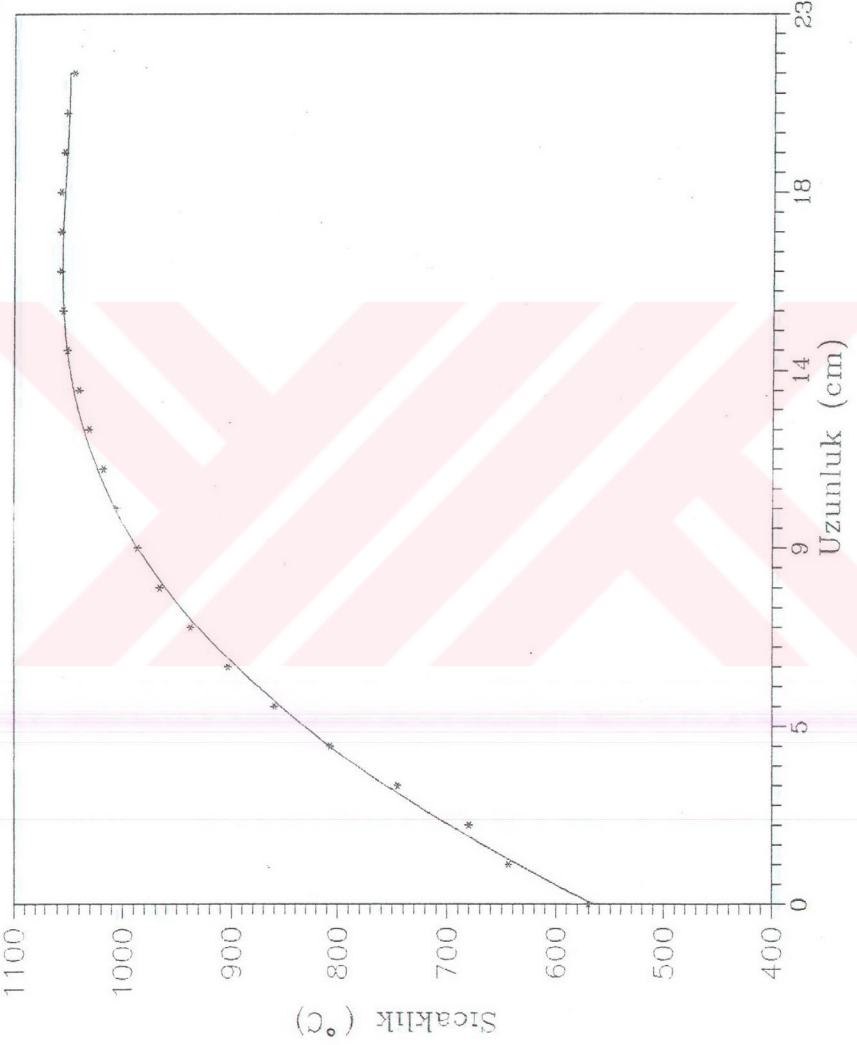


Şekil 3.4. Çalkalama fırını.

3.6.3. Düşey Fırın

Önreaksiyon sonucu hazırlanmış polikristallerin tek kristal olarak büyütülmesi için Malvern (İngiltere) Czochralski kristal büyütme sisteminin çekme ünitesine adapte edilmek üzere dizayn edilen düşey büyütme fırını (Bridgman fırını) 24x24x69 cm boyutlarına sahiptir (Şekil 3.6).

Fırın tüpü, iç çapı 4 cm dış çapı 5 cm olan 1800°C'ye dayanıklı alumina borulardan 68 cm boyunda kesilerek hazırlandı. 28 cm boyunda iki zonlu olarak dizayn edilen fırının 4 adet ısıtma rezistansı, 14 m boyunda 0.8 mm çaplı Kanthal rezistans telinden 6 mm çap ve 2 mm hatve verilerek spiral şeklinde sarıldı. Elde edilen spiral rezistanslar, herbir rezistans için fırın tüpünün zon başlangıçlarına delinmiş 1 mm çaplı çapraz iki

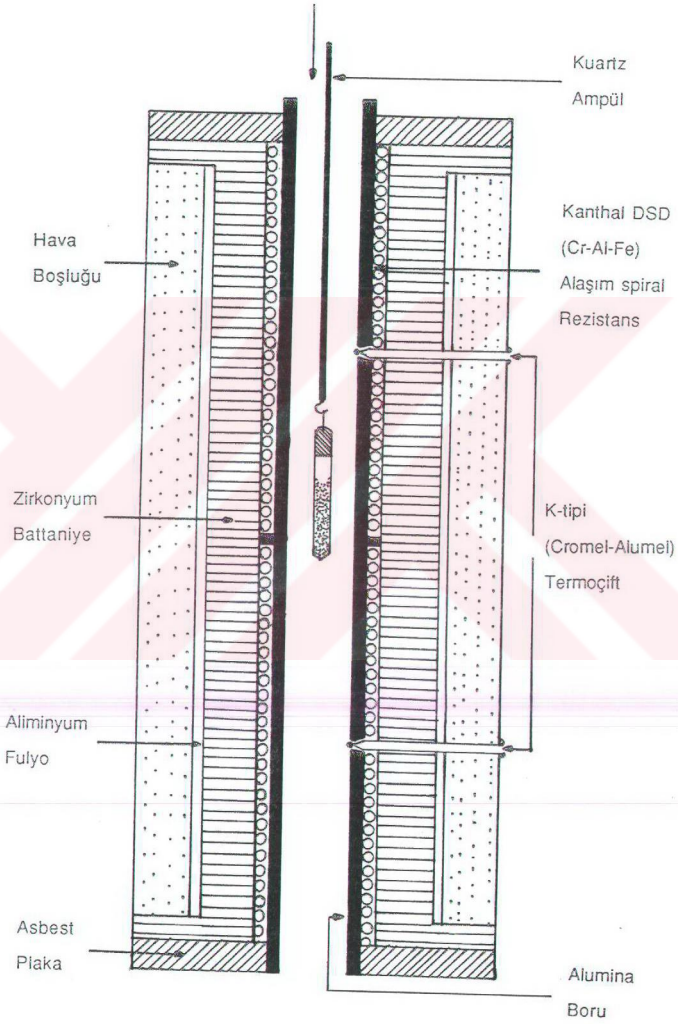


Şekil 3.5. Çalkalama fırınına ait sıcaklık gradyanı.

deliğın birinden geçirilip diğlerinden çıkarılmak suretiyle sabitleştirilerek 4 numara seramik boncuklarla sağlanan yalıtımla ardarda ikisi birinci zona diğeri ikisi de ikinci zona sarıldı. Fırın tũpũ etrafına sarılan rezistans telden geğen akımın oluşturacağı elektrik ve magnetik alanı sıfırlamak iğin herbir zona sarılan iki spiralden birinci spiralın zon başlangıç ucu, ikinci spiralın bitiş ucuna, ikinci spiralinin zon başlangıç ucu da birinci spiralın zon bitiş ucuna birleştirilerek elde edilen iki uğ seramik klemenslere bağlandı. Şekil 3.7'de dũřey fırın kesiti Şematik olarak verilmiştir. Fırın tũpũnũn her iki zonunun sıcaklığının kontrolũ iğin her zonun merkezine ağılan 2 mm çaplı deliklerden



Şekil 3.6. Çekme nitesi ve dũřey büyütme fırını.



Şekil 3.7. Düşey fırın kesitinin Şematik olarak görünüşü.

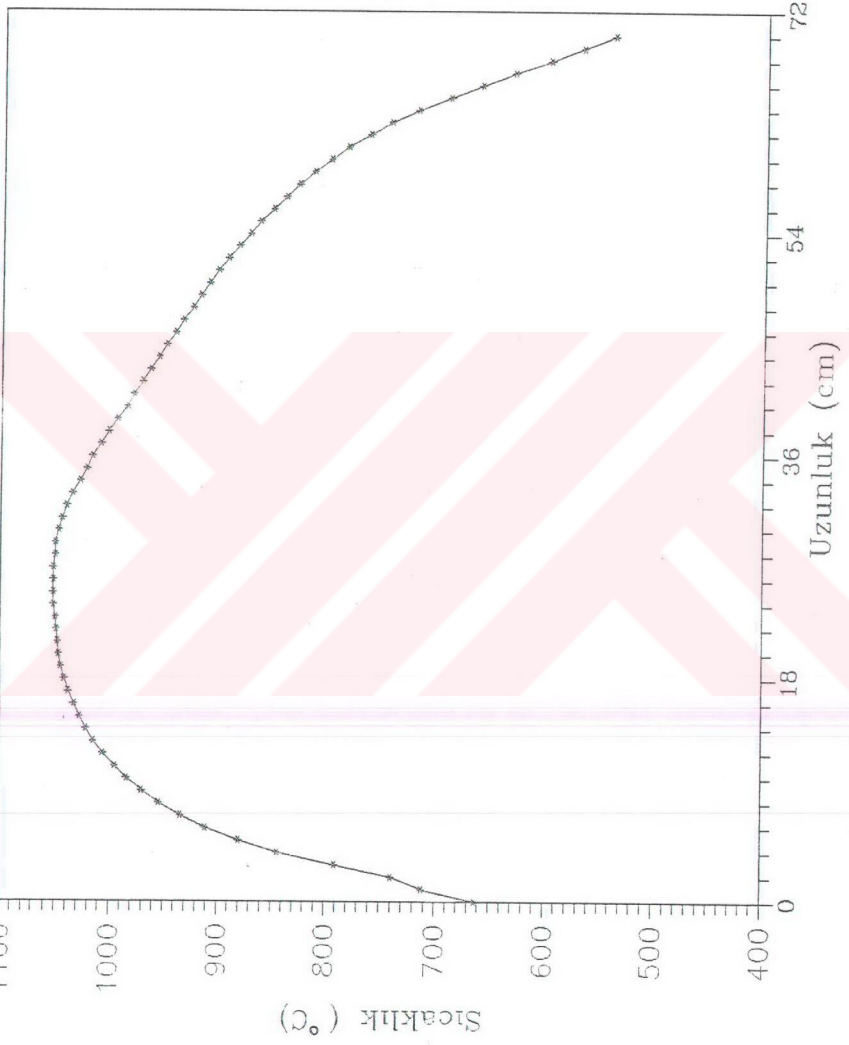
geçen K-tipi termocift yerleştirildi. Fırın tüpünün yalıtımı için diğer fırınlarda izlenen işlemler takip edildi. Fırın tüpü 2.5 cm köşebent demirden yapılan kafes kutu içerisine yerleştirildikten sonra, termocift ve elektrik bağlantıları fırın ön paneline monte edildi. Düşey fırının çekme sistemine adaptasyonu; fırının altına aşağı-yukarı hareketi ayarlanabilir bir sehpa ve fırının herhangi bir sarsıntıdan etkilenmesini önlemek için fırının karşılıklı yan panellerinden çekme sistemi ünitesinin gövdesine hareketli köşebentlerle yapılan bağlantı ile sağlandı. Üst ve alt zon sıcaklıkları sırasıyla 1050°C ve 900°C olacak şekilde ayarlanarak fırın tüpü boyunca oluşturulan sıcaklık gradiyenti şekil 3.8'de verilmiştir.

Malvern Czochralski çekme ünitesi, çekme çubuğunun hem aşağı-yukarı inip çıkmasını hem de saat ibresi ve saat ibresi tersi yönde dönmesini sağlayacak şekilde imal edilmiştir. Çekme çubuğunun maksimum hareket edebileceği mesafesi ~21 cm'dir ve iniş-çıkış dönme hızları kontrol panelindeki "E-650 (Electro-Craft Corporation) Master Standart" hız kontrol sistemleri ile kontrol edilmektedir. İniş-çıkış motoru dakikada 0-3000 rpm, döndürme motoru ise 0-50 rpm hıza sahiptirler. Çekme çubuğu, üsteki sabit destek dirseğine monte edilmiş bir yatak ve yukarıdaki ana gövdeye vidalanan bir klavuzla düzgün olarak düşey tutulan klavuz vidanın merkezinden aşağı geçmektedir. Klavuz vidanın alt ucuna tutturulmuş bir mahruti dişli dönme hareketini kaldırmayı idare eden motor ve vites kutusundan klavuz vidaya nakleder. Kaldırma hareketi üç tane destek çubuk vasıtasıyla klavuz vida üstündeki idare edici somundan çekme çubuğuna aktarılır (şekil 3.9). İndirme motorunun mil eksenini etrafında 1 devir/dak'lık hızla dönmesi çekme çubuğunun ~1/3000 cm/dak'lık hızla ilerlemesini sağlamaktadır.

3.7. Tek Kristal Büyütülmesi

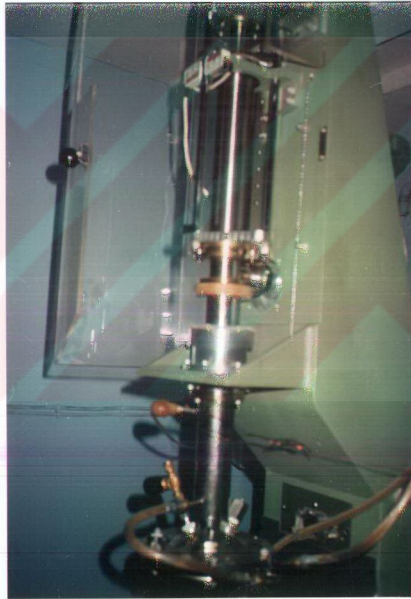
3.7.1. CuInSe₂ Tek Kristalinin Büyütülme İşlemi

Tek kristal büyüme ampülü çekme çubuğuna sabitleştirmek için ampül Kanthal DSD



Şekil 3.8. Yüksek sıcaklıklarda düsey büyüme fırınının sıcaklık gradiventi

alaşım telinden dizayn edilen kafes içerisine yerleştirildikten sonra kafesin st kısmından yapılan bağlantı tellerinin 5 mm iç çaplı alumina boru içerisinden geçirilerek alumina borunun bitim noktasından geriye katlanmak suretiyle oluşturulan ampül tutucu, çekme sisteminin çekirdek kristal tutucusunun bağlantı yuvasına vidalarla sabitleştirildi ve düşey fırının st zonuna yerleştirildi. Sabit ampülün pozisyonu düşey fırının oturtulduğu hareketli sehpa vasıtasıyla uygun pozisyona getirildi.



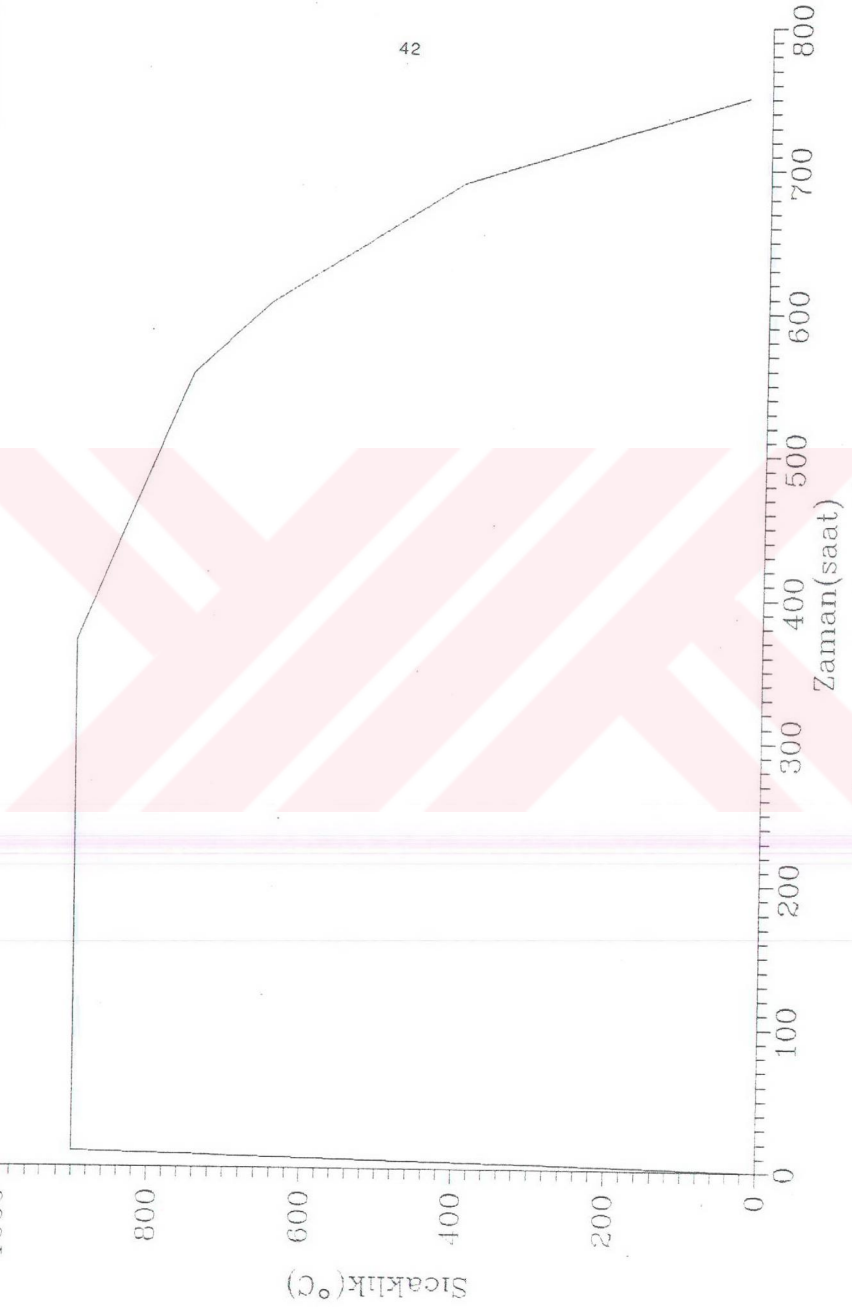
şekil 3.9. Czochralski ekme nitesi.

Düşey fırının alt (soğuk) zon sıcaklığı Rex-P200 programlanabilir PID sıcaklık kontrol nitesiyle (PSK) 80°C / saatlik ısıtma hızıyla 900°C'de sabit tutulurken Windaus

Thermoscan MD-850 dijital termometreyle ölçülen üst (sıcak) zon sıcaklığı varyak üzerinden ~97 V potansiyele beslemek suretiyle 93°C /saat'lık ısıtma hızıyla 1045 - 1055 °C aralığında sabit tutulmaya çalışıldı. Alt zonu kontrol eden Rex-P200 kontrolörüne kaydedilen program Şekil 3.10'da görülmektedir. Sıcak zon sıcaklığı 1050°C ve soğuk zon sıcaklığı 900°C olarak ayarlanan düşey fırının sıcaklık gradyenti (yüksek sıcaklıklarda) şekil 3.8 ' de verilmiştir. Ampülün başlangıç ve son pozisyonları arasındaki bölge için ortalama sıcaklık gradyenti ~10°C/cm'dir. Erişik içerisindeki muhtemel farklı çekirdekleşmeleri önleyebilmek ve bileşiğin homojenliğini sağlamak amacıyla 48 saat süreyle aynı pozisyonda sabit tutulan ampül (aynı zamanda saat ibreleri ve saat ibreleri tersi yönde belirli periyotlarla 12 devir/dak'lık hızla döndürüldü.) 0.68 mm/saat'lık iniş hızıyla sıcaklık gradyenti boyunca 21 cm indirilerek ampülün tamamen alt zona gelmesi sağlandıktan sonra üst zon sıcaklığı 900°C ye düşürülerek alt zon sıcaklığı PSKÜ ile kademeli olarak aşağıya düşürüldü. 810°C ve 790°C olduğu belirtilen katıhal faz geçiş sıcaklıklarının altına kadar (750°C) 0,8°C/saat'lik soğutma hızı uygulanırken 750°C - 650°C aralığında 2°C / saat, 650°C,400°C aralığında 3°C/saat ve 400°C-30°C aralığında 6°C/saat'lik soğutma hızları uygulandı. Alt zon sıcaklığına paralel olarak üst zon sıcaklığı da kademeli olarak varyak ile düşürüldü.

3.7.2. Büyütülen CuInSe₂ Tek Kristalinin Değerlendirilmesi

Bridgman/Stockberger metoduna, Czochralski çekme ünitesinin adaptasyonu ile oluşturulan tek kristal büyüme sistemi kullanılarak 7 cm boyunda 1,3 cm çapındaki külçe içerisinde mm-cm boyutlarında CuInSe₂ tek kristalleri elde edilmiştir. Düşey fırının üst zon sıcaklığının hassas olarak kontrol edilememesine bağlanan ampüdeki çatlaklar, kristal yüzeyinin oksitlenmesine ve hatta daha evvelce oluşan mikro çatlakların aralarına oksijen difüzyonuyla külçenin yeryer kırılmasına yol açmıştır. Bu yüzden bundan sonra uygulanacak kristal büyüme işlemlerinde üst zonanın da programlanabilir bir sıcaklık kontrol ünitesiyle kontrolü ve büyüme ampülünün ikinci bir ampüle kapatılmasının uygun olacağı kanaatine varılmıştır. mm-cm boyutlarındaki tek



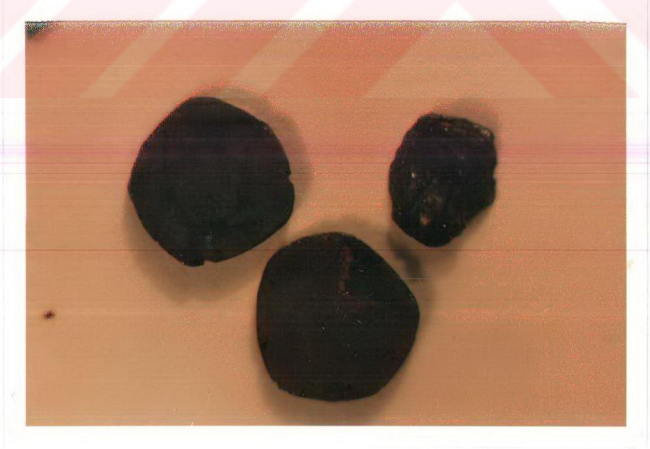
Şekil 3.10. Tek kristal büyüme programı.

CuInSe₂ kristallerine ait fotoğraflar şekil 3.11, şekil 3.12 de verilmiştir. Bu kristallerden bazıları silikon karpit (SiC) tozlar kullanılarak parlatılıp K₂Cr₂O₇/H₂SO₄ (1:9 ağırlığında) solüsyonunda farklı sürelerde yakıldıktan sonra geriye yansımali Laue metodu kullanılarak x- ışını fotoğrafları çekilmiştir. Parlatılmadan veya asitle yakılmadan önce çekilen fotoğraflarda düzenli difraksiyon lekeleri olmamasına rağmen uzun süre asitle yakılan kristallerden alınan x-ışını fotoğraflarından, büyütülen kristallerin tek kristal özelliği taşıdığına karar verilmiş ve atma (cleavage) düzlemine dik olarak çekilen fotoğraflarla dönme eksenlerinin izleri tespit edilmiştir (şekil 3.13). Aynı kristallerin parlatılmış yüzeylerinin metal mikroskobuyla çekilmiş fotoğrafı şekil 3.14'de verilmiştir. Büyütülen kristalin taşıyıcı tipinin belirlenmesinde ısıl prop tekniği kullanılmış ve CuInSe₂ tek kristalinin p-tipi özellik taşıdığı gözlenmiştir.

Tamamen kendi imkanlarımız dahilinde dizayn edilen deney sisteminin (şekil 3.15) kullanılmasıyla büyütülen CuInSe₂ tek kristalleri günümüze kadar yapılan çalışmaların çoğusuyla kıyaslanabilecek mükemmelliğe sahiptir.



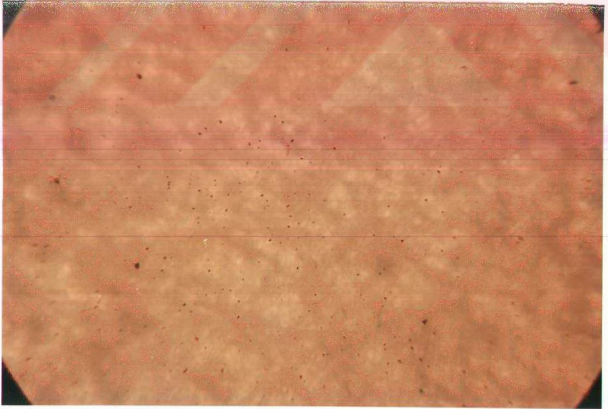
Şekil 3.11. mm-cm boyutlarında büyütülmüş CuInSe_2 tek kristalleri.



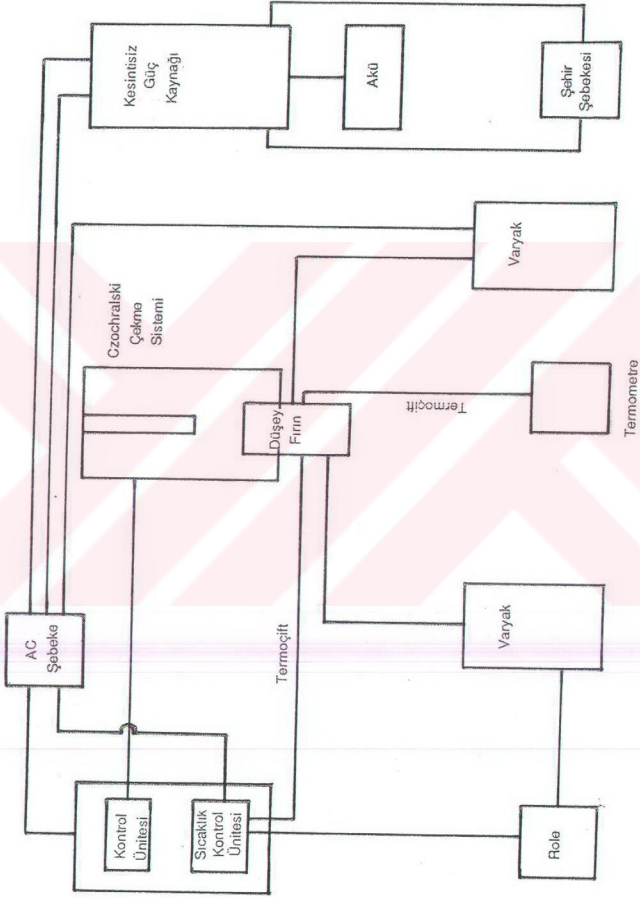
Şekil 3.12. Kesilerek parlatılmış CuInSe_2 kristal dilimleri



Şekil 3.13. Atma (cleavage) düzlemine dik olarak çekilmiş geri yansımali x-ışını fotoğrafı.



Şekil 3.14. CuInSe₂ tek kristallerinin metal mikroskopuyla çekilmiş yüzey fotoğrafı.



Şekil 3.15. Deney sisteminin şematik görünüşü.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bölümümüz araştırma laboratuvarında mevcut olan Czochralski çekme sistemine Bridgman / Stockberger metodu ile kristal büyütebilme imkanı sağlayacak rezistanslı fırın sistemi adapte edilerek CuInSe_2 tek kristalinin büyütülmesi amaçlanmıştır. CuInSe_2 tek kristalinin büyütülmesi için 28-32 fırın gününe ihtiyaç duyulması dizayn edilen sistemlerin yüksek sıcaklıklarda kararlı ve verimli olarak sürekli çalışabilir özellikte olmalarını gerektirmektedir. Deneysel işlemlere geçilmeden önce kesim 3.5'de belirtildiği gibi CuInSe_2 tek kristalinin iki kademeli olarak büyütülmesinin sağladığı avantajlar gözönüne alınarak önreaksiyon, gaz çıkarma ve düşey Bridgman / Stockberger fırınlarının dizaynı ve kontrol ünitelerinin donanımı bölümümüz imkanları dahilinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel işlemler sonucunda dizayn edilen sistemlerin CuInSe_2 tek kristalini büyütmeğe cevap verebilecek mükemmellikte oldukları gözlenmiştir.

İki kademeli CuInSe_2 tek kristalini büyütme ameliyesinin birinci basamağı olan önreaksiyon işlemi $\pm 0,5^\circ\text{C}$ gibi hassas sıcaklık kontrolü sayesinde literatürde belirtilen patlama riski olmaksızın gerçekleştirilmiştir. Herhangi bir çatlamanın olmadığı önreaksiyon ampülü içerisinde çıkarılan polikristal külçe içerisinde farklı doğrultularda yer yer tek kristalleşmiş kısımların ve yüzeylerde hatta külçe içine doğru uzanan mikro çatlak ve boşlukların varlığı gözlenmiştir. Gözlenen mikro çatlaklar ve boşlukların sırasıyla katı-katı faz geçişinden sonraki sıcaklıklarda meydana gelen izotropik olmayan termal büzülmeyle ve In_2Se_2 - Se_2 komponent elementlerinin yüksek buhar basıncı ile oluşan hava kabarcıklarının eriyik içerisinde ve ampülün iç çeperleri ile polikristal külçe ara yüzeyinde toplanmasıyla oluştuğu sonucuna varılmıştır.

Tek kristal büyütme basamağında Czochralski çekme sistemine adapte edilen iki zonlu Bridgman/Stockberger rezistanslı fırını kullanılmıştır. Mevcut imkanlar dahilinde alt zon programlanabilir sıcaklık kontrol ünitesi (PSKÜ) ile $\pm 0,5^\circ\text{C}$ hassasiyetle kontrol edilirken üst zonu kontrolü varyak ile $\pm 5^\circ\text{C}$ 'lik hassasiyetle kontrol edilmiştir. ~31 fırın günü

sonucunda elde edilen CuInSe_2 külçesinde önreaksiyon işlemi sonucu karşılaşılan problemlerin tamamına ilaveten ampülün çatladığı ve çatlak bölgelerden külçe içerisine oksijen difüzyonu ile oluşan yer yer oksitli yüzeylerin varlığı gözlenmiştir. Tek kristal büyütme ampülünün 0.68 mm/saatlik iniş hızıyla alt zona tamamen yerleşinceye kadar geçen süre zarfında ve daha sonra alt zon sıcaklığının kademeli olarak düşürülme sürecinde üst zon sıcaklığının $\pm 5^\circ\text{C}$ 'lik osilasyonunun fırın tüpü boyunca oluşan $\sim 10^\circ\text{C}/\text{cm}$ 'lik sıcaklık gradiyentini sürekli olarak değiştirmesi dezavantajı hariç kesim 3.7'de detaylı olarak verilen büyütme programı literatürde verilen son çalışmalarla (Tomlinson 1986 , Tomlinson 1987 ve Shih 1986) mukayese edildiğinde mekanik donanım ve otomatik kontrol donanımı (üst zon hariç) bakımından daha iyidir. Fırın tüpü boyunca oluşan sıcaklık gradiyentinin sürekli osilasyonu $900\text{-}750^\circ\text{C}$ aralığında uygulanan $0.8^\circ\text{C}/\text{saat}$ 'lik soğutma hızını hatırı sayılır bir biçimde etkilemesi çinko blend-kalkopirit katı-katı faz geçişinin olduğu sıcaklıklarda ($810\text{-}790^\circ\text{C}$) $0.8^\circ\text{C}/\text{saat}$ 'lik soğutma hızlarından daha yüksek soğutma hızlarının ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Katı-katı faz geçişinin olduğu sıcaklıklarda çok düşük soğutma hızlarının uygulanması gerekirken (Sugiyama et al., 1989, Yip et al., 1992 ve Tomlinson 1987) ikinci bir PSKÜ'nin mevcut olmayışı yüzünden bu işlem uygulanamamış; dolayısıyla ampülde ve tek kristal külçesinde çatlaklar ve oksitlenmeler oluşmuştur. Bu problemin üstesinden gelebilmek için ikinci bir PSKÜ'ne ihtiyaç olduğuna karar verilerek satın alınması için harekete geçilmiştir.

Kristal büyütme işlemlerinde büyük öneme sahip olan sıvı-katı ara yüzey şeklinin -konveks biçimli olması için uygulanan iniş hızının (0.68 mm/saat) $10^\circ\text{C}/\text{cm}$ 'lik sıcaklık gradiyenti için iyi bir uyum sağlamadığı gözlenmiş bundan sonraki kristal büyütme işlemlerinde daha yüksek sıcaklık gradiyentleri için ($25\text{-}50^\circ\text{C}/\text{cm}$) yeni iniş hızları tesbit edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca denenen birçok ampül hazırlama tekniğine rağmen CuInSe_2 külçelerinin ampül yüzeyine yapışma probleminin hala varolduğunu belirten Yip et al., (1992)'nin çalışmasına paralel izlenimler edindiğimiz bu çalışmada büyütülen kristaller ampül çeperlerine yapışık olarak elde edilmiş ve bu problemi elimine etmek için daha sonraki çalışmalarda büyütme ampülünün iç yüzeyini

karbonla kaplama yönteminin uygulanması uygun bulunmuştur.

Çatlak külçe içerisinde 0.5x0.5x0.5 cm boyutlarında tek kristal numuneleri elde edilmiş ve bunların geriye yansımali Laue metodu ile x-ışını fotoğrafları çekilerek tek kristal oldukları gözlenmiştir. Isıl prop tekniği ile yapılan tip belirleme işlemleri sonucu CuInSe_2 tek kristallerinin p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durum kesim 3.5'de tartışılan iki kademede büyütülen kristallerin çoğunlukla n-tipi elektriksel iletkenliğe sahip oldukları görüşü (Shih et al.,1986 ; Irie et al., 1979) ile uyuşmayıp bu görüşün aksine n veya p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olabileceği görüşü ile uyum içindedir (Shahidi et al., 1984).

Sonuç olarak bu çalışmayla, Atatürk Üniversitesi Araştırma Fonuna sunulan "Ternary, Quaternary ve Dilute Magnetik Yarıiletkenlerin Büyütülmesi ; Elektrik, Magnetik ve Opto-Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi" adlı projenin hayatiyete geçirilmesi için ilk adım atılmış olup bu projeye paralel olarak 1992-1994 yılları için TÜBİTAK tarafından desteklenen ikinci bir projeye temin edilecek "Deep Level Transient Spectroscopy" (DLTS) ünitesinin numune ihtiyacını karşılamak üzere daha kaliteli üçlü yarıiletken kristallerin akabinde "Dilute magnetik yarıiletkenlerin" başarıyla büyütülebileceği kanaatine varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Abrahams, S.C. and Bernstein, I.L., 1971, J.Chem. Phys., 55,796.
- Alper, T., 1985, Tübitak-HÜ "Katıhal Fiziği Yüksek Lisans Yaz Okulu Notları" 10-23 Eylül, Gebze.
- Ausitin, I.G., Goodman, C.H.L. and Pengelly, R.E., 1956, J.Electrochem. Soc., 103,609.
- Austinat, J., Nekowski, H. and Schrittenlacher, W., 1980, Sol. Stat. Commun., 37, 285.
- Averginos, N., 1980 MSc Thesis, University of Salford.
- Bachmann, K.J., 1983, J. Crystal Growth, 65, 464.
- Bachmann, K.J. and Fearheiley, M., 1984, Appl. Phys. Lett. 44,4,407.
- Becker, D.K. and Wagner, S., 1982, Physical Review B,27,5240.
- Bodnar, I.V., Bologa, A.O. and Korzun, B.V., 1980, Kristal und Technik, 15,1285.
- Blum, A.N., Mokrowski, N.P. and Regel, A.R., 1950, Seventh All-Union Conference on the Properties of Semiconductors, Kiev.
- Ciszek, T.F., 1984, J.Crystal Growth, 70,405.
- Ciszek, T.F., 1986, J.Crystal Growth, 79,689.
- Endo, S. and Irie, T., 1986, Solar Cells, 16,1.
- Gombia, E., Leccabue, F., Pelasi, C. and Seutret, D., 1983 J.Crystal Growth, 65, 391.
- Goodman, C.H.L. and Douglas, R.W., 1954, Physica, 20, 1107.
- Goodman, C.H.L., 1957, Nature, 179,828.

- Goryunova, N.A . and Obukhov, A.P., 1950, Seventh All-Union Conference on the Properties of Semiconductors, Kiev.
- Goryunova, N.A ., 1965, Chemistry of Diamond-Like Semiconductors, MIT. Press.
- Gupta, R.J., Bhattacharya, D.and Srivastava, O.N., 1987, J. Crystal Growth, 85,151.
- Hahn, H., Frank, G., Kungler, W.,Meyer, A. and Storger, G., 1953, Z.anorg. Chem. 271,153.
- Haupt, H. and Hess, K., 1977, Proc.Third. Int. Conf. on Ternary Compounds, Edinburg, Inst. Phys. Conf. Ser., 35,35.
- Hiscocks, S.E.R. and West,P.P., 1968, J.Materials Sciecnce, 3, 76.
- Honeyman, W. N., 1969, J. Phys. Chem. Solids, 30,1935.
- Horig , W., Neumann, H., Höbler, H.J. and Kühn, G., 1977, Phys. Stat. Sol. b, 80,K21.
- Horig , W., Neumann,H. and Godmanis, I., 1980, Solid State Commun., 36,181.
- Horinaka, H., Uemura, A. and Yamamoto, N., 1990, J. Crystal Growth, 99,785.
- Hsu, H.J., Yang, M.H., Tang, R.S., Hsu, T.M. and Hwang, H.L., 1984, J. Crystal Growth, 70,427.
- Hurd, J.L. and Ciszek, T.F., 1984, J. Crystal Growth, 70,415.
- Imanieh, M., 1986, CuInSe_2 : Growth, Electrical Properties and Fabrication of Indium Difused Homojunctions, MSc Thesis, (Unpublished).
- Irie, T., Endo, S. and Kimura, S., 1979, Jpn. J.Appl.Phys., 18,7,1303.
- Kaufmann, U. and Schneider, J., 1974, Advances in Solid State Physics, 14, 229.
- Kelly, A. and Grove, G.W., 1970, Crystallographyand Crystal Defects First Published, 65.
- Kühn, G.and Boehnke, U., 1983, J. Crystal Growth, 61, 415.
- Lerner, L.S., 1966, J.Phys. Chem. Sol., 27,1
- Meltz, E.P.A., Miller, R.C. and Mazelski, R., 1962, J.Appl. Phys., 33,2016 .

- Migliorato, P., Shay, J.L., Kasper, H.M. and Wagner, S., 1975, *J. Appl. Phys.*, **46**, 1777.
- Neumann, H., Tomlinson, R.D., Avgerinos, N. and Nowak, E., 1983, *Phys. Stat. Sol.*, **a**, **75**, K199.
- Nitsche, R., Bolstarli, H.U. and Lichtensteiger, M., 1961, *J. Phys. Chem. Solids*, **21**, 159.
- Palatnic, L.D. and Rogecheva, E.T., 1967, *Sov. Phys. Doklady*, **12**, 505.
- Parkes, J., Tomlinson, R.D. and Hampshire, M.J., 1973a, *Solid State Electronics*, **16**, 773.
- Parkes, J., Tomlinson, R.D. and Hampshire, M.J., 1973b, *J. Appl. Cryst.*, **6**, 414.
- Parkes, J., Tomlinson, R.D. and Hampshire, M.J., 1973c, *Solid State Electronics*, **20**, 315.
- Parsey, J.M. and Thiel, F.A., 1985, *J. Crystal Growth*, **73**, 211.
- Pfann, W.G., 1966, *Zone Melting* J.Wiley and Sons. Ins. 2nd. Ed.
- Scheel, H.J. and Müller-Krumbhaar, H., 1980, *J. Crystal Growth*, **48**, 291.
- Shahidi, A.V., Shih, I. and Champness, C.H., 1984, *Con. J. Phys.*, **63**, 811,
- Shay, J.L., Tell.B., Kasper, H.M. and Schiavone., L.M., 1973, *Physical Review B*, **7**, 10, 4485.
- Shay, J.L., Wagner, S. and Kasper, H.M., 1975, *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 89.
- Shih, I., Shahidi, A.V. and Champness, C.H., 1984a, *J. Appl. Phys.*, **56**, 2, 421.
- Shih, I., Shahidi, A.V. and Champness, C.H., 1984b, *J. Crystal Growth*, **70**, 411.
- Shih, I., Champness, C.H. and Shahidi, A.V., 1986, *Solar Cells*, **16**, 27.
- Spieß, H.W., Haeberlen, U., Brandt, G., Rauber, A. and Schneider, J., 1974, *J. Phys. Stat. Sol.* **b**, **62**, 183.
- Sugiyama, K., Sawada, A., Ito, K., Iwasaki, S. and Endo, T., 1987, *J. Crystal Growth*, **84**, 673.

- Sugiyama, K. and Sawada, A., 1988, J. Crystal Growth, 91, 527.
- Sugiyama, K., Kato, H. and Miyake, H., 1989, J. Crystal Growth, 98, 610.
- Takenoshita, H. and Nakau, T., 1981, Jpn. J. Appl. Phys., 20, 7, 1333.
- Tell, B. and Bridenbaugh, P.M., 1977, Journal of Applied Physics, 48, 6, 2477.
- Tomlinson, R.D., 1986, Solar Cells, 16, 17.
- Tomlinson, R.D., 1987, Ternary and Multinary Compounds Proceeding of the 7th International Conference, ICTMC-7, Colorado, September, 10-12, 177.
- Welker, H., 1952, Z. Naturforsch, 11, 744.
- Weng, W.S., Yip, L.S., Shih, I. and Champness, C.H., 1989, Can. J. Phys., 67, 294.
- Yip, L.S., Weng, W.S., Shukri, Z.A., Shih, I. and Champness, C.H., 1992, Proceeding of Symposium A3 on Non-Stoichiometry in Semiconductors of The International Conference on Advanced Materials ICAM 91, Strasbourg, France, 27-31, May, 119.
- Zalar, S.M., 1966, J. Electrochem. Soc., 113, 230.