

**T.C.  
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**SAF ve BOR KATKILI İNDİYUM SELENİT (InSe) TEK KRİSTALLERİNİN  
BRİDGMAN YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLMESİ, YAPISAL, OPTİK,  
ELEKTRİKSEL ve FOTOLÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**Hüseyin ERTAP  
DOKTORA TEZİ**

**DANIŞMAN  
Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT**

**MAYIS-2015  
KARS**

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Arş. Gör. Hüseyin ERTAP'ın Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT'un danışmanlığında doktora tezi olarak hazırladığı "Saf ve Bor Katkılı İndiyum Selenit (InSe) Tek Kristallerinin Bridgman Yöntemiyle Büyütülmesi, Yapısal, Optik, Elektriksel ve Fotoluminesans Özelliklerinin Araştırılması" adlı bu tez çalışması, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Öğretim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

11/05/2015

**Adı-Soyadı**

**İmza**

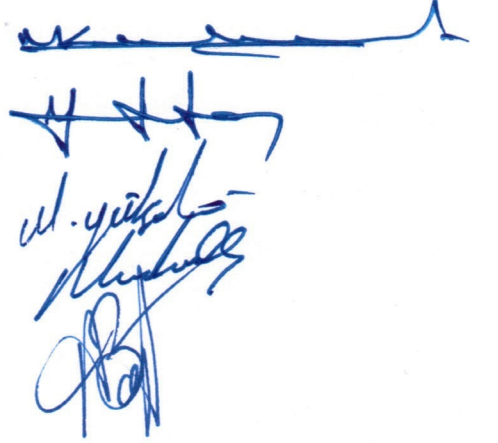
**Başkan:** Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT

**Üye:** Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK

**Üye:** Doç. Dr. Mustafa YÜKSEK

**Üye:** Doç. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK

**Üye:** Doç. Dr. Akın BACIOĞLU



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... gün ve ...../.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Muzaffer ALKAN  
Enstitü Müdürü

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında, Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır. Bu tez çalışmasında, Bridgman yöntemi kullanılarak büyütülen saf ve bor katkılı İndiyum Selenit (InSe) tek kristallerinin yapısal, optik, elektriksel ve fotoluminesans özellikleri incelenmiştir.

Bu tez çalışmasının her aşamasında yanımda olan, yol gösteren ve benden yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT'a teşekkür ederim. Bu tez çalışmasının önemli bir kısmında beraber çalıştığımız, beni  $A^3B^6$  tabakalı yarıiletken kristaller ailesiyle tanıştıran ve üzerimde büyük emeği olan, bölümümüzden emekli olduktan sonra 25 Şubat 2015 tarihinde ebediyete intikal eden Prof. Dr. Hasan MAMMADOV'a ayrıca teşekkür ediyorum ve saygıyla anıyorum. Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Akın BACIOĞLU'na örneklerin PL ve CPM ölçümlerinin yapılmasında ve sonuçların yorumlanmasında, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK'e XRD ölçümlerinin yapılmasında göstermiş oldukları yardımlardan dolayı teşekkür ederim. Ayrıca, bu tez çalışması esnasında her zaman yanımda olan aileme ve çalışma arkadaşlarıma sonsuz şükranlarımı sunarım.

Son olarak, bu tez çalışmasını 2012-FEF-05 nolu BAP projesi ile destekleyen Kafkas Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

Kars, 2015

Hüseyin ERTAP

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
RESİMLER DİZİNİ.....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xv
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER .....	13
2.1 Yarıiletkenler ve Bant Yapıları .....	13
2.2 Işığın Soğurulması .....	16
2.3 Soğurma Katsayısı .....	17
2.4 Optik Geçişler .....	19
2.4.1 Direk Geçişler ( $k_{\min} = k_{\max}$ ).....	19
2.4.2 Direk Geçişler ( $k_{\min} \neq k_{\max}$ ).....	21
2.4.3 İndirek Geçişler ( $k_{\min} \neq k_{\max}$ ).....	21
2.4.4 İndirek Geçişler ( $k_{\min} = k_{\max}$ ).....	23
2.5 Urbach Kuralı.....	23
2.6 Eksitonlar .....	25
2.7 Kristal Kusurları.....	31
2.8 Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarına Etki Eden Faktörler.....	32
2.8.1 Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Sıcaklığın Etkisi.....	33
2.8.2 Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Elektrik Alanın Etkisi .....	34
2.9 Katılarda Lüminesans Olayları .....	34
2.9.1 Lüminesans Türleri .....	36

2.9.2 Bandlar Arası Lüminesans .....	42
2.9.2.1 Direk (Doğrudan) Band Aralıklı Materyallerde Lüminesans .....	42
2.9.2.2 İndirek (Dolaylı) Band Aralıklı Materyallerde Lüminesans .....	44
2.9.3 Fotolüminesans .....	45
2.9.3.1 Uyarılma ve Durulma.....	47
2.10 Sabit Fotoakım Yöntemi (CPM) .....	50
2.11 Schottky Eklemleri.....	52
2.12 X-Işını Kırınımı: Kristal Yapıların Belirlenmesi .....	54
2.13 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	56
2.14 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	58
2.14.1 İkincil Elektron (SE) Görüntüsü .....	59
2.14.2 Geri Saçılan Elektron Görüntüsü (BSE) .....	60
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	62
3.1 InSe Tek Kristalinin Genel Özellikleri .....	62
3.2 Kristal Büyütme Tekniğinin Seçimi.....	70
3.3 Dikey Bridgman (Bridgman-Stockbarger) Metodu .....	70
3.4 Kristal Büyütme Fırını .....	73
3.5 Kristal Büyütülecek Ampulün Seçimi .....	75
3.6 Elementlerin Kuartz Ampule Doldurulması ve Buhar Basıncı.....	76
3.7 Sentezleme Fırını ve Elementlerin Sentezlenmesi .....	77
3.8 Tek Kristal Büyütmede Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar .....	77
3.9 InSe Bileşiklerinin Sentezlenmesi ve InSe Tek Kristallerinin Büyütülmesi .....	78
3.9.1 InSe Bileşiklerinin Sentezlenmesi .....	78
3.9.2 Saf ve Bor Katkılı InSe Tek Kristallerinin Büyütülmesi .....	79
3.10 Optik Soğurma Ölçüm Sistemi ve Numunelerin Hazırlanması .....	81

3.11 Fotolüminesans Ölçümleri .....	83
3.12 Sabit Fotoakım Yöntemi (Constant Photocurrent Method-CPM) .....	84
3.13 XRD ve Raman Ölçümleri .....	87
3.14 Akım-Gerilim (I-V) Karakteristiği Ölçümleri .....	88
4. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA .....	90
4.1 Büyütülen Kristallerdeki Bor Oranları ve AFM-SEM Ölçümleri.....	90
4.2 InSe<Saf>, InSe<0.1B>, InSe<0.5B> ve InSe<1.8B> Tek Kristallerinin XRD Ölçümleri .....	97
4.3 InSe<Saf>, InSe<0.1B>, InSe<0.5B> ve InSe<1.8B> Tek Kristallerinin Raman Spektroskopisi Ölçümleri .....	105
4.4 InSe<Saf>, InSe<0.1B>, InSe<0.5B> ve InSe<1.8B> Tek Kristallerinin Elektriksel Özellikleri.....	111
4.5 InSe<Saf>, InSe<0.5B> ve InSe<1.0B> Tek Kristallerinin Optik Soğurma ve Sabit Fotoakım Ölçümleri (CPM) .....	127
4.6 InSe<Saf>, InSe<0.1B> ve InSe<0.5B> Tek Kristallerinin Fotolüminesans (PL) Ölçümleri .....	137
5. SONUÇ .....	152
KAYNAKLAR .....	156
ÖZGEÇMİŞ .....	174

## ÖZET

Doktora Tezi

SAF ve BOR KATKILI İNDİYUM SELENİT (InSe) TEK KRİSTALLERİNİN  
BRİDGMAN YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLMESİ, YAPISAL, OPTİK, ELEKTRİKSEL  
ve FOTOLÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Hüseyin ERTAP

Kafkas Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT

Bu tez çalışmasında, saf ve farklı oranlarda bor katkılanmış İndiyum Selenit (InSe) tek kristalleri Bridgman yöntemi ile büyütüldü ve elde edilen kristallerin morfolojik, yapısal, optik, elektriksel ve fotoluminesans özellikleri araştırıldı. Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin morfolojik ve yapısal özellikleri sırasıyla, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) yöntemiyle gerçekleştirildi. SEM analizleri geniş yüzeyli yüksek kalitede InSe tek kristallerinin stokiyometrik eriyikten büyüdüğünü gösterdi. XRD spektrumlarının analizlerinden saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin (004) düzleminden *c* eksenine boyunca tercihli yönelim gösteren hegzagonal yapıya sahip oldukları bulundu. Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin Raman spektrumlarında 50-450  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında beş temel fonon piki gözlemlendi. Gözlenen bu piklerden 400-450  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındaki iki temel fonon piki InSe tek kristali için karakteristiktir. Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin I-V karakteristikleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak

araştırıldı ve katkı oranına bağlı olarak aktivasyon enerjilerinin azaldığı bulundu. Optik soğurma spektrumlarının analizinden saf InSe tek kristaline oranla katkılı tek kristallerde eksiton pikinin katkı oranına bağlı olarak genişlediği görüldü. Ayrıca, bor katkısı sonucu soğurma şiddetinin azaldığı ve soğurma kenarının daha uzun dalga boyuna doğru kaydığı görüldü. Optik soğurma ölçümlerinden, hem saf hem de bor katkılı InSe tek kristallerinin direk bant aralığına sahip olduğu gözlemlendi. Saf InSe tek kristaline nispeten bor katkılı InSe tek kristallerinin yasak enerji aralıklarının katkı oranına bağlı olarak azaldığı, Urbach enerjilerinin ise arttığı görüldü. Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerin fotoluminesans ölçümleri 12-100 K sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Fotoluminesans ölçümleri sonucunda bütün tek kristallerde A, B, C ve D olarak adlandırdığımız dört emisyon bandı gözlemlendi. Bu bantlar sırasıyla direk serbest eksitonların ( $n = 1$ ) ışımali birleşmesi, safsızlık-bant geçişleri (birleşmesi), donör-akseptör geçişi (D-A) ve yapısal kusurlardan kaynaklanan (safsızlık atomları, kusurlar, kusur kompleksleri, safsızlık-kusur kompleksi v.b) bantlardan oluşmaktadır. Bor katkılı InSe tek kristallerinde katkı oranına bağlı olarak serbest eksitonlardan kaynaklanan emisyon bandının şiddetinin azaldığı ve sönüme uğradığı görüldü. Ayrıca, eksiton-fonon etkileşmesinde belirleyici olan fononların enerjisi InSe<Saf> tek kristali için  $h\nu_p = 10.830$  meV, InSe<0.1B> tek kristali için  $h\nu_p = 8.860$  meV ve InSe<0.5B> tek kristali için ise  $h\nu_p = 4.170$  meV olarak hesaplandı. Fotoluminesans spektrumlarından saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin direk yasak bant aralıkları hesaplandı ve elde edilen sonuçların optik soğurmadan elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu görüldü.

**2015, 196 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Bridgman, saf ve bor katkılı InSe tek kristalleri, XRD, Raman, optik soğurma, I-V karakteristiği, fotoluminesans.



## ABSTRACT

Ph. D. Thesis

GROWTH of UNDOPED and BORON DOPED INDIUM SELENIT (InSe) SINGLE CRYSTALS by BRIDGMAN METHOD, INVESTIGATION of STRUCTURAL, OPTICAL, ELECTRICAL and PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES

Hüseyin ERTAP

Kafkas University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Advisor: Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT

In this thesis, undoped and boron doped indium selenide (InSe) single crystals have been grown by Bridgman method and morphologic, structural, optic, electrical and photoluminescence properties of crystals obtained have been investigated. Morphologic, and structural properties of undoped and boron doped InSe single crystals have been investigated by Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Electron Microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. SEM analysis showed that high quality InSe single crystals with large surface area were grown from the stoichiometric melt. It was found from the analysis of the XRD spectra that the crystal structures of undoped and boron doped InSe single crystals were hexagonal with a preferred orientation of (004) plane along the *c*-axis. Five fundamental phonon bands were observed in the Raman spectra of undoped and boron doped InSe single crystals between 50 cm<sup>-1</sup> and 450 cm<sup>-1</sup> wavenumber. Two of these phonon bands observed between 400-450 cm<sup>-1</sup> wavenumber range are characteristic for InSe single crystals. The

I-V characteristics of undoped and boron doped InSe single crystals were studied as a function of temperature and it was found that the activation energy decreased with doping concentration. Analysis of optic absorption spectra showed that the exciton peak in boron doped single crystals quenched with doping concentration relative to the undoped InSe single crystal. In addition, it was seen that the intensity of absorption decreased and absorption edge shifted to longer wavelengths as a result of boron doping. Optic absorption measurements showed that both undoped and boron doped InSe single crystals had direct band gaps and band gaps in boron doped InSe single crystals decreased with increasing boron concentration relative to the band gap of undoped InSe single crystals. Urbach energies were found to increase with doping concentration. The photoluminescence measurements of undoped and boron doped InSe single crystals were conducted between 12-100 K. Four basic emission bands were observed in the photoluminescence spectra of all crystals which were labeled as A, B, C and D. These bands were associated with; the radiative recombination of direct free excitons ( $n=1$ ), impurity-band transitions, donor-acceptor transitions (D-A) and the structural defect related bands (impurity atoms, defect complexes, impurity-defect complexes etc.), respectively. The intensity of emission band assigned to the free excitons decreased and quenched with increasing boron content. The energies of phonons taking part in the exciton-phonon interaction were calculated to be:  $h\vartheta_p = 10.830$  meV for undoped InSe,  $h\vartheta_p = 8.860$  meV for InSe<0.1B>,  $h\vartheta_p = 4.170$  meV InSe<0.5B> single crystals. The direct band gaps of undoped and boron doped InSe single crystals were determined from the photoluminescence spectra and it was seen that the results were in accordance with the values obtained from the absorption measurements.

**2015, 196 pages**

**Keywords:** Bridgman, undoped and boron doped InSe single crystals, XRD, Raman, optic absorption, I-V characteristic, photoluminescence.

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### 1. Simgeler

**A** : Amper

**E<sub>g</sub>** : Yasak Enerji Aralığı

**E<sub>F</sub>** : Fermi Enerjisi

**E<sub>ex</sub>** : Eksiton Bağlanma Enerjisi

**T** : Sıcaklık

**K** : Kelvin

**°C**: Santigrat

### 2. Kısaltmalar

**Ga** : Galyum

**Se** : Selenyum

**S**: Sülfür

**Si** : Silisyum

**Ge** : Germanyum

**Te** : Tellür

**In**: İndiyum

**GaSe** : Galyum Selenit

**GaTe** : Galyum Tellurit

**GaS** : Galyum Sülfid

**InSe** : İndiyum Selenit

**InTe** : İndiyum Tellurit

**GaAs** : Galyum Arsenit

**InS** : İndiyum Sülfid

**CPM** : Sabit Fotoakım Yöntemi

**PL** : Fotoluminesans

**XRD** : X-Işını Kırınımı

**SEM** : Taramalı Elektron Mikroskobu

**AFM** : Atomik Kuvvet Mikroskobu

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Yarıiletkenlerde bant oluşumu.....	15
Şekil 2.2: Yarıiletkenlerde indirek ve direk bant geçişleri.....	16
Şekil 2.3: Işığın madde içinden geçerken çizgisel soğurulması.....	17
Şekil 2.4: (a) Bir yarıiletkende elektron boşluk çiftinin oluşumu, (b) $dx$ kalınlıklı numunede optik soğurma .....	18
Şekil 2.5: Direk geçiş ( $k_{min} = k_{max}$ ).....	20
Şekil 2.6: Direk ve indirek geçiş ( $k_{min} \neq k_{max}$ ).....	21
Şekil 2.7: Valans bandından iletkenlik bandına indirek geçiş .....	22
Şekil 2.8: $As_2S_3$ 'ün soğurma spektrumu .....	24
Şekil 2.9: (a) Serbest eksiton (Wannier-Mott Eksitonu), (b) Sıkı Bağlı Eksiton (Frenkel Eksitonu) .....	26
Şekil 2.10: İletkenlik ve valans bant kıyıları $k = 0$ 'da olan basit bir bant yapısında, eksiton düzeylerinin iletkenlik bant kıyısına göre konumları .....	29
Şekil 2.11: Doğrudan bir olayda yaratılan eksiton enerji düzeyleri.....	30
Şekil 2.12: Galyum Arsenit(GaAs)'in soğurma spektrumu.....	31
Şekil 2.13: Elektron-hol üretimi ve yeniden birleşmesi işlemlerinin lüminesant maddelerde gösterimi. Elektron-hol parçacıkları (a) foton soğurulmasıyla oluşur. (b) holler alıcı tarafından çabucak tutulur. (c) Bununla birlikte böyle bir yeniden birleşme oluşmadan önce elektron bir donör bölgesinde tutulu olarak belli bir zaman geçirebilir. (d) Elektronlar böylece bu tutulmuş hollerle yeniden birleşir ve parlama yayılımının artmasına yol açar.....	36
Şekil 2.14: Yarıiletken malzemelerde gözlenen floresans süreci.....	37
Şekil 2.15: Yarıiletkenlerde gözlenen fosforesans süreci. ....	38
Şekil 2.16: Bir katı içerisinde meydana gelen lüminesans sürecinin genel şeması. ....	40
Şekil 2.17: Direk band aralıklı bir yarıiletkende bantlar arası lüminesans sürecinin şematik gösterimi.....	43
Şekil 2.18: 4K'de $0,5\mu m$ kalınlığında GaN'in lüminesans (kalın çizgi) ve soğurma (ince çizgi) spektrumu .....	44
Şekil 2.19: Dolaylı band aralıklı bir materyalde bantlar arası lüminesans sürecinin şematik gösterimi.....	45

Şekil 2.20: (a) $\nu_L$ frekansında uyarmadan sonra direk aralıklı bir yarıiletkende PL süresince meydana gelen süreçlerin şematik diyagramı (b) Optik uyarmadan sonra elektronlar ve boşluklar için durumların yoğunluğu ve seviye dolulukları.....	48
Şekil 2.21: a-Si:H örneğinin CPM ve optik geçirgenlik verisinden elde edilen soğurma spektrumu .....	51
Şekil 2.22: Schottky eklemesinin çalışma prensibi.....	52
Şekil 2.23: n-tipi bir yarıiletkenin üzerinde oluşturulan bir Schottky eklemesinin enerji band diyagramı .....	53
Şekil 2.24: Akım-gerilim karakteristiği .....	53
Şekil 2.25: x-ışınların A-A' ve B-B' atom düzlemleri tarafından kırınımı.....	54
Şekil 2.26: AFM'nin çalışma prensibi .....	56
Şekil 2.27: Uç-numune arasındaki van der Waals kuvvetinin mesafe ile değişimi.....	57
Şekil 2.28: Taramalı elektron mikroskobunun şematik yapısı.....	59
Şekil 2.29: Yüzey pürüzlerinden yayınlanan ikincil elektronların (SE) dedektöre alınması.....	60
Şekil 3.1: InSe yarıiletken bileşiğinin birim hücrenin perspektif görünüşü.....	62
Şekil 3.2: InSe'de tabakaların yığılması ve kristal yapının şematik gösterimi.....	63
Şekil 3.3: InSe yarıiletken bileşiğinin birim paketinin perspektif görünüşü.....	64
Şekil 3.4: $\gamma$ -InSe bileşiğinin kristal yapısı.....	65
Şekil 3.5: InSe yarıiletken bileşiğinin faz diyagramı.....	67
Şekil 3.6: (a) InSe kristalinin iki boyutlu bant yapısı, (b) durum yoğunluğu .....	68
Şekil 3.7: $\beta$ -InSe yarıiletken bileşiğinin bant yapısı .....	69
Şekil 3.8: $\epsilon$ -InSe yarıiletken bileşiğinin bant yapısı.....	69
Şekil 3.9: Bridgman fırınının şematik gösterimi ve ısı dağılımı.....	71
Şekil 3.10: (a) Bridgman metodunda katılma süreci (b) Isı dağılımı .....	71
Şekil 3.11: Kristal büyütmede kullandığımız fırının sıcaklık dağılımı.....	74
Şekil 3.12: Fotoluminesans deney düzeneği .....	84
Şekil 3.13: CPM deney düzeneği .....	86
Şekil 4.1: InSe<Saf> tek kristalinin AFM görüntüleri.....	91
Şekil 4.2: InSe<0.1B> tek kristalinin AFM görüntüleri.....	91
Şekil 4.3: InSe<0.5B> tek kristalinin AFM görüntüleri.....	92

Şekil 4.4: InSe<1.8B> tek kristalinin AFM görüntüleri. ....	92
Şekil 4.5: InSe<Saf> tek kristalinin SEM görüntüleri. ....	94
Şekil 4.6: InSe<0.1B> tek kristalinin SEM görüntüleri. ....	94
Şekil 4.7: InSe<0.5B> tek kristalinin SEM görüntüleri. ....	95
Şekil 4.8: InSe<1.8B> tek kristalinin SEM görüntüleri. ....	95
Şekil 4.9: InSe<Saf> tek kristalinin XRD spektrumu. ....	97
Şekil 4.10: InSe<0.1B> tek kristalinin XRD spektrumu. ....	98
Şekil 4.11: InSe<0.5B> tek kristalinin XRD spektrumu. ....	98
Şekil 4.12: InSe<1.8B> tek kristalinin XRD spektrumu. ....	99
Şekil 4.13: Saf ve Bor katkılı InSe tek kristallerinin XRD spektrumları. ....	100
Şekil 4.14: Saf ve katkılı tek kristallerin XRD spektrumlarının aynı grafikte verilmesi. İçteki grafikte ana pikin karşılaştırılması verilmiştir. ....	101
Şekil 4.15: InSe<Saf> tek kristalinin Raman spektrumu. ....	105
Şekil 4.16: InSe<0.1B> tek kristalinin Raman spektrumu. ....	106
Şekil 4.17: InSe<0.5B> tek kristalinin Raman spektrumu. ....	106
Şekil 4.18: InSe<1.8B> tek kristalinin Raman spektrumu. ....	107
Şekil 4.19: Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin Raman spektrumları. ....	108
Şekil 4.20: InSe<Saf> tek kristalinin sandviç geometrideki I-V karakteristiği. ....	111
Şekil 4.21: InSe<0.1B> tek kristalinin sandviç geometrideki I-V karakteristiği. ....	112
Şekil 4.22: InSe<0.5B> tek kristalinin sandviç geometrideki I-V karakteristiği. ....	112
Şekil 4.23: InSe<Saf> tek kristalinin paralel geometrideki I-V karakteristiği. ....	113
Şekil 4.24: InSe<0.5B> tek kristalinin paralel geometrideki I-V karakteristiği. ....	114
Şekil 4.25: InSe<1.8B> tek kristalinin paralel geometrideki I-V karakteristiği. ....	114
Şekil 4.26: InSe<Saf>, InSe<0.5B> ve InSe<1.8B> tek kristallerinde iletkenliğin sıcaklıkla değişimi ve aktivasyon enerjileri. ....	115
Şekil 4.27: InSe<Saf>, InSe<0.5B> ve InSe<1.8B> tek kristallerinin 230-77 K sıcaklık aralığında $\text{Log}(\sigma \cdot T^{1/2})$ 'nin $T^{-1/4}$ ile değişimi. ....	119
Şekil 4.28: Saf ve bor katkılı tek kristallerin paralel geometrideki karanlık iletkenliği; içteki grafik, sandviç geometrideki karanlık iletkenliği göstermektedir. ....	120
Şekil 4.29: InSe<Saf> tek kristalinin sandviç geometride ışıkla uyarılmış I-V karakteristiği. ....	122

Şekil 4.30: InSe<0.1B> tek kristalinin sandviç geometride ışıkla uyarılmış I-V karakteristiği. ....	123
Şekil 4.31: InSe<0.5B> tek kristalinin sandviç geometride ışıkla uyarılmış I-V karakteristiği. ....	123
Şekil 4.32: InSe<Saf> tek kristalinin fotoduyarlılığının sıcaklıkla değişimi. ....	124
Şekil 4.33: InSe<0.1B> tek kristalinin fotoduyarlılığının sıcaklıkla değişimi. ....	124
Şekil 4.34: InSe<0.5B> tek kristalinin fotoduyarlılığının sıcaklıkla değişimi. ....	125
Şekil 4.35: InSe<Saf> tek kristalinde kuadratik bölgenin çizimi. ....	126
Şekil 4.36: InSe<Saf> tek kristalinin çizgisel soğurma spektrumu. ....	127
Şekil 4.37: InSe<0.5B> tek kristalinin çizgisel soğurma spektrumu. ....	128
Şekil 4.38: InSe<1.0B> tek kristalinin çizgisel soğurma spektrumu. ....	128
Şekil 4.39: InSe<Saf> tek kristalinin dalgaboyu-soğurma katsayısı grafiği. ....	129
Şekil 4.40: InSe<0.5B> tek kristalinin dalgaboyu-soğurma katsayısı grafiği. ....	129
Şekil 4.41: InSe<1.0B> tek kristalinin dalgaboyu-soğurma katsayısı grafiği. ....	130
Şekil 4.42: InSe<Saf>, InSe<0.5B> ve InSe<1.0B> tek kristallerinin 300 K'deki CPM spektrumları. ....	132
Şekil 4.43: InSe<Saf>, InSe<0.5B> ve InSe<1.0B> tek kristallerinin yasak bant aralıklarının 300 K'deki CPM spektrumlarından elde edilen $\alpha^2 - hv$ grafiklerinden hesaplanması. ....	134
Şekil 4.44: Bor katkı oranının bir fonksiyonu olarak yasak bant aralığının ve Urbach enerjisinin değişim grafiği. ....	135
Şekil 4.45: InSe<Saf>, InSe<0.1B> ve InSe<0.5B> tek kristallerinin 12 K'deki fotolüminesans spektrumları. ....	137
Şekil 4.46: InSe<Saf> tek kristalinin farklı sıcaklıklardaki fotolüminesans spektrumları. ....	138
Şekil 4.47: InSe<0.1B> tek kristalinin farklı sıcaklıklardaki fotolüminesans spektrumları. ....	140
Şekil 4.48: InSe<0.5B> tek kristalinin farklı sıcaklıklardaki fotolüminesans spektrumları. ....	141
Şekil 4.49: InSe<Saf>, InSe<0.1B> ve InSe<0.5B> tek kristallerinin PL spektrumlarında gözlenen A bandının enerjisinin sıcaklıkla değişimi. ....	143

Şekil 4.50: InSe<Saf>, InSe<0.1B> ve InSe<0.5B> tek kristallerinin PL spektrumlarında gözlenen A bandının şiddetinin sıcaklıkla değişimi. ....	143
Şekil 4.51: InSe<Saf>, InSe<0.1B> ve InSe<0.5B> tek kristalleri için A emisyon bandının pik konumunun sıcaklıkla değişimi. ....	144
Şekil 4.52: InSe<Saf> tek kristalinin PL spektrumundaki B emisyon bandı. ....	145
Şekil 4.53: InSe<0.1B> tek kristalinin PL spektrumundaki B emisyon bandı. ....	146
Şekil 4.54: InSe<0.5B> tek kristalinin PL spektrumundaki B emisyon bandı. ....	146
Şekil 4.55: InSe<Saf> tek kristalinin PL spektrumundaki D emisyon bandı. ....	149
Şekil 4.56: InSe<0.1B> tek kristalinin PL spektrumundaki D emisyon bandı. ....	149
Şekil 4.57: InSe<0.5B> tek kristalinin PL spektrumundaki D emisyon bandı. ....	150
Şekil 4.58: InSe<Saf>, InSe<0.1B> ve InSe<0.5B> tek kristallerinde gözlenen D emisyon bandının enerji konumunun sıcaklıkla değişimi. ....	150



## RESİMLER DİZİNİ

Resim 3.1: Bölümümüzde kurduğumuz Bridgman kristal büyütme sistemi. ....	74
Resim 3.2: Kuartz kristal büyütme ampulleri. ....	76
Resim 3.3: Büyütülecek elementlerin belirli oranlarda doldurulup vakum ortamında kapatıldığı kuartz ampuller.....	80
Resim 3.4: Sentezlenen bileşiklerin bulunduğu kuartz ampuller.....	80
Resim 3.5: Dikey Bridgman yöntemi ile büyütülen InSe tek kristali. ....	81
Resim 3.6: Soğurma ölçümleri yapılan InSe tek kristalleri. ....	81
Resim 3.7: Bilgisayar kontrollü Perkin Elmer UV-VIS Lambda 25 spektrometresi. ....	82
Resim 3.8: XRD ölçümleri için kullandığımız Bruker D8 Discover XRD cihazının resmi.....	88
Resim 3.9: Akım-Gerilim ölçüm sistemi. ....	89
Resim 3.10: Akım-Gerilim ölçümleri için kullanılan paralel ve sandviç geometride kontaklar alınmış numuneler. ....	89

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1: Eksiton bağlanma enerjileri .....	29
Çizelge 3.1: InSe kristalinde atomlar arası bağ uzunlukları .....	65
Çizelge 3.2: InSe kristalinin politiplerinin örgü parametreleri ve uzay grupları .....	66
Çizelge 4.1: Büyütülen saf ve bor katkılı InSe tek kristallerindeki bor oranları.....	90
Çizelge 4.2: InSe tek kristallerinin XRD spektrumlarında gözlenen (004) pikinin fitinden elde edilen sonuçlar. ....	101
Çizelge 4.3: InSe<Saf> tek kristalinin XRD spektrumunda gözlenen piklerin konumları. ....	102
Çizelge 4.4: InSe<0.1B> tek kristalinin XRD spektrumunda gözlenen piklerin konumları. ....	102
Çizelge 4.5: InSe<0.5B> tek kristalinin XRD spektrumunda gözlenen piklerin konumları. ....	102
Çizelge 4.6: InSe<1.8B> tek kristalinin XRD spektrumunda gözlenen piklerin konumları. ....	103
Çizelge 4.7: Bütün tek kristallerin temel fonon bant konumları.....	108
Çizelge 4.8: InSe<Saf>, InSe<0.5B> ve InSe<1.8B> tek kristalleri için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve $T_0$ değerleri. ....	116

## 1. GİRİŞ

Yarıiletkenler üzerindeki çalışmalar 19. yüzyılın ikinci yarısından beridir devam etmektedir. Yarıiletken bileşikler üzerinde yapılan araştırmaların ilk basamağını istenilen bileşiğe ait tek kristallerin sentezlenmesi oluşturur. Kristal büyütme işlemi olarak adlandırılan bu sürecin ilk yıllarında çalışmalar büyük zorluklar altında yapılmaktaydı ve bu numunelerde saflık problemi bulunmaktaydı. Bundan dolayı da yapılan çalışmalardan istenilen sonuçlar elde edilememekteydi. Olanaklar kısıtlı olmasına rağmen yapılan bu ilk çalışmalardan birtakım teoriler ortaya konmuş ve bu materyaller sınıflandırılmaya çalışılmıştır[1-4]. 20. yüzyılın ikinci yarısına gelindiğinde bu malzemelerin birçok özelliği ortaya konmuş ve yarıiletken olarak adlandırılmışlardır[5].

Yarıiletkenler, uygulama alanlarının geniş olmasından dolayı günümüz teknolojisinin en çok kullanılan ve en vazgeçilmez malzemeleri arasında bulunmaktadır. Yarıiletken materyallerden elde edilen malzemeler mikrobataşya, diyot, transistör ve entegre devresi gibi elektronik devre elemanlarının yanı sıra, optoelektronik teknolojisinde lazerler, ışık yayan diyotlar (LED), fotoiletken hücreler, sıvı kristalli görüntü birimleri, heteroyapılar, kızılötesi (IR) ışık kaynakları, kızılötesi (IR) dedektörleri, güneş pilleri ve fotovoltaik güneş dönüştürücülerini gibi optoelektronik cihazların yapımında da temel malzeme olarak kullanılmaktadır[6-14]. Ayrıca bunlara ek olarak yarıiletken malzemelerden yapılan devre elemanları optik sinyal üretmek ve üretilen bu sinyalleri kaydetmek için de kullanılır[1]. İşte yukarıda bahsettiğimiz birçok özelliğinden dolayı yarıiletkenler ve yarıiletken teknolojisi, son yarım yüzyıl içinde gösterdiği inanılmaz gelişme ile günümüz teknolojisinin, ekonomik ve sosyal yaşantının ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir.

Bilinen en önemli elementel yarıiletkenler Silisyum (Si) ve Germanyum(Ge)'dur. III-VI ailesinin ikili yarıiletken bileşikleri, III. grup Tl, Ga, In elementleri ile VI. grup S, Se, Te elementlerinin stokiometrik oranlarda birleşmesinden oluşmaktadır. Bu grupta yer alan yarıiletken bileşiklerin en önemlileri Galyum Sülfid (GaS), Galyum Selenit (GaSe),

Galyum Tellürit (GaTe), İndiyum Selenit (InSe), İndiyum Sülfid (InS) ve İndiyum Tellürit (InTe) gibi bileşiklerdir[8].

İkili yarıiletken bileşikler ailesine olan ilgi, kendilerine has özelliklerinden ve diğer yarıiletkenlerden farklı olarak sahip oldukları kristal yapılarından kaynaklanmaktadır.  $A^{III}B^{VI}$  tabakalı bileşiklerinin kristal yapıları anizotropik olup tabakalar arasında zayıf Van der Waals bağı varken tabakaların içerisinde ise daha güçlü kovalent bağlarla bir arada tutulurlar. Bu nedenle bu kristallerin farklı politipleri bulunmaktadır[14-16].

İkili yarıiletken bileşik kristallerin büyütülmesi çok uzun zamandan beri devam etmektedir. Bu ikili yarıiletken bileşiklerin büyütülmesinde kullanılan en önemli tekniklerin ikisi eriyikten ve buhar fazında kristal büyütme teknikleridir. Eriyikten kristal büyütme, yeterince homojen ve kusurların olmadığı, optik ölçümler veya iletim olgusuna yönelik numunelerin fabrikasyonuna ve büyük tek kristallerin elde edilmesine olanak sağlar. Buhar fazında kristal büyütme ise işlem yapılması zor olan bir teknik olarak bilinir. Ancak, buhar fazında büyütmenin teorik problemleri eriyikten kristal büyütmenininkinden daha iyi çözüldüğünden dolayı büyütme teorisi çalışmalarına daha iyi adapte edilen numunelerin üretilmesine olanak sağlamaktadır. Buhar fazında büyütülen kristaller büyütüldükleri yollara göre farklı görünüşlerde olabilirler[17].

Yarıiletken kristallerin büyütülmesi için gerekli olan yüksek numune saflığı ilk yapılan çalışmalarda sağlanamamıştır. Bu nedenle başlangıçta yapılan çalışmalarda istenilen sonuçlar elde edilememekteydi. Araştırmalar devam ettikçe yüksek saflıkta ve istenilen düzeyde safsızlık ihtiva edecek kristallerin büyütülmesi başarılmıştır[1,7,9,10,16,18]. Daha sonraları ise çok büyük ölçekli entegre devrelerin (VLSC) üretimindeki başarı, büyük boyutlarda saf tek kristal materyallerin büyütülme teknolojisindeki gelişme ve ilerlemelerin bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır ve bu amaçla kullanılan yarıiletkenlerin saflığı oldukça yüksektir. Örneğin, silisyum en fazla 10 milyarda 1'den daha küçük safsızlık konsantrasyonuna sahiptir. Yüksek saflık gereksinimi, bu kristallerin elde edilme sürecinde takip edilen her bir basamağında, yani materyalin hazırlanmasında, sentezlenmesinde, büyütülmesinde ve büyütülen kristallerin istenilen şekillerde işlenmesinde çok fazla dikkat ve özenin gösterilmesi gerektiğini açıklamaktadır. Ayrıca,

bu gibi tek kristallerin hazırlanma aşamasında bu kristallere istenilen düzeyde safsızlık veya katkı konsantrasyonları eklenebilmesi bir avantaj olarak kabul edilmektedir[9,18].

Yukarıda bahsettiğimiz gibi bu tek kristallerin özellikleri yapı içerisindeki atomların yerleşmesine bağlıdır ve özelliklerin belirlenmesinde kimyasal bileşimin etkisi çok fazla değildir. Çok geniş uygulama alanları olan bu tabakalı kristaller ailesinin bir üyesi olan InSe yarıiletken bileşiği hem tek kristal hem de ince film olarak farklı yöntemlerle elde edilebilmektedir. InSe tek kristali birçok ilgi çekici özelliğinden dolayı, yarıiletken aygıt uygulamalarında son yıllarda en fazla çalışılan malzeme olmuştur[14,16,19,20]. Ateş, A., tarafından InSe ve bu aileden olan tabakalı kristallerin temel özellikleri aşağıdaki gibi sıralanmıştır[1].

- Dirençleri negatif bir sıcaklık katsayısına sahiptir.
- Özdirençleri  $10^8$  ile  $10^{-3} \Omega.cm$  arasındadır.
- Genellikle yüksek termoelektrik güce sahiptirler.
- Doğrultma özelliğine veya en az omik davranışa sahiptirler.
- Işığa karşı oldukça hassastırlar.

Yukarıda bahsettiklerimize ek olarak Duman, S., tarafından yapılan çalışmada InSe gibi tabakalı tek kristal yarıiletkenlerin en önemli özellikleri ve dezavantajları aşağıdaki gibi verilmiştir[16].

- Güneş enerjisi dönüşümleri ile ilgili olarak, InSe bileşiğine yüksek mekanik esnekliğinden dolayı ince film hücrelerine alternatif bir aday gözü ile bakılabilir. Optoelektronik aygıtlarda InSe yarıiletkeninin mümkün uygulaması görünür bölgededir ve güneş pili olarak kullanılabilir.
- Düşük yoğunlukta ara yüzey durumlarından dolayı, p-n ve heteroeklemler için gelecek vadeden bir materyaldir.
- Tabaka düzlemleri boyunca kolayca yarılr ve kimyasal dağlama veya mekanik parlatma işlemleri yapılmaksızın son derece düzgün ve parlak yüzeyler elde edilebilmektedir.

- Bu materyallerde, kimyasal bağlar tabaka içinde hemen hemen tamamlanmıştır ve yüzeyde doymamış bağ yoktur. Bu materyallerin yüzeyi silisyum gibi üç boyutlu yarıiletkenlerin yüzeyi ile karşılaştırılabilir.
- İki boyutlu davranışı, pek çok bakımdan üç boyutlu yarıiletkenlerin yüzey özelliklerine benzerdir.

InSe yarıiletkeninin uygulamalardaki dezavantajları ise aşağıdaki gibidir.

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

Silisyum yarıiletken elementi bilinen en eski güneş pili uygulama materyalidir. Sonraki yıllarda yarıiletken ikili bileşiklerin temel malzeme olarak kullanıldığı güneş pilleri oldukça ilgi çekmiş ve güneş pillerinde bu ikili bileşikler kullanılmıştır[13,21-25]. InSe tek kristali fotovoltaik uygulama alanlarında[26-29], fotodiyotlarda ve anahtarlama devrelerinde[30-32] geniş bir uygulama alanına sahiptir. Son zamanlarda tabakalı bileşiklerden olan InSe tek kristalinin, katıhal iyonik iletkenlerinin oldukça fazla kullanıldığı kapasitörler ve mikrobotaryalar gibi mikro aygıtlarda, ticari ve endüstriyel alanlarda potansiyel uygulamaları mevcuttur[14,33,34].

İndiyum Selenitin (InSe) yapısı ve büyütülmesi üzerine araştırmalar 1950'li yıllardan itibaren başlamıştır. Yapılan literatür taramalarına göre indiyum monoselenitin yapısını ilk belirleyen Schubert ve arkadaşlarıdır. Yaptıkları çalışmada InSe'nin rombohedral yapıda büyüdüğünü ve örgü sabitlerinin ise  $a = 4.02 \text{ \AA}$ ,  $c = 25.05 \text{ \AA}$  ve  $z = 6$  ( $z$ , her bir tabakadaki atom sayısı) olduğunu belirtmişlerdir[35]. Sugaïke, Bridgman-Stockbarger metodu ile büyüttüğü numunenin hekzagonal yapıda olduğunu belirtmiştir. Ayrıca büyütülen numunelerin örgü parametrelerinin diğer araştırmacıların bulduğu sonuçlarla uyumlu olmadığı görülmektedir. Sugaïke, elde ettiği numunelerin örgü parametrelerini  $a = 19.2 \pm 0.1 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.00 \pm 0.12 \text{ \AA}$  ve uzay grubunu da  $C6_322-D_6^6$  olarak bulmuştur[36]. Semiletov elektron difraksiyonu metodunu kullanarak, büyüttüğü InSe ince filminin yapısını tayin etmiştir. Yaptığı çalışmada InSe ince filminin  $P6_3/mmc-D_{6h}^4$  simetrisine

sahip hegzagonal yapıda olduğunu ve örgü parametrelerinin ise  $a = 4.04 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.93 \text{ \AA}$  ve  $z = 4$  olduğunu belirtmiştir[37]. Celustka ve arkadaşları büyüttükleri kristalin hegzagonal yapıda ve örgü parametrelerinin  $a = 4.005 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.640 \pm 0.004 \text{ \AA}$  olan  $P6_3/mmc$  uzay grubuna ait olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca büyüttükleri kristalin erime noktasını  $635.5 \text{ }^\circ\text{C}$  olarak tayin etmişlerdir[38]. Likforman ve arkadaşları dört çevrimli difraktometre ile InSe kristalinin yapısını belirlemişlerdir. Yapısı belirlenen InSe kristalinin  $R3m$  birim hücresiyle rombohedral yapıda ve örgü parametrelerinin ise  $a = 4.00 \text{ \AA}$ ,  $c = 25.32 \text{ \AA}$ ,  $z = 6$  olduğunu bulmuşlardır[39]. Son olarak Nagpal ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada elde ettikleri numunelerin  $a = 4.0046 \pm 0.0005 \text{ \AA}$ ,  $c = 24.960 \pm 0.004 \text{ \AA}$  örgü parametreleri ile  $R3m$  rombohedral simetriye sahip olduğunu bulmuşlardır[40].

$A^{III}B^{VI}$  tipi yarıiletken ailesinden olan InSe kristallerinin optik, yapısal ve elektriksel özelliklerinin bilinmesinin önemi kadar, bu kristallerin büyütülebilmesi de oldukça önemlidir. Ayrıca büyütülen bu kristallerin kalitesi ve teknolojide kullanılacak boyutlarda olması gereklidir.

InSe tek kristali, Se-In-In-Se sırasıyla yığılan tabakalardan oluşmaktadır[41]. InSe tek kristalleri genellikle Bridgman yöntemi ile büyütülmektedir ve büyütülen bu kristaller çoğunlukla rombohedral ve hegzagonal yapıda olmaktadır[35-40,42]. Elde edilen kristallerin kaliteli olması için stokiyometrik eriyikler kullanılmış ve kullanılan bu eriyikleri büyütme için Bridgman[36,43] ve Czochralski[44] teknikleri kullanılmıştır. Bu iki tekniğe ek olarak buhar fazından kimyasal taşıma tekniği kullanılarak da kristaller büyütülebilmektedir[45]. Birçok araştırmacı yaptıkları çalışmalar sonucunda en iyi kristallerin molar olarak %52 İndiyum(In), %48 Selenyum(Se) içeren bileşiklerden elde edildiğini gözlemlemişlerdir[29,46,47].

Chevy, A. ve arkadaşları Bridgman metodu ile  $\text{In}_{1.12}\text{Se}_{0.88}$  eriyiğinden InSe monokristalini büyütmüşlerdir. Büyüttükleri kristalin boyu 30 mm ve yarıçapı da 14 mm'dir. X-ışını analizinden büyüttükleri kristallerin rombohedral yapıda olduğunu ve kimyasal analizinden ise stokiyometrik olduğunu doğrulamışlardır. InSe'nin yasak bant aralığını optik soğurma ölçümleri yaparak 1.23 eV olarak hesaplamışlardır[48].

Blasi, C. De. ve arkadaşları stokiyometrik ve stokiyometrik olmayan eriyikten Bridgman-Stockbarger metodunu kullanarak geniş InSe tek kristallerini büyütmüşlerdir. Büyüttükleri kristallerde In molar yüzdesini % 1'lik adımlarla değiştirerek %51 ile %55 arasında değişen kristaller elde etmişlerdir. Bu değişimler sonucunda en iyi tek kristalleri %52 In ve %48 Se içeren molar karışımdan elde etmişlerdir. Elde edilen bütün kristallerin yapılarına elektron kırınımı ile bakılmış ve analiz sonuçları bu kristallerin hepsinin hekzagonal yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Bu kristallerde dislokasyonların varlığı elektron mikroskobu ile kanıtlanmış ve ayrıca en iyi kristallerde bile bu dislokasyonları görmüşlerdir[29].

InSe tek kristalleri tabakalı yapıya sahip olduklarından güneş enerjisi dönüşüm sistemleri uygulamalarında uygun malzemedirler ve uzun yıllardır bu kristaller üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Ayrıca InSe, güneş enerjisi dönüşüm sistemlerinin yanı sıra mikro bataryaların ve kapasitörlerin temel malzemesini oluşturmaktadır. InSe tek kristali hem n-tipi hem de p-tipi olarak büyütülebildiğinden oldukça ilgi çekici bir materyaldir[1,14,33,34]. InSe tek kristalleri uzun yıllardır saf kristal olarak büyütülmenin yanı sıra farklı katkı atomları ile de katılanmıştır. InSe tek kristalleri Cd, Pb, P, Ho, Hg, Dy, Er, As, Nd, Yb, Gd, Zn, Mn ve Sn gibi farklı katkı atomları ile katılarak bu katkıların elektrik, optik, fotoluminesans, fotoiletkenlik, Hall, vb. gibi özelliklerine etkisi incelenmiştir[46,47,49-60].

Gürbulak, B. ve arkadaşları, InSe ve InSe:Ho (0.0001) tek kristallerini Bridgman yöntemi ile büyütmüşlerdir. Büyütülen kristallerin yüzeyleri oldukça parlak ve pürüzsüz olduğundan ölçümler için numuneler hazırlanırken herhangi bir parlatma ve temizleme işlemine gerek duyulmadığını belirtmişlerdir. Büyütülen saf ve katkılı kristallerin soğurma ölçümlerini 10-320 K sıcaklık aralığında gerçekleştirmişlerdir. InSe:Ho numunesinde  $n = 1$  için eksiton enerjileri 10, 100, 200 ve 280 K sıcaklıkları için sırasıyla 1.315, 1.302, 1.266 ve 1.238 eV olarak bulunmuştur. InSe:Ho numunesinde  $n = 2$  için eksiton enerjisi 10, 60 ve 80 K'de sırasıyla 1.328, 1.322 ve 1.318 eV olarak hesaplanmıştır. InSe:Ho numunesi için eksiton bağlanma enerjisi 17.3 meV olarak hesaplanırken 10, 100, 200 ve 280 K sıcaklıkları için direk bant aralığı sırasıyla 1.332, 1.313, 1.283 ve 1.255 eV olarak bulunmuştur[50].



Ho katkılanmış n-InSe numunesinin magnorezistans ve Hall etkisi ölçümlerinin gerçekleştirildiği bir diğer çalışmada numunenin enine ve boyuna magnorezistans etkisi gösterdiği belirtilmiştir[61]. 10-340 K sıcaklık aralığında InSe:Ho numunesinin enine magnetorezistans katsayısının referans n-InSe numunesininkinden daha büyük olduğu bulunmuştur. Sıcaklık artışıyla, n-InSe:Ho numunesinin taşıyıcı konsantrasyonunun 10-340 K sıcaklık aralığında arttığı gözlenmiştir. n-InSe:Ho için safsızlık enerji seviyelerini,  $\ln(\rho/T^{3/2})$ 'nin  $10^3/T$ 'ye karşı grafiğini çizerek 10-40 K, 40-240 K ve 260-340 K sıcaklık aralıklarında sırasıyla  $E_c = 69$  meV,  $E_c = 264$  meV ve  $E_c = 568$  meV olarak hesaplanmıştır. n-InSe:Ho numunesinin elektron Hall mobilitesi 140-340 K sıcaklık aralığında  $\mu_H \propto T^{-2.35}$  ile orantılı olarak azaldığı belirtilmiştir. n-InSe:Ho numunesinin taşıyıcı yoğunluğu ve Hall mobilitesinin 10-340 K sıcaklık aralığında sıcaklığın artışıyla arttığı gözlemlenmiştir[61].

Bridgman-Stockbarger metodu kullanılarak n-InSe ve n-InSe:Er tek kristallerinin büyütüldüğü bir başka çalışmada elde edilen kristallerin üzerinde çatlak ve boşlukların olmadığı ve kristallerin 12 mm çapa ve 80 mm uzunluğa sahip olduğu belirtilmiştir[53]. Saf ve katkılı kristallerin soğurma ölçümleri 10-320 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. InSe ve InSe:Er kristallerinin eksiton bağlanma enerjileri sırasıyla 20.5 ve 21.0 meV olarak hesaplanmıştır. InSe kristali için 10, 200 ve 300 K sıcaklıklarında sırasıyla direk yasak bant enerjileri 1.339 eV, 1.289 eV ve 1.256 eV, InSe:Er kristali için ise aynı sıcaklık değerlerinde 1.338 eV, 1.288 eV ve 1.253 eV olarak hesaplanmıştır[53].

Shigetomi, S. ve arkadaşları, Sn ile katkıladıkları n-InSe kristalinin Hall etkisi, fotoakım (PC) ve fotoluminesans (PL) ölçümlerini Sn katkı oranının bir fonksiyonu olarak gerçekleştirmişlerdir. Sn katkılanmış n-InSe numunesinin donör seviyesinin iletim bandının 0.06 eV altında yerleştiğini belirtmişlerdir. Fotoakım ölçümlerinden saf n-InSe için 1.255 eV'de bir pik gözlemlenmişler ve bu değer saf n-InSe'nin 293 K'deki yasak bant enerjisi ( $E_g = 1.265$  eV) ile uyum içinde olmadığını belirtmişlerdir. Katkı oranı arttırılan numunenin fotoakım spektrumundan 1.213 eV'de bir pik olduğunu gözlemlenmişlerdir. Saf InSe'in yasak bant aralığı ile bu pik arasındaki fark 52 meV olarak bulunmuştur. Bu değer Hall etkisi ölçümlerindeki donör seviyelerinin aktivasyon enerjileri ile uyumaktadır[54].

Ateş, A. ve arkadaşları, InSe ve InSe:Ho tek kristallerini Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütmüşler ve Ho nadir toprak elementini 0.0025 ve 0.025 oranında bu kristallere katkılanmışlardır. Yüksek Ho konsantrasyonunun soğurma şiddetini arttırdığı ve soğurma pikinin uzun dalga boyuna doğru kaydığını gözlemlemişlerdir. 10 ve 320 K sıcaklıklarında birinci eksiton enerjisini saf InSe için 1.350 ve 1.308 eV, InSe:Ho<sub>0.0025</sub> için 1.327 ve 1.243 eV ve InSe:Ho<sub>0.025</sub> için 1.333 ve 1.245 eV olarak bulmuşlardır. Ayrıca, soğurma kuyruğunun foton enerjisiyle eksponansiyel olarak Urbach-Martienssen (U-M) kuralına göre değiştiğini ve Urbach enerjisinin katkılama ile arttığını belirtmişlerdir[22]. Ateş ve arkadaşları, Bridgman-Stockbarger metodu ile büyüttükleri InSe ve InSe:Er kristallerinin optik soğurma ölçümlerini 10-320 K sıcaklık aralığında dış elektrik alan uygulanarak gerçekleştirilmiş ve soğurma kenarının uygulanan 6 kV/cm elektrik alan altında uzun dalga boyuna doğru kaydığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca elektrik alan kayması sonuçları kullanılarak kristallerin etkin kütle değerleri hesaplanmıştır[62].

Bir diğer çalışmada, Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülmüş InSe tek kristalinin elektrik alan altındaki soğurma ölçümleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gerçekleştirilmiştir[63]. Uygulanan 5 kV/cm elektrik alan altında, soğurma spektrumu şiddetinin azaldığı ve soğurma kenarının uzun dalga boyuna doğru kaydığını gözlemlenmiştir. Ayrıca, soğurma ölçümleri kullanılarak diklik parametresi ve Urbach enerjisi hesaplanmış ve uygulanan elektrik alanın Urbach enerjisini arttırdığı gözlemlenmiştir. 10 ve 320 K'deki birinci eksiton enerjileri elektrik alan olmadan 1.350 ve 1.311 eV, elektrik alan uygulandığında ise 1.334 ve 1.301 eV olarak bulunmuştur[63].

Zaslonkin, A. V. ve arkadaşları, n-InSe tek kristalinin elektriksel özellikleri üzerine hızlı soğutmanın etkisini araştırmışlardır. Ayrıca elektrik karakteristikleri ve anizotropiyi 80-410 K sıcaklık aralığında araştırmışlardır. Hızlı soğutma esnasında kristallenmenin tamamlandığını ve serbest elektron konsantrasyonunun tabakalar boyunca iletkenlik ve anizotropi iletkenliğini arttırdığını ve bu artışla birlikte taşıyıcıların Hall mobilitesinin azaldığını belirtmişlerdir. 80 K'deki serbest elektron konsantrasyonunu  $2.51 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ve mobilitiyi  $7900 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  olarak bulmuşlardır[23].

Bridgman yöntemi kullanılarak büyütülen n-InSe ve n-InSe:Dy tek kristalleri üzerine yapılan bir diğer çalışmada ise kristallerin yüzeylerinde çatlak ve kırığa rastlanmadığı belirtilmiştir[52]. Saf ve Dy ile katkılanmış n-InSe kristallerinin soğurma ölçümleri 10-320 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş ve ölçümlerden birinci ( $n = 1$ ) ve ikinci ( $n = 2$ ) eksiton enerjileri hesaplanmıştır. Birinci eksiton enerjileri 10 ve 320 K'de sırasıyla saf n-InSe kristali için 1.331 ve 1.248 eV, Dy katkılı n-InSe kristali için ise 1.326 ve 1.244 eV olarak belirlenirken, ikinci eksiton enerjileri ise 10 ve 80 K'de sırasıyla saf n-InSe kristali için 1.346 ve 1.336 eV, Dy katkılı n-InSe kristali için ise 1.340 ve 1.332 eV olarak hesaplanmıştır. n-InSe ve n-InSe:Dy kristalleri için bağlanma enerjileri sırasıyla 19.47 ve 18.87 meV olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, 10 ve 300 K'deki yasak bant aralığı değerleri sırasıyla n-InSe kristali için 1.350 ve 1.267 eV, n-InSe:Dy kristali için ise 1.344 ve 1.263 eV olarak bulunmuştur[52].

Abay, B. ve arkadaşları, InSe ve InSe:Er tek kristallerinin optik soğurma spektrumunu incelemişler ve soğurma kuyruğunun eksponansiyel artışını Urbach-Martienssen (U-M) modeli ile 100-340 K sıcaklık aralığında araştırmışlardır. Diklik parametresi  $\sigma(T)$ , Urbach enerjisi ( $E_U = k_B T / \sigma$ ) ve etkin fonon enerjisi gibi karakteristik Urbach parametrelerini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde etmişlerdir. Er katkılanmış numunenin Urbach enerjisinin araştırdıkları sıcaklık bölgesinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak azaldığını görmüşlerdir. Urbach enerjisindeki bu azalmayı, Er katkılama sürecinde InSe'nin kristal örgüsündeki düzlemsel kusurlar ile ilişkilendirilen bileşimsel düzensizliklerin neden olduğu elektronik bozulmaların azalmasına bağlı olarak açıklanabileceğini belirtmişlerdir[34].

InSe ve InSe:Gd tek kristallerinin Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütüldüğü bir diğer çalışmada ise soğurma spektrumu ölçümleri 10-320 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir[57]. Soğurma spektrumlarından birinci eksiton enerjileri ( $n = 1$ ) 10 ve 300 K'de sırasıyla InSe için 1.323 ve 1.239 eV; InSe:Gd için ise 1.317 ve 1.235 eV olarak hesaplanmıştır. İkinci eksiton enerjileri ( $n = 2$ ) 10 ve 80 K için sırasıyla InSe için 1.338 ve 1.328 eV; InSe:Gd için ise 1.331 ve 1.321 eV olarak hesaplanmıştır. Eksiton bağlanma enerjileri sırasıyla InSe ve InSe:Gd için 20.0 ve 18.0 meV olarak hesaplanmıştır. Direk bant aralığı 10 ve 300 K'de sırasıyla InSe için 1.343 ve 1.259 eV;

InSe:Gd için ise 1.335 ve 1.253 eV olarak bulunmuştur. Ayrıca, her iki numune için de diklik parametresi ve Urbach enerjisinin 10-320 K sıcaklık aralığında numune sıcaklığının artmasıyla arttığı belirtilmiştir[57].

Kundakçı, M. ve arkadaşları, InSe ve InSe:Er tek kristallerini Bridgman-Stockbarger metodunu kullanarak büyütmüşler ve elde edilen kristallerin soğurma ölçümlerini 10-320 K sıcaklık aralığında 10 K'lik adımlarla  $U = 0-30$  V dış elektrik alan uygulayarak gerçekleştirmişlerdir. 5.90 kV/cm elektrik alan altında soğurma spektrumu şiddeti azalmış ve soğurma kenarı uzun dalga boyuna doğru kaymıştır. InSe ve InSe:Er numunelerinde eksiton bağlanma enerjileri 0 ve 30 V'luk dış alan uygulandığında değişmemiş ve sırasıyla 22.2 ve 14.2 meV olarak bulunmuştur. 10-320 K sıcaklık aralığında InSe ve InSe:Er numunelerinin diklik parametreleri ve Urbach enerjileri sıcaklığının artmasıyla artmıştır. Uygulanan elektrik alan soğurma spektrumu şiddetinde azalma ve kaymaya neden olurken Urbach enerjisi ve diklik parametresini arttırmıştır. Soğurma kenarı kaymasının, Franz-Keldysh etkisi veya elektrik alan altında numunenin ısıtılması temeline dayanılarak açıklanabileceğini belirtmişlerdir[64].

Tagiyev, B. G. ve arkadaşları, Bridgman metoduyla büyüttükleri saf ve Nd, Yb ve Er katkılı InSe kristallerinin 77-293 K sıcaklık aralığındaki fotolüminesans ve fotoiletkenlik spektrumu üzerine katkı atomlarının etkisini incelemişlerdir. Bu katkılardan dolayı fotolüminesans spektrumunun 1020-1060 nm dalgaboyu aralığına kaydığını gözlemlemişler ve pik şiddetlerinin saf numuneye göre 50 ile 100 kez daha şiddetli olduğunu, şiddet artarken bandların yarı genişliğinin azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca katkılardan dolayı fotolüminesans ve fotoiletkenlik piklerinin konumlarında 50 ile 80 meV arasında değişim olduğunu belirtmişlerdir[56].

Bridgman yöntemi kullanılarak büyütülen n-InSe tabakalı tek kristalleri üzerine yapılan bir diğer çalışmada düşük sıcaklık fotolüminesans spektrumu 10-210 K sıcaklık aralığında incelenmiştir. n-InSe için 10 K'de ölçülen fotolüminesans spektrumunda 1.334, 1.306, 1.288 ve 1.232 eV enerjilerinde pikler gözlemlenmiştir. Bu dört pikin sırasıyla direk serbest eksitonların ışımali birleşmesine, safsızlık-bant geçişlerine, donör-akseptör birleşme kanalına ve safsızlık-boşluk kompleksi içindeki geçişlere

katkıda bulunacağı belirtilmiştir. n-InSe'nin direk bant aralığının sıcaklık bağıllığını belirlemede  $\gamma = 1$  anizotropi parametresi için izotropik yaklaşım varsayılarak eksiton bağlanma enerjisi 15 meV olarak tahmin edilmiştir. Pik konumları ve tahmini bant aralığından donör ve akseptör seviyeleri ile ilişkilendirilen bu merkezlerin enerjilerinin yaklaşık olarak 43 meV ve 18 meV olacağı tahmin edilmiştir[65].

Abdinov, A. Sh. ve arkadaşları, InSe tek kristaline Gd, Ho, Dy katkılayarak bu katkıların fotoluminesans davranışına etkisini 77-300 K sıcaklık aralığında araştırmışlar ve fotoluminesansın InSe tek kristalinin eksiton düzeylerinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Yakın IR bölgesinde (900-1240 nm), katkılanan InSe tek kristallerinin fotoluminesans spektrumunda 938 nm civarında bir emisyon bandı gözlemişler ve bu emisyon bandının serbest eksitonların ışımalı birleşmesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Yaptıkları deneylerde diğer bütün faktörleri aynı tutarak, fotoluminesans şiddeti ve fotoluminesans spektrumunun şekline katkılamanın etkisini araştırmışlardır. Bu araştırmaları sonucunda fotoluminesans şiddeti ve spektrum şekline katkının fazla etkisi olmadığını belirtmişlerdir. Ayrıca, InSe kristaline katkılanan Gd, Ho, Dy iyonlarının küçük yarıçaplarından dolayı In atomlarıyla yer değiştirebileceğini ve bu yer değiştirmenin tabakalar arasına girme veya arayer durumlarını işgal etme şeklinde olacağını belirtmişlerdir[66].

Yukarıda özetlediğimiz külçe kristallerin yanında InSe yarıiletken bileşikleri farklı yöntemlerle ince film olarak büyütülmüş ve birçok özellikleri araştırılmıştır[14,67,68]. Shigetomi, S. ve arkadaşları RF-sputtering tekniği ile büyüttükleri InSe filmlerinin yapılarını ve optik özelliklerini x-ışını kırınımı, Raman ve optik soğurma ölçümleri ile tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak incelemiştir. 400 °C'de tavlanan filmlerin kristal yapıya sahip olduğu ve rombohedral fazdaki *c* ekseninin numune yüzeyine dik yöneldiğini belirtmişlerdir. Kristal filmlerin optik özelliklerinin InSe tek kristali gibi benzer bir mekanizmayı takip ettiğini ve elde ettikleri InSe filmlerinin oda sıcaklığında 1.39 eV'lik bir yasak bant aralığına sahip olduğunu belirtmişlerdir[67].

Siciliano, T. ve arkadaşları InSe nano yapılarını termal buharlaştırma yöntemi ile argon atmosferinde büyütürken yapısal özelliklerini araştırmışlardır. Büyüttükleri nano

yapıların Raman spektrumunu 514.5 nm dalga boylu Ar<sup>+</sup> lazer ile uyararak araştırmışlardır. Bu çalışmalarını oda sıcaklığında ve 180-800 cm<sup>-1</sup> spektral aralığında yapmışlardır. Yaptıkları analizler sonucunda 209, 230, 404 ve 423 cm<sup>-1</sup> değerlerine denk gelen pikler elde etmişler ve bu piklerin InSe'ye ait olduğunu belirtmişlerdir. Bu pik değerlerinden 100 ile 240 cm<sup>-1</sup> aralığında olanların optik fononlardan birinci dereceden saçılmalardan, 400-440 cm<sup>-1</sup> aralığındaki piklerin ise ikinci dereceden fonon saçılmalarından kaynaklandığını belirtmişlerdir[14].

Parlak, M. ve arkadaşları farklı alt tabanlar üzerinde termal buharlaştırma yöntemi ile büyüttükleri InSe ince filmlerini 100-250 °C sıcaklık aralığında tavlamışlar ve örnekler üzerinde x-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu, bileşim analizi ve geçirgenlik ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. Yapısal ölçümlerin analizinden düşük sıcaklıklarda bu filmlerde In-Se sistemine benzer InSe, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ve In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub> gibi üç fazının var olduğunu göstermişler, ancak yüksek taban sıcaklığında In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> fazının kaybolduğunu görmüşlerdir. InSe ince filmlerinin bileşiminin alt taban sıcaklığıyla önemli ölçüde ve tavlama sıcaklığıyla az da olsa değiştiğini ve bu durumun da selenyumun tekrar buharlaşmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ayrıca, optik geçirgenlik deneylerini 0.5-2.5 µm spektral aralığında ve oda sıcaklığında gerçekleştirmişlerdir. İnce filmlerin direk enerji bant aralığının alt taban ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak 1.21-1.38 eV aralığında olduğunu bulmuşlardır[68].

Bu tez çalışmasının birinci bölümü, yarıiletkenlerin tarihi gelişim süreci ve literatür taramasını içeren “Giriş”; ikinci bölümü, “Kuramsal Temeller”; üçüncü bölümü, InSe tek kristallerinin genel özellikleri, saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin büyütülmesi ve deneysel çalışmalar için gerekli olan sistemler ve metotların açıklandığı “Materyal ve Yöntem”; dördüncü bölüm, deneysel sonuçların incelendiği ve yorumlandığı “Deneysel Bulgular ve Tartışma” ve beşinci bölüm ise “Sonuç” kısmından oluşmaktadır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 Yarıiletkenler ve Bant Yapıları

Yarıiletkenler elektrik iletkenlikleri bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında olan malzemelerdir[69]. Yarıiletken malzemelerin elektriksel iletkenliği  $10^3 - 10^{-8} (\Omega.cm)^{-1}$  aralığında  $10^{11}$  mertebesinde değişebilmektedir. Bu malzemelerin iletkenliği sıcaklığa, optik uyarmaya, katkı konsantrasyonuna ve manyetik alana güçlü bağlılık göstermekte olup elektriksel özelliklerin dış etkenlerle hassas bir şekilde değişmesi yarıiletken malzemeleri elektronik devre uygulamaları için ana malzeme yapmaktadır. Yarıiletken malzemeler, periyodik tablonun IV. sütununda bulunan tek tür atomlardan oluşmuş elementer yarıiletkenler ve III-V, II-VI ve III-VI sütunlarında bulunan elementlerin iki veya daha fazla kombinasyonlarından oluşan bileşik yarıiletkenler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bileşik yarıiletkenler ise elementlerin bir araya gelme sayılarına göre adlandırılırlar. Örneğin; III. gruptan In ile VI. gruptan Se'nin bileşiği ikili (binary, InSe), üç elementin üçlü (ternary, InGaP) ve dört elementin dördü (quaternary, InGaAsP) olarak adlandırılır[16]. Bu malzemeleri diğer malzemelerden ayıran en önemli özellik, serbest taşıyıcılarının (elektron ve boşluklar) rahatlıkla hareket edebilecekleri geniş bantlara ve bu bantlar arasında farklı yasak enerji bant aralıklarına ( $E_g$ ) sahip olmalarıdır[69].

Yarıiletkenlerin davranışlarını incelemede kullanılan teorilerden olan metallerin teorisi sınırlı bilgiler verebilmektedir[70]. Üstelik bilinen bütün yarıiletkenlerde, periyodik tablonun IV. grubundan VII. grubuna kadar olan kısımda yer alan tek atomlu moleküllerde ve bu aralıktaki elementlerden elde edilen bir malzemenin yarıiletken olup olmadığı hakkında bu metod gerekli olan açıklamayı tam olarak yapamamaktadır. İşte bu nedenle bu elementlerden oluşan üçlü bileşik yarıiletkenlerin hazırlanması için değişik yaklaşımlar geliştirilmiştir. Mooser ve Pearson tarafından yarıiletkenler için valans bandı teorisi fikri ortaya konulmuş ve bir yarıiletken bağın belirlenmesi fikri de bu şekilde ortaya çıkmıştır. Mooser ve Pearson yaptıkları çalışmalarda özellikle yarıiletkenlerin kovalent yapıları üzerinde yoğunlaşmışlardır ve istenilen bileşiği oluşturan elementlerin elektronegatifliklerindeki farkın, bağdaki iyonik karakterin

oranını verdiğini belirtmişlerdir[71]. Pauling 1960'ta, ikili yarıiletkenlerin % 25'den daha fazla iyonik karaktere sahip olduklarını ileri sürmüştür. İki atom arasındaki iyoniklik aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$\% \text{ iyonik karakter} = 1 - \exp\left(-\frac{(X_a - X_b)^2}{2}\right) \quad (2.1)$$

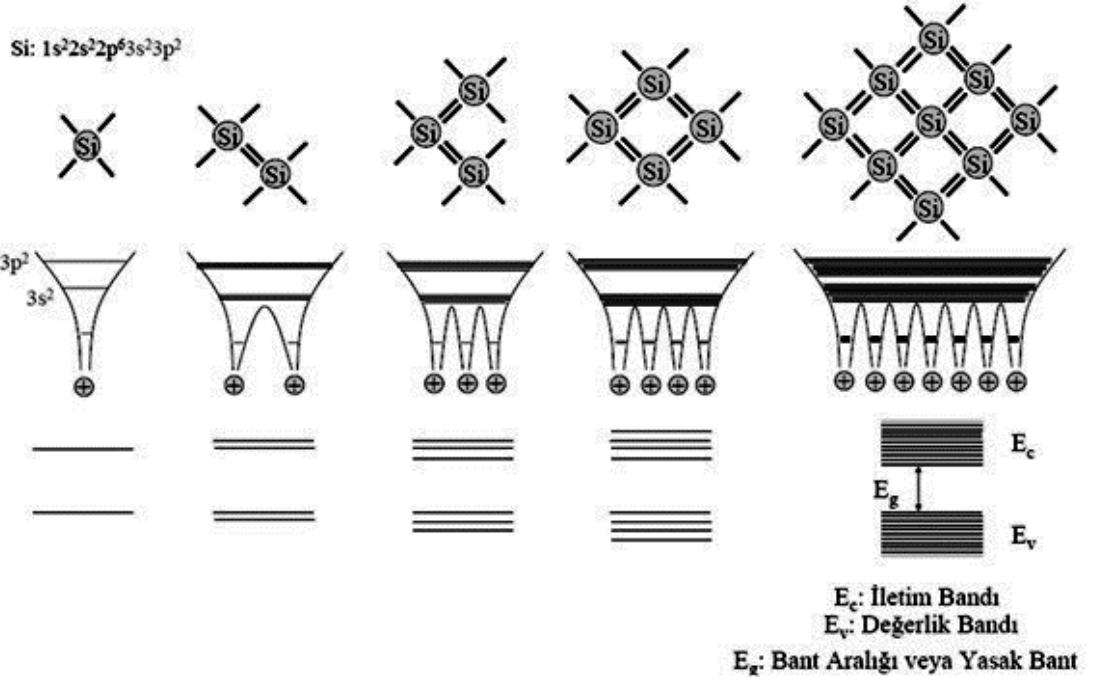
$X_a$  ve  $X_b$  sırasıyla  $A$  ve  $B$  atomlarının elektronegatiflikleridir[69,72]. Mooser ve Pearson'a göre yarıiletkenlerde birbirlerine tek bağla bağlı iki atomdan birisi valans bandındaki  $s$  ve  $p$  orbitallerini doldurmuştur. Böylece atomik orbitallerin doluluk oranlarına göre yarıiletkenlerin özellikleri tahmin edilebilir. Doğal olarak yarıiletkenler 8- $N$  kuralına uyarlar yani, kovalent kristaldeki her bir atom 8 tane komşu atoma sahiptir,  $N$  atom çizgilerindeki periyodik grupların sıra sayılarını gösterir ve řu şekilde ifade edilir:

$$\left(\frac{N_e}{N_a}\right) + b = 8 \quad (2.2)$$

Burada  $N_e$ : bir yarıiletkendeki her bir molekülün valans elektronlarının sayısını,  $N_a$ : IV-VII atom gruplarından olan moleküllerin sayısını ve  $b$  ise IV-VII atom gruplarından olan moleküllerin kendi aralarında ve diğer moleküllerle yaptıkları bağ sayısını temsil eder.

Yarıiletkenlerde bant oluşumu nitel olarak şöyle açıklanmaktadır. Tek bir atomu ele aldığımızda, atom çekirdeği ve çekirdek etrafında elektronların uyarılabileceği izinli kuantum seviyeleri vardır. İki atom yan yana getirildiğinde atomların bu seviyeleri ikiye yarıılır. Bir malzemeyi oluşturmak için  $N$  tane atom yan yana getirildiğinde her bir atomun bu seviyeleri birbirine çok yakın  $N$  tane seviyeye yarılan bantları oluştururlar. Bantlar arasında kalan boşlukta elektron yörüngesi bulunmaz. Bu nedenle bu ara bölge yasak enerji bant aralığı olarak bilinir ve şematik olarak şekil 2.1'de gösterilmiştir. Bu bantlar arasında kalan boşluk elektronların oda sıcaklığında uyarılamayacakları kadar büyüktür. Değerlik bandı mutlak sıfır sıcaklığında tamamen doludur[69].



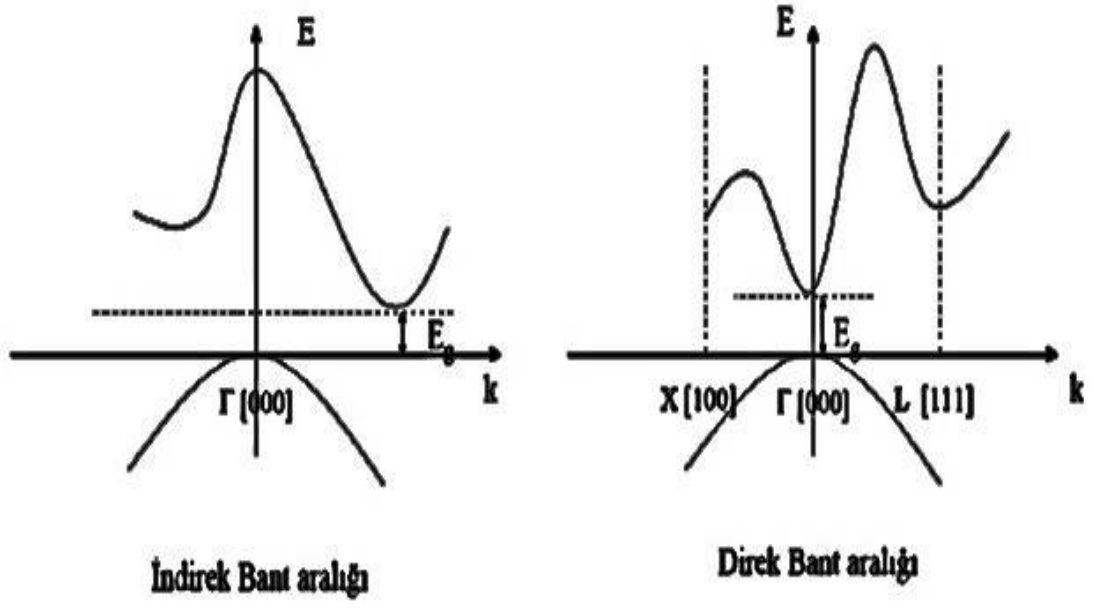


Şekil 2.1: Yarıiletkenlerde bant oluşumu[73].

Bu bant kovalent bağlanmadan sorumlu elektronları içerdiği için değerlik (valans) bandı olarak bilinir. En düşük işgal edilmemiş enerji bandı da iletkenlik bandı olarak bilinir[8].

Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında tipik olarak yaklaşık 1 eV'luk bir yasak enerji aralığı vardır. Bu yasak enerji aralığının olması dolayısıyla oda sıcaklığında yalıtkan olan bu malzemelere; ısıtma, ışığa veya elektrik alanına maruz bırakma gibi işlemler uygulanarak elektronlarının değerlik bandından iletim bandına uyarılması sağlanır ve iletkenlik özelliği kazandırılır.

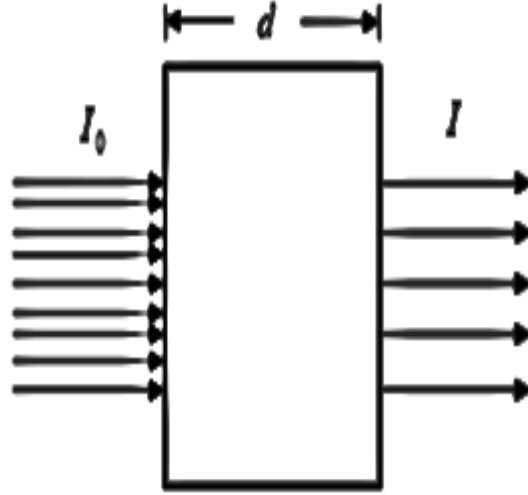
Yukarıda bahsedildiği gibi, yarıiletkenler sahip oldukları değerlik bandı, iletim bandı ve yasak enerji aralıklarıyla karakterize edilirler. Değerlik bandının maksimumu iletim bandının minimumunun tam üstünde yer alıyorsa bu yarıiletken malzeme direk bant aralığına sahiptir denir. Değerlik bandının maksimumu iletim bandının minimumunun üzerine denk gelmiyorsa bu yarıiletkene de indirek bant geçişli denir. Direk ve indirek bant geçişleri Şekil 2.2'de gösterilmektedir[69].



Şekil 2.2: Yarıiletkenlerde indirek ve direk bant geçişleri[73].

## 2.2 Işığın Soğurulması

Malzemelerin çizgisel olmayan soğurmalarının belirlenebilmesi için bilinmesi gereken parametrelerden biri çizgisel soğurma katsayısıdır. Kalınlığı  $d$  olan saydam bir ortam üzerine enerjisi, birinci uyarılmış seviye ile taban seviyesi arasındaki enerji farkı kadar ya da ondan daha büyük (yarıiletkenler için  $h\nu \geq E_g$ ) bir ışık demeti gönderildiğinde çizgisel soğurma gerçekleşir. Şekil 2.3'den görüldüğü gibi şiddeti  $I_0$  olan  $\nu$  frekanslı ışık demeti malzeme üzerine gönderilirse bu ortamda bir soğrulma meydana geleceğinden çıkan ışığın şiddetinde bir azalma olur, yani  $I < I_0$  olur. Burada malzemeye gönderilen ışığın şiddeti  $I_0$  malzemede çizgisel olmayan optik tepkiler gerçekleştiremeyecek kadar düşüktür[69]. Işığın soğurulması hem klasik teoriye göre hem de kuantum teoriye göre açıklanabilir.

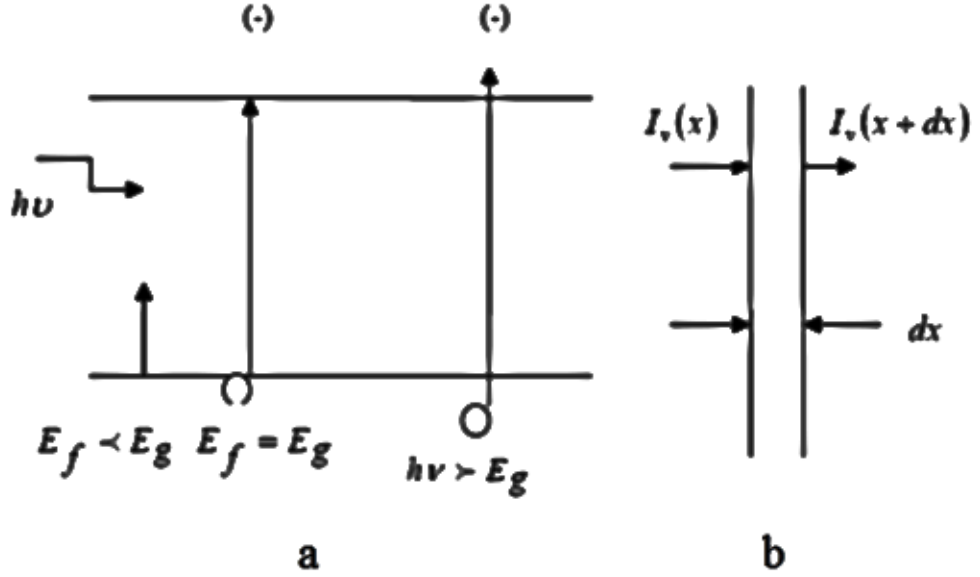


Şekil 2.3: Işığın madde içinden geçerken çizgisel soğurulması[69].

### 2.3 Soğurma Katsayısı

Soğurma ölçümü çalışmaları, katkı ve kusurların titreşim özelliklerinin yanı sıra ele alınan malzemenin doğası ve bu özellikler arasındaki etkileşimler hakkında bilgiler vermektedir ve bundan dolayı katıhal fiziğinin temel çalışma konularından biridir. Yarıiletkenlerin direk ve indirek yasak enerji aralıklarının belirlenmesi, fonon enerjilerinin hesaplanması, kusur seviyelerinin belirlenmesi, varsa eksiton enerjisi, eksiton bağlanma enerjisi ve enerji seviyeleri, fotoluminesans, fotoiletkenlik, geçirgenlik, elektriksel ölçümler gibi ölçümlerin yanında genellikle soğurma ölçümleri ile belirlenir. Bir yarıiletken malzeme bir ışık ile uyarıldığı zaman fotonlar ya üzerine ışık düşürülen yarıiletken tarafından soğrulur ya da fotonun enerjisine ve yarıiletkenin yasak enerji aralığına bağlı olarak yarıiletkenden geçer. Metal olmayan malzemelerde kusurlar ve safsızlıklar, yasak enerji aralığında elektronik seviyelere sahip olan lokalize olmuş elektron ya da boşluk merkezleri olarak düşünülebilir. Eğer fotonun enerjisi yasak enerji aralığından daha küçük ise ( $E_f < E_g$ ) fotonlar kolayca soğrulmazlar. Bu durumda gönderilen ışık malzeme boyunca geçirilir ve üzerine ışık gönderilen yarıiletken bu fotonlar için şeffaf (transparent) diye adlandırılır. Eğer yarıiletkenin yasak enerji aralığında kusurlardan dolayı enerji seviyeleri varsa, bu seviyeler arasındaki geçişler ana malzemenin şeffaf olduğu spektral bölgede soğurma ve

lüminesans spektrumunu verir. Bunun sonucunda da her bir kirlilik ya da kusur merkezi bir veya daha fazla bant içeren kendi soğurma ve lüminesans spektrumu tarafından karakterize edilir. Fotonun enerjisi  $E_f = h\nu > E_g$  olduğu zaman foton valans elektronları ile etkileşip elektronları iletkenlik bandına uyarabilir. Valans bandı birçok elektron ve iletkenlik bandı da birçok boş seviye içerdiğinden dolayı etkileşme ihtimali  $E_f > E_g$  olduğu durumlarda daha yüksektir. Bu etkileşmenin sonucunda iletkenlik bandında bir elektron ve valans bandında bir boşluk oluşturulur ve fazlalık enerji yarıiletken ısı olarak aktarılır. Şekil 2.4.a'da  $E_f$ 'nin farklı değerleri için temel soğurmaları, Şekil 2.4.b'de ise sonsuz küçük  $dx$  kalınlığına düşen ışık şiddeti ve  $(x+dx)$  mesafesinden çıkan ışık şiddeti gösterilmektedir.



**Şekil 2.4:** (a) Bir yarıiletkende elektron boşluk çiftinin oluşumu, (b)  $dx$  kalınlıklı numunede optik soğurma[16].

$dx$  mesafesinde birim zamanda soğurulan enerji;  $\alpha I(x)dx$  şeklinde yazılır. Burada  $\alpha$  soğurma katsayısı olarak bilinir. Soğurma katsayısının birimi  $\text{cm}^{-1}$  olup birim uzunlukta soğurulan foton sayısı ile ilişkilidir. Şekil 2.4'den yararlanarak aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$I(x + dx) - I(x) = \frac{dI(x)}{dx} dx = -\alpha I(x) dx \quad (2.3)$$

Eğer  $x = 0$ 'da  $I(x) = I_0$  şartı kullanılarak eşitlik 2.3 çözümlerse eşitlik 2.4 elde edilir.

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.4)$$

Elde ettiğimiz son eşitlikten görüldüğü gibi ışık akısının şiddeti yarıiletken malzeme boyunca mesafe ile eksponansiyel olarak azalmaktadır. Eşitlik 2.4'ün çözümünden  $\alpha$  kolaylıkla hesaplanabilir.  $\alpha$  olarak simgelenen soğurma katsayısı, yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı, sıcaklık değişimi ve fotonun enerjisi ile bağlantılıdır. Soğurma katsayısı  $h\nu > E_g$  veya  $\lambda < (1.241/E_g)$  olduğu durumlarda hızlı bir şekilde artmaktadır. Ancak  $h\nu < E_g$  durumunda ise küçük değerler alır ve bu durumda bu enerji bölgesinde incelenen yarıiletken malzeme şeffaf olarak görünür[16].

## 2.4 Optik Geçişler

Yarıiletkenler enerji-bant yapılarına göre iki gruba ayrılırlar. İlk grup genellikle iletkenlik bandındaki en düşük ( $k_{min}$ ) ve valans bandındaki en yüksek ( $k_{max}$ ) enerji seviyeleri aynı, ikinci grup ise farklı  $k$  dalga vektörü değerine sahip olanları içerir. Birinci gruba intermetalik bileşikler olan InSb, GaAs ve PbS gibi kalkojenler, ikinci gruba ise Si ve Ge gibi yarıiletkenler örnek verilebilir. Birinci grupta temel soğurmaya sebep olan geçişler daha basittir ve fononları ihtiva etmedikleri için direk geçişler olarak isimlendirilirler. İkinci gruptaki geçişler ise daha karmaşık olup, fononları ihtiva ettikleri için indirek geçişler olarak adlandırılırlar[74,75]. Bu geçişler daha detaylı olarak aşağıda anlatılmaktadır.

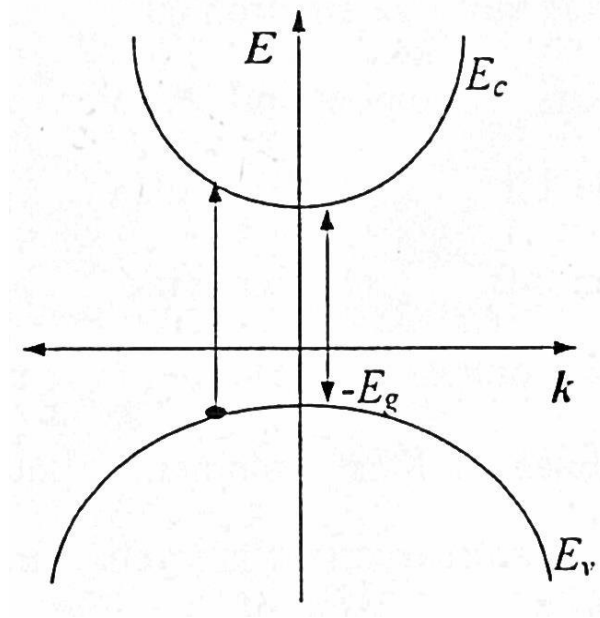
### 2.4.1 Direk Geçişler ( $k_{min} = k_{max}$ )

Bir optik soğurma durumunda toplam enerji ve elektron-foton sisteminin momentumu korunmalıdır. Gelen foton tarafından kristale verilen fotonun momentumu ( $P_p$ ),  $(h/\lambda)\hat{i}$ 'ye eşittir. Burada  $\hat{i}$  fotonun soğurulmadan önce hareket ettiği doğrultudaki birim

vektör ve  $\lambda$  gelen radyasyonunun dalga boyudur. Buradan momentum korunumu eşitliği aşağıdaki ifade ile verilmektedir.

$$P_2 - P_1 = (h/\lambda)\hat{i} \quad (2.5)$$

Burada  $P_1$  ve  $P_2$  soğurmada önce ve soğurmada sonra elektronlar tarafından işgal edilen durumlarla ilgili kristal momentumlarıdır. Banttan banda geçişlerde yalnızca dikey geçişler izinli geçişlerdir. İzinli geçiş durumunda  $\Delta k = 0$  olacaktır ve bu durum Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



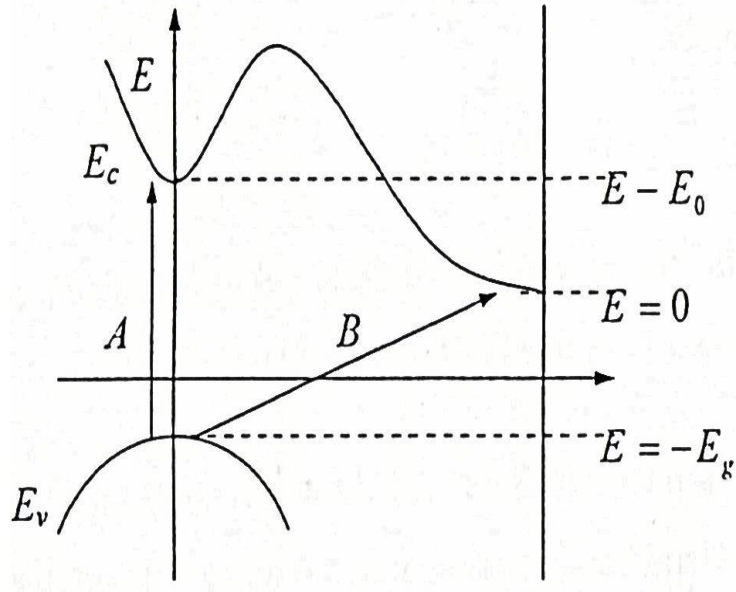
Şekil 2.5: Direk geçiş ( $k_{min} = k_{max}$ ) [75].

Dolu bantta kristal momentumunun  $P_1$  olduğu bir haldeki elektron geride bir boşluk bırakarak iletkenlik bandında kristal momentumunun yine  $P_1$  olduğu bir hale geçer. Elektron ve boşluk zıt yönlerde hareket ederler ve boşluğun hızı  $-P_1/m_h$  değerine sahiptir. Bu tür geçiş için gerekli foton enerjisi Eşitlik 2.6 ile verilmektedir [75].

$$h\nu = E_c(k) - E_v(k) \quad (2.6)$$

### 2.4.2 Direk Geçişler ( $k_{min} \neq k_{max}$ )

İletkenlik bandındaki en düşük enerji seviyesi valans bandındaki en yüksek enerji seviyesi ile aynı  $k$  değerine sahip değilse, direk geçişler hala meydana gelebilir, fakat bu geçişler en düşük  $h\nu$  değerine sahip bantlar arası geçişler değildir. Bu durum  $k_{max}$  değeri  $k = 0$ 'da,  $k_{min}$  değeri ise kristalde özel bir doğrultuda birinci Brillouin bölgesinin kenarında olacak şekilde Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6: Direk ve indirek geçiş ( $k_{min} \neq k_{max}$ )[75].

Eğer iletkenlik bandının tabanına karşılık gelen  $E_c$  değeri  $E_0$  ( $k = 0$ 'daki enerji) değerinden oldukça küçükse, direk geçişe dahil olan enerji (A ile gösterilen) indirek geçişe dahil olan enerjiden (B ile gösterilen) biraz daha büyük olacaktır[1,75].

### 2.4.3 İndirek Geçişler ( $k_{min} \neq k_{max}$ )

Bir elektron için geçişten önceki ve sonraki kristal momentumları  $P_1$  ve  $P_2$  olarak gösterilir. Eğer soğurulan fotonun momentumu ihmal edilirse ( $P_1 - P_2$ ) momentumu örgü

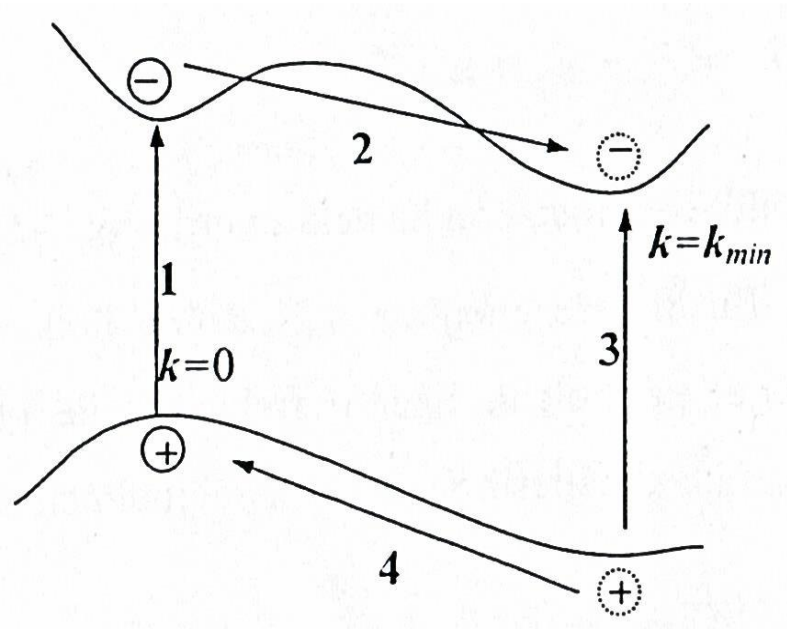
tarafından sağlanmalıdır. Bu durum momentumu  $-(P_1-P_2)$  olan bir fonon soğurarak veya momentumu  $(P_1-P_2)$  olan bir fonon yayınlayarak başarılabilir.  $k_1 = 0$  ve  $k_2 = P_2 / \hbar = k_{min}$  olduğunda, dalga sayısı  $k_{min}$  olan bir fonon soğurulmalı veya yayınlanmalıdır. Şekil 2.6'da gösterilen B tipi bir geçiş için,  $E_p$  foton enerjisini göstermek üzere, minimum frekanstaki fonon soğurulması durumunda;

$$h\nu = E_g - E_p \quad (2.7)$$

fonon yayınlanması durumunda ise;

$$h\nu = E_g + E_p \quad (2.8)$$

şeklinde verilir. Bu tip bir geçiş için en düşük  $h\nu$  değeri, çoklu fonon soğurma durumu hariç, temel soğurma bandı kuyusunu tanımlayan Eşitlik 2.7 ile verilir. Fonon yayınlanması ya da soğurulması için Şekil 2.7'de gösterildiği gibi bir ikili geçiş olmaktadır[75].



Şekil 2.7: Valans bandından iletkenlik bandına indirek geçiş[75].



Şekil 2.7'den görüldüğü gibi ikili geçişin birincisi valans bandının üst kısmına yakın bir yerden ( $k = 0$ ),  $k$  dalga vektöründe önemli bir değişiklik olmaksızın elektronun geride bir boşluk bırakarak uyarılmasıdır. Bu durumda elektron iletkenlik bandında aynı  $k$  değerinde bir duruma uyarılır (1. geçiş). Bu durum bandın minimumundan daha yüksek bir enerjiye sahiptir. Bu durumdaki elektron momentumu  $k_{min}$  olan bir fononun uyarılması veya yayınlanmasıyla bandın minimum enerjisine yakın enerjili bir duruma geçer (2. geçiş). Elektronun ara seviyedeki yaşam süresi enerjinin iyi belirlenemeyeceği kadar kısadır. Elektronu uyarmanın başka bir yolu da elektronun valans bandından  $k = k_{min}$  değerine yakın bir  $k$  dalga vektörüne sahip bir duruma uyarılmasıdır, bu durumda elektron geride yine bir boşluk bırakır (3. geçiş). Bu boşluk, bir fononun soğurulması veya yayınlanmasıyla bandın maksimum enerjisine ( $k = 0$ ) yakın bir enerjiye sahip bir duruma geçer(4. geçiş)[1].

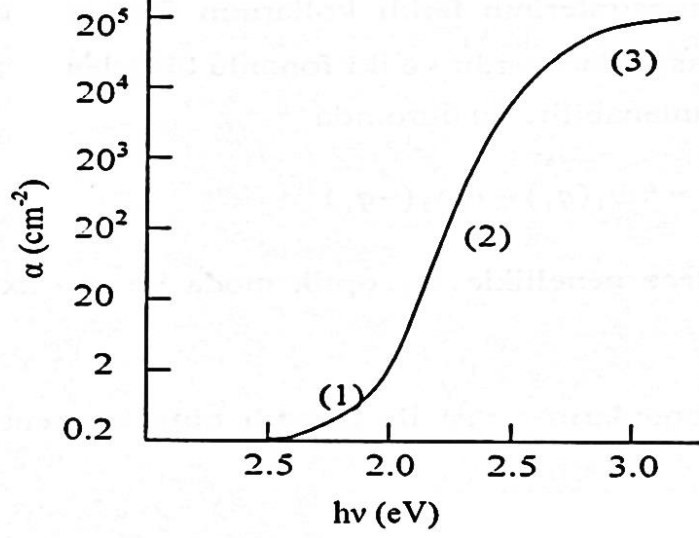
#### 2.4.4 İndirek Geçişler ( $k_{min} = k_{max}$ )

$k_{min} = k_{max}$  olduğunda direk (dikey) geçişler olabileceği gibi fonon yayınlanması veya soğurulmasını içeren indirek geçişler de meydana gelebilir. Bununla beraber indirek geçişlerin meydana gelme olasılığı direk geçişlerin meydana gelme olasılığından daha düşüktür.  $k_{min} = k_{max} = 0$  olarak alınırsa, yalnızca çok küçük  $k$  değerine sahip fononlar önemli olacaktır.  $k \cong 0$  değerine sahip olan akustik fononlar küçük enerji değerlerine sahip olacağından dikkate alınmaz. Bununla birlikte  $k \cong 0$  değerine sahip bir optik fononun yayınlanması veya soğurulması mümkündür. Böyle bir fonon yayınlandığında soğurma, direk geçişlere göre daha düşük dalga boyu kenarında meydana gelecektir[1,75].

#### 2.5 Urbach Kuralı

Bir çok amorf ve camsı yarıiletkenlerdeki temel soğurma eğrisi Şekil 2.8'de verildiği gibi üç farklı bölgeye ayrılabilir. Bu bölgeler; (1) Uzun dalgaboylu kuyruk bölgesi, (2)

$10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$  mertebesinde ve eğimi hemen hemen sıcaklıktan bağımsız orta üstel bölge ve (3)  $\alpha = \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu}$  şeklinde bir kuvvet kanununa uyan yüksek soğurma bölgesidir.



**Şekil 2.8:**  $\text{As}_2\text{S}_3$  'ün soğurma spektrumu[75].

Üç olarak adlandırılan yüksek soğurma bölgesi valans bandının üzerindeki genişlemiş durumlardan iletkenlik bandının altındaki genişlemiş durumlara indirek geçişlerden kaynaklanır. İkinci bölge valans bandının üzerindeki genişlemiş durumlardan iletkenlik bandının altındaki lokalize olmuş durumlara ve valans bandının üzerindeki lokalize olmuş durumlardan iletkenlik bandının altındaki genişlemiş durumlara geçişlerden kaynaklanır. Birinci bölgede, yani uzun dalgaboylu kuyruk bölgesinde soğurma malzemenin hazırlanma koşulları ile epeyce değişirken diğer bölgelerde değişim oldukça küçük olmaktadır. Bu durum uzun dalgaboylu kuyruğun iç etkiler yanında dış etkilere bağlı olarak da değişebileceğini ifade eder. Bu kuyruklanma durumu kristal örgüsünün stresler tarafından bozulmasına, indirek geçişlerde geçişe dahil olan fononlara, amorf malzemeler ve yarıiletkenlerde çok çeşitli mekanizmalara atfedilmektedir. Temel soğurma kıyasının uzun dalga boylu kenarında gözlenen bu üstel azalma, amorf ve camsı yarıiletkenler yanında bileşik yarıiletkenleri de içine alan iyonik veya kısmen iyonik malzemelerden kovalent kristallere kadar çok çeşitli malzemelerde

gözlenen bir durumdur. Bu durumda soğurma katsayısı belirli bir sıcaklıkta foton enerjisinin üstel bir fonksiyonudur ve deneysel olarak Eşitlik 2.9'daki ifade ile verilmektedir.

$$\alpha(E, T) = \alpha_0 \exp\left[\frac{\sigma(T)}{k_B T} (E - E_0)\right] \quad (2.9)$$

Burada, E foton enerjisi, T sıcaklık,  $k_B$  Boltzman sabitidir.  $\alpha_0$  ve  $E_0$   $\ln\alpha(T)$  eğrilerinin lineer kısım ekstrapolasyonlarının arakesim noktasını tanımlayan malzemeye bağlı karakteristik parametreler,  $\sigma(T)$  ise diklik parametresidir. Bu eşitlik temel soğurma kıyısından daha düşük enerjilerde  $\ln(\alpha)$ -E grafiklerinin lineer olduklarını ve genellikle farklı sıcaklıklarda bu lineer kısımların ekstrapolasyonlarının “birleşim noktası” adı verilen bir noktada ( $E_0$ ,  $\alpha_0$ ) birleşeceğini ifade eder[75]. Bu deneysel kural ilk olarak Urbach [76] tarafından gümüş tuzları (AgCl ve AgBr) için ortaya kondu ve daha sonra alkali tuzları için Martienssen [77] tarafından oluşturuldu. Bu nedenle soğurma kıyısının foton enerjisine üstel bağımlılığı “Urbach kuralı” veya “Urbach-Martienssen kuralı” olarak isimlendirilir ve bu kurala uyan soğurma kuyruklarına “Urbach kuyruğu” denilir. Diklik parametresi  $\sigma(T)$  soğurma kıyısı yakınında dikliği veya lineer kısmın genişliğini karakterize eder ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi ifade edilir.

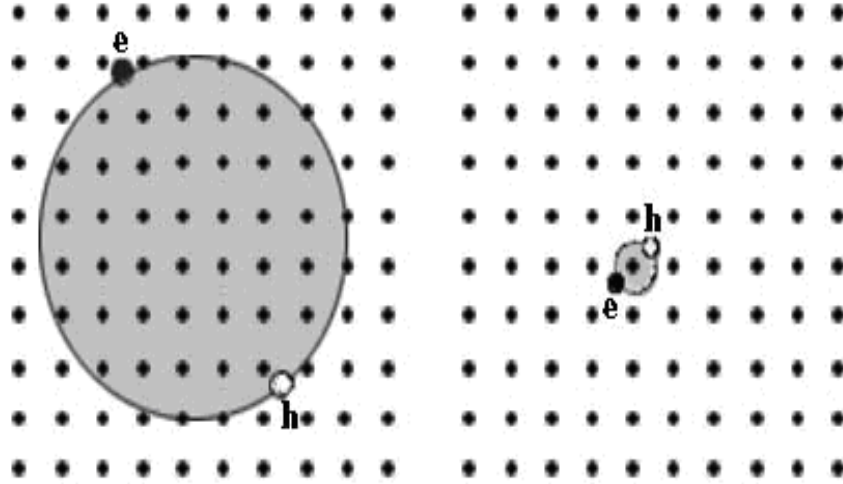
$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{2k_B T}{h\nu_p}\right) \tanh\left(\frac{h\nu_p}{2k_B T}\right) \quad (2.10)$$

Burada  $\sigma_0$  sıcaklıktan bağımsız, fakat malzemeye bağımlı bir parametredir ve eksiton-fonon eşleşme şiddetiyle ters orantılıdır.

## 2.6 Eksitonlar

Foton enerjisinin bant aralığı enerjisinin hemen altında olduğu, yani kristalin saydam olmasını beklediğimiz durumda, yansıma ve soğrulma spektrumları bir yapı gösterir. Bu yapı, soğrulan bir fotonun bağlı bir elektron-boşluk çifti yaratmasından kaynaklanır. Elektron ve boşluk aralarındaki Coulomb etkileşmesi nedeniyle, tıpkı hidrojen

atomundaki elektron ve proton gibi, bağılı duruma geçebilirler. Şekil 2.9’da görülen bağılı elektron-boşluk çiftine eksiton denir[11,78,79].



**Şekil 2.9:** (a) Serbest eksiton (Wannier-Mott Eksitonu), (b) Sıkı Bağılı Eksiton (Frenkel Eksitonu) [11,16].

Eksitonlar, çoğu kristalik yapıda gözlemlenirler ve iki temel tipi vardır. Bunlar;

- Serbest eksiton olarak da adlandırılan Wannier-Mott eksitonları
- Sıkı bağılı eksiton olarak da adlandırılan Frenkel eksitonlarıdır.

Frenkel eksitonları yalıtkan kristallerde ve moleküler kristallerde bulunurken Wannier-Mott eksitonları başlıca yarıiletkenlerde gözlemlenirler. Wannier-Mott tipi eksitonlar birçok atomu çevreleyen büyük bir yarıçapa sahiptir ve kristal içinde özgürce hareket edebildiklerinden dolayı serbest eksiton olarak adlandırılırlar. Frenkel eksitonları, birim hücrenin büyüklüğü ile karşılaştırılabilecek kadar küçük yarıçapa sahiptirler.

Serbest eksitonlar yani Wannier-Mott eksitonları, InSe gibi direk bant aralıklı yarıiletkenlerde belirgin biçimde gözlemlenirler. Eksitonlar valans ve iletkenlik bantları

arasındaki direk optik geçişler sonucu oluşurlar ve bu durumda aynı  $k$  vektörüne sahip bir elektron ve boşluk ile elektron-boşluk çifti oluşur[16].

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

Frenkel eksitonları, küçük dielektrik sabitli, geniş yasak enerji aralığına ve büyük etkin kütleyle sahip malzemelerde Wannier eksitonları yerine gözlemlenirler. Frenkel eksitonları Şekil 2.9.b'de gösterildiği gibi oluşturuldukları atom konumunda lokalize olurlar. Böylece bu eksitonlar konumları belirlenmiş her bir atom veya molekülün uyarılmış durumları olarak düşünülebilirler. Bu eksitonlar çok küçük yarıçapa ve büyük bağlanma enerjisine (tipik olarak 0.1 eV'tan birkaç eV'a kadar) sahiptirler. Bu durum, Frenkel eksitonlarının oda sıcaklığında genellikle kararlı oldukları anlamına gelir.

Frenkel eksitonlarının teorik yaklaşımı, katıhal fiziğinden çok atom ve molekül fiziğinde incelenebilir. Eksiton enerjilerinin hesaplanması genellikle oluşan eksitonların atom veya moleküler durumlara benzerliğini açıklamak için sıkı bağ yaklaşımını takip eder. Frenkel eksitonları birçok organik ve inorganik malzemede gözlemlenirler[16,74].

Bir eksiton kristal içinde dolaşım enerji iletir. Ancak, nötr olduğu için elektrik yükü iletmez. Bir elektron ve pozitrondan oluşan pozitronyum parçacığının bir benzeridir. Eksitonlar her yalıtkan kristalde oluşabilirler. Dolaylı bir bant aralığı varsa, doğrudan bir bant civarındaki eksitonların serbest elektron ve boşluğa dönüşmesi engellenmiş olabilir. Tüm eksitonlar, en son aşama olan elektronun boşluğa düşüp onu yok etmesi olayına karşı kararsızdır. İki eksiton birleşerek bieksiton denen kompleksler de oluşturabilirler.

Kristal ortamında soğrulan bir fotonun enerjisi aralık enerjisinden büyükse her zaman bir elektron ve boşluk çifti oluştuğunu söyleyebiliriz. Doğrudan bir olayda bu sürecin eşik enerjisi  $\hbar\omega > E_g$  şeklindedir. Fonon yardımıyla gerçekleşen dolaylı bir olayda ise eşik, fonon enerjisi  $\hbar\Omega$  kadar daha azdır. Eksiton uyarılma eşik enerjisi, eksitonun bağlanma enerjisi nedeniyle, bu iki tür olayın eşik enerjilerinden daha düşüktür[11].

Eksitona Bohr modelini uygulayarak elektron ve holün yüksek bir dielektrik sabiti  $\epsilon_r$  olan bir ortam içinde hareket ediyor olmaları gerçeği dikkate alınmalıdır. Ayrıca bir hidrojen atomundaki elektron-proton sistemine uygulanan 0.9995  $m_0$  değeri yerine  $\mu$  indirgenmiş kütle denklemi ( $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$ ) ile verilmektedir. O zaman bu iki kısıtlama ile Bohr modelinin standart sonuçlarını kullanabiliriz. Bağlı durumlar baş kuantum sayısı  $n$  ile karakterize edilirler. İyonize olma durumu ile orantılı  $n$ . seviyenin enerjisi Eşitlik 2.11 ile verilir.

$$E(n) = -\frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{R_H}{n^2} = -\frac{R_x}{n^2} \quad (2.11)$$

Burada  $R_H$  hidrojen atomunun Rydberg sabiti (13.6 eV),  $R_x = (\frac{\mu}{m_0\epsilon_r^2})R_H$  niceliği de eksitonun Rydberg sabitidir. Elektron-hol yörüngesinin yarıçapı da Eşitlik 2.12'deki gibi verilir.

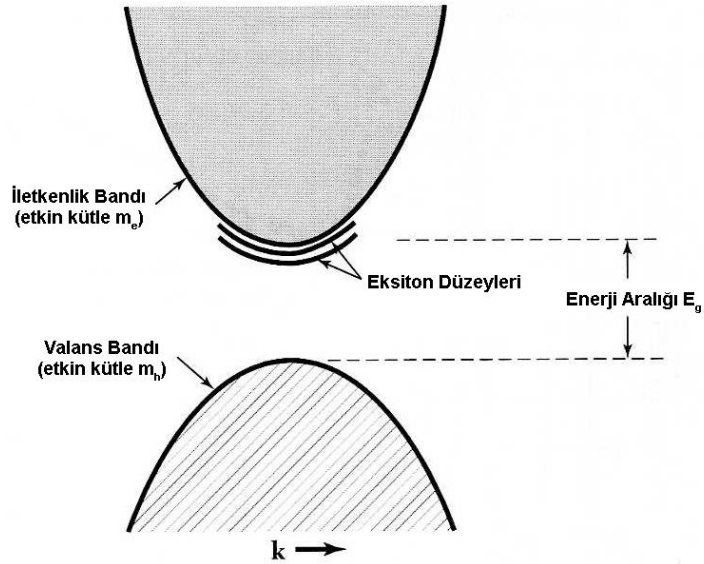
$$r_n = \frac{m_0}{\mu} \epsilon_r n^2 a_H = n^2 a_x \quad (2.12)$$

Eşitlik 2.12'de  $a_H$  hidrojen atomunun Bohr yarıçapı ( $5.29 \times 10^{-11}$  m) ve  $a_x = (\frac{m_0\epsilon_r}{\mu})a_H$  eksitonun Bohr yarıçapıdır. Eşitlik 2.11 ve 2.12 denklemleri  $n = 1$  olan temel halin en büyük bağlanma enerjisine ve en küçük yarıçapa sahip olduğunu gösterir.  $n > 1$  olan uyarılmış durumlar ise daha zayıf bağlıdırlar ve daha büyük yarıçapa sahiptirler[74]. Eksiton bağlanma enerjisi değerleri Çizelge 2.1'den de görüldüğü gibi, 1 meV ile 1 eV aralığında olmaktadır[11].

**Çizelge 2.1:** Eksiton bağlanma enerjileri[11].

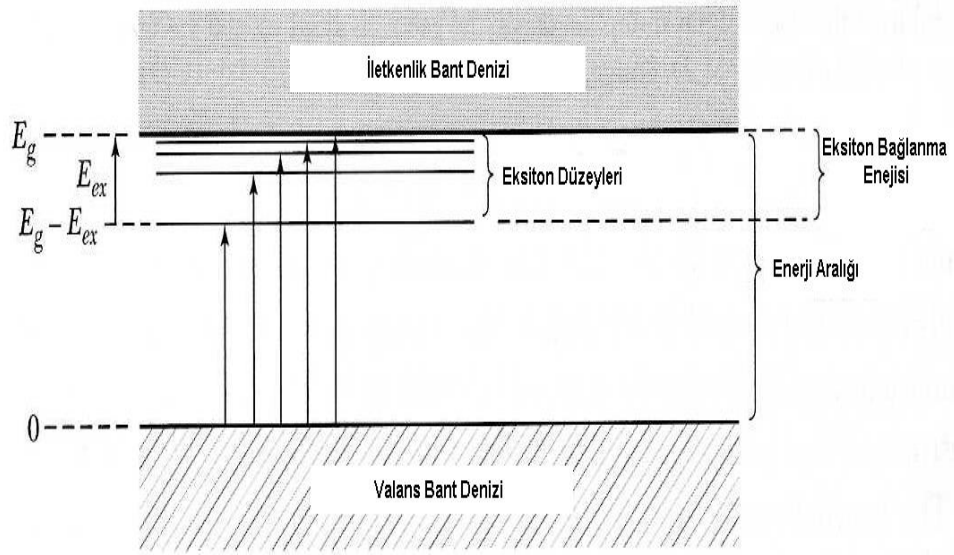
Numune	Eksiton Bağlanma Enerjisi (meV)	Numune	Eksiton Bağlanma Enerjisi (meV)
Si	14.7	InSb	0.4
Ge	4.15	LiF	1000
GaAs	4.2	KCl	400
GaP	3.5	AgCl	30
CdS	29	TlCl	11
CdSe	15	KBr	400
InP	4	AgBr	20

Eksitonlar,  $\nabla_k \epsilon_v = \nabla_k \epsilon_c$  denklemindeki kritik noktalardan herhangi birinde foton soğrulması ile oluşturulabilirler, çünkü  $\nabla_k \epsilon_v = \nabla_k \epsilon_c$  olduğunda elektron ve boşluğun grup hızları eşit olup parçacıklar Coulomb etkileşmesi ile bağlanabilirler. Enerji aralığının altında eksiton oluşmasına yol açan geçişler Şekil 2.10 ve Şekil 2.11’de gösterilmiştir[11].



**Şekil 2.10:** İletkenlik ve valans bant kıyıları  $k = 0$ ’da olan basit bir bant yapısında, eksiton düzeylerinin iletkenlik bant kıyısına göre konumları[11].

Şekil 2.10'a göre bir eksiton öteleme kinetik enerjisine sahip olabilir. Elektronun valans bandındaki boşluk durumuna düşerek, bir foton veya fononun yayımlandığı radyasyonlu bir kombinasyona göre kararsızdırlar[11].



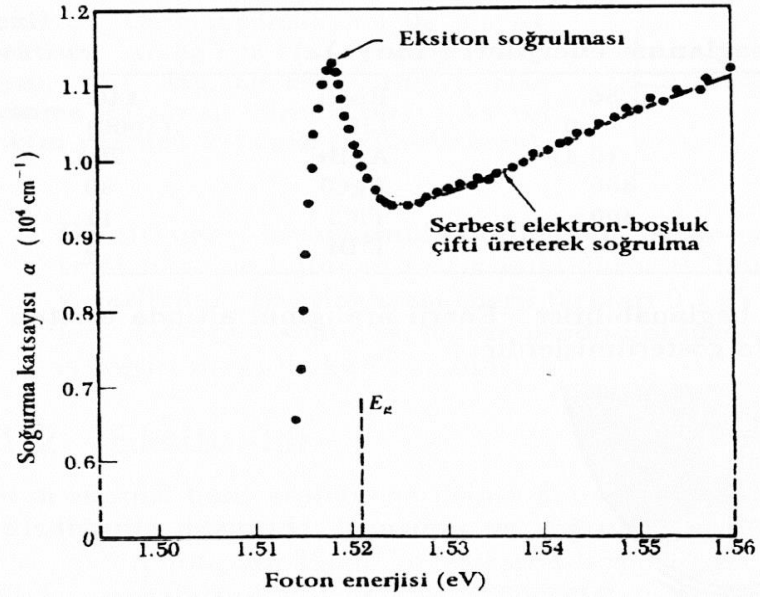
Şekil 2.11: Doğrudan bir olayda yaratılan eksiton enerji düzeyleri[11].

Şekil 2.11'de valans bandının üstünden olan geçişler oklarla gösterilmiş olup en uzun ok aralık enerjisine karşılık gelir. Serbest bir elektron ve boşluk çifti referans alınırsa eksitonun bağlanma enerjisi  $E_{ex}$  olur. Mutlak sıfırda kristalin soğurma spektrumunda en düşük frekans  $E_{ex}$  değil  $E_g - E_{ex}$  olur.

Eksitonun bağlanma enerjisi üç yolla ölçülebilir:

- Valans bandından optik geçişlerde, eksiton oluşturulması için gerekli enerji ile bir serbest elektron ve bir boşluk oluşturulması için gerekli enerjiler arasındaki fark karşılaştırılır. Bu enerji farklarının karşılaştırılması Şekil 2.12'de verilmiştir.
- Kombinasyon lüminesans deneylerinde, serbest elektron-boşluk yok olma enerjisi ile eksiton yok olma enerjisi karşılaştırılır.
- Foto-iyonlaşma yoluyla eksitonların serbest taşıyıcı durumlarına geçişleri için yüksek yoğunlukta eksitonlar gerekmektedir[11].





**Şekil 2.12:** Galyum Arsenit(GaAs)'in soğurma spektrumu[11].

Şekil 2.12'de, 21 K sıcaklığındaki Galyum Arsenitte yasak bant aralığı civarında enerjiye sahip olan fotonların yarıiletkende optik soğurulmasında eksiton düzeyinin etkisi gösterilmiştir. Düşey ölçek  $I(x) = I_0 \exp(-\alpha x)$  ifadesindeki  $\alpha$  soğurma katsayısıdır. Soğurma enerjisinin biçiminden aralık enerjisi ve eksiton bağlanma enerjisi elde edilebilir. Yasak bant aralığı 1.512 eV ve eksiton bağlanma enerjisi 34 meV olarak bulunmuştur[11].

## 2.7 Kristal Kusurları

Kusurlar doğal (intrinsic) ve kimyasal kusurlar (extrinsic) olmak üzere ikiye ayrılır. Kristali oluşturan yerel atomların oluşturmuş oldukları kusurlara doğal veya fiziksel kusurlar, kristale katkılama sonucu yabancı atomların oluşturmuş oldukları kusurlara ise kimyasal kusurlar denir. Doğal ve kimyasal kusurları kendi aralarında aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz.

Doğal Kusurlar

- a- Noktasal kusurlar
- b- Çizgisel kusurlar
- c- Düzlemsel kusurlar (Dislokasyonlar)
- d- Hacimsel kusurlar

Kimyasal Kusurlar;

- a- Yerine yerleşme
- b- Arayer atomları
- c- Kusur çiftleri
- d- Daha kompleks kusurlar

Doğal kusurlardan olan noktasal kusurlardan kısaca bahsetmemiz gerekmektedir.

**Boşluklar:** Çok yüksek sıcaklıklara doğru gidildikçe kristal örgüdeki bir atomun yerinden çıkmasıyla oluşur.

**Arayer atomları:** Yerinden çıkan atomların arayerlere yerleşmesi sonucu oluşan kusurlardır.

**Ters yerleşim kusurları:** İki farklı atomdan meydana gelen bir kristalde bir atomun yerine diğer bir atomun yerleşmesiyle oluşan kusurdur.

**Kusur çiftleri:**

- a- **Boşluk çiftleri:** İki boşluğun bağ yapmasıyla oluşan kusurlardır.
- b- **Frenkel kusuru:** Bir boşlukla bir arayer atomunun bağ yapmasıyla oluşan kusurlardır.
- c- **Schootky kusuru:** İki arayer atomunun bağ yapmasıyla oluşan kusurlardır.
- d- **Daha kompleks kusurlar:** Kusurların birbirleriyle elektriksel veya mekanik olarak etkileşmesi ile oluşan kusurlardır[1].

## 2.8 Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarına Etki Eden Faktörler

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığına etki eden faktörler aşağıda verilmektedir.

- 1- Sıcaklık
- 2- Basınç
- 3- Magnetik alan
- 4- Elektrik alan
- 5- Kusur Konsantrasyonu[1].

### 2.8.1 Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık arttıkça kristal örgünün titreşimi artar ve kristal örgüsü genişler. Çoğu yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı küçülür. Bu ise soğurmanın uzun dalga boylu bölgeye kaymasına sebep olur. Bunun dışında sıcaklığın artmasıyla birlikte kristaldeki elektron-fonon etkileşmesi artar. Yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlılığı aşağıdaki ifade ile verilir.

$$\frac{dE_g}{dT} = \left( \frac{dE_g}{dT} \right)_p + \left( \frac{dE_g}{dT} \right)_{e-f} \quad (2.13)$$

Bu ifadedeki ilk terim sabit basıncın etkisini temsil etmektedir. Basınçla kristal örgü değişecektir ve kristalde bir bozulma meydana gelecektir ve bunun sonucunda yasak enerji aralığı değişecektir. Bu terim aşağıdaki eşitlik yardımıyla ifade edilir.

$$\left( \frac{dE_g}{dT} \right)_p = 2b(\pm C_n \pm C_p) \quad (2.14)$$

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

- a) Dışarıdan uygulanan basınç
- b) Kristal örgüsü içerisinde oluşan basınç

Yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlılığı, Debye sıcaklığından düşük sıcaklık bölgesinde;

$$E_g(T) = E_{g0} - \alpha \frac{T^2}{T + \theta} \quad (2.15)$$

denklemleri ile değişir. Buradaki  $\alpha = dE_g/dT$ ,  $\theta$ , debye sıcaklığı,  $E_{go}$  mutlak sıfırda yasak enerji bandının enerji değeridir.  $T > \theta$  olduğunda yasak enerji aralığı sıcaklığa kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Elektron-fonon etkileşmesi fazladır ve değerce negatiftir. Düşük sıcaklıklarda ise  $E_g$  sabittir ve sıcaklığa bağlı değildir[1].

### 2.8.2 Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Elektrik Alanın Etkisi

Dış elektrik alanına yerleştirilen yarıiletkenlerde enerji bantlarının bükülmesi gözlenebilir. Bu durumda elektronlar valans bandından iletkenlik bandına tünelleme yoluyla geçerler. Tünel engelinin yüksekliği;  $d = E_g/e\delta$  ile verilir. Burada tünelleme engelinin yükseklik enerjisi  $E_g$ , tünel engel yüksekliği  $d$  ve dış elektrik alanın potansiyeli  $\delta$ 'dır.  $\delta$  arttıkça engel yüksekliği azalır ve elektronların tünelleme yoluyla geçişi kolaylaşır. Dış elektrik alan altında kalan yarıiletkenlere ışık demeti düşürüldüğünde elektron geçişi, dış elektrik alanının olmadığı duruma göre  $h\nu$  enerjisinden daha küçük enerji ile mümkün olmaktadır.  $\delta \neq 0$  olduğunda elektron geçişine uygun  $h\nu$  değeri yasak enerji aralığının küçük değerinde de mümkündür. Bu durumda engel yüksekliği daha da azalır[1].

### 2.9 Katılarda Lüminesans Olayları

Farklı yöntemlerle farklı enerjilerin ışık enerjisine dönüştürülmesi olayına lüminesans denir. Lüminesans bir maddeye belirli bir enerji verilmesi sonucunda  $E_1$  ve  $E_2$  enerji seviyeleri arasındaki enerji farkına bağlı olarak dalga boyu  $\lambda$  olan radyasyon yayınlanacaktır.

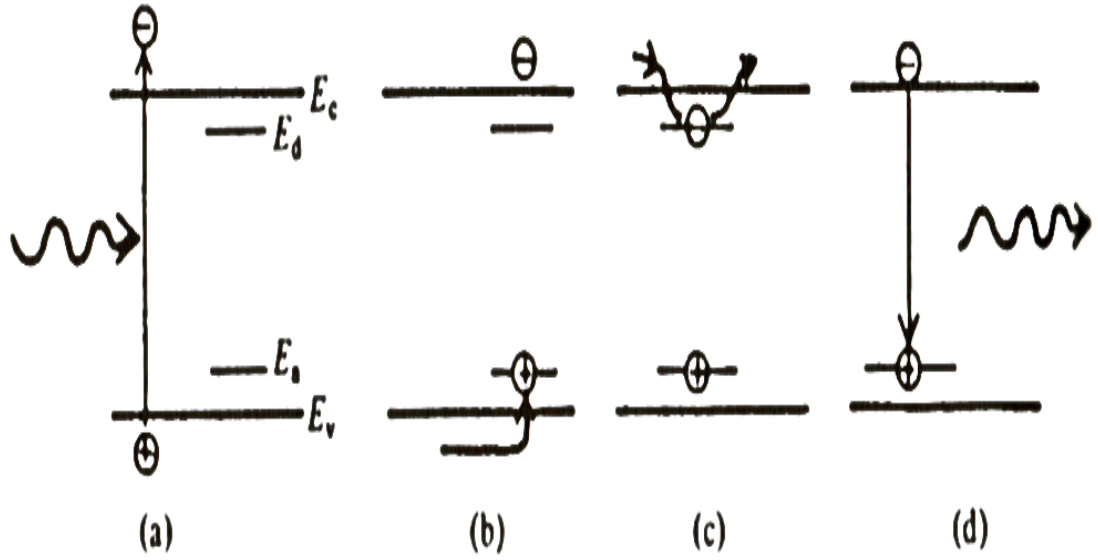
$$\frac{hc}{\lambda} = E_2 - E_1 \quad (2.17)$$

$E_1$  ve  $E_2$  enerji seviyelerinin iki grubu olduğundan, genelde bir tek yayma dalga boyu yerine dalga boylarının bir bandı gözlenir. Uyarma mekanizması kapatıldığında parıldamanın  $E_1$  ve  $E_2$  enerji seviyeleri arasındaki geçişin ömrüne eşit bir zaman daha

devam etmesi beklenir. Karakteristik lüminesansta uyarma enerjisi genelde aktivator iyonuna çok çabuk ( $10^{-8}$  sn'den daha az zamanda) aktarılır. Bundan sonra lüminesansın devamlılığın tamamen aktivatorün uyarılmış seviyelerinin ömürlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Atomik elektrik dipol geçişleri için bu  $10^{-8}$  sn mertebesindeyken, böyle geçişlerin yasaklanmış olması bu süreyi daha da uzatabilir[80].

Lüminesansın karakteristik olmayan maddelerinde aktivator ve aktivator ortakları genelde bir arada bulunurlar. Bunlar maddede alıcı ve verici (akseptör ve donör) enerji seviyelerini oluştururlar. Fosforlarda bu enerji seviyeleri sırasıyla, boşluk (deşik) ve elektron kapanları (tuzak) olarak bilinir. Katı içinde enerji soğurulması fazladan elektron-boşluk çiftleri üretir ve bundan dolayı boşluk yakalama olasılığı, elektron yakalama ihtimalinden oldukça büyük olduğundan fazlalık boşlukların birçoğu çabukça yakalanır. Böylece yakalanmış bir boşluğun komşuluğunda kendini bulan elektron bu boşlukla birleşerek lüminesans üretebilir ve fotonları yayınlayabilir. Bununla birlikte, elektronlar kristal boyunca ilerleyince kendilerini yakalanmayla karşı karşıya bulurlar[81].

Elektron kapanları, serbest boşlukların yeterli sayıda bulunduğu yerlerde yeniden bir araya gelme (rekombinasyon) merkezleri olarak rol oynayabilir, fakat yakalanma olasılıklarındaki farklılık buna engel olur. Bunun yerine bir elektron, ısıl uyarma yoluyla serbest bırakılmadan önce belli zaman içinde kapanda kalır. Böylece yeniden yakalanma veya yakalanmış bir boşluk ile yeniden birleşmeye devam eder. Bir elektronun bir kapanda geçirdiği süre,  $(E_c - E_d)$  iletim bandının altındaki kapanın derinliği ve  $T$  sıcaklığına bağlıdır. Birim zaman başına kaçma ihtimalinin  $Q \exp[-(E_c - E_d)/kT]$  olduğu bulunmuştur. Burada  $Q$  yaklaşık olarak  $10^{-8}$  sn'ye eşit olan bir sabittir. Böylece, oldukça derin kapanlar (yani büyük  $E_c - E_d$ ) ve düşük sıcaklıklarda, bir kapanda geçirilen zaman uzun olabilir. Bu, uyardıya ara verdikten sonra lüminesansın bir süre daha devam etmesine yol açar[82].



**Şekil 2.13:** Elektron-hol üretimi ve yeniden birleşmesi işlemlerinin lüminesant maddelerde gösterimi. Elektron-hol parçacıkları (a) foton soğurulmasıyla oluşur. (b) holler alıcı tarafından çabucak tutulur. (c) Bununla birlikte böyle bir yeniden birleşme oluşmadan önce elektron bir donör bölgesinde tutulu olarak belli bir zaman geçirebilir. (d) Elektronlar böylece bu tutulmuş hollerle yeniden birleşir ve parlama yayınının artmasına yol açar[83].

### 2.9.1 Lüminesans Türleri

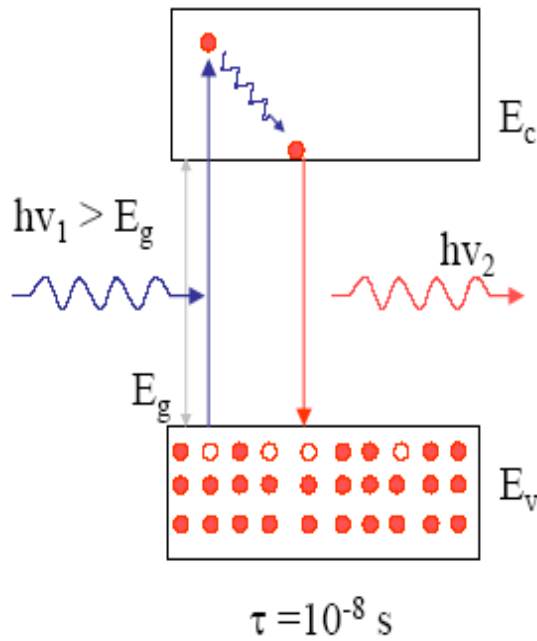
Atomlarda, uyarılmış durumlardaki elektronların ışımalı geçişler yoluyla düşük enerji seviyelerine ışımalı geçiş yapmaları Lüminesans olarak adlandırılmaktadır. Uyarma yollarına göre lüminesans türleri aşağıda verilmektedir[74].

**Fotolüminesans** yüksek enerjiye sahip bir fotonun soğurulmasıyla ışığın yeniden yayınlanması sonucu meydana gelir[74].

**Katodolüminesans** sürecinde uyarımlar elektron demetiyle bombardıman sonucu oluşturulur[83].

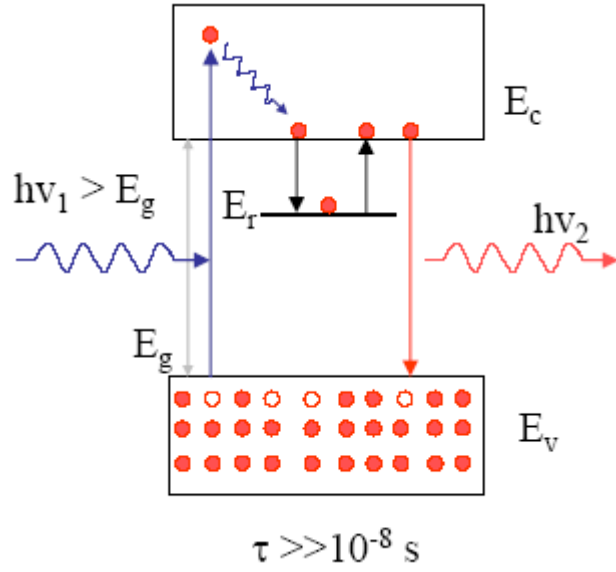
**Elektrolüminesans** olayında ışığın yayınlanmasına materyale uygulanan bir elektrik alan neden olmaktadır[74].

**Floresans** olayında uyarılmış sistem kendiliğinden taban durumuna döner. Bu  $\tau \sim 10^{-5} - 10^{-8}$  sn gibi bir zamanda gerçekleşir. Bu olayda uyarıcı ışık ortadan kalkarsa, maddenin ışık yayması devam etmez[84]. Floresans olayı şematik olarak Şekil 2.14’de verilmiştir.



**Şekil 2.14:** Yarıiletken malzemelerde gözlenen floresans süreci[73].

**Fosforesans** olayı lüminesansı meydana getiren etkinin ortadan kalkmasından sonra maddenin bir süre daha ışık yaymaya devam etmesi durumudur. Bunun sebebi fosforesant maddelerde kristal örgüde bulunan tuzakların lüminesans sürecini uzatmasıdır[73]. Fosforesans olayı şematik olarak Şekil 2.15’de gösterilmektedir.



Şekil 2.15: Yarıiletkenlerde gözlenen fosforesans süreci[73].

**Radyolüminesans** radyoaktif parçalanma ürünleri olan  $\alpha$ ,  $\beta$  parçacıkları ve  $\gamma$  ışınları ve aynı zamanda kozmik radyasyonun etkisi ile oluşan ışımalaradır. Parçacıklar sayacının çalışma prensibi radyolüminesansa dayanır. Ayrı-ayrı parçacıkların lüminesant madde üzerine gelmesi halinde oluşan parıltılar radyolüminesans ile alakalıdır[85].

**Kimyasal Lüminesans** Kimyasal reaksiyon oluşumu esnasında meydana gelen ışımadır. Bu halde lüminesans uyarma enerjisi, reaksiyona giren maddelerin kimyasal enerji fazlalığından dolayı elde edilir. Kimyasal lüminesansa örnek olarak; fosforun oksitlenmesi halinde ortaya çıkan ışıma gösterilebilir. Değişik canlı organizmalarda (ateş böcekleri v.b.) görünen ışıma, onlarda oluşan kimyasal işlemlerle alakalıdır. Bu çeşit ışıma bio lüminesans olarak bilinir[85].

**Tribolüminesans** olayı bazı maddelerde sürtünme sonucunda oluşan ışımalaradır. Kristallerin mekaniksel olarak sıkıştırılması halinde oluşan lüminesant ışıma, kristal lüminesans olarak adlandırılır. Bu iki lüminesans durumunda ışıma, sürtünen yüzeylerde ve sıkıştırma halinde oluşan kırılma yerlerinde elektrik alanların oluşması ile ortaya çıkan boşalma sonucunda meydana gelen mor ötesi ışıma şeklinde olur. Ultrases

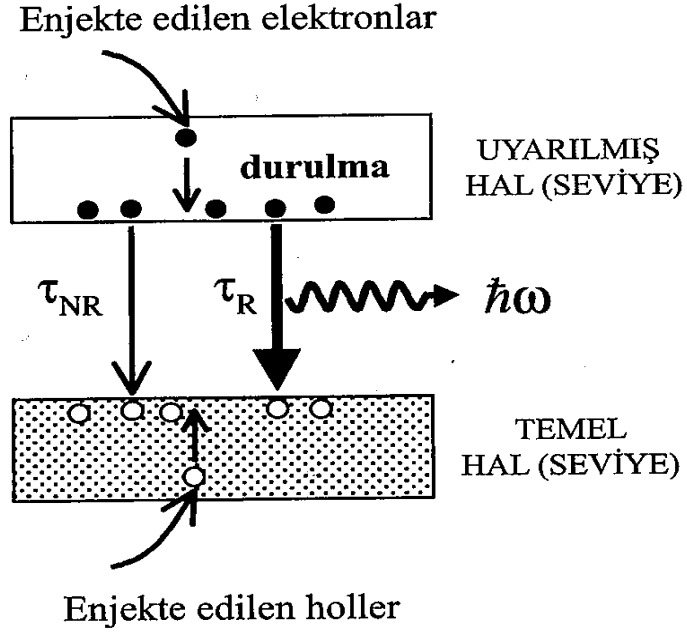


dalgalarının bazı madde çözeltileri içinde yayılmasında ortaya çıkan lüminesans ışımaya, iyonlu lüminesans olarak adlandırılır. Bu durumda ışımaya, sıvı içinde ultrases dalgalarının yayılması sonucunda oluşan küçük boşluklardaki elektrik boşalması ile meydana gelir. Tribolüminesans özelliği sergileyen minerallerin tipik örnekleri florit, sfalerit, lepidolit, feldispat ve kalsittir[85].

**Termolüminesans**, lüminesansın diğer özel bir türüdür. Termolüminesans dondurulmuş fotolüminesans olarak da adlandırılabilir. Doğadaki çoğu flüoritler radyoaktif ışınların etkisiyle mavi ve mor renkle birlikte termolüminesans özellik kazanmıştır. Bu mineraller yaklaşık olarak 300 °C sıcaklığa kadar ısıtıldığında kendiliğinden lüminesans ışınlar saçmaya başlar. Bu arada mor-mavi rengi de kaybolur. Flüorite yapay radyum ışını ile tekrar renklendirme ve termolüminesans özelliği kazandırmak mümkündür. Bazı elmas krenon spinel, kuvars, kalsit, apatit, zirkon, volastonit minerallerinde ısıtılmaları halinde termolüminesans özellik kolayca görülebilir[86].

Fotolüminesans ve elektrolüminesansın her ikisinin de içermiş olduğu fiziksel süreçler soğurmada olanlardan daha karmaşıktır. Bu durum, lüminesansla ışık üretiminin katılardaki enerji durulma mekanizmalarıyla yakından bağlı olmasındandır. Ayrıca, yayılım spektrumunun şekli kendi bantlarındaki elektronlar ve boşlukların termal dağılımlarından etkilenir. Bu nedenle emisyon verimliliği ve lüminesans spektrumunun iyi anlaşılması için önce taşıyıcıların emisyon oranları ve termal dağılımları göz önüne alınmalıdır.

Şekil 2.16, bir katıdan ışık yayınlandığı zaman meydana gelen başlıca süreçleri göstermektedir. Uyarılmış durumdaki bir elektron valans bandındaki boş bir duruma düştüğü zaman foton yayınlanır. Bunun gerçekleşebilmesi için önce elektronlar yüksek enerji seviyelerine uyarılmalı sonra emisyonun gerçekleştiği duruma durulmalıdırlar. Bu durum iletim bandının dibine olabilir, ancak farklı seviyeler olmalıdır. Geçiş için düşük enerji seviyesi boş olmadıkça foton yayınlanamaz, çünkü Pauli ilkesi aynı enerji seviyesinde iki elektronun bulunmasına izin vermez. Boş olan düşük seviye uyarılmış durumdaki elektronların enjeksiyonuna benzer bir yolla taban durumundaki enjekte edilmiş boşluklar tarafından üretilir.



**Şekil 2.16:** Bir katı içerisinde meydana gelen lüminesans sürecinin genel şeması[74].

İki seviye arasındaki ışımlı geçişler için kendiliğinden emisyon oranı  $A$  Einstein katsayısıyla belirlenir. Eğer üst seviye  $t$  zamanında  $N$  popülasyonuna sahipse ışımlı emisyon oranı aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\left( \frac{dN}{dt} \right)_{\text{ışımlı}} = -AN \quad (2.18)$$

Bu, belirli bir zamanda yayılan fotonların sayısının  $A$  geçiş katsayısı ve üst seviyenin popülasyonunun her ikisiyle de orantılı olduğunu gösterir. Oran eşitliği aşağıdaki gibi çözülebilir;

$$N(t) = N(0)\exp(-At) = N(0)\exp(-t/\tau_R) \quad (2.19)$$

burada  $\tau_R = A^{-1}$ 'dir ve ışımlı geçişin süresidir. Geçişler büyük soğurma katsayılarına, ayrıca yüksek emisyon olasılıklarına ve kısa ışıma sürelerine sahiptir. Bununla birlikte

soğurma ve emisyon olasılıklarının birbirine yakın olmaları soğurma ve emisyon spektrumlarının aynı olduğu anlamına gelmez. Bu yukarıdaki popülasyon faktöründen kaynaklanır. Bir geçiş yüksek emisyon olasılığına sahip olmalıdır fakat üst seviye dolduruluncaya kadar hiçbir ışık yayınlanmayacaktır.  $\nu$  frekansındaki ışıltama şiddeti aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$I(h\nu) \propto |M|^2 g(h\nu) \times \text{seviye doluluk faktörleri} \quad (2.20)$$

Buradaki doluluk faktörleri ilgili üst seviyenin işgal edilme ve düşük seviyenin boş olma olasılıklarını verir. Diğer iki terim, matris elemanı ve Fermi'nin altın kuralı yoluyla kuantum mekaniksel geçiş olasılığını belirleyen geçiş için durumların yoğunluğudur. Buradaki önemli nokta elektronların iletim bandı içerisinde çok hızlı bir şekilde düşük seviyelere durulması ve sonra istatistiksel mekanik yoluyla hesaplanabilen termal dağılım oluşturmasıdır. Normal koşullarda elektronlar  $\sim k_B T$  ile orantılı bir şekilde iletim bandının tabanına dururlar. Boşluklar da benzer durulma süreçlerini takip ederler. Işık, termal olarak işgal edilmiş elektron-boşluk durumları arasında yayılır ve bu yüzden sadece iletim bandındaki düşük seviyelerden dar bir enerji aralığı içerisinde yayılacaktır. Bu, bandın tabanından ne kadar uzak olduğu fark etmeksizin iletim bandının içerisindeki herhangi bir duruma fotonların soğurulabildiği soğurma spektrumuyla zıt bir durumdur[74].

Uyarılmış durumdaki elektronların taban duruma inmesi yoluyla oluşan tek mekanizma ışımali emisyon değildir. Uyarılmış durum ile taban durumu arasındaki bir başka alternatif Şekil 2.16'da gösterilen ışımalsız durulma olasılığıdır. Örneğin elektron, fonon yayma yoluyla ısı enerjisi olarak uyarılma enerjisini kaybedebilir veya enerjisini safsızlıklara veya tuzak (kapan) adı verilen örgü kusurlarına aktarabilir. Eğer ışımalsız durulma süreçleri ışımali geçişlere oranla daha kısa bir sürede meydana gelirse çok küçük bir ışık yayılacaktır. Lüminesans verimi  $\eta_R$ , ışımalsız süreçler mümkün olduğunda uyarılmış durumun popülasyonu için oran eşitliği yazılarak hesaplanabilir.

$$\left( \frac{dN}{dt} \right)_{\text{toplam}} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -N \left( \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \right) \quad (2.21)$$

Bu eşitliğin sağ tarafındaki iki terim sırasıyla ışımalı ve ışısız geçiş oranlarını göstermektedir.  $\tau_{NR}$  ışımama süresidir.  $\eta_R$ , ışımalı emisyonun toplam uyarılmaya oranı olarak verilir. Bu, Eşitlik 2.18'in Eşitlik 2.21'e bölünmesiyle elde edilir;

$$\eta_R = \frac{AN}{N(1/\tau_R + 1/\tau_{NR})} = \frac{1}{1 + \tau_R/\tau_{NR}} \quad (2.22)$$

Burada  $A = \tau_R^{-1}$  olduğu gerçeğini kullandık. Eğer  $\tau_R \ll \tau_{NR}$  ise o zaman  $\eta_R$  bire yaklaşır ve mümkün olabilecek maksimum ışık yayılır. Diğer taraftan eğer  $\tau_R \gg \tau_{NR}$  ise  $\eta_R$  çok küçük olur ve verimsiz bir ışık yayımı gerçekleşir. Böylece lüminesansın verimi, ışımalı sürecin ömrünün ışısız sürecin ömründen daha kısa olmasını gerektirir. Burada tartışılan ilkeler çok geneldir ve katılardaki ışığın emisyonu olgusunun geniş bir bölümüne uygulanabilir[74]. Aşağıda bantlar arası geçişlerde üretilen lüminesans konusu açıklanmaktadır.

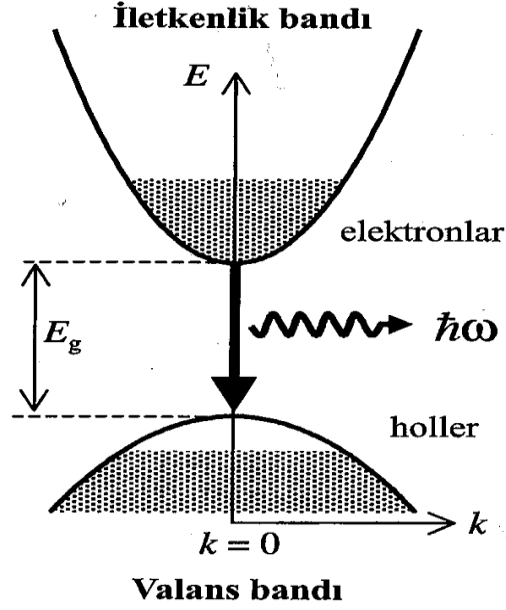
## 2.9.2 Bantlar Arası Lüminesans

Yarıiletkenlerde bantlar arası lüminesans, bir elektron iletim bandına uyarıldıktan sonra bir foton yayarak tekrar valans bandına düştüğünde meydana gelir. Bu düşmeye eş zamanlı olarak iletim bandındaki elektron ve valans bandındaki boşluk sayısı azalır. Böylece bantlar arası lüminesans elektron-boşluk çiftinin yok olmasına bağlıdır ve bu elektron-boşluk çiftinin ışımalı yeniden birleşimi olarak bilinir. Direkt ve indirekt bant aralıklı materyallerin optik özellikleri arasında önemli farklılıklar vardır. Bu nedenle bantlar arası lüminesansı belirli tür yarıiletkenler için ayrı ayrı dikkate almalıyız[74].

### 2.9.2.1 Direkt (Doğrudan) Band Aralıklı Materyallerde Lüminesans

Şekil 2.17, doğrudan aralıklı bir yarıiletkende bantlar arası lüminesans süreçleri için bant diyagramını göstermektedir. Fotonlar, iletim bandının tabanındaki elektronların valans bandının tepesindeki boşluklarla yeniden birleşmesiyle yayılır. Tipik direkt

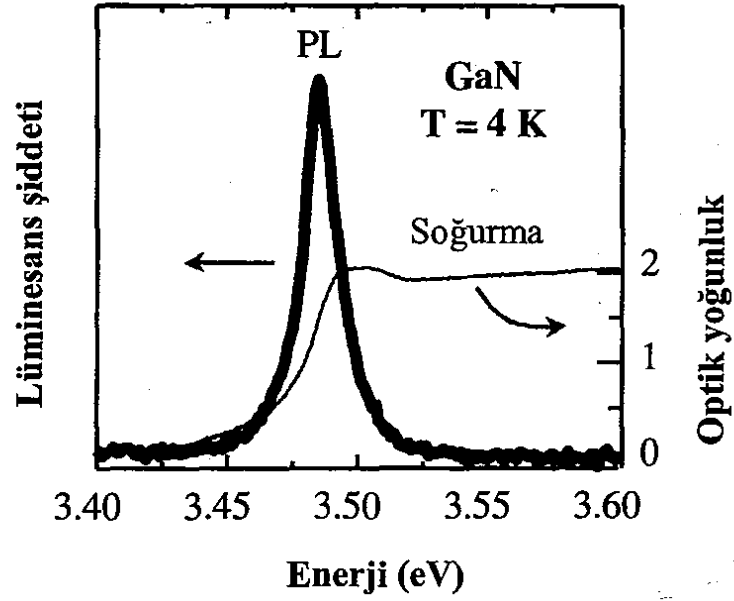
aralıklı yarıiletkenlerin valans ve iletim bandı arasındaki optik geçişler izinlidir ve büyük matris elemanlarına sahiptir. Bu, ışınım süresinin  $10^{-8}$ - $10^{-9}$ s aralığında oldukça küçük tipik değerlere sahip olduğu anlamına gelir. Bu yüzden lüminesans veriminin yüksek olması beklenir.



**Şekil 2.17:** Direk band aralıklı bir yarıiletkende bantlar arası lüminesans sürecinin şematik gösterimi[74].

Bantlara enjekte edilmiş elektronlar ve boşluklar fonon yayarak kendi bantları içerisinde düşük enerjili durumlara çok hızlı bir şekilde dururlar. Bu, elektronların Şekil 2.16'da gösterildiği gibi yeniden birleşimden önce iletim bandının tabanında ve buna benzer olarak boşlukların da valans bandının tepesinde toplandıkları anlamına gelir.

Fotonun momentumu, elektronun momentumu ile kıyaslandığında ihmal edilebilirse elektron ve boşluk benzer  $k$  vektörüne sahip bir şekilde yeniden birleşmelidir. Bu yüzden geçiş, Şekil 2.16'da gösterildiği gibi bant diyagramı üzerinde aşağıya doğru düşey bir okla gösterilmiştir. Emisyon  $k = 0$  yakınında meydana gelir ve enerjisi  $E_g$  olan bir fotona benzer. İlk durumda elektron ve boşlukların nasıl uyarıldığı fark etmez, her zaman lüminesans bant aralığına yakın enerjilerde elde edilir.

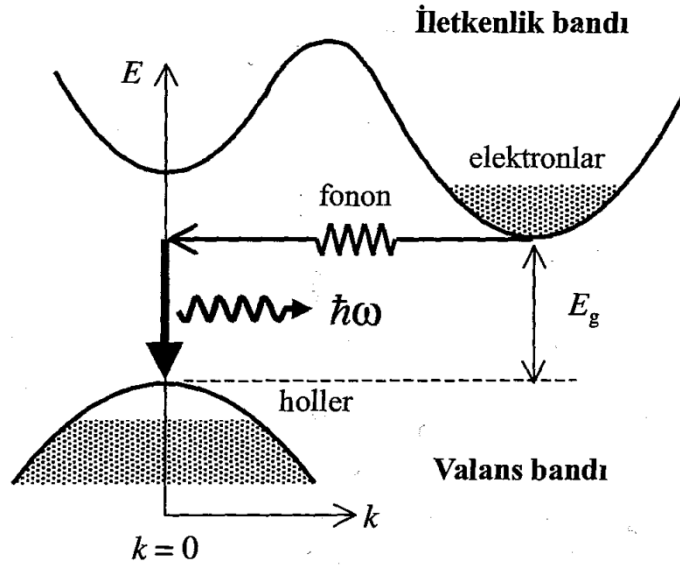


**Şekil 2.18:** 4K’de 0,5µm kalınlığında GaN’in lüminesans (kalın çizgi) ve soğurma (ince çizgi) spektrumu[74].

Şekil 2.18, doğrudan aralıklı yarıiletken olan galyum nitritin 4 K’deki lüminesans ve soğurma spektrumlarını göstermektedir. Bu sıcaklıktaki yasak enerji bant aralığı 3,5 eV olmaktadır. Soğurma,  $h\nu > E_g$  için sürekli bir soğurmayla  $E_g$ ’de genel bir eşik gösterirken lüminesans spektrumu bant aralığı enerjisine yakın dar bir emisyon çizgisinden ibarettir. Şekil 2.18’de gösterilen veriler emisyon ve soğurma spektrumları aynı matris elemanlarıyla belirlenmelerine rağmen aynı olmadıklarını göstermektedir. Optik soğurma için bant aralığı eşik enerjisiyle aynı olmasına rağmen optik emisyon enerjisiyle aynı değildir[74].

### 2.9.2.2 İndirek (Dolaylı) Band Aralıklı Materyallerde Lüminesans

Şekil 2.19, indirek aralıklı bir materyalde bantlar arası geçişlerde meydana gelen süreçleri açıklamaktadır. İndirek aralıklı bir materyalde iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu Brillouin bölgesinde farklı noktalardadır. Momentumun korunumu foton yayınlandığında bir fononun yayılması veya soğurulmasını gerektirir.



**Şekil 2.19:** Dolaylı band aralıklı bir materyalde bantlar arası lüminesans sürecinin şematik gösterimi[74].

Geçiş süresince bir fonon veya fotonun her ikisinin de yayılması gereksinimi, oldukça küçük bir geçiş olasılığıyla bunu ikincil süreç yapar. Bu yüzden ışıma süresi doğrudan geçişlerden çok daha uzun olur. Eşitlik 2.16'dan bunun lüminesans verimini düşürdüğünü görebiliriz. Bu nedenle dolaylı aralıklı materyaller genel olarak kötü ışık yayıcılarıdır. Bunlar sadece elde edilebilen hiçbir direk aralıklı materyal olmadığı zaman kullanılırlar. En önemli yarıiletkenlerden ikisi olan germanyum ve silisyum dolaylı band aralığına sahiptirler ve bu yüzden ışık yayıcı olarak kullanılmazlar[74].

### 2.9.3 Fotolüminesans

Bu tez çalışmasında büyütülen saf ve bor (B) katkılı InSe kristallerinin optik özelliklerinin araştırılmasında kullanılan yöntemlerden biri fotolüminesans olduğundan yarıiletkenlerde fotolüminesans ayrı bir başlık olarak ele alındı. Bir numune, yasak band aralığına eşit ya da daha yüksek enerjili bir optik kaynak (lamba, lazer v.b.) kullanılarak uyarıldığında, malzeme üzerine gelen fotonlar malzeme tarafından soğrulur. Numunenin uyarılması sonucunda, valans bandında bulunan elektron yeterli enerjiyi alıp valans

bandında bir boşluk bırakarak iletkenlik bandına geçer. Böylece elektron-boşluk (e-h) çifti oluşmuş olur. Uyarılma sonucunda üst enerji seviyelerine çıkan elektronlar, temel enerji seviyelerine bir foton salarak (ışıklı geçiş) geçiş yaptığında “fotoluminesans” gerçekleşmiş olur[87].

Fotoluminesans olayında numune uygun bir kaynak kullanılarak aydınlatılır, daha sonra numuneden çıkan ışık (foton) ışınım spektrometresi tarafından toplanarak dedektöre aktarılır. Dedektöre gelen optik sinyal, elektriksel sinyale çevrilir ve bilgisayar tarafından değerlendirilir. Numuneden gelen ışığın bu şekilde toplanarak, ışık şiddetinin dalgaboyuna ya da foton enerjisine karşı grafiği çizilerek analiz edilir. Fotoluminesans spektrumundan numuneyle ilgili olarak yasak bant aralığı ( $E_g$ ), alaşım yarıiletkenler için alaşım kompozisyonu tayini, ara yüzey pürüzlülüğü, malzeme kalitesi, katkı ve safsızlık atomlarının türü gibi önemli bilgiler elde edilebilir.

Fotoluminesans olayında numunenin uyarılması için kullanılan kaynaklar numunenin özelliklerine göre seçilir. Kaynak seçiminde önemli olan asıl parametreler, kaynağın numuneyi uyaracak enerjiye ve şiddete sahip olmasıdır. Kullanılan kaynağın enerjisi numunenin yasak enerji aralığına eşit ya da büyük olmalı ( $h\nu \geq E_g$ ) ve şiddeti ise elektron-boşluk geçişi taşıyıcı yoğunluğu üzerinde farklı bir fonksiyonel bağlılığa sahip olduğundan kontrol edilebilir olmalıdır.

Fotoluminesans ölçümü sağladığı avantajlardan ötürü numunelerin optik karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte, numune boyutu ve kalınlığı için bir sınırlama olmadığından ölçüm için numune hazırlanması gerekmez. Bu sebepten dolayı, bu teknik incelenecek numuneye ve numune yüzeyine zarar vermez. İncelenecek malzemenin sisteme yerleştirilmesi oldukça basit olduğundan, hızlı bir tekniktir. Fotoluminesans ölçümleri sıcaklığa karşı oldukça duyarlıdır, fakat basınç değişimine karşı duyarsızdır. Ölçümler düşük ve yüksek sıcaklıklarda yapılabilir. Düşük sıcaklıklarda yapılan fotoluminesans ölçümlerinde fonon ve saçılma etkileri daha az olacağından daha temiz bir spektrum elde edilir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan ölçümlerde de malzemenin devrede kullanımı sırasında ısınmaya bağlı performans değişimini anlamak amacıyla inceleme yapılır. Buna karşın oda sıcaklığında yapılan

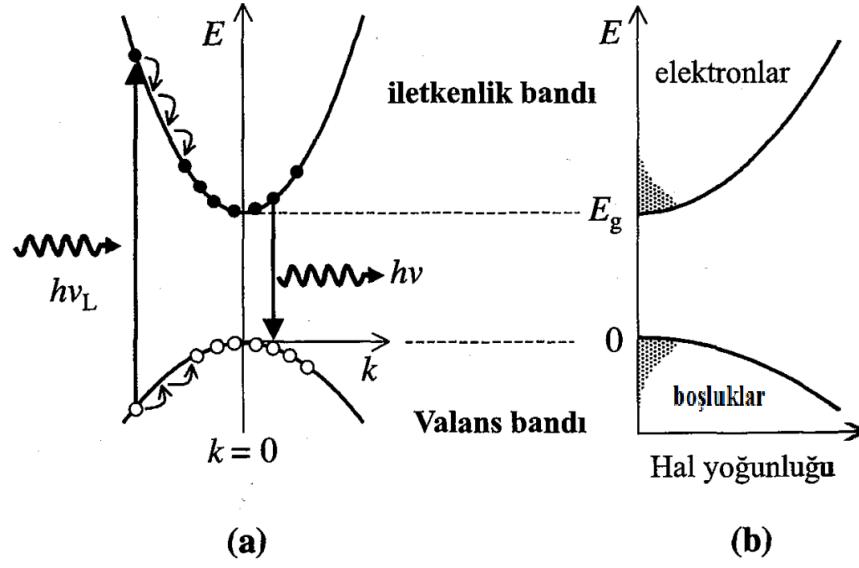


çoğu fotolüminesans ölçümleri pek çok araştırma için yeterlidir. Fotolüminesans tekniğinde; malzemeden yayılan ışık incelendiği için kullanılan yarıiletken malzemeler direk bant geçişli yarıiletken olmalıdır[87,88]. Burada, direk aralıklı bir yarıiletkenin enerjisinin yasak enerji bant aralığından büyük bir fotonla uyarılması sonucu meydana gelen ışık yayınlanması olayını daha detaylı olarak göz önüne alacağız.

### 2.9.3.1 Uyarılma ve Durulma

Doğrudan aralıklı bir materyaldeki fotolüminesans süreciyle aynı olan bant diyagramı Şekil 2.20 (a)'da verilmiştir. Lazer veya lamba gibi bir uyarma kaynağından gelen fotonlar soğurulur ve elektronları iletim bandına ve boşlukları valans bandına enjekte eder. Bu, kaynağın frekansı olan  $\nu$  ve dolayısıyla  $h\nu$ ,  $E_g$ 'den büyük olacak şekilde seçildiğinde gerçekleşir.

Elektronların ilk önce iletim bandının yukarısındaki durumlarda toplandığı Şekil 2.20'den görülmektedir. Elektronlar bu ilk durumlarda çok uzun süre kalmazlar, çünkü bunlar fonon yayarak enerjilerini çok hızlı bir şekilde kaybedip iletim bandının tabanında toplanırlar. Bu süreç Şekil 2.20 (a)'da iletim bandı içerisinde basamaklı geçişler olarak gösterilmiştir. Her bir basamak, korunum kanunlarını doğrulamak için doğru enerji ve momentuma sahip bir fononun emisyonuna karşılık gelir. Çoğu katıda elektron-fonon bağlanması çok güçlüdür ve bu saçılma olayları  $\sim 100$  fs'den küçük zaman ( $10^{-13}$ sn) dilimlerinde meydana gelir. Bu nanosaniye aralıklarındaki ışımaya sürelerinden daha hızlıdır ve bu yüzden elektronlar foton yaymadan çok önce iletim bandının tabanına durulabilirler. Aynı koşullar valans bandındaki boşlukların durulması için de geçerlidir[74].



**Şekil 2.20:** (a)  $\nu_L$  frekansında uyardıktan sonra direk aralıklı bir yarıiletkeninde PL süresince meydana gelen süreçlerin şematik diyagramı (b) Optik uyardıktan sonra elektronlar ve boşluklar için durumların yoğunluğu ve seviye dolulukları[74].

Elektron ve boşluklar fonon yayınımlı yoluyla durulduktan sonra bir foton yayıncaya veya ışımasız olarak yeniden birleşinceye kadar bantların dibinde beklemelidirler. Şekil 2.20 (b)'deki gölgeli bölgeler girilebilir durumların yoğunluğunu göstermektedir. Bantlardaki optik olarak uyarılmış elektron ve boşlukların dağılımları Fermi-Dirac istatistiği kullanılarak hesaplanabilir. Elektronların  $N_e$  toplam yoğunluk miktarı aydınlatma kaynağının gücüyle belirlenir ve aşağıdaki eşitliği doğrulamalıdır.

$$N_e = \int_{E_g}^{\infty} g_e(E) f_e(E) dE \quad (2.23)$$

Burada  $g_e(E)$  iletim bandındaki durumların yoğunluğudur ve  $f_e(E)$  elektronlar için Fermi-Dirac dağılımıdır. Durum yoğunluğu aşağıdaki şekilde verilmektedir.

$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2} \quad (2.24)$$

Burada  $m_e^*$  elektronun etkin kütesidir.  $T$  sıcaklığında bir yarıiletkenin iletim bandındaki elektronlar için Fermi-Dirac dağılımı aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$f_e(E) = \left[ \exp\left(\frac{E - E_F^C}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} \quad (2.25)$$

Bunun sadece iletim bandındaki elektronlara uygulanabileceğini göstermek için burada  $E_F$  Fermi seviyesine bir  $c$  üst simgesi eklendiğine dikkat edilmelidir. Bu gereklidir çünkü burada tek Fermi seviyesi değil elektronlarla boşlukların farklı Fermi seviyelerine sahip olduğu bir quasi-denge durumu söz konusudur.

Fermi integralleri, iletim bandının tabanındaki elektronun enerjisinden başlayarak değişkenleri değiştirme yoluyla daha açık bir forma sokulabilir. 2.24 ve 2.25 eşitlikleri 2.23 eşitliğinde yerine yazılırsa;

$$N_e = \int_0^{\infty} \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \left[ \exp\left(\frac{E - E_F^C}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} dE \quad (2.26)$$

olur. Burada  $E_F^C$  iletim bandının tabanından itibaren ölçülür. Benzer işlem boşluklar için de yazılabilir.

$$N_h = \int_0^{\infty} \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \left[ \exp\left(\frac{E - E_F^V}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} dE \quad (2.27)$$

Burada  $E = 0$  valans bandının tepesine karşılık gelir ve enerji aşağı doğru ölçülür. Boşluklar için  $E_F^V$  Fermi enerjisi de yine valans bandının tepesinden aşağı doğru ölçülür. Burada foto uyarma eşit sayıda elektron ve boşluk oluşturduğundan dolayı  $N_e$ 'nin  $N_h$ 'a eşit olduğuna dikkat edilmelidir[74].

## 2.10 Sabit Fotoakım Yöntemi (CPM)

Optik soğurma katsayısı, optik geçirgenlik ölçümlerinden  $\alpha(h\nu)d > 1$  koşulu sağlanıyorsa yüksek duyarlılıkta elde edilebilir[89,90]. Daha küçük soğurma katsayılarını ölçebilmek için çok farklı yöntemler önerilmiştir. Sabit fotoakım yöntemi (Constant Photocurrent Method, CPM) bu yöntemlerden birisidir ve temelde incelenen numunenin dalgaboyuna bağlı fotoiletkenliği kullanılarak düşük soğurma katsayılarının belirlenmesi ilkesi ile çalışır. Sabit fotoakım yönteminin rahat anlatılabilmesi için fotoiletkenliğin optik soğurma katsayısı ile değişiminin aşağıdaki gibi yazılması gerekir[90].

$$\sigma_p = e\mu_n\tau_n F(1 - R)\eta \frac{1 - e^{-\alpha d}}{d} \quad (2.28)$$

Bu eşitlik, düşük soğurma katsayıları için  $\alpha d < 1$  olduğundan üstel terim seriye açılarak;

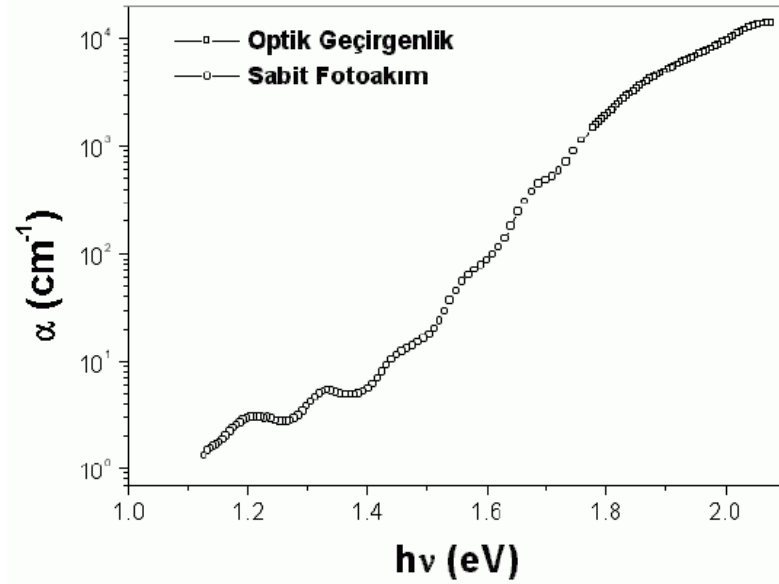
$$\sigma_p = e\mu_n\tau_n F(1 - R)\eta\alpha \quad (2.29)$$

şeklinde yazılır. CPM deneyinin yapıldığı foton enerjisi aralığında optik yansımaya verisi,  $R(E)$ , foton enerjisine oldukça zayıf bağlıdır.  $R$ 'nin dalga boyu bağımlılığı belirlenerek getirdiği katkı ölçümlere eklenebilir. Kuantum verimliliği ( $\eta$ ) 150-300 K sıcaklık aralığında, aynı foton enerjisi değerlerinde 1 olarak bulunmuştur. Diğer çarpanlar yanında  $R(E)$  ve  $\eta$  için yapılan kabullerden gelecek hatalar yok sayılabilir.

Eşitlik 2.29'da foton enerjisine en çok bağlı değişken, ömür süresi,  $\tau_n$ 'dir. Sözde Fermi düzeylerinin birbirine yaklaşması etkin yeniden birleşme merkezlerinin sayısını azaltır. Bu da ömür sürelerinin artmasına neden olur.  $\tau_n$ 'nin değerinin değişmemesi için sözde Fermi düzeylerinin konumlarının deney süresince değişmez tutulması gerekir. Fotoakım değişmez tutulduğu için yöntemin adı buradan gelir ve sözde Fermi düzeylerinin ölçüm sırasında değişmez kalması sağlanır. Sabit fotoakım, foton enerjisi artırılırken foton akısının uygun biçimde ayarlanması ile sağlanır. Ölçülen fotoakımın sabit kaldığı bu koşul altında Eşitlik 2.29;

$$\alpha(h\nu) = \frac{Sabit}{F(h\nu)} \quad (2.30)$$

şeklinde yeniden yazılabilir.  $ad > 1$  durumu için hesaplanan soğurma katsayıları gerçek değerlerdir. CPM sonucu elde edilen veriler ise bağıl verilerdir. Bu nedenle Eşitlik 2.30 ile verilen “Sabit” in değeri CPM spektrumu optik geçirgenlik ölçümlerinden elde edilen soğurma spektrumu verilerine karşılaştırılır. Böylece, optik geçirgenlik ve yansıma ölçümleri ile sabit fotoakım yöntemi kullanılarak geniş bir aralıkta optik soğurma katsayısının foton enerjisine bağlılığı bulunabilir. Şekil 2.21’de standart bir a-Si:H örneğinin soğurma spektrumu verilmektedir[90].

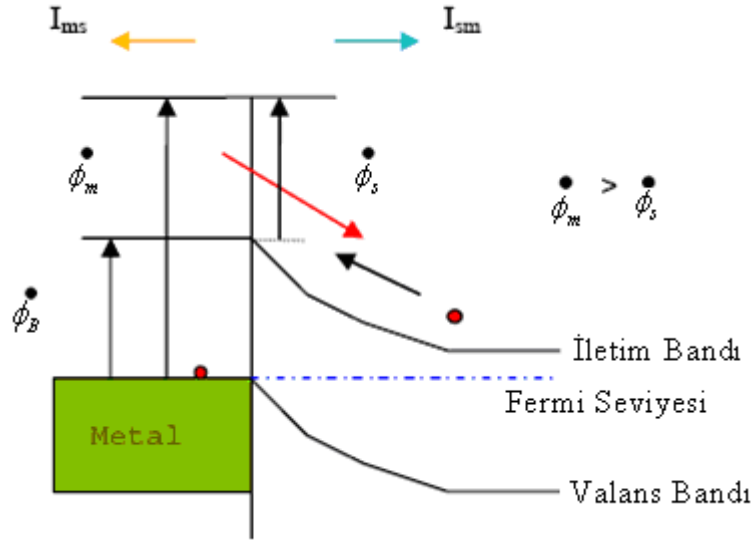


**Şekil 2.21:** a-Si:H örneğinin CPM ve optik geçirgenlik verisinden elde edilen soğurma spektrumu[90].

Bahsettiğimiz bu yöntem, numunenin üzerine düşen ışığın sürekli olmasından ötürü DC-Sabit Fotoakım Yöntemi olarak da adlandırılır.  $ad \ll 1$  durumu için optik soğurma katsayısı bulma yöntemi olarak geliştirilmiş DC-CPM dışında yöntemler de vardır[90]. Foto-ısıtıl kırınım spektroskopisi[91], AC-CPM, mutlak CPM[92], geçirgenlik kipi CPM[93] ve çift demetli fotoiletkenlik yöntemi[94,95] bu yöntemler arasında sayılabilir.

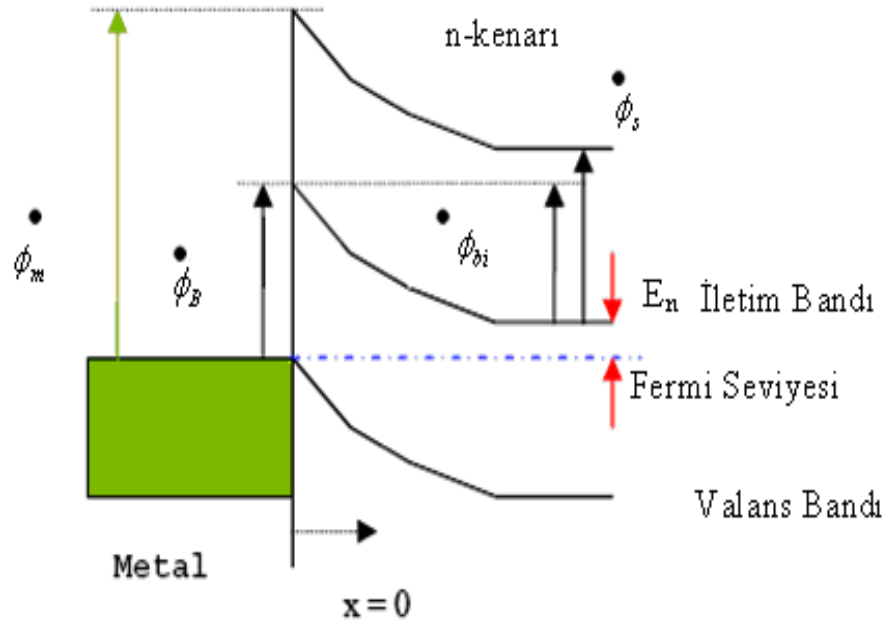
## 2.11 Schottky Eklemleri

Düzenleyici bir cihaz, metal bir malzeme yarıiletken bir malzeme ile elektriksel bağlantı içinde olduğunda oluşur ve Schottky eklemi olarak bilinir. Schottky ekleminin çalışma prensibi Şekil 2.22’de gösterildiği gibi  $\phi_B$  metal yarıiletken ara yüzeyi bariyeri boyunca yük taşıyıcısının enjeksiyonuna bağlıdır.

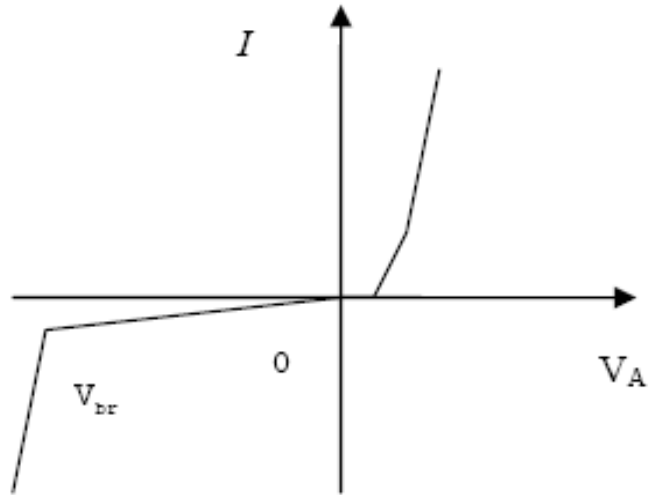


Şekil 2.22: Schottky ekleminin çalışma prensibi[10].

Taşıyıcıların difüzyonu akım akısından sorumlu olduğundan Schottky eklemlerinin oluşması bir p-n ekleminden oldukça farklıdır. Bütün metal yarıiletken ara yüzeyleri bir Schottky eklemi oluşturmayacaktır. Bir n-tipi yarıiletken için, eğer metalin iş fonksiyonu  $\phi_m$ , (sonsuzdaki potansiyel ile Fermi enerjisi arasındaki enerji farkı) yarıiletkenin iş fonksiyonu  $\phi_s$  den büyük ise Schottky eklemi oluşur. Yani metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin çalışma fonksiyonundan küçük olur. Schottky eklemleri tek taraflı basamak eklemine birçok yönden benzerdir. Mesela bir uzay yük bölgesi metal içerisine taşıyıcıların difüzyonunun bir sonucu olarak Schottky ekleminin yarıiletken tarafında bulunacaktır. Bu bölge, yüzeyinde oluşan görüntü yükü tarafından dengelenir ve böylece bütün eklem bölgesi nötrdür[10].



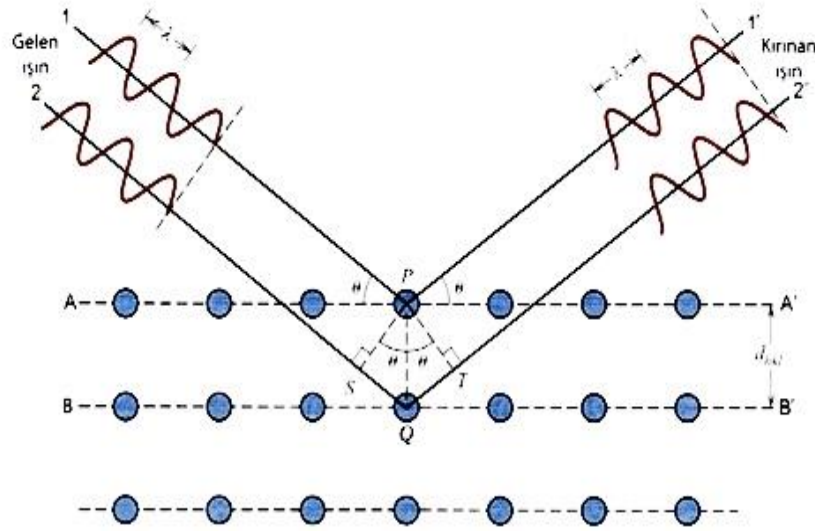
Şekil 2.23: n-tipi bir yarıiletkenin üzerinde oluşturulan bir Schottky ekleminin enerji band diyagramı[10].



Şekil 2.24: Akım-gerilim karakteristiği[10].

## 2.12 X-Işını Kırınımı: Kristal Yapıların Belirlenmesi

X-ışını kırınımı metodu (XRD), bir kristalin atomik veya moleküler yapısını belirlemede kullanılan en önemli karakterizasyon tekniklerinden birisidir. X-ışınları, kısa dalga boylarına sahip yüksek enerjili bir elektromanyetik ışığa biçimindedir. Dalga boyları, katılardaki atomlar arası mesafeler ile aynı mertebededir. Bir x-ışını demeti, herhangi bir katı malzemenin üzerine çarptığında, bu demetin bir kısmı, kat ettiği yol üzerinde bulunan atom veya iyonla ilişkili elektronlar tarafından her yöne doğru saçılır. İsminden de anlaşılacağı gibi XRD bir kırınım deseni olup kristaldeki düzlemlerden belirli doğrultularda kırılan ve aşağıda verilen Bragg şartını sağlayan x-ışınlarının hesaplanması ile elde edilir. X-ışınlarının periyodik atom dizileri tarafından kırılması için gerekli koşullar aşağıda verilmektedir. Şekil 2.25'de gösterilen, aralarında  $d_{hkl}$  kadar bir mesafenin bulunduğu, aynı Miller indislerine ( $h, k, l$ ) sahip A-A' ve B-B' ile gösterilen paralel iki atom düzlemini ele alalım.



Şekil 2.25: x-ışınların A-A' ve B-B' atom düzlemleri tarafından kırınımı[96].

Dalga boyu  $\lambda$  olan, paralel, monokromatik ve uyumlu (aynı fazlı) bir x-ışını demetinin, bu iki düzleme  $\theta$  açısı yapacak şekilde çarptığını farz edelim. Bu demette bulunan, 1 ve 2 sayıları ile gösterilen iki ışın, P ve Q atomları tarafından saçılmış olsun.  $\theta$  açısıyla



saçılan 1' ve 2' ışınları için, ışınların kat ettikleri mesafelerin farkı, dalga boylarının bir  $n$  tamsayı ile çarpımına eşit olması durumunda, yapıcı girişim meydana gelir. Bu ışınların kat ettikleri mesafelerin farkı  $\overline{SQ} + \overline{QT}$  olduğuna göre, kırınım koşulu aşağıda verilen Eşitlik 2.31 kullanılarak ifade edilebilir:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (2.31)$$

veya

$$n\lambda = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta$$

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2.32)$$

X-ışınları dalga boyu ve atomlar arası mesafeyi, kırınıma uğrayan ışının açısıyla ilişkilendiren bu basit denklem Bragg Kanunu olarak bilinir[8,78,79,96,97]. Ayrıca, yansıtma mertebesini belirten  $n$  değeri,  $\sin\theta$ 'nın alacağı değer biri geçmediği sürece, herhangi bir tam sayıya eşit olabilir (1, 2, 3, ...). Bragg Kanunu sağlanmadığında, girişim yapıcı olmayacağı için, düşük şiddetli bir ışın kırınımı meydana gelir. Her bir kristal yapılı katının kendine has XRD deseni olacağından kırınıma uğrayan ışınların açı ve şiddetleri ölçülerek kristaldeki atomların konumları, kimyasal bağları ve düzensizlikleri gibi birçok bilgi XRD deseninden elde edilebilir.

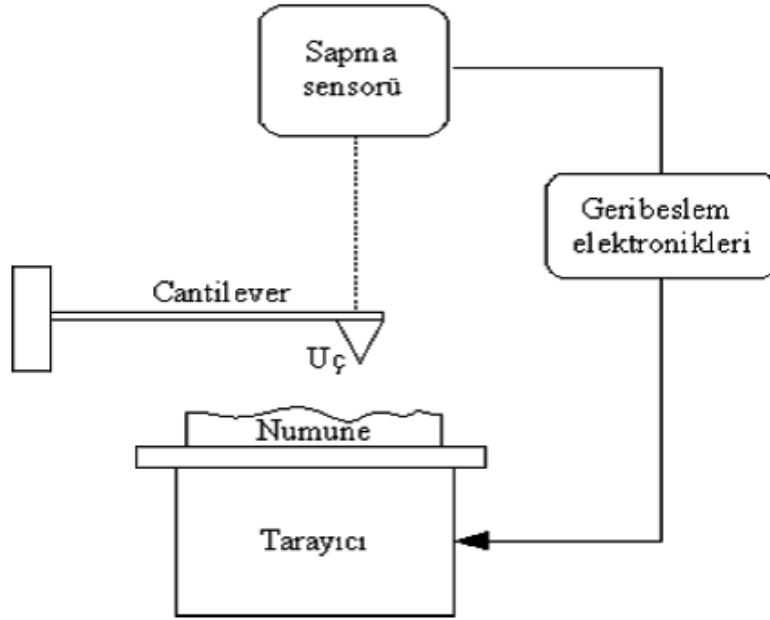
Ayrıca, XRD spektrumu kullanılarak Eşitlik 2.33'de verilen Scherrer formülü ile ortalama parçacık boyutları da bulunabilir.

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos\theta} \quad (2.33)$$

Burada;  $L$ , parçacık boyutu,  $k$ ; değeri 0.9 olan sabit,  $\lambda$ ; kullanılan x-ışınının dalga boyu,  $\theta$ ; incelenmekte olan pikin kırınım açısı ve  $B$ ; pikin yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM) olarak tanımlanır[98].

### 2.13 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

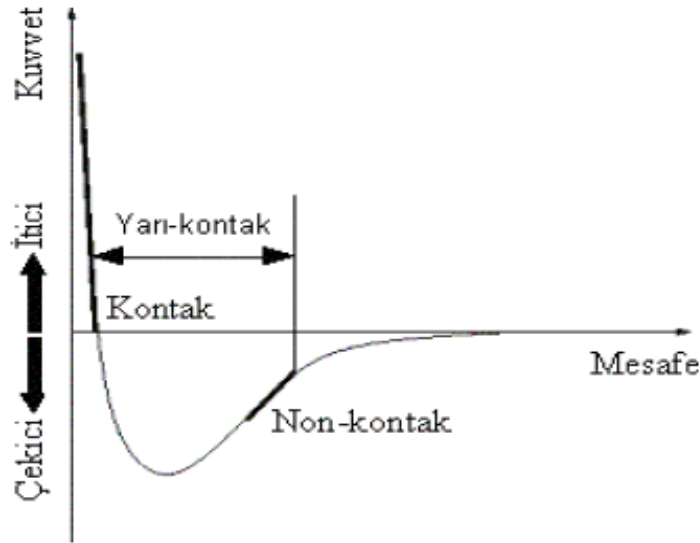
Taramalı tünelleme mikroskobu (STM) sayesinde çok sayıda iletken malzemenin yüzeyi atomik ölçekte başarılı bir biçimde araştırılmıştır. STM'nin başarıları yeni taramalı uç (probe) mikroskoplarının geliştirilmesini sağlamıştır. Bunlardan biri olan AFM, yüzey topografisini angstrom seviyesinden 100-150 mikrona kadar ölçebilen bir tekniktir. AFM 1986'da Binnig, Quate ve Gerber tarafından icat edilmiştir[99]. Teknik, uç-yüzey arasındaki atomlar arası etkileşimleri esas alır. Tipik bir AFM'nin çalışma prensibi oldukça basittir ve şematik olarak Şekil 2.26'da gösterilmiştir.



Şekil 2.26: AFM'nin çalışma prensibi[100].

Şekil 2.26'dan görüldüğü gibi "cantilever" in sonuna yerleştirilmiş birkaç mikron uzunluğunda atomik sivrilikte bir uç ile numune yüzeyi taranır. Tarama esnasında uç-yüzey arasındaki atomlar arası kuvvetler ( $10^{-11}$ - $10^{-6}$  N) "cantilever" in sapsmasına sebep olur. Bu sapma bir sensörle ölçülerek numune yüzeyinde taranan alanın yüzey topografisi elde edilir. AFM ile incelenen numunenin yüzey topografisinden büyüme modu, numunenin yüzey pürüzlülüğü, numune yüzeyindeki kusur tipleri ve kusur

yoğunluğu hakkında bilgi edinilebilir. Tekniğin en büyük avantajı STM'nin aksine incelenecek malzemenin elektriksel iletken olmasını gerektirmemesidir. AFM; benzer amaçlar için kullanılan diğer teknikler (SEM, TEM, STM) gibi vakum gerektirmez, hava ve sıvı içerisinde çalışabilir. Ayrıca kaplama v.b. numune hazırlığı gerektirmediğinden yüzeye zarar vermez. Bu nedenle çok yönlü, hızlı ve düşük maliyetli bir tekniktir. AFM'nin çözünürlüğü SEM'den daha iyidir, uygun şartlar sağlandığında STM ve TEM ile karşılaştırılabilecek düzeydedir. Görüntü boyutları (tarama alanı ve derinlik), görüntü kalitesinin ucun eğrilik yarıçapıyla sınırlı olması ve piezoelektrik malzemeden etkilenmesi AFM tekniğinin önemli dezavantajlarıdır. AFM ölçümleri kontak, non-kontak ve yarı-kontak (semicontact or tapping) olmak üzere üç farklı modda gerçekleştirilir. İşlemin modu uç-numune mesafesine göre belirlenir. Bunun için öncelikle uç ve numune yüzeyi arasındaki kuvvetlerin mesafeye bağlı değişiminin verildiği Şekil 2.27'yi göz önüne alalım.



**Şekil 2.27:** Uç-numune arasındaki van der Waals kuvvetinin mesafe ile değişimi[101].

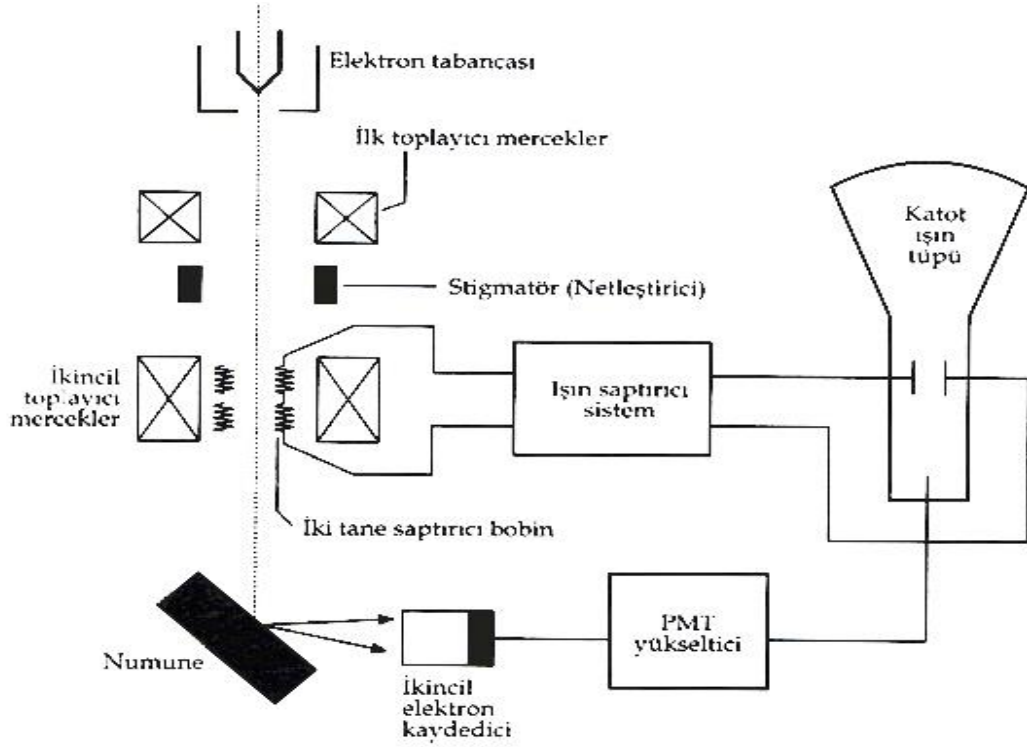
Ucun numuneye yaklaştırıldığı ilk durumda uç, numune yüzeyi tarafından zayıf bir biçimde çekilir (eğrinin sağ tarafı). Uç-numune mesafesinin azalmasıyla bu çekim, uç ve numune yüzeylerindeki atomların elektron bulutlarının birbirlerini elektrostatik olarak itmeye başladığı mesafeye kadar artar. Mesafenin biraz daha azalması

durumunda itici kuvvet artar ve net kuvvet kimyasal bağ uzunluğu mertebesinde (birkaç Å) bir mesafede sıfır olur. Bu noktada uç ile numune yüzeyi arasında fiziksel kontak başlar. Bundan sonraki daha yakın mesafelerde ise itici kuvvet baskındır (eğrinin sol tarafı). Kontak modda uç-numune mesafesi birkaç Å mertebesinde. Bu yüzden uç numune yüzeyi ile hafif fiziksel temas halindedir ve itici kuvvetlere ( $10^{-9}$  N) tabidir. Bu modda yüzey topografisi, sabit yükseklikte tarama sonucu cantilever sapmasından veya cantilever sapması sabit tutularak yüzey yükseklik değişiminden olmak üzere iki değişik şekilde elde edilebilir. Non-kontak modda ise uç-numune mesafesi yaklaşık 50-150 Å mertebesinde. Bu durumda uç zayıf çekici kuvvetlere tabidir. Bu çekici kuvvet kontak moddaki kuvvetlerden daha zayıftır ve kuvvet-mesafe eğrisinden de görüleceği üzere yüzey yükseklik değişimine daha az duyarlıdır. Bu yüzden bu modda yüzey topografisini elde etmek için kontak moddakinden farklı bir mekanizma kullanılır. Cantilever, rezonans frekansına yakın bir frekansta titreştirilir. Uç numuneye yaklaştırıldığında frekans veya genlikteki değişimler saptanır. Non-kontak ölçümler dış titreşimlerden, uç ve cantilever kalitesinden çok etkilenir. Yarı-kontak mod non-kontak modun biraz değişik şeklidir. Bu modda cantilever kendi rezonans frekansında titreştirilir. Uç her bir salınımında numune yüzeyi ile anlık fiziksel temas sağlar. Numuneye yaklaşma durumunda salınımın şiddetinde meydana gelen değişim esas alınır. Ancak bu modda kuvvetler non-kontak moddakinden daha yüksek olduğundan ölçüm ucun kalitesine veya dış titreşimlere karşı duyarsızdır[87,101].

## **2.14 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Taramalı elektron mikroskobunun yapısı şematik olarak Şekil 2.28'de gösterilmiştir. Elektron tabancasının V-şeklindeki tungsten filamanı vakum içerisinde yaklaşık olarak 2800 °C'lik sıcaklığa kadar ısıtılır. Termo-iyonik olayla tungstenden elektronlar salınır ve bunlar ~30 kV'luk negatif bir potansiyel yardımıyla filamandan itilirler. Havası boşaltılmış tüp içerisinde geçen elektronlar, tüpün etrafına yerleştirilmiş olan elektromanyetik mercekler (2 veya 3 tane) yardımıyla numune üzerine odaklanırlar. Tarayıcı bobinler odaklanmış elektron demetinin, numuneyi bir baştan bir başa taramasını sağlar. Numuneden yayınlanan elektronlar dedektörler tarafından toplanarak,

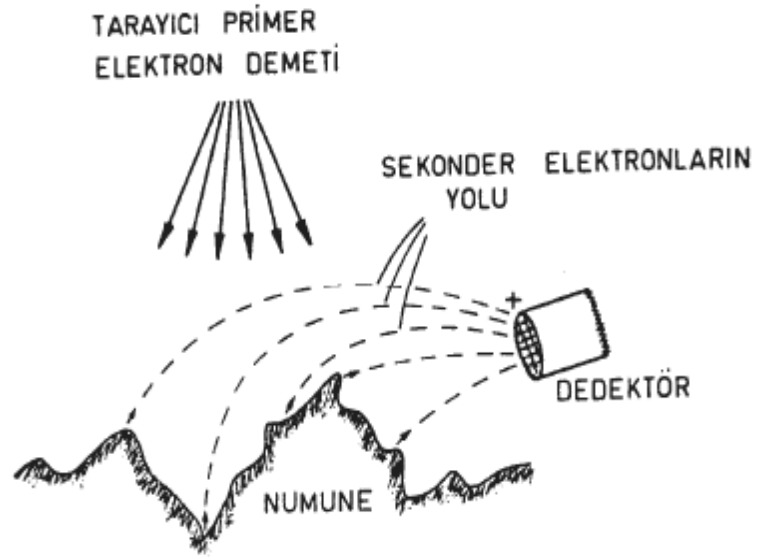
gelen demet ile eş zamanlı olarak taranan, katot ışınları tüpü üzerinde görüntü oluştururlar. Görüntü kontrastı, elektronik kontrol düğmelerinin ayarlanması ile geniş ölçüde değiştirilebilir[102]. SEM tekniğinde iki tür görüntü elde edilmektedir. Bunlar ikincil elektron ve geri saçılan elektron görüntüleridir.



Şekil 2.28: Taramalı elektron mikroskobunun şematik yapısı[78].

### 2.14.1 İkincil Elektron (SE) Görüntüsü

SEM'in en genel uygulama metodu olan SE görüntü tekniği, daha çok pürüzlü yüzeylerin (kırılma, aşınma v.b.) incelenmesinde uygulanır. Bu metot için bir sintilasyon sayıcısı ile birlikte +500 V'la yüklenmiş ince bir ızgara (grid) dedektör olarak kullanılır. Böylece oluşan elektrik alanı, Şekil 2.29'dan görüldüğü gibi, numunenin derin çukurlarındaki alçak enerjili SE'ları dahi, dedektör içerisine çekebilir.



**Şekil 2.29:** Yüzey pürüzlerinden yayınlanan ikincil elektronların (SE) dedektöre alınması[102].

Yayınlanan SE miktarı, bir dereceye kadar malzeme yüzeyinin atom numarasına, fakat daha çok yüzey topografyasına bağlıdır. Çünkü, SE çok kolay soğurulabilir ve ancak numune yüzeyine çok yakın bölgelerde üretilenler numunedan kaçabilirler. Bu sebeple SE görüntüleri yüksek ayırt etme gücü ve iyi kontrast gösterirler. Dedektör üzerindeki çekici kuvvet yardımı ile hemen hemen bütün SE'lar, numune ile dedektör arasındaki engellerden etkilenmeden toplanabilirler. Bu da CRT üzerinde oluşan görüntünün, numuneyi, dedektörün gördüğü gibi değil, gelen primer elektron demetinin gördüğü gibi göstermesi anlamına gelir[102].

#### 2.14.2 Geri Saçılan Elektron Görüntüsü (BSE)

BSE yüksek enerjili (~30 keV) olmaları sebebiyle +500 V'luk potansiyelde tutulmuş ince ızgara (grid) yardımıyla dedektöre doğru çekilmeleri kolay değildir. Bu elektronlar düzgün doğrular boyunca yayıldıklarından, ya numune yüzeyinin sintilasyon sayıcısına bakacak şekilde eğilerek ayarlanması, ya da numune yüzeyinin hemen üzerinde ince bir katıhal dedektörünün yerleştirilmesi gerekir. Bu görüntü metoduyla yüzey topografyası

hakkında faydalı bilgiler elde edilebilir; fakat malzemeci için bu metodun asıl avantajı, numunedeki farklı kimyasal elementlere karşı olan hassasiyetinde yatar. Düzgün bir yüzeyden elde edilen geri saçılan elektron görüntüsünün parlaklığı, direk olarak incelenen malzemenin atom numarasına ( $Z$ ) bağlıdır. Atom numarası büyük olan elementler, düşük atom numaralı elementlere nazaran, elektronları daha kuvvetli bir şekilde geri saçarlar. Alaşım veya bileşikler için görüntünün şiddeti, mevcut elementlerin oranlarına göre tayin edilen ortalama atom numarasına bağlıdır.

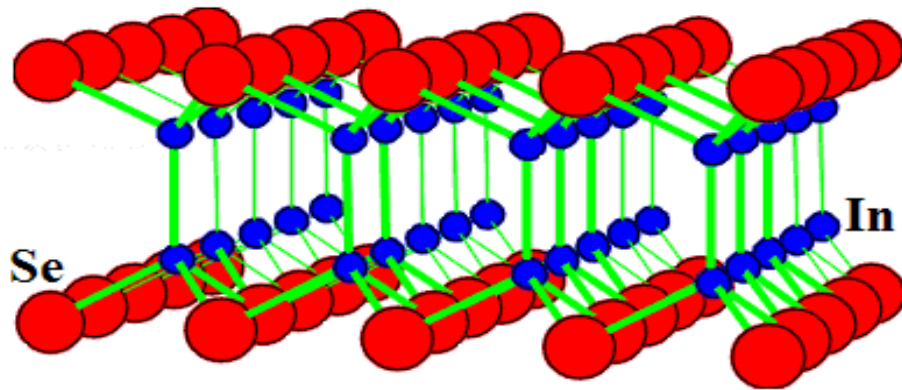
BSE metoduyla atom numarası kontrastından başka, bazende elektron difraksiyonu elde edilebilir. Bu teknik numune içerisindeki küçük tane ve kristallerin yönelimlerinin belirlenmesinde kullanılır. Fakat bu olay çok hassas olduğundan genellikle özel cihazlar gerektir. BSE metoduyla, parlatılmış düzgün numunelerden elde edilen görüntüler, optik mikrograflarına çok benzer, fakat BSE görüntüsünün ayırma gücü çok daha üstündür. Uygun numuneler hazırlamak suretiyle mineraller, curuf (maden atığı) gibi metalik olmayan malzemelerde BSE metoduyla incelenebilir[102].

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1 InSe Tek Kristalinin Genel Özellikleri

Tabakalı bir bileşik olan InSe tek kristali, III-VI yarıiletken ailesinin önemli bir üyesidir[13]. III-VI yarıiletken ailesindeki tek kristallerde moleküler bağlanma, II-VI, II-IV veya III-V grubuna ait yarıiletken ailesindeki kristaller gibi üç boyutlu değil de iki boyutta birinci mertebeden iyonik veya kovalent bağlanma şeklindedir. Bu tek kristallerdeki iki boyutlu bağlanma şekli, bu kristallere yarıiletkenlerin eşsiz özelliklerinden olan anizotropi (anahtarlama) özelliğini kazandırmaktadır. İşte bu özelliğinden dolayı bu sınıftaki yarıiletken kristallerin bant yapısı, titreşim spektrumu, optik özellikleri ve mekanik özellikleri gibi birçok özelliği klasik yarıiletkenlerin özelliklerinden tamamen ayırt edilecek kadar farklıdır[16,20].

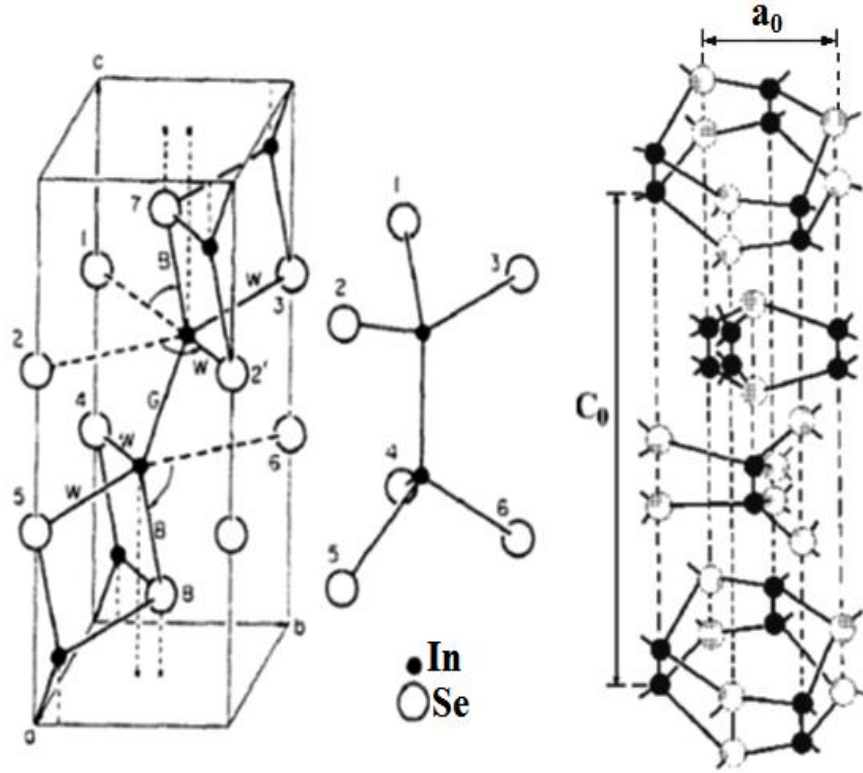
III-A grubu elementi olan indiyumun (In), atom numarası 49, atomik kütlesi ise 114.818'dir. VI-A grubu elementi olan selenyumun (Se) ise atom numarası 34 ve atomik kütlesi 78.950'dir[13]. Diğer tabakalı III-VI yarıiletkenlerde olduğu gibi InSe tek kristallerinde tabakalar arasında zayıf van-der Waals bağı varken, tabakalar içinde atomlar birbirine güçlü kovalent bağlarla bağlanmıştır ve bu kristallerde gözlenen anizotropinin temelinde de bu yatar[13,103,104]. Şekil 3.1'den görüldüğü gibi her bir paket sırasıyla Se-In-In-Se şeklinde sıkı paketlenmiş dört alt tabakadan oluşur ve bir In atomu üç Se atomu tarafından çevrelenerek tetragonal bağ oluşturur[103-105]. Ayrıca kovalent In-In bağları tabakalara dik yönelmiştir[104,105].



Şekil 3.1: InSe yarıiletken bileşiğinin birim hücresinin perspektif görünüşü[16].



Eksiton seviyelerine sahip olan InSe tek kristali koyu siyah renktedir ve kolayca tabakalarına ayrılabilir[106]. InSe'nin literatürde birbirinden temel tabaka birimlerinin yığılma düzeniyle ayrılan birkaç politipi vardır. Tabakalar yığılma yönünde (optik *c*-ekseni yönünde olan kristallografik *z*-ekseni[0001] boyunca) farklı politiplerin varlığına öncülük eden farklı yollarla düzenlenirler. InSe tek kristalinin kristal yapısı Şekil 3.2'de verilmiştir[104,107].

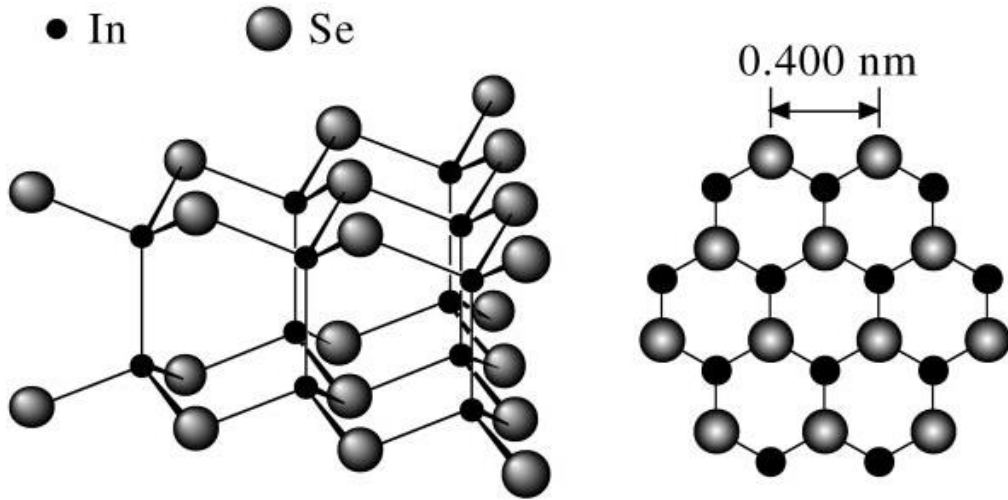


**Şekil 3.2:** InSe'de tabakaların yığılması ve kristal yapının şematik gösterimi[104,107].

$A^{III}B^{VI}$  yarıiletken ailesinin bir bireyi olan InSe'nin üç politipi mevcuttur. Bu politipler  $\gamma$ -InSe,  $\epsilon$ -InSe ve  $\beta$ -InSe olarak bilinir. Sırasıyla  $\gamma$ ,  $\epsilon$  ve  $\beta$  politiplerinin uzay grupları  $C_{3v}^5 (R3m)$ ,  $D_{3h}^1 (P\bar{6}m2)$ ,  $D_{6h}^4 (P6_3/mmc)$  olarak belirtilmiştir[108,109]. Bridgman metodu ile büyütülen InSe tek kristalleri genellikle  $\gamma$ -politipi ile rombohedral kristal yapısına sahip iken[17]  $\epsilon$  ve  $\beta$  politiplerinin hekzagonal yapıya sahip olduğu belirtilmiştir[13].  $\beta$  ve  $\epsilon$  politiplerinin birim hücreleri iki tabakadan oluşur ve dört tane

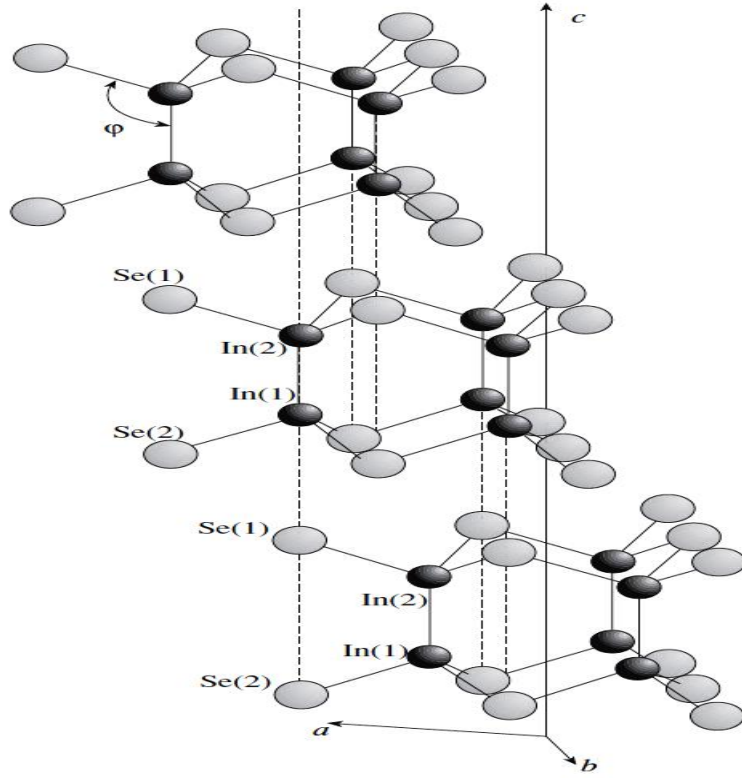
In ve dört tane Se atomu içerir[110,111],  $\gamma$  politipinin ise birim hücresi üç tabakadan oluşmaktadır[16,112].

InSe tek kristalinde birim hücrelerdeki tabakalar bir paket veya tabaka oluşturur. Şekil 3.3'de bir paketde birbirlerine yakın Se-In-In-Se tipli tabakaların düzeni gösterilmiştir.



**Şekil 3.3:** InSe yarıiletken bileşiğinin birim paketinin perspektif görünüşü[113].

Rombohedral yapıda olan  $\gamma$ -InSe politipinin örgü parametreleri  $a = 4.002 \text{ \AA}$  ve  $c = 24.946 \text{ \AA}$  olduğu bilinmektedir[45,48,105,114]. Ayrıca, hekzagonal yapıda olan  $\beta$ -InSe politipinin örgü parametreleri  $a = 4.005 \text{ \AA}$  ve  $c = 16.640 \text{ \AA}$ [105,114] ve  $\epsilon$ -InSe politipinin örgü parametreleri ise  $a = 4.00 \text{ \AA}$  ve  $c = 16.70 \text{ \AA}$  olduğu bilinmektedir[114]. Şekil 3.4'de InSe kristalinin  $\gamma$  politipinin birim hücresinin şematik gösterimi verilmiştir.



**Şekil 3.4:**  $\gamma$ -InSe bileşiğinin kristal yapısı[109].

InSe yarıiletken bileşiği üzerine yapılan çalışmalarda atomlar arası bağ uzunlukları, tabakalar arası mesafe ve tabaka kalınlığı hesaplamaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda InSe tek kristalinde tabakalar arası mesafe  $3.08 \text{ \AA}$ , tabaka kalınlığı ise  $5.36 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır[103,115]. InSe tek kristalinin atomlar arası bağ uzunlukları Çizelge 3.1’ de ve farklı politiplere ait örgü parametreleri ve uzay grupları ise Çizelge 3.2’de verilmiştir.

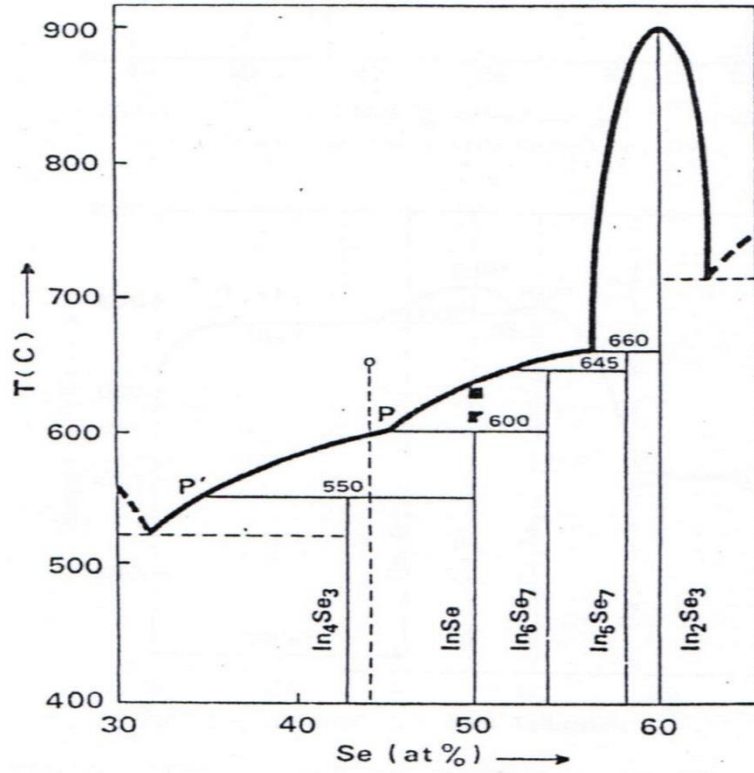
**Çizelge 3.1:** InSe kristalinde atomlar arası bağ uzunlukları[17,37,103,115].

Kristal	In(1)-In(2)( $\text{\AA}$ )	In(1)-Se(2)( $\text{\AA}$ )	In(2)-Se(1)( $\text{\AA}$ )	Se(1)-Se(2)( $\text{\AA}$ )	Referans
InSe	3.16	2.51	2.51	4.05	Semiletov, S. A. et al., 1958
InSe	2.818	2.636	2.627	3.864	Guskov, A. et al., 1982
InSe	2.79	2.65	2.65	3.80	Olguin, D. et al.,2003

**Çizelge 3.2:** InSe kristalinin politiplerinin örgü parametreleri ve uzay grupları[43,48,116].

Yapı	Uzay Grubu	Örgü Parametreleri (Å) ve z	Yapı Tayini	Kristal Hazırlanması	Erime Noktası	Referans
Rombohedral	-	a = 4.02 c = 25.05 z = 6	-	-	660 °C	K. Schubert et al., 1954
Hekzagonal	$C6_322, D_6^6$	a = 4.00±0.02 c = 19.2±0.1	Salınım Diyagramı	Stiyometrik Bridgman	-	S. Sugaike et al., 1957
Hekzagonal	$P6_3/mmc, D_{6h}^4$	a = 4.04 c = 16.93 z = 4	Elektron Kırınımı	İnce Filmler	-	S. A. Semiletov et al., 1958
Hekzagonal	$P6_3/mmc, D_{6h}^4$	a = 4.005±0.005 c = 16.640±0.004	Toz Diyagramı Salınım Weissenberg	Bölgesel Eritme	635.5 °C	B. Celustka et al., 1974
Rombohedral	$R3m, C_{3v}^5$	a = 4.00 c = 24.85 z = 6	Dört Çevrimli Difraktometre	Elementler Reaksiyonu	645 °C'de Peritektik Ayrışma	A. Likforman et al., 1974
Rombohedral	$R3m, C_{3v}^5$	a = 4.00 c = 25.32 z = 6	Dört Çevrimli Difraktometre	Elementler Reaksiyonu	645 °C'de Peritektik Ayrışma	A. Likforman et al., 1975
Rombohedral	$R3m, C_{3v}^5$	a = 4.0046±0.0005 c = 24.960±0.004	Toz Diyagramı Weissenberg	Eriyikten Soğutma	-	K.C. Nagpal et al., 1975
Rombohedral	$R3m, C_{3v}^5$	a = 4.00 c = 24.85	Weissenberg	Non-stiyometrik Eriyikten Bridgman Yöntemiyle	-	A. Chevy et al., 1977
Hekzagonal	$P6_3/mmc$	a = 4.00 c = 16.640	-	-	-	K. Imai et al., 1981
Monoklinik	$C2/m$	a = 11.740 b = 4.110 c = 4.610 z = 4	-	-	-	K. Cenzual et al., 1991

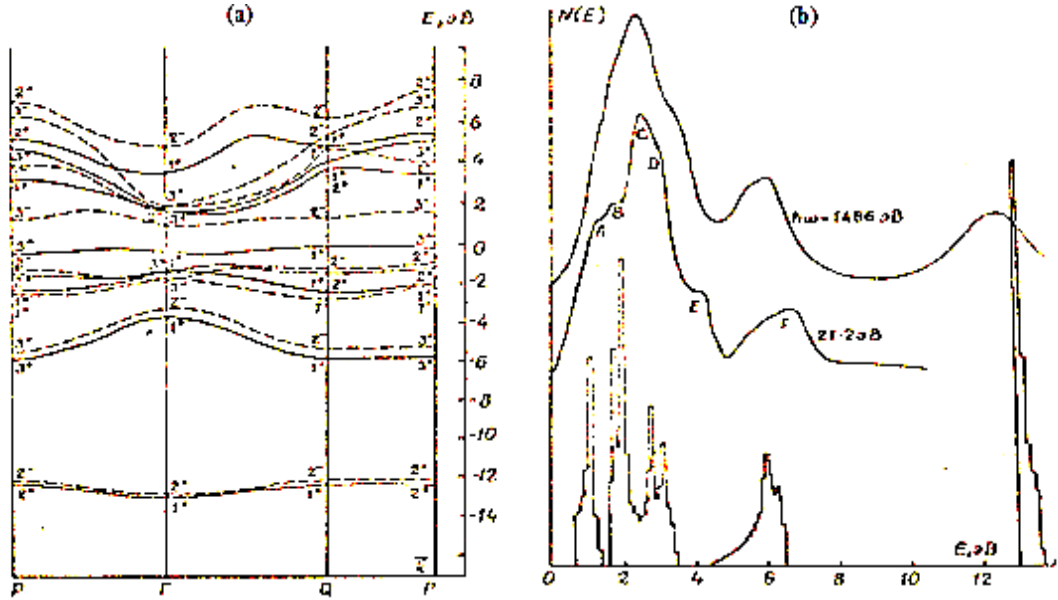
Bir bileşimin tek kristalini elde edebilmek için ilk olarak bu bileşiğe ait faz diyagramının bilinmesi gerekmektedir. Genellikle faz diyagramları incelenirken basınç sabit kabul edilir ve faz diyagramının koordinatları sıcaklık ve yüzde bileşim olarak kabul edilir. Yarıiletken bileşiklerden tek kristal elde edilebilmek için bilinmesi gereken en önemli parametreler erime sıcaklığı ve bileşimin karşılıklı çözünbilme olasılığıdır. Eğer bu iki parametre iyi bilinir ve iyi ayarlanabilirse istenilen kalitede tek kristaller elde edilebilir. Şekil 3.5’de verilen faz diyagramından InSe’nin erime sıcaklığının  $660 \pm 5$  °C olduğu görülmektedir.



Şekil 3.5: InSe yarıiletken bileşiminin faz diyagramı[17].

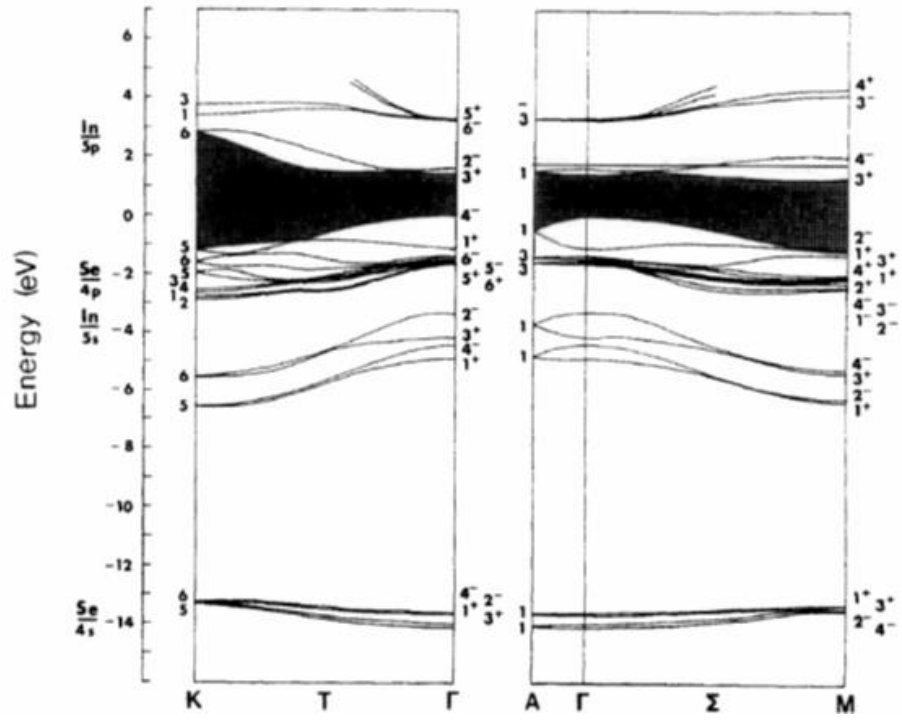
InSe kristali ve politiplerinin bant yapılarının bilinmesi yapılacak çalışmalar için büyük öneme sahiptir. Bantlar arası uzun dalga boyu soğurması InSe kristalinde indirek geçişlerde  $\Gamma_1^+ \rightarrow K_2$  ve direk geçişlerde  $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_1^-$ ,  $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^-$  şeklinde belirlenir. Şekil 3.6’da InSe kristalinin elektron bant yapısı ve durum yoğunluğu verilmektedir.

Burada bant yapısı iki boyutlu  $D_{3h}$  tabaka için, atomların ideal koordinasyon durumu yarı empirik güçlü bağ yöntemi ile yapılmıştır. Bu hesaba göre tabakalara dik yönde tabakalar arası Se-Se etkileşmesi hesaba katılmıştır. Buna paralel olarak deneysel fotoemisyon spektrumundan valans bandının yapısı indirek ( $E_{gi}$ ), direk ( $E_{gd}$ ) bant aralıklarının hesaplanmasında kullanılmaktadır. Valans bandının tepesi düzlemsel olup  $E_{gi} = Q_1^+ - \Gamma_2^-$  ve  $E_{gd} = \Gamma_1^+ - \Gamma_2^-$  olarak verilmektedir. Sonuçlardan görüldüğü gibi  $E_{gi} = \Gamma_4^- - M_3^+$  ve  $E_{gd} = \Gamma_4^- - \Gamma_3^+$  spin yörünge (orbit) etkileşmesi (SYE) büyük ikili yarılmalara neden olur.  $E_{gd}$  bölgesinde InSe soğurması  $\vec{E}/\vec{c}$  ışını için izinli olur. Ancak SYE durumu dikkate alındığında  $\vec{E} \perp \vec{c}$  ışınları için de izinli olmaktadır[117].

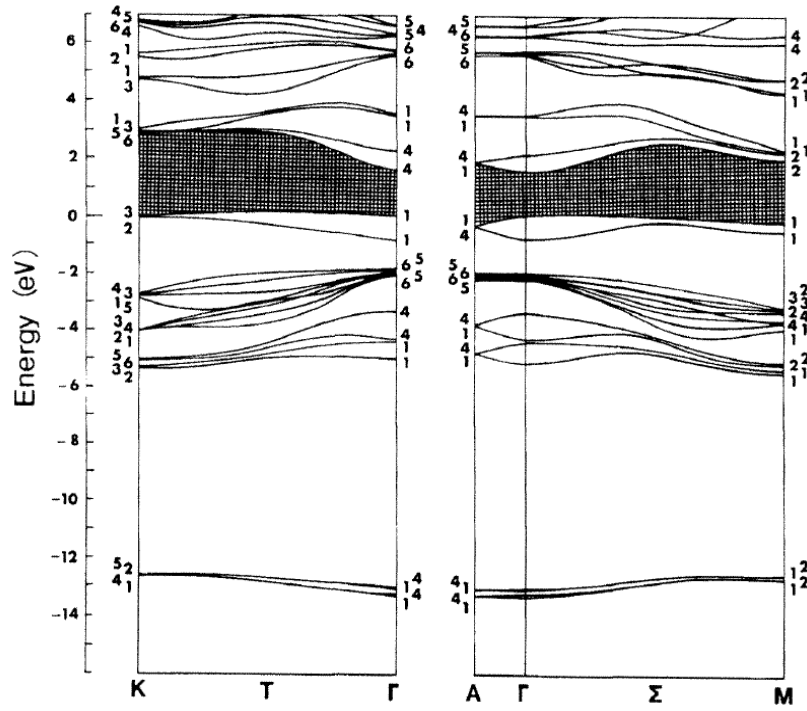


**Şekil 3.6:** (a) InSe kristalinin iki boyutlu bant yapısı, (b) durum yoğunluğu [117].

Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de  $\beta$ -InSe ve  $\epsilon$ -InSe kristallerinin 3 boyutlu kristal durumları için güçlü bağ ve psödopotansiyel yöntemi ile hesaplanmış bant yapıları verilmektedir[118,119].



Şekil 3.7:  $\beta$ -InSe yarıiletken bileşiğinin bant yapısı[119].



Şekil 3.8:  $\epsilon$ -InSe yarıiletken bileşiğinin bant yapısı[111].

### 3.2 Kristal Büyütme Tekniğinin Seçimi

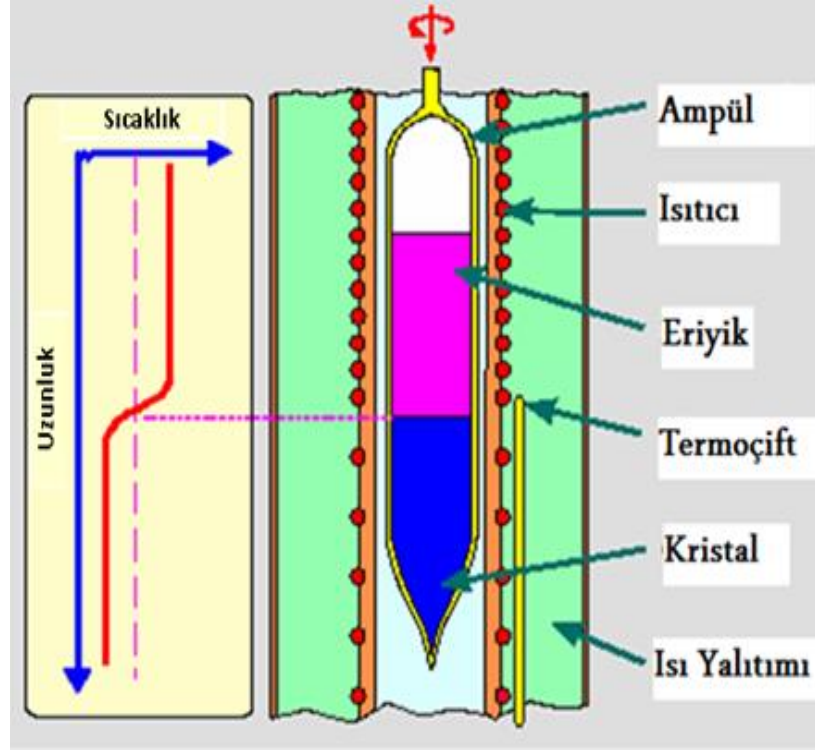
Büyütülmek istenen yarıiletken bileşiklerde kullanılan elementlerin (In, Se) hem buhar basınçlarının yüksek olması hem de ampule yapışma problemleri mevcut olup bu tür problemlerin minimuma indirilmesinde en önemli faktör kullanılmak istenilen büyütme tekniğinin seçimidir. Yarıiletken bileşiklerin büyütülmesinde kullanılacak tekniğin seçimi çok önemlidir. Duman S., tarafından yapılan çalışmada büyütme tekniğinin seçiminde dikkat edilmesi gereken hususlar aşağıda verilmektedir.

- a) Bileşiğin kimyasal aktifliği ve bileşiği oluşturan elementlerin özellikleri
- b) Büyüme sıcaklığında bileşiğin buhar basıncı
- c) Stokiyometriden sapmadan kaynaklanan kompozisyon değişimi ve hala tek kristal olup olmadığı
- d) Faz dönüşümlerinin olup olmadığı[16].

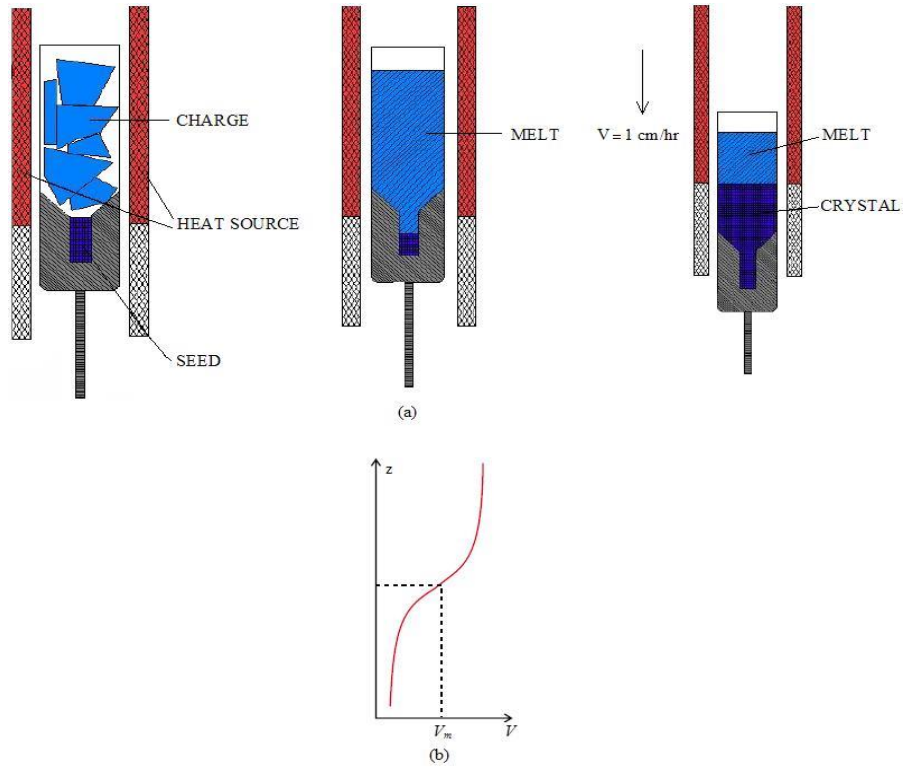
### 3.3 Dikey Bridgman (Bridgman-Stockbarger) Metodu

Dikey Bridgman-Stockbarger metodu külçe kristal büyütme için geniş olarak kullanılmaktadır. Bu metotta iyi belirlenmiş bir sıcaklık gradyanına sahip, iki veya üç bölgeli düşey durumda bir büyütme fırını kullanılır. Büyütülecek malzeme kuartz ampul içerisine yerleştirilir. GaSe, GaS ve InSe gibi tabakalı kristallerin çok iyi kristalleri sivri ve düz uçlu ampuller kullanılarak büyütülebilmektedir. Ampul içerisine yerleştirilen malzeme kristal büyütme fırınının sıcak bölgesinde eriyik halindedir. Kristalleşme sürecinin başlaması için fırın ile ampul arasında büyütme ampulünün alt ucunda sıcaklık azalmasıyla sonuçlanan göreceli bir hareket başlar ve dipteki sıcaklık erime sıcaklığının altına düştüğünde kristalleşme süreci başlar. Sonuç olarak bütün kristal oluşuncaya kadar daha fazla hareketle çok daha fazla materyal katılır. Bu süreç süresince en önemli parametre fırın ve ampuldeki sıcaklık dağılımıdır[10,17,120,121]. Şekil 3.9'da Bridgman fırınının şematik gösterimi ve ısı dağılımı verilirken, Şekil 3.10'da ise Bridgman fırınında ampul içerisindeki katılma süreci ve ısı dağılımı gösterilmektedir.





Şekil 3.9: Bridgman fırınının şematik gösterimi ve ısı dağılımı[122].



Şekil 3.10: (a) Bridgman metodunda katılaşma süreci (b) Isı dağılımı[10,120].

Kristal büyütme için Bridgman metodunun kullanılmasının bazı avantajları ve dezavantajları özet olarak aşağıda verilmektedir.

Bridgman metodunun avantajları;

- Basit: kapalı kristal büyütmeye olanak verir.
- Şeklini bulunduğu kap belirler.
- Kristal şeklini belirlemek için radyal sıcaklık gradyanlarına gerek yoktur.
- Düşük termal gerilimler, gerilimin neden olduğu dislokasyonların düşük olmasını sağlar.
- Kristaller kapatılmış ampullerde büyütülebildiklerinden, uçucu bileşenlere sahip eriyiklerin stokiyostrisinin kontrolü kolaydır.
- Eriyik dengelenmiş sıcaklık gradyanlarına maruz kalır.
- Süreç çok az dikkat (bakım) gerektirir.

Bridgman metodunun dezavantajları;

- Kapalı büyütme: soğutma süresince kristal üzerinde kabın basıncı.
- Çekirdeklenme (seeding) süreci ve kristalin büyümesini gözlemleme zordur.
- Eriyik tüketildikçe doğal iletim seviyesi değişir, zorla iletimin empoze edilmesi zordur.
- Ampul ve tabanın hazırlanması, contalama (sealing)....vs. büyük ölçekli üretimi zorlaştırmaktadır[10].

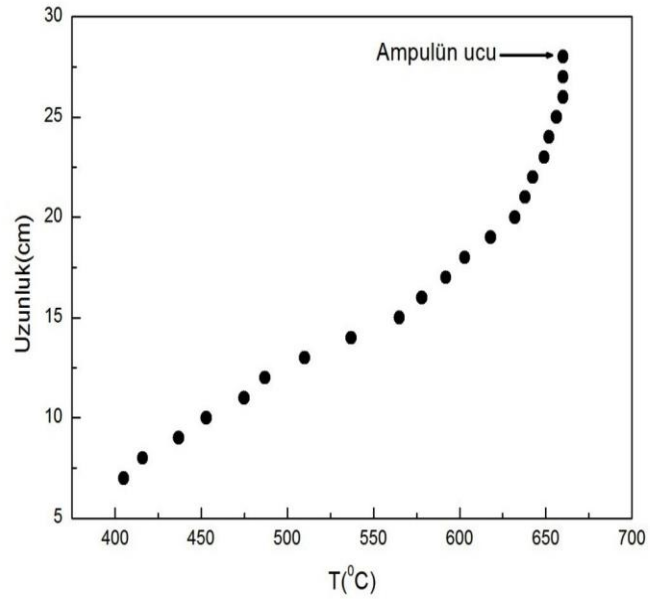
Bridgman metodunun uygulanabileceği bileşikler genellikle uçucu unsurlara sahip olup şöyle sıralanabilirler: III-V bileşikleri (GaAs, InP, GaSb), II-VI bileşikleri (CdTe) ve III-VI bileşikleri (GaSe, InSe, GaS, GaTe) ve üçlü bileşiklerdir ( $Ga_{1-x}In_xAs$ ,  $Ga_{1-x}In_xSb$ ,  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ )[10,123].

### 3.4 Kristal Büyütme Fırını

Kristal büyütme fırını, Bridgman-Stockbarger büyütme metodu ile kristalleri büyütme için verecek şekilde tarafımızdan yapıldı. Büyütme fırınının yapımında iç çapı 3.2 cm, dış çapı 3.6 cm ve 1750 °C sıcaklığa dayanıklı 40 cm uzunluğunda kuartz boru kullanıldı. Daha sonra Kanthal rezistans teli kullanılarak kuartz boru üzerine spiral şeklinde sarım yapıldı. Bir alaşım olan Kanthal rezistans telimiz % 22 Cr, % 5.8 Al ve %72.2 Fe içermektedir ve 1400 °C'ye kadar olan sıcaklığı verebilmektedir. Kanthal rezistans telinden oluşturduğumuz spiral sargılar arasına yanmaz iplik yerleştirilerek rezistans telimizin birbirine değerek kısa devre yapmasını engellemiş olduk. Bu işlemler bittikten sonra rezistans teli sardığımız kuartz borunun etrafını ısıya dayanıklı battaniye ve alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) ile sararak termal izolasyonu sağladık. Fırınımızın dış hücresinin alt ve üst noktalarına birer tane olmak üzere 1 cm çaplı delikler açarak fırınımızın iç hücre sine sarmış olduğumuz rezistans tellerini bu deliklerden çıkarak fırınımızın iç ve dış hücre sine birleştirmiş olduk. Ancak fırının iç ve dış hücre sine birleştirirken dikkat edilmesi gereken en önemli husus iç hücre nin tam merkezi olacak şekilde sabitlenmesidir. Bu teller yardımıyla fırın güç kaynağına bağlandı ve uygun voltaj uygulanarak gerekli olan sıcaklık elde edildi. Resim 3.1'de kristal büyütme sistemimiz ve Şekil 3.11'de bu kristal büyütme fırınımızın ısı dağılımı (sıcaklık gradyanı) verilmektedir.



**Resim 3.1:** Bölümümüzde kurduğumuz Bridgman kristal büyütme sistemi.



**Şekil 3.11:** Kristal büyütmede kullandığımız fırının sıcaklık dağılımı.

### 3.5 Kristal Büyütülecek Ampulün Seçimi

İstenilen kalitede kristal büyütme için bir başka önemli nokta ise kullanılacak ampulün seçimidir. Ateş, A., tarafından yapılan çalışmada ampul seçimi yapılırken dikkat edilmesi gereken hususlar aşağıdaki şekilde sıralanmıştır[1].

- a) Ampul malzemesi büyütülecek elementlerle reaksiyona girmemelidir.
- b) Eriyiğe geçebilecek kirliliklere sahip olmamalıdır.
- c) Çabucak temizlenebilir nitelikte olmalıdır.
- d) Normal şartlar altında yüksek dayanıklılığa ve fiziksel kararlılığa sahip olmalıdır.
- e) Gaz çıkışını sağlamak için düşük emiciliğe sahip olmalıdır.
- f) Ampulle istenilen şekli vermek için kolayca şekillendirilebilecek özelliğe sahip olmalıdır.
- g) Düşük termal iletkenliğe sahip olmalıdır. Eğer termal iletkenliği fazla olursa bu durumda mevcut sıcaklık düzenini ve gradyanını etkileyecektir.
- h) Kristal büyütme ortamından daha düşük bir termal genleşme katsayısına sahip olmalıdır. Bu, kristal içerisindeki termal stresin ortadan kalkmasını ve çatlama önler.
- i) İç yüzeyi oldukça düz olmalıdır.

Pratikte yukarıdaki bu özelliklerin tamamını birden sağlamak mümkün değildir. Buna rağmen cam veya silika yukarıdaki bu özelliklerin birçoğunu sağlamaktadır. Fakat cam düşük erime sıcaklığına sahip olması ve birtakım kirlilikleri taşımasından dolayı fazla kullanılmaz. Silika termal şoka karşı yüksek direnç ve bununla birlikte yüksek saflığa, kolayca şekillenme ve kolayca temizlenme özelliklerine sahiptir. Dolayısıyla kuartz ampuller en uygun malzeme olarak düşünülmüştür[1]. Resim 3.2’de kristal büyütmede kullandığımız boş kuartz ampullerin resmi verilmiştir.



**Resim 3.2:** Kuartz kristal büyüme ampulleri.

### **3.6 Elementlerin Kuartz Ampule Doldurulması ve Buhar Basıncı**

InSe tek kristalinin büyütülmesi için %99.9999 - %99.999 saflıkta İndiyum (In) ve Selenyum (Se) elementleri belirli oranlarda kuartz ampullere dolduruldu ve doldurulan bu tüplerin içerisine belirli oranlarda %99.7 saflıkta Bor (B) elementi atomları eklenerek katkılama işlemi yapıldı.

Daha sonra bu tüplerin içerisindeki hava mekanik bir pompa ile alınarak oksijen kaynağı ile tüpler kapatıldı. InSe tek kristalinin bileşenlerini sentezlemek için bileşenler erime noktasının üzerine kadar ısıtılmalıdır. InSe'nin buhar basıncı yüksek olduğundan erime noktasına kadar yavaş yavaş ısıtılmalıdır. VI. grup elementlerinin buhar basınçları yüksek olduğundan oldukça değişken bir yapıya sahiptirler. Üçüncü grup elementleri düşük buhar basıncına sahip olduklarından bunlar açısından herhangi bir problem söz konusu değildir.

### 3.7 Sentezleme Fırını ve Elementlerin Sentezlenmesi

Tek kristal elde edilecek bileşiklerin sentezlenmesinin başlıca iki sebebi vardır;

- 1) Sentezleme işlemi yapılan fırın, tek kristal elde etmek için bileşiğin yapısında bulunan elementlerin karıştırılmasını sağlamak için kullanılan yüksek sıcaklık fırınıdır. Kullanılan yüksek sıcaklık fırınında sentezleme işlemi ile birlikte çalkalama işlemi de yapılabilir.
- 2) Yüksek sıcaklık fırınında sentezlemeye tabi tutulan bileşiklerin iyice karışması sağlanmış olur. Ayrıca bu elementlerin doldurulduğu ampüller patlamaz ve bu ampüller kristal büyütme fırınına güvenli bir şekilde yerleştirilerek tek kristaller büyütülebilir.

### 3.8 Tek Kristal Büyütmede Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar

- 1) Bileşikte kullanılan elementler oldukça saf olmalıdır (%99.9999 - %99.999).
- 2) Stokiyometrik oranları belirlenen elementlerin tartımı için temiz oda ve steril aletler kullanılmalıdır.
- 3) Kullanılan terazinin en az  $10^{-5}$  gr hassasiyette olması gerekmektedir.
- 4) Erime sıcaklıkları göz önüne alınarak büyütme için kullanılan ampullerin temiz, kolayca şekil verilebilir özellikte ve kendi içerisinde mümkün oldukça az sayıda yabancı madde ihtiva etmelidir.
- 5) Elementleri, büyütme ampullerine transfer ederken ortam oldukça temiz olmalı ve kirlilik ihtiva etmemelidir.
- 6) Ampüller, büyütülmek istenilen kristalin yapısı (tabakalı ve zincirli) göz önüne alınarak şekillendirilmelidir.
- 7) Elementler ampule transfer edildikten sonra ampulün içerisindeki basınç yeterince düşürülmelidir ( $10^{-3}$ -  $10^{-6}$  mbar).
- 8) Kullanılan elementlerin dış etkenlerle etkileşip etkileşmediği tespit edilmelidir.
- 9) Kullanıcının sağlığı ile ilgili olarak elementlerin zararlı olup olmadığı bilinmelidir.
- 10) Kullanılan elementlerin ampüllerle reaksiyona girip girmediği tespit edilmelidir.

- 11) Büyütölmek istenen kristalin erime sıcaklığı, faz geçişinin olup olmadığı, varsa sıcaklığı bilinmeli ve elementlerin buhar basıncı belirlenmelidir.
- 12) Elde edilecek kristallerin özellikleri iyi bilinmelidir.
- 13) Vakum altında kapatılan ampullerin yeterince homojenliğini sağlamak için ön reaksiyon işlemi mutlaka yapılmalı ve karışım zamanı uzun tutulmalıdır.
- 14) Büyütölecek kristalin özelliklerine bağılı olarak büyüme safhası 3 ile 10 gün arasında değışebileceğinden elektrik kesintisine karşı kesintisiz güç kaynağı büyüme sistemine adapte edilmelidir.
- 15) Bütün işlemlerin yapıldığı ortam gürültüsüz, sarsıntısız ve temiz olmalıdır[6].

### **3.9 InSe Bileşiklerinin Sentezlenmesi ve InSe Tek Kristallerinin Büyütölməsi**

#### **3.9.1 InSe Bileşiklerinin Sentezlenmesi**

InSe tek kristalini büyütmek için ilk olarak stokiyometrik oranlarda doldurulup daha sonra vakum ortamında kapatılan kuartz ampuller konvansiyonel fırına yerleştirilerek karışımlar uygun sıcaklıklarda eritildi ve bileşikler elde edildi. Bu işleme genel olarak sentezleme işlemi denir ve sentezleme işlemi yapılırken aşağıdaki sıralama takip edilmiştir. Ayrıca saf ve katkılı bütün bileşikler için aşağıda verilen işlemler her numune için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

- a) 4 saat içerisinde fırının sıcaklığı 170 °C sıcaklığına getirildi ve bu sıcaklıkta 6 saat bekletildi. (İndiyumun erime sıcaklığı 156 °C'dir.) Bu işlem sırasında In ve Se elementleri reaksiyona girecektir.
- b) Fırının sıcaklığı 6 saat içerisinde 220 °C'ye getirildi ve ampul bu sıcaklıkta 12 saat bekletildi. ( 217 °C sıcaklığında In ve Se arasında ekzotermik reaksiyon gerçekleşiyor.)
- c) Daha sonra fırının sıcaklığı 8 saatte 600 °C'ye getirildi ve bu sıcaklıkta 12 saat bekletildi.
- d) Bir sonraki adımda fırının sıcaklığı 8 saatte 800 °C'ye çıkarıldı ve bileşik bu sıcaklıkta 72 saat bekletildi.



- e) Son olarak bu sıcaklıktaki bileşik 1 saat süresinde aralıklarla çalkalandı (Ayrıca sentezleme işlemi esnasında maddeler halinde verdiğimiz tüm aşamalarda numunelerimiz çalkalandı) ve 2 saat dinlemeye bırakıldıktan sonra 1 °C/dakika hızı ile oda sıcaklığına soğutuldu.
- f) Yukarıda verilenlere ek olarak bor katkılı örneklerde Se ile yüksek saflıkta B'un (yüksek erime sıcaklığına sahip %99.7 saflıkta bor ) çözülmesi için sentez süresi ve reaksiyon süreçleri uzun tutuldu.

### 3.9.2 Saf ve Bor Katkılı InSe Tek Kristallerinin Büyütülmesi

Sentezleme işlemleri tamamlanan InSe bileşikleri, laboratuvarımızda yapmış olduğumuz ve Resim 3.1'de verilen dikey Bridgman fırınının içine yerleştirildi. Bu işlemden sonra 9 saat içerisinde fırına InSe bileşiğinin eriyik halde olması için gereken sıcaklık olan 660 °C değerine ulaşması için gerekli gerilim uygulandı. Bridgman fırınında kuartz ampulün uç bölgesinin bulunduğu kısma Cr-Al termoçift yerleştirilerek sıcaklık değişimi kontrol edildi. İstedığımız sıcaklığı elde ettikten sonra sıcaklık dengesinin sağlanması için voltaj sabit tutuldu ve fırın bu sıcaklıkta 15 saat beklemeye bırakıldı. Daha sonra Bridgman fırının hareketini sağlayan motor çalıştırıldı. Bridgman fırınımız 2 mm/saat hızıyla hareket etmektedir ve InSe tek kristalinin büyümesi için gerekli olan sıcaklık gradyan bölgesinin geçilmesi 96 saat sürmektedir. Bridgman fırınına uygulanan voltaj 9 saat içerisinde sıfırlandı. Soğutma işlemi tamamlandıktan sonra kuartz ampul fırının içinden çıkarıldı. Saf ve katkılı bütün kristaller için yukarıda bahsettiğimiz işlemler ayrı ayrı gerçekleştirildi. Büyütmeyi başardığımız tek kristaller yaklaşık olarak 18 mm çapa ve 40 mm uzunluğa sahiptirler. Resim 3.3 InSe bileşiğinin sentezlenmeden önce tek kristali oluşturan saf elementlerin kuartz ampule doldurulmuş halini, Resim 3.4 sentezlenen bileşiklerin kuartz ampuldeki halini ve Resim 3.5'de büyütülen InSe tek kristalinin resmini göstermektedir. Kristal büyüme laboratuvarımızda büyüttüğümüz ve Resim 3.5'de verdiğimiz hem saf hem de bor katkılı InSe tabakalı tek kristallerimiz koyu siyah renktedir.



**Resim 3.3:** Büyütülecek elementlerin belirli oranlarda doldurulup vakum ortamında kapatıldığı kuartz ampuller.



**Resim 3.4:** Sentezlenen bileşiklerin bulunduğu kuartz ampuller.



**Resim 3.5:** Dikey Bridgman yöntemi ile büyütülen InSe tek kristali.

### 3.10 Optik Soğurma Ölçüm Sistemi ve Numunelerin Hazırlanması

Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülen kristaller ayna gibi parlak, pürüzsüz ve temiz yüzeylere sahip olduklarından dolayı herhangi bir kimyasal işleme ve parlatma gibi bir işleme tutulmalarına ihtiyaç yoktur. Bu kristaller tabakalı yapıya sahip olduklarından dolayı kimyasal temizlik dezavantaj olarak görülmektedir. Ayrıca tabakalı yapıları nedeniyle kristaller jilet yardımıyla kolayca tabakalara ayrılıp deneyler için gerekli numuneler hazırlanabilmektedir. InSe ve InSe<B> kristallerinden, optik soğurma ölçümleri için  $20\pm 2$   $\mu\text{m}$  kalınlığında ve  $5\times 5$   $\text{mm}^2$  boyutlarında numuneler jilet yardımıyla hazırlandı. Soğurma ölçümlerimizi yaptığımız numuneler Resim 3.6'da verilmektedir.



**Resim 3.6:** Soğurma ölçümleri yapılan InSe tek kristalleri.

Daha sonra bu numuneler soğurma ölçümü için özel olarak hazırladığımız numune tutucularına yerleştirildi. Soğurma ölçümleri Resim 3.7’de gösterilen ve dalga boyu aralığı 190-1100 nm olan bilgisayar kontrollü Perkin Elmer UV-VIS Lambda 25 spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Ölçümler 190-1100 nm dalga boyu aralığında 0.5 nm’lik adımlarla gerçekleştirildi. Ölçümlerini gerçekleştireceğimiz numuneleri spektrometrenin içinde optik pencerenin tam karşısına gelecek şekilde yerleştirebilmek için örnek tutucular hazırlandı ve soğurma spektrumları elde edildi.

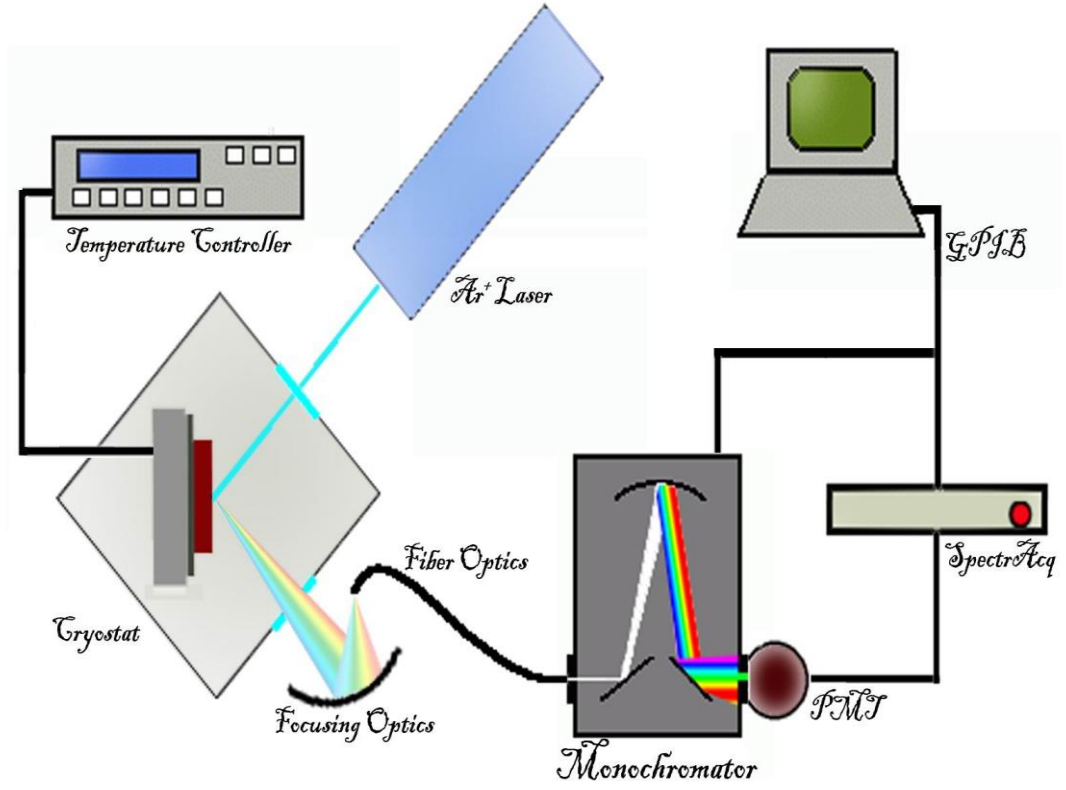


**Resim 3.7:** Bilgisayar kontrollü Perkin Elmer UV-VIS Lambda 25 spektrometresi.

### 3.11 Fotolüminesans Ölçümleri

Fotolüminesans spektroskopisi, yarıiletkenlerin araştırılmasında kullanılan en önemli tekniklerden biridir. Fotolüminesans ölçümlerindeki en temel amaç ışık yayan diyotlar ve lazerler gibi elektrolüminesant cihazlar geliştirmektir. Elektrolüminesant cihazların geliştirilmesi, fotolüminesans spektroskopisi kullanılarak emisyon spektrumlarının detaylarıyla birlikte çalışılmasından sonra başarılmıştır[124].

Fotolüminesans ölçümleri Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği bölümünde gerçekleştirildi. Fotolüminesans deneylerinde kullandığımız düzenek Şekil 3.12'de verilmektedir. ARS-202N kapalı devre He soğutucu sistemi ile ölçümler 12-100 K aralığında gerçekleştirildi. Kriyostatın örnek tutucusuna yerleştirilen örnekler, 488 nm Melles Griot Ar<sup>+</sup> lazer ile, 45° geliş açısı geometrisinde uyarılmıştır. Fotolüminesans sinyali ise, yine yüzey normaline 45° açıyla yerleştirilen toplayıcı parabolik ayna ile bir optik lif girişine odaklanmış, oradan da optik lif ile, Jobin Yvon-Horiba Triax550 monokromatör girişine taşınmıştır. Monokromatörün çıkışına algıç olarak yerleştirilen Hamamatsu R2658P fotoçoğaltıcı ile fotolüminesans sinyali algılanmıştır. Fotoçoğaltıcı oda sıcaklığında tutulmuştur. Jobin Yvon-Horiba SpectrAcq2 sinyal okuma birimi ise foto çoğaltıcının anot ve dinotlarına gerekli yüksek gerilim farkını sağlar ve oluşan örneksel anot akımını okuyarak sayısal bilgiye çevirir ve IEEE488 iletişim yolu ile kişisel bilgisayara aktarır. Kişisel bilgisayar, bir bilgisayar programı (SpectraMax 3.2) aracılığıyla monokromatörü ve sinyal okuma birimini denetleyebilmektedir. Deney boyunca okunan dalgaboyuna karşılık fotolüminesans şiddeti verisi, bir kütüğe yazılır. Tüm fotolüminesans deneyleri için, monokromatörün giriş ve çıkış yarıkları 0,5 mm olarak ayarlanmıştır. Fotoçoğaltıcıya uygulanan anot-katot yüksek gerilim farkı 1250 V olarak seçilmiştir. Işık şiddetine bağlı fotolüminesans deneylerinde şiddet azaltan filtreler kriyostat giriş penceresinin önüne yerleştirilerek kullanılmıştır. Dalgaboyu çözünürlüğü 0,5 nm ve veri toplama süresi 1s/nm olarak ayarlanmış ve bütün örneklerde aynı tutularak fotolüminesans şiddetlerinin birbiriyle kıyaslanabilir olması sağlanmıştır[125].



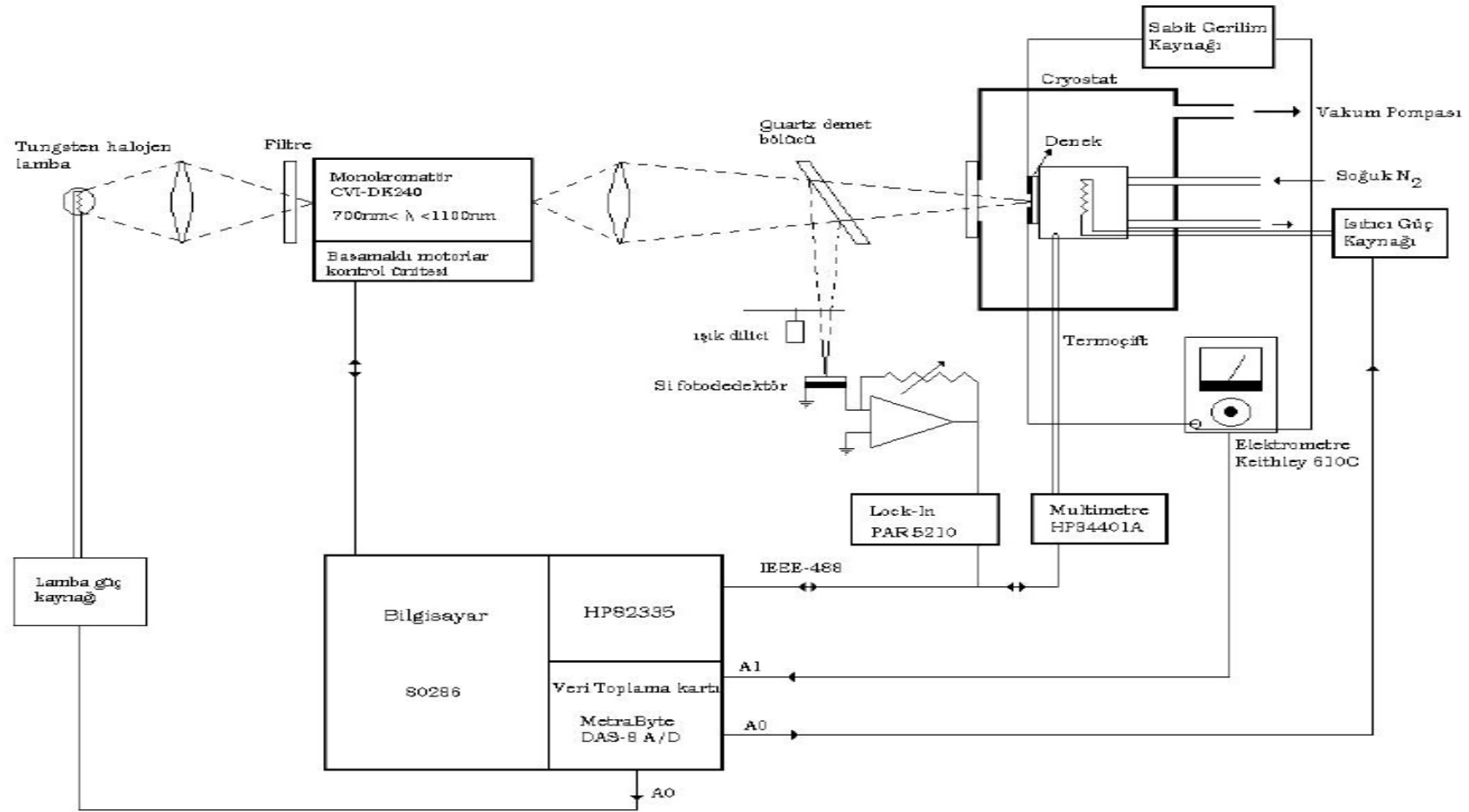
Şekil 3.12: Fotolüminesans deney düzeneği[125].

### 3.12 Sabit Fotoakım Yöntemi (Constant Photocurrent Method-CPM)

Sabit fotoakım ölçümleri Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği bölümünde gerçekleştirildi. Sabit fotoakım yönteminin deney düzeneği Şekil 3.13’de verilmektedir. Numunenin elektriksel bağlantıları, numune üzerine gümüş boya ile atılan birbirine paralel iki elektrot ile yapılmaktadır. Elektrotlar atıldıktan sonra, numune kriostatın optik penceresinin tam önüne gelecek biçimde, ısıtıcı bloğun üzerine ısıl iletken bir sıvı ile tutturulur. Numune, elektriksel olarak kriyostatın gövdesinden yalıtılmış bir fotodirenç olarak bağlanır. Numunenin kontakları arasında HP740B DC güç kaynağı ile kontakların omik davranış gösterdiği bir gerilim uygulanır. Devreden geçen akım Keithley 610C elektrometre ile okunur. Bilgisayar bir veri toplama kartı aracılığıyla Keithley 610C’den akım değerini okur. Bilgisayar kontrollü DC güç kaynağı ile sürülen kuartz-halojen lambadan çıkan beyaz ışık CVI Dikigrom

240 monokromatörün giriş yarığı üzerine odaklanır. Monokromatörden çıkan tek renkli ışık bir demet bölücüden geçtikten sonra örneğin elektrotları arasına odaklanır. Demet bölücüden belli bir oranda bölünen ışık demeti Oriel dilici ile dilindikten sonra BPW34 fotodiyot üzerine düşürülür. Fotodiyodun kısa devre akımı EG&G kilitli yükselteç ile okunur.

Sabit fotoakım yönteminde deney süresince değişmez tutulacak fotoakım değerini bulabilmek için, lambanın ışık şiddeti en büyük yapılır ve ölçüm yapılacak tüm dalgaboyu aralığı taranarak numuneden geçen en küçük fotoakım kaydedilir. Fotoakım değeri lambanın spektral dağılımı, monokromatörün yarıklar ağının spektral yansıtma dağılımına ve numuneye bağlıdır. Deney süresince (tüm foton dalgaboylarında) bu fotoakımın belli bir hata aralığı içinde değişmez tutulması gerekmektedir. Değişmez tutulacak fotoakım değeri belirlendikten sonra deney başlatılır. Sabit fotoakım yöntemi deneyi için kullanılan program, deneye istenilen dalga boyuna gitmesi için monokromatöre komut vererek başlar. Numune üzerinde okunan fotoakım değeri eğer başlangıçta girilen değerden büyükse lambaya sürülen akımın azaltılmasını dolayısıyla monokromatör çıkışındaki foton akısının azaltılmış olmasını sağlar. Azalan foton akısı fotoakımın azalmasına neden olur. Fotoakım eğer başlangıçta girilen akım değerinin belli bir hata aralığı (bu aralık  $I_{set} \pm 0,001$ ) içinde ise beş kez art arda ölçüm alınır. Bu beş ölçümde de akım aynı aralıkta kalmamışsa yeniden fotoakım ayarlanmaya çalışılır. Eğer değer bu aralıkta kalırsa Lock-In yükselteç fotodiyottan kısa devre akımını ölçer ve bilgisayara bu bilgiyi yollar. Ölçüme uzun dalgaboylarından başlanır ve genellikle 5 nm aralıklarla ölçüm yapılır. Program kısadevre akımdan foton akısını ve oradan soğurma katsayısının bağlı değerini bulur ve bu verileri kaydeder. Bundan sonra diğer dalgaboyuna geçilir ve aynı şekilde ölçüm yapılır[90].



Şekil 3.13: CPM deney düzeneği[90].

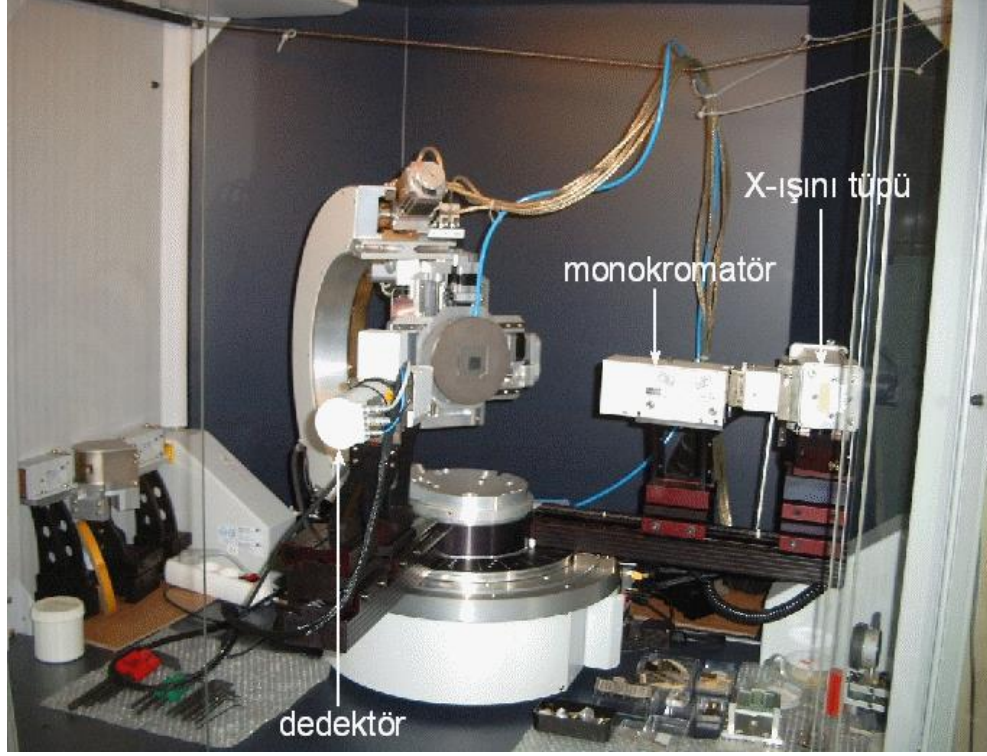


### 3.13 XRD ve Raman Ölçümleri

InSe ve InSe<B> tek kristallerinin XRD ve Raman ölçümlerini yapmak için her bir kristalden  $20\pm 2$   $\mu\text{m}$  kalınlığında ve  $2.5\times 2.5$   $\text{mm}^2$  boyutlarında numuneler hazırlandı. Büyütülen tek kristaller tabakalı yapıda olduklarından daha önce de belirtildiği gibi istenilen boyutlarda örnekler külçe kristalden jilet yardımıyla kolayca hazırlanabilmektedir.

Raman ölçümleri için Bruker marka Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi ve Raman Spektrometresi kullanıldı. Cihaz kızılötesi analizi için IFS 66/S, raman analizi için FRA 106/S ve bunların mikroskoplarından oluşan birleşik bir sistemdir. Ayrıca bu cihazın birleşik sisteminin kızılötesi mikroskobu Hyperion 1000 ve Raman mikroskobu ise Ramanscope II'dir. Raman ölçümleri yapılan saf ve bor katkılı kristalleri uyarmak için 1064 nm dalga boylu Nd-YAG lazer kullanıldı. Saf ve bor katkılı kristallerin Raman spektrumları  $0-600$   $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığında ve  $2.5$   $\text{cm}^{-1}$  lik adımlarla gerçekleştirildi. Raman ölçümleri Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde gerçekleştirildi.

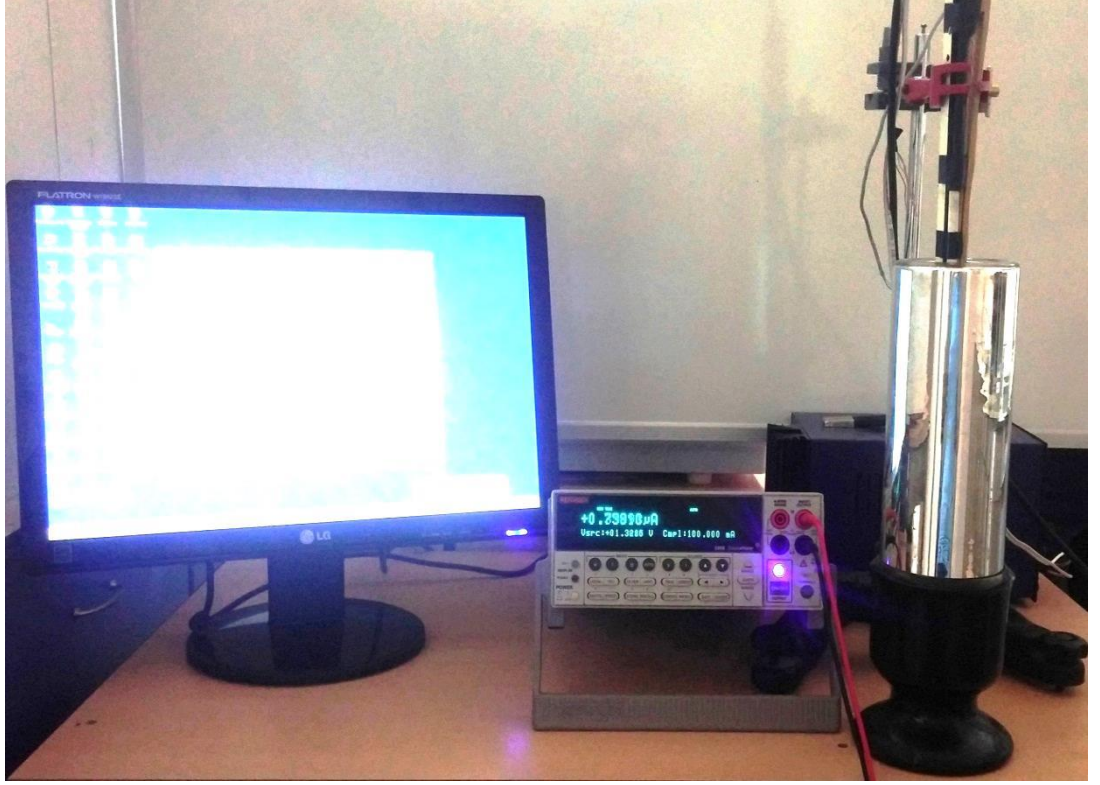
XRD ölçümleri Resim 3.8'de gösterilen Bruker marka D8 Discover x-ışınları difraktometresi ile Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde gerçekleştirildi. XRD ölçümleri için kullandığımız bu cihaz yüksek çözünürlükte Ge(002) yönelimli monokromatöre sahiptir. Bu sistemin kurulumunda NaI dedektör, ışık kaynağı olarak Cu- $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.54180$  Å) ve farklı durumlar için solar ve silit sistemleri kullanılmaktadır. XRD ölçümleri  $5^{\circ}$  - $70^{\circ}$  aralığında ve saniyede  $0.02^{\circ}$  lik artışlarla gerçekleştirildi.



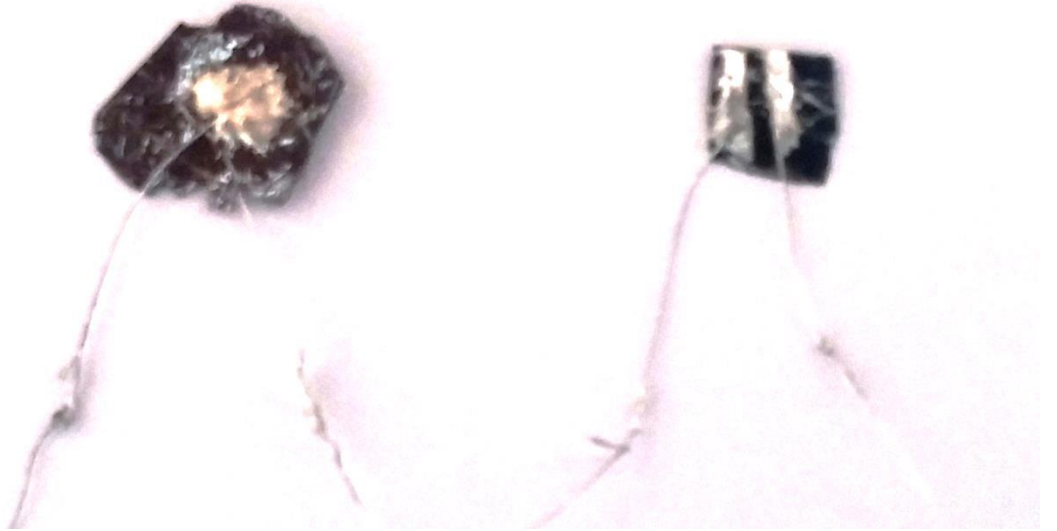
**Resim 3.8:** XRD ölçümleri için kullandığımız Bruker D8 Discover XRD cihazının resmi[87].

### 3.14 Akım-Gerilim (I-V) Karakteristiği Ölçümleri

Sıcaklığa bağlı olarak I-V karakterizasyonu ölçümleri için bilgisayar kontrollü Keithley 2400 Sourcemeter kullanıldı. Ölçümler karanlık ortamda ve karanlık ortamda sabit ışıkla uyarılarak gerçekleştirildi. Sıcaklığa bağımlı ölçümler gerçekleştirilirken sıvı azot ve devar kabı kullanıldı. Bu amaçla, 2 litrelik devar kabına sıvı azot doldurularak akım-gerilim düzeneğine yerleştirilen numune sıvı azota yaklaştırılarak farklı sıcaklıklardaki ölçümler 77 K sıvı azot sıcaklığına kadar gerçekleştirildi. Resim 3.9'da I-V ölçüm sisteminin, Resim 3.10'da ise paralel ve sandviç geometride kontak alınmış numunelerin fotoğrafları verilmektedir.



**Resim 3.9:** Akım-Gerilim ölçüm sistemi.



**Resim 3.10:** Akım-Gerilim ölçümleri için kullanılan paralel ve sandviç geometride kontaklar alınmış numuneler.

#### 4. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde, Kristal Büyütme Laboratuvarımızda büyüttüğümüz saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Işını Kırınımı (XRD), Raman Spektroskopisi, Akım-Gerilim (I-V) Karakteristiği, Optik Soğurma, Sabit Fotoakım ve Fotoluminesans (PL) ölçümlerinden elde edilen sonuçlar verilmektedir.

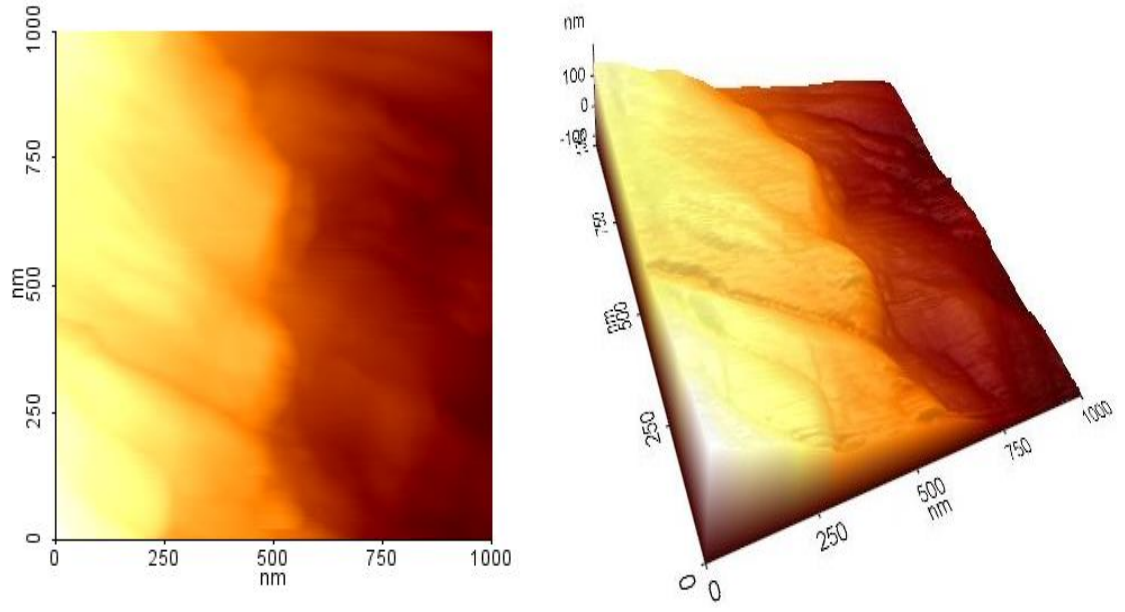
##### 4.1 Büyütülen Kristallerdeki Bor Oranları ve AFM-SEM Ölçümleri

Bu tez çalışmasında araştırılan katkılı numunelerdeki bor oranları İndüktif Eşleşmiş Plazma (Inductively Coupled Plasma-ICP) yöntemi ile belirlendi. ICP ölçümleri TÜBİTAK MAM'da gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmektedir.

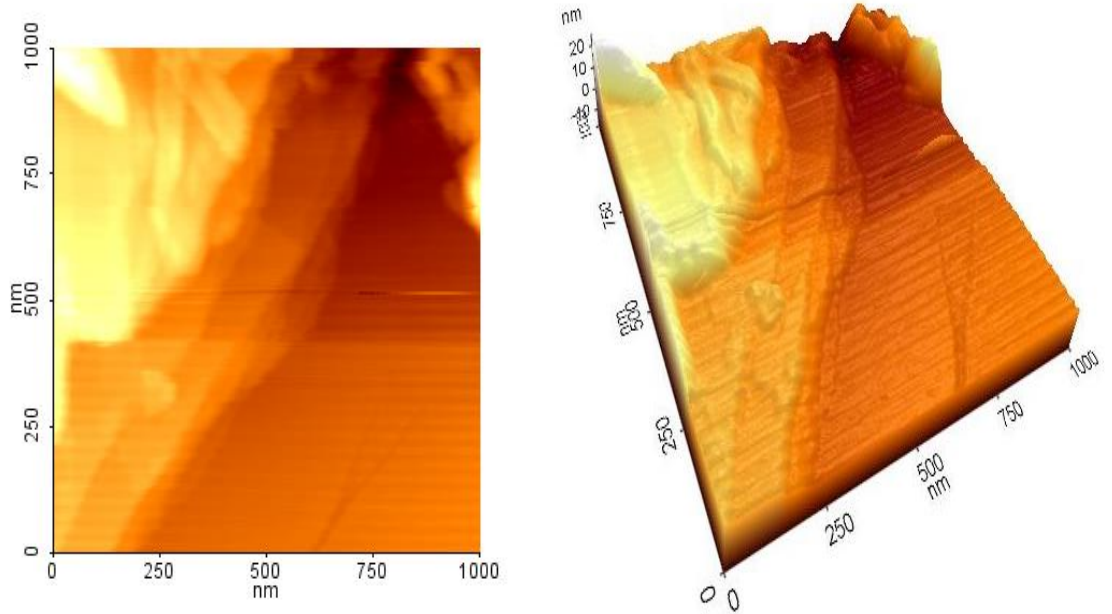
**Çizelge 4.1:** Büyütülen saf ve bor katkılı InSe tek kristallerindeki bor oranları.

Bileşik No	Kristal Adı	Katkı Oranı(%)
1	InSe<Saf>	0
2	InSe<0.1B>	0.1
3	InSe<0.5B>	0.5
4	InSe<1.0B>	1.0
5	InSe<1.8B>	1.8

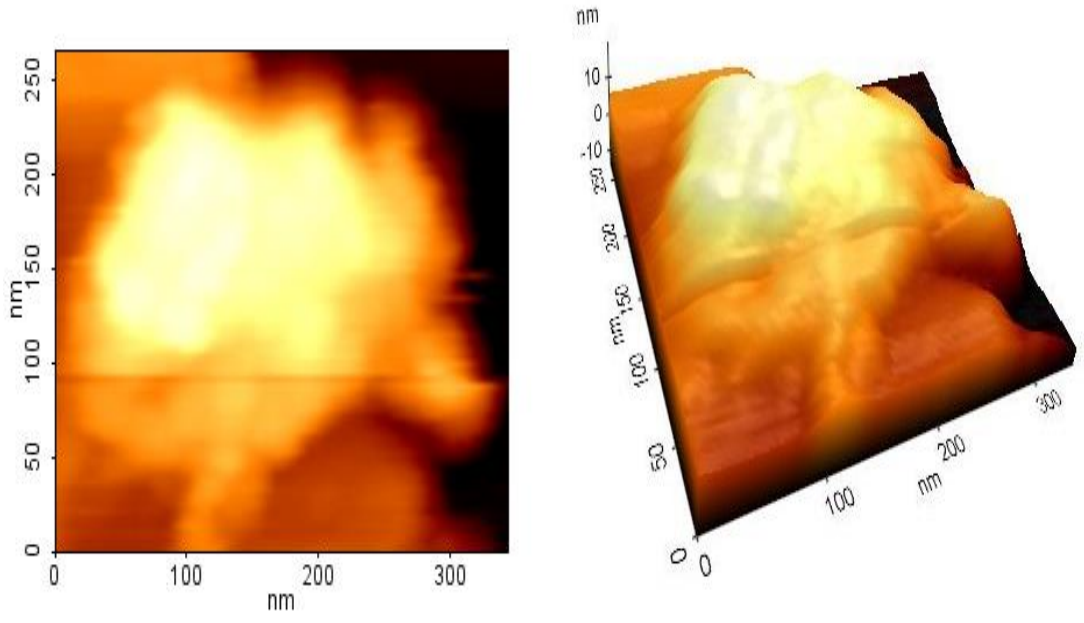
Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin morfolojik özellikleri yaklaşık olarak 8x10 mm boyutlarında ve 20±2 µm kalınlığında örnekler hazırlanarak AFM ve SEM ölçümleri ile gerçekleştirildi. Bu ölçümler Bilkent Üniversitesi Uluslararası Nanoteknoloji Araştırma Merkezinde (UNAM) yapıldı. Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin üç boyutlu ve tek boyutlu Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) görüntüleri Şekil 4.1- 4.4'te verilmektedir.



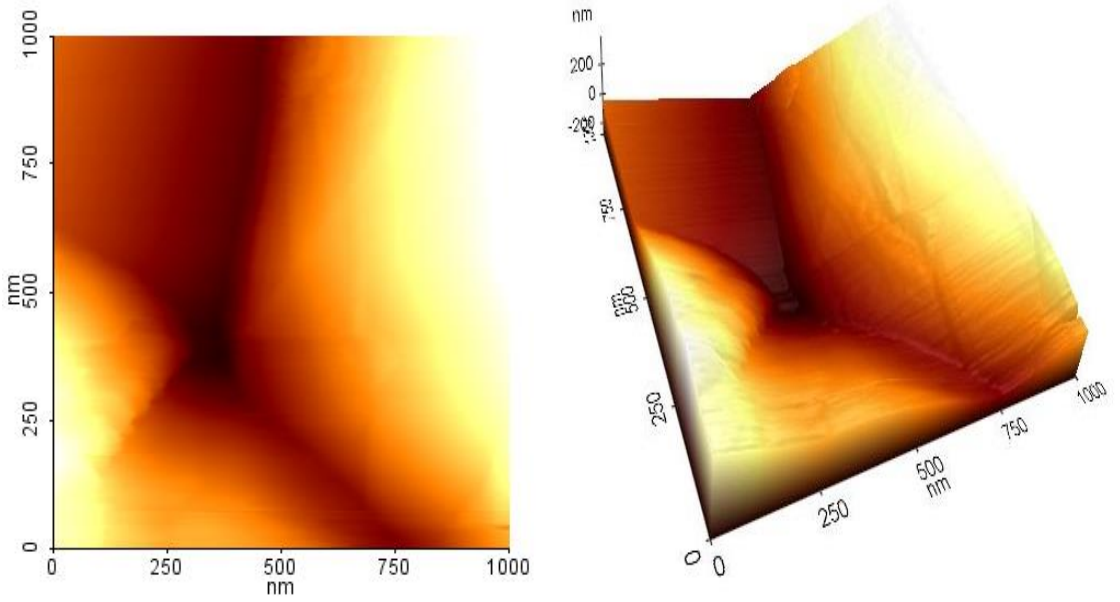
**Şekil 4.1:** InSe<Saf> tek kristalinin AFM görüntüleri.



**Şekil 4.2:** InSe<0.1B> tek kristalinin AFM görüntüleri.

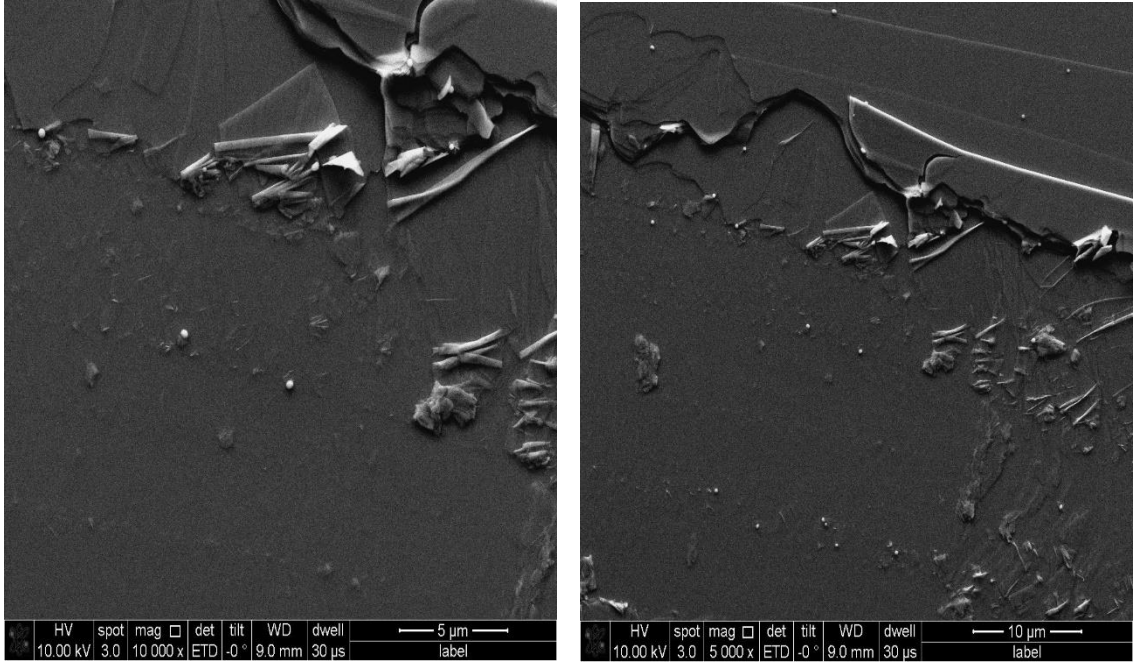


**Şekil 4.3:** InSe<0.5B> tek kristalinin AFM görüntüleri.

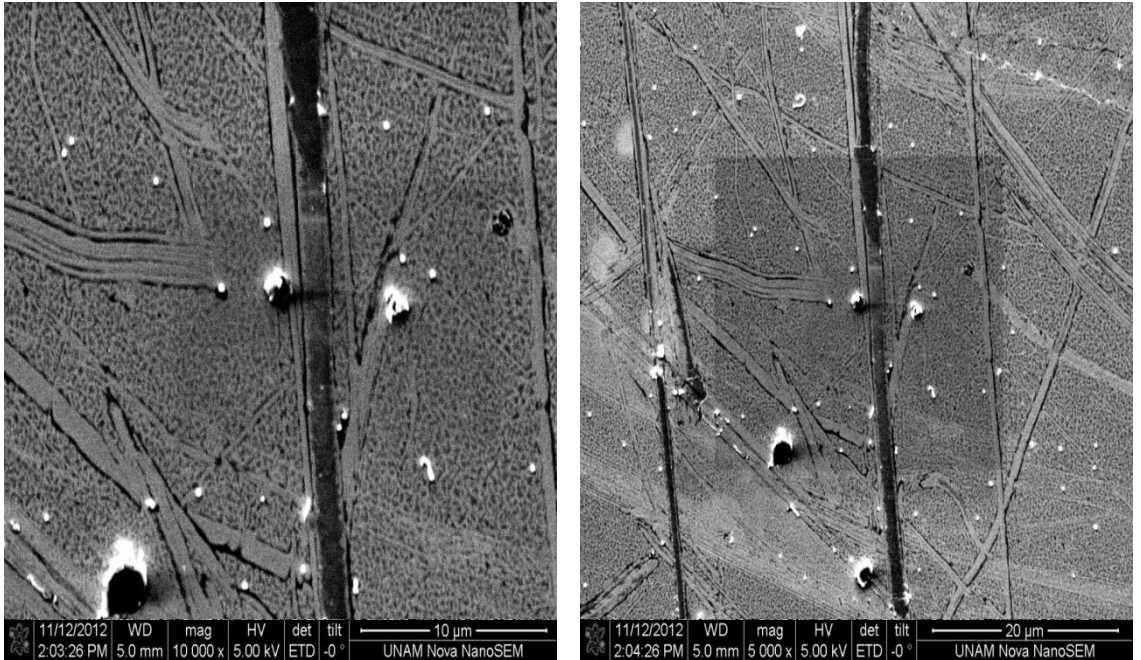


**Şekil 4.4:** InSe<1.8B> tek kristalinin AFM görüntüleri.

Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin AFM görüntüleri PSIA marka XE-100 model Atomik Kuvvet Mikroskobu ile 2.00 Hz tarama hızı ve 1024x1024 piksel çözünürlük parametreleri ile gerçekleştirildi. InSe tek kristallerinden yapılan örneklerin yüzeyleri tamamlanmış bağı sahiptirler. Bu tez çalışmasında kullandığımız saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin AFM görüntülerinde çok az tepe ve çukurlar görülmektedir. Şekil 4.1-4.4'de saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin (0001) yüzeyinin AFM görüntüleri verilmektedir. Saf ve bor katkılı bütün tek kristallerin AFM görüntülerinden alınan kesitlerde, tepe ve çukurların az olması büyütülen kristallerin kalitesini, politipizmden kaynaklanan kusurların ve örgü kusurlarının az olduğunu göstermektedir. Bu tez çalışmasının daha sonraki bölümlerinde göreceğimiz bizim büyüttüğümüz InSe tek kristallerinin oda sıcaklığındaki optik soğurma ölçümlerinde eksiton soğurulması durumu açıkça görülmektedir ve bu durum da bizim büyüttüğümüz tek kristallerin örgü kusurlarının az olduğunu göstermektedir. AFM görüntülerinde gördüğümüz tepe ve çukurlardan daha önce yapılan çalışmalarda da bahsedilmiştir[126,128,131]. Atomar ölçekte InSe kristalindeki ayna yüzeylerde görülen düzensizlikler, dislokasyonlar ve politiplerden kaynaklanmaktadır[126-130]. Khandozhko, V. A. ve arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada InSe tek kristallerinde düzensizliğin azalması ile mükemmel tabakalı kristallerin oluşabileceğini ve böylece eksiton oluşumunun gerçekleşeceğini, ancak mükemmel olmayan InSe tek kristallerinde ise eksiton durumunun gözlemlenemeyeceğini belirtmişlerdir[126]. Uosaki K. ve arkadaşları, AFM analizleri yapılırken görüntü alma süresi 2 dakika civarında tutulduğu zaman görüntülerin netliğinin azaldığını ve bu sürenin 3 dakikayı geçtiği zaman görüntülerin tam olarak alınmadığını belirtmişlerdir. Ayrıca çok daha iyi AFM görüntülerinin suda ve daha az kuvvet uygulanan elektrolit çözeltilerinde elde edilebileceğini ve böylece görüntülerin çok daha iyi olacağını belirtmişlerdir[128]. Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin birkaç farklı büyütme oranı kullanılarak elde edilen Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 4.5-4.8'de verilmektedir.

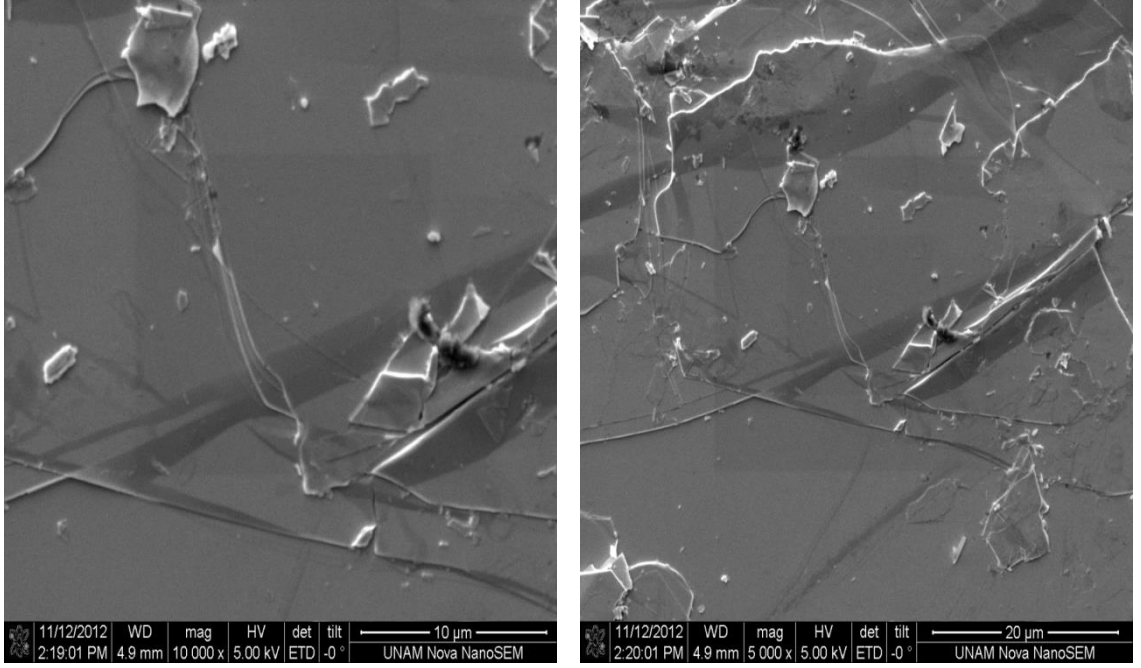


Şekil 4.5: InSe<Saf> tek kristalinin SEM görüntüleri.

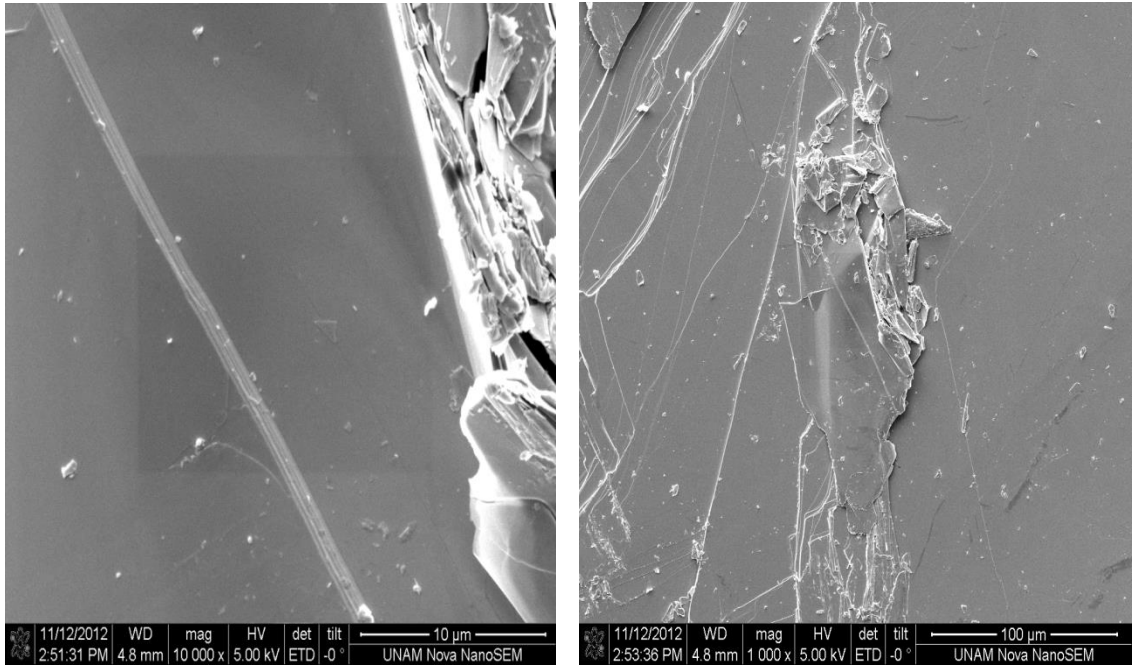


Şekil 4.6: InSe<0.1B> tek kristalinin SEM görüntüleri.





Şekil 4.7: InSe<0.5B> tek kristalinin SEM görüntüleri.

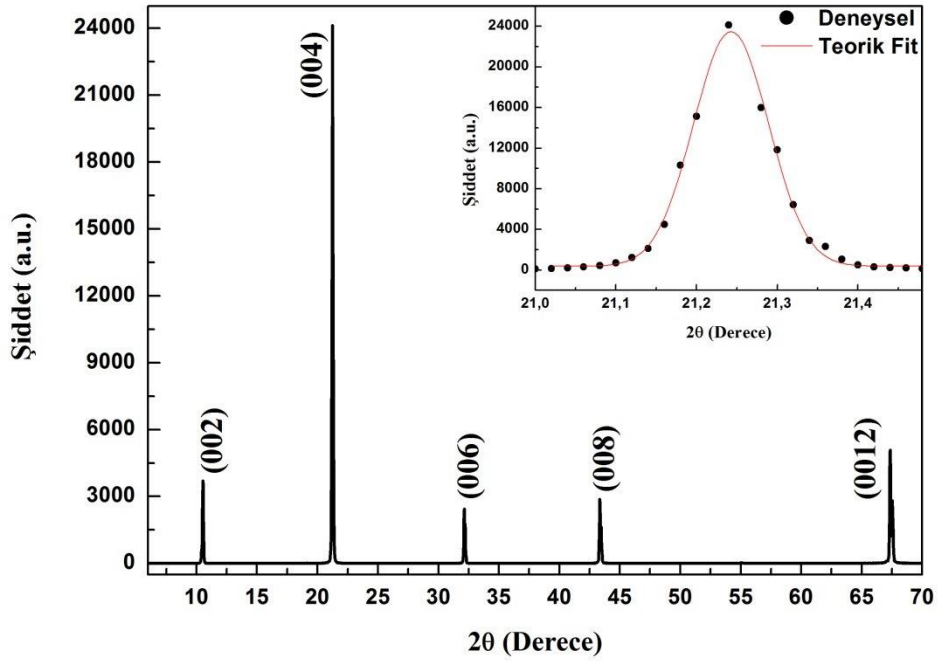


Şekil 4.8: InSe<1.8B> tek kristalinin SEM görüntüleri.

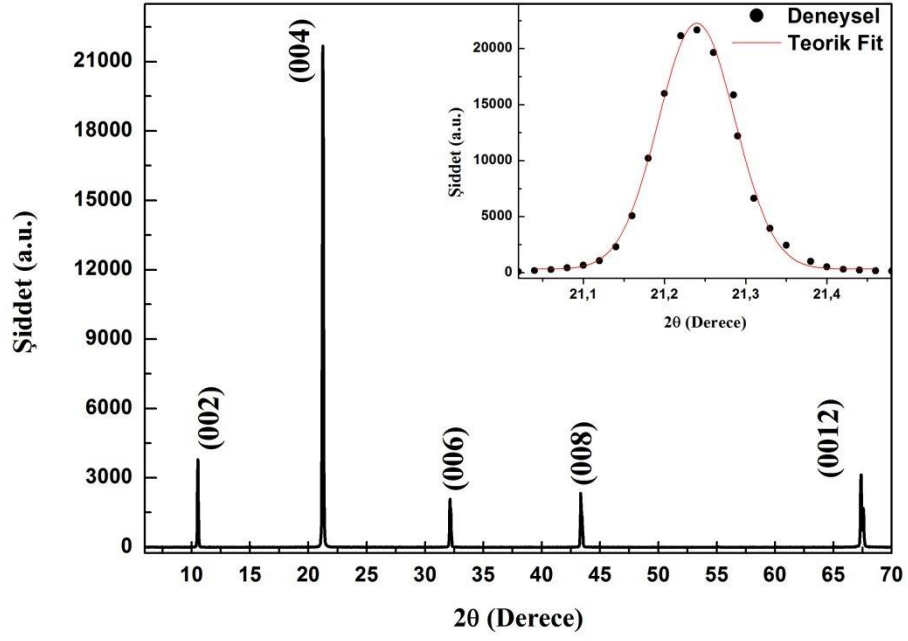
Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin SEM görüntüleri FEI marka Nova Nanosem 430 model Taramalı Elektron Mikroskobu ile 10 kV hızlandırma voltajında, 10.000X, 5.000X ve 1.000X büyütme oranları ile gerçekleştirildi. Yapılan analizler sonucunda saf ve katkılı numunelerin yüzey pürüzlülüğünün çok az olduğu ve kristallerin ampulün keskin ucundan (büyütme ampulünün sivri kısmı) doğru büyüdüğü görülmektedir. InSe tek kristalinin tabakalı yapısında tabakaların paketlenmesinden veya büyütme sürecinden kaynaklanan dislokasyonların olduğu bilinmektedir. Genellikle, stokiometrik eriyikten büyütülen InSe tek kristallerinin *c* eksenine dik olmaktadır. Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin SEM görüntülerinin analizleri bu bilgileri doğrulamakta ve bu sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile uyum içerisindedir[14,29,127,132-134]. Deniz, D.[13], Blasi, C. De. ve arkadaşları InSe tek kristalleri için yaptıkları SEM analizleri sonucunda geniş yüzeyli mükemmel bölge InSe tek kristallerinin stokiometrik eriyikten büyüdüğünü belirtmişlerdir[29,133]. SEM ölçümlerinden elde edilen görüntülerde katkılı numunelerin yüzeylerinde değişimler olduğu görülmektedir. Bu değişimlerin, büyütülen tek kristallerin büyütülme koşulları, katkı oranı ve eklenen safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

## 4.2 InSe<Saf>, InSe<0.1B>, InSe<0.5B> ve InSe<1.8B> Tek Kristallerinin XRD Ölçümleri

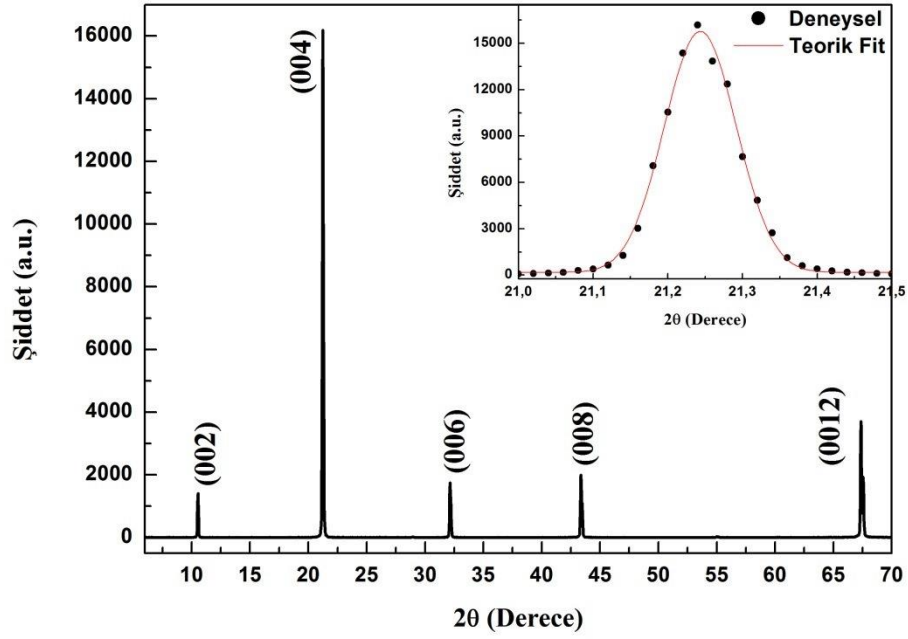
Bridgman yöntemi ile büyüttüğümüz saf ve farklı oranlarda bor (B) katkılı InSe tek kristallerinin yapısı yaklaşık olarak  $20\pm 2$   $\mu\text{m}$  kalınlığında numuneler hazırlanarak X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi ile araştırıldı. XRD ölçümlerinden büyütülen kristallerin ilkel hücre sabitleri ve uzay grubu parametreleri tayin edildi. InSe<Saf>, InSe<0.1B>, InSe<0.5B>, InSe<1.8B> tek kristallerinin XRD spektrumları Şekil 4.9-4.12’de verilmektedir. Ayrıca, bu şekiller içerisinde her bir kristalin (004) düzlemindeki ana pikinin Gaussian fitleri verilmektedir.



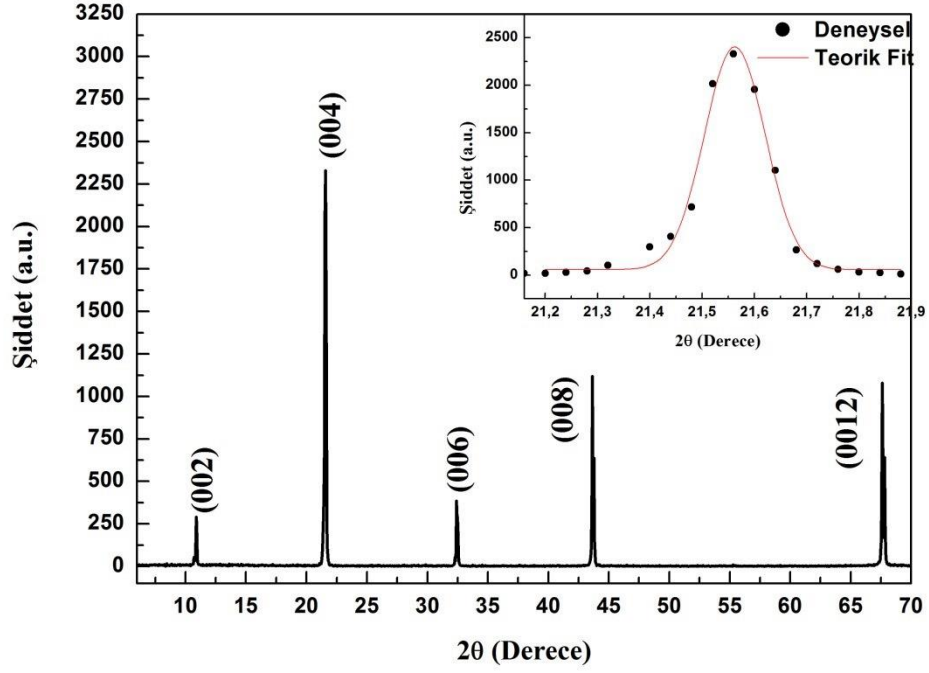
Şekil 4.9: InSe<Saf> tek kristalinin XRD spektrumu.



Şekil 4.10: InSe<0.1B> tek kristalinin XRD spektrumu.

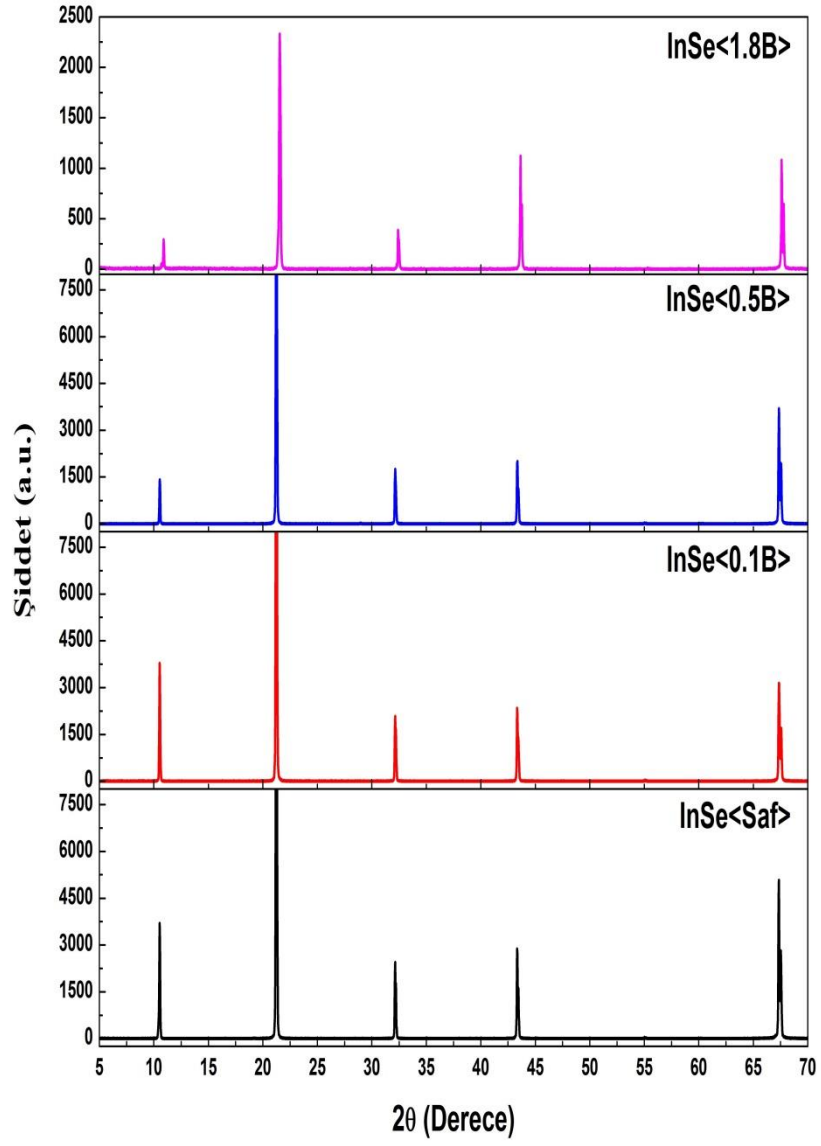


Şekil 4.11: InSe<0.5B> tek kristalinin XRD spektrumu.

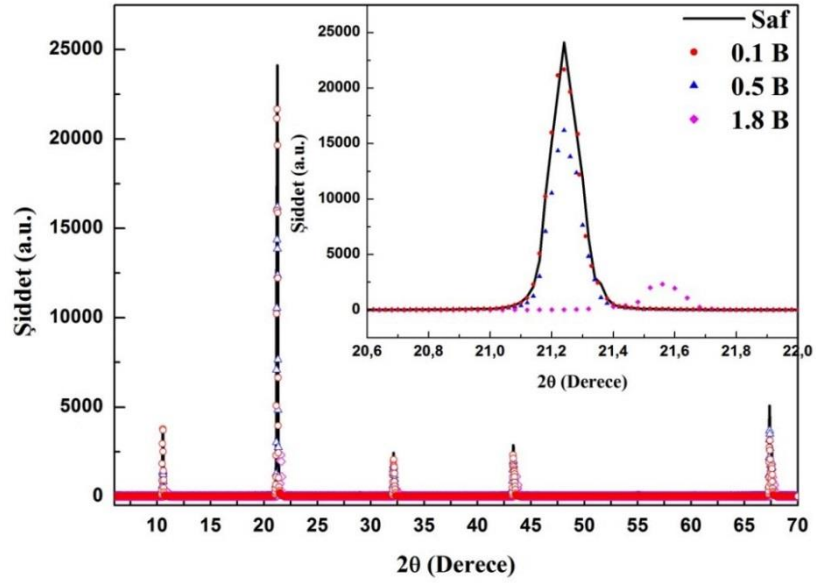


Şekil 4.12: InSe<1.8B> tek kristalinin XRD spektrumu.

XRD spektrumlarından katkı oranı arttıkça pik şiddetlerinin zayıfladığı görülmektedir. Ayrıca her bir grafik içerisinde verilen Gaussian fitlerin analizinden, saf kristalin ana pikinin genişliğinin katkılı numunelerin ana pik genişliklerinden daha küçük olduğu görülmektedir. Yani, katkı oranı arttıkça ana pikin yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM) değerlerinin arttığı ve pik konumlarının daha yüksek açılı değerlere kaydığı görüldü. Şekil 4.13-4.14'de saf ve katkılı tek kristallerin XRD spektrumları birlikte verilmektedir.



**Şekil 4.13:** Saf ve Bor katkılı InSe tek kristallerinin XRD spektrumları.



**Şekil 4.14:** Saf ve katkılı tek kristallerin XRD spektrumlarının aynı grafikte verilmesi. İçteki grafikte ana pikin karşılaştırılması verilmiştir.

Büyütülen kristallerin x-ışını spektrumlarının analizi, bu kristallerin (004) düzleminde  $c$  eksenini boyunca tercihli yönelimini göstermektedir. X-ışını spektrumlarında gözlemlenen kırınım pikleri tipik (00 $l$ ) çizgilerine sahip hekzagonal yapıdaki InSe tek kristalini göstermektedir. Saf ve bor katkılı kristallerin ana piklerinin fitlerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’de verilirken deneysel verilerin literatürle karşılaştırılması[135] ise Çizelge 4.3-4.6’da verilmektedir.

**Çizelge 4.2:** InSe tek kristallerinin XRD spektrumlarında gözlenen (004) pikinin fitinden elde edilen sonuçlar.

Kristal	2θ	FWHM	R <sup>2</sup>
InSe<Saf>	21.240	0.1097	0.995
InSe<0.1B>	21.243	0.1109	0.994
InSe<0.5B>	21.244	0.1135	0.995
InSe<1.8B>	21.563	0.1369	0.983

**Çizelge 4.3:** InSe<Saf> tek kristalinin XRD spektrumunda gözlenen piklerin konumları.

<b>2θ (Derece)</b>		<b>d(Å)</b>		<b>Düzlem</b>
<b>Gözlenen</b>	<b>PDF Dosyası</b>	<b>Gözlenen</b>	<b>PDF Dosyası</b>	<b>(h k l)</b>
10.521	10.624	8.408	8.326	0 0 2
21.240	21.290	4.183	4.173	0 0 4
32.132	32.255	2.786	2.775	0 0 6
43.340	43.472	2.088	2.081	0 0 8
67.350	67.526	1.391	1.387	0 0 12

**Çizelge 4.4:** InSe<0.1B> tek kristalinin XRD spektrumunda gözlenen piklerin konumları.

<b>2θ (Derece)</b>		<b>d(Å)</b>		<b>Düzlem</b>
<b>Gözlenen</b>	<b>PDF Dosyası</b>	<b>Gözlenen</b>	<b>PDF Dosyası</b>	<b>(h k l)</b>
10.528	10.624	8.403	8.326	0 0 2
21.243	21.290	4.182	4.173	0 0 4
32.138	32.255	2.785	2.775	0 0 6
43.345	43.472	2.087	2.081	0 0 8
67.361	67.526	1.390	1.387	0 0 12

**Çizelge 4.5:** InSe<0.5B> tek kristalinin XRD spektrumunda gözlenen piklerin konumları.

<b>2θ (Derece)</b>		<b>d(Å)</b>		<b>Düzlem</b>
<b>Gözlenen</b>	<b>PDF Dosyası</b>	<b>Gözlenen</b>	<b>PDF Dosyası</b>	<b>(h k l)</b>
10.540	10.624	8.393	8.326	0 0 2
21.244	21.290	4.181	4.173	0 0 4
32.144	32.255	2.784	2.775	0 0 6
43.358	43.472	2.086	2.081	0 0 8
67.368	67.526	1.389	1.387	0 0 12



**Çizelge 4.6:** InSe<1.8B> tek kristalinin XRD spektrumunda gözlenen piklerin konumları.

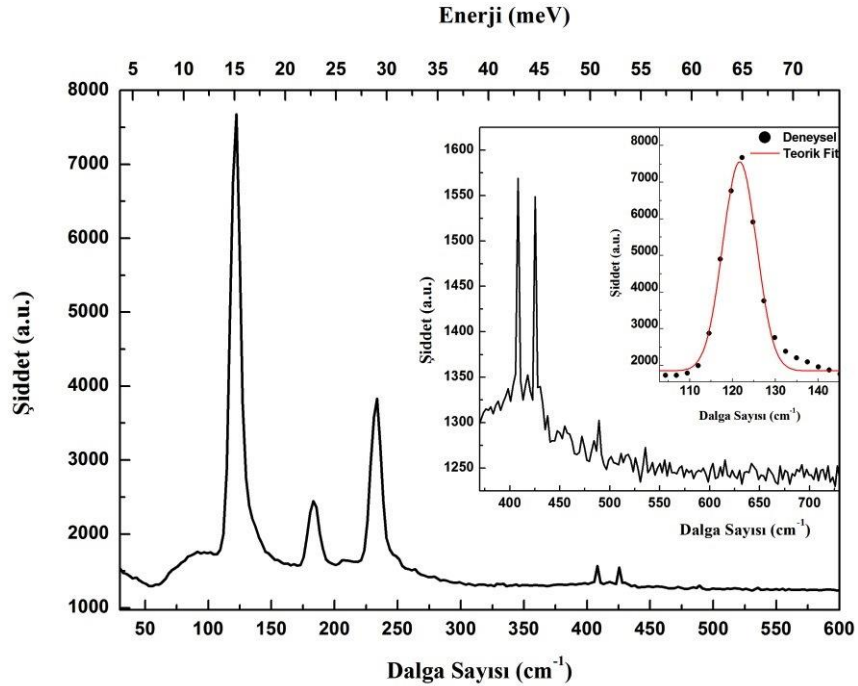
2θ (Derece)		d(Å)		Düzlem
Gözlenen	PDF Dosyası	Gözlenen	PDF Dosyası	(h k l)
10.894	10.624	8.121	8.326	0 0 2
21.563	21.290	4.121	4.173	0 0 4
32.401	32.255	2.763	2.775	0 0 6
43.640	43.472	2.074	2.081	0 0 8
67.604	67.526	1.385	1.387	0 0 12

Elde edilen sonuçlar InSe<Saf>, InSe<0.1B>, InSe<0.5B> ve InSe<1.8B> kristallerinin hekzagonal örgüye sahip olduklarını ve bundan dolayı bu kristallerin örgü sabitlerinin değişmediğini göstermektedir. InSe<Saf>, InSe<0.1B>, InSe<0.5B> ve InSe<1.8B> kristallerimizin örgü sabitlerinin  $a = 4.005 \text{ Å}$ ,  $c = 16.640 \text{ Å}$  ve  $z = 4$  ( $z$  her bir tabakadaki atom sayısı) olan hekzagonal yapıda ve uzay grubunun P63/mmc olduğu görülmektedir (PDF No: 34-1431)[135]. X-ışını analizinden elde edilen örgü parametreleri daha önce yapılan çalışmalarla uyum içerisindedir[13,14,16,37,38,105]. XRD spektrumlarının analizinden görüldüğü gibi InSe<Saf> kristali  $2\theta = 21.240^\circ$ , InSe<0.1B> kristali  $2\theta = 21.243^\circ$ , InSe<0.5B> kristali  $2\theta = 21.244^\circ$  ve InSe<1.8B> kristali  $2\theta = 21.563^\circ$  açısında en şiddetli yansımayı vermektedir. Bor katkılı numunelerde piklerin genişlediği, pik konumlarında yüksek açılara doğru kaymalar olduğu ve pik şiddetlerinin zayıfladığı görülmektedir. Pik şiddetlerindeki bu kayma ve zayıflamalar katkılardan dolayı numunelerde yapısal deformasyon olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.3-4.6'da her bir numune için miller indisleri,  $d$  (yansıma düzlemleri arasındaki uzaklık) ve  $2\theta$  değerleri ayrıntılı verilmiştir ve deneysel sonuçlardan elde edilen  $d$  değerleri gerçek değerlerle uyumludur[13,135]. Çizelge 4.3-4.6'daki değerlerden yararlanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda XRD piklerinin InSe<0.1B> kristali için yaklaşık olarak  $0.005^\circ$ - $0.011^\circ$ , InSe<0.5B> kristali için yaklaşık olarak  $0.008^\circ$ - $0.019^\circ$  ve InSe<1.8B> kristali için ise yaklaşık olarak  $0.254^\circ$ - $0.373^\circ$  aralığında daha yüksek açılara doğru kaydığı gözlemlendi. Bu değerlerden de gördüğümüz gibi katkı oranı arttıkça daha yüksek dereceli açılara doğru kaymalar artmaktadır. Gürbulak, B. ve arkadaşları gümüş (Ag) atomları ile katkıladıkları InSe tek

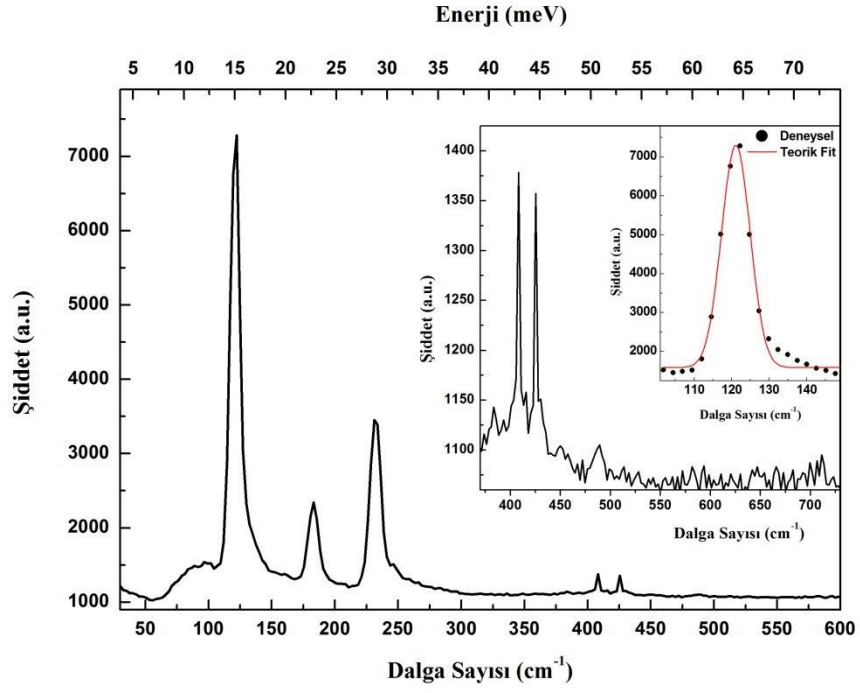
kristallerinin XRD ölçümlerinden katkı atomlarının pik konumlarında küçük değişimlere neden olduğunu ancak yapısını değiştirmedeğini belirtmişlerdir[136] ve gözlenen bu durum bizim çalışmamızla uyum içerisindedir. Abdinov, A. Sh. ve arkadaşları nadir toprak elementi ile katkıladıkları InSe ve GaSe tek kristallerinin özelliklerini araştırmışlardır. Bu araştırma sonucunda Gd, Ho ve Dy iyonlarının küçük yarıçaplarından dolayı InSe ve GaSe kristallerinin içine kolayca girip, daha büyük yarıçaplı Ga ve In atomlarıyla yer değiştirebileceğini ve bu yer değiştirmelerin arayer pozisyonlarını işgal etme ve tabakalar arasındaki açıklıklara interkalasyonu şeklinde olacağını belirtmişlerdir[66]. Bor katkılı InSe tek kristallerinde görülen kaymalar örgü kusurlarına paralel olarak bor atomlarının örgüdeki konumuna etkisi ile ilgili olabilir. Küçük yarıçaplı bor ( $r_B = 0.529 \text{ \AA}$ ) [137] atomlarının tetragonal bağda daha büyük yarıçaplı In ( $r_{In} = 1.660 \text{ \AA}$ ) [138] ile yer değiştirmesinden dolayı örgü deformasyon potansiyelinde bir değişim gerçekleştirebilir. Ayrıca yukarıda verilenlere ek olarak Se atomunun yarıçapı  $r_{Se} = 1.300 \text{ \AA}$  [129] olarak verilmektedir. Bu nedenle kristal atom düzlemlerinin küçük deformasyonu bu atom düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının  $2\theta$  değerinin yaklaşık olarak  $0.005^\circ$ - $0.373^\circ$  kaymasına neden olmaktadır. Bu gözlemleri dikkate alarak elde ettiğimiz sonuçların daha önce yapılan çalışmalarla uyum içinde olduklarını söyleyebiliriz. Böylelikle ilk kez bor ile katkılı InSe kristallerinde küçük yarıçaplı bor atomları In atomları ile yer değiştirme durumunda örgünün zayıf bir şekilde deforme olduğu görülmüş oldu. Gerçekte bu tür deformasyonlar büyük moleküllerin tabakalı kristallere interkalasyonu sonucunda da görülmektedir[139]. Burada ise örgüye küçük yarıçaplı bor atomları dahil edildiğinde de deformasyonun gerçekleştiği görülmektedir. Ancak, yarıçapı küçük olan bor atomlarının bağa dahil olma olasılığının daha fazla olabileceği düşünülmektedir. InSe gibi tabakalı tek kristallerin farklı amaçlarla katkılanması örgünün deformasyonunun az olması oldukça önemlidir. Bundan dolayı küçük yarıçapa sahip olan bor elementinin katkılanmasının önemli bir potansiyel oluşturacağı düşünülmektedir.

### 4.3 InSe<Saf>, InSe<0.1B>, InSe<0.5B> ve InSe<1.8B> Tek Kristallerinin Raman Spektroskopisi Ölçümleri

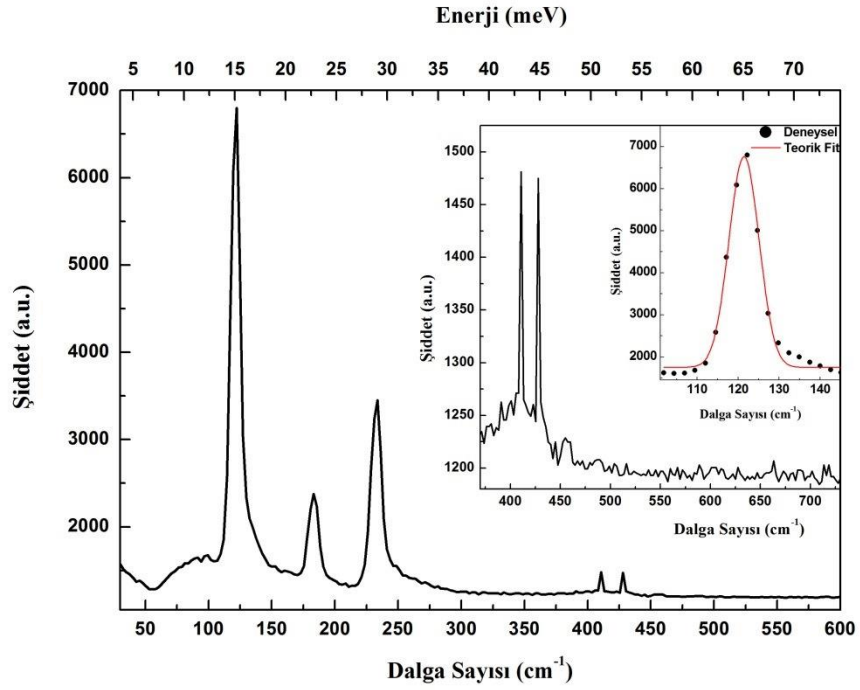
Raman spektroskopisi ile moleküllerin titreşim enerji düzeyleri ve fonon bant yapıları hakkında bilgiler edinilebilmektedir. Her bir kristalin atomlarının düzeninin yanı sıra kristal yapıları ve bağları incelenen kristalin yapısını belirler. Tabakalı kristallerde tabaka dahili olan kovalent bağ ve tabakalar arası zayıf van der Waals bağı bu kristallerin mekanik özelliklerinde olduğu gibi fonon bant yapısını da belirlemektedir. Tabakalı kristallerin fonon bant yapıları hakkında çalışmalar uzun yıllardır devam etmektedir[14,107,131,140-150]. Raman spektroskopisi örneğin üzerine monokromatik bir ışığın düşürülmesi ve saçılan ışığın incelenmesi temeline dayanır. Saçılan ışığın önemli bir kısmı uyarıcı ışıkla aynı frekansta olurken (Rayleigh saçılması) küçük bir kısmı ise uyarıcı ışıktan farklı frekans/enerjide saçılır. Bu yöntemle molekül veya kristal ile etkileşen ışığın saçıldıktan sonra dalga boyundaki farklar ölçülür ve elde edilen bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Raman ölçümleri ile ilgili detaylar kısım 3.13'te verilmiştir. Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin oda sıcaklığındaki Raman ölçümlerinden elde edilen spektrumlar Şekil 4.15-4.18'de verilmektedir.



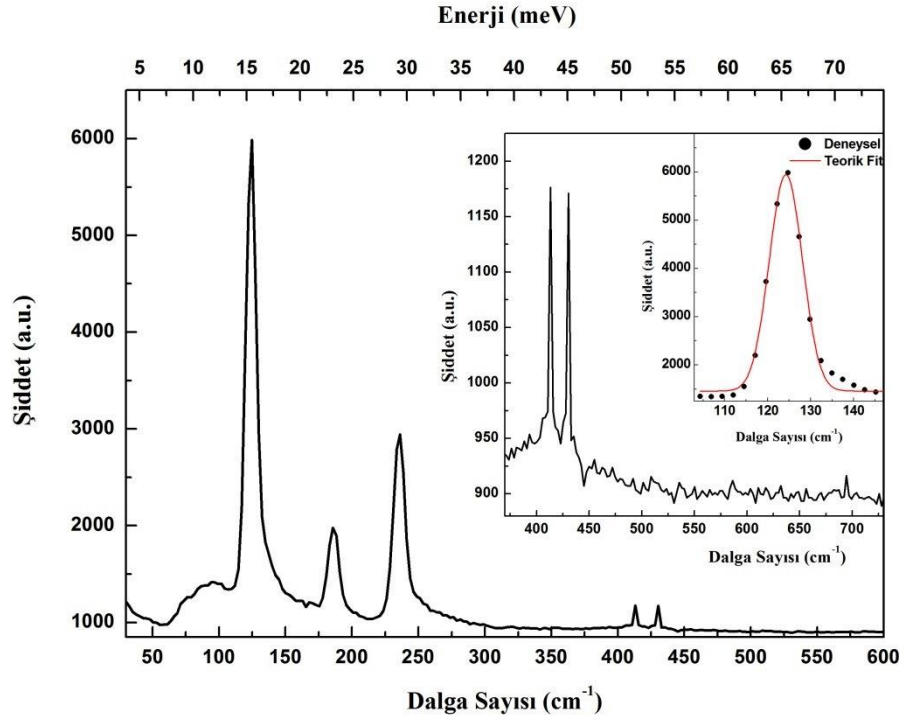
Şekil 4.15: InSe<Saf> tek kristalinin Raman spektrumu.



Şekil 4.16: InSe<0.1B> tek kristalinin Raman spektrumu.



Şekil 4.17: InSe<0.5B> tek kristalinin Raman spektrumu.

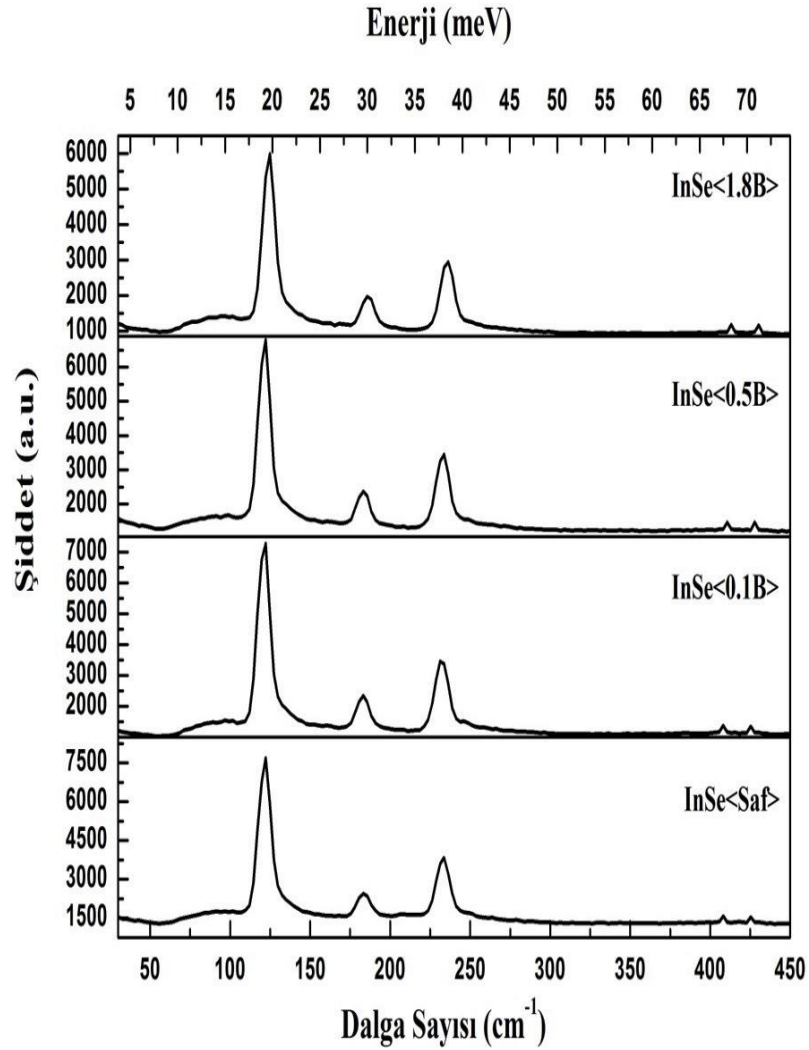


**Şekil 4.18:** InSe<1.8B> tek kristalinin Raman spektrumu.

Şekil 4.15-4.18'deki Raman spektrumlarından görüldüğü gibi InSe<Saf>, InSe<0.1B>, InSe<0.5B> ve InSe<1.8B> tek kristallerinin hepsi de 5 tane temel fonon bandına sahiptir. Saf ve bor katkılı kristaller için deneysel sonuçlardan görülen pik değerleri ile daha önce yapılan çalışmalardaki değerler arasında küçük farklar olsa da InSe tek kristalleri için bu değerlerin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir [14,107,131,140-148]. Her bir grafiğin içerisinde 400 cm<sup>-1</sup> değerinden sonra gözlenen ve şiddeti diğer bantlara oranla zayıf olan iki pik ayrı bir grafik olarak verilmiştir. Ayrıca her bir grafik içerisinde en şiddetli pikin Gaussian fiti de verilmektedir. Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin Raman spektrumlarında gözlenen piklerin konumları Çizelge 4.7'de verilmektedir. Yukarıda tek tek grafiklerini verdiğimiz saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin Raman spektrumları bir arada Şekil 4.19'da verilmektedir.

**Çizelge 4.7:** Bütün tek kristallerin temel fonon bant konumları.

Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )-Enerji (meV)			
InSe<Saf>	InSe<0.1B>	InSe<0.5B>	InSe<1.8B>
122.162 - 15.177	122.246 - 15.188	122.324 - 15.197	124.719 - 15.495
183.159 - 22.755	183.240 - 22.765	183.331 - 22.777	185.802 - 23.084
233.122 - 28.962	233.310 - 28.986	233.628 - 29.025	236.156 - 29.339
408.103 - 50.701	408.782 - 50.786	410.577 - 51.009	412.877 - 51.294
425.582 - 52.873	426.531 - 52.991	427.930 - 53.164	429.387 - 53.346



**Şekil 4.19:** Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin Raman spektrumları.

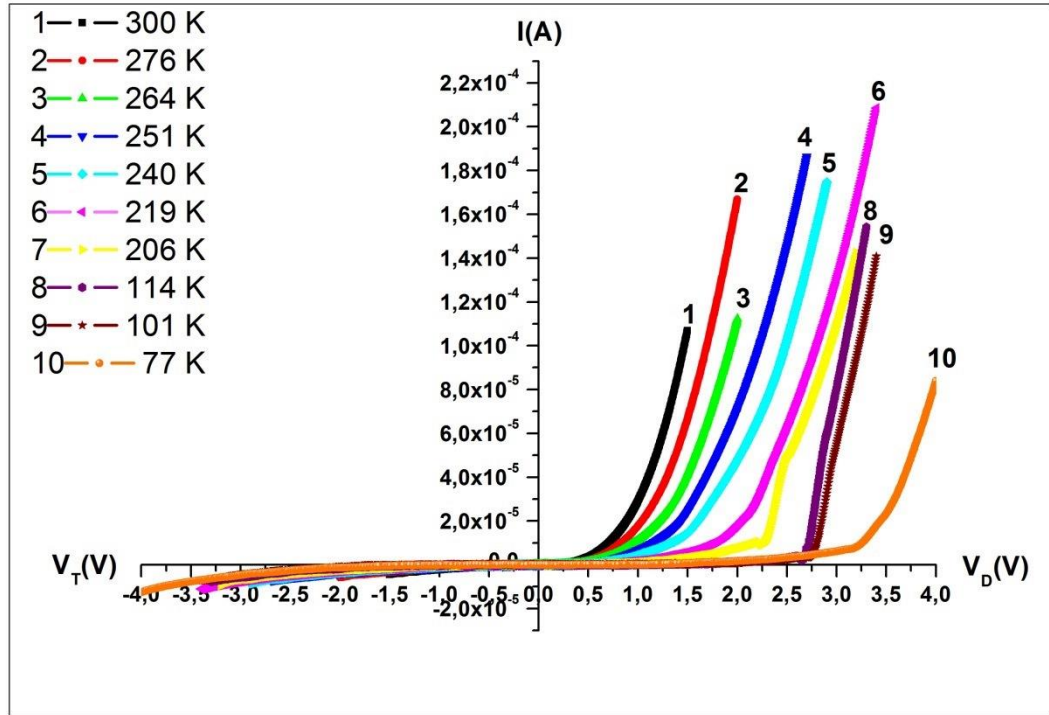
InSe<Saf>, InSe<0.1B>, InSe<0.5B> ve InSe<1.8B> tek kristallerinin Şekil 4.15-4.19'da verilen Raman spektrumlarından görüleceği gibi en güçlü pik her dört kristal için sırasıyla  $122.162\text{ cm}^{-1}$ ,  $122.246\text{ cm}^{-1}$ ,  $122.324\text{ cm}^{-1}$  ve  $124.719\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde bulunmaktadır. Bu piklerin Gaussian fitlerinin analizinden saf kristalin ana pikinin genişliğinin katkılı numunelerin ana pik genişliklerinden daha büyük olduğu görüldü. Yani, katkı oranı arttıkça temel bandın yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM) değerlerinin azaldığı ve pik konumlarının daha yüksek dalga sayılarına kaydığı görüldü. Bunlara ek olarak katkılı numunelerin pik şiddetlerinde az da olsa katkı oranına bağlı olarak azalma görülmektedir. Raman saçılma spektrumlarından görülen bu bantlar boyuna optik (LO) ve enine optik (TO) modları içermektedir. Literatürde bu bantların tanımları da yapılmıştır ve bu bantlardan  $100\text{-}240\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında olan bantlar optik fononlardan (LO ve TO) birinci dereceden saçılma,  $400\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  değer aralığında olanlar ise ikinci dereceden fonon saçılması olarak tanımlanmıştır[14,142]. Ayrıca bu modlar  $\Gamma_1^2$ ,  $\Gamma_3^3$ ,  $\Gamma_3^1 - LO$ ,  $\Gamma_1^3$  şeklinde de adlandırılmaktadır.  $\Gamma_3^1 - LO$  boyuna optik mod, diğerleri ise akustik modlardır ve  $100\text{-}240\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında bulunmaktadır[131,140,141]. Bu modlardan  $\Gamma_1^2$ ,  $\Gamma_3^1 - LO$ ,  $\Gamma_1^3$  önemli modlardır ve spektrumlarından net olarak görülmektedir. Ancak,  $\Gamma_3^3$  modu oldukça zayıftır ve bu çalışmada incelediğimiz saf ve katkılı kristallerde de bu pik net olarak görülmemektedir. Bunlara ek olarak,  $400\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen pikler InSe tek kristali için karakteristiktir[131,143,147,148]. Bu çalışmada incelediğimiz saf ve bor katkılı kristallerin Raman spektrumlarında da bu pikler gözlenmektedir. Raman spektrumlarındaki bantlarda katkılama ile gözlenen kaymalar için Çizelge 4.7'de verilen değerler incelendiğinde temel fonon piklerindeki değişimlerin InSe<0.1B> tek kristali için  $0.081\text{-}0.949\text{ cm}^{-1}$ , InSe<0.5B> tek kristali için  $0.162\text{-}2.348\text{ cm}^{-1}$ , InSe<1.8B> tek kristali için ise  $2.557\text{-}3.805\text{ cm}^{-1}$  aralığında olduğu görülmektedir. Ayrıca, yüksek dalga sayısı değerlerinde gözlenen piklerdeki kaymalar daha fazla olmaktadır ve bu durum tüm katkılı numunelerde görülmektedir. Bu sonuçlar In atomlarının yarıçapından daha küçük ve kütleli olarak daha hafif olan bor atomlarının In atomlarıyla yer değiştirdiğini ima etmektedir. Ayrıca Julien, C. M. ve arkadaşları Li interkale ettikleri InSe kristallerinin Raman spektrumlarındaki bant konumlarında kaymalar olduğunu gözlemlemişlerdir[142]. Julien, C. M. ve arkadaşları yaptıkları başka bir çalışmada ise yüksek miktarda Li interkale ettikleri InSe tek

kristalinde Raman spektrumundaki bantların konumlarının sıcaklıkla değiştiğini, tabakalar arası titreşim özelliklerinde fazla bir değişim olmadığını ve bu interkalasyon veya yer değişimi sonucunda yeni bir Raman aktif bandı gözlemlenemediklerini belirtmişlerdir[145]. Biz de buradan yola çıkararak Raman spektrumlarındaki pik konumlarındaki değişimlerin katkıladığımız bor atomlarından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Temel fonon titreşim piklerinde In-Se, In-In, Se-Se ve buna ek olarak bor katkılı numunelerde B-Se etkileşmelerinden dolayı bantlarda yüksek frekanslara doğru kaymalar yaklaşık olarak  $3.805 \text{ cm}^{-1}$  değerine kadar olmaktadır. Bu sonuçlar, tetragonal In-Se bağında 3 değerlikli olan B atomlarının In atomlarıyla yer değiştirdiğini ve/veya In atomlarını deforme ettiğini ve bağlardaki etkileşmenin kısmi artışına neden olduğunu göstermektedir.

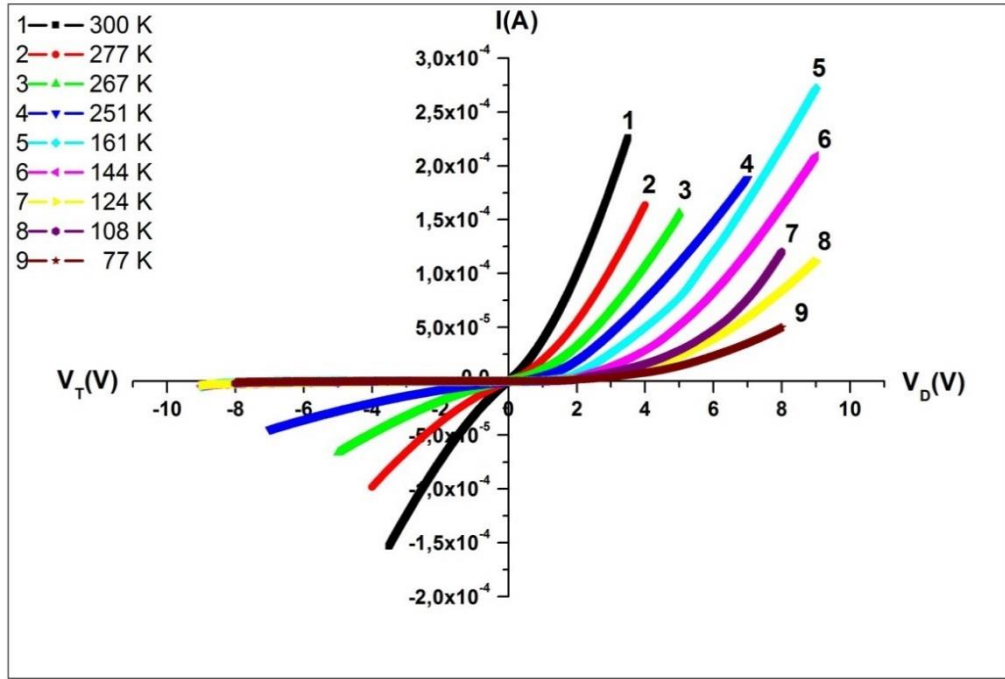


#### 4.4 InSe<Saf>, InSe<0.1B>, InSe<0.5B> ve InSe<1.8B> Tek Kristallerinin Elektriksel Özellikleri

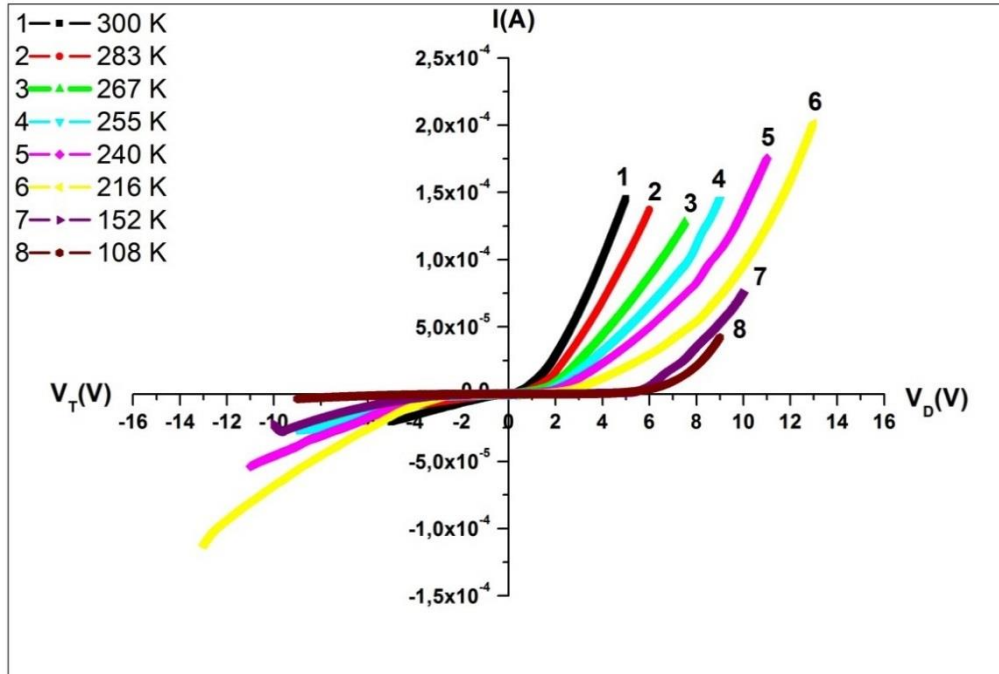
Akım-Gerilim karakteristikleri incelenecek saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinden yaklaşık olarak 10x15 mm boyutlarında ve 40-80  $\mu\text{m}$  kalınlıklarında örnekler hazırlandı. Hazırlanan bu örnekler üzerinde In lehim ve Ag boya ile sandviç ve paralel geometride lehimler yapıldı. Resim 3.10'da saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinden yapılan örneklerin fotoğrafları verilmektedir. Paralel ve sandviç geometride akım gerilim karakteristikleri 380-77 K sıcaklık aralığında Keitley 2400 model I-V sistemi ile ölçüldü. Şekil 4.20-4.22'de saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinden hazırlanmış numunelerinin sandviç geometrideki I-V eğrileri verilmektedir.



Şekil 4.20: InSe<Saf> tek kristalinin sandviç geometrideki I-V karakteristiği.



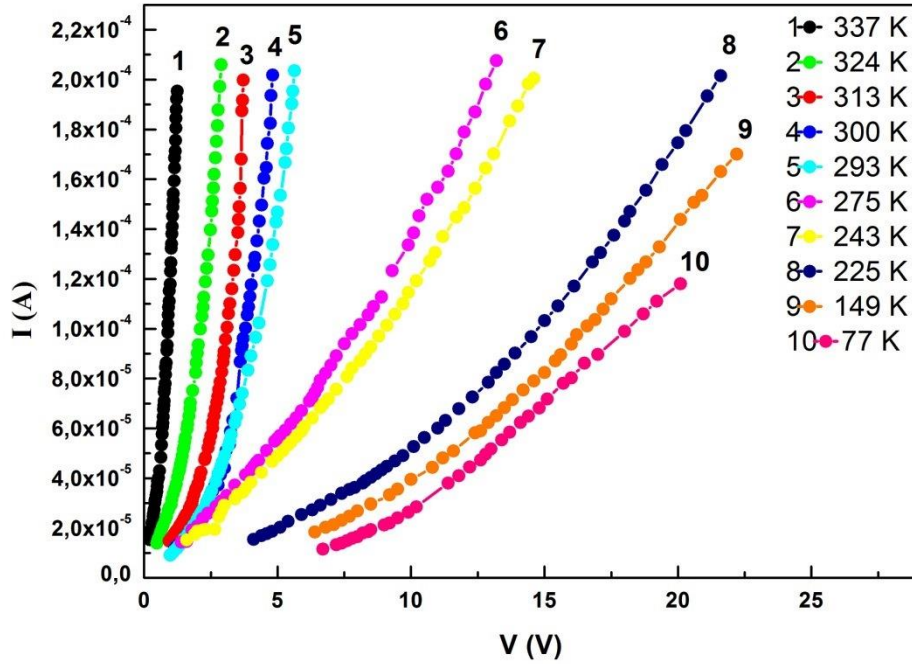
Şekil 4.21: InSe<0.1B> tek kristalinin sandviç geometrideki I-V karakteristiği.



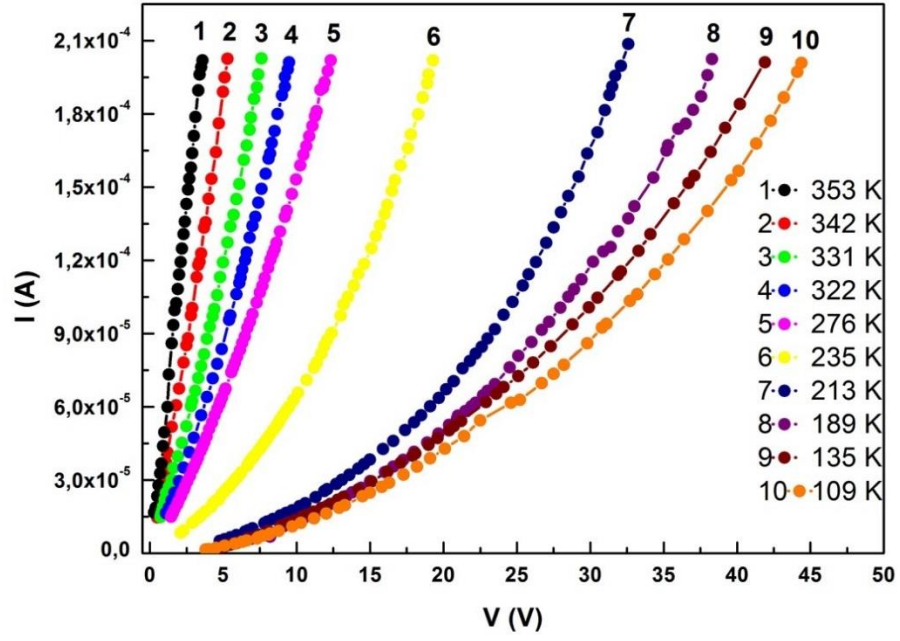
Şekil 4.22: InSe<0.5B> tek kristalinin sandviç geometrideki I-V karakteristiği.

Deneysel sonuçlardan görüldüğü gibi I-V karakteristikleri kesin olarak asimettiktir. Bu asimettiklik In lehimleri ile InSe kristal arasında oluşan Schottky engeli ile belirlenir. Bu ölçümlerden  $V \rightarrow 0$  gerilimlerde farklı sıcaklıklarda elde edilen akımlardan  $I = I_0 e^{-\frac{e\phi_s}{kT}}$  formülüne göre  $\phi_s$  Schottky engel yükseklikleri değerlendirildi. Sonra farklı sıcaklık bölgelerinde iletkenliklerin sıcaklıkla değişiminden katkı enerji düzeylerinin yasak bant aralığındaki konumları bulundu.

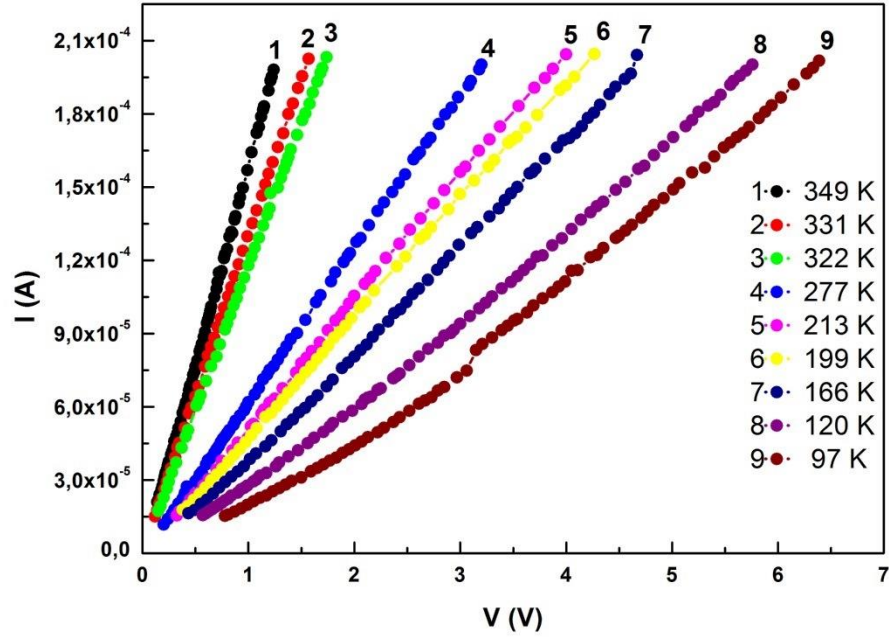
InSe<Saf>, InSe<0.5B> ve InSe<1.8B> tek kristallerinden hazırlanan numunelerin paralel geometrideki I-V karakteristikleri Şekil 4.23-4.25'te verilmektedir.



Şekil 4.23: InSe<Saf> tek kristalinin paralel geometrideki I-V karakteristiği.

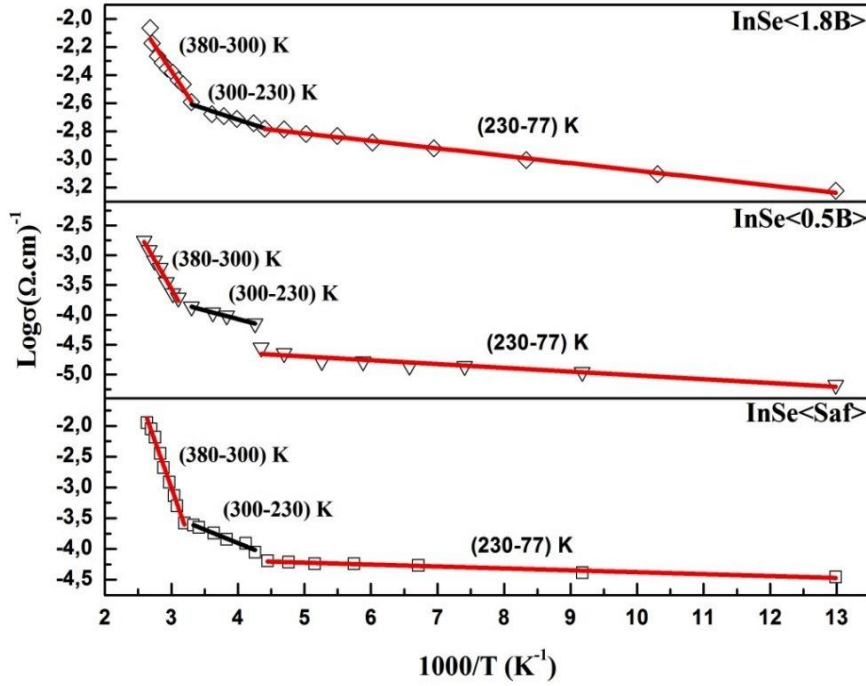


Şekil 4.24:  $\text{InSe}_{<0.5\text{B}>}$  tek kristalinin paralel geometrideki I-V karakteristiği.



Şekil 4.25:  $\text{InSe}_{<1.8\text{B}>}$  tek kristalinin paralel geometrideki I-V karakteristiği.

Şekillerden görüldüğü gibi lehimler arası mesafe büyük olduğundan Schottky engellerinin etkisi görülmemektedir. Her iki yönde  $e\phi_s$  engelini aşan yük taşıyıcıları için potansiyel engel etkisi aynı olmaktadır. Yani, sandviç geometride ölçülen I-V karakteristiklerindeki asimetriklik paralel geometride alınan I-V karakteristiklerinde görülmemektedir. Bundan dolayı paralel geometride hazırlanan örneklerde iletkenliğin sıcaklıkla değişimi incelendi. Bu örneklerde simetrik I-V'lerden elde edilen aktivasyon enerjileri ile safsızlık ve katkı düzeylerinin yasak bant aralığındaki enerji konumları belirlendi. Saf ve bor katkılı InSe tek kristalleri için iletkenliğin  $10^3/T$  ile değişimi Şekil 4.26'da verilmektedir.



**Şekil 4.26:** InSe<Saf>, InSe<0.5B> ve InSe<1.8B> tek kristallerinde iletkenliğin sıcaklıkla değişimi ve aktivasyon enerjileri.

Şekilden görüldüğü gibi saf ve bor katkılı InSe tek kristallerindeki iletkenlikte üç lineer sıcaklık bölgesi gözlenmektedir. Bu sıcaklık bölgeleri Eşitlik 4.1 ile verilen Arrhenius davranışı göstermektedir[132,140,151,152].

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

Bu lineer bölgeler Şekil 4.26'dan da görüldüğü gibi; 380-300 K sıcaklık aralığı 1. bölge, 300-230 K sıcaklık aralığı 2. bölge ve 230-77 K sıcaklık aralığı ise 3. bölge olarak belirlenmiştir. Saf ve bor katkılı InSe tek kristalleri için hesaplanan aktivasyon enerjileri bu bölgelerin analizlerinden elde edildi ve sonuçlar Çizelge 4.8'de  $\Delta E_{a1}$ ,  $\Delta E_{a2}$  ve  $\Delta E_{a3}$  olarak verilmektedir.

**Çizelge 4.8:** InSe<Saf>, InSe<0.5B> ve InSe<1.8B> tek kristalleri için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve  $T_0$  değerleri.

Kristal	Aktivasyon Enerjileri (meV)			$T_0$ (K)
	$\Delta E_{a1}$ (380-300 K)	$\Delta E_{a2}$ (300-230 K)	$\Delta E_{a3}$ (230-77 K)	
InSe<Saf>	264.08	37.91	2.68	$1.57 \times 10^3$
InSe<0.5B>	166.16	25.33	5.50	$9.44 \times 10^3$
InSe<1.8B>	62.04	13.26	4.56	$4.84 \times 10^3$

Şekil 4.26'dan gözlenen farklı sıcaklık bölgelerinde iletkenlik mekanizmalarının farklı olduğu söylenebilir. Oda sıcaklığının altındaki iletkenliğin değişiminde etkin olabilecek mekanizmalar şöyle özetlenebilir[60,132,140,151-154].

- i) Dış alanın varlığında yük taşıyıcılarının sürüklenmesinden kaynaklanan normal iletkenlik. Ancak bu durum alan olmadığında normalde daha yüksek sıcaklıklarda (oda sıcaklığının üzerinde) gerçekleşir.
- ii) Sıcaklık etkisi ile sıçrama (hopping) mekanizmasından kaynaklanan iletkenlik.
- iii) Fermi enerjisi ( $E_F$ ) civarında yerleşmiş durumların varlığından kaynaklı yük taşıyıcıların sıçraması durumundaki iletkenlik.
- iv) Değişken erimli sıçrama (VRH-variable range hopping) iletkenliği.

Bu mekanizmalardan birincisi “extended state conductivity” olarak da adlandırılır ve iletkenlik için ortalama serbest yolun küçük ve hemen hemen atomlar arası ortalama uzaklığa eşit olduğu durumlarda gerçekleşir.

İkinci mekanizma band kuyruklarında iletkenlik “conduction in the band tail” olarak da adlandırılır ve taşıyıcıların komşu atomların işgal edilmemiş seviyelerine tünellenmesinden kaynaklanır.

Fermi enerjisi civarındaki yerleşmiş durumlardaki iletkenlikte, yük taşıyıcılar durumlar arasında fononlar yardımıyla hareket edebilirler. Sıcaklık daha da düşürüldüğünde fononların sayısı ve enerjisi azalacak ve en yakın konumlar arasında sıçrama olasılığı azalacaktır. Böylece yük taşıyıcılar  $k_B T$  mertebesindeki konumlara daha uzun mesafe sıçramak zorunda kalacaklardır. Bu durum için Mott, VRH (Variable Range Hopping) modelini ortaya atmıştır[153,154].

Yüksek sıcaklık bölgesinde (380-300 K) aktivasyon enerjileri InSe<Saf> tek kristali için 264.08 meV, InSe<0.5B> tek kristali için 166.16 meV ve InSe<1.8B> tek kristali için ise 62.04 meV olarak hesaplandı. Yüksek sıcaklık bölgesinde katkı oranına bağlı olarak aktivasyon enerjisinin azaldığı ve iletkenliğin arttığı görülmektedir. Bütün tek kristaller için bu bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri  $k_B T_{380-300\text{ K}} = 29.33$  meV değerinden daha büyük olduğundan bu bölgede taşınım mekanizması termal olarak uyarılmış iletimden kaynaklanmaktadır. Mustafa, F. I. ve arkadaşları tarafından InSe ince filmlerinin 400-270 K sıcaklık aralığındaki aktivasyon enerjileri 370-270 meV aralığında bulunmuştur[132]. İletkenliğin artan sıcaklıkla artması akım taşıma mekanizmasının termo-iyonik yayılım teorisiyle uyumludur[140].

Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinde 2. bölge olarak adlandırdığımız 300-230 K sıcaklık aralığında aktivasyon enerjileri hesaplandı. Bu sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjileri InSe<Saf> tek kristali için 37.91 meV, InSe<0.5B> tek kristali için 25.33 meV ve InSe<1.8B> tek kristali için ise 13.26 meV olarak bulundu. InSe<Saf> ve InSe<0.5B> tek kristalleri için bu bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri  $k_B T_{300-230\text{ K}} = 22.86$  meV değerinden daha büyük olduğundan bu bölgede taşınım

mekanizmasının termal olarak uyarılmış iletimden kaynaklandığı söylenebilir. InSe<1.8B> tek kristali için hesaplanan aktivasyon enerjisi  $k_B T_{300-230\text{ K}} = 22.86\text{ meV}$  değerinden küçük olduğundan iletkenlik tamamen termo-iyonik yayınımdan kaynaklanamaz. Bu bölgedeki iletkenliğe Fermi enerjisi ( $E_F$ ) civarında yerleşmiş durumların varlığından kaynaklı yük taşıyıcıların hopping mekanizmasının da katkıda bulunduğu söylenebilir. Mustafa, F. I. ve arkadaşları tarafından InSe ince filmlerinin 280-180 K sıcaklık aralığındaki aktivasyon enerjileri 120-30 meV aralığında bulunmuştur[132]. Ayrıca, Parlak, M. ve arkadaşları tarafından InSe polikristal ince filmlerinin 310-200 K sıcaklık aralığında aktivasyon enerjileri 115-103 meV aralığında bulunmuştur[140].

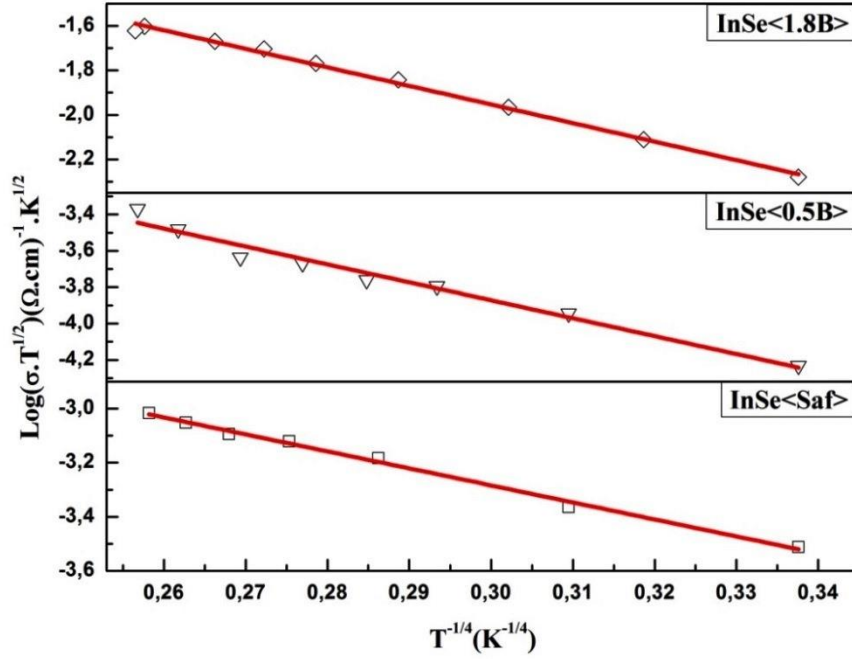
Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinde 3. bölge olarak adlandırdığımız 230-77 K sıcaklık aralığında iletkenliğin sıcaklıkla değişimi diğer bölgelere oranla düşüktür. Bu sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjileri InSe<Saf> tek kristali için 2.68 meV, InSe<0.5B> tek kristali için 5.50 meV ve InSe<1.8B> tek kristali için ise 4.56 meV olarak bulundu. Bütün tek kristaller için bu bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri  $k_B T_{230-77\text{ K}} = 13.24\text{ meV}$  değerinden küçük olduğundan iletkenliğin daha çok yük taşıyıcıların yerel durumlar arasında sıçramasıyla gözlenen VRH mekanizmasıyla belirlendiği düşünülmektedir. Mustafa, F. I. ve arkadaşları tarafından InSe ince filmlerinin 180-100 K sıcaklık aralığındaki aktivasyon enerjileri 30-3 meV aralığında bulunmuştur[132]. Ayrıca, Mustafaeva, S. N. ve arkadaşları tarafından saf ve kalay (Sn) ile katkılanmış InSe kristallerinde 200-100 K sıcaklık aralığında aktivasyon enerjileri 40-28 meV aralığında bulunmuştur[60]. VRH mekanizmasında iletkenlik sıcaklıkla üstel olarak  $T^{-1/4}$  şeklinde değişir ve bu değişim Eşitlik 4.2 ile ifade edilmektedir[132,151,152].

$$\sigma \cdot T^{1/2} = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (4.2)$$

Burada  $\sigma_0$  ve  $T_0$  Mott parametreleri olup yerleşmiş durumların yoğunluğu ve dalga fonksiyonu sönüm sabiti ile ilişkilidir. Düşük sıcaklık bölgesi için  $\text{Log}(\sigma \cdot T^{1/2})$ 'nin  $T^{-1/4}$  ile değişimleri Şekil 4.27'de verilmektedir. Şekildeki düz çizgiler eğrilerin



Eşitlik 4.2'ye fit edilmesinden elde edildi. Fitler sonucunda her bir kristal için elde edilen  $T_0$  değerleri Çizelge 4.8'de verilmektedir.

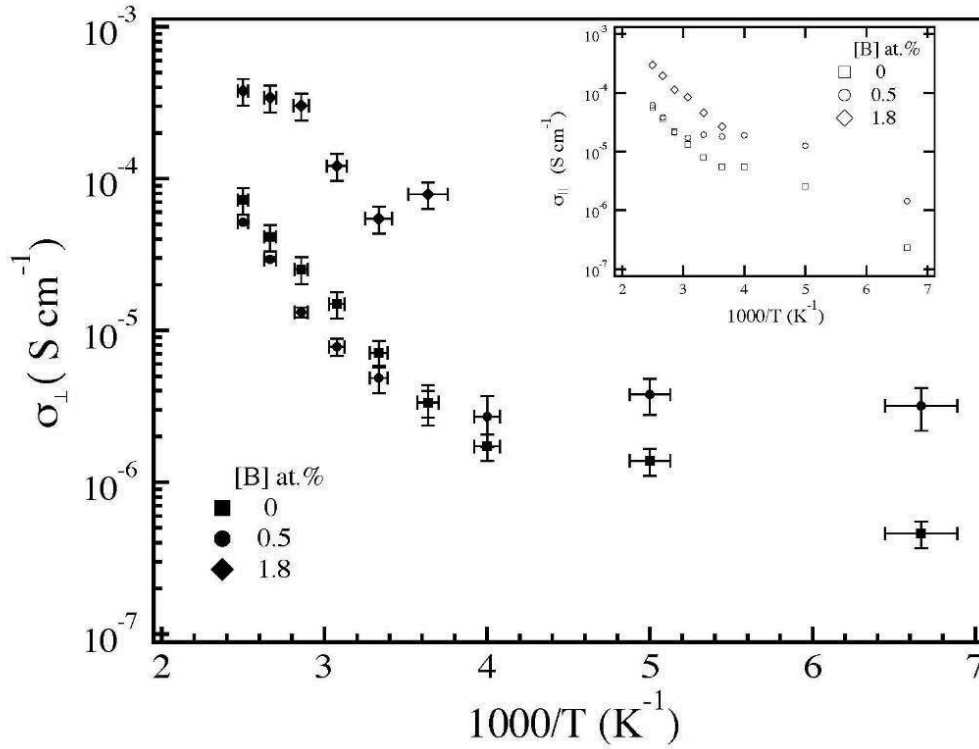


**Şekil 4.27:** InSe<Saf>, InSe<0.5B> ve InSe<1.8B> tek kristallerinin 230-77 K sıcaklık aralığında  $\text{Log}(\sigma.T^{1/2})$ 'nin  $T^{-1/4}$  ile değişimi.

Hesaplanan değerler InSe<Saf> tek kristali için  $1.57 \times 10^3$  K, InSe<0.5B> tek kristali için  $9.44 \times 10^3$  K ve InSe<1.8B> tek kristali için ise  $4.84 \times 10^3$  K olarak bulundu. Daha önce InSe ince filmleri üzerinde yapılan çalışmalarda  $T_0$  parametresi  $2.31 \times 10^6$ -  $6 \times 10^3$  aralığında[132,140,152], saf ve kalay katkılı InSe kristallerinde ise  $1.78 \times 10^5$ -  $5.56 \times 10^4$  aralığında[60] bulunmuştur. Bu tez çalışmasında saf ve bor katkılı InSe tek kristalleri için hesaplanan  $T_0$  değerlerinin daha önce bulunan değerlerden küçük ve aktivasyon enerjilerinin farklı olmasının nedeni; **a)** malzemelerin amorf veya polikristal ince film olmaları, **b)** saf ve kalay katkılı InSe kristallerinin büyütülme koşulları, kristal kaliteleri ve katkılanan safsızlık türü ve oranlarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, Baldassarre, L. ve arkadaşları, Yıldırım, M. ve arkadaşları ve Ateş, A. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda, saf ve nadir toprak elementlerinden Erbiyum (Er) ve Holmiyum (Ho) ile

katkılanmış InSe kristallerinin aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve aktivasyon enerjileri saf kristalde 280 meV, Er katkılı kristalde 324 meV, Ho katkılı kristalde ise 37 meV olarak bulunmuştur[155-157]. Bizim bulduğumuz aktivasyon enerjileri ile literatürde bulunan aktivasyon enerjileri arasındaki farklar ölçümlerde kullanılan numunelerin kristal yapısı, büyütme tekniği, büyütme koşulları, safsızlık-katkı atomu düzeyleri gibi parametrelere göre değişmektedir.

Bu ölçüm ve analizlere paralel olarak, saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin sıcaklığa bağımlı karanlık iletkenlik ölçümleri gerçekleştirildi. Bu ölçümlerden elde edilen iletkenliğin  $10^3/T$  ile değişimi Şekil 4.28’de verilmektedir.



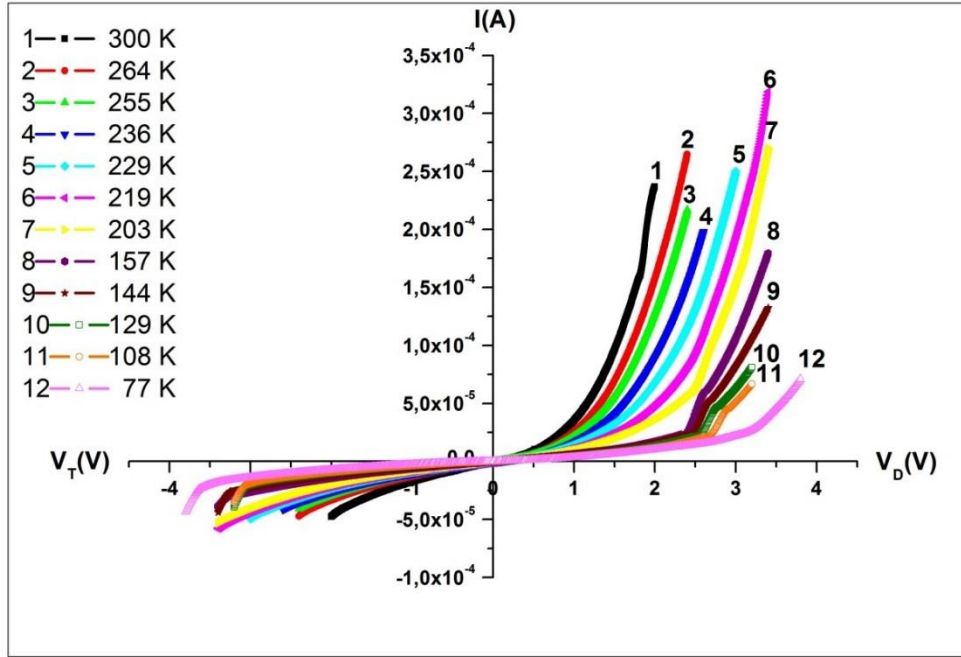
**Şekil 4.28:** Saf ve bor katkılı tek kristallerin paralel geometrideki karanlık iletkenliği; içteki grafik, sandviç geometrideki karanlık iletkenliği göstermektedir[158].

Şekil 4.28’deki ana eğri paralel geometrideki karanlık iletkenliği ( $c$  eksenine dik) yani  $\sigma_{\perp}$ ’i gösterirken, içteki grafik ise sandviç geometrideki karanlık iletkenliği ( $c$  eksenine paralel) yani  $\sigma_{\parallel}$ ’i göstermektedir. Paralel ve sandviç geometride elde edilen iletkenlikler

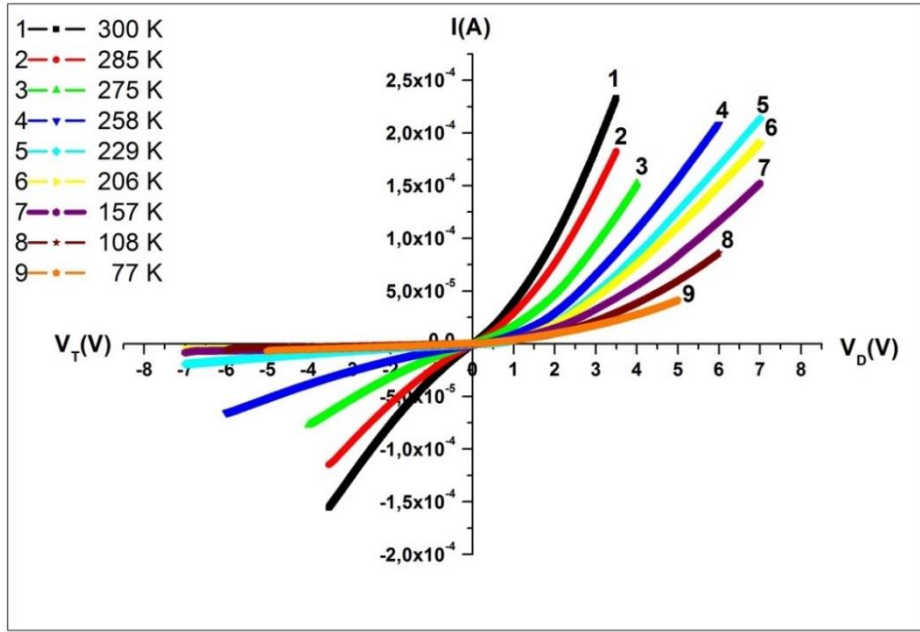
arasında önemli bir fark görülmemektedir. Diğer taraftan bor oranı arttırıldığında numunelerin hem paralel hem de dik yöndeki iletkenliği artmaktadır. Bununla birlikte, InSe<1.8B> tek kristali en yüksek karanlık iletkenliği göstermesine rağmen 300 K'de gözlenebilen bir fotoduyarlılığa sahip değildir. Bu durum muhtemelen katkı oranının yüksek olması ile ilgilidir. Bu nedenle InSe<1.8B> tek kristalinin karanlık iletkenlik ölçümü gerçekleştirilemedi.

Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin c eksenine dik ve paralel geometride aktivasyon enerjileri hesaplandı. Saf InSe tek kristali için aktivasyon enerjisi  $\Delta E_{\perp} = 0.25 \text{ eV}$  ve  $\Delta E_{//} = 0.22 \text{ eV}$  olarak bulundu. Bor katkılı InSe kristallerinde  $\Delta E_{//}$  fazla değişmezken ( $\Delta E_{//} \sim 0.20 \text{ eV}$ ),  $\Delta E_{\perp}$  ise bor katkısı 0'dan 1.8'e çıktığında 0.25 eV'den 0.18 eV'a azalmaktadır. Şekil 4.28'de tabakalı InSe kristalleri için karakteristik anizotropi görülmektedir. Tabakalara dik ve paralel yönlerdeki aktivasyon enerjileri arasındaki farkın tabakalar arası potansiyel engelle belirleneceği fikrindeyiz. Tabakalar paketlenirken c eksenine boyunca yük taşıyıcılar için ek potansiyel engel oluşur. Bu durum tabakalara dik yöndeki devingenliği-mobilitiyi ( $\mu_{\perp}$ ) daha fazla etkilemektedir. Tabakaların paketlenmesindeki kusurlardan saçılma tabakalara dik yöndeki mobilitenin paralel yöndeki mobilitiyeye oranla küçük olmasına neden olabilmektedir. Büyütülen InSe tek kristallerinin yapısal özelliklerinde katkı ve kusurların varlığı daha önceki bölümlerde belirtilmişti ve bu katkı durumlarının mobilitiyeyi etkilediğini düşünmekteyiz. Tabakaların paketlenmesindeki kusurlar politipizme neden olabileceği gibi, makroskobik olarak yük taşıyıcıların mobilitelerini de etkileyebilir ve  $\mu_{\perp} < \mu_{//}$  olabilir[159-162]. InSe gibi tabakalı kristallerin iletkenliğinde görülen bu anizotropi birçok çalışmada görülmektedir[13-15,20,23,162]. Katkı yoğunluğunun artışı yukarıda verdiğimiz grafiklerden görüldüğü gibi aktivasyon enerjilerinin azalmasına neden olmaktadır. Çizelge 4.8'den de görüldüğü gibi katkı oranı arttıkça aktivasyon enerjileri azalırken iletkenlikleri artmaktadır. I-V ölçümleri ve karanlık iletkenliği ölçümleri sonucunda bulunan aktivasyon enerjileri arasında farkın alınan kontakların alanı, kontaklar arası mesafe ve numunelerin kalınlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak her iki ölçümden de görüldüğü gibi katkı oranına bağlı olarak aktivasyon enerjileri azalırken iletkenlik artmıştır.

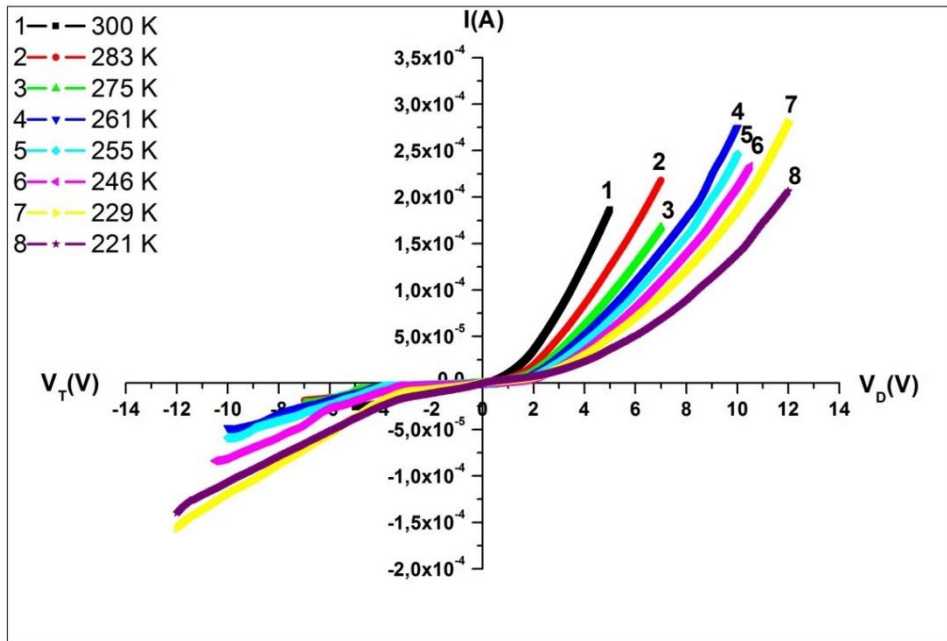
Bridgman yöntemiyle büyütülen InSe tek kristallerinin ışığa duyarlılığını belirlemek için ışık altında I-V ölçümleri gerçekleştirildi. Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinden sandviç geometride hazırlanmış olan örneklerin 60 Watt ışıkla uyarılarak elde edilen I-V karakteristikleri Şekil 4.29-4.31’de verilmektedir.



Şekil 4.29: InSe<Saf> tek kristalinin sandviç geometride ışıkla uyarılmış I-V karakteristiği.

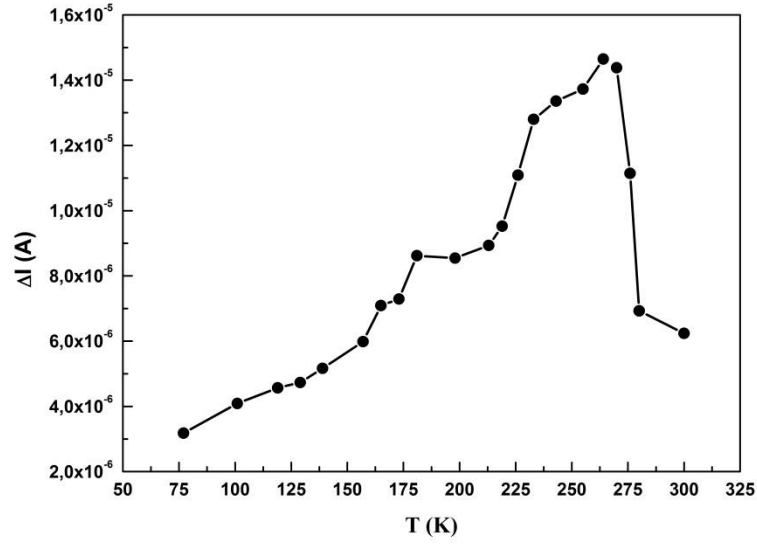


**Şekil 4.30:** InSe<0.1B> tek kristalinin sandviç geometride ışıkla uyarılmış I-V karakteristiği.

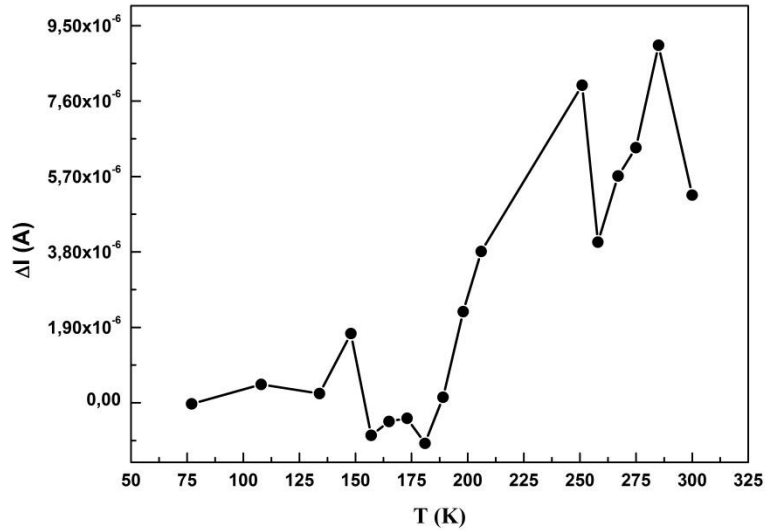


**Şekil 4.31:** InSe<0.5B> tek kristalinin sandviç geometride ışıkla uyarılmış I-V karakteristiği.

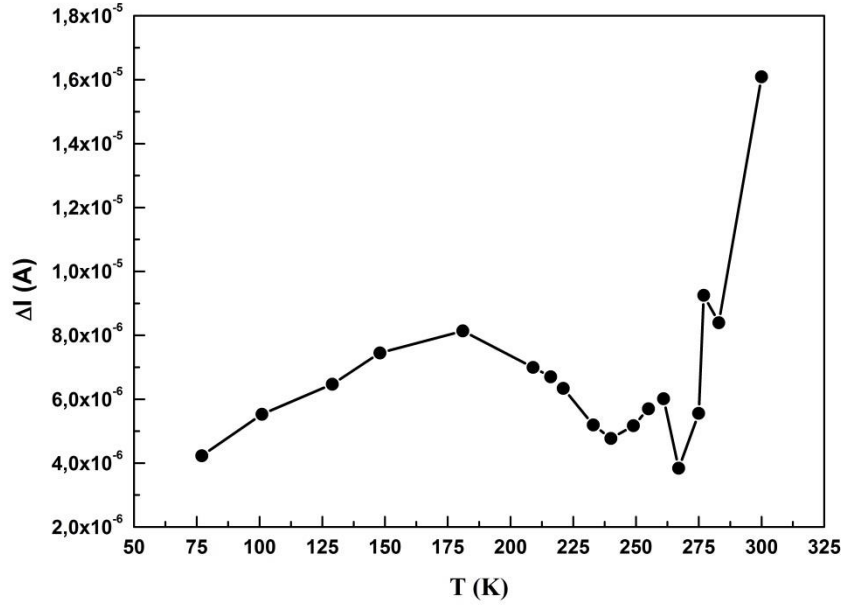
Deneysel sonuçlardan aynı  $V$  gerilimindeki fotoakımın sıcaklık değişiminden fotoiletkenliğin fotoduyarlılığının sıcaklık değişimi ( $I_f - I_{kar} = \Delta I_f$ ) hesaplandı ve elde edilen değerlerden çizilen grafikler Şekil 4.32-4.34’de verilmektedir.



Şekil 4.32: InSe<Saf> tek kristalinin fotoduyarlılığının sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.33: InSe<0.1B> tek kristalinin fotoduyarlılığının sıcaklıkla değişimi.

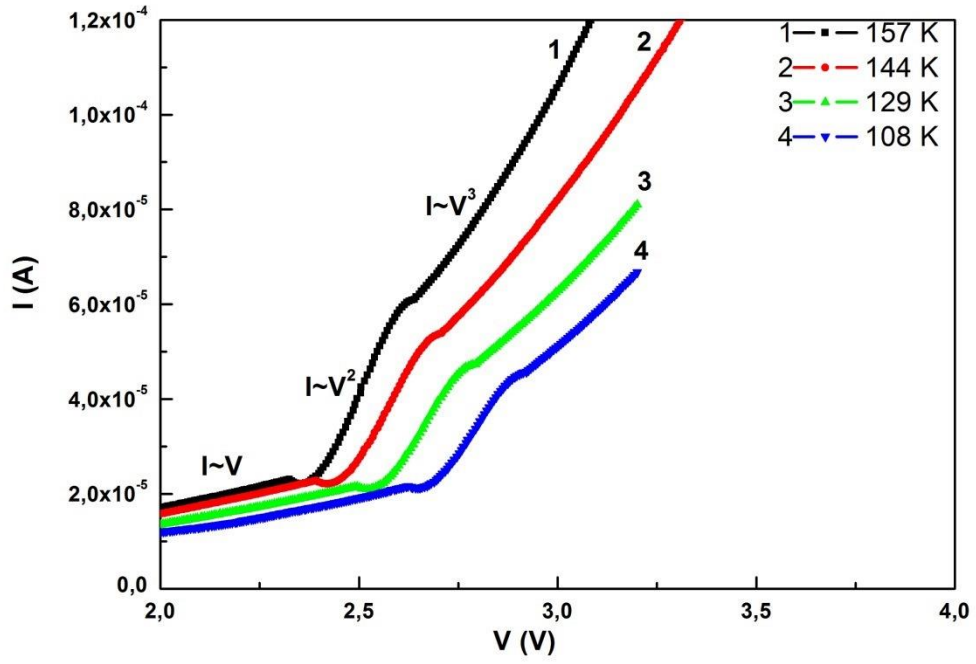


**Şekil 4.34:** InSe<0.5B> tek kristalinin fotoduyarlılığının sıcaklıkla değişimi.

Fotoduyarlılığın sıcaklığa bağlı olarak bir temel maksimumdan ve bir sıra ekstremumlardan geçtiği görülmektedir. Katkı ve safsızlıkların beraber rastgele paylaşımı InSe tek kristalleri için karakteristiktir[163-166]. Bu rastgele paylaşım fotoelektrik özelliklerde etkili olmaktadır[161,163]. Fotoakımın sıcaklık değişimindeki maksimumlar derin rekombinasyon merkezlerinin fotoduyarlılığı artıran derin asimetrik kesit alanlı merkezlerle bağlı olduğu birçok araştırmada görülmektedir. Bu rekombinasyon merkezlerinin rekombinasyon kesit alanları oranının  $\frac{\sigma_e}{\sigma_p} \cong 10^4 - 10^6$  aralığında büyük değerler aldığı bilinmektedir[160].

Ayrıca fotoiletkenliğin büyük olduğu sıcaklıklarda sandviç lehimli örneklerde I-V karakteristiği Lampert teorisi ile uyumludur. Lampert teorisine göre, I-V karakteristiği düşük voltajlarda bir ohmik bölge içerir ve bu bölgeyi süper lineer bölge takip eder ve bu bölgede akım  $V^n$  ile orantılı olarak değişir[155,167,168]. Şekil 4.35'den görüldüğü gibi InSe<Saf> tek kristaline ait 108-157 K sıcaklık aralığındaki I-V karakteristiği Lampert teorisine uymakta ve daha önce yapılan çalışmalarla uyumludur[155,167-169]. Şekil 4.35'de üç farklı bölge görülmektedir. Bu bölgelerden birinci bölge ohmik bölge,

birinci bölgenin devamında akımın hızlı artışının olduğu  $I \sim V^2$  kuadratik bölge, kuadratik bölgenin devamında da  $I \sim V^n$  olduğu süper kuadratik bölge gelmektedir. Süper kuadratik bölgedeki üstel terim  $n > 2$  olmaktadır ve bu bölgede  $I \sim V^3$  şeklinde değişmektedir. Hemen altını çizelim ki süper kuadratik bölge olarak belirttiğimiz üçüncü bölge, uzay yükü ile sınırlı akım bölgesidir.

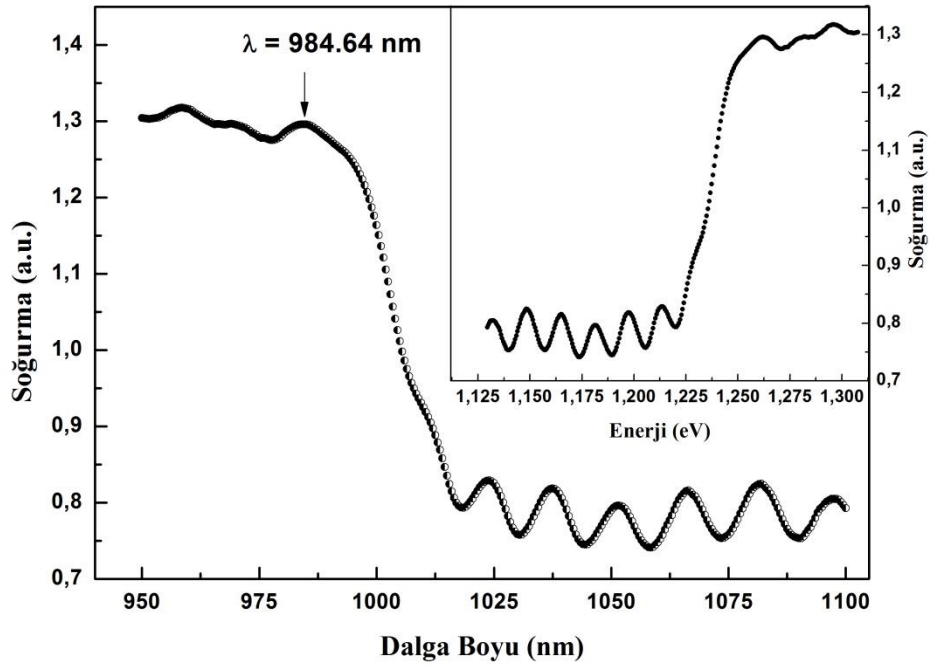


Şekil 4.35: InSe<Saf> tek kristalinde kuadratik bölgenin çizimi.

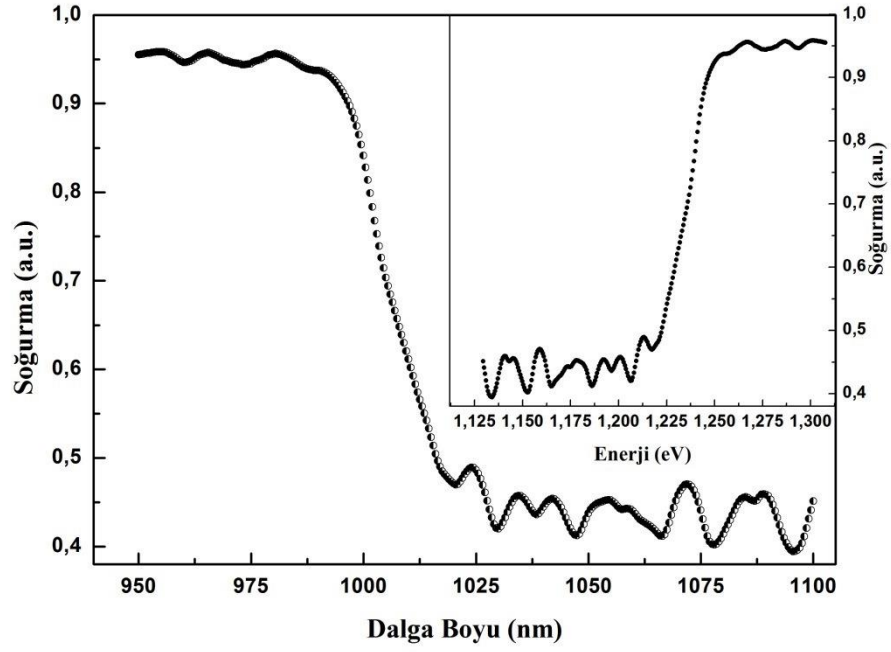


#### 4.5 InSe<Saf>, InSe<0.5B> ve InSe<1.0B> Tek Kristallerinin Optik Soğurma ve Sabit Fotoakım Ölçümleri (CPM)

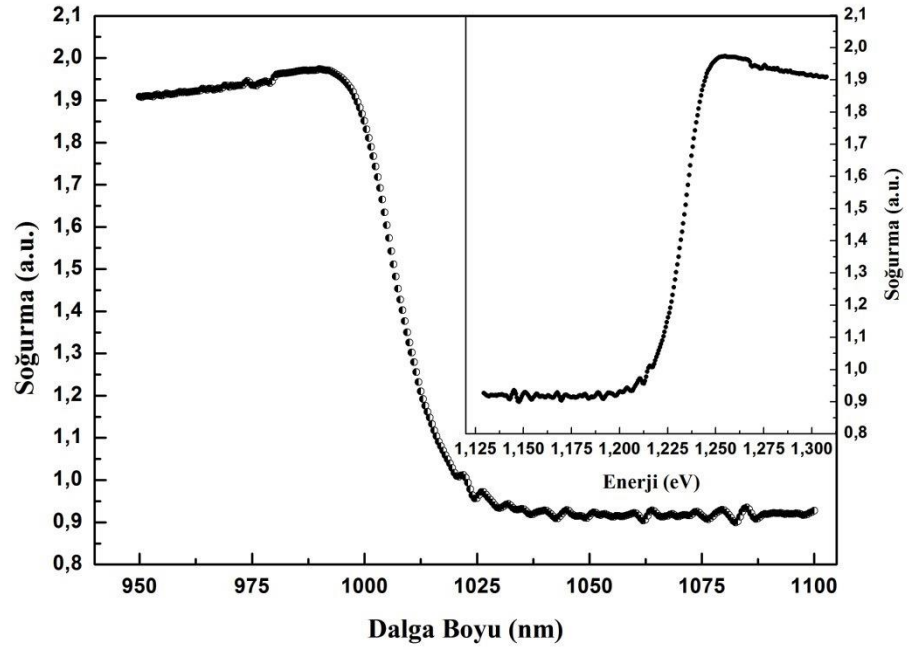
Optik soğurma ölçümleri, incelenen yarıiletkenin direk ve indirek yasak enerji aralıklarını, eksiton enerji seviyelerini, bağlanma enerjilerini, safsızlık seviyelerini, bant yapısını ve optik soğurma katsayısını belirlemek için kullanılan en genel tekniklerdendir. Bu teknikte numunenin üzerine ışık gönderilir ve numuneden geçen ışık dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bunlara ek olarak optik soğurma ölçümleri yapılan saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin bantlar arası geçişleri ve bant yapıları hakkında kapsamlı bilgi vermektedir. Yaklaşık olarak  $20\pm 2$   $\mu\text{m}$  kalınlığına sahip olan saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin soğurma ölçümleri oda sıcaklığında UV-VIS spektrofotometre ile gerçekleştirildi ve optik soğurma spektrumları Şekil 4.36-4.41’de verilmektedir.



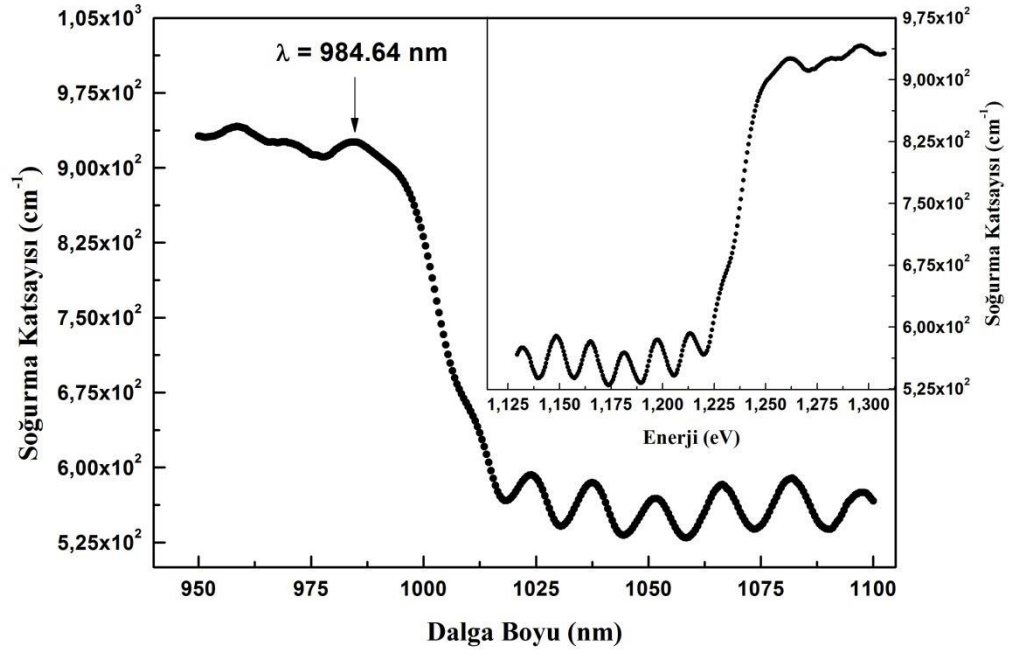
Şekil 4.36: InSe<Saf> tek kristalinin çizgisel soğurma spektrumu.



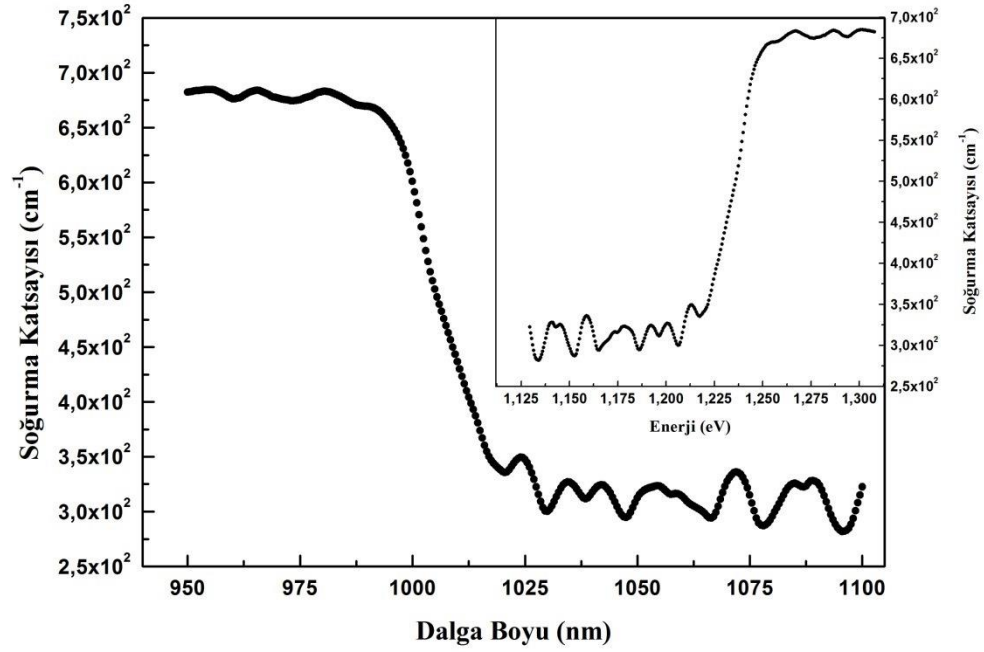
Şekil 4.37: InSe<0.5B> tek kristalinin çizgisel soğurma spektrumu.



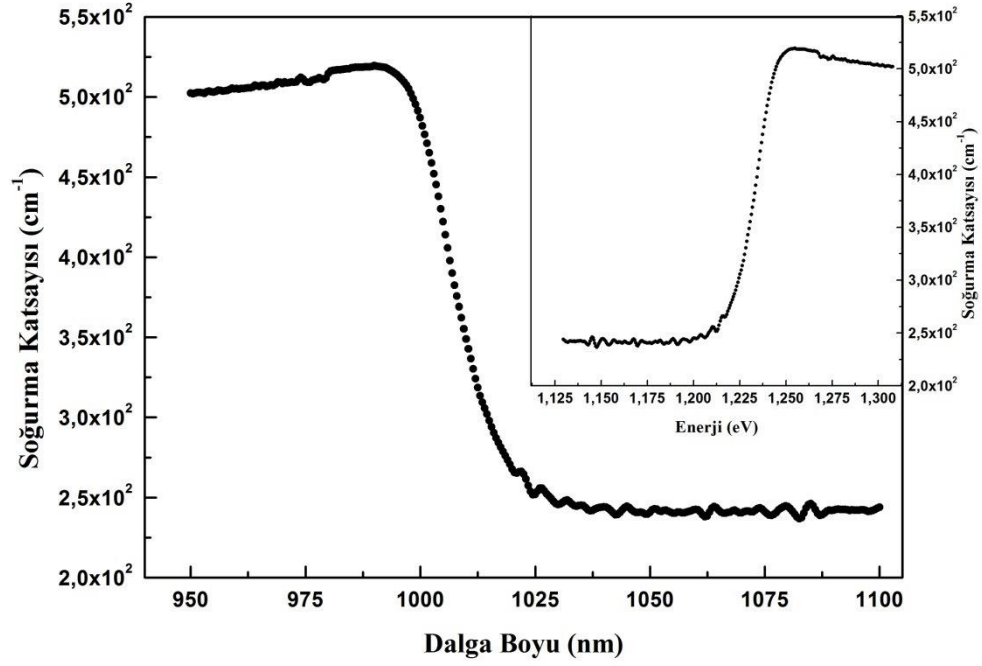
Şekil 4.38: InSe<1.0B> tek kristalinin çizgisel soğurma spektrumu.



Şekil 4.39: InSe<Saf> tek kristalinin dalgaboyu-soğurma katsayısı grafiği.



Şekil 4.40: InSe<0.5B> tek kristalinin dalgaboyu-soğurma katsayısı grafiği.



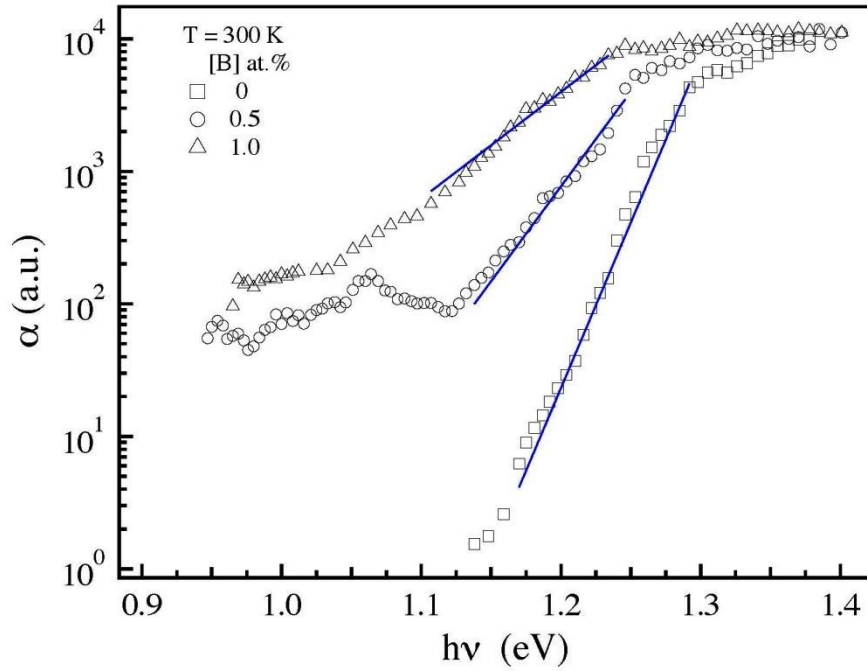
**Şekil 4.41:** InSe<1.0B> tek kristalinin dalgaboyu-soğurma katsayısı grafiği.

Şekil 4.36’da verilen InSe<Saf> kristaline ait soğurma spektrumunda 984.64 nm dalga boyunda gözlenen pik eksiton pikidir. Saf InSe kristalinde gözlenen eksiton pikinin bor içeren InSe kristallerinin soğurma spektrumlarında ise genişlediği görülmektedir. Saf InSe tek kristalindeki bu eksiton durumu iletim bandının hemen altında bulunmaktadır. Literatürden InSe tek kristallerinde direk serbest eksiton bağlanma enerjisinin 14.5 meV[170] olduğu bilinmektedir. InSe<Saf> tek kristalinde eksitonun bu bağlanma enerjisi dikkate alınarak oda sıcaklığındaki yasak bant aralığı 1.274 eV olarak bulundu. InSe<0.5B> ve InSe<1.0B> tek kristallerinde eksiton durumu oda sıcaklığında genişlediğinden bu tek kristallerde bantlararası geçiş durumu gerçekleşmektedir. Yukarıda verilen şekillerden görüldüğü gibi InSe<0.5B> ve InSe<1.0B> tek kristalleri sırasıyla 1016 ve 1032 nm dalga boylarına denk gelen soğurma kenarlarına sahiptirler. Bor katkılı InSe tek kristallerinin bu dalga boylarından daha düşük dalga boylarındaki ışığı şiddetli bir şekilde soğurduğu görülmektedir. Bundan dolayı, bor katkılı InSe tek kristallerinde temel bant aralığının hemen altındaki foton enerjilerinde güçlü soğurma olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, sırasıyla 1016 ve 1032 nm dalga boylarından daha

düşük enerjili ışınların, değerlik bandındaki elektronları iletim bandının üstüne (rezonans durumu) uyaracağı anlamına gelmektedir. İşte bu soğurma bant kenarı, eksiton pikinin genişlediği bor katkılı InSe tek kristallerinde yasak bant aralığını göstermektedir. Bu bilgilerden yola çıkarak InSe<0.5B> ve InSe<1.0B> tek kristallerinin 300 K'deki yasak enerji bant aralıkları sırasıyla 1.222 ve 1.203 eV olarak bulunmuştur. Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinde soğurma valans bandından iletim bandına direk geçişlerle olduğundan bütün tek kristaller direk bant aralığına sahiptirler. Bizim incelediğimiz InSe tek kristalleri için bulduğumuz yasak enerji bant aralıkları literatürde InSe kristalleri için verilen değerlerle uyumludur[13,55,69,105]. Deniz, D., tarafından yapılan çalışmada saf ve azot (N) implante edilmiş numunelerde direk yasak enerji bant aralığı her iki numune için de 1.22 eV olarak bulunmuştur[13]. Genel olarak literatürde InSe tek kristallerinin yasak enerji bant aralığı 1.2-1.3 eV aralığında verilmiştir. Bu yasak enerji bant aralıkları Giulio, M. Di. ve arkadaşları tarafından 1.2 eV [171], Likforman, A. ve arkadaşları tarafından 1.24 eV [39], Ateş, A., tarafından 1.29 eV [1], Sreekumar, R. ve arkadaşları tarafından 1.3 eV [172] ve Segura, A. ve arkadaşları tarafından da 1.3 eV [20] olarak bulunmuştur.

InSe tek kristali için deneysel sonuçlardan hesaplanan ve literatürde verilen yasak enerji bant aralığı değerlerinin bu şekilde değişmesi, büyütme koşullarına bağlı olarak kristallerin farklı oranlarda safsızlık ve kusur seviyeleri içerdiğini göstermektedir. Genel olarak bir tek kristalin oda sıcaklığında ölçülen soğurma spektrumunda eksiton pikinin gözlemlenmesi ölçümü yapılan kristalin kalitesinin bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Büyütülen InSe<Saf> tek kristalinde eksiton piki görülmektedir ve bu da büyütülen kristallerin kalitesini göstermektedir. Ayrıca, InSe<0.5B> ve InSe<1.0B> tek kristallerindeki eksiton pikinin bor katkısından dolayı genişlediği görülmektedir. Optik soğurma spektrumlarının analizlerinden InSe<Saf> tek kristalinde katkılama oranı arttırıldıkça soğurma katsayısının saf numuneye oranla azaldığı hesaplamalardan ve çizilen grafiklerden de görülmektedir. Ayrıca, katkılama sonucu InSe<0.5B> ve InSe<1.0B> kristallerinin soğurma kuyruğu (Urbach kuyruğu) uzun dalga boyuna kaymıştır. Yukarıda bahsettiğimiz tüm değişimler katkılama oranı arttıkça artmaktadır. UV-VIS spektrofotometresi ile yapılan soğurma ölçümlerine paralel olarak her üç kristal için soğurma spektrumları Sabit Fotoakım (CPM) ölçümlerinden de elde edildi.

Ölçümlerden elde edilen CPM spektrumları Şekil 4.42’de verilmektedir. CPM sadece  $ad \ll 1$  olduğunda geçerli olduğundan ( $\alpha$  soğurma katsayısı ve  $d$  numunenin kalınlığı),  $\alpha$  soğurma spektrumu bir limit değeri alır. Bu nedenle Şekil 4.42’de bütün CPM deneylerindeki  $\alpha$  değerleri bağıl değerlerdir. Soğurma katsayısı değeri hem saf hem de bor katkılı tek kristaller için  $10^4$  a.u. değerinde sınırlandırılmıştır. Şekil 4.42’den de görüldüğü gibi bor atomlarının konsantrasyonu arttıkça soğurma kenarı daha düşük enerjilere doğru kaymaktadır.

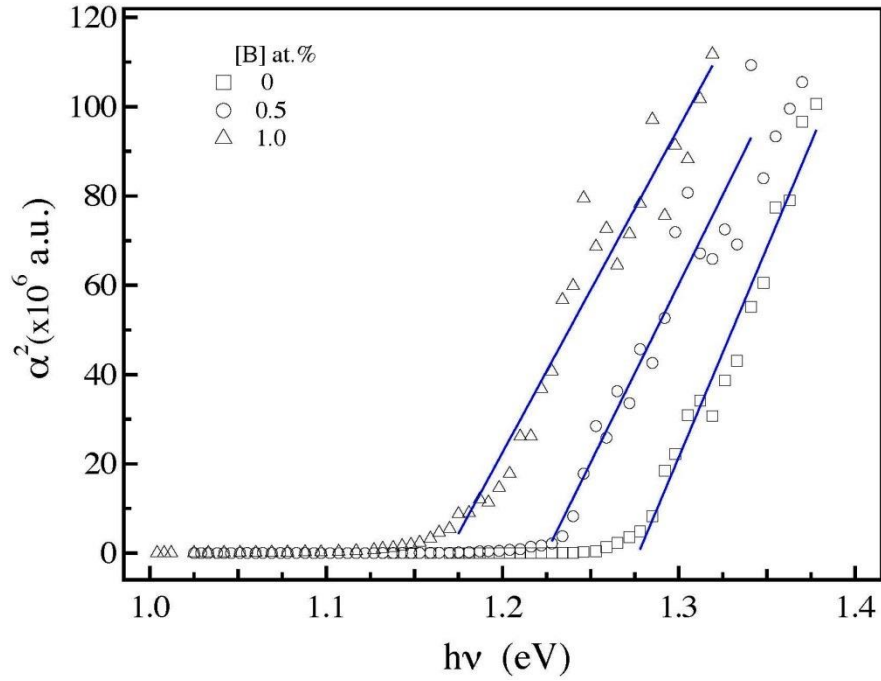


**Şekil 4.42:** InSe<Saf>, InSe<0.5B> ve InSe<1.0B> tek kristallerinin 300 K’deki CPM spektrumları[158].

Bu sonuç bize bor katkı oranı arttıkça iletkenlik ve valans bantlarının durum yoğunluklarının yasak bant aralığına uzantısının gerçekleştiğini ve bunun sonucunda yasak bant aralığının küçüldüğünü göstermektedir. Bunlara ek olarak,  $\alpha(h\nu)$  spektrumunda soğurmanın eksponansiyel artış göstermesi yapıdaki düzensizliklerden kaynaklanmaktadır[76,173,174]. Kristal ve amorf yarıiletkenlerde soğurmanın foton enerjisi ile eksponansiyel değişimi Urbach-Martienssen kuralı ile verilmektedir ve  $\alpha(h\nu) = A_0 \exp[(h\nu)/E_u]$  formülü ile ifade edilmektedir. Bu formülde  $E_u$  Urbach

parametresi yapıdaki düzensizliği gösterirken  $A_0$  ise sabittir[76,175]. Bundan dolayı düzensizlik arttıkça Urbach enerjisinin ( $E_u$ ) artacağı söylenebilir. Saf ve bor katkılı InSe tek kristalleri için Urbach enerjileri yukarıda verdiğimiz formülden hesaplandı ve katkı oranı 0'dan 1'e çıktığında Urbach enerjisinin 17 meV'den 53 meV değerine arttığı görüldü. Benzer şekilde, InSe kristalleri Holmiyum (Ho), Gadolinyum (Gd) ve Erbium (Er) atomları ile katkılanmış ve bu katkılama sonucunda Urbach enerjilerinin saf InSe kristallerine oranla arttığı gözlemlenmiştir[22,57,64]. InSe ve GaSe kristalleri gibi III-VI bileşikleri, soğurma ölçümleri ile belirlenebilen güçlü eksitonik davranış göstermektedirler[176]. Normal soğurma spektrumlarında saf InSe tek kristali için Şekil 4.39'da gösterilen eksiton piki gözlenmişti. Bununla birlikte bor katkılı InSe tek kristallerinin CPM ölçümleri net eksiton-soğurma durumu göstermedi. CPM paralel kontaklı fotoiletkenlik temelli bir ölçüm tekniğidir. Fotoiletkenlik çoğunlukla bant aralığına yakın foton enerjileri için yüzeyde veya yüzeyin hemen altında gerçekleşir. Gönderilen ışık ile eksiton oluşturulduğunda, akıma katkı sağlaması için hemen iyonize olmalıdır. Yüzey kusurları, oluşturulan elektron ve boşluk çiftinin yüzey rekombinasyonları ile fotoakıma katkı sağlamasına izin vermeyebilir. CPM spektrumlarında 300 K'de eksiton durumunun gözlemlenememesinin nedeni bu olabilir. CPM ölçümleri esnasında numuneye uygulanan elektrik alanın eksitonları iyonlaştıracağı beklenebilir. Bununla birlikte, numunenin oda sıcaklığındaki fotoiletkenliği yeterince yüksek olduğundan 50 V/cm değerinden daha yüksek elektrik alan uygulanmamıştır.

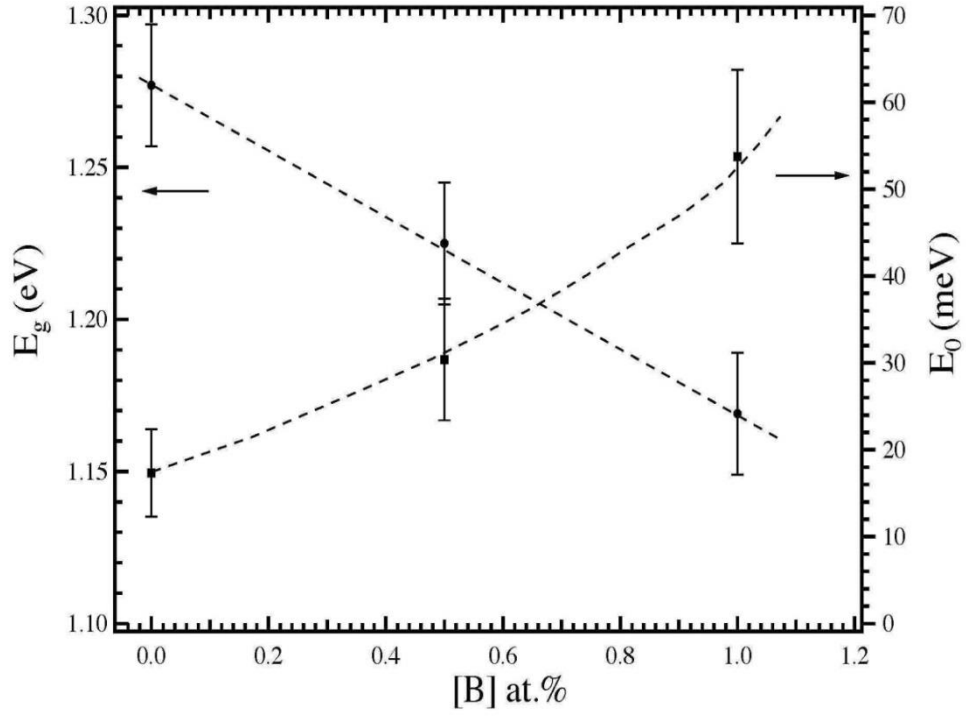
Optik soğurma ölçümlerine paralel olarak CPM ölçümlerinden elde edilen soğurma spektrumları kullanılarak yasak bant aralığı analizi gerçekleştirildi. Saf ve bor katkılı kristallerin yasak bant aralığı lineer fit ile hesaplanmıştır. Şekil 4.43'de CPM spektrumlarından elde edilen  $\alpha^2 - h\nu$  grafikleri ve yasak enerji bant aralıklarının hesaplanmasında kullanılan lineer fitler verilmektedir.



**Şekil 4.43:** InSe<Saf>, InSe<0.5B> ve InSe<1.0B> tek kristallerinin yasak bant aralıklarının 300 K'deki CPM spektrumlarından elde edilen  $\alpha^2 - hv$  grafiklerinden hesaplanması[158].

Şekil 4.43'ten görüldüğü gibi katkı oranına bağlı olarak InSe tek kristallerinin yasak enerji bant aralığı 1.277 eV'den 1.169 eV değerine kadar düşmektedir. Ayrıca, saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin yasak enerji aralıklarının ve Urbach enerjilerinin bor katkı oranının bir fonksiyonu olarak değişimi Şekil 4.44'te verilmektedir. Bir kez daha altını çizelim ki, yasak bant aralığının azalması katkılama ve kusur yoğunluğu arttığında, durum yoğunluğu kuyruğunun iletkenlik ve valans bantlarına girmesini göstermektedir. Şekil 4.44'ten görüleceği gibi bor konsantrasyonu artarken optik bant aralığı azalırken düzensizlikler tahmin edildiği gibi artmıştır. Diğer bir önemli nokta ise bu çalışmada kullanılan tek kristallerin hepsinin direk bant aralığına sahip olmasıdır. Buna rağmen saf InSe kristalinin indirek bant aralığına sahip olduğunu açıklayan çalışmalar da vardır[177] ve bu durum kristalin büyütülme koşullarına bağlıdır[178].





**Şekil 4.44:** Bor katkı oranının bir fonksiyonu olarak yasak bant aralığının ve Urbach enerjisinin değişim grafiği[158].

Genellikle oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklıklarda fonon-fonon ve fonon-elektron etkileşimleri oldukça yoğundur ve bundan dolayı eksiton durumlarının gözlenmesi zordur. Eksitonların gözlenememesinin nedeni ise eksitonların fononlarla çarpışmalarıdır. Yüksek sıcaklıklarda çarpışma ihtimali artacağından eksitonların ömrü kısalmaya başlayacaktır ve böylece soğurma spektrumunda eksiton pikinin genişlemesi sonucu ortaya çıkacaktır. Ancak oda sıcaklığında bile büyüttüğümüz InSe<Saf> tek kristalinde net olmak üzere eksiton piki görülmektedir. Ayrıca, InSe tek kristalinde katkı oranı artırıldıkça soğurma kuyusunun uzun dalga boyuna doğru kayma oranının da arttığı ve eksiton pikinin genişlediği gözlemlendi. Bu kaymalar da eksiton-fonon ve eksiton-kusur etkileşimi ile açıklanır.

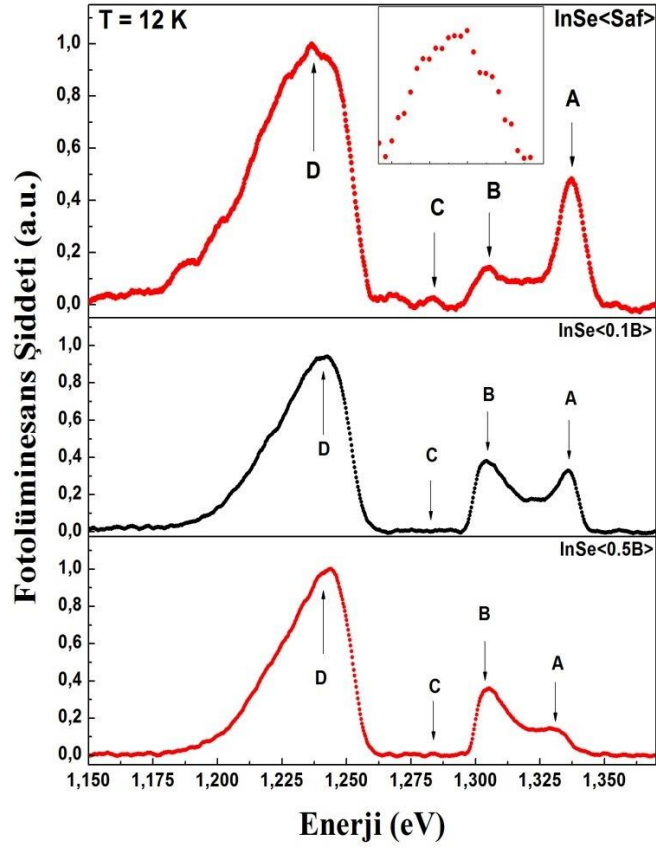
Ayrıca üç soğurma spektrumunda da 1100-1025 nm dalga boyu aralığında görülen pikler, girişim çiftlerinin maksimumları ve minimumları olarak bilinmektedir[105]. Yüksek kalitede büyütülmüş tabakalı tek kristallerde eksitonun düşük enerji kuyruğunda

girişim çiftleri açıkça gözlemlenir. Girişim çiftlerinin gözlemlendiği tek kristallerde maksimum ve minimumlar kolayca tayin edilebilir. Bu method bantlararası geçiş aralığında kullanılabilir ancak eksiton bölgesinde uygulanamaz. Girişim çiftinin oluşması için incelenen kristalin büyük kırılma indisi ve eksiton bölgesine oranla düşük soğurma katsayısına sahip olması gerekmektedir. İncelenen kristaldeki dahili çatlaklar veya düzensiz kalınlık gibi kusurlar kırınımında  $\lambda$ 'nın tekrarlanmasında ve genliğinde düzensizlikler oluşturur[179]. Bütün tek kristallerin soğurma spektrumlarından görüldüğü gibi bor katkılı kristallerde girişim çiftlerinin maksimumları ve minimumları bozulmaya veya sönüme uğramaya başlamıştır. Katkı oranı arttıkça gözlenen girişim çiftindeki bozulma-sönüm daha fazla olmaktadır. Bu girişim çiftlerinin saf kristallerde net olmak üzere ve katkılı numunelerde gözlenmesi bir kez daha büyütülen kristallerin kalitesini göstermektedir.

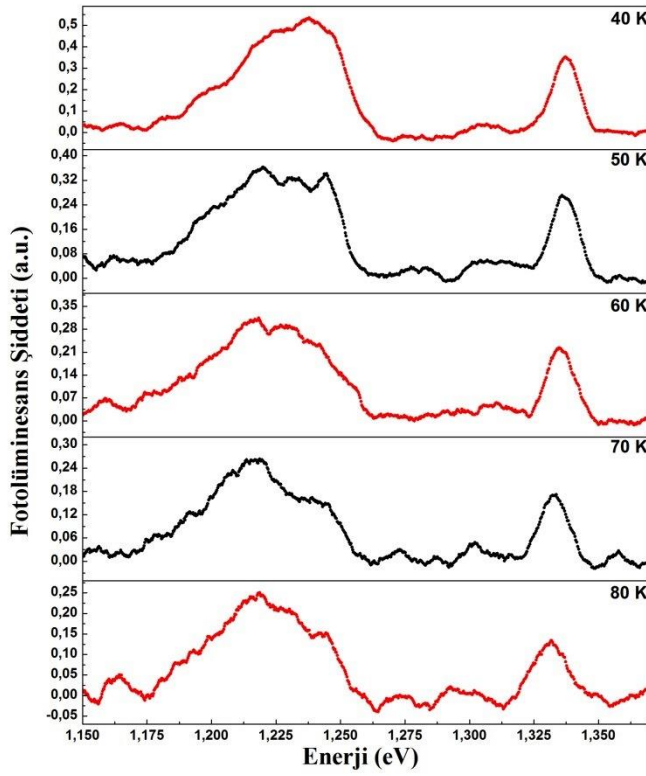
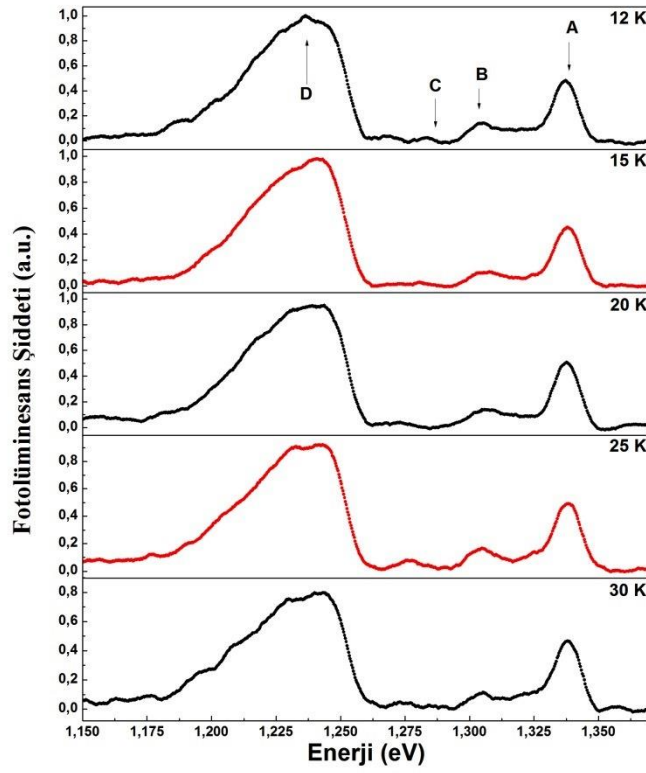
Sonuç olarak, InSe tek kristaline bor katkıladığımız zaman katkılı InSe tek kristallerinin yasak enerji bant değerleri, soğurma katsayısı değerleri ve soğurma piklerinin şiddetlerinin azaldığı görülmüştür ve eksiton piki genişlemiştir. Duman, S., yaptığı çalışmada kalay (Sn) elementi ile katkıladığı InSe kristalini araştırmıştır. Katkılama sonucunda, Sn atomunun yarıçapının In ve Se atomlarının yarıçapından büyük olmasından dolayı örgü parametrelerini genişlettiğini ve böylece yasak enerji bant değerinin arttığını belirtmiştir[16]. Bizim bütün kristallerimiz için gözlemlediğimiz bant aralığındaki azalma ise katkılamada kullandığımız bor atomlarının yarıçapının In ve Se atomlarının yarıçap değerlerinden küçük olması ve bu nedenle örgü parametrelerinin küçülmesi ile açıklanabilir.

#### 4.6 InSe<Saf>, InSe<0.1B> ve InSe<0.5B> Tek Kristallerinin Fotolüminesans (PL) Ölçümleri

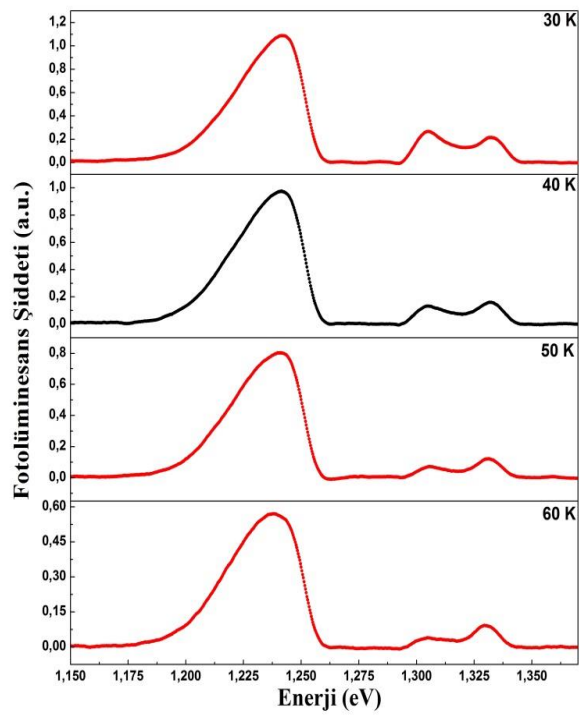
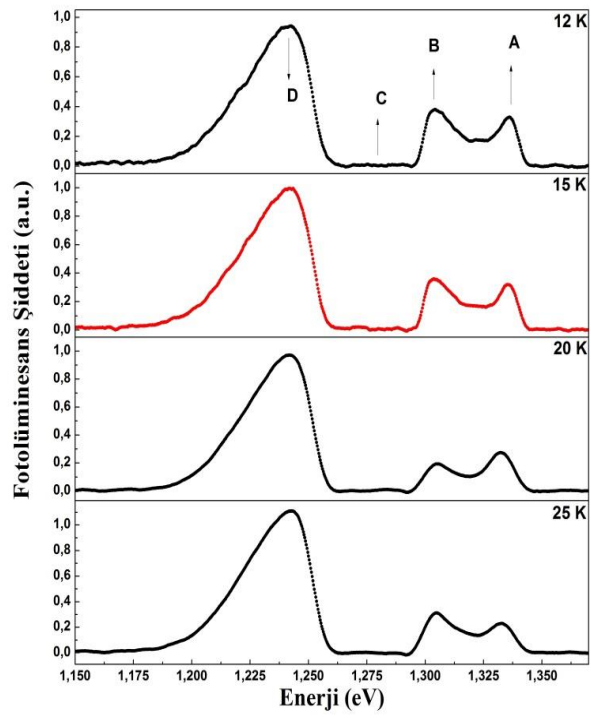
Fotolüminesans (PL) ölçümleri için her bir kristalden yaklaşık olarak  $20 \pm 2$   $\mu\text{m}$  kalınlığında ve  $2.5 \times 2.5$   $\text{mm}^2$  boyutlarında örnekler hazırlandı ve fotolüminesans ölçümleri farklı sıcaklıklarda gerçekleştirildi. PL ölçüm sistemi ve deneylerle ilgili detaylar kısım 3.11’de verilmiştir. InSe<Saf>, InSe<0.1B> ve InSe<0.5B> tek kristallerinin fotolüminesans spektrumları Şekil 4.45-4.48’de verilmektedir.

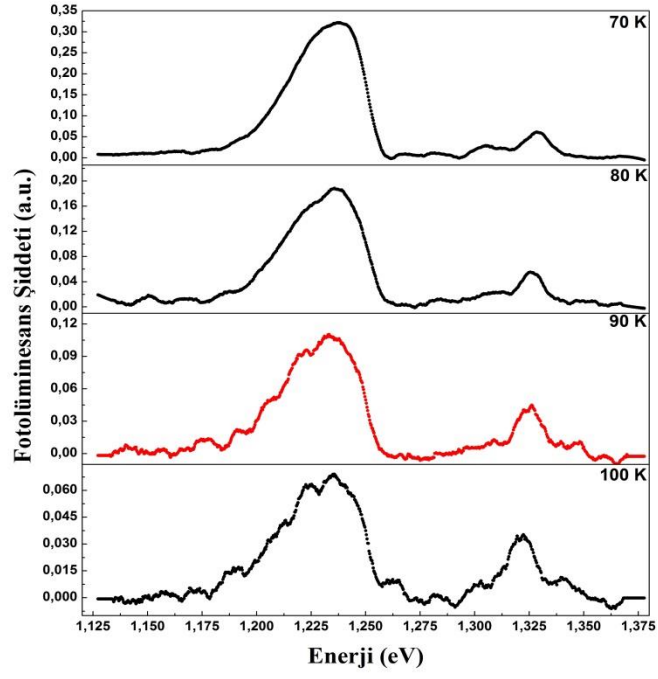


Şekil 4.45: InSe<Saf>, InSe<0.1B> ve InSe<0.5B> tek kristallerinin 12 K’deki fotolüminesans spektrumları.

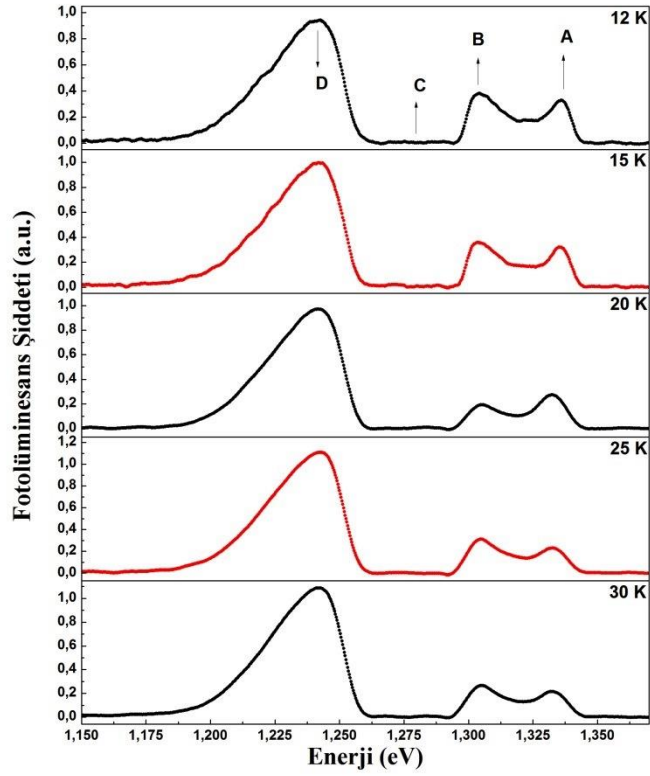


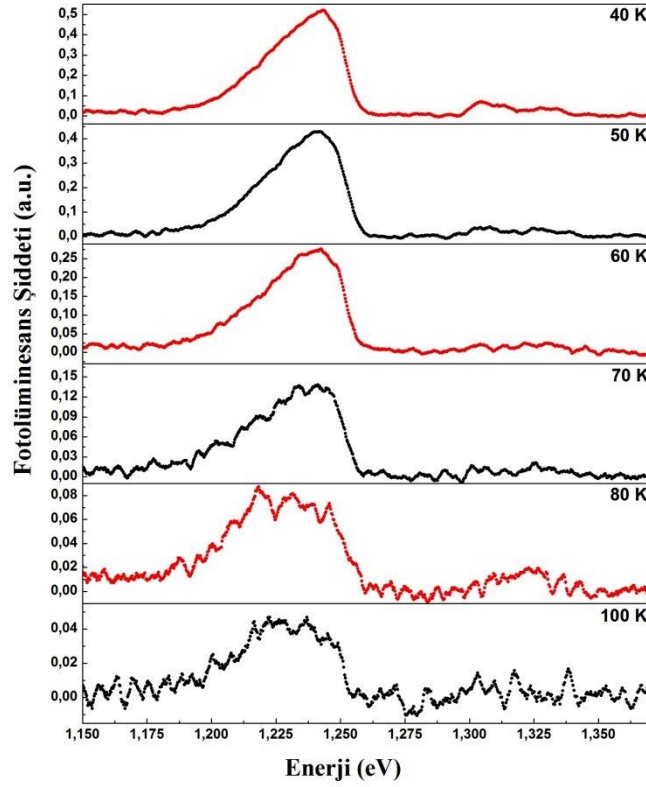
Şekil 4.46: InSe<sub>1-x</sub>Sax tek kristalinin farklı sıcaklıklardaki fotolüminesans spektrumları.





Şekil 4.47: InSe<0.1B> tek kristalinin farklı sıcaklıklardaki fotoluminesans spektrumları.



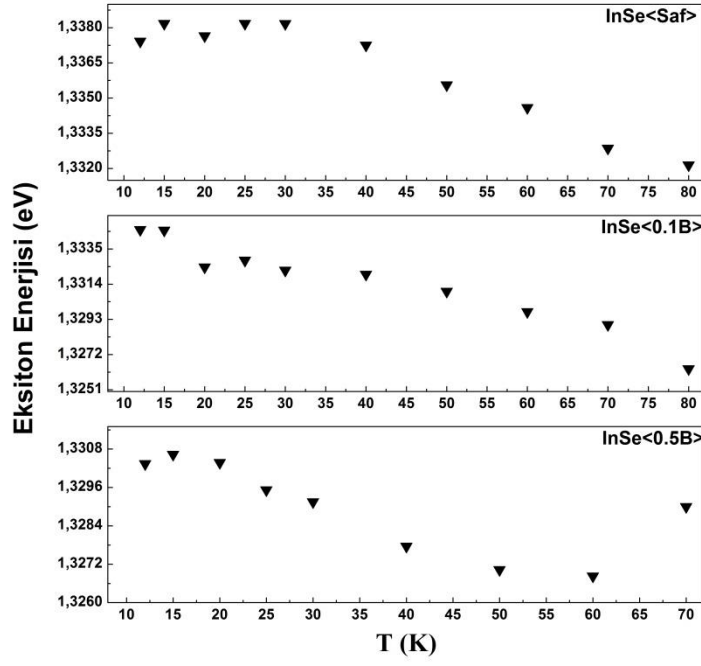


**Şekil 4.48:** InSe<0.5B> tek kristalinin farklı sıcaklıklardaki fotolüminesans spektrumları.

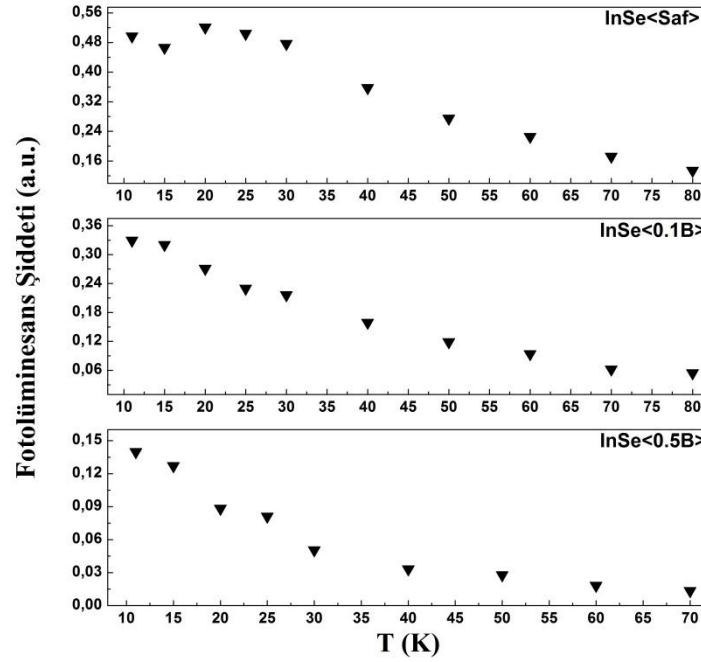
Şekil 4.45-4.48'den görüldüğü gibi farklı sıcaklıklar için saf ve farklı oranlarda bor atomları ile katkılanmış InSe tek kristallerinin fotolüminesans spektrumları düşük sıcaklıklarda A, B, C ve D olarak adlandırılmış dört emisyon bandı içermektedir. Yine şekillerden de gözlenebildiği gibi bu emisyon bantlarının şiddetleri sıcaklık arttığı zaman güçlü bir şekilde azalmaktadır. Bu emisyon bantları 12 K sıcaklığında sırasıyla, InSe<Saf> tek kristali için 1.337 eV, 1.304 eV, 1.283 eV, 1.236 eV; InSe<0.1B> tek kristali için 1.335 eV, 1.305 eV, 1.284 eV, 1.242 eV; InSe<0.5B> tek kristali için 1.330 eV, 1.306 eV, 1.284 eV, 1.244 eV enerji konumlarında gözlenmektedir. A, B, C ve D olarak adlandırılan bu bantlar sırasıyla direk serbest eksitonların ( $n = 1$ ) ışımali birleşmesi, safsızlık-band geçişleri(birleşmesi), donor-akseptör geçişi (D-A) ve yapısal kusurlardan kaynaklanan (safsızlık atomları, kusurlar, kusur kompleksleri, safsızlık-boşluk kompleksi v.b) bantlardan oluşmaktadır. Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin fotolüminesans ölçümlerinden elde edilen bu emisyon bantları literatürle uyum içindedir

ve daha önce yapılan çalışmalarda da saf ve farklı atomlarla katkılanmış InSe tek kristalleri için bulunan değerlerle örtüşmektedir[27,51,54-56,65,66,106,177,180-193]. Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin PL spektrumlarında gözlenen emisyon bantlarının konum, FWHM ve şiddetlerinin sıcaklık ve katkı oranları ile değişimi incelendi. Serbest eksiton bandı (A bandı) için bu değişimler Şekil 4.49-4.50'de verilmektedir. Şekillerden direk serbest eksiton pikinin konumunun katkı oranı arttıkça daha düşük enerjili değerlere doğru kaydığı, fotoluminesans şiddetinin azaldığı ve pikin şeklinin bozulduğu görülmektedir. Ayrıca, bu emisyon bandının saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinde yüksek sıcaklıklarda sönmeye başladığı ve pikin şeklinin bozulduğu görülmektedir. Benzer değişiklikler daha önce yapılan çalışmalarda da gözlenmiştir[65,170,191]. Deneysel sonuçların analizinden InSe<Saf> tek kristalindeki A bandının FWHM'nin InSe<0.1B> tek kristalin FWHM'sinden daha küçük olduğu bulundu. InSe<0.5B> tek kristalinin A bandının sönmekten ve şeklinin bozulmasından dolayı fit yapılamadı ve bu tek kristal için FWHM hesaplanamadı. InSe<Saf> ve InSe<0.1B> tek kristallerinin  $T = 12$  K'deki FWHM değerleri sırasıyla  $\Gamma_1(12K) = 11.80$  meV ve  $\Gamma_2(12K) = 16.22$  meV olarak hesaplandı. Daha yüksek sıcaklıklarda ise InSe<Saf> tek kristali için  $\Gamma_1(50K) = 12.30$  meV ve InSe<0.1B> tek kristali için  $\Gamma_2(50K) = 19.08$  meV olarak hesaplandı. Bulduğumuz FWHM değerleri daha önceki çalışmalarla uyumludur[51,54]. Yukarıda da belirttiğimiz gibi A emisyon bandının şiddeti 60 K'den daha yüksek sıcaklıklarda InSe<0.5B> tek kristalinde tamamen kaybolmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda direk bant aralığı saf InSe kristali için 1.6 K'de 1.353 eV[170], 10 K'de 1.349 eV[65], Hg ve Sn ile katkılanmış InSe kristali için ise 77 K'de 1.343 eV[51,54] olarak hesaplanmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda InSe tek kristali için direk serbest eksiton bağlanma enerjisi ( $n = 1$  eksiton durumu) 14.5 meV[170] olarak hesaplanmıştır. Eksitonun bu bağlanma enerjisi dikkate alındığında InSe<Saf> tek kristalinin 12 K'deki direk yasak bant aralığı 1.352 eV, InSe<0.1B> tek kristalinin direk yasak bant aralığı 1.350 eV ve InSe<0.5B> tek kristalinin direk yasak bant aralığı 1.345 eV olarak hesaplandı ve hesaplanan bu yasak bant aralığı değerlerinin çok az farklar olsa da literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.





Şekil 4.49: InSe<Saf>, InSe<0.1B> ve InSe<0.5B> tek kristallerinin PL spektrumlarında gözlenen A bandının enerjisinin sıcaklıkla değişimi.

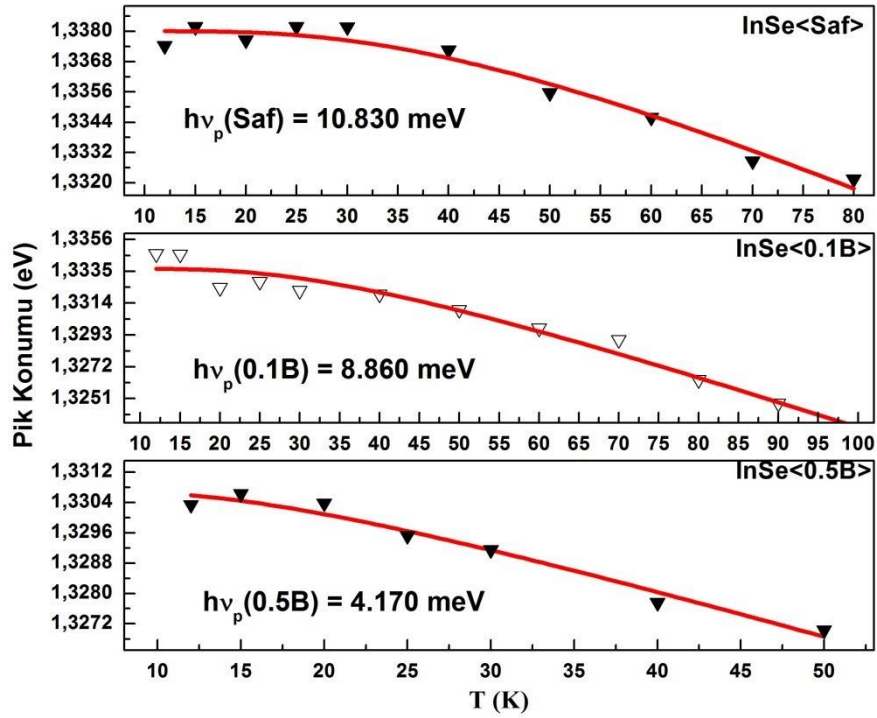


Şekil 4.50: InSe<Saf>, InSe<0.1B> ve InSe<0.5B> tek kristallerinin PL spektrumlarında gözlenen A bandının şiddetinin sıcaklıkla değişimi.

Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin A serbest eksiton piklerinin enerji konumlarının sıcaklık değişimleri Eşitlik 4.3'deki formüle fit edildi.

$$E_{exc}(T) = E(0) - \frac{A}{\frac{h\nu_p}{e^{k_B T}} - 1} \quad (4.3)$$

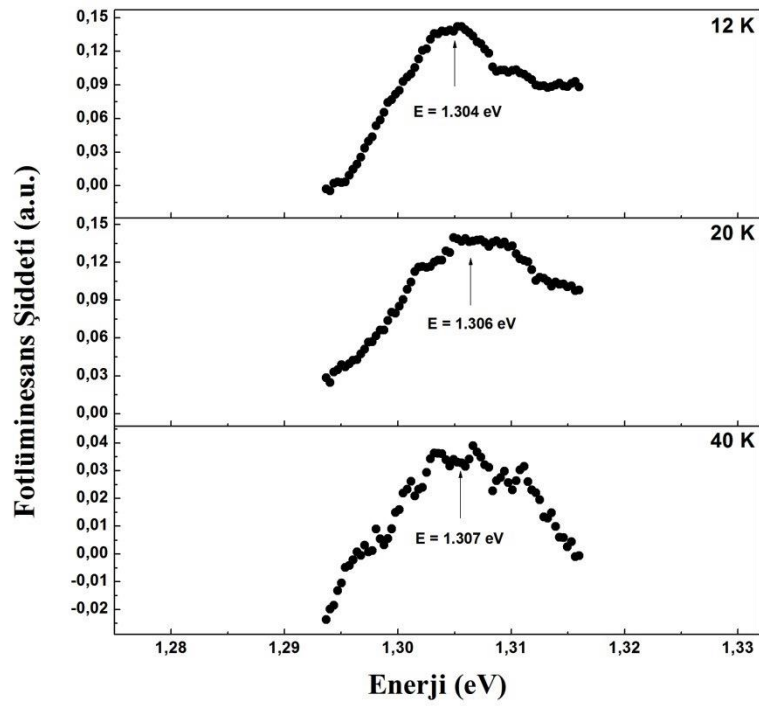
Burada  $E_{exc}(0)$ , 0 K'deki eksiton pik konumu olup A ise bir sabittir. Elde edilen fitler Şekil 4.51'de verilmektedir. Eksiton pikinin enerji konumunun sıcaklık değişimi katsayısı  $\frac{dE_{eks}}{dT}$  eşitliği kullanılarak InSe<Saf> için  $\sim 1.26 \times 10^{-4}$  eV/K, InSe<0.1B> için  $\sim 1.38 \times 10^{-4}$  eV/K ve InSe<0.5B> için de  $\sim 9.12 \times 10^{-5}$  eV/K olarak hesaplandı. Sıcaklık değişim katsayısı için bulunan bu değerler daha önce yapılan çalışmalarla uyum içerisindedir[65,177].



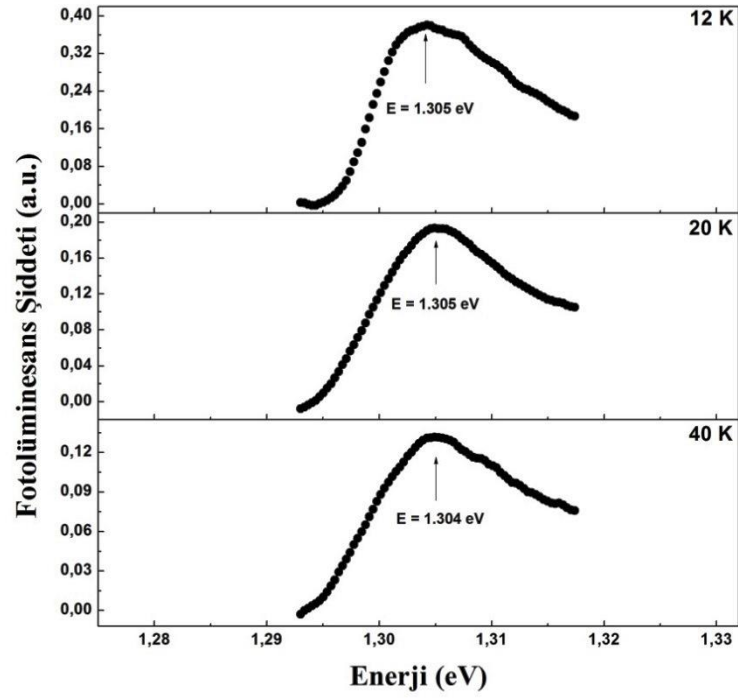
Şekil 4.51: InSe<Saf>, InSe<0.1B> ve InSe<0.5B> tek kristalleri için A emisyon bandının pik konumunun sıcaklıkla değişimi.

Fit sonucu eksiton-fonon etkileşmesinde belirleyici olan fononların enerjisi InSe<Saf> tek kristali için  $h\nu_p = 10.830$  meV, InSe<0.1B> tek kristali için  $h\nu_p = 8.860$  meV ve InSe<0.5B> tek kristali için ise  $h\nu_p = 4.170$  meV olarak bulundu.

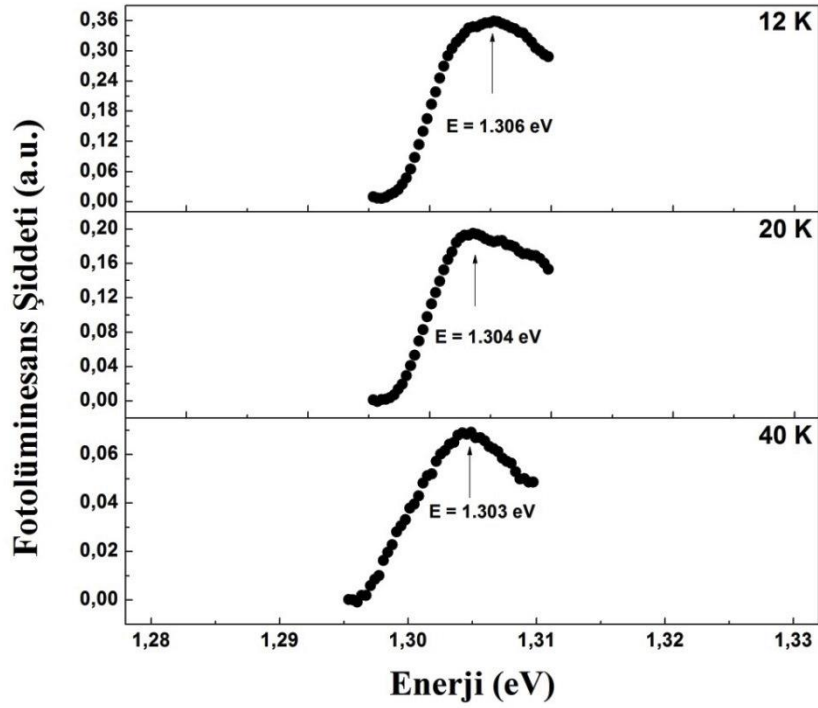
Şekil 4.52-4.54'de saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin PL spektrumlarında gözlenen B emisyon bandı verilmektedir.



Şekil 4.52: InSe<Saf> tek kristalinin PL spektrumundaki B emisyon bandı.



Şekil 4.53: InSe<0.1B> tek kristalinin PL spektrumundaki B emisyon bandı.



Şekil 4.54: InSe<0.5B> tek kristalinin PL spektrumundaki B emisyon bandı.

Şekillerden de görüldüğü gibi saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin B emisyon bandının enerji konumlarında, sıcaklığa ve katkı oranına bağlı olarak değişimler olmaktadır. Ayrıca bandın şiddeti katkı oranına bağlı olarak artmakta ve pikin şekli katkı oranı arttıkça daha da belirgin olmaktadır. Bu nedenle PL spektrumlarında B olarak adlandırdığımız emisyon bandı safsızlık-band geçişlerinden kaynaklanan band olarak bilinmektedir[65,158,192,193]. B emisyon bandının 12 K'deki enerji konumu saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinde yasak enerji bant aralığından daha düşük enerjilerdedir. Saf ve bor katkılı InSe tek kristalleri için önceki kısımda verdiğimiz bant aralığı enerjileri ile karşılaştırdığımızda B bandı sırasıyla InSe<Saf> tek kristali için 48 meV, InSe<0.1B> tek kristali için 45 meV ve InSe<0.5B> tek kristali için 39 meV daha düşük enerji değerlerinde gözlenmektedir. Bu değer daha önce Abay, A. ve arkadaşları tarafından 43 meV[65], Abha ve arkadaşları tarafından 41 meV[193], Segura, A. ve arkadaşları tarafından ise 18.5 meV[159] olarak bulunmuştur.

Donor-Akseptör geçişlerine atfettiğimiz C emisyon bandının PL şiddeti diğer emisyon bantlarının PL şiddetlerine oranla daha zayıf olduğundan saf ve farklı oranlarda bor katkıladığımız InSe tek kristallerinde çok net olarak görülmemekte ve artan sıcaklıkla birlikte iyice kaybolmaktadır. Bu emisyon bandından literatürde sadece birkaç çalışmada kısaca bahsedilmiştir ve bulunan değerlerle bizim bu çalışmada bulduğumuz değerlerin uyumlu olduğu görülmektedir[65,189,193]. Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin 12 K'deki PL spektrumları incelendiğinde C emisyon bandının daha önce bu tek kristaller için hesaplanan yasak enerji bant aralığından daha düşük enerji konumlarında olduğu görülmektedir. C emisyon bandı yasak bant aralığından sırasıyla InSe<Saf> tek kristali için 69 meV, InSe<0.1B> tek kristali için 66 meV ve InSe<0.5B> tek kristali için 61 meV daha düşük enerji konumlarında gözlenmektedir. Donor-Akseptör geçişi durumunda, E geçiş enerjisi aşağıdaki gibi verilmektedir.

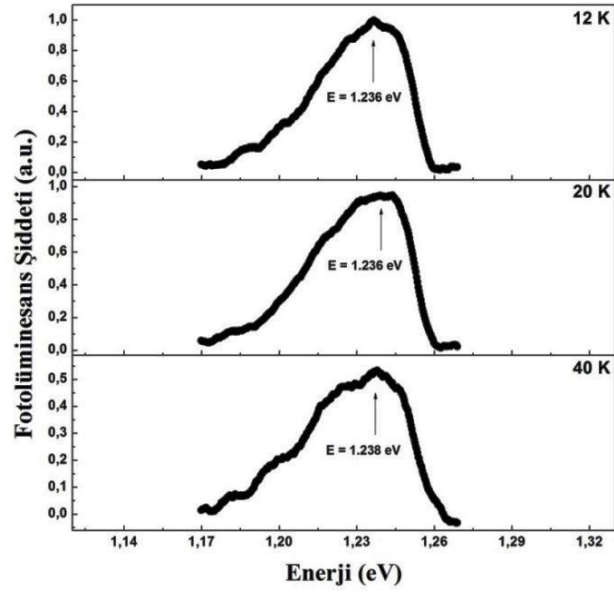
$$E = E_g - (E_D + E_A) + e^2/l\varepsilon$$

Burada  $E_g$  yasak bant aralığı,  $E_D$  ve  $E_A$  sırasıyla donör ve akseptör bağlanma enerjileri,  $e$  elektronik yük,  $\varepsilon$  kristal için dielektrik sabiti ve  $l$  donör ve akseptör seviyeleri arasındaki mesafedir. Piklerin birbirinden net olarak ayrıldığı keskin piklerin

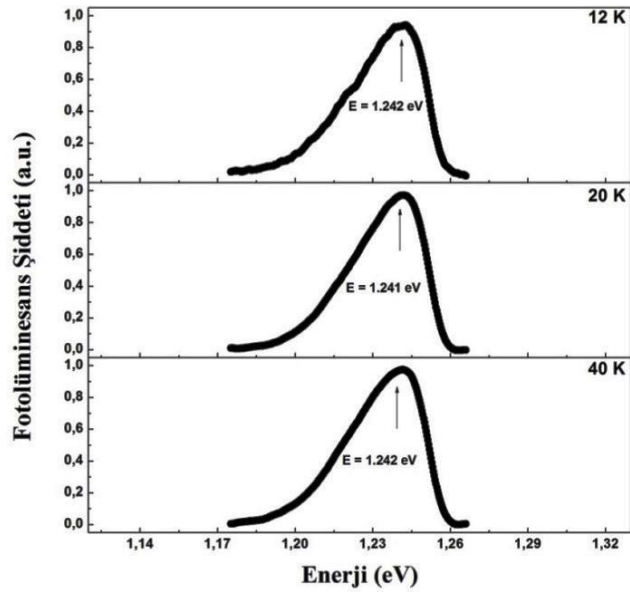
gözlemlenmediği durumlarda yukarıda verilmiş olan eşitliğin son terimi ihmal edilebilmektedir[65,193,195]. Tüm bunlar dikkate alındığında, InSe<Saf> tek kristali için  $E_D + E_A = 69$  meV'dir ve bu değer 48 meV'i B bandından belirlediğimiz birinci seviyenin, 21 meV'i ise ikinci seviyenin bağlanma enerjisi olmaktadır. InSe<0.1B> tek kristali için  $E_D + E_A = 66$  meV'dir ve bu değer 45 meV'i B bandından belirlediğimiz birinci seviyenin, 21 meV'i ise ikinci seviyenin bağlanma enerjisi olmaktadır. Benzer şekilde InSe<0.5B> tek kristali için  $E_D + E_A = 61$  meV'dir ve bu değer 39 meV'i B bandından belirlediğimiz birinci seviyenin, 22 meV'i ise ikinci seviyenin bağlanma enerjisi olmaktadır. Saf ve bor katkılı InSe tek kristalleri için vermiş olduğumuz ikili enerji seviyeleri durumu daha önce yapılan çalışmalarda belirtilmiş ve benzer sonuçlar InSe kristalleri için elde edilmiştir[65,159,193].

Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin PL spektrumlarında gözlenen ve D emisyon bandı olarak adlandırdığımız bandlar Şekil 4.55-4.57'de verilmektedir. Şekil 4.58'de ise bu bandın enerji konumunun sıcaklıkla değişimi verilmektedir. PL spektrumlarında D olarak adlandırdığımız emisyon bandı yapısal kusurlardan kaynaklanan (safsızlık atomları, kusurlar, kusur kompleksleri, safsızlık-kusur kompleksi v.b) bant olarak bilinmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda da D olarak adlandırdığımız emisyon bandının donör-akseptör geçişi[51,180] veya safsızlık-band geçişlerinden[51] kaynaklanamayacağı, ancak bu emisyon bandının yukarıda belirttiğimiz gibi yapısal kusurlardan kaynaklanacağı belirtilmiştir[51,180]. Yapısal kusurlardan kaynaklanan D emisyon bandının enerji konumu 12 K sıcaklığında InSe<Saf>, InSe<0.1B> ve InSe<0.5B> tek kristalleri için sırasıyla 1.236 eV, 1.242 eV, ve 1.244 eV değerlerinde gözlemlendi. Bu emisyon bandının enerji konumunun InSe kristalleri için 1.230-1.280 eV değer aralığında, S, Se, Te gibi atomlarla katkılanmış GaAs'de ise 1.2 eV değerinde olduğu bilinmektedir[180,196]. Bu bandın katkı oranına bağlı olarak daha yüksek enerjili konumlara kaydığı ve pikin keskinliğinin de arttığı gözlenmektedir. Deneysel sonuçların analizinden D emisyon bandının T = 12, 15 ve 20 K'deki FWHM değerleri sırasıyla InSe<Saf> tek kristali için  $\Gamma_1(12K) = 37.52$  meV,  $\Gamma_1(15K) = 38.77$  meV,  $\Gamma_1(20K) = 40.02$  meV, InSe<0.1B> tek kristali için  $\Gamma_2(12K) = 30.35$  meV,  $\Gamma_2(15K) = 31.08$  meV,  $\Gamma_2(20K) = 31.25$  meV ve InSe<0.5B> tek kristali için ise  $\Gamma_3(12K) = 30.25$  meV,  $\Gamma_3(15K) = 30.39$  meV,  $\Gamma_3(20K) = 30.80$  meV olarak hesaplandı.

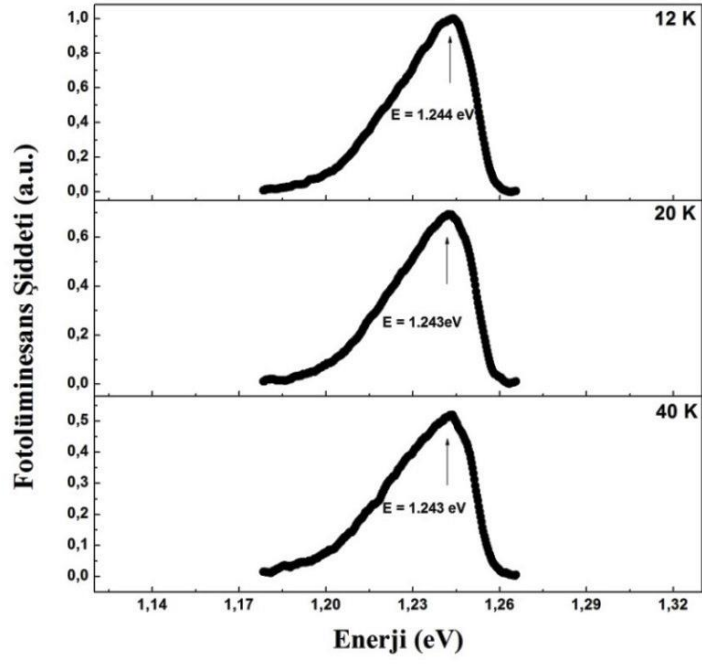
A emisyon bandının aksine D emisyon bandının FWHM değeri katkı oranına bağlı olarak azalmaktadır ve bu durum da pikin keskinliğinin arttığını göstermektedir. Ayrıca bütün tek kristallerinin D emisyon bandının FWHM değerlerinin sıcaklık arttıkça arttığı gözlemlendi.



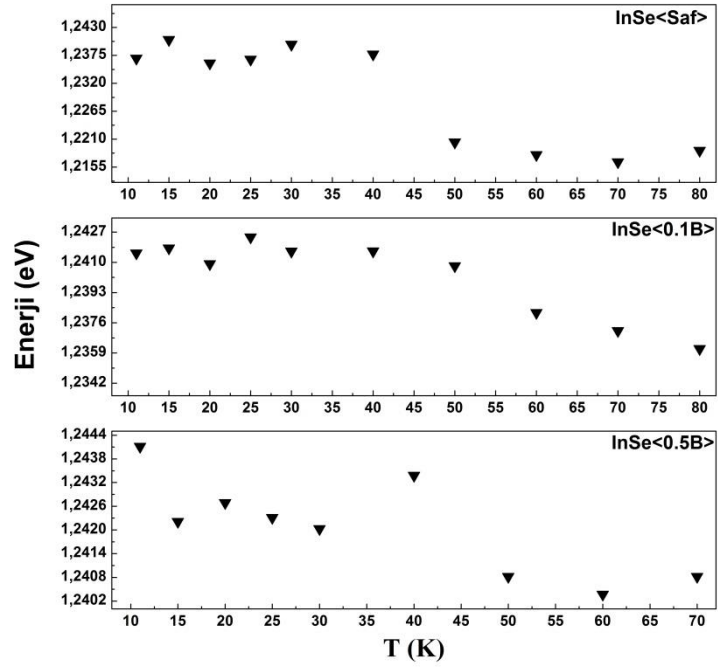
Şekil 4.55: InSe<Saf> tek kristalinin PL spektrumundaki D emisyon bandı.



Şekil 4.56: InSe<0.1B> tek kristalinin PL spektrumundaki D emisyon bandı.



Şekil 4.57: InSe<0.5B> tek kristalinin PL spektrumundaki D emisyon bandı.



Şekil 4.58: InSe<Saf>, InSe<0.1B> ve InSe<0.5B> tek kristallerinde gözlenen D emisyon bandının enerji konumunun sıcaklıkla değişimi.



12 K'deki PL spektrumları incelendiğinde, saf ve bor katkı InSe tek kristallerinde D emisyon bandının yasak bant aralığından daha düşük enerji konumlarına yerleştiği gözlenmektedir. D emisyon bandının enerji konumu yasak bant aralığından sırasıyla InSe<Saf> tek kristali için 116 meV, InSe<0.1B> tek kristali için 108 meV ve InSe<0.5B> tek kristali için 101 meV daha düşük enerji konumlarında gözlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda bu bandın yasak enerji bant aralığından 117 meV[65] ve 125 meV[193] daha aşağıda olduğu bulunmuştur. Elde edilen bu değerlerden de görüldüğü gibi D emisyon bandının enerji konumu saf InSe tek kristaline oranla katkı kristallerde yasak enerji aralığına daha yakın değerlerde yerleşmiştir. Yani katkı oranı arttıkça bu bandın konumu yasak enerji aralığına daha çok yaklaşmıştır. İşte tüm bu sonuçlar bize In ve Se atomlarına oranla daha küçük atom yarıçapına sahip olan bor atomlarından dolayı katkıli numunelerde yasak bant aralığının azaldığını ve D emisyon bandının enerji konumunun yasak enerji aralığına yaklaştığını göstermektedir.

PL analizlerinden elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalarla küçük farklar olsa da iyi uyum içerisindedir. Bu farklar ise InSe tek kristallerini büyütme koşulları, katkı atomları ve eklenen safsızlıklardan kaynaklanmaktadır.

## 5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında araştırılan saf ve bor katkılı İndiyum Selenit (InSe) tek kristalleri Bridgman yöntemi ile büyütüldü. Saf ve bor katkılı InSe tek kristalleri 2 mm/saat çekme hızıyla 20 °C/cm'lik sıcaklık gradyanı ile büyütüldü. Büyütülen saf ve bor katkılı tek kristaller InSe<Saf>, InSe<0.1B>, InSe<0.5B>, InSe<1.0B> ve InSe<1.8B> olarak adlandırıldı. Büyütülen kristallerin morfolojik, yapısal, optik, elektriksel ve fotoluminesans özellikleri araştırıldı.

Büyütülen saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin yüzey morfolojileri AFM ve SEM ölçümleri ile çalışıldı. Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin AFM görüntülerinde tepe ve çukurların az olması büyütülen bütün tek kristallerin kalitesini, politipizmden kaynaklanan kusurların ve örgü kusurlarının az olduğunu göstermektedir. Yapılan SEM analizleri sonucunda saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin çok az yüzey pürüzü olmakla birlikte genelde pürüzsüz olduğu ve kristallerin ampulünün sivri kısmından büyüdüğü görülmektedir. SEM analizleri sonucunda geniş yüzeyli mükemmel bölge saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin stokiyometrik eriyikten büyüdüğü görüldü.

XRD sonuçları, bütün tek kristallerin (004) düzleminden c eksenine boyuna tercihli yönelimli büyüdüğünü ve gözlemlenen kırınım piklerinin tipik (00*l*) çizgilerine sahip hegzagonal yapıdaki InSe tek kristaline ait olduğunu gösterdi. Ayrıca XRD sonuçlarından büyütülen saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin örgü sabitlerinin  $a = 4.005 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.640 \text{ \AA}$ ,  $z = 4$  ve uzay grubunun P63/mmc olduğu bulundu (PDF No: 34-1431)[135]. Yapılan analizler sonucu XRD spektrumlarındaki pik pozisyonlarında katkı oranına bağlı olarak küçük değişiklikler olduğu görüldü. Pik konumlarında görülen bu küçük değişimler, büyütülen tek kristallere bor atomlarının katkılanmasıyla politip değişiminin olmadığını göstermektedir. Tek kristallere safsızlık atomları katkılama ve interkalasyon sonucunda örgüde deformasyon, arayer pozisyonlarını işgal etme ve tabakalar arasındaki boşluklara yerleşme durumu görülmektedir[66,139].

Raman analizleri gerçekleştirilen saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin hepsinde 100-450  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında beş temel fonon bandı gözlemlendi. Bu beş temel fonon bandından 100-240  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında olan bantlar optik fononlardan (LO ve TO) birinci dereceden saçılma, 400-450  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında olan bantlar ise ikinci dereceden fonon saçılmasıdır. 400-450  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen fonon bantları InSe tek kristali için karakteristiktir[131,143,147,148]. Bor atomları katkıladığımız InSe tek kristallerinde katkı oranına bağlı olarak fonon bant konumları daha yüksek dalga sayılarına/enerjilerine kayarken, pik şiddetlerinde zayıflama olduğu görüldü. Bu sonuçlar, 3 değerlikli olan bor atomlarının In atomlarıyla yer değiştirdiğini ve/veya deforme ettiğini göstermektedir.

Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinden 40-80  $\mu\text{m}$  kalınlığında sandviç ve paralel geometride hazırlanan numunelerin I-V karakteristikleri 380-77 K sıcaklık aralığında incelendi. Paralel geometrideki I-V karakteristiklerinden elde edilen sonuçlardan iletkenliğin  $10^3/T$  ile değişimi incelendi. Katkı oranına bağlı olarak aktivasyon enerjilerinin azaldığı ve iletkenliğin arttığı görüldü. Aktivasyon enerjileri hesaplanan saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin iletkenliklerinde üç lineer bölge gözlemlendi. Gözlenen bu bölgeler, 380-230 K sıcaklık aralığında termal olarak uyarılmış iletimden, 300-230 K sıcaklık aralığında termo-iyonik yayınımdan ve 230-77 K sıcaklık aralığında ise yük taşıyıcıların yerel durumlar arasında sıçramasıyla gözlenen VRH mekanizmasından kaynaklanmaktadır. Düşük sıcaklık bölgesi için  $\text{Log}(\sigma \cdot T^{1/2})$ 'nin  $T^{-1/4}$  ile değişimleri incelendi. Yapılan analizler sonucunda her bir kristal için  $T_0$  değerleri hesaplandı ve  $T_0$  değerinin bor katkılı tek kristallerde saf tek kristale oranla daha büyük olduğu görüldü.

I-V ölçümleri ve analizlerine paralel olarak, saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin farklı sıcaklıklarda karanlık iletkenlik ölçümleri yapıldı. Bu ölçümlerden elde edilen iletkenliğin  $10^3/T$  ile değişiminden saf ve bor katkılı InSe tek kristalleri için aktivasyon enerjileri hesaplandı. Karanlık iletkenlik ölçümleri sonucunda katkı oranına bağlı olarak aktivasyon enerjilerinin azaldığı ve iletkenliğin arttığı görüldü.

Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin optik soğurma ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirildi ve bütün tek kristallerin yasak enerji bant aralıkları belirlendi. Optik

soğurma ölçümlerinden InSe<Saf> tek kristalinde eksiton pikinin net olarak görüldüğü ancak, katkı oranı arttıkça eksiton pikinin genişlediği gözlemlendi. Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinde soğurma valans bandından iletim bandına direk geçişlerle gerçekleşmektedir. InSe<Saf>, InSe<0.5B> ve InSe<1.0B> tek kristalleri için direk yasak enerji aralıkları sırasıyla 1.274, 1.222 ve 1.203 eV olarak bulundu. Hesaplanan yasak enerji bant aralıklarından görüldüğü gibi katkı oranı arttıkça soğurma kıyısı uzun dalga boyuna kaymakta ve bundan dolayı da yasak enerji bant aralığı azalmaktadır.

UV-VIS spektrofotometresi ile yapılan soğurma ölçümlerine paralel olarak her üç kristal için soğurma spektrumları CPM ölçümlerinden de elde edildi. CPM ölçümlerinin analizinden bor katkı oranı arttıkça soğurma kenarının daha düşük enerji değerlerine kaydığı ve yasak bant aralığının azaldığı görüldü. Bu ölçümlerden katkı oranına bağlı olarak InSe tek kristallerinin direk yasak enerji bant aralığı 1.277 eV'den 1.169 eV değerine kadar azaldı. Saf ve bor katkılı InSe tek kristalleri için katkı oranı 0'dan 1'e çıktığında Urbach enerjisinin 17 meV'den 53 meV değerine arttığı görüldü.

Saf ve farklı oranlarda bor atomları ile katkılanmış InSe tek kristallerin PL spektrumları düşük sıcaklıklarda A, B, C ve D olarak adlandırılmış dört emisyon bandı içermektedir. Bu emisyon bandları 12 K sıcaklığında sırasıyla, InSe<Saf> tek kristali için 1.337 eV, 1.304 eV, 1.283 eV, 1.236 eV; InSe<0.1B> tek kristali için 1.335 eV, 1.305 eV, 1.284 eV, 1.242 eV; InSe<0.5B> tek kristali için 1.330 eV, 1.306 eV, 1.284 eV, 1.244 eV enerji konumlarında gözlemlendi. A, B, C ve D olarak adlandırılan bu bantlar sırasıyla direk serbest eksitonların ( $n = 1$ ) ışımali birleşmesi, safsızlık-band geçişleri(birleşmesi), donör-akseptör geçişi (D-A) ve yapısal kusurlardan kaynaklanan (safsızlık atomları, kusurlar, kusur kompleksleri, safsızlık-boşluk kompleksi v.b) bantlardan oluşmaktadır. Saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinde emisyon bandlarının şiddetlerinin sıcaklık arttığı zaman azaldığı ve InSe<Saf> tek kristaline bor atomları katkılандığı zaman piklerin enerji konumlarında kaymalar olduğu gözlemlendi.

InSe<0.5B> tek kristalinin A emisyon bandının sönmesinden ve şeklinin bozulmasından dolayı FWHM değeri hesaplanamadı. InSe<Saf> ve InSe<0.1B> tek kristallerinin 12 K'deki FWHM değerleri sırasıyla  $\Gamma_1(12K) = 11.80$  meV ve  $\Gamma_2(12K) = 16.22$  meV

olarak hesaplandı. A emisyon bandının enerji konumundan 12 K'deki direk yasak enerji bant aralığı değerleri; InSe<Saf> tek kristali için 1.352 eV, InSe<0.1B> tek kristali için 1.350 eV ve InSe<0.5B> tek kristali için 1.345 eV olarak hesaplandı. Eksiton-fonon etkileşmesinde belirleyici olan fononların enerjisi InSe<Saf> tek kristalinde  $h\vartheta_p = 10.830$  meV, InSe<0.1B> tek kristalinde  $h\vartheta_p = 8.860$  meV ve InSe<0.5B> tek kristalinde ise  $h\vartheta_p = 4.170$  meV olarak bulundu. B emisyon bandının enerji konumunda, sıcaklığa ve katkı oranına bağlı olarak değişimler olduğu görüldü. Ayrıca B emisyon bandının şiddetinin katkı oranına bağlı olarak arttığı ve belirgenleştiği gözlemlendi. Donor-Akseptör geçişlerinden kaynaklanan C emisyon bandı ise saf ve bor katkılı kristallerde çok net olarak görülmemekte ve artan sıcaklıkla birlikte iyice kaybolmaktadır. D emisyon bandının katkı oranına bağlı olarak daha yüksek enerjili konumlara kaydığı ve pikin keskinliğinin arttığı gözlemlendi. D emisyon bandının 12 K'deki FWHM değerleri InSe<Saf>, InSe<0.1B> ve InSe<0.5B> tek kristalleri için sırasıyla  $\Gamma_1(12K) = 37.52$  meV,  $\Gamma_2(12K) = 30.35$  meV ve  $\Gamma_3(12K) = 30.25$  meV olarak hesaplandı. A emisyon bandının aksine D emisyon bandının FWHM değeri katkı oranına bağlı olarak azalmakta ve bu durum da pikin keskinliğinin arttığını göstermektedir.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında Bridgman yöntemiyle büyüttüğümüz saf ve bor katkılı InSe tek kristallerinin SEM, AFM, XRD, Raman, UV-VIS, Sıcaklığa Bağlı Karanlık İletkenlik, CPM ve PL ölçümleri ile gerçekleştirdiğimiz analizlerin sonuçları büyütülen kristallerin kalitesinin iyi olduğunu göstermektedir. Ayrıca indiyum atomları ile yer değiştiren bor atomlarının yarıçapları küçük olduğundan dolayı InSe tek kristalinin yapısında ve özelliklerinde çok büyük değişiklikler olmaması beklenen sonuçlardır. Daha önce yapılan bir çalışmada da Gd, Ho ve Dy atomları ile katkılanan InSe'de benzer durumlar gözlemlenmiştir. Gerçekleştirilen deneylerin analizleri sonucunda elde edilen değerlerin daha önce yapılan çalışmalarla farklılıklar göstermesi büyütülen kristallerin kalitesi, katkılanan safsızlık atomları, büyütme koşulları gibi parametrelere bağlıdır.

## KAYNAKLAR

- [1] Ateş, A., “InSe ve InSe:Ho Tek Kristallerinin Büyütülmesi, Sıcaklığa Bağlı Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (2002).
- [2] Faraday, M., Ann. Phys. Chem., 109(31-34), 481-520 (1834).
- [3] Braun, F., Ann. Phys. Chem., 2, 31 (1873).
- [4] Smith, W., Journal of the Society of Telegraph Engineers., 2(4), 31-33 (1873).
- [5] Lark-Horowitz, K., American Association for the Advancement of Science, 120, 383 (1954).
- [6] Gürbulak, B., “İkili (InSe:Er, GaSe, GaSe:Gd) ve Üçlü (TlGaSe<sub>2</sub>, TlGaSe<sub>2</sub>:Gd) Tek Kristallerinin Büyütülmesi Soğurma ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (1997).
- [7] Soylu, M., “InSe ve InSe:N Yarıiletken Kristallerinin Büyütülmesi ve Optik Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (2002).
- [8] Hook, J. R., Hall, H. E., “Katıhal Fiziği” 3<sup>rd</sup> ed., Çeviri Editörleri, Köksal, F., Altunbaş, M., Dinçer, M., Başaran, E., John Wiley & Sons Ltd., England, (1999).
- [9] Bilir, G., “Azot İyonları Ekilmiş Tabakalı Galyum Selenit Kristallerinde Fotoluminesans”, Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars, (2006).
- [10] Ertap, H., “Tabakalı Galyum Selenit (GaSe) Kristallerinde Schottky Eklemine Yapılması ve I-V Karakteristiğinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars, (2008).
- [11] Kittel, C., “Katıhal Fiziğine Giriş”, 6. baskı, Çeviri Editörü, Karaoğlu, B., Güven Kitap Yayın Dağıtım Ltd. Şti., İstanbul, (1996).
- [12] Shur, M., “Introduction to Electronic Devices”, John Willey, New York, (1996).
- [13] Deniz, D., “Growth and Characterization of InSe Single Crystals”, Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara, (2004).

- [14] Siciliano, T., Tepore, A., Micocci, G., Genga, A., Siciliano, M., Filippo, E., “Synthesis and characterization of indium monoselenide (InSe) nanowires”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 22(6), 649-653 (2011).
- [15] Abdullaev, N. A., “Elastic Properties of Layered Crystals”, *Physics of the Solid State*, 48(4), 663-669 (2006).
- [16] Duman, S., “n-InSe ve n-InSe:Sn Tek Kristallerinin Yasak Enerji Aralığına Elektrik Alanın Etkisi ve n-InSe:Sn Yarıiletkeninin Schottky Kontak Davranışı”, *Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum*, (2006).
- [17] Gousskov, A., Camassel, J., Gousskov, L., “Growth and characterization of III-VI layered crystals like GaSe, GaTe, InSe, GaSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> and Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Se”, *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 5(4), 323-413 (1982).
- [18] Neamen, D. A., “Semiconductor Physics and Devices Basic Principles”, 3<sup>rd</sup> edition, *Mc Graw Hill, New York*, 16-19 (2003).
- [19] Hasegawa, Y., Abe, Y., “Electrical and optical characteristics of a Schottky barrier on a cleaved surface of layered semiconductor InSe”, *Physica Status Solidi (a)*, 70(2), 615-621 (1982).
- [20] Segura, A., Guesdon, J. P., Besson, J. M., Chevy, A., “Photoconductivity and photovoltaic effect in indium selenide”, *Journal of Applied Physics*, 54(2), 876-888 (1983).
- [21] Khare, N., Razzini, G., Bicelli, L. P., “Electrodeposition and heat-treatment of CuInSe<sub>2</sub> films”, *Thin Solid Films*, 186(1), 113-128 (1990).
- [22] Ateş A., Yıldırım, M., Gürbulak, B., “Absorption measurements and Urbach’s rule in InSe and InSe:Ho<sub>0.0025</sub>, InSe:Ho<sub>0.025</sub> single crystals”, *Optical Materials*, 28, 488-493 (2006).
- [23] Zasloukin A.V., Kovalyuk, Z. D., Mintyanskii, I. V., Savitskii, P.I., “Electrical properties of fast cooled InSe single crystals”, *Semiconductor Physics Quantum Electronics&Optoelectronics*, 11(1), 54-58 (2008).

- [24] Drapak, S. I., Orletskii, V. B., Kovalyuk, Z. D., Netyaga, V. V., Fotii, V. D., “Energy band diagram of a photosensitive Sn-p-InSe structure”, *Technical Physics Letters*, 29(6), 480-484 (2003).
- [25] Dmitriev, A. I., Lashkarev, G. V., Baida, A. A., Kovalyuk, Z. D., “Heat capacity of the n-InSe single crystal layered semiconductor”, *Journal of Applied Physics*, 92(9), 5110-5112 (2002).
- [26] Guesdon, J. P., Julien, C., Balkanski, M., Chevy, A., “Growth conditions and optical properties of  $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$  thin films”, *Physica Status Solidi (a)*, 101(2), 495-501 (1987).
- [27] Ishii, T., “High quality single crystal growth of layered InSe semiconductor by Bridgman technique”, *Journal of Crystal Growth*, 89, 459-462 (1998).
- [28] Chevy, A., “Improvement of growth parameters for Bridgman grown InSe crystal”, *Journal of Crystal Growth*, 67, 119-124 (1984).
- [29] Blasi, C. De., Micocci, G., Mongelli, S., Tepore, A., “Large InSe single crystals grown from stoichiometric and non-stoichiometric melts”, *Journal of Crystal Growth*, 57, 482-486 (1982).
- [30] Kenawy, M. A., El-Shazly, A. F., Afifi, M. A., Zayed, H. A., El-Zahid, H. A., “Electrical and switching properties of InSe amorphous thin films”, *Thin Solid Films*, 200(2), 203-210 (1991).
- [31] Kovalyuk, Z. D., Katerynchuk, V. N., Politanska, O. A., Karansky, N. D., “Characteristics of the oxide-p-InSe heterojunctions exposed to irradiation with x-ray photons”, *Semiconductors*, 40(8), 911-914 (2006).
- [32] Kovalyuk, Z. D., Katerynchuk, V. N., Politanska, O. A., Sydor, O. N., Khomyak, V. V., “Effect of gamma radiation on the properties of InSe photodiodes”, *Technical Physics Letters*, 31(5), 359-360 (2005).
- [33] Micocci, G., Tepore, A., Rella, R., Siciliano, P., “Electrical and optical characterization of electron-beam evaporated  $\text{In}_2\text{Se}_3$  thin films”, *Physica Status Solidi (a)*, 148(2), 431-438 (1995).



- [34] Abay B., Güder, H. S., Efeoğlu, H., Yoğurtçu, Y. K., “Urbach-Martienssen tails in Er-doped and undoped n-type InSe”, *Physica B*, 254, 148-155 (1998).
- [35] Schubert, K., Dörre, E., Günzel, E., “Kristalchemische Ergebnisse an Phasen aus B-Elementen”, *Naturwissenschaften*, 41, 448 (1954).
- [36] Sugaike, S., “Synthesis, crystal lattices and some electrical properties of indium tellurides and selenides”, *Mineralogical Journal*, 2(2), 63-77 (1957).
- [37] Semiletov, S. A., “Electronographic determination of the InSe structure”, *Kristallografiya*, 3(3), 288-292 (1958).
- [38] Celustka, B., Popovic, S., “Synthesis of  $\text{In}_5\text{Se}_6$  and  $\text{In}_2\text{Se}_3$  from InSe by zone-melting process”, *Journal of Physics and Chemistry Solids*, 35(2), 287-289 (1974).
- [39] Likforman, A., Carre, D., Etienne, J., Bachet, B., “Crystal structure of indium monoselenide (InSe)”, *Acta Crystallographica B*, 31, 1252-1254 (1975).
- [40] Nagpal, K. C., Ali, Z., “An x-ray study of InSe”, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 13(4), 258-264 (1975).
- [41] Klemm, W., Vogel, H. U. v., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 219(1), 45-64 (1934).
- [42] Carlone, C., Jandl, S., “Second order raman spectrum and phase transition in InSe”, *Solid State Communications*, 29, 31-31 (1979).
- [43] Imai, K., Suzuki, K., Haga, T., Haegawa, Y., Abe, Y., “Phase diagram of In-Se system and crystal growth of indium monoselenide”, *Journal of Crystal Growth* 54, 501-506 (1981).
- [44] Chevy, A., Gousskov, A., Besson, J., “Growth of crystalline slabs of layered InSe by the Czochralski method”, *Journal of Crystal Growth*, 43, 756-759 (1978).
- [45] Chevy, A., “Growth of indium selenides by vapour phase chemical transport; polytypism on indium monoselenide”, *Journal of Crystal Growth*, 51, 157-163 (1981).
- [46] Micocci, G., Molendini, M., Tepore, A., Rella, R., Siciliano, P., “Investigation of the electrical properties of Cd-doped indium selenide”, *Journal of Applied Physics*, 70(11), 6847-6853 (1991).
- [47] Micocci, G., Tepore, A., Rella, R., Siciliano, P., “Hall effect and impurity levels in lead doped indium selenide”, *Journal of Applied Physics*, 75(8), 3982-3986 (1994).

- [48] Chevy, A., Kuhn, A., Martin, M. S., “Large InSe monocrystals grown from a non-stoichiometric melt”, *Journal of Crystal Growth*, 38, 118-122 (1977).
- [49] Micocci, G., Tepore, A., Rella R., Siciliano, P., “Deep level transient spectroscopy in P-doped InSe single crystals”, *Physica Status Solidi (a)*, 128(1), 33-36 (1991).
- [50] Gürbulak, B., Yıldırım, M., Abay, B., Tüzemen, S., Alieva, M., Yoğurtçu Y.K., “Growth and optical properties of Ho doped n-type indium selenide”, *Physica Status Solidi (a)*, 168(2), 495-500 (1998).
- [51] Shigetomi, S., Ikari, T., Nakashima, H., “Impurity levels in p-type layered semiconductor InSe doped with Hg”, *Physica Status Solidi (b)*, 209(1), 93-99 (1998).
- [52] Gürbulak, B., “Growth and optical properties of Dy doped n-type InSe single crystal”, *Solid State Communications* 109, 665-669 (1999).
- [53] Gürbulak, B., Yıldırım, M., Ateş, A., Doğan S., Yoğurtçu Y.K., “Growth and temperature dependence of optical properties of Er doped and undoped n-type InSe”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(9A), 5133-5136 (1999).
- [54] Shigetomi, S., Ikari, T., “Optical and electrical properties of layer semiconductor n-InSe doped with Sn”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 41(9), 5565-5566 (2002).
- [55] Shigetomi, S., Ikari, T., “Electrical and optical properties of n- and p-InSe doped with Sn and As”, *Journal of Applied Physics*, 93(4), 2301-2303 (2003).
- [56] Tagiyev, B. G., Niftiyev, G. M., Alidayev, F. Sh., “Photoluminescence and photoconductivity of indium selenide single crystal doped with rare-earth elements”, *Solid State Communications*, 53(10), 877-879 (1985).
- [57] Gürbulak, B., “Urbach tail and optical investigations of Gd doped and undoped InSe single crystals”, *Physica Scripta*, 70(2-3), 197-201 (2004).
- [58] Micocci, G., Tepore, A., Rella, R., Siciliano, P., “Investigation of deep levels in Zn doped InSe single crystals”, *Journal of Applied Physics*, 71(5), 2274-2279 (1992).
- [59] Lashkarev, G. V., Slynko, V. V., Kovalyuk, Z. D., Sichkovskiy, V. I., Radchenko, M. V., Aleshkevych, P., Scymczak, R., Dobrowolski, W., Minikaev, R., Zaslonkin, A. V., “Anomalies of magnetic properties of layered crystals InSe containing Mn”, *Materials Science and Engineering C*, 27, 1052-1055 (2007).

- [60] Mustafaeva, S. N., Ismailov, A. A., “Charge transfer along localized states in InSe and InSe<Sn> single crystals”, *Low Temperature Physics*, 36(4), 310-312 (2010).
- [61] Gürbulak, B., Yıldırım, M., Ateş, A., Doğan S. Coşkun, C., Yoğurtçu Y.K., “Temperature dependence of magnetoresistance and Hall effect for Ho doped n-type InSe”, *Physica Scripta*, 62(1), 92-96 (2000).
- [62] Ateş A., Kundakci, M., Akaltun, Y., Gurbulak, B., Yildirim, M., “Effective mass calculation for InSe, InSe:Er crystals”, *Physica E*, 36(2), 217-220 (2007).
- [63] Ateş A., Gürbulak, B., Yıldırım, M., Doğan, S., “Electric field influence on absorption measurement in InSe single crystal”, *Physica E*, 16(2), 274-279 (2003).
- [64] Kundakçı, M., Gürbulak, B., Doğan, S., Ateş, A., Yıldırım, M., “Urbach tail and electric field influence on optical properties on InSe and InSe:Er single crystals”, *Applied Physics A*, 90(3), 479-485 (2008).
- [65] Abay B., Efeoğlu, H., Yoğurtçu, Y. K., “Low-Temperature photoluminescence of n-InSe layer semiconductor crystals”, *Materials Research Bulletin*, 33(9), 1401-1410 (1998).
- [66] Abdinov, A. Sh., Babaeva, R. F., Rzaev, R. M., Gasanov, G. A., “Photoluminescence of Rare-Earth-Doped InSe and GaSe single crystals”, *Inorganic Materials*, 40(6), 567-569 (2004).
- [67] Shigetomi, S., Ikari, T., “Crystalline InSe films prepared by rf-sputtering technique”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(12B), 2127-2129 (1991).
- [68] Parlak, M., Ercelebi, C., “The effect of substrate and post-annealing temperature on the structural and optical properties of polycrystalline InSe thin films”, *Thin Solid Films*, 322(1-2), 334-339 (1998).
- [69] Yüksek, M., “Selenyum Bileşikli Bazı Yarıiletkenlerin Çizgisel Olmayan Optik Özellikleri”, *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2010).
- [70] Wilson, A. H., “The Theory of Electronic Semi-Conductors”, *Proceedings the Royal Society A*, 133, 458-491 (1931).

- [71] Mooser, E., Pearson W. B., “The Chemical Bond in Semiconductors- The Group V-B to VII-B Elements and Compounds Formed Between Them”, Canadian Journal of Physics, 34(12A), 1369-1376 (1956).
- [72] Pauling, L., “Nature of the Chemical Bond”, 3<sup>rd</sup> edition, Cornell University Press, New York, (1960).
- [73] Sarı, H., “Yarıiletkenler Fiziği-II Optik Özellikler”, Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü Ders Notları, (2004).
- [74] Fox, M., “Optical Properties of Solids”, Çeviren: Aydoğan, Ş., Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Tic. Ltd. Şti., Ankara, 2014.
- [75] Smith, R. A., “Semiconductors”, Cambridge University Press, 2<sup>nd</sup> edition, chapter 10, 290-371 (1978).
- [76] Urbach, F., “The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids”, Physical Review, 92(5), 1324 (1953).
- [77] Martienssen, H. W., Journal of Physics and Chemistry of Solids 2, 257-267 (1957).
- [78] Aydoğan, Ş., “Katıhal Fiziği”, ISBN: 978-605-395-431-6, Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti., Ankara, (2011).
- [79] Dikici, M., “Katıhal Fiziği”, ISBN: 978-975-02-1919-1, Seçkin Yayıncılık San. ve Tic. A. Ş., Ankara, 2012.
- [80] Woodgate, G. K., “Elementary Atomic Structure”, McGraw-Hill, London, (1970).
- [81] Curie, D., “Luminescence in Crystals”, Methuen and Co. Ltd, London, (1960).
- [82] Alig, R. C., Bloom, S., “Electron-Hole pair creation energies in semiconductors”, Physical Review Letters, 35(2), 1522-1525 (1975).
- [83] Wilson, J., Hawkes, J. F. B., “Optoelektronik”, İbrahim Okur, Değişim Yayınları, Adapazarı, 130-135 (2000).
- [84] Mott, N. F., Gurney, R. W., “Electronic Process in Ionic Crystals”, Oxford University Press, London, (1940).
- [85] Goca, N., “Optik”, Celal Çakır, Aktif Yayınevi, Erzurum, 452-454, (2000).

- [86] Uz, B., “Mineraller Kristallografi-Mineraloji”, Kurtiş Matbaacılık, İstanbul, 162-163, (1994).
- [87] Çörekçi, S., “Grup III-V Bileşik Yarıiletkenlerde AFM Yüzey Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2008).
- [88] Çetin, S. Ş., “GaAsP/GaAs ve InGaN/GaN p-n Eklem Yapılarının Optik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2008).
- [89] Vanecek, M. J., Kocka, J., Stuchlik, J., Triska, A., “Direct measurement of the gap states and band tail absorption by constant photocurrent method in amorphous silicon”, Solid State Communications, 39, 1199-1202 (1981).
- [90] Bacioğlu, A., “Hidrojenlendirilmiş Amorf Silisyum-Oksijen ( $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ,  $x<1$ ) Alaşımlarının Elektronik ve Optik Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2002).
- [91] Jackson, W. B., Amer, N. M., “Direct measurement of gap-state absorption in hydrogenated amorphous silicon by photothermal deflection spectroscopy”, Physical Review B, 25(8), 5559-5562 (1982).
- [92] Kocka, J., Vanecek M., Machacek, P., Fejfar, A., Sipek, E., Ha, H. T., Pelant, I., Fric, J., Rosa, J., Remes, Z., Poruba, A., Kanogai, M., Kusian, W., IEEE 1<sup>st</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion Proceedings, pp.437 (1994).
- [93] Sasaki, M., Okamoto, S., Hishikawa, Y., Tsuda, S., Nakano, S., “Characterization of the defect density and band tail of an a-Si:H i-layer for solar cells by improved CPM measurements”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 34(1-4), 541-547 (1994).
- [94] Pierz, K., Mell, H., Terukov, J., “Sub-bandgap absorption in a-Si:H from photoconductivity spectra”, Journal of Non-Crystalline Solids, 77-78, 547-550 (1985).
- [95] Lee, S., Kumar, S., Wronski, C. R., Maley, N., “A critical investigation of a-Si:H photoconductivity generated by subgap absorption of light”, Journal of Non-Crystalline Solids, 114, 316-318 (1989).
- [96] Genel, K., “Malzeme Bilimi ve Mühendisliği”, ISBN: 978-605-133-416-5, Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Tic. Ltd. Şti., Ankara, (2013).

- [97] Turton, R., “Katıların Fiziği”, Çeviren: Yoğurtçu, Y. K., Aktif Yayınevi, İstanbul, (1999).
- [98] Karabulut, M., Ertap, H., Mammadov, H., Uğurlu, G., Öztürk, M. K., “Properties of PbS Thin Films Grown on Glass and Layered GaSe Crystal Substrates by Chemical Bath Deposition”, Turkish Journal of Physics, 38, 104-110 (2014).
- [99] Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, C., “Atomic Force Microscope”, Physical Review Letters, 56(9), 930-933 (1986).
- [100] Wiesendanger, R., Güntherodt, H. J., “Scanning Tunneling Microscopy II” CiteULike.org, 28 (1992).
- [101] Oura, K., Lifshitsi V. G., Saranin, A. A., Zotov, A. V., Katayama, M., “Surface Science: an introduction”, Berlin:Springer, pp.404-08 (2003).
- [102] Kundakçı, M., “ $\text{In}_2\text{S}_3$ , CdS ve  $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$  Yarıiletken İnce Filmlerinin SILAR Metodu ile Büyütülmesi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (2007).
- [103] Olguin, D., Canterero, A., Ulrich, C., Syassen, K., “Effect of pressure on structural properties and energy band gaps of  $\gamma\text{-InSe}$ ”, Physica Status Solidi (b), 235(2), 456-463 (2003).
- [104] Zhirko, Yu I., Kovalyuk, Z. D., Pyrlja, M. M., Boledzyuk, V. B., “Application of layered InSe and GaSe crystals and powders for solid state hydrogen storage”, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 325-340 (2007).
- [105] Blasi, C. De., Micocci, G., Mongelli, S., Tepore, A., Zuanni, F., “Growth and characterization of high quality InSe single crystals”, Materials Chemistry and Physics, 9(1-3), 55-64 (1983).
- [106] Cingolani, A, Cingolani, R., Ferrara, M., Lugara, M., “Excitons and electron-hole plasma in InSe”, Solid State Communications, 55(11), 1007-1010 (1985).
- [107] Kuroda, N., Nishina, Y., Iwasaki, H., Watanabe, Y., “Raman scatterings of layered and nonlayered phases of InSe”, Solid State Communications, 38, 139-142 (1981).

- [108] Schlüter, M., “The electronic structure of GaSe”, *II Nuovo Cimento B*, 13(2), 313-360 (1973).
- [109] Rushchanskii, K. Z., “The influence of hydrostatic pressure on the static and dynamic properties of an InSe crystal: A first-principles study”, *Physics of the Solid State*, 46(1), 179-187 (2004).
- [110] Likforman, A., Carre, D., Hillel, R., “Crystal-Structure of indium selenide  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ”, *Acta Crystallographica Section B*, 34, 1-5 (1978).
- [111] Depeursinge, Y., Doni, E., Girlanda, R., Baldereschi, A., Maschke, K., “Electronic properties of the layer semiconductor InSe”, *Solid State Communications*, 27, 1449-1453 (1978).
- [112] Julien, C., Hatzikraniotis, E., Chevy, A., Kambas, K., “Electrical behavior of lithium intercalated layered In-Se compounds”, *Materials Research Bulletin*, 20(3), 287-292 (1985).
- [113] Hayashi, T., Ueno, K., Saiki, K., Koma, A., “Investigation of the growth mechanism of an InSe epitaxial layer on a  $\text{MoS}_2$  substrate”, *Journal of Crystal Growth* 219, 115-122 (2000).
- [114] Blasi, C. De., Manno, D., Rizzo, A., “Study of the polytypism in melt grown InSe single crystals by convergent beam electron diffraction”, *Journal of Crystal Growth*, 100, 347-353 (1990).
- [115] Goi, A. R., Cantarero, A., Schwarz, U., Syassen, K., Chevy, A., “Low temperature exciton absorption in InSe under pressure”, *Physical Review B*, 45(8), 4221-4226 (1992).
- [116] Cenzual, K., Gelato, L. M., Penzo, M., Parthe, E., “Inorganic Structure Types with Revised Space Groups. I”, *Acta Crystallographica Section B*, 47, 433-439 (1991).
- [117] Sobolev, V. V., “Galyum, İndiyum, Talbiyum Halojenlerinin bant yapıları ve eksitonları”, *Kişinev, Ştiinsa*, (1982).
- [118] Margaritondo, G., Rowe, J., “Synchrotron radiation photoemission spectroscopy III-VI compounds”, *Physical Review B*, 15(8), 3844-3854 (1977).

- [119] Koster, G. F., Dimmock, J. O., Wheeler, R. G., Statz, H., “Properties of the Thirty-Two point groups”, M. I. T. Press, Cambridge, MA (1963).
- [120] Kokh, K. A., Nenashev, B. G., Kokh, A. E., Shvedenkov, G. Yu., “Application of rotating heat field in Bridgman-Stockbarger crystal growth”, Journal of Crystal Growth, 275, 2129-2134 (2005).
- [121] Boschert, S., Schmidt, A., Siebert, K. G., Bansch, E., Benz, K. W., Dziuk, G., Kaiser, T., “Simulation of Industrial Crystal Growth by the Vertical Bridgman Method”, Universitat Bremen, Zentrum für Technomathematik, Fachbereich 3-Mathematik und Informatik, Report 00-01, Mai (2000).
- [122] Karaağaç, H., Parlak, M., Karabulut, O., Turan, R., Akınoğlu, B., “İyon ekme yöntemi kullanılarak Ge ile katkılandırılmış GaSe kristalinin yapısal ve elektriksel karakterizasyonu”, 23. Uluslararası Fizik Kongresi, 214, Muğla/Türkiye, Eylül (2005).
- [123] Dr. Boon. S. Ooi, Fundamentals of Semiconductor Devices, Test Box Chapter 1, [http://www.ece.lehigh.edu/optoelectronics,\(2007\).](http://www.ece.lehigh.edu/optoelectronics,(2007).)
- [124] Kash, K., Shah, J., “Carrier energy relaxation in  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  determined from picosecond luminescence studies”, Applied Physics Letters, 45(4), 401-403 (1984).
- [125] Bacıoğlu, A., “PEVCD Silisyum Altoksit ( $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ ,  $x < 2$ ) İnce Filmlerinde Fotoluminesans İşleyişleri”, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2006).
- [126] Khandozhko, V. A., Kudrynskiy, Z. R., Kovalyuk, Z. D., “Influence of low-temperature annealing on the quality of InSe layer single crystals and characteristics of n-InSe-p-InSe heterojunctions”, Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov, 48 (4), 564-569 (2014).
- [127] Blasi, C. De., Manno, D., Mongelli, S., “The stacking of polytypes in InSe crystals”, Physica Status Solidi (a), 90 (1), 5 (1985).
- [128] Uosaki, K., Koinuma, M., “Atomic imaging of an InSe single-crystal surface with atomic force microscope”, Journal of Applied Physics, 74 (3), 1675-1678 (1993).



- [129] Bakhtinov, A. P., Kovalyuk, Z. D., Sydor, O. N., Katerinchuk, V. N., Lytvyn, O. S., “Formation of nanostructure on the surface of layered InSe semiconductor caused by oxidation under heating”, *Physics of the Solid State*, 49 (8), 1572-1578 (2007).
- [130] Balitskii, O. A., Savchyn, V. P., Jaeckel, B., Jaegermann, W., “Surface characterization of In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> single crystals”, *Physica E*, 22, 921-923 (2004).
- [131] Hirohata, A., Moodera, J. S., Berera, G. P., “Structural and electrical properties of InSe polycrystalline films and diode fabrication”, *Thin Solid Films*, 510, 247-250 (2006).
- [132] Mustafa, F. I., Gupta, S., Goyal, N., Tripathi, S. K., “Effect of indium concentration on the electrical properties of InSe alloy”, *Physica B*, 405, 4087-4091 (2010).
- [133] Blasi, C. De., Drigo, A. V., Micocci, G., Tepore, A., “Preparation and characterization of In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> crystals”, *Journal of Crystal Growth*, 94, 455-458 (1989).
- [134] Balitskii, O. A., “Self-organised nanostructures, obtained by oxidation of III-VI compounds”, *Materials Letters*, 60, 594-599 (2006).
- [135] Popovic, S., Tonejc, A., Grzeta-Plenkovic, B., Celustka, B., Trojko, R., “Revised and new crystal data for indium selenides”, *Journal of Applied Crystallography*, 12, 416-420 (1979).
- [136] Gürbulak, B., Şata, M., Dogan, S., Duman, S., Ashkhasi, A., Keskenler, E. F., “Structural characterizations and optical properties of InSe and InSe:Ag semiconductors grown by Bridgman/Stockbarger technique”, *Physica E*, 64, 106-111 (2014).
- [137] Karaoğlu, B., “Kuantum Mekaniğine Giriş”, 5. Baskı, Seçkin Yayıncılık, Ankara, (2006).
- [138] Balyts’kyi, O. O., “Degradation and fracture of crystals of gallium and indium selenides”, *Materials Science*, 39(4), 561-565 (2003).
- [139] Shen, Z., Simon, G. P., Cheng, Yi-B., “Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites”, *Polymer*, 43, 4251-4260 (2002).

- [140] Parlak, M., Erçelebi, Ç., Grunal, I., Salaeva, Z., Allakhverdiev, K., “Growth and characterization of polycrystalline InSe thin films”, *Thin Solid Films*, 258, 86-90 (1995).
- [141] Kuroda, N., Nishina, Y., “Resonant Raman scattering at higher  $M_0$  exciton edge in layer compound InSe”, *Solid State Communications*, 28(6), 439-443 (1978).
- [142] Julien, C. M., Balkanski, M., “Lithium reactivity with III-VI layered compounds”, *Materials Science and Engineering B*, 100, 263-270 (2003).
- [143] Ashokan, S., Jain, K. P., Balkanski, M., Julien, C., “Resonant Raman scattering in quasi-two-dimensional InSe near the  $M_0$  and  $M_1$  critical points”, *Physical Review B*, 44(20), 11133-11142 (1991).
- [144] Kuroda, N., Munakata, I., Nishina, Y., “Exciton transitions from spin-orbit split off valence bands in layer compound InSe”, *Solid State Communications*, 33(6), 687-691 (1980).
- [145] Julien, C., Jouanne, M., Burret, P. A., Balkanski, M., “Effect of lithium intercalation on the optical properties of InSe”, *Materials Science and Engineering B*, 3, 39-44 (1989).
- [146] Marsillac, S., Combot-Marie, A. M., Bernede, J. C., Conan, A., “Experimental evidence of the low-temperature formation of InSe thin films obtained by a solid-state reaction”, *Thin Solid Films*, 228, 14-20 (1996).
- [147] Balitskii, O. A., Savchyn, V. P., Yukhymchuk, V. O., “Raman investigation of InSe and GaSe single crystals oxidation”, *Semiconductor Science Technology*, 17, 1-4 (2002).
- [148] Zolfaghari, M., Jain, K. P., Mavi, H. S., Balkanski, M., Julien, C., Chevy, A., “Raman investigation of InSe doped with GaS” *Materials Science and Engineering B*, 38(1-2), 161-170 (1996).
- [149] Allakhverdiev, K., Baykara, T., Ellialtıoğlu, Ş., Hashimzade, F., Huseinova, D., Kawamura, K., Kaya, A. A., Kulibekov (Gulubayov), A. M., Onari, S., “Lattice vibrations of pure and doped GaSe”, *Materials Research Bulletin*, 41, 751-763 (2006).

- [150] Brodin, M. S., Blonski, I. V., “Tabakalı kristallerde eksiton süreçleri”, Kiev, 1986.
- [151] Shekharam, T., Rao, L., Yellaiah, G., Kumar, T. M., Nagabhusanam, M., “Structural and dc conductivity studies of  $\text{Cd}_{0.8-x}\text{Pb}_x\text{Zn}_{0.2}\text{S}$  mixed semiconductor compounds”, *IOSR Journal of Applied Physics*, 6(2), 34-39 (2014).
- [152] Viswanathan, C., Gopal, S., Thamilselvan, M., Premnazeer, K., Mangalaraj, D., Narayandass, S. K., Yi, J., Ingram, D. C., “Space charge limited current, variable range hopping and mobility gap in thermally evaporated amorphous InSe thin films”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 15, 787-792 (2004).
- [153] Mott, N. F., “Electrons in disordered structures”, *Advances in Physics*, 16(61), 49-144 (1967).
- [154] Mott, N. F., “Introductory talk; Conduction in non-crystalline materials”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 8-10, 1-18 (1972).
- [155] Baldassarre, L., Cingolani, A., Ferrara, M., “InSe electrical characterization by means of transport parameters”, *Solid State Communications*, 38(4), 305-308 (1981).
- [156] Yildirim, M., Gürbulak, B., Abay, B., Efeoğlu, H., Tüzemen, S., Yoğurtçu, Y. K., “Temperature dependence of galvanomagnetic properties for Er doped and undoped n type InSe”, *Journal of Applied Physics*, 80(8), 4437-4441 (1996).
- [157] Ateş, A., Yıldırım, M., Gürbulak, B., “Investigation of the electrical properties of Ho doped InSe single crystal”, *Physica E*, 21, 85-90 (2004).
- [158] Bacioğlu, A., Ertap, H., Karabulut, M., Mammedov, G. M., “Sub-bandgap analysis of boron doped InSe single crystals by constant photocurrent method”, *Optical Materials*, 37, 70-73 (2014).
- [159] Segura, A., Wünnel, K., Chevy, A., “Investigation of impurity levels in n-type indium selenide by means of hall effect and deep level transient spectroscopy”, *Applied Physics A*, 31, 139-145 (1983).
- [160] Micocci, G., Tepore, A., Rella, R., Siciliano, P., “Hall effect and deep level transient spectroscopy measurements in indium selenide doped with chlorine”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 28, 223-232 (1992).

- [161] Abdinov, A. Sh., Babayeva, R. F., Amirova, S. I., Ragimova, N. A., Rzayev, R. M., "Effect of light on the mobility of free carriers in indium monoselenide crystals", *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 48(8), 1009-1013 (2014).
- [162] Fivaz, R., Mooser, E., "Electron-Phonon interaction in semiconducting layer structures" *Physical Review A*, 136, 833-836 (1964).
- [163] Sheinkman, M. K., Shik, A., "Long-term relaxation and residual conductivity in semiconductors", *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 10(2), 209-233 (1976).
- [164] Abdinov, A. H., Kyazym-zade, A. G., "Anomalous photoconductivity in n-type InSe single crystals", *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 9(10), 1970-1975 (1975).
- [165] Bube, R. H., "Photoconductivity of Solids", John Wiley and Sons, New York, (1960).
- [166] Micocci, G., Rizzo, A., Tepore, A., "Trapping center parameters in indium selenide single crystals by thermally stimulated current measurements", *Journal of Applied Physics*, 54(4), 1924-1929 (1983).
- [167] Lampert, M. A., Mark, P., "Current Injection in Solids", Academic Press, New York, (1970).
- [168] Lampert, M. A., "Volume-controlled current injection in insulators", *Reports on Progress in Physics.*, 27, 329-367 (1964).
- [169] Kovalyuk, Z. D., Katerynchuk, V. M., Savchuk, A. I., Sydor, O. M., "Intrinsic conductive oxide p-InSe solar cells", *Materials Science and Engineering B*, 109, 252-255 (2004).
- [170] Camassel, J., Merle, P., Mathieu, H., Chevy, A., "Excitonic absorption edge of indium selenide", *Physical Review B*, 17(12), 4718-4725 (1978).
- [171] Giulio, M. Di., Micocci, G., Rizzo, A., Tepore, A., "Photovoltaic effect in gold-indium selenide Schottky barriers", *Journal of Applied Physics*, 54(10), 5839-5843 (1983).

- [172] Sreekumar, R., Kumar, P. M. R., Kartha, C. S., Vijayakumar, K. P., Kabiraj, D., Khan, S. A., Avasthi, D. K., “SHI Induced Single-Phase InSe Formation at Lower Annealing Temperature”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 244, 190-193 (2006).
- [173] Dow, J. D., Redfield, D., “Electroabsorption in Semiconductors: The Excitonic Absorption Edge”, *Physical Review B*, 1(8), 3358-3371 (1970).
- [174] Dow, J. D., Redfield, D., “Toward a unified theory of Urbach's rule and exponential absorption edges”, *Physical Review B*, 5(2), 594-610 (1972).
- [175] Ruiz-Fuertes, J., Lopez-Moreno, S., Lopez-Solano, Errandonea, D., Segura, A., Lacomba-Perales, R., Muñoz, A., Radescu, S., Rodríguez-Hernández, P., Gospodinov, M., Nagornaya, L. L., Tu, C. Y., “Pressure effects on the electronic and optical properties of AWO<sub>4</sub> wolframites (A = Cd, Mg, Mn, and Zn): The distinctive behavior of multiferroic MnWO<sub>4</sub>”, *Physical Review B*, 86, 125202 (2012).
- [176] Segura, A., Bouvier, J., Andres, M. V., Manjon, F. J., Munoz, V., “Strong optical nonlinearities in gallium and indium selenides related to inter-valence-band transitions induced by light pulses”, *Physical Review B*, 56(7), 4075-4084 (1997).
- [177] Katerynychuk, V. M., Kovalyuk, M. Z., Tovarnitskii, M. V., “Photoemission spectra of indium selenide”, *Semiconductor Physics Quantum Electronics Optoelectronics*, 9(4), 36-39 (2006).
- [178] Thamilselvan, M., Premnazeer, K., Mangalaraj, D., Narayandas, Sa. K., “Field and temperature-dependent electron transport parameters of amorphous and polycrystalline GaSe thin films”, *Physica B*, 337, 404-412 (2003).
- [179] Antonioli, G., Bianchi, D., Canevari, V., Emiliani, U., Podini, P., “Optical constants of GaSe at the fundamental absorption edge”, *Physica Status Solidi (b)*, 81(2), 665-670 (1977).
- [180] Brebner, J. L., Steiner, T., Thewalt, M. L. W., “Time resolved photoluminescence of InSe”, *Solid State Communications*, 56(11), 929-931 (1985).
- [181] Demchina, L. A., Korbutyak, D. V., Kovalyuk, Z. D., Litovcheno, V. G., “Exciton spectra of intercalated InSe”, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 16(9), 1580-1583 (1982).

- [182] Gnatenko, Yu. P., Zhirko, Yu. I., Kobalyuk, P. A., Skubenko, P. A., “Exciton absorption and luminescence of InSe crystals”, *Physics Status Solidi (b)* 142 (1987) 595-604.
- [183] Bakumenko, V. L., Kovalyuk, Z. D., Kurbatov, L. N., Chishko, V. F., “Optical properties of InSe single crystals near the fundamental absorption edge”, *Soviet Physics- Semiconductors*, 10(6), 621-625 (1976).
- [184] Imai, K., Suzuki, K., Haga, T., Abe, Y., “Influence of defects on photoluminescence of InSe”, *Journal of Applied Physics*, 60(9), 3374-3376 (1986).
- [185] Cingolani, A., Cingolani, R., Ferrara, M., Lugra, M., “The resonant nature of the direct exciton in InSe”, *Solid State Communications*, 57(1), 63-65 (1986).
- [186] Gnatenko, Yu. P., Skubenko, P. A., Zhirko, Yu. I., Fialkovskaya, O. V., “Emission of free and bound excitons in GaSe and InSe crystals in direct and indirect transition region”, *Journal of Luminescence*, 31&32, 472-475 (1984).
- [187] Julien, C., Samaras, I. “Electrical characterization of lithium intercalated InSe”, *Materials Science and Engineering B*, 14, 408-412 (1992).
- [188] Segura, A., Martinez-Tomas, M. C., Mari, B., Casanovas, A., “Acceptor levels in indium selenide. An investigation by means of the hall effect, deep-level-transient spectroscopy and photoluminescence”, *Applied Physics A*, 44, 249-260 (1987).
- [189] Homs, A. A., Mari, B., “Photoluminescence of undoped and neutron transmutation doped InSe”, *Journal of Applied Physics*, 88(8), 4654-4659 (2000).
- [190] Ikari, T., Shigetomi, S., “Photoluminescence of n-type InSe”, *Physica Status Solidi (b)*, 124, 49-51 (1984).
- [191] Gnatenko, Yu. P., Zhirko, Yu. I., “Exciton absorption and luminescence of indium selenide crystals”, *Physica Status Solidi (b)*, 142(2), 595-604 (1987).
- [192] Manjon, F. J., Segura, A., Munnoz-Sanjose, V., Tobias, G., Ordejon, P., Canadell, E., “Band structure of indium selenide investigated by intrinsic photoluminescence under high pressure”, *Physical Review B* 70, 125201 (2004).
- [193] Abha, Warriar, A. V. R., “Photoluminescence studies on the layer semiconductor InSe”, *Journal of Applied Physics*, 53(7), 5169-5171 (1982).

- [194] Williams, E. W., Bebb, H. B., "Semiconductor and Semimetals", Editörler, Willardson, R. K., Beer, A. C., 8, 321-387, Academic Press, New York, (1972).
- [195] Thomas, D. G., Gershenson, M., Trumbore, F. A., "Pair spectra and "Edge" emission in gallium phosphide", Physical Review, 133, 269-280 (1964).
- [196] Warriar, A. V. R., Abha, Ishwar Chandra, B. P. Jain, "Optical Characterization of GaAs Layers Grown by Vapour Phase Epitaxy", Indian Journal of Pure and Applied Physics, 17(6), 354-356 (1979).

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı:** Hüseyin ERTAP

**Doğum Yeri:** Gaziantep

**Doğum Tarihi:** 26.02.1982

**Medeni Hali:** Bekar

**Yabancı Dili:** İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

**Lise:** Gaziantep Lisesi Haziran, 1999.

**Lisans:** Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Haziran, 2004.

**Yüksek Lisans:** “Tabakalı Galyum Selenit (GaSe) Kristalinde Schottky Ekleminin Yapılması ve I-V Karakteristiğinin Araştırılması”, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Ocak, 2008.

### Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayınlanan Makaleler (SCI ve Diğerleri)

1. “Structure and properties of hafnium iron borophosphate glass-ceramics”, M. Karabulut, C. Aydın, **H. Ertap**, M. Yüksek, Journal of Non-Crystalline Solids, 411, 19-25 (2015).
2. “Sub-bandgap analysis of boron doped InSe single crystals by constant photocurrent method”, A. Bacıoğlu, **H. Ertap**, M. Karabulut, G. M. Mammedov, Optical Materials, 37, 70-73 (2014).
3. “Nonlinear and saturable absorption properties of PbS nanocrystalline thin films”, Mustafa Yüksek, **Hüseyin Ertap**, Mevlüt Karabulut, Gasan M. Mamedov, Chinese Optics Letters, 11, 093001-4 (2013).
4. “Polaronic mobility in boron doped iron phosphate glasses: Influence of structural disorder on summerfield scaling”, Andrea Mogus-Milankovic, Luka Pavic, **Hüseyin Ertap**, Mevlüt Karabulut, Journal of American Ceramic Society, 95, 2007-2014 (2012).



5. “Two photon absorption characteristics of bulk GaTe crystal”, Mustafa Yüksek, **Hüseyin Ertap**, Ayhan Elmali, H.Gul Yaglioglu, Gasan M. Mamedov, Mevlüt Karabulut, Mustafa K. Öztürk, Optics & Laser Technology, 44, 2178-2181 (2012).
6. “Pool-Frenkel thermoelectric modulation of excitation photoluminescence in GaSe crystals”, **H. Ertap**, G.M. Mammadov, M. Karabulut, A. Bacioğlu, Journal of Luminescence, 131, 1376-1379 (2011).
7. “Effect of boron addition on the structure and properties of iron phosphate glasses”, M. Karabulut, B. Yuce, O. Bozdogan, **H. Ertap**, G.M. Mammadov, Journal of Non-Crystalline Solids, 129, 1455-1462 (2011).
8. “Exciton photoluminescence, photoconductivity and absorption in  $\text{GaSe}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$  alloy crystals”, G. M. Mamedov, M. Karabulut, **H. Ertap**, O. Kodolbaş, Ö. Öktü, A. Bacioğlu, Journal of Luminescence, 129, 226-230 (2009).
9. “Structural, Optical and Electrical Properties of Chemical Bath Deposited PbS/CdS Films Grown on Different Substrates”, G. Barikan, **H. Ertap**, M. Yüksek, H. Mammadov, M. Karabulut, Caucasian Journal of Science, 1, 16-25 (2014).
10. “Properties of PbS Thin Films Grown on Glass and Layered GaSe Crystal Substrates by Chemical Bath Deposition”, Mevlüt Karabulut, **Hüseyin Ertap**, Hasan Mammadov, Güventürk Uğurlu, Mustafa Kemal Öztürk, Turkish Journal of Physics, 38, 104-110 (2014).
11. “Structural, optical and photoluminescence properties of MnS thin films grown on glass and GaSe substrates by the chemical bath deposition”, G. M. Mammadov, M. Karabulut, **H. Ertap**, G. Uğurlu, M. K. Öztürk, Azerbaijan Journal of Physics, 16(2), 166-169 (2010).

**Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında (*Proceedings*) Basılan Bildiriler**

1. “Bor ve Nadir Toprak Element Atomları ile Katkılanmış GaSe İnce Filmlerinin Büyütülmesi”, A. Dinçer, **H. Ertap**, M. Karabulut, H. Mammadov, M. A. Ramazanov, S. Q. Aliyeva, Türk Fizik Derneği 31. Uluslararası Fizik Kongresi, 21-24 Temmuz 2014, Bodrum-Türkiye.
2. “Optic Absorption of GaSe<B,Dy> Thin Films”, Alim Dinçer, Nizami Mammadov, Elara Mammadova, **Hüsevin Ertap**, Hasan Mammadov, Mevlüt Karabulut, International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy, 15-20 Eylül 2013, İstanbul-Türkiye.
3. “Saf ve Bor Katkılı InSe Tek Kristallerinin Bridgman Yöntemiyle Büyütülmesi ve Karakterizasyonu”, **H. Ertap**, M. Karabulut, G. M. Mammedov, A. Bacioğlu, Türk Fizik Derneği 30. Uluslararası Fizik Kongresi, 2-5 Eylül 2013, İstanbul-Türkiye
4. “Structural Features of Hafnium Containing Iron Borophosphate Glasses”, M. Karabulut, C. Aydın, **H. Ertap**, M. Yüksek, Türk Fizik Derneği 30. Uluslararası Fizik Kongresi, 2-5 Eylül 2013, İstanbul-Türkiye.
5. “Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> Taban Üzerinde GaSe<B,Dy>, InSe<B,Dy> İnce Filmlerinin Büyütülerek Optik ve Elektriksel Özelliklerinin Araştırılması”, **H. Ertap**, Ü. Demirci, E. I. Mammadova, G.Ü. Agaev, G. M. Mahmudova, M. B. Cafarov, A. Dinçer, Z. M. Zeynalova, S. I. Aliyev, M. C. Zeynalova, Türk Fizik Derneği 30. Uluslararası Fizik Kongresi, 2-5 Eylül 2013, İstanbul-Türkiye.
6. “Cam ve GaSe Tek Kristal Alt Tabanlar Üzerinde Modifiye Kimyasal Büyütme Yöntemi ile Büyütülen GaSe İnce Filmlerinin Yapısal, Morfolojik ve Optik Özelliklerinin Araştırılması”, Y. Alkan, A. Dinçer, **H. Ertap**, G. M. Mammedov, M. Karabulut, Türk Fizik Derneği 30. Uluslararası Fizik Kongresi, 2-5 Eylül 2013, İstanbul-Türkiye.

7. “Cam, Cam+PbS, GaSe+PbS ve InSe+PbS Alt Tabanlar Üzerinde CdS İnce Filmlerinin Büyütülmesi ve Karakterizasyonu”, G. Barikan, **H. Ertap**, M. Yüksek, M. Karabulut, G. M. Mamedov, Türk Fizik Derneği 30. Uluslararası Fizik Kongresi, 2-5 Eylül 2013, İstanbul-Türkiye.
8. “Structure and Properties of Hf Doped Iron Borophosphate Glasses”, Karabulut Mevlut, Aydın Cenk, **Ertap Huseyin**, Yüksek Mustafa, The 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, June 2-7, 2013, San Diego, California, USA.
9. “Formation of van der Waals junctions on the base of InSe<B> by the SILAR method”, **H. Ertap**, F. Ünal, H. Mammadov, M. Karabulut, G. Uğurlu, M. K. Öztürk, I. International Chemistry and Chemical Engineering Conference, 17-21 Nisan 2013, Bakü-Azerbaycan.
10. “Growth of GaSe<B,Dy> thin films by SILAR method and formation of van der Waals junctions”, A. Dinçer, **H. Ertap**, H. Mammadov, M. Karabulut, I. International Chemistry and Chemical Engineering Conference, 17-21 Nisan 2013, Bakü-Azerbaycan.
11. “Bor Katkılı İndiyum Selenit (InSe) Tek Kristallerinin Optik ve Fotoluminesans Özellikleri”, **H. Ertap**, A. Bacıoğlu, M. Karabulut, G. M. Mamedov, Türk Fizik Derneği 29. Uluslararası Fizik Kongresi, 5-8 Eylül 2012, Bodrum-Türkiye.
12. “CBD Yöntemiyle GaSe ve Cam Tabanlar Üzerinde Büyütülen MnS İnce Filmlerinin Yapısal ve Optik Özellikleri”, **H. Ertap**, Mammadov G. M., Karabulut M., Uğurlu G., Öztürk M. K., Türk Fizik Derneği 28. Uluslararası Fizik Kongresi, 6-9 Eylül 2011, Bodrum-Türkiye.
13. “GaS İnce Filmlerinin CBD Yöntemiyle Büyütülmesi ve Özelliklerinin Araştırılması”, Baydar T., **H. Ertap**, Yüksek M., Mammadov G. M., Karabulut M., Türk Fizik Derneği 28. Uluslararası Fizik Kongresi, 6-9 Eylül 2011, Bodrum-Türkiye.

14. “Properties of PbS thin films grown on GaSe and glass substrates by CBD”, G. M. Mamedov, **H. Ertap**, M. Karabulut, G. Uğurlu, M. K. Öztürk, H. Çelikkan, International Conference on Ternary and Multinary Compounds, 27-30 Eylül 2010, Bakü-Azerbaycan.
15. “GaSe Kristallerinde Eksiton Fotoluminesansının Pool-Frenkel Termoalan Modülasyonu”, M. Karabulut, G. M. Mamedov, **H. Ertap**, A. Bacıoğlu, Türk Fizik Derneği 27. Uluslararası Fizik Kongresi, 14-17 Eylül 2010, İstanbul-Türkiye.
16. “Bor Katkılı Demir Fosfat Camlarının Yapısı ve Özellikleri”, M. Karabulut, H. Mammadov, **H. Ertap**, B. Yüce, Ö. Bozdoğan, IV. Uluslararası Bor Sempozyumu, 15-17 Ekim 2009, Eskişehir-Türkiye.
17. “CBD Yöntemiyle GaSe ve Cam Tabanlar Üzerinde Büyütülen PbS İnce Filmlerinin Yapısal, Elektriksel ve Optik Özellikleri”, Uğurlu G., **H. Ertap**, Karabulut M., Mammadov G. M., Öztürk M. K., Çelikkan H., Türk Fizik Derneği 26. Uluslararası Fizik Kongresi, 24-27 Eylül 2009, Bodrum-Türkiye.
18. “GaSe İnce Filmlerinin Modifiye Kimyasal Banyo Depolama (M-CBD) Yöntemiyle Büyütülmesi ve Özelliklerinin Araştırılması”, Donmez M., **H. Ertap**, Mammadov H., Karabulut M., Türk Fizik Derneği 26. Uluslararası Fizik Kongresi, 24-27 Eylül 2009, Bodrum-Türkiye.

### **Proje Deneyimi**

1. Hafniyum İçeren Demir Borofosfat Camlarının Yapısı ve Özellikleri, Tübitak Projesi (111M768), 2012.
2. Bridgman Yöntemi İle Bor Katkılı InSe (InSe<B>) Tek Kristalinin Büyütülerek Yapısal, Morfolojik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, BAP Projesi (2012-FEF-05), 2012.
3. Bor Katkılı Demir Fosfat Camlarının Yapısı ve Özellikleri, Tübitak Projesi (107M370), 2007.