

**InSe ve InSe:Ag İKİLİ BİLEŞİKLERİN
BÜYÜTÜLMESİ
ve YAPISAL ANALİZLERİ**

Mehmet ŞATA

**Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK**

**2012
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y.LİSANS TEZİ

**InSe ve InSe:Ag İKİLİ BİLEŞİKLERİN BÜYÜTÜLMESİ
ve YAPISAL ANALİZLERİ**

Mehmet ŞATA

FİZİK ANABİLİM DALI

ERZURUM

2012

Her hakkı saklıdır



T.C.

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**InSe ve InSe:Ag İKİLİ BİLEŞİKLERİN BÜYÜTÜLMESİ
ve YAPISAL ANALİZLERİ**

Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK'ın danışmanlığında, Mehmet ŞATA tarafından hazırlanan bu çalışma 06/07/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek lisans tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Songül DUMAN

İmza:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tevhit KARACALI

İmza:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK

İmza:

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Y.Lisans Tezi

InSe ve InSe:Ag İKİLİ BİLEŞİKLERİN BÜYÜTÜLMESİ ve YAPISAL ANALİZLERİ

Mehmet ŞATA

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK

InSe ve InSe:Ag ikili yarıiletken bileşikler, bölümümüz kristal büyüme laboratuvarında, modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütüldü. Büyütülen InSe ve InSe:Ag numunelerinin yüzeylerinde herhangi bir çatlak yoktu ve numuneler ayna parlaklığında pürüzsüz yüzeye sahipti. Numunelerin, yapısal ve morfolojik karakterizasyonları X-ışını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Ayrımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. XRD sonuçları, büyütülen numunelerin hekzagonal kristal yapıya sahip olduklarını ve Ag katkılamanın pik şiddetlerini artırdığını gösterdi. XRD sonuçları kullanılarak, örgü parametreleri InSe için $a=b=4.002 \text{ Å}$, $c=17.160 \text{ Å}$ ve InSe:Ag için ise $a=b=4.619 \text{ Å}$ ve $c=17.003 \text{ Å}$ olarak hesaplandı. SEM sonuçlarından, ortalama tanecik büyüklüğünün sırasıyla, InSe için 40-150 nm ve InSe:Ag için 75-120 nm aralığında olduğu gözlemlendi. EDX sonuçları, In ve Se elementlerinin ağırlıkça %57.12 ve %38.08 olarak yapıda yer aldığını gösterdi. In ve Se miktarlarının büyütmenin hemen başlangıcında hesaplanan stokiyometrik değerlere oldukça yakın olduğu gözlemlendi.

2012, 57 sayfa

Anahtar kelimeler: InSe, InSe:Ag, Modifiye Edilmiş Bridgman-Stockbarger, XRD, SEM ve EDX.

ABSTRACT

MS Thesis

GROWTH OF InSe and InSe:Ag BINARY SEMICONDUCTOR and STRUCTURAL OF ANALYSIS

Mehmet ŞATA

Atatürk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Bekir GÜRBULAK

InSe and InSe:Ag binary semiconductor compounds were grown in our crystal growth laboratory by the modified Bridgman-Stockbarger method. There were no cracks on the surface of the grown InSe and InSe:Ag samples, and they had the natural mirror-like cleavage faces. The structural and morphological characterizations of the samples were carried out by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) techniques. The XRD results indicated that the grown films had hexagonal structure and Ag doping increased the peak intensities. The lattice parameters were calculated to be $a=b=4.002 \text{ Å}$, $c=17.160 \text{ Å}$ for InSe and $a=b=4.619 \text{ Å}$ and $c=17.003 \text{ Å}$ for InSe:Ag using the XRD results. From the SEM results, it was observed that the average grain size values for InSe and InSe:Ag were between 40-150 nm and 75-120 nm, respectively. EDX results showed that In and Se elements were in weight 57.12% and 38.08% in the structure. It was observed that the amounts for the In and Se were quite close to the stoichiometric values calculated just before the growth.

2012, 57 pages

Keywords: InSe, InSe:Ag, Modified Bridgman-Stockbarger, XRD, SEM and EDX.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği laboratuvarında hazırlanmıştır. Çalışmalarım süresince değerli düşünce, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşırken aynı zamanda farklı bakış açılarıyla da görmeyi öğreten, değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez hazırlama süresince görüş, öneri ve bilgilerinden faydalandığım çok kıymetli hocalarım Prof. Dr. Seydi DOĞAN, Doç. Dr. Songül DUMAN, Arş. Gör. Süleyman TEKMEK ve bu çalışmada yardımlarını gördüğüm Fizik bölümü öğretim üyeleri ve çalışanlarına çok teşekkür ediyorum.

XRD ölçümleri için Kimya bölümü öğretim üyeleri Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR ve Arş. Gör. Fatma NİŞANCI’ya, SEM ve EDX ölçümleri için Fırat Üniversitesi öğretim üyeleri Sayın Prof. Dr. Yusuf ATICI ve Arş. Gör. Ünal AKGÜL’e yardımları için çok teşekkür ediyorum.

Tez çalışmalarım boyunca sağladığı burs sebebiyle bana maddi destek veren TÜBİTAK-BİDEB’e minnettarım.

Bu çalışmayı beni büyütüp destekleyen ve bugünlere getiren ve her zaman baş tacı eden canım annem ve babama atfediyorum.

Mehmet ŞATA

Temmuz 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	9
2.1. Giriş	9
2.2. X-Işını.....	9
2.3. X-Işınlarının Kullanılması.....	10
2.3.1. Bilimsel araştırmalarda x-ışınlarının kullanılması	10
2.4. Kristallerde X-Işını.....	11
2.5. X-Işını Kırınımı ve Bragg Kırınımı.....	12
2.6. X-Işınlarının Bir Atom Tarafından Saçılması	14
2.7. Yapı Analizi İçin X-Işını Yöntemleri.....	15
2.7.1. Laue tekniği	15
2.7.2. Döner kristal yöntemi	16
2.7.3. Toz yöntemi.....	16
2.8. X-Işını Toz Kırınımı Cihazı (X-Ray Powder Diffractometer)	17
2.9. X-Işınları Tek Kristal Kırınımı.....	17
2.10. X-Işınları Kırınımı (XRD: X-Ray Diffraction)	18
2.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM: Scanning Electron Microscope).....	23
2.12. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi (EDX: Energy Dispersive X-ray)	27
2.13. Basit Eşitlikler	28
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	29
3.1. Kristal Büyütme ve Büyütme Prosesleri	29
3.2. Numunelerin Özellikleri.....	29
3.3. InSe Yarıiletkenin Faz Diyagramı.....	30

3.4. InSe Yarıiletken Bileşiklerin Band Yapısı	31
3.5. Kristal Büyütme Tekniğinin Seçimi.....	32
3.6. Kristal Büyütme Fırını.....	33
3.7. Kristal Büyütme Prosedüründe Kullanılan Ampuller	34
3.8. Kristal Büyütme Ampullerinin Hazırlanması.....	35
3.9. Ampullerin Temizlenmesi	35
3.10. Bileşen Elementlerin Hazırlanması ve Ampulün Yüklenmesi.....	36
3.11. Tek Kristal Büyütmede Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar.....	37
3.12. Ön Reaksiyonun Önemi	38
3.13. Stockbarger ve Bridgman Metoduyla Kristal Büyütme	39
3.14. InSe ve InSe:Ag Kristallerinin Büyütülmesi.....	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	43
4.1. Deney Sistemleri ve Ölçülerin Alınması.....	43
4.2. InSe ve InSe:Ag İkili Yarıiletkenlerin Yüzey Morfolojisi ve EDX Analizi	43
4.3. InSe ve InSe:Ag İkili Yarıiletkenlerin Yapısal Analizi (XRD Ölçümleri)	46
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	48
5.1. InSe ve InSe:Ag İkili Bileşiklerin Büyütülmesi.....	48
5.2. InSe ve InSe:Ag İkili Bileşiklerin XRD, SEM ve EDX Analizleri.....	49
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	58

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angström
c	Işık hızı
cm	Santimetre
D	Kristal tanecik büyüklüğü
d	Düzlemler arası mesafe
E	Enerji
eV	Elektron volt
$e^{-2\mu}$	Debye-Waller faktörü
F	Yapı faktörü
h	Plank sabiti
K	Kelvin
keV	Kiloelektron volt
meV	Milielektron volt
nm	Nanometre
T	Sıcaklık
V	Volt
Z	Atom numarası
B	Pik genişliğinin yarısı
ε	Zorlanma derecesi
κ	Scherrer sabiti
μ	Soğurma katsayısı
μm	Mikrometre
δ	Dislokasyon yoğunluğu
ν	Frekans
ν_e	Elektron hızı
λ	Dalga boyu
°C	Santigrat derece
°	Derece

Kısaltmalar

EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi
MOCVD	Metalorganik Kimyasal Buhar Büyütme
NTE	Nadir Toprak Elementi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. InSe filmlerinin XRD grafiği.....	8
Şekil 2.1. Kristal düzlemlerinden Bragg yansıması.....	13
Şekil 2.2. Sürekli x-ışınları spektrumu ve tek kristal örnek kullanılarak, Laue deseni elde etmek için kullanılan bir deney seti	15
Şekil 2.3. Dönen kristal yöntemi şematik deney düzeneği	16
Şekil 2.4. X-ışınları kırınımı cihazı.....	19
Şekil 2.5. Tipik bir XRD deneyinin temel özellikleri	20
Şekil 2.6. SEM (Scanning Electron Microscope) cihazı.....	26
Şekil 2.7. EDX (Energy Dispersive X-Ray) cihazı.....	27
Şekil 3.1. InSe yarıiletken bileşiğinin faz diyagramı	30
Şekil 3.2. ϵ -InSe yarıiletken bileşiğinin band yapısı.....	31
Şekil 3.3. InSe yarıiletken bileşiğinin birim hücresinin perspektif görünüşü.....	32
Şekil 3.4. Kristal büyütme fırınının fotoğrafı	34
Şekil 3.5. Kristal büyütme sisteminin şematik görünüşü.....	34
Şekil 3.6. Çeşitli şekillerde kapatılmış tek kristal büyütme ampullerinin şematik görünüşü	36
Şekil 3.7. InSe ve InSe:Ag numunelerini büyütme işleminde uygulanan program.....	41
Şekil 3.8. Yatay büyütme fırını.....	42
Şekil 4.1. InSe ikili bileşiğin SEM görüntüsü.....	44
Şekil 4.2. InSe ikili bileşiğin EDX spektrumu.....	44
Şekil 4.3. Polikristal InSe ince filmin SEM görüntüsü.....	45
Şekil 4.4. InSe:Ag ikili bileşiğin SEM görüntüsü	45
Şekil 4.5. InSe:Ag ikili bileşiğinin EDX spektrumu	46
Şekil 4.6. InSe ikili bileşiğin XRD kırınım deseni	46
Şekil 4.7. InSe:Ag ikili bileşiğin XRD kırınım deseni	47
Şekil 5.1. InSe ve InSe:Ag ikili bileşiklerinin XRD kırınım deseni	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. InSe ve InSe:Ag ikili bileşiklerin bazı kristal özellikleri.....	50
Çizelge 5.2. InSe ikili yarıiletkenin XRD sonuçları	50
Çizelge 5.3. InSe:Ag ikili yarıiletkenin XRD sonuçları	50

1. GİRİŞ

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

Oldukça geniş tabakalı yarıiletkenler sınıfına ait olan InSe yarıiletkenleri, hem ince film olarak hem de tek kristal olarak aygıt uygulamaları için bazı özelliklerinden dolayı son yıllarda ilgi çekmiştir. InSe gibi tabakalı yarıiletkenlerin belirgin birtakım özellikleri aşağıda verilmiştir (Hasegawa and Abe 1982; Segura *et al.* 1983).

- 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 hallerinden dolayı, p-n ve heteroeklemler için gelecek vadeden bir materyaldir.
- Tabaka düzlemleri boyunca kolayca yarılır 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.
- İki boyutlu davranışı, pek çok bakımdan üç boyutlu yarıiletkenlerin yüzey özelliklerine benzerdir.

Bu yarıiletkenin uygulamalardaki dezavantajları ise şunlardır:

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

İndiyum monoselenit yapısı ilk olarak (Schubert *et al.* 1954), tarafından incelenmiş ve InSe kristalinin rombohedral yapıda büyüdüğünü ve latis parametrelerinin $a=4,02 \text{ Å}$, $c=25,05 \text{ Å}$ ve $z=6$ olduğunu belirtmiştir. (Sugaike *et al.* 1957), Bridgman-Stockbarger metoduyla büyüttükleri numunelerin hekzagonal yapıya sahip olduğunu ve diğer araştırmacıların bulduğu değerlerden çok farklı olarak latis parametrelerinin $a=19,2\pm0,1 \text{ Å}$, $c=4,00\pm0,12 \text{ Å}$ olduğunu ve uzay grubunu ise $C6_3-D_6^6$ olarak belirlemişlerdir. (Semiletov 1958), elektron kırınım metodunu kullanarak, ince film metoduyla büyütülen InSe tek kristalinin hekzagonal yapıda olduğunu, simetrisinin $P6_3/mmc-D_{6h}^4$ olduğunu, latis parametrelerinin ise $a=4,04 \text{ Å}$, $c=16,93 \text{ Å}$ ve $z=4$ (z , her bir tabakadaki atom sayısı) olduğunu tayin etmişlerdir. (Celuska and Popovic 1974), $P6_3/mmc$ simetrisi ve $a=4,005\pm0,005 \text{ Å}$, $c=16,640\pm0,004 \text{ Å}$ latis parametrelerine sahip hekzagonal yapıyı belirlemişlerdir. (Likforman *et al.* 1975), InSe kristalinin $R3m$ rombohedral yapıya sahip olduğunu ve latis parametrelerinin ise $a=4,00 \text{ Å}$, $c=25,32 \text{ Å}$ ve $z=6$ olduğunu; (Nagpal and Ali 1976) ise örgü parametrelerinin $a=4,0046\pm0,005 \text{ Å}$, $c=24,960\pm0,004 \text{ Å}$ olduğunu elde etmişlerdir.

$A^{III}B^{VI}$ tipi yarıiletkenlerin optik ve elektriksel özelliklerinin bilinmesi yanında, öncelikli olarak, bu kristallerin büyütülmesi ve yapısal karakterizasyonunda önemlidir. Elde edilen kristallerin kullanılabilir özelliklerde olması tek doğrultuda büyütülmesi ve boyutlarının en azından araştırma yapılabilecek ve devre elamanı olarak kullanılabilir büyüklükte olması, elektronik cihazlarda kullanılabilirlik açısından bir ihtiyaçtır.

(Blasi *et al.* 1982), InSe numunesini Bridgman-Stockbarger metoduyla büyütürken In molar kesrini %51 ve %55 arasında %1'lik adımlarla değiştirerek en iyi kristallerin molar olarak %52 In ve %48 Se içeren molar karışımdan elde edileceğini belirtmiştir. Elde edilen bütün kristallerin elektron kırınımı ile hekzagonal yapıya sahip olduğu ve elektron mikroskobu ile incelenme neticesinde en iyi kristallerde bile dislokasyonların olduğu belirtilmiştir. (Imai *et al.* 1981), $\text{In}_{0.52}\text{Se}_{0.48}$ kristalinin X-ışını Laue metodu ile tek kristal olup olmadığının belirlenmesinin yanı sıra kullanılan Bridgman tekniğinin tek kristal büyütme için bazı tekniklere göre daha elverişli olduğu sonucuna varmıştır. (Shigetomi and Ikari 1991), InSe filmlerini vakumda buharlaştırma tekniği ve rf-sputtering tekniği ile büyütmüş ve tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak optik soğurmasını incelemiş ve x-ışını kırınım desenini elde etmişlerdir. Vakumda 400°C'de tavllanmış filmlerin ve oda sıcaklığında yaklaşık olarak 1,39 eV'luk yasak enerji aralığına sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Yarıiletkenler genellikle tek kristal şeklinde büyütülmektedir. Tek kristallerin özellikleri sadece kimyasal bileşimlerine bağlı olmayıp, yapı içerisindeki atomların dizilişine de bağlıdır. İndiyum III-A grubu elementi olup, atom numarası 49, kütle numarası 114,818'dir. Selenyum ise VI-A grubu elementi olup atom numarası 34, kütle numarası ise 78,960'dır. InSe, GaSe ve GaS gibi $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ gurubu da tabakalı yapıya sahiptir. Bu tabakalı yapı üç boyutta Van der Waals kuvvetleri ve iki boyutta tabakalar düzleminde sınırlanan kovalent bağ ile karakterize edilmektedir. InSe tek kristali Se-In-In-Se yapıda kristalleşmektedir (Olguin *et al.* 2003). In-Se sistemlerin zengin faz diyagramı In_4Se_3 , InSe, In_5Se_6 ve In_2Se_3 olabileceğini ve InSe'nin iki farklı yapıda olduğu bilinmektedir. İlki $a=4,0 \text{ \AA}$, $c=25,32 \text{ \AA}$ ve $z=6$ latis parametrelerine sahip R3m rombohedral yapı, ikincisi ise $a=4,0 \text{ \AA}$ ve $c=16,640 \text{ \AA}$ latis parametrelerine sahip P6_3 hekzagonal yapıdır. (Klemm and Vogel 1934; Chevy *et al.* 1977), tarafından büyütülen numunelerde yapılan x-ışını analizi sonucunda bu kristallerin rombohedral yapıda oldukları ve uzay grubunun ise R3m olduğu tespit edilmiştir. (Jouanne *et al.* 1987), tarafından indiyum monoselenidin GaSe, GaTe, GaS gibi $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ ailesine ait ve γ politip ile uyumlu rombohedral yapıda ve R3m uzay grubuna ait bir yarıiletken olduğu belirtilmiştir. Tabakalı yapıya sahip InSe bileşiğinin, erime sıcaklığı 660°C, siyah renkli bir bileşik ve

yoğunluğunun da $5,53 \text{ g.cm}^{-3}$ olduğunu göstermiştir. Yapılan analiz sonucunda valans band yapısının kristalin tabakalı yapısının anizotrop karakteristiğini gösterdiğini belirtmiştir. InSe ve GaSe tek kristallerin x-ışınları kırınımı kullanılarak yapısal analizlerinden külçe kristallerinde iyi bir düzen oluşturduğu ve ard arda gelen iç tabakalarda γ -tipin baskın oluşturduğu gözlemlenmiştir (Mosca *et al.* 2002).

InSe tek kristali üzerine olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Yapıya katılan nadir toprak elementleri (NTE) bu kristalin elektrik ve optik özelliklerini oldukça değiştirmektedir. Bu amaçla (Gürbulak *et al.* 1999), InSe ve InSe:Er tek kristallerini Bridgman-Stockbarger metodunu kullanarak büyütülmüştür. Yapılan bu çalışmada ısıtılma prop tekniği kullanılarak InSe ve InSe:Er numunelerinin n tipi iletkenliğe sahip oldukları tespit edilerek, InSe ve InSe:Er tek kristalleri için bağlanma enerjileri sırasıyla 20,5 meV ve 21,0 meV olarak elde edilmiştir. 300 K'de InSe tek kristali için direkt yasak enerji aralığı 1,256 eV ve InSe:Er'de ise 1,253 eV olarak hesaplanmıştır. Benzer sonuçlar (Gnatenko and Zhirko 1987; Abd El-Moiz 1993) tarafından da tayin edilmiştir.

In₂O₃ mikro çubuklar bir katalizör olmaksızın akan oksijen argon gazı karışımı altında InSe tek kristallerin termal oksidasyonu ile büyütülmüştür. Mikro çubuklar 180 dakikalık bir sıcaklık uygulanmasından sonra yaklaşık 640°C'lik bir sıcaklıkta elde edilmiştir. InSe'nin morfolojisi, yapısal analizi ve hazırlanan malzemelerin birleşimi SEM, EDX ve XRD ile çalışılmıştır. Mikro çubuklar 20 ve 30 μm arasındaki bir uzunlukta ve 1-3 μm arasındaki bir çapla hekzagonal bir yapıya sahiptir. Yapısal analiz mikro yapıların $a=10,115 \text{ \AA}$ latis sabitiyle In₂O₃ kristalin kübik olduğunu ve InSe hekzagonal kristalinin $a=4,003 \text{ \AA}$ ve $c=24,947 \text{ \AA}$ latis parametreleri ile yapısının kırınım pikleri (006), (009), (0012), (0018) sırasıyla uyan $21,38^\circ$, $32,28^\circ$, $43,44^\circ$ ve $67,34^\circ$ pik açılarını göstermiştir (Siciliano *et al.* 2011a).

In₄Se₃, InSe, In₆Se₇, In₂Se₃ bileşikler mikroprobe analizi ve x-ışınları aracılığıyla karakterize edilmiştir. Tüm bileşikler tipik yarıiletken olarak davranmış, InSe ve In₂Se₃ bileşiklerinin iletkenliğinin sıcaklığa kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu tespit edilmiştir. InSe bileşiğinin literatürle uyumlu olan hekzagonal ve rombohedral yapısı bulunmuştur (Tedenagc *et al.* 1997). Saf fazlı InSe ince filmleri düşük basınçlı metal organik

kimyasal buhar büyütme tekniği ile tek kaynak kullanılarak hazırlanmıştır. Bu filmler XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir. Hekzagonal yapı, polikristal ve tek fazlı olarak bulunmuştur. InSe filmler farklı sıcaklıktaki tabanlar üzerinde büyütülmüştür. Tüm filmler tipik hekzagonal yapının kırınım piklerini göstermişlerdir. En kuvvetli pik $2\theta=21,35^\circ$ civarında (004) düzleminde görülmüştür. SEM görüntüleri InSe filmlerin hekzagonal yapıda polikristal olarak büyüdüğünü göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda büyütülen numuneler özellikle aynı morfolojiye sahip fakat farklı tanecik büyüklüklerine sahip olduğu belirtilmiştir (Choi and Yu 2003). Farklı kalınlardaki InSe ince filmler termal buharlaşma ile bir cam taban üzerinde hazırlanmıştır. Optiksel ve yapısal özellikler üzerinde tavlama sıcaklığı ve filmlerinin kalınlıklarının etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan filmler x-ışınları kırınım analizi, taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı x-ışınları spektrometresi ile karakterize edilmiştir. Yapısal çalışmalar birçok fazın bir arada bulunmasından dolayı materyalin kalınlıkla faz değiştirdiğini göstermiştir. Morfolojik çalışmalar selenyum miktarının filmin yüzey morfolojisinde önemli bir rol oynadığını açığa çıkarmıştır (Matheswaran *et al.* 2011).

Oda sıcaklığında termal buharlaştırma tekniği ile $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x=0,4, 0,5, 0,6$) ince filmler cam altlık üzerinde büyütülmüş ve numunelerin SEM görüntüleri alınmıştır. X-ışınları kırınım analizi In_3Se_2 filmi büyütüldüğünde polikristal halde iken, hem In_2Se_3 hem de InSe filmleri büyütüldüğünde amorf halde olduğunu göstermiştir (Mustafa *et al.* 2010). İndiyum monoselenit (InSe) ince filmleri cam taban üzerine kaplanan indiyum kalay (tin) oksit üzerine electrodeposition tekniği ile sulu çözelti içinde selenyum dioksit ve indiyum klorür karışımından büyütülmüştür. Yapısal analizi, yüzey morfolojisi ve bileşimler XRD, SEM, EDX ve Raman Spektroskopisi teknikleri kullanılarak çalışılmıştır. Hazırlanan numuneler In_2Se_3 ve InSe fazlarını içerdiği XRD ve Raman çalışmaları ile doğrulanmış ve SEM görüntüleri filmdeki indiyum miktarı artıkça taneciklerin büyüklüklerinin arttığını göstermiştir (Gopal *et al.* 2005). InSe ince filmleri çeşitli sıcaklıklardaki cam lama üzerinde termal buharlaştırma tekniği ile elde etmişlerdir. X-ışınları kırınımı analizi daha yüksek sıcaklıktaki (400°C) tabanda büyütülen filmlerde amorf yapının polikristale dönüştüğünü göstermiştir. Polikristal filmlerin hekzagonal yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Bu filmlerin bileşenleri EDX ile

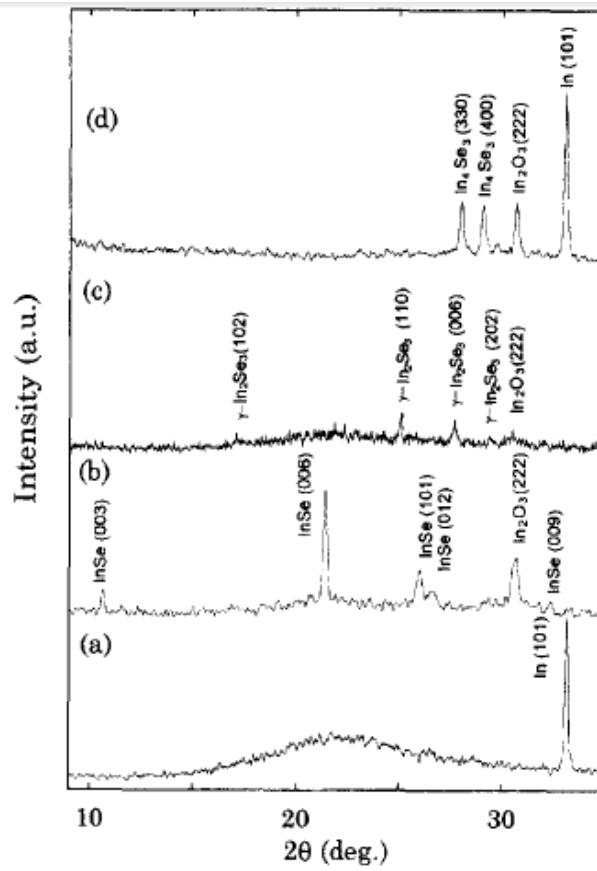
karakterize edilmiş ve yüzey analizi de SEM ile yapılmıştır (Viswanathan *et al.* 2005). InSe ince filmler 160°C sıcaklığındaki cam altlıklar üzerine buharlaştırma tekniği ile elde edilmiştir. En düzgün ince filmler 6 saat boyunca 200°C’de tavlama neticesinde elde edilmiştir. Yapısal çalışmalar InSe ile birlikte In_4Se_3 ’ün varlığını da göstermiştir. Birleşimin kimyasal formülü $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ ’tir. Soğuk bir taban üzerinde hazırlanan filmler genelde amorf yapı oluşturmuştur (Kobbi *et al.* 2001).

Filmler Si (111) taban üzerinde farklı sıcaklıklarda büyütülmüş, tüm numunelerde dar ve şiddetli pikler ortaya çıkmıştır. $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ filmlerinin yüzey morfolojisi SEM ile çalışılmıştır. Farklı sıcaklıklarda büyütülen tüm numuneler farklı tanecik büyüklükleriyle tabakalı yapıya sahip olduğu ve tüm XRD pik örnekleri $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ hekzagonal kırınımına atfedilmiştir. Sıcaklık 350°C ve üzerine çıkarıldığında, tabakaların daha düz ve daha geniş olduğu belirtilmiştir (Lyu *et al.* 2010). GaAs (100) taban üzerine, InSe ve In_2Se_3 ince filmleri spreyci MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition) yöntemi ile hazırlanmıştır. Taban sıcaklığı 408°C–477°C arasındaki sıcaklıkta InSe filmler öncelikle kübik bir fazda, taban sıcaklığı 309°C–365°C arasına düşürüldüğünde ise yeni kübik fazlı filmler ($a=5,72\text{\AA}$) elde edilmiştir. Filmler x-ışınları ve SEM ile analiz edilmiştir (Gysling *et al.* 1992).

InSe ve In_2Se_3 ince filmleri 50°C’de tavlendiğinde bazı fazları ortaya çıkmıştır. Numune 100°C’de tavlendiğinde aydınlatılan sistemde (006) düzlemleri arasında InSe’nin oluşumu ve In_2Se_3 fazının ortadan kalkması ile sonuçlanmıştır. Aydınlatılmamış InSe sisteminde, tek fazlı InSe elde etmek için bir saat boyunca 400°C’de tavlama gerekmektedir. Bu yüzden tek fazlı InSe’nin aydınlatılmamış sisteme kıyasla aydınlatılmış sistemde daha düşük tavlama sıcaklıklarında olduğu gözlemlenmiştir (Sreekumar *et al.* 2006). In_xSe_y filmlerinin taban sıcaklığının film kalınlığına etkisi gözlenerek XRD ölçümleri yapılmıştır. In_xSe_y filmlerin XRD spektrumu aynı tabanda, 250°C ve 850°C buharlaşma sıcaklıklarında büyütülmüş ve farklı kalınlıklara sahip filmler elde edilmiştir. Çalışmalar, buharlaşma sıcaklığının In_xSe_y filmlerinin büyümüş olduğu fazları etkilemediğini göstermiştir. Ancak taban sıcaklığı filmleri önemli bir şekilde etkilemiştir. In_xSe_y ince filmler 250°C ve 450°C

arasındaki çeşitli taban sıcaklıklarında, buharlaştırma tekniği ile büyütülmüştür. XRD ölçümleri taban sıcaklıkları 250°C civarında olanlar da In_6Se_7 fazı görülmüştür. 300°C de In_6Se_7 , InSe ile In_2Se_3 fazları ile uyumlu olan yansımalar gözlemlenmiştir (Gordillo and Calderon 2003). InSe İnce filmler (0001) doğrultusu boyunca büyütülmüş ve Se_2O_5 filmlerinin içindeki indiyumun ortalama parçacık büyüklüğü Scherrer formülü kullanılarak (110) kırınım pikinin genişliğinden hesaplanmıştır (Drapak *et al.* 2011).

InSe nanoçubuklar, toz polikristal InSe kullanılarak, herhangi bir katalizör olmaksızın argon gazı atmosferinde termal buharlaştırma metoduyla büyütülmüştür. 580°C'deki sıcaklığın altında nanoyapının büyümediği gözlenmiştir. Nanoyapılar ancak 620°C deki sıcaklıklarda fark edilmiş ve saf InSe nanoçubuklar, 50 dakika boyunca 660°C'de büyütülerek elde edilmiştir. Nanoçubukların çapları 50 nm'den 240 nm'ye ve uzunlukları da birkaç μm 'nin üstünde olmuştur. X-ışınları kırınımı spektrumu, sentezlenen ürünlerin latis parametrelerinin $a=4,006 \text{ \AA}$ ve $c=16,642 \text{ \AA}$ ile InSe yapısının β -fazında hekzagonal tek kristal yapıda olduğunu göstermiştir. Şiddetli kırınım piki $2\theta=21,36^\circ$ civarında (004) düzlemindeki kırınım karşılık gelirken, diğer pikler (002), (103), (006), (008) ve (0012) düzlemlerindeki kırınımın sonuçlarıdır ve aynı zamanda In_6Se_7 fazının azlığından dolayı birkaç küçük pikin varlığı da dikkate değerdir. InSe 'nin farklı fazları bir arada bulunduğundan dolayı tek fazlı InSe üretmek zordur (Siciliano *et al.* 2011b).



Şekil 1.1. InSe filmlerinin XRD grafiği (Fujiwara and Igasaki 1997)

InSe filmler akım pulsunun kullanıldığı galvanostatik electrodeposition tekniği ile sulu çözeltide selenyum oksit ve indiyum klorürün karışımından titanyum kaplı cam taban üzerinde büyütülmüştür. İndiyum miktarı, yüzey morfolojisi ve kristal yapısı EDX, SEM, yüzey profili ölçüm sistemi ve XRD ile çalışılmıştır. Şekil 1.1 InSe filmlerinin XRD spektrumunu göstermektedir. Şekil 1.b ve 1.d’de ise filmler 400°C de tavlanmış ve yeniden kristalleşme oluşmuştur (Fujiwara and Igasaki 1997).

Bu çalışmada iki ana tema üzerinde durulmaktadır. Bunlar katkılı ve katkısız InSe ikili kristallerinin büyütülmesi, büyütülen kristallerin yapısal analizlerinin gerçekleştirilmesidir. Tezin birinci bölümünde konuyla ilgili genel literatür taranmakta, ikinci bölümünde kuramsal temeller, üçüncü bölümde kristallerin büyütülmesi ve yapısal karakterizasyonu incelenmekte, dördüncü bölümde araştırma bulguları, beşinci bölümde ise sonuçlar tartışılmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Giriş

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

2.2. X-Işını

Katıların sınıflandırılması, atomik düzene, bağlanma enerjisine, fiziksel ve kimyasal özelliklere veya kristal yapının geometrik özelliklerine dayandırılır. Bir katıdaki atomlar, herhangi bir uzun ya da kısa mesafede atomik düzenin olmadığı düzensiz bir tarzdadır. Katıların fiziksel, elektriksel ve optiksel özelliklerini anlayabilmek için atomların katı cisim içindeki dizilmelerinin bilinmesi gerekir. Atomlar arasındaki uzaklık bir kaç Angström (10^{-10} m ve $1\text{\AA}=0,1$ nm) mertebesinde olduğu için bu yapı araştırmalarında dalga boyu 4000 ile 7000 Å (400 ile 700 nm) arasında olan görünür ışık dalgaları kullanılamaz. Bu nedenle dalga boyu atomlar arası mesafeler mertebesinde olan x-ışınları kullanılması gerekir.

X-ışınlarının elektromanyetik dalgalar olduğu ancak 1912’de kanıtlanmıştır. Işık ya da radyo dalgalarına benzemekle birlikte, x-ışınlarının dalga boyu çok daha kısadır. X-ışınları ayrıca çok yüksek enerjiye sahiptir. Bu ışınların maddenin içine işleyebilmesi de bu özellikten kaynaklanır. X-ışınları dalga boyları 0,1–0,001 nm aralığında, yani

görünür ışıktan 1000 kat daha kısa dalga boylu, elektromanyetik dalgalar. Dalga boyu kısa olduğundan foton enerjileri görünür ışığa göre daha büyük (binlerce elektron-volt mertebesinde) olur.

2.3. X-Işınlarının Kullanılması

X-ışınları çok çeşitli yerlerde kullanılır ve kullanıldığı alanlardan bir kaç şunlardır:

1. X-ışınlarının tıpta kullanılması,
2. Sanayide x-ışınlarının kullanılması,
3. X-ışınlarının astronomide kullanılması.
4. Bilimsel araştırmalarda x-ışınlarının kullanılması,

2.3.1. Bilimsel araştırmalarda x-ışınlarının kullanılması

Görünür ışıktan farklı olarak x-ışınları, içinden geçtikleri mercek, prizma ve aynalarda önemli bir doğrultu değişikliğine uğramaz. Ama öte yandan kristallerdeki atomlar düzenli bir yerleşim içindedir ve x-ışınlarını kırılmaya uğratabilecek kadar birbirlerine yakındır, bu yüzden de belirli bir kırınım deseni oluşturur. Çözümünecek kristal örneğin üzerine x-ışını demeti düşürülür ve ortaya çıkan kırınım deseninin filmi çekilir.

X-ışınları;

- a)** X-ışınları canlı hücrelerdeki genetik maddelerin değişim hızını artırmak için kullanılabilir. Böylece bilim adamları yeni canlı türleri oluşturmak ve belirli genlerin kalıtım modelini incelemek için x-ışınlarından yararlanabilirler.
- b)** X-ışını kristalografisi, maddelerin kristal ve molekül yapısını incelemekte kullanılan bir yöntemdir. Bu desendeki beneklerin konumları çözülünerek kristalin atom yapısı konusunda bilgi edinilir.

- c) X-ışını kırınımına dayalı inceleme yöntemleri, biyoloji açısından önemli moleküllere ilişkin bilgilerimizin artmasında yaşamsal bir rol oynamıştır.
- d) X-ışını kırınımı yöntemi metallerin, kayaçların, minerallerin incelenmesinde ve cevherlerin yerlerinin saptanmasında da uygulanır.
- e) X-ışınları tarayıcı elektron mikroskoplarında da kullanılır.

2.4. Kristallerde X-Işını

Kristalografi ile uğraşanlar, kristalin atomların düzenli yığılışlarından oluştuğunun ispatına yönelik perçinleyici kararı bu keşif sonrasında elde etmişlerdir. Böylece kristalin yapısı ve birim hücreyi belirleyen örgü sabitleri daha detaylı olarak belirlenmiştir. X-ışınları, elektromanyetik dalgalardır ve x-ışınlarının enerjisi, Einstein tarafından verilmiş olan ve bütün elektromanyetik dalgalara uygulanabilen $E=h\nu$ olup,

$$E=hc/\lambda \quad (2.1)$$

bağıntısıyla belirlenir. Burada E, enerji, h, Planck sabiti ($h=6,62517 \times 10^{-34}$ J.s), ν , frekans, c, ışığın hızı ($c=2,99793 \times 10^8$ m/s), λ , dalga boyudur. Buradan x-ışınlarının görünür ışığa göre dalga boyunun daha küçük ve enerjisinin daha büyük olduğu görülür. Bu yüksek enerjili x-ışınlarının elektromanyetik dalga tipleri maddeye giricilik özelliği görünür ışığa göre daha yüksektir.

Kristallerde x-ışını kırınımı ve diğer kırınım (elektron ve nötron kırınımı) teknikleri ile sağlanan bilgiler şunlardır:

- a) Kristalin yapısını belirleme,
- b) Kristalin mükemmelliği veya fazın saflığını belirleme,
- c) Kristal doğrultularını belirleme,
- d) Kristalin örgü sabitlerini belirleme.

Günümüzde kristallerde kırınım, kristal yapıların hemen hemen hepsinin yapısının biliniyor olması sebebiyle, kristalin mükemmelliği ve doğrultularının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca, yeni modeller geliştirmeye yönelik çalışmalarda veya endüstriyel değere sahip polimerler, biomoleküller, zeolitler gibi yapıların ve örgü sabitlerinin belirlenmesi gibi çalışmalarda önemli bir yere sahiptir.

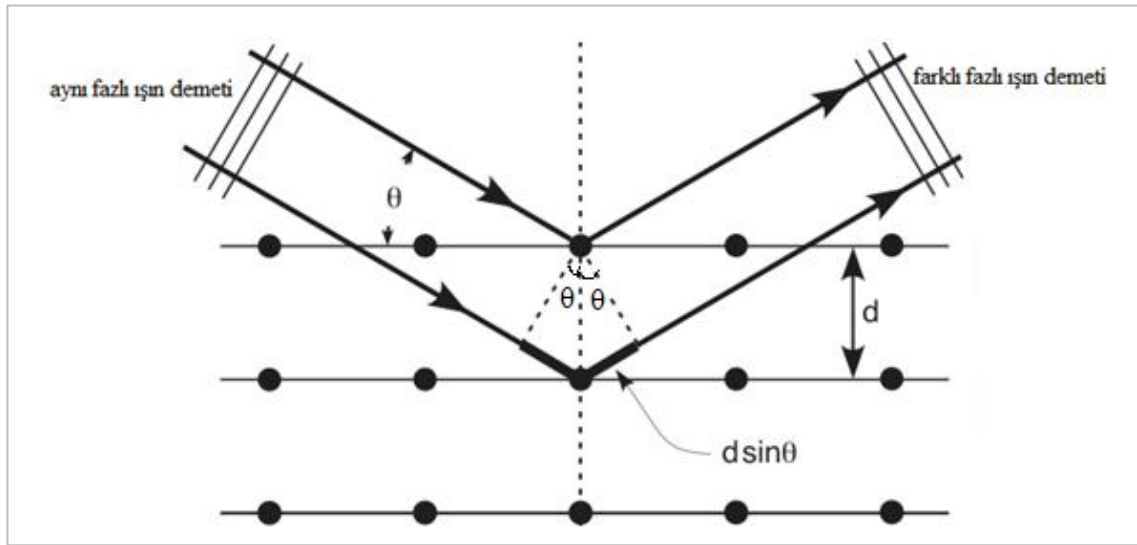
2.5. X-Işını Kırınımı ve Bragg Kırınımı

X-ışını kırınımında, Compton olayından kaynaklanan inkoherent (gelen ve saçılan fotonların frekans, doğrultu ve enerjileri aynı değilse inkoherent saçılmadır.) bir oluşum daima söz konusudur. X-ışınları hem dalga hem tanecik özelliği gösterirler. Dolayısıyla çift karakterlidirler. Fotoelektrik soğurulma, Compton saçılması (inkoherent saçılma), gaz iyonizasyonu ve sintilasyon tanecik özellikleri; hız, polarizasyon ve Rayleigh saçılması (koherent saçılma) dalga özellikleridir. Işığın kuantalanmış olduğu ve ışık kuantumuna bir parçacık gibi bakılabileceği düşüncesi çok yavaş kabul gördü. Örneğin, kimyacı G.N. Lewis'in ortaya attığı "foton" sözcüğü ancak 1926'da bir terim olarak kabul edildi. Tanecik karakteri gösteren elektromagnetik radyasyona foton denir. Bu konuda en kuvvetli kanıt 1923'de yapılan Compton deneyi oldu. A.H. Compton ışığın, enerji yanı sıra momentum da taşıyabildiğini ve diğer parçacıklar gibi, enerji ve momentum korunum yasalarına uyduğunu gösterdi. X-ışınları kırınımında kristallerin kullanımı İngiliz Fizikçiler W.L. Bragg ve babası W.H. Bragg tarafından geliştirildi. Bu nedenle Bragg kırınımı, Bragg yansıması veya Bragg saçılması olarak da bilinir. Bu teknik, tarihsel olarak x-ışınlarının tanımlanmasında önemli olduğu kadar, günümüzde de kristal yapıların incelenmesinde önemli bir yer tutar. Bragg kırınımını anlamak için bir kristali, düzenli aralıklarla sıralanmış özdeş ve birbirine paralel düzlemler olarak düşünebilir. Düzlemlere belirli bir θ açısıyla yaklaşan bir elektromanyetik dalga göz önüne alındığında ve dalga kristale çarptığında her atomdan ışımanın bir bölümü saçılacak, saçılan dalgaların aynı fazda olduğu doğrultularda kırınım maksimumları gözlenecektir. İlk düzlemden yansıyan dalgaları göz önüne alındığında, saçılan dalgaların aynı fazda olduğu doğrultu bilinen yansıma kuralıyla verilir. Sonra, aralarında d uzaklığı olan ardışık iki düzlemdeki atomlardan saçılan dalgaları göz önüne alındığında

ardışık iki düzlemden kırınıma uğrayan dalgaların aynı fazda olabilmesi için yol farkı dalga boyunun (λ) tam katları olmalıdır.

W.L. Bragg bir kristal tarafından kırınıma uğratılan ışın demeti için basit bir açıklama yapmıştır. Buna göre tek dalga boylu bir x-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde x-ışını kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Her düzlem x-ışınının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler aldığında meydana gelir. Bu değerler;

- a) Işının dalga boyuna
- b) Kristalin örgü sabitine bağlıdır.



Şekil 2.1. Kristal düzlemlerinden Bragg yansıması

Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirebilecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur. Böylece;

Yol farkı= $n\lambda$ olmalıdır.

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

(2.2)

olur. Bu eşitliğe Bragg kanunu adı verilir. Bu ifadede λ kullanılan ışının dalga boyu, $n=1,2,3$, difraksiyon derecesi, bu tamsayısı kırınım maksimumunun derecesi olur. Çoğu deneylerde $n > 1$ olan maksimumlar çok zayıftır ve sadece $n=1$ önemli olur. d , düzlemler arası mesafeler, θ Bragg saçılma açısı olup gelen ve saçılan ışının kristalin yüzeyi ile yaptığı açıya denir. $n=1$ için eşitlik $2d\sin\theta=\lambda$ olur. Bunu da; $\sin\theta=\lambda/2d$ şeklinde yazabiliriz. $\sin\theta$ da 1'den büyük olamayacağına göre kırınım deneyinde kullanılabilen x-ışınlarının dalga boyları; $\lambda\leq 2d$ ile sınırlıdır. $\lambda>2d$ olduğunda girişimin maksimum yaratacak şekilde olmayacağını söylemektedir. Bu, neden görünür ışık ile kristallerde bu deneyin yapılamayacağını da açıklamaktadır. Oysa dalga boyu x-ışınları mertebesinde veya ondan daha küçük olan elektron veya nötronlarla Bragg yansıması oluşturulabilmektedir.

2.6. X-ışınlarının Bir Atom Tarafından Saçılması

X-ışını, atomun elektronları tarafından, Thomson denklemine göre koherent (gelen ve saçılan fotonların frekans, doğrultu ve enerjileri aynı ise koherent saçılmaz,) olarak saçılır. Atomun çekirdeğinin yükü nedeniyle, x-ışını saçılması beklenirse de bu olay gerçekleşmez. Çünkü çekirdeğin kütlesi, elektronun kütlesine nazaran çok büyük (1836 katı) olduğundan ayrıca Thomson denklemi koherent saçılma şiddetinin saçıcı cismin kütlesinin karesi ile ters orantılı olarak saçtığından saçılma şiddetine önemli bir katkısı olmaz. Sonuç olarak, bir atomun x-ışınlarını koherent olarak saçması sadece bu atomun elektronları tarafından sağlanır.

Saçılmanın ileri doğru olduğu durumlarda tüm elektronlardan saçılan dalgalar arasında faz farkı olmadığı için, saçılan dalgaların genlikleri toplanır. Atom numarası Z olan bir atomun saçtığı dalga genliği, bir elektronun saçtığı dalga genliğinin Z katıdır. Çünkü atomun elektronlarının saçtığı dalgalar aynı fazdadır ve saçılan dalgaların genlikleri doğrudan toplanabilir.

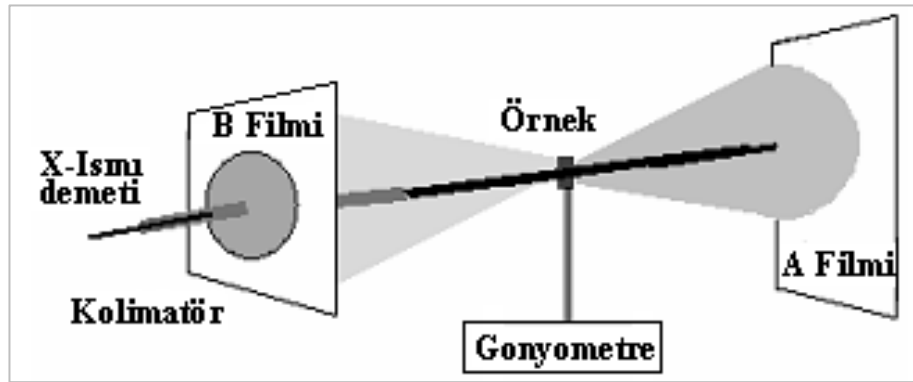
2.7. Yapı Analizi İçin X-Işını Yöntemleri

Materyal analizi için üç farklı x-ışını yöntemi vardır.

1. Laue Tekniği, 2. Döner Kristal Yöntemi, 3. Toz Yöntemi.

2.7.1. Laue tekniği

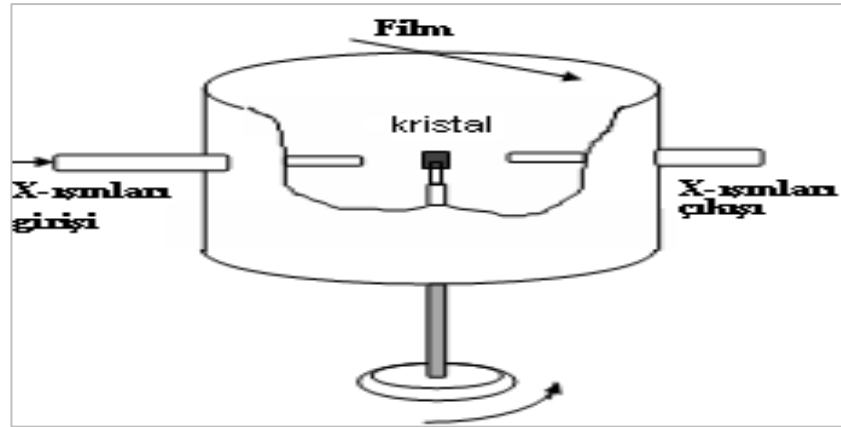
Laue tekniğinde kristal sabit pozisyonda tutulurken, kristal üzerine oldukça geniş aralıkta dalga boyuna sahip x-ışını demeti gönderilir. Bu teknikte x-ışınlarının geliş açısı ve düzlemlerin arasındaki uzaklık hangi dalga boyu ile girişim sağlıyorsa o dalga boyu ile ilgili maksimumlar oluşur. Bu nedenle kırınım deseni film üzerinde oluşan parlak girişim benekleri şeklinde oluşur. Bu teknik elektronik düzenek endüstrisinde kristal yönelmelerinin tayininde çok faydalı olmaktadır. Bu, Laue deseninin simetri özellikleri çalışılarak sağlanmaktadır. Kristal yapısının mükemmelliği ile ilgili bilgilere ise lekelerin koyuluğundan ulaşılır (Gonyometre kristalin çeşitli düzlemlerinin etkilerini araştırabilmek için kristalin döndürülmesini sağlar).



Şekil 2.2. Sürekli x-ışınları spektrumu ve tek kristal örnek kullanılarak, Laue deseni elde etmek için kullanılan bir deney seti

2.7.2. Döner kristal yöntemi

Döner kristal yönteminde monokromatik (tek dalga boylu) x-ışını kullanılırken kristal sabit eksen etrafında döner. θ , belirli bir düzlemde maksimum yansıma elde edilinceye kadar değiştirilir. Maksimum yansımanın elde edildiği noktada θ açısı ve λ dalga boyu bilindiğinden, Bragg denklemi kullanılarak düzlemler arasındaki d uzaklığı hesaplanabilir.



Şekil 2.3. Döner kristal yöntemi şematik deney düzeneği

2.7.3. Toz yöntemi

Toz metodunda monokromatik x-ışını demeti ince toz haline getirilmiş örnek üzerine gönderilir. Bu küçük kristalcikler demet doğrultusuna göre geliş güzel doğrultularda bulunurlar. λ sabit olduğundan kristal düzlemi ile uygun θ açısı denk geldiğinde maksimum yansıma meydana gelecektir. Bu montaj, film üzerinde dairesel kırınım desenleri meydana getirir. Bu teknik, özellikle geliş güzel yönelmiş polikristal örnekler söz konusu olduğunda çok kullanışlıdır.

Kristal düzlemleri arasındaki d uzaklığı ile kristal simetrisi tayin edildikten sonra örneğin bir Bravais örgüsü ile ilişkisi kurulabilir. Bu tanımlama yapıldıktan sonra Laue lekelerinin şiddetlerinin değerlendirilmesi ile örneğin kimyasal bileşimi de tayin

edilebilir. Laue lekelerinin şiddetleri atomun elektron dağılımı ile ilgili olduğundan bu diyagramlar farklı elementleri karakterize edebilmek için kullanılabilir.

2.8. X-Işını Toz Kırınımı Cihazı (X-Ray Powder Diffractometer)

Monokromatize x-ışını elde edilmesini sağlayan Grafit Monokromatör kullanılmaktadır. Cihazın yüksek sıcaklıkta ölçüm almasını sağlayan Yüksek Sıcaklık Fırın Ünitesi mevcuttur. Yüksek Sıcaklık Ünitesi sayesinde termal değişikliğe uğrayan çeşitli maddelerin faz diyagramları ve kristal yapı değişimleri gözlenebilmektedir.

Cihazın Kullanım Alanları: Çalışma prensibi olarak inorganik ve kristal maddelerin araştırılmasına uygun olan x-ışını toz kırınım cihazı oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir. Metaller, alaşımlar, çimento, kil ve kayaç türünde maddeler, kaplama malzemeleri, seramikler, organik maddeler, inorganik polimerler, heterojen katı karışımlar, böbrek taşı, vb. maddeler ile içeriği bilinmeyen bir malzemenin içerdiği bileşik veya element tayini için kullanılmaktadır.

X-ışını toz kırınım cihazı ile yapılan analizler:

- a)** X-ışını kırınım deseni çekimi (XRD)
- b)** Yüksek sıcaklık ünitesi ile x-ışını kırınım deseni çekimi
- c)** Kalitatif mineral analizi
- d)** Kalitatif böbrek taşı analizi

2.9. X-Işınları Tek Kristal Kırınımı

X-Işınları Tek Kristal Kırınım cihazı, bir ileri teknoloji ürünüdür. Silindirik dedektör (cylindrical IP) teknolojisi ile moleküllerin yüksek hassasiyet, çözünürlük ve hızda tek kristal yapıları incelenir. Küçük moleküllerin molekül yapılarının çözümü, artırılması ve

molekül modelleme işlemleri “Crystal Structure” gibi bir program kullanılarak yapılmaktadır. X-ışınları kırınımı yöntemi ile

- a) Tek kristal yapı incelenmesi,
- b) Molekül modelleme yapılmaktadır.

2.10. X-Işınları Kırınımı (XRD: X-Ray Diffraction)

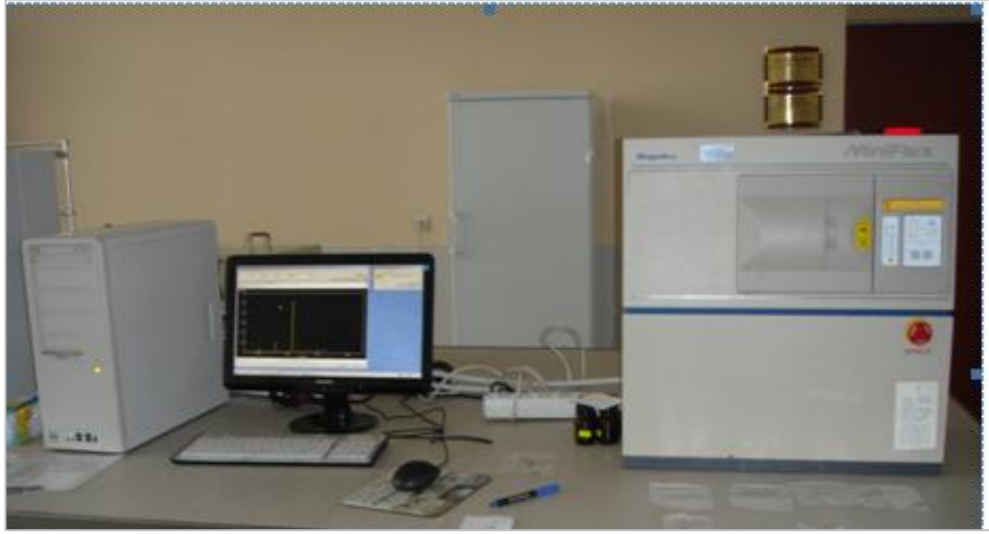
X-ışını kırınımı bir numunede;

- a) Mevcut kristal fazlarını ve bu fazların zorlanmasını,
- b) Tanecik büyüklüğü, tercihli yönelim gibi yapısal özelliklerin incelenmesi,
- c) İnce filmlerin ve çoklu tabakaların kalınlığını belirlemek için amorf malzemeler ve ara yüzeylerin atomik düzenlemelerinin incelenmesi,
- d) Benzersiz bir doğrulukla atomlar arası mesafenin ölçülmesi,
- e) Ölçülen XRD şiddetlerinden ara yüzeylerin veya çoklu tabakaların atomik düzenlenmeleri hakkında nicel ve doğru bilgiler elde edilebilmesi için kullanılır.

XRD incelemelerinde numuneye temas olmadığından ve herhangi bir numune hazırlama işlemine gerek duyulmadığından numunenin deform olması söz konusu değildir. Bu durum XRD’yi numunenin doğal halini incelemek için ideal bir yöntem haline getirir. Bu yöntem; kırınım şiddetlerinin daha büyük olmasından dolayı yüksek atom numarasına sahip elementler için daha duyarlıdır. Küçük atom numarasına sahip malzemeler için kırınım şiddetlerinin düşük olması daha geniş yüzeye (~0,5 cm) sahip numuneler gerektirir. Bu durumda elde edilen bilgi, geniş bir alanın ortalaması içindir. Sonuçta XRD’nin duyarlılığı ilgilenilen malzemeye bağlıdır. Laboratuvar temelli XRD cihazları yaklaşık 50 Å kalınlığa kadar duyarlıdır.

İnce filmler için XRD, zorlanmayı, fazların varlığını ve kompozisyonunu doğru bir şekilde belirlemesinden dolayı birçok teknolojik uygulama için önemlidir. Yarıiletken ve optik malzeme uygulamalarında XRD, filmlerin elektronik ve optik özelliklerini

etkileyen zorlanma halleri, yönelim ve epitaksiyel filmler için kusurları belirlemede kullanılır. Manyetik filmler için XRD mevcut fazları ve tercihli yönelimi, metalurjik uygulamalarda ise zorlanma, yüzey tabakaları ve ince filmleri belirlemek için kullanılır. Ayrıca XRD paketleme malzemeleri için difüzyon ve ara yüzeydeki faz oluşumunu belirlemek için de kullanılır.



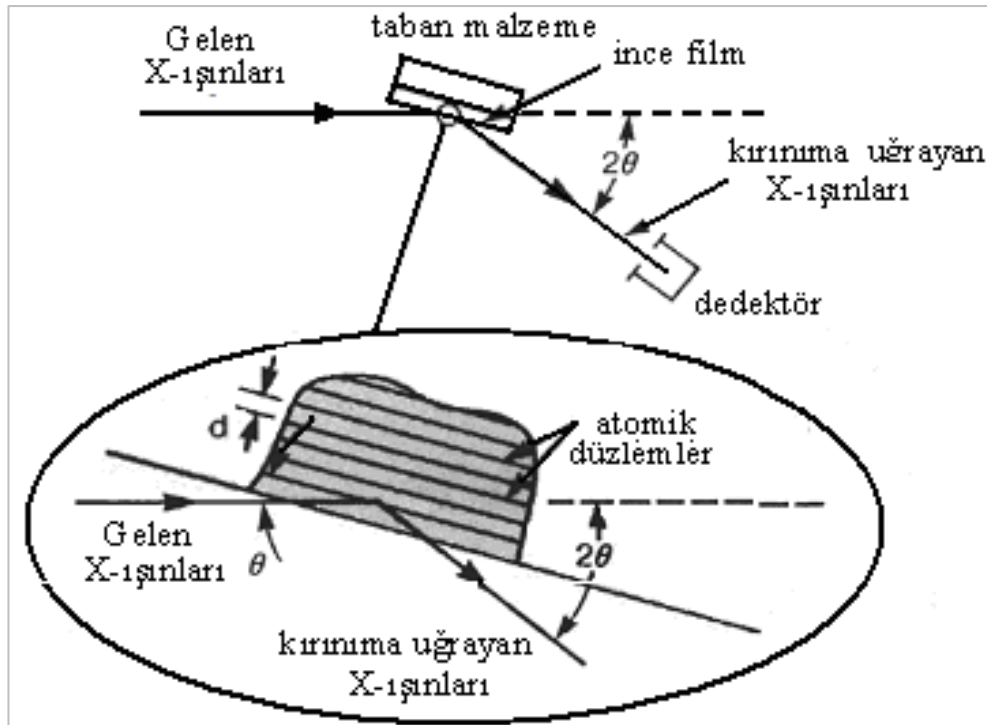
Şekil 2.4. X-ışınları kırınımı cihazı

Şekil 2.5, 2θ , gelen ve kırınımına uğrayan x-ışınları arasındaki açı olmak üzere bir XRD deneyinin temel özelliklerini göstermektedir. Tipik bir XRD deneyinde kırınım şiddeti 2θ 'nın ve numune yöneliminin bir fonksiyonu olarak ölçülür. Kullanılan x-ışınlarının dalga boyu (λ) genellikle 0,7–2 Å aralığındadır ki bu 6–17 keV enerjiye sahip x-ışınlarına karşılık gelir.

Kristalin atomik düzlemlerinden saçılan x-ışınları yapıcı bir girişim oluşturduğu zaman bir kırınım piki gözlenir. Aralarındaki mesafe d_{hkl} olan düzlemlerden meydana gelecek yapıcı girişim şartı Bragg kanunuyla verilir.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (2.3)$$

Burada θ_{hkl} atomik düzlemler ile gelen veya saçılan x-ışını demeti arasındaki açıdır. Kırınımın gözlenebilmesi için dedektör $2\theta_{hkl}$ kırınım açısına konumlandırılmalı ve kristal, kırınım düzlemlerinin normalinin gelen ve kırınıma uğrayan x-ışınlarının aynı düzlemde olması ve ayrıca kırınım demetleri ile gelen x-ışını arasındaki açının Bragg açısına (θ_{hkl}) eşit olması için uygun bir şekilde yönlendirilmelidir. Tek kristaller veya epitaksiyel ince filmler için her bir (hkl) düzlemine karşılık tek bir numune yönelimi olduğundan bu kırınım şartları yeterlidir.



Şekil 2.5. Tipik bir XRD deneyinin temel özellikleri

Tüm malzemeler x-ışınlarını soğurur. Böylelikle x-ışını demeti kat ettiği malzeme tarafından soğurulur. İletilen ışınların şiddeti, numune boyunca aldığı mesafeyle eksponansiyel olarak azalır ve bu azalma lineer absorpsiyon katsayısı (μ) tarafından belirlenir. Soğurma kenarı yakınları dışında, μ artan atom numarası ve artan dalga boyu ile birlikte artar. Önemli olmayan geometrik faktörler ihmal edilerek, bir ince filmden kırınımına uğrayan x-ışınlarının tümleşik şiddeti,

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 e^{-2\mu V} \quad (2.4)$$

şeklinde verilir. Burada F_{hkl} , (hkl) kırınım piki için yapı faktörü olup malzemenin atomik düzenlemesiyle alakalıdır. Tam olarak bir birim hücre içerisindeki atomların pozisyonlarının Fourier dönüşümüdür. XRD yüksek atom numaralarına sahip malzemeler için daha duyarlıdır. Düşük atom numaralarına sahip malzemeler için nötron veya elektron kırınımı kullanmak daha uygun olabilir. Debye-Waller faktörü olarak adlandırılan $e^{-2\mu}$ kristaldeki düzensizliklerden dolayı şiddetteki azalma için hesaplanabilir ve kırınım hacmi (V), μ ve film kalınlığına bağlıdır. Epitaksiyel ince filmler ve tercihli yönelime sahip filmler için tümleşik şiddet numune yönelimine bağlıdır.

İnce film XRD'sinin en önemli kullanımı fazların belirlenmesidir. XRD pozitif faz belirleme sağlar. Çok fazlı örnekler için, tümleşik şiddet fazlarının belirlenmesinde yararlı olmamasından dolayı, tercihli yönelim pozitif faz belirlemesini zor bir hale getirebilir.

Kırınım piklerinin konumları ve bu yüzden atomlar arası mesafeler XRD ile doğru bir şekilde belirlenebilir ve bu durum XRD yöntemini homojen ve homojen olmayan zorlanmaların karakterizasyonu için iyi bir yöntem haline getirir. Hem kristal büyüklüğünün hem de homojen olmayan zorlanmaların pik genişlemesine katkıda bulunması durumunda, birçok kırınım sırası için pik şekillerinin dikkatli bir şekilde incelenmesi ile bu katkılar ayrı ayrı belirlenebilir. Ayrıca kırınım piklerinin şekilleri başka bazı kusurlar hakkında da bilgi verebilir.

Her ne kadar birtakım zorlanma ölçüm aletleri homojen zorlanmaları ölçse de, zorlanma ölçümleri için XRD'den daha iyi bir alternatif yoktur. Polikristal filmler için tercihli yönelimin daha kalitatif (nitel) bir şekilde belirlenebilmesi için bir (hkl) pikinin şiddeti farklı numune yönelimlerinde ölçülür. Tanecik veya kristal büyüklüğü TEM (Transmission Electron Microscope) kullanılarak direkt görüntüleme yoluyla da

belirlenebilir. Daha az kalitatif (nitel) olmasına karşın tercihli yönelim TEM kullanılarak da belirlenebilir.

Epitaksiyel ve çok dokulu ince filmlerin kalınlıkları XRD ile ölçülebilir. Kırınım deseninde birincil veya olağan piklerin yakınında ikincil veya yardımcı maksimumlar vardır ki bunlar sonlu film kalınlığından dolayıdır. Film kalınlığı bu maksimumlar arasındaki mesafeyle ters orantılıdır ve kolaylıkla hesaplanabilir. X-ışını yansıması film kalınlığının doğru bir şekilde belirlenmesi için kullanılan diğer bir yöntemdir.

İki tabakalı ince filmler için ara yüzey difüzyonu XRD ile ölçülebilir. Kırınım deseni başlangıçta saf tabakaların iki pikini gösterecektir. Fakat tavlama işleminin ardından tabakalar arasındaki difüzyon dolayısıyla bu pikler arasında başka pikler oluşacaktır. Bu piklerin incelenmesiyle difüzyon sabitinin hesaplanmasına imkan sağlayan konsantrasyon profili elde edilir. Çok tabakalı numuneler kullanılarak XRD ile oldukça küçük difüzyon sabitleri ölçülebilir. Diğer yandan XRD'nin tahrif edici olmayan doğası, bu yöntemi konsantrasyon profilinin belirlenmesi için güçlü bir teknik haline getirir.

X-ışını, yaklaşık olarak mükemmel epitaksiyel filmlerde ve taban malzemenin yüzey tabakalarındaki kusurların görüntülenmesi için kullanılır. Umumiyetle kusurlar; dislokasyonlar, çökeltiler, kusurlu düzlemler ve lokalize kabarcık ve çatlaklardan oluşurlar. X-ışını yanal çözünürlüğü, TEM'den yaklaşık 1000 kat daha düşük olmasına karşın, daha küçük zorlanmalar ve daha büyük alanlar görüntülenebilir.

Birçok polimeri de içeren amorf malzemelerin kırınım desenleri kristallerin keskin pik karakteristiğinden yoksundur ve düz bir özellik gösterir. Amorf malzemelerden elde edilen XRD'nin kalitatif analizi (Bir maddenin hangi bileşenlerden (element veya bileşiklerden) meydana geldiğini bulmaya yarayan analiz türüne kalitatif analiz denir) karmaşıktır, fakat

- Bağ uzunluğu,
- Komşu sayısı,
- Atomik korelasyonun genişlemesi gibi lokal atomik yapılara ait önemli bilgiler sağlar.

Amorf malzemelerden kırınımının zayıf olması nedeniyle özellikle küçük atom numarasına sahip malzemeler için, numunenin kalın olması veya sinkrotron radyasyon gereklidir. Birçok amorf polimer, yarı kristal ve polimerik malzemelerde XRD; yapı, morfoloji ve kristalleşme derecesini incelemek için kullanılır. TEM amorf malzemeler için kullanılan alternatif bir tekniktir fakat daha az kalitatif bilgiler sağlar ve polimerlere zarar verebilir.

XRD ince filmlerde ve çok tabakalı yapılarda fazların ve yapısal özelliklerin belirlenmesi için kullanılan tahribatsız, mükemmel bir metottur. Ucuzdur ve kolay uygulanabilir. Gelecekte çok tabakalı malzemeler daha önemli olabilir ve bu malzemelerin yapısal karakterizasyonu önem kazanacaktır.

2.11.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM: Scanning Electron Microscope)

Bir elektron mikroskobu numunenin büyütölmüş bir görüntüsünü elde etmek için bir elektron demeti kullanır. Başlıca taramalı, iletimli ve alan yayınlamalı olmak üzere üç çeşit elektron mikroskobu vardır.

- Taramalı ve iletimli elektron mikroskoplarında numunenin üzerine düşen elektron demeti bir görüntü oluştururken,
- Alan yayınlamalı mikroskopta numunenin kendisi elektron kaynağıdır.

Bir taramalı elektron mikroskobu; bir elektron tabancası, bir lens sistemi, tarayıcı bobinler, bir elektron toplayıcı ve bir katot ışını tüpünden oluşur. Birçok numune için elektronların enerjisi genellikle 10–30 keV iken yalıtkan numuneler için bu enerji değeri

birkaç yüz elektron volt kadar düşük olabilir. Elektronların kullanılmasının optik mikroskoplara göre iki önemli avantajı vardır. Bunlardan ilki

- a) Elektronların dalga boyunun fotonların dalga boyuna kıyasla daha küçük olması nedeniyle daha geniş büyütmelemlere imkân sağlaması diğeri,
- b) Alan derinliğinin daha yüksek olmasıdır.

De-Broglie Hipotezine göre elektronun dalga boyu (λ_e), elektronunun hızına (v) veya hızlandırma voltajına (V),

$$\lambda_e = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2qmV}} = \frac{1,22}{\sqrt{V}} \text{ nm} \quad (2.5)$$

şeklinde bağlıdır. Buna göre $V=10\ 000$ V'luk bir gerilim değeri için $\lambda_e= 0,012$ nm olur. Bu dalga boyu değeri görünür ışığın dalga boyuna kıyasla (400–700 nm) çok küçüktür. Bu da SEM'in çözünürlüğünün optik mikroskoplara kıyasla daha yüksek olacağı anlamına gelir.

SEM görüntüsü, numunenin odaklanmış bir elektron demeti ile taranması ve ikincil ve/veya geri saçılan elektronların dedekte edilmesi neticesinde elde edilir. Elektronlar ve fotonlar her bir demet bölgesine gönderilir ve ardından dedekte edilirler. İkincil elektronlar geleneksel SEM görüntüsünü oluşturur, geri saçılan elektronlar da bir görüntü oluşturabilir. X-ışınları elektron mikroskoplarında kullanılırlar, yayınlanan ışınlar katodoluminesans olarak bilinirler ve soğurulan elektronlar elektron demeti indüklenmiş akım olarak ölçülürler. Tüm bu sinyaller numunenin taranmasıyla eş zamanlı olarak katot ışını tüpünün parlaklığını kontrol etmek için dedekte edilebilir ve yükseltilebilirler. Böylece numunedeki her bir nokta ile görüntüdeki her bir nokta arasında uygunluk sağlanmış olur. Büyütme oranı (M), katot ışını tüpünde taranan alanının taranan numune alanına oranı şeklinde verilir.

$$M = \frac{\text{KIT Görüntüsünün Uzunluğu}}{\text{Taranan Numune Uzunluğu}} \quad (2.6)$$

Taranan 100 μm uzunluğundaki bir örneğin görüntüsü 10 cm genişliğinde bir katot ışını tüpü ekranında gösterilirse bu durumda büyütme 1000X olacaktır.

Bir SEM görüntüsünün kontrastı birçok faktöre bağlıdır.

- a) Düzgün, homojen bir numunenin görüntüsü hiçbir kontrast göstermez.
- b) Eğer numune farklı atom numaralarına sahip malzemelerden oluşmuş ise, sinyalin geri saçılan elektronlardan elde edilmesi durumunda bir kontrast gözlenir.

Çünkü geri saçılma katsayısı artan atom numarası (Z) ile birlikte artacaktır. Bununla birlikte ikincil elektron emisyon katsayısı atom numarasının güçlü bir fonksiyonu değildir ve atom numarasının değişimi kayda değer bir kontrast vermez. Kontrast ayrıca yüzey koşulları ve bölgesel elektrik alanlarından da etkilenir. Fakat SEM'in kontrastını artıran en önemli özellik numunenin topografyasıdır. İkincil elektronlar yüzeyin 10 nm aşağısından veya numune yüzeyinden yayınlanırlar. Numune yüzeyinin, üzerine düşen demetin normaline göre eğimli olması durumunda 10 nm içeriye doğru uzanan elektron demetinin yolu $1/\cos\theta$ faktörü ile artacaktır. Burada θ gelen demetin normali ile olan açıdır. Yüzey üzerine düşen demet ile numune arasındaki etkileşim, yolun uzunluğunu ve ikincil elektronların emisyon katsayısı artıracaktır. Kontrast (C) açığa,

$$C = \tan\theta d\theta \quad (2.7)$$

şeklinde bağlıdır. $\theta=45^\circ$ için $d\theta=1^\circ$ lik bir açı değişimi %1,75'lik bir kontrast oluştururken, $\theta=60^\circ$ için bu değer %3'e yükselir. Numunenin yeri SEM'in önemli bir unsurudur. Bu yer numunenin uygun açıda görüntülenebilmesi için numunenin hareket ettirilmesi, eğilmesi ve döndürülmesine imkân sağlamalıdır. SEM görüntülerinin üç boyutlu doğasından açı etkisi sorumludur. SEM'de gerçek bir görüntü yoktur. SEM görüntüsünü oluşturan ikincil elektronlar toplanır, yükseltilir ve bir katot ışını tüpünde

görüntülenir. SEM görüntüsü numune alanındaki bilginin katot ışını tüpü alanına taşınması anlamına gelen haritalama sayesinde elde edilir.

SEM'in yarıiletken uygulamalar için en yaygın kullanımı, bir mikroskop olarak kullanıldığında, devre elemanlarının yüzeyinin görüntülenmesi için, çoğunlukla hata analizi sırasında ve örneğin MOSFET kanal uzunluğunun belirlenmesinde, eklem derinliği vb. için kesitsel analiz için devre boyutlarının belirlenmesinde, wafer (levha) seri üretiminde çevrimiçi denetlemelerde ve hat kalınlığı ölçümlerinde kullanılır.



Şekil 2.6. SEM (Scanning Electron Microscope) cihazı

Tümleşik devre incelemelerinde yüzey yüklerini azaltmak veya gidermek çok önemlidir. Bunun için yüzey ince ve iletken bir tabakayla kaplanır veya birincil elektronların sayısı kabaca ikincil ve geri saçılan elektronların sayısına eşit oluncaya kadar demetin enerjisi azaltılır (Faifer *et al.* 2006).

2.12. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi (EDX: Energy Dispersive X-Ray)

Elektromanyetik dalga ve ışınımın madde ile etkileşmesini inceleyen bilim dalına spektroskopi denir. Spektroskopi, yapı tayininde kullanılan analitik bir tekniktir. Spektroskopik yöntemlerle maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek nitel ve nicel analizler yapmak mümkündür. Bu metodun numuneye fiziksel etkisi yok denecek kadar azdır. Numuneye gönderilen ışımın dalga boyu değiştirilebilir ve değişik dalga boylarında numune tarafından soğurulan ışın miktarı ölçülerek sonuçlar analiz edilir. Spektroskopinin bazı türleri mevcuttur ve bunlardan biri olan EDX spektrometresidir. Birçok SEM ve TEM (Geçirmeli Elektron Mikroskobu) cihazlarında EDX bulunmaktadır.



Şekil 2.7. EDX (Energy Dispersive X-Ray) cihazı

EDX (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi), elektron bombardımanı sonucunda x-ışınlarının bir arada toplanması ile elde edilen bilgilerin değerlendirilmesinde kullanılan spektrometredir. Her elementi karakteristik x-ışını spektrumlarına göre, numune içindeki oranlarını yüzde olarak belirleyen bir analiz cihazıdır. Bu cihazın çalışma prensibi; incelenen madde üzerine elektron ışınları yollanır, bu ışınlar numune içinde bulunan elementlerle etkileşime girer ve her element için farklı olan K_{α} , L_{α} ve M_{α} enerji düzeylerinde geriye yansıtılırlar. Bu yansımalar her elementin numune içinde bulunma miktarına bağlı olarak farklı şiddettedir ve her bir elementin madde içinde bulunma miktarını yüzde olarak vermektedir.

2.13. Basit Eşitlikler

XRD kırınım desenlerinden yararlanarak büyütülen kristallerin belli özellikleri tayin edilmektedir. Büyütülen tek kristallerin tanecik büyüklüğü Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D = \kappa\lambda/(\beta \cos \theta) \quad (2.8)$$

Burada $\kappa=0,94$ Scherrer sabiti, $\lambda=1,54050 \text{ \AA}$ x-ışınlarının dalga boyu, β kırınım pikinin maksimum yüksekliğinin yarısının genişliği ve θ Bragg kırınım açısıdır.

Kristalin zorlanma derecesi aşağıdaki formül ile bulunur:

$$\varepsilon = (\beta \cos \theta)/4 \quad (2.9)$$

Kristalin dislokasyon yoğunluğu da şu formülden bulunur:

$$\delta = \frac{15\varepsilon}{a \times D} \quad (2.10)$$

burada a kristalin örgü sabitidir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kristal Büyütme ve Büyütme Prosesleri

Bu bölüm, modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger metodu kullanılarak erime sıcaklıkları 1050°C'ye kadar olan tek kristallerin büyütülmesine imkân sağlayan kristal büyütme sistemi; InSe ikili bileşiğinin ve gümüş (Ag) katkılanarak oluşturulan InSe:Ag kristalinin büyütülmesi ve ikili bileşiklerin büyütülmesindeki deneysel prosedür ve XRD, SEM ve EDX verileri anlatılmaktadır.

3.2. Numunelerin Özellikleri

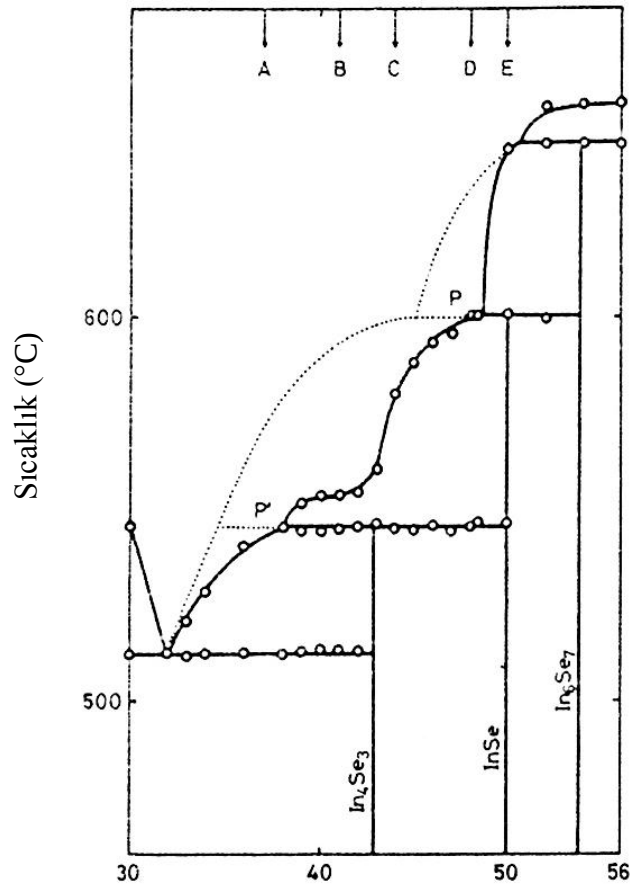
InSe ikili bileşikler tabakalı yapıya sahip olup tabakalı yapılar oldukça fazla anizotropik özelliklere sahiptir. II-VI, II-IV veya III-V grubu yarıiletkenlerdeki gibi 3 boyutlu bağlanma yerine bu kristallerde moleküler bağlanma iki boyutta I. mertebeden iyonik veya kovalent bağlardır. Bu bağlanma şekli, tabakalı yarıiletkenlerin eşsiz özelliklerinde anahtar özelliğine sahiptir ve belirgin bir şekilde diğer klasik yarıiletkenlerin band yapısı, titreşim spektrumu, optik özellikleri ve mekanik özelliklerinden tamamen farklıdır (Segura *et al.* 1983).

İndiyum III-A grubu elementi olup, atom numarası 49, kütle numarası ise 114,818'dir. VI-A grubu elementi olan selenyumun ise atom numarası 34, kütle numarası ise 78,950'dir. Atomlar birbirlerine kovalent veya iyonik bağla bağlanmışlardır her bir tabaka arasında Van-der Waals bağı vardır. InSe'nin dört farklı politipi olup zengin faz diyagramları In_4Se_3 , InSe, In_2S_3 , In_5Se_6 olduğu bilinmektedir. InSe, Se-In-In-Se tabakaları şeklinde kristalleşir (Olguin *et al.* 2003). InSe'nin erime sıcaklığı 660°C'dir. Renkleri koyu siyah olup, D_{3h}^1 , D_{6h}^4 , C_{3v}^5 uzay grubuna sahiptirler.

3.3. InSe Yarıiletkenin Faz Diyagramı

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

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

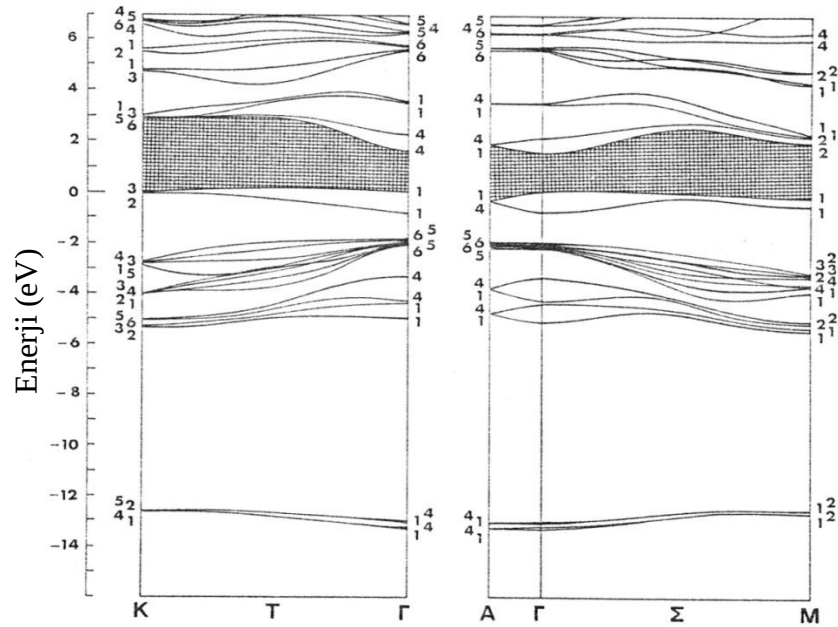


Şekil 3.1. InSe yarıiletken bileşiğinin faz diyagramı (Imai *et al.* 1981)

3.4. InSe Yarıiletken Bileşiklerin Band Yapısı

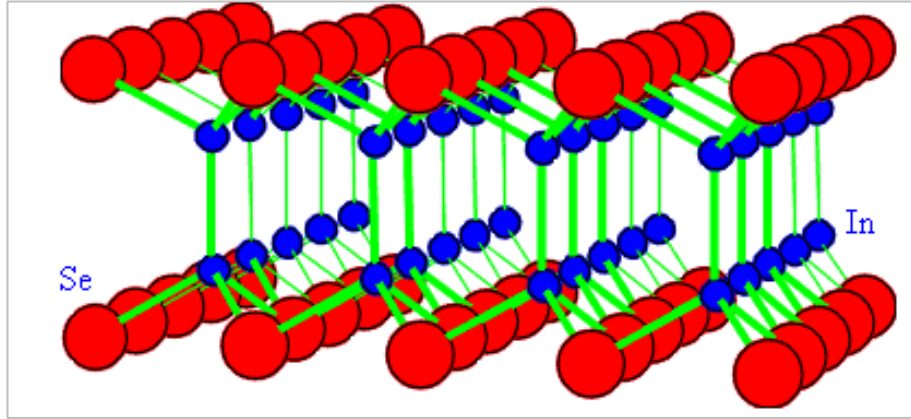
$A^{III}B^{VI}$ bileşiklerden InSe'nin ε -InSe, β -InSe, γ -InSe politipleri mevcuttur. Sırasıyla ε , β ve γ -politiplerinin uzay grupları D_{3h}^1 , D_{6h}^4 , C_{3v}^5 'dir (Schlüter 1973). Bridgman metoduyla büyütülen InSe kristalleri genellikle γ -politipi ile rombohedral (trigonal) bir kristal yapısına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

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



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

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



Şekil 3.3. InSe yarıiletken bileşiğinin birim hücresinin perspektif görünüşü

3.5. Kristal Büyütme Tekniğinin Seçimi

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

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

şeklinde sıralanabilir.

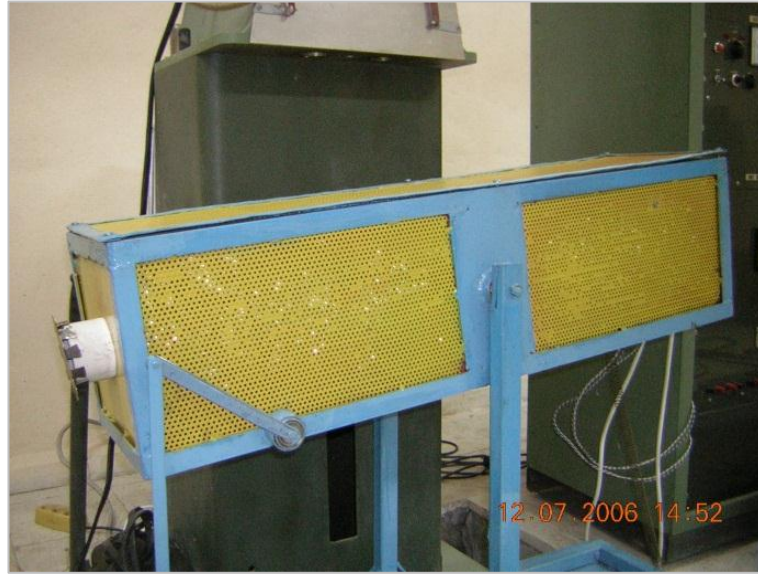
Büyütülmek istenilen yarıiletken bileşiklerde kullanılan elementlerin (In, Se) hem buhar basınçlarının bir hayli yüksek olması hem de ampule yapışma problemleri mevcuttur. Bu tür problemlerin minimuma indirilmesinde en önemli faktör kullanılmak istenilen büyütme tekniğinin seçimidir. InSe kristallerinin büyütülmesinde kristal büyütme laboratuvarı şartlarında modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger büyütme metodu kullanılmıştır. Bu metotta, kapalı bir kuvars tüp içinde eriyik halde bulunan elementlerin, zon sıcaklığının kontrollü değişimiyle büyüme doğrultusunda

kristalleşmeleri sağlanır. Ampul sabit bir konumda bırakılarak iki zonlu fırının sıcaklığı değiştirilir. Böylece kristalleşme, hareketsiz olan ampul içinde gerçekleşeceğinden muhtemel titreşimlerin minimuma indirileceği açıktır.

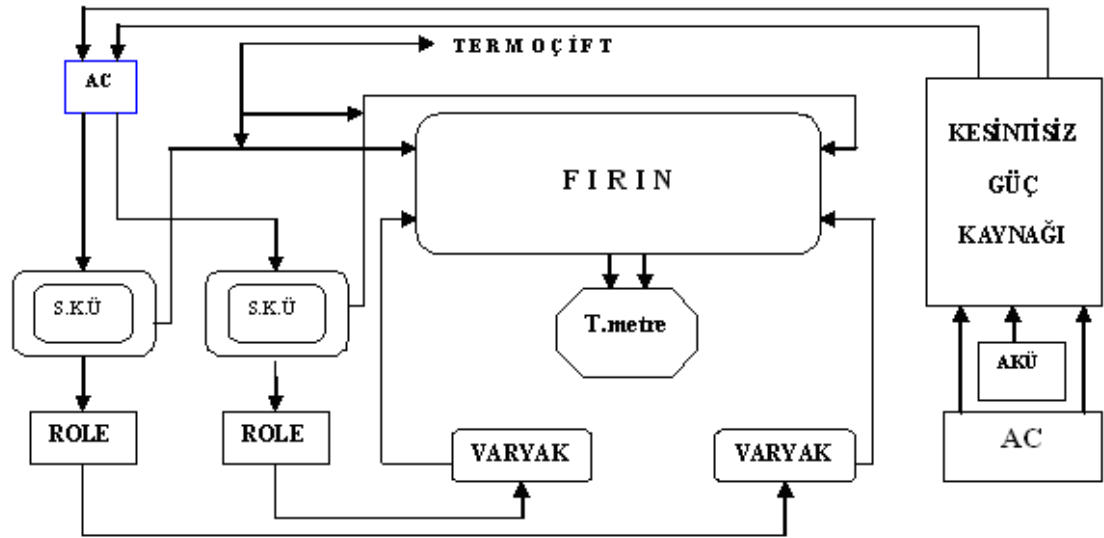
3.6. Kristal Büyütme Fırını

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

Büyütme fırını tüpü iç yarıçapı 4 cm, dış yarıçapı 5 cm olan 1800°C'ye dayanıklı 100 cm uzunluğunda alüminyum boru kullanılarak hazırlanmıştır. 0,8 mm çaplı 4 adet Kanthal rezistans teli 6 mm çap ve 2 mm hatve verilerek spiral şeklinde hazırlanmıştır. Elde edilen spiral rezistansların yalıtımı 4 numara seramik boncuklarla yapılmış ve her bir rezistans için, fırın tüpünün zon başlangıçlarına delinmiş 1 mm çaplı çapraz iki deliğin birinden geçirilip diğerinden çıkarılmak suretiyle sabitleştirilerek, ısıtma rezistansının ikisi birinci zona, diğer ikisi de ikinci zona sarılarak fırın dizayn edilmiştir. Fırın tüpü etrafına sarılan rezistans telden geçen akımın oluşturacağı elektrik ve manyetik alanı sıfırlamak için her bir zona sarılan iki spiralden birinci spiralın zon başlangıç ucu, ikinci spiralın bitiş ucuna birleştirilerek elde edilen iki uç seramik klemenslere bağlanmıştır. Fırın tüpünün her iki zonunun sıcaklık kontrolü için her zonun merkezine açılan 2 mm çaplı deliklerden geçen K-tipi termočift yerleştirilmiştir. Alüminyum borunun ve ısıtıcı telin etrafı zirkonyum battaniye ile sarılarak termal izolasyon sağlanmıştır. Kristalin erime sıcaklığında, çalkalama işleminin gerçekleştirilmesi için küçük bir motor kullanılarak fırının yatay ve dikey pozisyonlar arasındaki hareketi sağlanmıştır. Fırın tüpü 2,5 cm köşebent demirden yapılan kafes kutu içerisine yerleştirildikten sonra, termočift ve elektrik bağlantıları fırının ön paneline monte edilmiştir. İki zonlu kristal büyütme sisteminin fotoğrafı Şekil 3.4'de ve şematik görünüşü ise Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Kristal büyütme fırınının fotoğrafı



Şekil 3.5. Kristal büyütme sisteminin şematik görünüşü

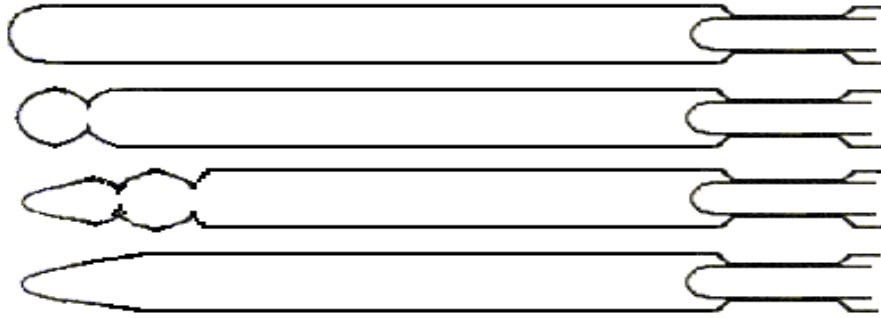
3.7. Kristal Büyütme Prosedüründe Kullanılan Ampuller

Kristal büyütme işleminde cam, kuvars, seramik ve molibden potalar genellikle büyütme ampulleri olarak kullanılırlar. Bu ampuller, yapı içerisinde ve dışında fazlaca kirlilik ihtiva ettikleri gibi sonradan dokunma veya reaksiyon yoluyla da kirlenebilirler.

Bu özel halleri göz önüne alınarak kullanım bakımından avantaj sağlayacak olan ampul seçimi hususunda tercih yapılır. Kuvars ampul kolay şekil verilebilme, yüksek erime sıcaklığına sahip olma ve az kirlilikler ihtiva etmesine rağmen kristal büyütme işleminde kullanılan kuvars ampul içerisinde su buharı, karbon ve sülfür dioksit, oksijen gazı, alüminyum, demir ve titanyum gibi kirlilikler bulunmaktadır. Bu kirlilikleri minimuma indirmek için birçok temizleme işlemi geliştirilmiştir. Kristal büyütülecek ampuller, gaz çıkarma fırınında 1000-1050°C’de 24 saat $\sim 10^{-6}$ mbar vakum altında pişirilerek gazların neden olduğu kirliliklerin ortadan kaldırılmasına çalışılmıştır.

3.8. Kristal Büyütme Ampullerinin Hazırlanması

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



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

3.9. Ampullerin Temizlenmesi

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

- Yüzey kirlerinin uzaklaştırılması için de iyonize su ile yıkanmış,
- Yüzeydeki metalik kirlerin uzaklaştırılması için ampul %40 oranında sulandırılmış HNO_3 ile dolu olarak 4 saat bekletilmiş,
- Ampul de iyonize su ile tekrar çalkalanmış,
- Ampulün iç ve dış çeperlerinde bulunan toz ve yağ parçacıklarının ortadan kaldırılması için 24 saat sıvı temizlik deterjanı ile yıkanarak temizlenmiş,
- Herhangi bir artık bulaşmanın uzaklaştırılması için %40 oranında sulandırılmış HF ile ampulün iç ve dış yüzeyleri 5 dakika süreyle yıkanmış,
- Ampul bir kez daha de iyonize su ile çalkalanıp yüksek kaliteye sahip aseton ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakılmış,
- Dokunmayla kirlenmeyi önlemek için baştan sona yapılan işlemlerin tümünde koruyucu eldiven kullanılmış,
- 45 dakika ultrasonik banyoda bırakılıp kurutma ve koruma altına alınmıştır.

3.10. Bileşen Elementlerin Hazırlanması ve Ampulün Yüklenmesi

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

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

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

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

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

şeklinde stokiyometrik oranlarda alınarak,

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

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

- Hesaplanan oranlarda elementler kesilmiş ve hassas terazi ile (virgülden sonra en az üç anlamlı rakama kadar ölçüm yapabilen) tartılmıştır. Kesme işlemi esnasında meydana gelebilecek kirliliklerin ve oksit tabakasının uzaklaştırılması için elementler 2-3 dakika süreyle HNO_3 içerisinde bekletilmiş ve sırasıyla aseton ve metanol ile yıkanarak organik temizleme gerçekleştirilmiştir.
- Daha sonra ultrasonik banyoda, de iyonize su ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur.
- Temizliği yapılmış 2 ampule elementler aktarılmış ve daha sonra ampullerden birine %0,3 (binde üç) oranında 0,06 g, 5N saflıkta Ag (gümüş) elementi ilave edilmiştir.

Önceden temizlenip hazır bulundurulmuş bir ucu kapatılmış kuvars borular (4-5 mm çapında ve 2-4 cm boyunda) yüklü ampullerin açık olan ucundan içeri sokulmuş ve daha sonra ampul turbo moleküler vakum sistemine (Leybord-Heraeus Leybovac PT 150/4) bağlanmıştır. Basınç $\sim 10^{-6}$ mbar değerine düşüncüye kadar vakumlama yapılmış ve vakum altında iken asetilen-oksijen hamlacıyla ampullerin açık olan ucu uygun olan yerden kapatılarak büyütme işlemine hazır hale getirilmiştir.

3.11. Tek Kristal Büyütmede Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar

Yarıiletken tek kristaller büyütülürken aşağıdaki işlemlerin takip edilmesi gerekmektedir.

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

3.12. Ön Reaksiyonun Önemi

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

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

3.13. Stockbarger ve Bridgman Metoduyla Kristal Büyütme

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

Stockbarger metoduyla kristal büyütmeye Bridgman tekniğinin geliştirilmiş şeklidir. Bridgman tekniğinde sabit sıcaklık gradyentine sahip sabit fırın içinde ampul hareketliken Stockbarger metodunda ampul ve fırın hareketli olmayıp fırın tüpünün sıcaklık gradyenti belirli adımlarla düşürölür. Birinci durumda büyütmek istenilen kristal, fırın tüpü boyunca oluşan sıcaklık gradyenti boyunca yatay veya düşey olarak hareket ettirilebilir. Bu metodlara sırasıyla yatay Bridgman ve düşey Bridgman metotları denilmektedir. Bu metotla kristal büyütmek için genellikle iki zonlu veya üç zonlu fırınlar kullanılmaktadır. Fırının üst zonu bileşiğin erime sıcaklığından 50-100°C fazla, alt zonu ise 50-100°C düşük sıcaklıklarda tutulur. Büyütme ampulü soğutma bölgesine girecek şekilde ucu aşağı doğru olacak pozisyonda yönlendirilir. Bu kristalin bir doğrultuda büyümesini sağlar. Konik şeklindeki uçların en uygun tüp şekilleri olduğu gözlenmiştir. Silika ile etkileşmeyen fakat onun yumuşama sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta eriyen elementler silika ampul içinde büyütebilir.

Silika ampul oturağının sıcaklık gradyenti boyunca sabit hızlarla indirilmesi için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Potanın oturağı bir metal çubuk üzerine oturtulur. Bu çubuk

mekanik olarak ya elle ya da bir elektrik motoru ile aşağı indirilir. İnme hız 0.05-0.10 cm/saat arasında değişmektedir. Daha nitelikli kristaller için daha düşük iniş hızları gerekmektedir. Silika ampulün bir seramik çubuk yerine bir metal çubuk üzerine oturtulmasının sebebi ısı akışının kristal boyunca olmasını sağlamak içindir. Fırın içindeki izotermeler yatay doğrultuda oluşmaktadır. Bunun sonucu olarak büyümekte olan, katı-sıvı ara yüzeyindeki sıcaklık izoterm eğrileri de yatay doğrultuda oluşur.

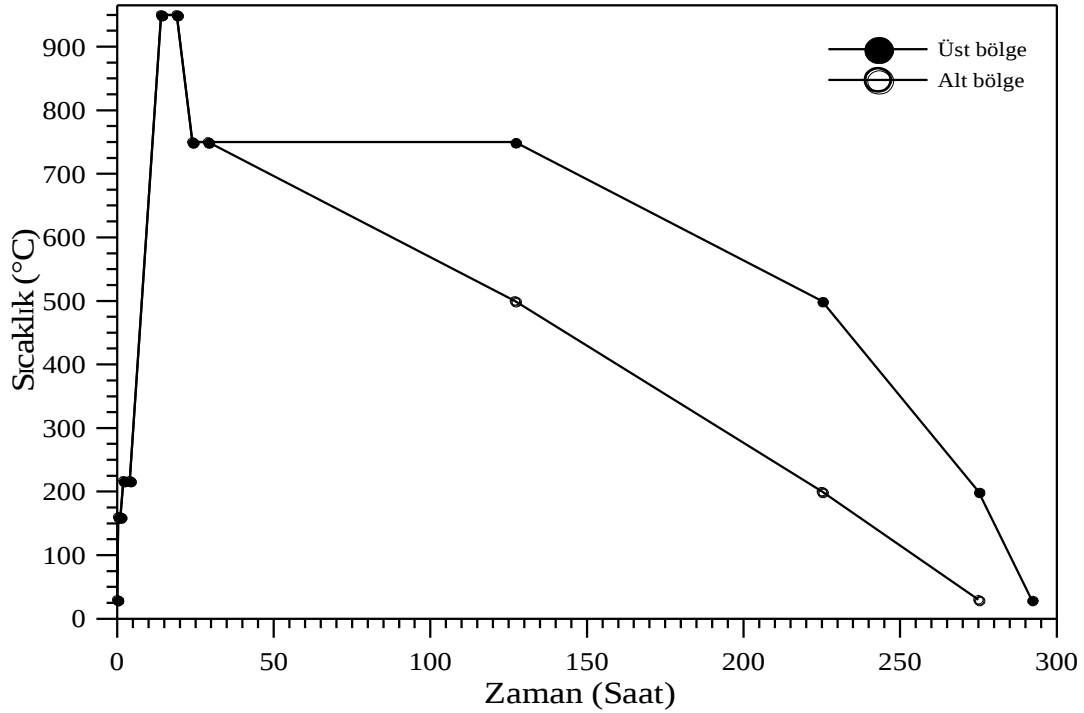
Stockbarger metoduyla kristal büyütmek için genellikle yaklaşık $25^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ sıcaklık gradiyenti uygun olmakla beraber bazı kristaller için daha keskin gradiyentler gerekebilir. Kristalleşmenin ampulün ucundan başlayıp yukarı doğru devam etmesini sağlamak için ampul oluşturulan sıcaklık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

3.14. InSe ve InSe:Ag Kristallerinin Büyütülmesi

Komponent elementlerin ön reaksiyonu için kapatılmış ampuller kanthal DSD-Cr-Al-Fe alaşımı telden dizayn edilen kafes içerisine yerleştirildikten sonra kafesin iki ucundan yapılan bağlantı telleri vasıtasıyla çalkalama fırınına, belirlenen uygun mesafesine, fırın tüpüne paralel olacak şekilde tespit edilmiştir. Çalkalama fırınının sıcaklık gradiyenti (Gürbulak 1992), tarafından hazırlanmış ve büyütmeye sisteminin şematik görünüşü şekil 3.5’de verilmiştir.

Bazı araştırmacıların (Irie *et al.* 1979; Shih *et al.* 1986), belirttiği polikristalin öğütülüp ikinci bir ampule transfer edilmesinin oksitlenme ve selenyum kaybına neden olacağı fikri dikkate alınarak büyüülecek kristallerin tek ampulde ve tek aşamada büyüülmesinin denenmesi ve sonucun incelenmesi amacıyla InSe kristalinin bu metotla büyüülmesine karar verilmiş ve bu çalışmada tek kristal büyütmeye işlemi tek adımda yapılmıştır. Kristallerin büyüülmesinde uygulanan sıcaklık programı Şekil 3.7’de verilmiştir

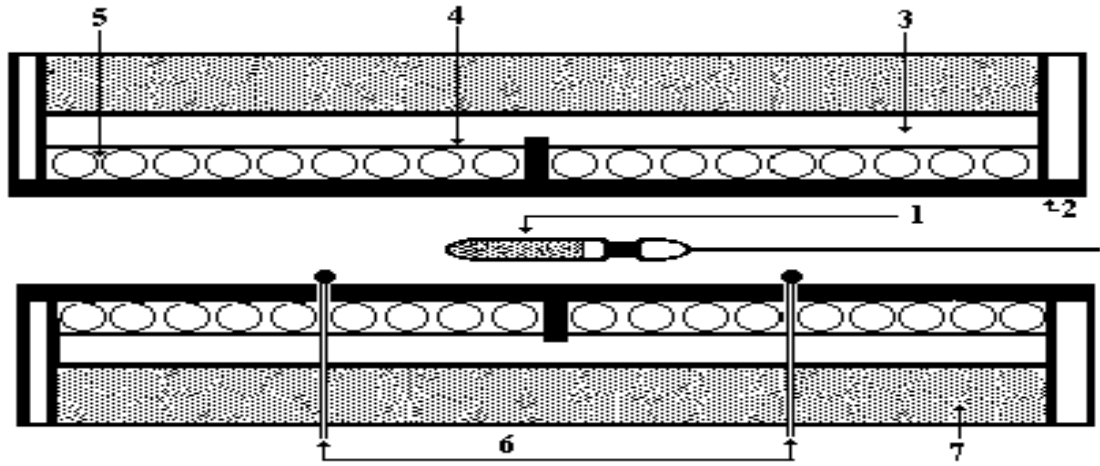
In, Se ve Ag ile kapatılan ampuller kesit diyagramı Şekil 3.8’de verilen iki zonlu büyütme fırınına paralel olarak yerleştirilmiştir. Seçilen ısıtma programı programlanabilir sıcaklık kontrol ünitesine (PSKÜ) set edilerek büyütme işlemine geçilmiştir.



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

InSe ve InSe:Ag karışımı Şekil 3.7’den görüldüğü gibi, termal iletkenlik sonucu indiyumun reaksiyona girip selenyumu eriteceği göz önünde bulundurularak fırının alt ve üst zon sıcaklıkları sırasıyla 20 dakika içerisinde 160°C’ye yükseltilmiş, indiyumun erime sıcaklığından ($In_{e.s.}$: 157°C) yukarı olmasına ve selenyumun erime sıcaklığından ($Se_{e.s.}$: 217°C) aşağı olmasına dikkat edilerek In ile Se arasında reaksiyon başlatılmıştır. Bu durum ampul içerisinde meydana gelen sıcaklığın ve basıncın ani artmasını engelleyecektir. Bu sıcaklıkta 40 dakika bekletildikten sonra, 1 saat içerisinde 215°C’ye çıkılmış ve bu sıcaklıkta 2 saat muhafaza edilmiştir. Çünkü 215°C’de In ve Se arasında oluşan ekzotermik reaksiyon devam ettiğinden dolayı meydana gelebilecek patlama veya ampulde çatlama gibi risklerin tamamıyla ortadan kalkması için geniş zamana ihtiyaç duyulmaktadır. Selenyum 700°C ile 900°C arasında yüksek buhar basıncına

sahip olduğu için, 10 saatte 950°C'ye çıkılıp 1 saat bekletilmiş ve 4 saat indiyum ve selenyumun homojen dağılımını sağlamak için fırın $\approx 40^\circ$ 'lik açı yapacak şekilde aşağı-yukarı hareket ettirilerek çalkalanma işlemine maruz bırakılmış ve fırın yatayla 60-70°'lik açı yapacak şekilde sabitleştirilmiştir. 5 saat içerisinde sıcaklık 750°C'ye düşürülmüş ve 5 saat bu sıcaklıkta bekletilmiştir.



Şekil 3.8. Yatay büyütme fırını; 1.Kuvars ampul, 2. Alüminyum tüp, 3. Zirkonyum battaniye, 4. Alüminyum folyo, 5. Kanthal rezistans (Cr-Al-Fe), 6. Termoçift, 7. Hava boşluğu

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

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

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Deney Sistemleri ve Ölçülerin Alınması

Modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülen teknolojiye yer bulmaya aday $A^{III}B^{VI}$ bileşiklerinden InSe ve InSe:Ag ikili bileşiklerinin, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), EDX (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumu) ve XRD (X-ışınları Kırınımı) ölçümleri alınarak değerlendirilmeleri yapılmıştır.

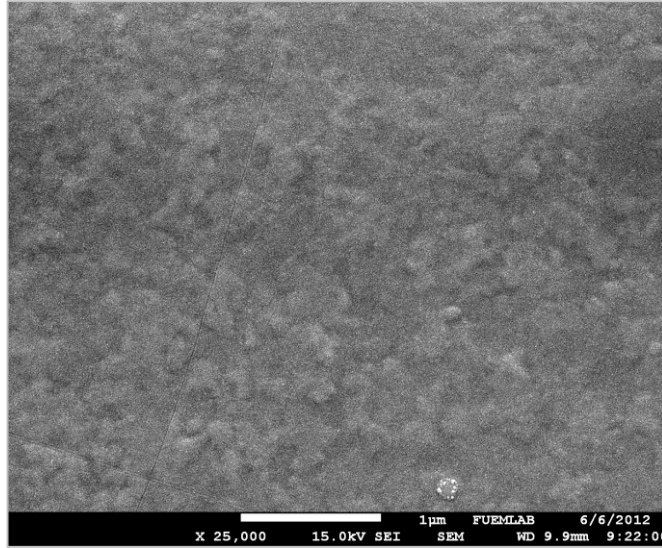
4.2. InSe ve InSe:Ag İkili Yarıiletkenlerin Yüzey Morfolojisi ve EDX Analizi

Modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülen InSe ve InSe:Ag ikili bileşiklerin yüzeysel görüntüleri SEM tekniği ile elde edilmiştir. Maddelerin yüzey tabakalarını inceleme tekniklerinden en çok kullanılanlardan birisi SEM tekniğidir. Görüntüleme işleminin net ve kaliteli olması için InSe ve InSe:Ag numunelerinin yüzeyi altın ile kaplanmıştır. Altın elektron demeti ile numune arasındaki iletimi sağlamaktadır.

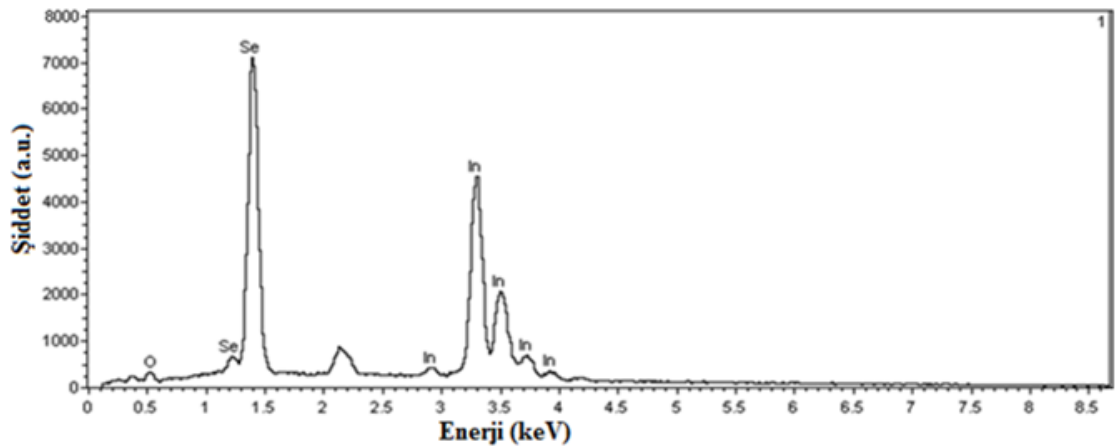
InSe ve InSe:Ag ikili bileşiklerinin 15 kV'de 25 000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.1'de SEM görüntülerinden InSe ikili bileşiğin homojen bir yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir. InSe bileşiğinin SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre hekzagonal yapıda büyüdüğünü ve taneciklerin ortalama büyüklüğü yaklaşık olarak 40-150 nm civarında olduğu bulunmuştur.

Bileşiklerin içinde hangi elementlerin olduğu ve bu elementlerden yüzde atomik olarak ne kadar yapıda var olduğunu belirlemek için EDX analizi yapılmış ve Şekil 4.2'de InSe ikili bileşiğin EDX grafiği verilmiştir. XRD ve SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, XRD analizi sonucunda elde edilen tanecik büyüklükleri SEM görüntüleri ile aynı büyüklükte olduğu doğrulanmıştır. Şekil 4.3'de SEM görüntüsü verilen cam taban üzerine (Viswanathan *et al.* 2005) tarafından hekzagonal yapıda

büyütülen polikristal InSe filmin yapısal parametreleri olan dislokasyon yoğunluğu ($3,235 \times 10^{15} \text{ lin/m}^2$) ve zorlanma derecesi ($3,158 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{m}^{-4}$) bu çalışmada büyütülen ikili bileşikler için bulunan değerlerle uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.



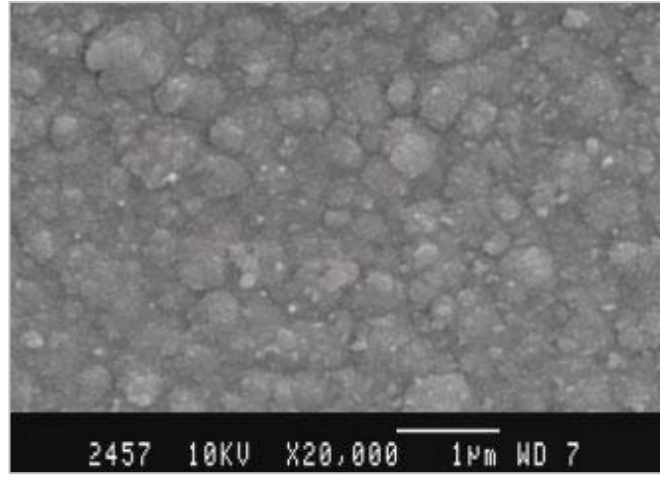
Şekil 4.1. InSe ikili bileşiğin SEM görüntüsü



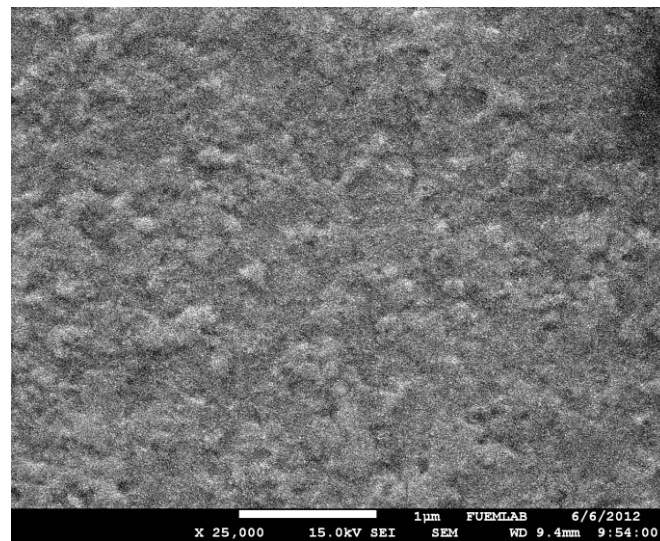
Şekil 4.2. InSe ikili bileşiğin EDX spektrumu

Şekil 4.4’de InSe:Ag ikili kristalin SEM görüntüsü ve Şekil 4.5’de de EDX grafiği gösterilmektedir. %0.01 oranında katkılanan gümüş elementi InSe bileşiğinin yapısında değişmeye sebep olmamıştır. SEM görüntülerine göre taneciklerin ortalama büyüklüğü

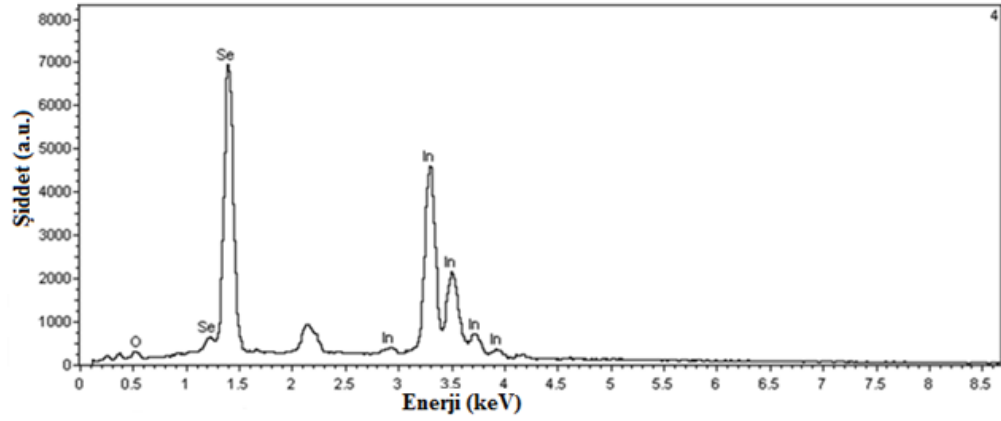
yaklaşık olarak 75-120 nm civarında olduğu gözlenmiştir. Ayrıca filmlerin düz ve homojen yüzeye sahip oldukları bulunmuştur. InSe ve InSe:Ag ikili yarıiletkenlerin SEM görüntüleri incelendiğinde tanecik büyüklüklerin birbirlerine yakın oldukları ve yüzeylerinin parlak, homojen olarak büyüdüğü, büyütülen numunelerin farklı yerlerinden alınan EDX spektrumlarının birbirine yakın çıkması, yüzeyin yüksek homojenliğe sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Bu sonuçlara yakın değerler (Viswanathan *et al.* 2005) tarafından da bulunmuştur.



Şekil 4.3. Polikristal InSe ince filmin SEM görüntüsü (Viswanathan *et al.* 2005)



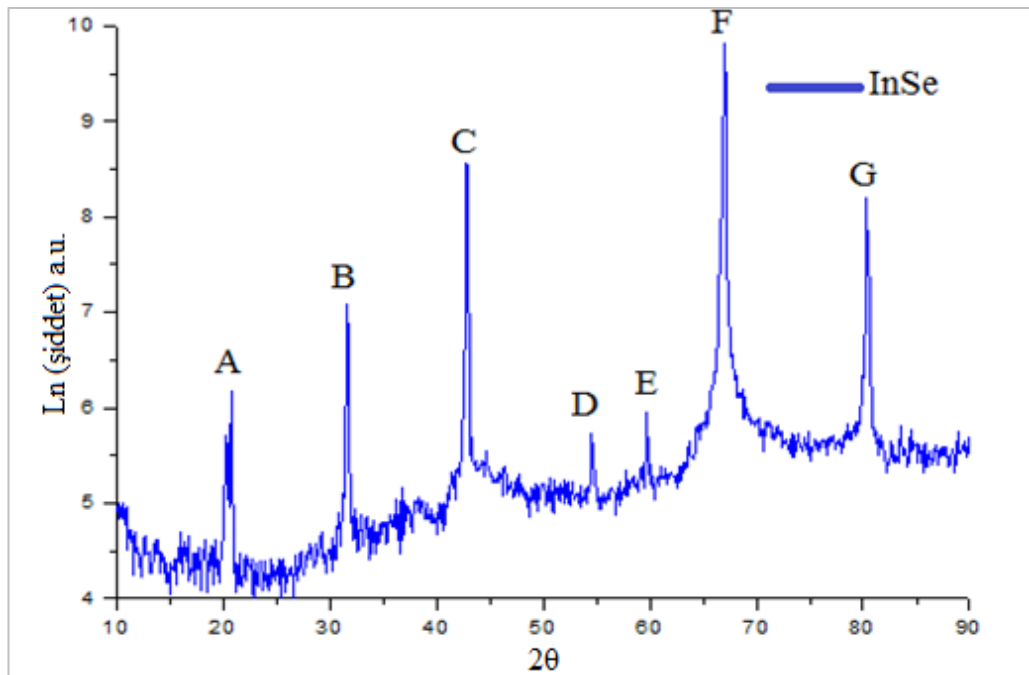
Şekil 4.4. InSe:Ag ikili bileşiğin SEM görüntüsü



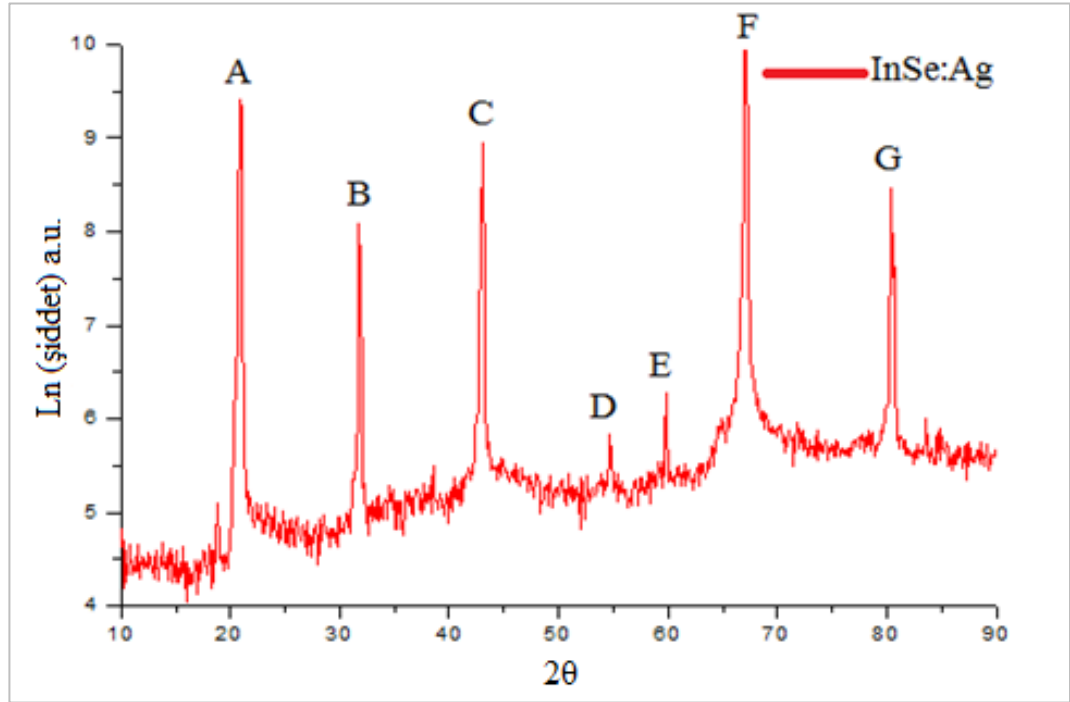
Şekil 4.5. InSe:Ag ikili bileşiğinin EDX spektrumu

4.3. InSe ve InSe:Ag İkili Yarıiletkenlerin Yapısal Analizi (XRD Ölçümleri)

Büyütülen InSe ve InSe:Ag ikili yarıiletkenlerinin yapısal analizi Cu, K_{α} radyasyonu kullanan 10° 'den 90° 'ye değişen 2θ ve $0,1^{\circ} s^{-1}$ tarama oranını kullanan ve dalga boyu $\lambda=1,54050 \text{ \AA}$ olan (Rigaku Miniflex) x-ışını kırınım cihazı ile yapılmış ve elde edilen kırınım desenleri Şekil 4.6-7'de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.6. InSe ikili bileşiğin XRD kırınım deseni



Şekil 4.7.InSe:Ag ikili bileşiğın XRD kırınım deseni

Büyütölen ikili kristallerin tanecik büyüklüğü, dislokasyon yoğunluğu ve zorlanma derecesi sırasıyla denklem (2.8), (2.9) ve (2.10) kullanılarak bulunmuş ve çizelge 5.1’de verilmiştir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

5.1. InSe ve InSe:Ag İkili Bileşiklerin Büyütülmesi

InSe, GaSe ve GaTe gibi tabakalı yapıya sahip kristallerin, başta kuantum elektronığı uygulamaları olmak üzere, güneş enerjisi dönüştürücülerinde, polimer Schottky diyot, kapasitör ve mikrobatarya teknolojisinde önemli yer aldıkları belirtilmiştir (Dzhafarova *et al.* 1991). Büyütülen kristallerin deneysel ölçülere uygun olmaları, teknolojiye kullanılabilir niteliklerde ve tek doğrultuda büyütülmeleri önemlidir. Bu amaçla, iç yarıçapı 4 cm, dış yarıçapı 5 cm olan, 1800°C'ye dayanıklı 100 cm uzunluğunda alüminyum borunun kullanıldığı iki bölgesi (zonlu) ve yatayla 60-70° açı yapacak şekilde 20-1050°C erime sıcaklığına sahip tüm bileşiklerin büyütülmesine uygun bir kristal büyütme fırını (Gürbulak 1997) tarafından dizayn edilmiş ve sıcaklık kalibrasyonu yapıldıktan sonra, tek kristal büyütme işlemi için uygun olduğu, birçok ikili bileşik büyütülerek test edilmiştir (Şekil 3.4).

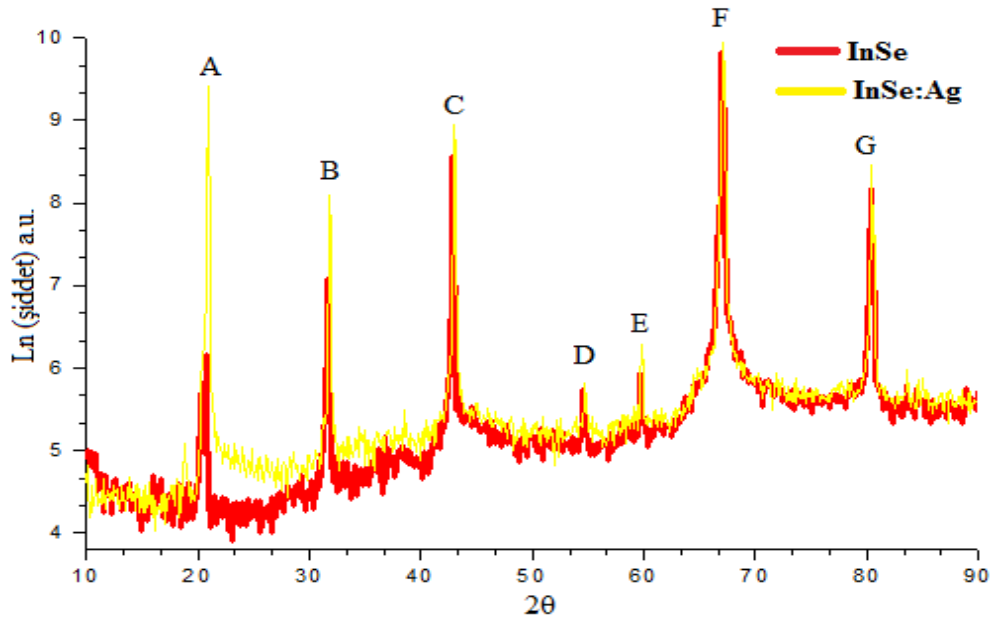
Modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger metodu ile yaklaşık 12 günde aynı şartlar ve 10^{-6} torr vakum altında büyütülen InSe ve InSe:Ag ikili bileşiklerin ayna gibi parlak, pürüzsüz, deneysel veriler alınabilecek büyüklüklerde ve homojen yüzeylere sahip oldukları ve bu sonuçların (Gürbulak 1997; Duman 2006) çalışma sonuçlarıyla uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Deneysel ölçüler için yarıçapı 4 mm ve boyu 70 mm olan külçe InSe ve InSe:Ag yarıiletkenlerden mikrometre kalınlığında atma düzlemlerinden yarılarak elde edilen numunelerde herhangi bir mekanik parlatma işlemine ihtiyaç duyulmadığı gibi, bu kristallerin oksijen ile reaksiyona girme hızlarının oldukça düşük olması nedeniyle kimyasal temizleme işlemine de gerek duyulmamıştır.

InSe kristalinde tabakalar içine metal atomlarının girmesi ile örgü dinamiğinde ve band yapısında gözlemlenebilir yapısal değişiklikler meydana getirdiği (Julien *et al.* 1988; Balkanski *et al.* 1991) ve kristallerin tabakaları arasındaki Van der Waals ve kovalent bağların basınçla değişebileceği belirtilmiştir (Gauthier *et al.* 1989). Ag elementinin

katkılanması neticesinde, InSe ikili bileşiğinde literatürde belirtilen bazı değişimler meydana getirmiştir.

5.2. InSe ve InSe:Ag İkili Bileşiklerin XRD, SEM ve EDX Analizleri

Teknolojide birçok alanda kullanılabilen tabakalı yapıda olan III-VI grubuna ait InSe ve gümüş (Ag) katkılı InSe tek kristallerinin yapısal analizlerini incelemek amacıyla yapılan bu çalışmanın ilk ayağında, tek kristaller büyütülmüş, büyütülen ikili bileşiklerin XRD, SEM ve EDX sistemleri kullanılarak kristallerin görüntü ve XRD spektrumları (Şekil 5.1) alınmıştır. InSe ve InSe:Ag ikili bileşiklerin EDX, SEM ve XRD analizleri incelenerek bazı kristal özellikleri ise çizelge 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. InSe ve InSe:Ag ikili bileşiğin XRD kırınım deseni A: (004), B: (006), C: (008), D: (311), E: (027), F: (0012), G: (0018).

Büyütülen ikili kristallerin düzlemler arası mesafeleri (d) denklem (2.2) yardımı ile elde edilmiş ve bulunan düzlemler arası mesafeler literatürdeki düzlemler arası mesafelerle karşılaştırılıp çizelge 5.2 ve çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. InSe ve InSe:Ag ikili bileşiklerin bazı kristal özellikleri (D: tanecik büyüklüğü, ε : dislokasyon yoğunluğu, δ : zorlanma derecesi).

Numune	2 θ	hkl	D (nm)	$\varepsilon \times 10^{-4}$ (lin/m ²)	$\delta \times 10^{15}$ (lin ⁻² m ⁻⁴)
InSe	20,68	004	58,13	6,29	0,41
	31,62	006	64,27	5,63	0,33
	42,85	008	73,85	4,90	0,25
	66,88	0012	60,41	5,99	0,37
InSe:Ag	20,88	004	76,89	4,71	0,20
	31,77	006	78,17	4,63	0,19
	43,05	008	77,95	4,64	0,19
	66,99	0012	58,77	6,16	0,34

Çizelge 5.2. InSe ikili yarıiletkenin XRD sonuçları.

Pik	2 θ	Şiddeti	d ₀	d _{deney}	hkl	Yapı
A	20,68	449,07	4,170	4,290	004	Hekzagonal
B	31,62	1156,57	2,773	2,827	006	Hekzagonal
C	42,85	5228,96	2,080	2,109	008	Hekzagonal
D	54,51	308,08	1,663	1,682	311	Hekzagonal
E	59,71	380,47	1,536	1,547	027	Hekzagonal
F	66,88	18343,43	1,386	1,398	0112	Hekzagonal
G	80,42	3555,13	1,187	1,193	0018	Hekzagonal

Çizelge 5.3. InSe:Ag ikili yarıiletkenin XRD sonuçları.

Pik	2 θ	Şiddeti	d ₀	d _{deney}	hkl	Yapı
A	20,88	12161,62	4,170	4,251	004	Hekzagonal
B	31,77	3255,89	2,918	2,814	006	Hekzagonal
C	43,05	7670,03	2,103	2,099	008	Hekzagonal
D	54,70	339,23	1,672	1,676	311	Hekzagonal
E	59,80	531,99	1,549	1,545	027	Hekzagonal
F	66,99	20776,94	1,394	1,397	0012	Hekzagonal
G	80,42	4707,91	1,187	1,193	0018	Hekzagonal

Büyütülen InSe ve InSe:Ag ikili yarıiletkenlerin yapısal analizi XRD tekniği ile gerçekleştirilmiştir. İkili kristallerin XRD sonuçları Şekil 4.6-7’de verilmiştir. InSe ikili yarıiletkenin XRD sonuçlarına göre büyütülen numunenin hekzagonal yapıda büyümüş olduğu ve en şiddetli pikin $2\theta=66,88^\circ$ ’ye ve diğer piklerin ise (004), (006), (008), (311), (027) ve (0018) düzlemlerine karşılık geldiği gözlenmiştir. Şekil 4.6-7’den ikili bileşiklerin literatürdeki birçok çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür. $2\theta=20,68^\circ$ olan A piki (004) düzlemine karşılık geldiği gözlenmiş ve bu sonuç (Gysling *et al.* 1992; Choi *et al.* 2003; Viswanathan *et al.* 2004; Viswanathan *et al.* 2005; Hirohata *et al.* 2006; Ateş *et al.* 2008; Siciliano *et al.* 2011a) çalışmalarıyla doğrulanmıştır. $2\theta=31,62^\circ$ olan B piki (006) düzlemine karşılık geldiği (Gysling *et al.* 1992; Mosca *et al.* 2002; Choi *et al.* 2003; Viswanathan *et al.* 2004; Hirohata *et al.* 2006; Mustafa *et al.* 2010; Siciliano *et al.* 2011a) belirlenmiştir. $2\theta=42,85^\circ$ ’ye karşılık gelen C piki (008) düzlemine karşılık geldiği, (Viswanathan *et al.* 2004; Hirohata *et al.* 2006; Siciliano *et al.* 2011a) ve $2\theta=54,51^\circ$ olan D piki (311) düzlemi ile eşleştiği ve (Gysling *et al.* 1992; Park *et al.* 2006) çalışmalarıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir. $2\theta=59,71^\circ$ olan E piki (027) düzlemine karşılık geldiği bulunmuş (Balitskii *et al.* 1998), $2\theta=66,88^\circ$ olan F piki (0012) düzlemine karşılık geldiği, (Hirohata *et al.* 2006; Siciliano *et al.* 2011a) ve $2\theta=80,42^\circ$ olan G piki (0018) düzlemi ile uyduğu ve (Mosca *et al.* 2002) ile aynı olduğu görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada büyütülen ikili kristallerin XRD kırınım pikleriyle benzer olmayan (uyuşmayan) çalışmalarda (Fujiwara and Igasaki 1997; Vassilev *et al.* 1998; Kobbi *et al.* 2001; Gordillo and Calderon 2003; Park *et al.* 2003; Gopal *et al.* 2005; Sreekumar *et al.* 2006; Sreekumar *et al.* 2008; Siciliano *et al.* 2011b) olduğu ve bunun temel sebebi yapılan çalışmaların farklı büyütme teknikleri, stokiyometrik oranlar ve büyütme ortamlarının farklı olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

InSe:Ag ikili yarıiletkenin XRD kırınım pikleri incelendiğinde, InSe:Ag kırınım piklerinin şiddetinin artmasına rağmen, kristal tanecik büyüklüğünün birbirine yakın çıktığı gözlenmiştir. InSe ile InSe:Ag ikili yarıiletkenlerine ait olan çizelge 5.2 ile çizelge 5.3 karşılaştırıldığında her iki kristalin de hemen hemen aynı 2θ değerlerinde pik verdikleri ve aynı Miller indislerine sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Bragg kırınımı

yasasından yararlanarak InSe:Ag kristaline ait deneysel d değerleri hesaplanmıştır. (Zolfaghari *et al.* 1996), Bridgman metodu ile büyütülen InSe filmlerin genellikle γ -politipli hekzagonal yapıya sahip olduklarını belirtmiştir. InSe:Ag yarıiletkenin de hekzagonal yapıya sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca hekzagonal yapılar için uygun olan

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.1)$$

denklemini kullanılarak InSe kristali için hesaplanan latis parametreleri $a=4,002 \text{ Å}$ ve $c=17,160 \text{ Å}$ olan, InSe:Ag kristaline ait $a=4,619 \text{ Å}$ ve $c=17,003 \text{ Å}$ olan örgü sabitleri bulunmuş ve literatürdeki (JCPDS-Card No: 34-1431) verilen temel değerlerle ($a=4,005 \text{ Å}$ ve $c=16,640 \text{ Å}$) uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada hem InSe hem de InSe:Ag ikili yarıiletkenlerin XRD kırınım pikleri incelendiğinde, InSe tek kristal olarak büyümüş ve herhangi bir $\text{In}_{1-x}\text{Se}_x$ piki gibi farklı oranlarda numune büyümesine rastlanmamıştır. InSe ve InSe:Ag kristallerinin yapıları hekzagonal olarak büyümüş ve hemen hemen aynı 2θ değerlerinde pik vermiş olup gümüş katkılama InSe kristalinin piklerini şiddetlendirmiştir. Şiddete bağlı çalışmalarda, bu numunelere Ag katkılama pik şiddetlenmesi için iyi bir etken olarak görülmektedir. InSe ve InSe:Ag ikili bileşiklerin SEM görüntülerine göre taneciklerin ortalama büyüklüğü yaklaşık olarak InSe için 40-150 nm ve InSe:Ag için 75-120 nm civarında olduğu gözlenmiştir. Numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeylerinin parlak ve homojen oldukları, tanecik büyüklüklerinin ise birbirlerine yakın oldukları gözlenmiş ve XRD analizi sonucunda elde edilen tanecik büyüklükleri ile birbirlerini destekler nitelikte olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.2 ve şekil 4.5 InSe ve InSe:Ag EDX spektrumlarını göstermektedir. EDX analizleri 1 µm 'lik bir noktaya odaklanılarak ve yaklaşık $(0,89\text{µm} \times 0,44\text{µm})$ 'lik bir alanın taranması ile gerçekleştirilmiştir.

Kristal büyütme işleminde önem arz eden stokiyometrik oranlar belirlenirken; indiyum elementi ağırlıkça %61,17 selenyum elementi ise ağırlıkça %38,83 olarak alınmıştır. EDX sonuçları incelendiğinde indiyum elementi ağırlıkça %57,12 selenyum elementi %38,08 ve oksijen elementi ise %4,81 olarak verilmiştir. Numunelerin farklı noktalarında yapılan analizlerin sonucu olarak In+2 ve O-2 (oksijen) elementinin beklenildiği gibi malzemenin her tarafına homojen bir biçimde ve In+2 elementi InSe tek kristalinde uniform bir şekilde dağılmıştır. InSe tek kristalinde bileşik oluşturmayan oksijen yüzdesinin çok düşük olduğunu söylenebilir. Ayrıca EDX spektrumuna bakıldığında katkılanan gümüş elementinin pik şiddetinin görünmemesi gümüşün enerji aralığının spektrumda gösterilen aralığa düşmemiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Burada, indiyum ve selenyum miktarları beklenen değerlere yakın çıkmış, ayrıca düşük bir miktarda oksijen elementinin indiyum ile bağ yaptığı belirlenmiştir. InSe ve InSe:Ag ikili yarıiletkenlerinin analizi esnasında herhangi bir safsızlık oluşumu gözlenmemiş ve bu sonuç SEM görüntülerinde açıkça görülmekte olup XRD kırınım pikleriyle de doğrulanmıştır.

KAYNAKLAR

- Abd El-Moiz, A. B., 1993. Optical investigations on $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ thin films (I). *Physica B*, 191, 293-302.
- Ateş, A., Kundakçı, M., Astam, A., Yıldırım, M., 2008. Annealing and light effect on optical and electrical properties of evaporated indium selenide thin films. *Physica E*, 40 (2008), 2709-2713.
- Balitskii, O.A., Lutsiv, R.V., Savchyn, V.P., Stakhira, J.M., 1998. Thermal oxidation of cleft surface of InSe single crystal. *Materials Science and Engineering B*, 56 (1998), 5-10.
- Balkanski, M., 1991. Layered intercalation compounds. 11Th General Conf. Of Condensed Matter Division of the European Physical Soc., Exeter, England.
- Blasi, C.D., Micocci, G., Mongelli, S., Tepore, A., 1982. Large InSe crystal growth from stoichiometric and non-stoichiometric melts. *J. Cryst. Growth*, 57, 482-486.
- Camassel, J., Merle, P., Mathieu H., Chevy, A., 1978. Excitonic absorption-edge of indium selenide. *Phys. Rev. B*, 17, 4718-4725.
- Celustka, B., Popovic, S., 1974. The synthesis of In_5Se_6 and In_2Se from InSe by zone melting process. *J. Phys. Chem. Solids*, 35, 287-289.
- Chevy A., Kuhn, A., Martin, M.S., 1977. Large InSe monocrystals grown from a non-stoichiometric melt. *J. Cryst. Growth*, 38, 118-122.
- Choi, In-Hwan., Yu, P.Y., 2003. Properties of phase-pure InSe films prepared by metalorganic chemical vapor deposition with a single-source precursor. *Journal of Applied Physics*, 93 (8), 4673-4677.
- Depeursinge, Y., Doni, E., Girlanda, R., Baldereschi, A., Maschke, K., 1978. Electronic properties of layer semiconductor InSe. *Solid State Commun*, 27 (12), 1449-1453.
- Drapak, S.I., Gavrylyuk, S.V., Kovalyuk, Z.D., Lytvyn, O.S., 2011. Negative Capacitance of Native Oxide Films on (0001) InSe Fracture Surfaces. *Neorganicheskie Materialy*, 47 (8), 940-945.
- Duman S., 2006. n-InSe ve n-InSe:Sn Tek Kristallerinin Yasak Enerji aralığına Elektrik Alanın Etkisi ve n-InSe:Sn Yarıiletkeninin Schottky Kontak Davranışı. Doktora Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Dzhafarova, S.Z., Ragimova, N.A., Abutalybov, G. I., Natig, B. A., 1991. Spectroscopy of intracenter transitions and excitons in a $\text{TlGaS}_2\text{-Nd}_2\text{S}_3$ crystal. *Sov. Phys. Solid. State*, 33 (3), 413-415.
- Faifer, V.N., Current, M.I., Schroder, D.K., 2006. Characterization of ultrashallow junctions using frequency-dependent junction photovoltage and its lateral attenuation. *Applied Physics Letters*, 89 (15), 151123.
- Fujiwara, T., Igasaki, Y., 1996. The effects of pulsing the current in galvanostatic electrodeposition technique on the composition and surface morphology of In – Se films. *Journal of Crystal Growth*, 178 (1997), 321-334.
- Gauthier, M., Polian, A., Besson, J., Chevy, A., 1989. Optical-properties of gallium selenide under high-pressure. *Physical Review B*, 40 (6), 3854-3837.
- Gnatenko, P., Zhirko, I., 1987. Exciton absorption and luminescence of indium selenide crystals. *Phys. Stat. Sol. (B)*, 142, 595-604.

- Gopal, S., Viswanathan, C., Karunakaran, B., Narayandass, S.K., Mangalaraj, D., Yi, J., 2005. Preparation and characterization of electrodeposited indium selenide thin films. *Cryst. Res. Technol.*, 40 (6), 557-562.
- Gordillo, G., Calderon, C., 2003. CIS thin film solar cells with evaporated InSe buffer layers. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 77 (2003), 163-173.
- Gouskov, A., Camassel, J., Gouskov, L., 1982. Growth and characterization of III-VI layered crystals like GaSe, GaTe, InSe, $\text{GaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ and $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}$ Progress in. *Crystal Growth and Characterization of Materials*, 5 (4), 323-413.
- Gürbulak, B., 1992. Üçlü (Ternary) CuInSe_2 Tek Kristallerin Büyütülmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bil. Enst. Erzurum (yayınlanmamış).
- Gürbulak, B., 1997. İkili (InSe, InSe:Er, GaSe, GaSe: Gd) ve Üçlü (TlGaSe_2 , TlGaSe_2 : Gd) Tek Kristallerin Büyütülmesi Soğurma ve Elektriksel Özelliklerin İncelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bil. Enst. Erzurum (yayınlanmamış).
- Gürbulak, B., Yıldırım, M., Ateş, A., Doğan, S., Yoğurtçu Y.K., 1999. Growth and temperature dependence of optical properties of Er doped and undoped n-type InSe. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, 5133-5136.
- Gysling, H. J., Wernberg, A. A., Blanton, T. N., 1992. Molecular Design of Single-Source Precursors for 3-6 Semiconductor Films: Control of Phase and Stoichiometry in In_xSe_y Films Deposited by a Spray MOCVD Process Using Single-Source Reagents. *Chem. Mater.*, 4, 900-905.
- Hasegawa, Y., Abe, Y., 1982. Electrical and optical characteristics of a Schottky barrier on a cleaved surface of layered semiconductor InSe. *Phys. Stat. Sol. A*, 70, 615.
- Hirohata, A., Moodera, J.S., Berera, G.P., 2006. Structural and electrical properties of InSe polycrystalline films and diode fabrication. *Thin Solid Films*, 510 (2006), 247-250.
- Imai, K., Suzuki, K., Haga, T., Haegawa, Y., Abe, Y., 1981. Phase diagram of In-Se system and crystal growth of indium monoselenide. *Journal of Crystal Growth*, 54, 501-506.
- Irie, T., Endo, S., Kimura, S., 1979. Electrical-Properties of p-type and n-type CuInSe_2 Single-Crystals. *Japanese Journal of Applied Physics* 18 (7), 1303-1310.
- Jouanne, M., Julien, C., Balkanski, M., 1987. Polarization Studies of Polar Phonons of InSe. *Physica Status Solidi B-Basic Research*, 144 (1987), 147-150.
- Julien, C., Jouanne, M., Burret, P. A., Balkanski, M., 1988. Optical studies of the cathode material InSe intercalated with lithium. *Solid State Ionics*, 28-30, 1167-1171.
- Klemm, W., Vogel, H. U. V., 1934, *Anorg. Allg. Chem.*, 219, 45-49.
- Kobbi, B., Ouadjaout, D., Kesri, N., 2001. Growth and characterization of In-Se films. *Vacuum*, 62 (2001), 321-324.
- Likforman, A., Carre, D., Etienne, J., Bachet, B., 1975. Crystal structure of indium monoselenide (InSe). *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 31, 1252-1254.
- Likforman, A., Carre, D., Hillel, R., 1978. Crystal-Structure of indium Selenide In_2Se_3 . *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 34, 1-5.
- Lyu, D.Y., Lin, T.Y., Chang, T.W., Lan, S.M., Yang, T.N., Chiang, C.C., Chen, C.L., Chiang, H.P., 2010. Structural and optical characterization of single-phase a-

- In₂Se₃ films with room-temperature photoluminescence. *Journal of Alloys and Compounds*, 499 (2010), 104–107.
- Matheswaran, P., Saravana, K. R., Sathyamoorthy, R., 2011. Effect of annealing on the structural and optical properties of InSe bilayer thin films. *Vacuum*, 85 (2011), 820-826.
- Mosca, D. H., Mattoso, N., Lepienski, C. M., Veiga, W., Mazzaro, I., Etgens, V. H., Eddrief, M., 2002. Mechanical properties of layered InSe and GaSe single crystals. *Journal of Applied Physics*, 91 (1), 140-144.
- Mustafa, F.I., Gupta, S.N., Goyal, S., Tripathi, K., 2010. Effect of indium concentration on the electrical properties of InSe alloy. *Physica B*, 405 (2010), 4087–4091.
- Nagpal, K.C., Ali, S.Z., 1976. X-Ray crystallographic study of indium monoselenide. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 14 (6), 434-440.
- Olguin, D., Canterero, A., Syassen, U.K., 2003. Effect of Pressure on Structural properties and Energy Band Gaps γ -InSe. *Phys. Stat. Sol. B*, 235 (2), 456-463.
- Park, H.K., Jang, K., Kim, S., Kim, J.H., Uk, S.S., 2006. Phase-Controlled One-Dimensional Shape Evolution of InSe Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006), 14780-14781.
- Park, J., Afzaal, M., Helliwell, M., Malik, M.A., O'Brien, P., Raftery, J., 2003. Chemical Vapor Deposition of Indium Selenide and Gallium Selenide Thin Films from Mixed Alkyl/Dialkyl Selenophosphorylamides. *Chem. Mater.*, 15, 4205-4210.
- Schlüter, M., 1973. Electronic-Structure of GaSe. *Nuovo Cimento*, 13B (2), 313-360.
- Schubert, K., Dorre, E., Günsel, E., 1954. Kristalchemische Ergebnisse an Phasen aus Elementen, *Naturwissenschaften*, 41, 448.
- Segura, A., Guesdon, J. P., Besson, J. M., Chevy, A., 1983. Photoconductivity and photovoltaic effect in indium selenide. *J. Appl. Phys.*, 54 (2), 876-888.
- Semiletov, S. A., 1958. Electron-diffraction determination of the structure of InSe. *Kristallografiya*, 3 (3), 287–292.
- Shay J.L, Wernick J. H., 1975. Ternary chalcoprite semiconductors growth electronic properties and applications, Pergamon Press, Oxford.
- Shigetomi, S., Ikari, T., 1991. Crystalline InSe films prepared by RF-sputtering technique. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30, L2127-L2129.
- Shih, I., Champness, C. H., Shahidi, A. V., 1986. Growth by directional freezing of CuInSe₂ and diffused homojunctions in bulk material. *Solar Cells*, 16 (1-4), 27-41.
- Siciliano, T., Tepore, A., Micocci, G., Genga, A., Siciliano, M., Filippo, E., 2011a. Formation of In₂O₃ Microrods in Thermal Treated InSe Single Crystal. *Crystal Growth Design*, 11, 1924-1929.
- Siciliano, T., Tepore A., Micocci G., Genga A., Siciliano M., Filippo E., 2011b. Synthesis and characterization of indium monoselenide (InSe) nanowires. *J Mater Sci: Mater Electron*, 22, 649–653.
- Sreekumar, R., Ratheesh, K. P.M., Sudha, K.C., Vijayakumar, K.P., Kabiraj, D., Khan, S.A., Avasthi, D.K., 2006. SHI induced single-phase InSe formation at lower annealing temperature. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 244 (2006), 190–193.

- Sreekumar, R., Jayakrishnan, R., Sudha, K.C., Vijayakumar, K. P., Khan, S. A., 2008. Enhancement of band gap and photoconductivity in gamma indium selenide due to swift heavy ion irradiation. *Journal of Applied Physics*, 103 (2008), 023709.
- Sugaike, K., 1957. Crystal structure of In-Se alloys. *Mineral J. (Japan)*, 3, 63.
- Tedenagc, J. C., Vassilev, G.P., Daouchi, B., Rachidi, J., Brun, G., 1997. Low-temperature Region of the In-Se System. *Cryst. Res. Technol.*, 32, 605-616.
- Vassilev, G.P., Daouchi, B., Record, M.C., Tedenac, J.C., 1998. Thermodynamic Studies of the In-Se system. *Journal of Alloys and Compounds*, 269 (1998), 107-115.
- Viswanathan, C., Gopal, S., Thamilselvan, M., Premnazeer, K., Mangalaraj, D., Narayandass, S.K., Yi, J., Ingram, D.C., 2004. 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 (2004), 787-792.
- Viswanathan, C., Senthilkumar, V., Sriranjini, R., Mangalaraj, D., Narayandass, S.K., Yi, J., 2005. Effect of substrate temperature on the properties of vacuum evaporated indium selenide thin films, *Cryst. Res. Technol.*, 40 (7), 658 – 664.
- Zolfaghari, M., Jain, K. P., Mavi, H. S., Balkanski, M., Julien, C., Chevy, A., 1996. Raman investigation of InSe doped with GaS. *Materials Science Engineering: B*, 38 (1-2), 161-170.

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet ŞATA 1987 yılında Van Edremit’te doğdu. İlk ve orta öğrenimini Edremit ilçesine bağlı Çiçekli beldesinde lise öğrenimini ise Edremit Lisesinde tamamladı. 2006 yılında Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümünü kazandı. 2010 yılında bu bölümden başarıyla mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve TUBİTAK-BİDEB yurt içi yüksek lisans bursunu kazandı. Halen TUBİTAK araştırmacı bursiyeri olarak çalışmaktadır.