



**Fe KATKILI VE KATKISIZ TlGaS₂ TEK
KRİSTALLERİNİN BÜYÜTÜLMESİ XRD VE
RAMAN SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ**

Kazım Yasin ÖZBEY

**Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Fiziği Bilim Dalı
Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK
2019
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Fe KATKILI VE KATKISIZ TlGaS₂ TEK KRİSTALLERİNİN
BÜYÜTÜLMESİ XRD VE RAMAN SPEKTRUMLARININ
İNCELENMESİ**

Kazım Yasin ÖZBEY

FİZİK ANABİLİM DALI
Katıhal Fiziği Bilim Dalı

ERZURUM
2019

Her hakkı saklıdır



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**Fe KATKILI VE KATKISIZ TIGaS₂ TEK KRİSTALLERİNİN BÜYÜTÜLMESİ
XRD VE RAMAN SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ**

Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK danışmanlığında, Kazım Yasin ÖZBEY tarafından hazırlanan bu çalışma 18/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Katıhal Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği (3)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Songül DUMAN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

İmza :

Üye : Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **05.07.**/2019 tarih ve **27.** / **62.** nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi FYL-2018-6683 numaralı BAP projesi kapsamında desteklenmiştir.

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

Yüksek Lisans Tezi

Fe KATKILI VE KATKISIZ TlGaS₂ TEK KRİSTALLERİNİN BÜYÜTÜLMESİ XRD VE RAMAN SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ

Kazım Yasin ÖZBEY

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Fiziği Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK

Katkısız TlGaS₂ ve Fe katkılı TlGaS₂ üçlü yarıiletkenler, modifiye edilmiş Bridgman - Stockbarger kristal büyütmeye yöntemi ile elde edilmiştir. Büyütülen numuneler tabakalı yapıya sahip olup, çatlak ve noktasal kusuru oldukça az olan, ayna gibi parlak yüzeylere sahip olduğu gözlenmiştir. Oksitlenme ve element kaybının olması gibi etkenler göz önüne alınarak ilgili elementler tek bir ampulde ve tek bir seferde büyütülmüştür. TlGaS₂ ve Fe katkılı TlGaS₂ üçlü yarıiletken kristallerinin büyütmeye işlemi ön reaksiyonla birlikte 16 günde tamamlanmıştır. Üçlü bileşiklerin XRD spektrumları oda sıcaklığında alınmıştır. TlGaS₂ ve Fe katkılı TlGaS₂ yarıiletkenlerinin, en şiddetli pikinden (004) bazı kristal özellikleri hesaplanmıştır. Bu kristal özelliklerinden yansıma düzlemleri arasındaki mesafe (d), tanecik büyüklüğü (D), zorlanma derecesi (ε), dislokasyon yoğunluğu (δ), birim alan başına kristal sayısı (N) ve mikro gerinim veya mikro zorlanma (σ) değerleri bulunmuştur. Örgü parametreleri ve elektriksel iletkenliği elde edilmiştir. X-ışınları kırınımı bulguları incelendiğinde katkısız TlGaS₂ ve Fe katkılı TlGaS₂ yarıiletkenlerin monoklinik yapıya sahip olduğu bulunmuştur. TlGaS₂ yarıiletkenine (%0,02) Fe katkılama sonucu pik şiddetlerinde iki kat artışın olduğu ve piklerin yarı genişliğinin (FWHM) daraldığı gözlemlenmiştir. TlGaS₂ yarıiletkeninin Raman spektrumu alınmış, altı tipik titreşim tepesi bulunmuş ve Fe katkılı olan numunelerle kıyaslanmıştır.

2019, 72 sayfa

Anahtar Kelimeler: TlGaS₂ ve TlGa_{0,999}Fe_{0,001}S₂ Kristal Büyütme, XRD ve Raman Spektroskopisi

ABSTRACT

Master Thesis

UNDOPED AND Fe DOPED TlGaS₂ SINGLE CRYSTAL GROWTH INVESTIGATION OF XRD AND RAMAN SPECTRUMS

Kazım Yasin ÖZBEY

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics
Solid State Physics of Department

Supervisor: Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK

TlGaS₂ and Fe doped TlGaS₂ triple semiconductors were obtained by modified Bridgman - Stockbarger crystal magnification method. The specimens have a stratified structure and have a glossy and mirror-like surface. Considering factors such as oxidation and loss of elements, the relevant elements were enlarged in a single light bulb and in a single time. TlGaS₂ and Fe-doped TlGaS₂ triple semiconductor crystals were grown with pre-reaction in 16 days. The XRD spectra of the triple compounds were taken at room temperature. Some crystalline properties of the TlGaS₂ and Fe doped TlGaS₂ semiconductors were calculated from the most severe peak (004). From these crystal properties, the distance (d), particle size (D), the degree of strain (ϵ), the density of dislocation (δ), the number of crystals per unit area (N), and micro-strain or micro-strain (σ) values were found. Lattice parameters and electrical conductivity were obtained. When X-ray diffraction findings were examined, it was found that TlGaS₂ and Fe added TlGaS₂ semiconductors had monoclinic structure. TlGaS₂ semiconductor (%0,02) Fe as a result of the contribution of the increase in the peak intensity of the peak and the half-width of the peaks were observed to decrease. The Raman spectrum of TlGaS₂ semiconductor was taken, six typical vibration peaks were found and compared to those with Fe additives.

2019, 72 pages

Keywords: TlGaS₂ and TlGa_{0,999}Fe_{0,001}S₂ Crystal Growth, XRD and Raman Spectrum

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği laboratuvarında hazırlanmıştır. Bu zorlu ve yorucu yolda, başım her sıkıştığında kapısını çaldığım, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, her durum karşısında farklı açılarla bakabilmemi sağlayan ve desteğini hiç esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Değerli hocam Sayın Prof. Dr. Songül DUMAN'a tez hazırlama süresince bana yol gösteren, görüş, öneri ve bilgilerinden faydalandığım çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI'ya, yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Emre GÜR'e, Yüksek lisans derslerini aldığım ve üzerimde emekleri bulunan tüm Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyelerine; RAMAN ölçümlerinde ve çalışmamın deneysel aşamalarında bilgisini benimle paylaşan Sayın Dr. Öğretim Üyesi Sevda SARITAŞ'a, yüksek lisans öğrenimime başlamama vesile olan ve beni bu konuda cesaretlendiren Prof. Dr. Recep SADELER'e, teşekkür ediyorum.

Bu zorlu sürecin tüm aşamalarında bana her türlü ilgi ve desteği sağlayan, anneme, eşime ve aileme müteşekkirim

Kazım Yasin ÖZBEY

Haziran, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	13
2.1. Giriş	13
2.2. Yarıiletkenler Hakkında Temel Bilgiler	13
2.3. Yapısal Özellikler ve Yüzey Morfolojisi	14
2.3.1. X-ışınları ve özellikleri.....	14
2.3.2. X-ışınları kırınımı ile kristal yapıların tayini	15
2.3.3. X-ışınları kırınımı (XRD).....	16
2.4. Kristal Yapı Kusurları	18
2.5. Yapısal Kusurlar ve Kusurların Termal İşlemlerle Giderilmesi	19
2.6. Raman Spektroskopisi	20
2.6.1. Raman spektroskopisi çalışma prensibi	22
2.6.2. Raman piklerinin şiddeti	25
2.6.3. Işının saçılması	27
2.6.4. Rayleigh ve raman saçılmalarının esası	28
2.6.5. Raman spektroskopisinin avantajları ve dezavantajları	30
2.6.6. Nicel analiz ve nitel analiz	31
2.7. İki Tür Atomlu Kristallerin Örgü Titreşimleri	32
2.8. TlGaS ₂ Yarıiletkenin Yapısal Analizinde Kullanılan Eşitlikler.....	36
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	38
3.1. Talyum, Galyum, Sülfür ve Demir Elementleri	38
3.2. TlGaS ₂ Yarıiletkenin Genel Özellikleri.....	40
3.3. TlGaS ₂ Yarıiletkenin Büyütme Prosedürü	46

3.4. Bridgman – Stockbarger Yöntemi.....	50
3.5. TlGaS_2 ve TlGaS_2 : Fe Üçlü Yarıiletkenlerin Büyütülmesi	52
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	55
4.1. Deney Sistemleri ve Ölçümlerin Yapılması	55
4.2. TlGaS_2 ve Fe katkılı TlGaS_2 Yarıiletkenlerin Analizleri.....	55
4.3. TlGaS_2 , $\text{TlGa}_{0,999}\text{Fe}_{0,001}\text{S}_2$ ve $\text{TlGa}_{0,980}\text{Fe}_{0,020}\text{S}_2$ Kristallerinin XRD Analizi.....	56
4.4. TlGaS_2 ve Fe katkılı TlGaS_2 Yarıiletkenlerin Raman Analizleri	60
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	62
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	73

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

°	Derece
°C	Santigrat derece
ΔE	Saçılan ışının enerjisi
μ	Soğurma katsayısı
μm	Mikrometre
2θ	Bragg kırınım açısı
Å	Angström
a	Birim ilkel hücre boyu
C	Esneklik sabiti
cm	Santimetre
d	Düzlemler arası mesafe
D	Kristal tanecik büyüklüğü
E	Enerji
Eg	Yasak enerji aralığı
eV	Elektron volt
Fe	Demir
Ga	Galyum
k	Dalga vektörü
K	Kelvin / Yay sabiti
m*	Elektronun etkin kütlesi
meV	Milielektron volt
mm	Milimetre
N	Birim alan başına kristal sayısı
nm	Nanometre
S	Sülfür
Se	Selenyum
T	Sıcaklık
t	Zaman
Tl	Talyum

u	Bağıl genlik
V	Volt
V_s	Ses dalgasının hızı
w	Frekans
Z	Atom numarası
β	Pik genişliğinin yarısı
δ	Dislokasyon yoğunluğu
ε	Zorlanma derecesi
κ	Scherrer sabiti
λ	Dalga boyu
ρ	Kristalin kütleli yoğunluğu
σ	Mikro gerilim/zorlanma

Kısaltmalar

CARS	Chorent Anti-Stokes Raman spektroskopisi
DAYTAM	Doğu Anadolu İleri Teknoloji Araştırma Merkezi
FTR	Fourier transform raman
FWHM	Kırınım pikinin yarı yüksekliğinin tam genişliğidir
IR	Kızılötesi
LA	Boyuna akustik kip
LO	Boyuna optik kip
NIR	Yakın kızılötesi
PICTS	Foto-kaynaklı akım geçici spektroskopisi
RRS	Rezonans Raman spektroskopisi
RS	Raman spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TA	Enine akustik kip
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TLC	İnce tabaka kromatografisi
TO	Enine optik kip

TSC	Termal olarak uyarılmış akım
XRD	X-Işını kırınımı



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. X-ışınının bir kristalde kırınımı	16
Şekil 2.2. XRD ölçüm cihazı	17
Şekil 2.3. Raman spektroskopisi	21
Şekil 2.4. Radyasyon-materyal etkileşmesi sonucu Rayleigh ve Raman saçılmaları	22
Şekil 2.5. Rayleigh saçılmasının şematik gösterimi.	22
Şekil 2.6. Raman saçılması olayındaki Stokes ve Anti Stokes saçılmalarının molekül enerji seviyelerindeki geçişlerini gösteren diyagram.	23
Şekil 2.7. Stokes ve Anti Stokes hatları	24
Şekil 2.8. Işın saçılımları	24
Şekil 2.9. Rezonans Raman ve floresans karşılaştırma	26
Şekil 2.10. Gelen ışık, geçen ışık ve saçılan ışığın temsili görüntüsü	27
Şekil 2.11. Raman pikleri ve Stokes ve Anti-Stokes hatları	29
Şekil 2.12. Raman aktif ve IR aktif durumların şematik gösterimi	30
Şekil 2.13. CO ₂ 'nin Raman spektrumu	30
Şekil 2.14. Yaylarla bağlı eşit olmayan iki kütle içeren bir zincir	32
Şekil 2.15. İki tür atomdan oluşan bir zincirin normal kip frekansları	33
Şekil 2.16. İki atomlu doğrusal örgüde enine optik ve akustik dalgalar	35
Şekil 2.17. İki atomlu doğrusal örgünün dispersiyon bağıntısı optik ve akustik dallar	36
Şekil 3.1. Tabakalı TlGaS ₂ yarıiletkenin atomlar arası koordinasyonunu gösteren birim hücre diyagramı	41
Şekil 3.2. TlGaS ₂ yarıiletkenin (010) yönündeki tabakalarının görünümü	42
Şekil 3.3. TlGaS ₂ yarıiletkenin kristal dinamiği	42
Şekil 3.4. TlGaS ₂ yarıiletkenin kristal yapısı $a = b = 10,40 \text{ Å}$ $c = 15,17 \text{ Å}$ $\gamma = 100^\circ$	43
Şekil 3.5. TlGaS ₂ yarıiletkenini enerji bant enerji modeli.	43
Şekil 3.6. TlGaS ₂ yarıiletkenin elektronik bant yapısı	44
Şekil 3.7. TlGaS ₂ yarıiletkenin büyütüldüğü fırınının fotoğrafı	47
Şekil 3.8. Kristal büyütme sisteminin şematik görünüşü	48

Şekil 3.9. TlGaS ₂ ve TlGaS ₂ :Fe için uygulanan büyütme programı	52
Şekil 3.10. Yatay büyütme fırını.....	54
Şekil 3.11. Büyütülen TlGaS ₂ ve Fe katkılı TlGaS ₂ yarıiletkenlerinin fotoğrafı.....	54
Şekil 4.1. Tetragonal ve Monoklinik kristal yapı.	56
Şekil 4.2. TlGaS ₂ yarıiletkenin oda sıcaklığındaki XRD spektrumu	57
Şekil 4.3. TlGa _{0,999} Fe _{0,001} S ₂ yarıiletkenin oda sıcaklığındaki XRD spektrumu.....	58
Şekil 4.4. TlGa _{0,98} Fe _{0,02} S ₂ yarıiletkenin oda sıcaklığındaki XRD spektrumu	59
Şekil 4.5. TlGaS ₂ yarıiletkenin oda sıcaklığındaki Raman spektrumu.....	60
Şekil 4.6. TlGa _{0,999} Fe _{0,001} S ₂ yarıiletkenin oda sıcaklığındaki Raman spektrumu.....	61
Şekil 4.7. TlGa _{0,980} Fe _{0,020} S ₂ yarıiletkenin oda sıcaklığındaki Raman spektrumu.....	61
Şekil 5.1. TlGaS ₂ , TlGa _{0,999} Fe _{0,001} S ₂ ve TlGa _{0,980} Fe _{0,020} S ₂ yarıiletkenin oda sıcaklığındaki XRD spektrumu	63
Şekil 5.2. TlGaS ₂ , TlGa _{0,999} Fe _{0,001} S ₂ ve TlGa _{0,980} Fe _{0,020} S ₂ yarıiletkenin oda sıcaklığındaki Raman spektrumu.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. TlGaS ₂ yarıiletkeninin yapı ve örgü parametreleri	12
Çizelge 4.1. TlGaS ₂ yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki (004) Miller indislerine göre XRD sonuçları	57
Çizelge 4.2. TlGa _{0,999} Fe _{0,001} S ₂ yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki (004) Miller indislerine göre XRD sonuçları	58
Çizelge 4.3. TlGa _{0,980} Fe _{0,020} S ₂ yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki (004) Miller indislerine göre XRD sonuçları	59
Çizelge 5.1. TlGaS ₂ , TlGa _{0,999} Fe _{0,001} S ₂ ve TlGa _{0,980} Fe _{0,020} S ₂ yarıiletkenlerin (004) Miller indislerine göre oda sıcaklığındaki XRD piklerinden elde edilen sonuçları	63
Çizelge 5.2. TlGaS ₂ , TlGa _{0,999} Fe _{0,001} S ₂ ve TlGa _{0,980} Fe _{0,020} S ₂ yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki Raman spektrumlarının sonuçları	66

1. GİRİŞ

Tek kristallerin büyütülmesi ile ilgili yapılan araştırmaların sonucu göz önüne alındığında yarıiletken teknolojisi baş döndürücü bir şekilde gelişimini sürdürmektedir. Bilindiği gibi teknoloji ve bilim dünyasındaki birçok uygulamanın temelinde üçlü ve katkılı yarıiletken teknolojisi yatmaktadır. Gelişmiş ülkelerin çoğu yarıiletken teknolojisi için ciddi kaynaklar ayırarak çok farklı konularda çalışmaktadır. Birçok ülkenin, yenilenebilir enerjiden ciddi bir biçimde faydalandıkları görülmektedir. Bu uygulama alanları yarıiletken bileşiklerin belirli karakteristik özelliklerine göre şekillenmektedir.

Yarıiletken teknolojisinin ilerlemesi, tek kristallerin büyütülmesi ve araştırılmasına bağlıdır. Bu yarıiletkenler üzerinde yapılan araştırmaların teknolojide bir hayli uygulama alanı bulabileceği gerçeği, araştırmacıları bu yarıiletkenler üzerinde çalışmaya sevk etmektedir. Yarıiletken malzemeler elektronik endüstrisinde önemli bir yer teşkil etmektedir. Elektronik cihazların gelişmesi, yarıiletken malzemeler üzerinde yapılan çalışma ve incelemelere sıkı bir şekilde bağlıdır. Yarıiletken cihazların yaygın olarak kullanılması, kullanılan malzemenin kalitesine ve ekonomisine bağlıdır.

Üçlü yarıiletkenler; görünür ve kırmızı ötesi ışık neşreden diyotlar, kırmızı ötesi detektörler, frekans dönüştürücüleri, lazerler, yükselticiler, Schottky diyotlar, solar enerji dönüştürücüleri ve diğer elektronik devrelerde taban malzeme olarak kullanılmaktadır.

TlGaSe_2 - TlGaS_2 karışık kristalleri Bridgman metoduyla büyütülmüştür ve numuneler yarılma düzlemleri boyunca ayrılarak hazırlanmıştır. Numuneler $\approx 5\text{-}10$ mm enine, $8\text{-}10$ mm boyuna ve $\approx 20\text{-}100$ μm kalınlığına sahiptir. Kristallerin monoklinik simetriye sahip olup düzensiz tabakalardan oluştuğu varsayılmıştır (Volkov *et al.* 1984).

Bridgman-Stockberger metodu kullanılarak büyütülen TlGaS_2 tek kristalinin fotoluminesansı ve soğurma spektrumu incelenmiştir (Abutalybov *et al.* 1993). $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ ve $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ grubundaki diğer kristallerden bazı özelliklerinin farklı olduğu belirlenmiştir.

Hanias *et al.* (1992), tabakalı bileşiklerin tekli kristalleri TlInS_2 , TlGaS_2 ve TlGaSe_2 , bileşenlerinin doğrudan sentezi ile büyütmüşlerdir. Tl (In, Ga) X_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) üzerine yapılan çalışmalar, çok ilginç optik ve elektriksel özellikler ortaya koymuştur. TlInS_2 , TlGaS_2 , TlGaSe_2 için bazı deney sonuçları sunmuşlardır. Bu bileşiklerin tekli kristalleri; vakumlu kapalı ($<10^{-5}$ Torr) silika tüplerde, bileşenlerinin stokiometrik miktarlarının doğrudan eritilmesi suretiyle büyütülmüştür. Elde edilen TlInS_2 , TlGaSe_2 , TlGaS_2 kristalleri sırasıyla parlak turuncu, koyu kırmızı ve sarı plak olduğu belirtilmiştir. Üç bileşiğin tümü katmanlı bir yapıya sahip olduğu ve TlInS_2 ve TlGaSe_2 için C_{2h}^2 ve TlGaS_2 için C_{2h}^5 grup simetrisi ile monoklinik yapıda kristalleştiği belirtilmiştir.

Asadova *et al.* (2018), katkısız ve %0,5 mol Sb katkılı TlGaS_2 tek kristali Bridgman–Stockbarger metodu ile büyütmüş ve dielektrik özellikleri incelemişlerdir. Uzay grubu C_{2h}^6 ($C2/m$) ve örgü parametreleri $a = 10,299 \text{ Å}$, $b = 10,284 \text{ Å}$, $c = 15,175 \text{ Å}$, ve $\beta = 99,603^\circ$ bulunmuştur.

Yüksek *et al.* (2004), TlGaS_2 polikristallerini, stokiometrik oranlarda hazırlanan yüksek saflıktaki elementlerden (en az %99,999 saf) sentezlemişlerdir. TlGaS_2 'nin tekli kristalleri, modifiye Bridgman metodu ile büyütmüşlerdir. X ışını kırınım verilerinin analizinden, TlGaS_2 yarıiletkenin, kafes parametreleriyle monoklinik bir birim hücrede kristalize olduğunu göstermişlerdir: $a = 1,031$, $b = 1,043$ ve $c = 1,507 \text{ nm}$ ve $\beta = 99,60^\circ$. Numuneler, $8 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$ lük tipik numune boyutlarıyla c eksenine dik olan kristal katmana paralel bir külçe ayrılarak hazırlamışlardır. Numunelerin elektrik iletkenliği, sıcak prob metodu ile belirlemiş ve p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğu bulunmuştur.

Delgado *et al.* (2006), TlGaS_2 tekli kristalleri, boşaltılmış (10^{-6} bar) ve karbon kaplamalı kuvars ampullerde, Klotz *et al.* (2003)'de belirtilen prosedürü takiben sızdırmaz hale getirilmiş bir stokiometrik eriyikten modifiye edilmiş bir Bridgman-Stockbarger fırını kullanılarak yönlü dondurma ile büyütülmüştür. Tek bir TlGaS_2 kristali (ortalama boyut $0,20 \text{ mm}$) seçilmiş ve grafit monokromlu MoK_α radyasyonu kullanılarak dört daire difraktometre (Nonius Kappa CCD) ile X ışını analizi için bir cam kılcal içine monte edilmiştir. Hücre sabitleri, $1,0^\circ < 2\theta < 27,5^\circ$ aralığında elde edilmiştir.

Song *et al.* (1994), tarafından Bridgman metodu kullanılarak TlGaS₂ tek kristali büyütülmüştür. TlGaS₂ tek kristalinin derin seviyeleri, TSC (termal olarak uyarılmış akım) ve PICTS (foto-kaynaklı akım geçici spektroskopisi) teknikleriyle incelenmiştir.

Elementlerin stokiyometrik miktarları (Tl, Ga, S) tartılmış ve bir kuvars tüp içinde vakum altında (10^{-6} Torr) kapatılmıştır. Bu kapalı ampul dönen yatay bir fırına yerleştirilmiştir. Sıcaklık 5°C h^{-1} 'lik adımlarla 1000°C 'ye yükseltilmiştir. Ampul yavaş yavaş soğuduktan sonra bir TlGaS₂ polikristal külçesi elde edilmiştir. Bridgman yöntemi kullanılarak TlGaS₂ tek kristali oluşturulmuştur. Bu tek kristal açık sarı bir renge sahip olduğu ve iyi bir optik kalite sergilediği belirtilmiştir. X ışını kırınım modeli, bu kristalin kafes parametreleri ile sırasıyla $a = 10,35 \text{ \AA}$, $b = 10,34 \text{ \AA}$, $c = 15,10 \text{ \AA}$ ve $\beta = 100,0^{\circ}$ ile katmanlı monoklinik yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

A. Kato *et al.* (2003), TlGaS₂ kristalleri Bridgman metodu ile büyütülmüş ve üçlü talyum kalgojenit, TlGaS₂, TlInS₂ ve TlGaSe₂ ile aynı tabakalı yapıya sahiptir.

Salaev *et al.* (1986), Bridgman-Stockbarger yöntemiyle büyütülen tekli TlGaS₂ kristalleri, tabakalardaki atomik etkileşimler katmanlar arasında olduğundan çok daha güçlü olması ve optik etkileşimler dahil olmak üzere bu ve diğer özellikleri belirgin bir anizotropisine yol açacağını belirtilmiştir. Bakhysev *et al.* (1978)'e göre, TlGaS₂ tabakalı yarı iletkenlerin sınıfına aittir. X-ışını ölçümleri, TlGaS₂ monoklinik kafes simetrisi için C_5^4 veya C_{2h}^4 uzay grubu olarak verilmektedir (Muller *et al.* 1974; Isaacs and Hopkins 1975). Salaev *et al.* (1986) tarafından elde edilen IR yansıma spektrumları ve Raman saçılma spektrumları, TlGaS₂ kafesinin bir inversiyon merkezine sahip olduğunu ve dolayısıyla simetri açısından C_{2h}^4 grubuna karşılık geldiğini belirtmişlerdir.

Gasanly *et al.* (1983), TlGaS₂, TlGaSe₂ ve TlInS₂ tekli kristalleri ve bunlara dayanan TlGa(S_{1-x}Se_x)₂ ve TlGa_{1-x}S₂ karışık kristalleri, modifiye edilmiş bir Bridgman usulüyle büyütülmüştür. Numuneler, c-eksenine dik olarak bölünme düzlemi boyunca bölünerek deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Gasanly (2018) tarafından kristal büyüme laboratuvarında $\text{TlGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ tek kristalinin büyütülmesi için Bridgman tekniği kullanılmıştır. Külçe, kristalin optik c-eksenine dik olarak yönlendirilmiş ayna benzeri yüzeylere sahip olan toplu numunelere bölünmüştür. İletim deneyleri için kullanılan numunelerin kalınlıkları 10–15 μm arasında olduğu belirtilmiştir. Deneysel verilerin analizinde yer alan "Noran System6 X-ışını mikroanaliz sistemi" ve "Semafore Digitizer" olarak adlandırılan iki donanıma sahip taramalı elektron mikroskobu kullanılarak elementlerin stokiometrik oranını belirlemek için enerji dağılım spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır (Friel 2003). Sıcak prob yöntemi, kristallerin p-tipi iletkenliğe sahip olduğunu ölçülmüştür.

Abutalybov *et al.* (1993), TlGaS_2 kristalleri tabakalı ve zincirli yapılara sahip kristaller arasında bazı önemli özelliklere sahip olduğunu söylemiştir. E_g 'nin sıcaklığa bağlılığı, elektron-fonon etkileşimlerini dikkate almayabilir. Eksiton bağlanma enerjisi ve sıcaklık arasındaki ilişki TlGaS_2 'de E_g değerinin değişimiyle E_{exc} değerlerini göstermiştir. Bunun yanında, en azından TlGaS_2 'de ve diğer tabakalı yarıiletkenlerde elektronların kütlesinin hollerin kütlesini aştığını gösteren verilerin mevcut olmadığını belirtmiştir. 1,8-190 K sıcaklık aralığında fotoluminesans spektrumunda bağlı eksitonlar ve soğurma spektrumunda serbest eksitonların aynı olduğunu söylemiştir.

Pérez *et al.* (2006), yarıiletken TlGaS_2 'deki tabakaların, kafes içindeki etkileşim kuvvetleri arasındaki bir farktan kaynaklandığını ve bunun da, çeşitli fiziksel parametrelerin hatırı sayılır anizotropisine yol açtığını belirtmişlerdir. TlGaS_2 'nin çeşitli türlerde kristalleşebilmektedir (Vinogradov *et al.* 1979). TlGaS_2 'de birçok polipik modifikasyonun varlığı, katmanlarının tutturulmasından kaynaklanmaktadır (Durnev *et al.* 1989). Kristalde bulunan farklı uyum kuvvetleri uzay grubunun atanmasında problemlere neden olmaktadır. Bu kristaller, C_{2h}^2 uzay grubu tarafından tanımlanmıştır (Müller *et al.* 1974; Henkel *et al.* 1981). Ancak bazı araştırmacılar, D_{4h}^{18} kristal yapısına sahip bir TlGaS_2 Tl-Se tipi simetriyi ortaya çıkarmışlardır (Gasanly *et al.* 1983; Gorban *et al.* 2001). Bu çalışmada, 300 K'da farklı basınçlar için kaydedilen TlGaS_2 tek kristalinin Raman spektrumunun sistematik bir deneysel analizinin sonuçlarını sunmuşlardır.

Gasanly *et al.* (1983) tarafından bantların Raman saçılması ve IR yansıma spektrumundaki polarizasyon özellikleri deneysel olarak TlGaS_2 , TlGaSe_2 ve TlInS_2 katmanlı tekli kristallerde ve bunlara dayanan katı çözeltilerde incelenmiştir. Ek olarak, IR-aktif modlarının fonon dalga vektörü ile tek kristallerin optik ekseninin c yönü arasındaki açıya açılma bağımlılığı irdelenmiştir. Karışık bir bileşime sahip hücrelere karşılık gelen bantlar, katı çözeltilerin Raman spektrumunda gözlemlendiğini belirtmişlerdir.

Üçlü TlGaS_2 , TlGaSe_2 ve TlInS_2 yarı iletken tabaka kristalleri (TlGaS_2 yapı tipi), TlSe 'nin kimyasal analogları olup talyum atomları her zaman tek değerliklidir. Hâlbuki indiyum ve galyum atomları üç değerliklidir (Man *et al.* 1976). TlGaS_2 tipi yapıyı X-ışını yöntemleriyle yorumlamak için çok sayıda girişim, uygun kristallerin bulunmaması nedeniyle uzun süre başarısız olmuştur (Hahn and Wellmann 1976; Müller *et al.* 1974; Isaacs and Hopkins 1975; Isaacs and Feichtner 1978). Sadece yakın zamanda Müller ve Hahn (1978), TlGaS_2 tek kristalinin yapısını belirlediğini çalışmalarında belirtmişlerdir. Müller ve Hahn (1978)'a göre, TlGaS_2 'nin birim hücresi 16 formül birimi içerdiğini monoklinik hücrenin parametreleri $a \approx b$, $\beta \approx 100^\circ$ ve uzay grubu C_s^4 olup ayrıca C_{2h}^6 'da olabileceği tartışılmıştır. Isaacs ve Hopkins (1975) ve Isaacs ve Feichtner (1978) çalışmaları, C_{2h}^2 ile diğer polipropiller hakkında bilgi vermektedir. Müller ve Hahn (1978)'in verileri bundan sonra en güvenilir şekilde kendileri tarafından kullanılacağı belirtilmiştir.

TlGaS_2 yapı kristallerinde uzun dalga optik fononlar (Mavrin *et al.* 1977; Isaacs and Feichtner 1978; Müller and Hahn 1978; Allakhverdiev *et al.* 1978; Gasanly *et al.* 1978) kızılötesi yansıma, soğurma ve Raman saçılması yöntemleriyle incelenmiştir. Gözlemlenen IR yansımasını ve Raman spektrumunu, X-ışını kırınım ölçümlerine dayanarak, uzay grubunu önermiştir. TlGaS_2 birim hücresinde 16 formül birimi varsa, o zaman Brillouin bölgesinin merkezinde $(64 \times 3) - 3 = 189$ optik fon bulunması gerektiği ve aynı zamanda, IR ve Raman spektrumunda sadece 23 fonon bandı bulmuşlar. (Mavrin *et al.* 1977)'ye göre bu spektrumlarda frekanslarda çakışan fononların olmadığı belirtilmiştir.

TlGaS₂ yapısının kristal kafesini düşünelim. TlGaS₂ için Müller ve Hahn (1978) tarafından gerçekleştirilen X-ışını kırınım ölçümlerine göre, kafes katı periyodik iki boyutlu katmanlardan oluşur, art arda gelen katman öncekine göre dik bir açıyla döndürülür. Bir tabakanın temel yapısal birimi, dört temel GaSe₄ tetrahedra kombinasyonunu temsil eden Ga₄Se₁₀ tetrahedronudur. Tl atomları, Ga₄Se₁₀ tetrahedranın bir tabaka halinde kombinasyonundan kaynaklanan trigonal prizmatik boşluklarda bulunur. Bütün tabaka Ga₄Se₁₀ tetrahedranın ve OX ve OY - eksenleri boyunca dört Tl atomunun temel çevirileriyle elde edilebilir. Tetrahedral katman, D_{2d} nokta grubuna karşılık gelen E, C_{zz}, 2C₂, 2S_{4z} ve 2σ_v simetri işlemlerine sahiptir. İki komşu A ve B katmanı eşdeğer yöntemlerle istiflemlenebilir. İstiflemenin bir başka versiyonunda, alt Ga₄Se₁₀ tetrahedron, OX eksenini boyunca küçük GaSe₄ tetrahedronun birinci versiyondaki pozisyonuna göre kenarı boyunca kaydırılır. Benzer bir belirsizlik, B ve A katmanları istiflendiğinde ortaya çıkar. Sonuç olarak, monoklinik c* ekseninin dört olası oryantasyonuna yol açan istifleme tipleri için katman düzleminde β ≈ 100° açısını oluşturur. Böylece, Raman spektrumları ve IR polarizasyon spektrumlarının ölçümlerinin sonuçları, TlGaS₂, TlGaSe₂ ve TlInS₂ tekli kristallerinin, inversiyon merkezli tetragonal sisteme ait çok yakın kristal yapıları sahip olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle uzun-dalgalı optik fononları, D_{4h} ve C_{4h} nokta gruplarının indirgenemez temsillerine göre sınıflandırmanın faydalı olabileceği belirtilmiştir.

Isaacs *et al.* (1975) tarafından yapılan fotografik X-ışını kırınımı çalışmasında, bu malzemenin monoklinik simetriye sahip sahte-tetragonal bir yapıda kristalleştiğini bildirmişlerdir. Bununla birlikte, X-ışını fotoğraflarını kullanan Muller *et al.* (1978) daha sonraki bir çalışmada, bu malzeme ve TlGaSe₂ için merkezi simetrik olmayan uzay grubu Cc'yi önermiştir. Raman spektroskopisi sonuçlarına dayanan teorik bir çalışmada (Henkel *et al.* 1982) TlGaSe₂ için, C2/c merkezi simetrik uzay grubunda, titreşim modlarını tatmin edici bir şekilde açıklayan yapısal bir model önermiştir. Delgado *et al.* (2006) tarafından yapılan çalışmada ise TlGaS₂ için tek kristal difraktometri çalışmasını ve kristal yapısını net bir şekilde araştırmışlardır. Üçlü yarıiletken olan TlGaS₂'nin yapısı, x-ışını difraksiyon verileri ile elde edilmiştir. Bu malzeme, monoklinik uzay grubu C2/c'de kristalleştiğini ve TlGaSe₂ ile çok değişken olduğunu söylemişlerdir. Yapısı, üç

boyutlu bozuk TlS_8 ve GaS_4 polihedron düzenlemesinden oluştuğunu ve dört GaS_4 tetrahedra, Ga_4S_{10} tipi adamantin benzeri birimler oluşturarak ve bu sırada [100] yönünde ilerleyen tabakalar oluşturan köşelerde birleştiğini belirtmişlerdir.

Kato *et al.* (2003), tarafından TlGaS_2 kristalleri Bridgman metodu ile büyütülen numunelerden Raman spektrumlarının ölçümleri için Nd:YVO_4 lazerinin ikinci harmonikleri (532 nm) yaklaşık 100 mW çalışma gücüyle kullanılmıştır. Raman çizgileri, bir çift monokromatör ile birlikte foton sayma sistemi tarafından tespit edilmiştir. TlGaS_2 'nin 300 ve 12 K'da Raman saçılma spektrumları elde edilmiştir. TlGaS_2 'nin N fazındaki Raman aktif modlarının sayısının, bir grup teorisi analizinden 24 olduğu belirtilmiştir. Bunlar arasında, 12 K tayfında 20 Raman çizgisi görülmüşken, 300 K spektrumunda 18 Raman çizgisi görülmüştür. Raman çizgilerinin TlGaS_2 'de gözlenen bölünmenin, fonon dallarının Brillouin bölgesinin 1/4 noktasında katlandığı birim hücrelerin dört katına tekabül ettiği kabul edilmiştir.

TlGaS_2 Raman spektrumlarının ayrıntılı çalışmaları, kristal tabakalarının bükülme titreşimlerinden dolayı enerjileri 4, 6 ve 9 cm^{-1} olan düşük frekanslı fononları ortaya çıkarmıştır (Abutalybov *et al.* 1992).

Henkel *et al.* (1981) tetragonal TlInSe_2 ve monoklinik TlGaS_2 , TlGaSe_2 ve TlInS_2 yarıiletkenlerin Raman spektrumlarını sabit sıcaklıklarda basıncın bir fonksiyonu olarak araştırmışlardır (300 ve 110 K, sadece 110 K'da TlInSe_2). Daha önce yapılan tanımlamaların aksine, monoklinik bileşiklerin yapısını C2/c uzay grubunda tanımlanabileceğini belirtmişlerdir. Raman modlarının artan basınçla ortaya çıkması ve kaybolması, A_g ve B_g simetrisine sahip bantların çaprazlamanın olduğunu ve yapısal faz geçişinin meydana gelmediğini belirtmişlerdir. Raman bantlarının artan basınçla ortadan kalkması ve ortaya çıkması, TlGaSe_2 ve TlGaS_2 durumunda Vinogradov *et al.* (1979) tarafından bildirildiği gibi yapısal bir faz geçişinden kaynaklanmadığı, aksine, gözlenen etkiler, A_g ve B_g simetri modlarının bir kesişmesiyle açıklanabileceğini belirtmişlerdir.

Raman-aktif TlGaS_2 modlarının basınca bağıllık sonuçlarını kullanarak, bantların bazılarının açıkça iki veya daha fazla üst üste binen banttan oluştuğu görülmüştür. Ayrıca, 300 K ve 110 K bantlarının birbirini geçtiği görülmüştür. Artan basınçla modlar açıkça ayrılmaktadır. Bu, artan baskılara sahip ek bantların ortaya çıkmasının mutlaka bir yapısal faz geçişi anlamına gelmediğini, ancak farklı simetrinin geçişinden kaynaklanabileceğini göstermektedir. İzotipik selenit TlGaSe_2 'nin Raman spektrumlarının genel özellikleri benzerdir. GaSe gibi TlGaSe_2 ve TlGaS_2 'nin, büyüme tekniklerine bağlı olarak çeşitli poltiplerinde kristalize olabileceğini ve bu gerçeğin ölçümlerde farklı sonuçlara yol açabileceğini belirtmişlerdir (Vinogradov *et al.* 1979).

Krebs *et al.* (1980), yaptıkları çalışmada TlGaS_2 'deki 300 cm^{-1} 'nin üzerindeki modlar sırasıyla Ga-S titreşimlerine bağlıdır. S atomunu, sadece biraz değiştirilmiş kuvvet sabitleri varsayımı altında X_4S_{10} polihedra'da ($\text{X}=\text{Ga}, \text{In}$) daha ağır Se atomuyla değiştirmek, bu mod frekanslarını azaltmalıdır. TlGaS_2 ve TlInS_2 'nin karşılaştırılması daha hafif Ga atomunun daha ağır In atomuyla değiştirilmesi durumunda benzer bir etki oluşturmaktadır.

Basit hücrede birden fazla moleküle veya katmana sahip olan korelasyon yöntemi, Davydov bileşenlerinin ayrılmasının sırasıyla moleküller ve katmanlar arasındaki etkileşimin gücüne bağlı olduğu Davydov bölünmesi (basit hücrede molekül veya katman sayısına eşit) kavramını ortaya koymaktadır. TlGaS_2 , TlGaSe_2 ve TlInS_2 durumunda, beklenen Davydov dupletlerinin bileşenleri sırasıyla (A_g, A_u) ve (B_g, B_u) simetriye sahiptir. Sadece A_g ve B_g modları Raman etkinken, A_u ve B_u modları kızılötesi etkindir. Bu, Raman spektrumunun Davydov bölünmesi hakkında bilgi içermediği anlamına gelmektedir (Henkel *et al.* 1982).

TlGaS_2 , tabakalı kristal yapıya sahip $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ 'li bir sınıfa aittir (Burada A Tl; B- Ga, In, Fe; C- S, Se için kullanılmıştır). (001) düzlemindeki açıkça belirgin olan yarıma, katının bu sınıfının genel yapısal özelliklerini yansıtır. Düşük sıcaklık ve yüksek basınçlı dönüşümlerin varlığı (Vinogradov *et al.* 1979; Henkel *et al.* 1982), onların titreşim ve elektronik özelliklerinin incelenmesine olan ilginin artmasına yol açmaktadır (Mavrin *et*

al. 1977; Guseynov and Nizametdinova 1979; Henkel *et al.* 1982; Allakhverdiev *et al.* 1989; Hantias *et al.* 1992; Allakhverdiev *et al.* 1994; Kato vd 2003; Panich 2008; Panich and Sardarly 2010; Panich and Sardarly 2010). İncelenen fonon spektrumu ilkel hücre bazında yorumlanmış ve her biri diğerine bir inversiyon simetrisiyle bağlı olan iki tetragonal simetri tabakası içerdiği belirtilmiştir. Ne kristalin gerçek simetrisi ne de incelenen titreşim frekansları Gasanly *et al.* (1982) tarafından dikkate alınmamıştır. Kristalin optik c eksenine ile fonon dalga vektörü arasındaki kızıl ötesi (IR) aktif fononlarının açısal bağımlılığını da incelemiştir. $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ bileşiklerindeki polar optik fononların açısal davranışları Aliev *et al.* (1982), tarafından IR frekanslarının deneysel değerlerinin kullanılması yoluyla teorik olarak incelenmiştir. Çalışmamızda yapılan karşılaştırmalı analizlerin sonuçları, (Gasanly *et al.* 1982) ve (Aliev *et al.* 1982)'deki IR aktif fononların sayısı ve frekanslarıyla olan uyumu ortaya çıkarmıştır.

Delgado *et al.* (2006) tarafından $TlGaS_2$ kristalinin yapısı XRD ile araştırılmıştır. Bu kristal monoklinik sistemde C2/c (No.15) uzay grubu, $Z=16$ ve $a=10,2990 \text{ \AA}$, $b=10,2840 \text{ \AA}$, $c=15,1750 \text{ \AA}$, $\beta=99,603^\circ$ birim hücre parametreleri ile kristallendiği belirlenmiştir. Albay *et al.* (2001) tarafından yapılan çalışmada deneysel verilerle enerji aralığı, 2,550 eV olarak bulunmuştur. Kristalin eksiton soğurma parametreleri Gorban and Okhrimenko (2002) tarafından araştırılmıştır. Ayrıca Kato *et al.* (2003) tarafından yapılan çalışmada eksiton soğurma pik anomalileri, Raman çizgi yarılmaları kristalin faz geçişinin 180-190 K ve 230-260 K civarında oluştuğunu göstermiştir. Yüksek *et al.* (2004) tarafından kızılötesi fotolimünescans çalışmaları, 500-1400 nm dalga boyu ve 15-115 K aralığında yapılmıştır. Bu inceleme sonucunda $TlGaSe_2$ için 2,294 ve 2,148 eV, $TlGaS_2$ için 2,547 ve 2,521 eV olarak ölçülmüştür. Bazı sıcaklık aralıklarında beklenmedik değişimler gözlemlenmiş ve bu değişimlerin faz geçişlerinden olabileceği değerlendirilmiştir. Kristalin elektriksel iletkenliği ve sıcaklık bağımlı fotoakım ölçümleri sırasıyla 100-350 K, 200-290 K ve 100-350 K sıcaklık aralığında yapılmış, kristalin 315 K sıcaklığında p-tipinden n-tipine geçtiği belirlenmiştir (Qasrawi and Gasanly 2005). Sıcaklık bağımlı elektriksel iletkenlikleri ile aktivasyon enerjileri ise yüksek ve düşük sıcaklıklarda sırasıyla $0,360 \pm 0,005 \text{ eV}$ ve $0,240 \pm 0,005 \text{ eV}$ olarak ölçülmüştür (Qasrawi and Gasanly 2005). Elektriksel iletkenliği analizleri $0,240 \pm 0,005 \text{ eV}$ enerji seviyesinin $(2,2-3,9) \times 10^{12}$

cm^{-3} yoğunluklu bir tuzak seviyesi olduğunu göstermiştir (Qasrawi and Gasanly 2005). Sıcaklık bağımlı fotoakım veri analizleri de 290-350 K ve 220-280 K aralıklarındaki aktivasyon enerjilerini sırasıyla $0,660 \pm 0,005$ eV ve $0,360 \pm 0,005$ eV olarak göstermiştir (Qasrawi and Gasanly 2005). 200-300 K sıcaklık aralığında yapılan araştırmada da, optik veriler doğrudan ve dolaylı izinli geçişler için bant aralıklarının 2,45 ve 2,51 eV olduğunu göstermiş ve fotoakımın sıcaklık azalmasıyla düştüğü gözlenmiştir (Qasrawi and Gasanly 2005).

TlGaS_2 yarıiletkeni büyütme yönteminden bağımsız olarak p-tipi özelliğe sahip olduğu belirtilmiştir (Gürbulak *et al.* 1999). TlGaS_2 yarıiletkeninin doğrudan ve dolaylı bant enerjileri sırasıyla 10 K'de 2,589 eV ve 2,572 eV, 300 K'de 2,556 eV ve 2,512 eV olarak bulunmuştur.

Gürbulak (2001), tarafından TlGaS_2 , $\text{TlGa}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{S}_2$ ve $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{S}_2$ tek kristalleri, modifiye Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülmüştür. Yüzeylerinde çatlaklar ve boşlukların olmadığı gözlemlenmiştir. Soğurma spektrumları, 105, 102 ve 105 mm kalınlığında atma düzlemlerinden z eksenine alınmış numunelerin numune yüzeylerinde ölçülmüştür. Numuneler ayna benzeri bir yüzeye sahip olup ve mekanik işlem yapmaya gerek duyulmamıştır.

Tabakalı kristalin Raman spektrumu, tabakalar arası titreşim modlarını temsil eden iç modları gösterir. Genellikle tabakaiçi(intralayer) titreşimlerden dolayı dış modlardan iyi ayrılırlar. Spektrumlar ayrıştırılmış ve sonuçlar katmanlı kristallerde kuvvetlerin dağılımını yansıtan mode-Grüneisen parametrelerini hesaplamak için kullanmış ve faz geçişlerinin bir analizi sunulmuştur. Bu sistemlerde bir faz değişikliği meydana geldiğinde, harici modların çarpıcı değişikliklere uğraması beklenirken, dâhili modların da etkilenmemesi beklenir (Chattopadhyay *et al.* 1981).

Xiufeng *et al.* (2018) tarafından TlGaS_2 'nin Raman spektrumunda $111,85 \text{ cm}^{-1}$, $184,67 \text{ cm}^{-1}$, $322,44 \text{ cm}^{-1}$ ve $387,51 \text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan dört tipik titreşim tepesi bulunmuştur. Bu

pik zirvelerinin yeri (Kato *et al.* 2003) tarafından bildirilenlerle iyi bir uyum içinde olduğu belirtmiştir.

Yıldız (2011), çalışmasında yoğunluk fonksiyon pertürbasyon teorisinin yapısındaki temel prensiplerinden TlGaS₂ için örgü dinamiğini hesaplamıştır. Yoğunluk fonksiyon teorisine dayanarak, örgü dinamiklerindeki temel ilkelerin hesaplamalarının yeterince doğru olduğunu ve bu yöntemin kullanımının, çoklu kristallerin fonon dağılımı için oldukça iyi sonuçlar ortaya çıkardığını belirtmiştir. Özellikle bu metot, grafitin tabakalı kristalinin örgü dinamiklerinin hesabı için başarıyla uygulanmıştır. Tabakalar arasındaki kimyasal bağlanma zayıf Van der Waals bağıyla karakterize edilmektedir (Pavone *et al.* 1996). Farklı kristalografik doğrultulardaki ses hızlarını hesaplamının yanı sıra, kalıcı ışınlar bandındaki IR spektrumu da hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

Üç atomlu TlGaS₂ taban merkezli ve örgülü bir monoklinik sistemde kristalleşmektedir ve oda sıcaklığındaki uzay grup simetrisi C_{2h}^6 'dır (Henkel *et al.* 1982). İlkel hücre 8 birimi içermektedir. Kristal yapı, sülfürün ortak atomlarına bağlı olan tetrahedral Ga₄S₁₀ bileşiklerden oluşmuş tabakalardan meydana gelmektedir. Tek valanslı kimyasal bağ yapabilen talyum iyonları, bu bileşikler arasındaki trigonal prizmatik boşluklardadır. Birim hücre içindeki iki tabaka birbirleriyle 90° açı yapacak şekilde döndürülmüştür (Henkel *et al.* 1982). Yarıiletken TlGaS₂ deki tabakalar, kafes içindeki etkileşim kuvvetleri arasındaki bir farktan kaynaklandığını ve bunun da çeşitli fiziksel parametrelerin hatırı sayılır anizotropisine yol açtığını belirtmişlerdir. TlGaS₂'nin çeşitli şekillerde kristalleşebilmektedir (Vinogradov *et al.* 1979). Her bir tabaka iki atomdan meydana gelmektedir. İkinci mertebe eksen etrafında döndürmeyle ve c doğrultusu boyunca kaydırmayla beraber, her bir tabaka kendi içine doğru döner. Birçok bilim çalışması tarafından elde edilen TlGaS₂ yarıiletkeninin yapısal parametreleri Çizelge 1.1 'de verilmiş olup çalışmamızla uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Çizelge 1.1. TlGaS₂ yarıiletkeninin yapı ve örgü parametreleri

Bileşik	Yapı	Simetri	Parametre (Å)	Z	Referanslar
TlGaS ₂	TlSe	Tetragonal	a=8,075;c=7,06	4	Guseinov <i>et al.</i> 1969-1
	//	//	a=7,26;c=29,776	16	Guseinov <i>et al.</i> 1969-2
	//	//	a=7,295;c=29,70	16	Hahn and Welmann 1976
	//	Monoklinik P2/m	a=b=7,26 c=4x19,4;α=90,20°	32	Slivka <i>et al.</i> 1977
	TlGaSe ₂	Monoklinik	a=b=10,29 c=15,28;α=100,08°	16	Henkel <i>et al.</i> 1982

Katkısız TlGaS₂ ve Fe katkılı TlGaS₂ yarıiletkenleri elde edilmesinde çok çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Yüksek lisans çalışmamda, modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger metoduyla TlGaS₂ kristalleri büyütülmüş ve bu kristallerin XRD ve Raman spektroskopisi çalışması yapılmış olup yapısal analizleri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Giriş

Katkısız TiGaS_2 ve Fe katkılı TiGaS_2 yarıiletkenleri laboratuvar ortamında modifiye edilmiş Birdgman-Stocberger tekniği ile büyütülüp, x-ışını kırınımı ve Raman spektrumları irdelenip günümüze ışık tutan sonuçlar elde edilmiştir. Bu tür çalışmalar sonucunda elde edilen bilgiler teknolojiye kullanılan birçok özellikli aygıtın gelişmesine ve daha etkin kullanılmasına imkân sağlayacaktır. Yarıiletken malzemeler yüksek teknolojiye belirleyici bir etkisi olmasından dolayı sürekli bir değişim ve gelişim göstermektedir.

Yarıiletkenlerin kalitesini ve verimini belirlemek için kullanılan birçok yöntem bilinmektedir. Bu yöntemlerin geneli birbirini destekler niteliktedir. Bir yarıiletkenin ne kadar kaliteli ve verimli olduğunu anlayabilmek için karakterizasyonunun yapılmış olması ve yarıiletkenin yapısal, morfolojik, topolojik, elektrik, manyetik ve optik özelliklerinin belirlenmiş olması gerekir.

2.2. Yarıiletkenler Hakkında Temel Bilgiler

Elektrik iletkenliği iletkenlerde iki şekilde olmaktadır. Elektronların geçişi ile sağlanan iletkenler ve iyonların geçişi ile sağlanan iletkenler. Bir metalde elektrik akımının çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olduğundan bu metal elektron geçişli iletken olarak sınıflandırılır. Elektrik akımı malzemenin iyonları ile taşındığında bu tür malzemeler iyonik geçişli iletken olarak sınıflandırılır. Yarıiletkenlerde ise taşıyıcılar ile gerçekleştirilir. Yarıiletkenlerin birçoğu (Si, Ge, Se, Te, GaAs, InP, InSb, CdSe, CdTe, PbS, PbSe, SiC vd.) elektron iletkenliğine sahiptir.

Kuantum teorisine göre izole edilmiş atomların elektronlarının enerjisinin kesikli olarak değişmektedir. Yarıiletken malzemelerde atomlar birbirlerine çok yaklaştığı zaman

(yaklaşık 10^{-8} cm) çok güçlü elektrik alanına maruz kalan komşu atomların valans bandında yer alan elektronlarının enerji düzeyi banda ayrılır. Atomdaki valans elektronlarının uyarılma düzeyinde oluşan banda, serbest veya iletkenlik bandı adı verilir. İletkenlik ile valans bandı arasında oluşan bölgeye ise yasak enerji aralığı adı verilir. Yasak enerji aralığı;

İletkenlik bandı enerjisi: $E_c = E_g + \hbar^2 k^2 / 2m_e$

$$\text{Valans bandı enerjisi: } E_v = E_g + \hbar^2 k^2 / 2m_h \quad (2.1)$$

ile hesaplanır. Yasak enerji aralığının genişliğini yarıiletkenlerin kimyasal bağ çeşidi ile atom çeşidi belirler. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı genellikle 0,1 ile 5,0 eV aralığında değişiklik göstermektedir. Sıcaklık arttıkça yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı değişir. Bu değişimin sebebi; atomların ısısal titreşim genliklerinin ve atomlar arası mesafenin sıcaklıkla değişmesinden kaynaklanır. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı genellikle sıcaklık arttıkça küçülür.

2.3. Yapısal Özellikler ve Yüzey Morfolojisi

Bu çalışmada modifiye edilmiş Birdgman-Stocbarger tekniği ile büyütülen katkısız TiGaS_2 ve Fe katkılı TiGaS_2 yarıiletkenlerin yapısal özelliklerini ve yüzeyinin morfolojik özelliklerini belirlemek için; X-Işını Kırınımı (XRD) ve Raman Spektroskopisi (RS) teknikleri kullanılmıştır. Kullanılan bu teknikler aşağıda özet şeklinde açıklanmaktadır.

2.3.1. X-ışınları ve özellikleri

10-0,01 nm aralığında dalga boyuna sahip ve 0,125-125 keV enerji aralığında bulunan elektromanyetik dalgalara X-ışınları (Röntgen ışınları) denir. X-ışınların görünür ışıktan farkı, dalga boyunun düşük, yüksek frekanslı ve enerjisinin yüksek olmasıdır. X-ışınları, hızlandırılmış parçacıklarla (proton veya iyonlar) etkileşmesinden, radyoaktif kaynaktan

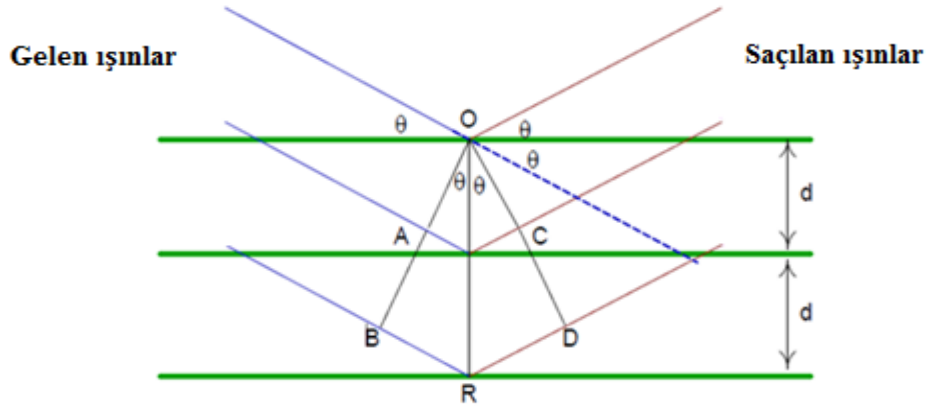
çıkan uygun fotonlarla etkileşmesinden veya x-ışını tüpü yardımıyla elde edilebilir. Maddenin, fotonlarla etkileşmesinden karakteristik (çizgi) x-ışınları elde edilir. Aynı şekilde hem karakteristik ve hemde sürekli x-ışınları ise maddenin yüklü parçacıklarla etkileşmesinden elde edilir. Bir metal uygun fotonlarla bombardımanı sonucu yüksek enerjili elektronlar yavaşıldığında ve bu elektronların yörüngeye atlaması ile X-ışınları meydana gelir. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi yöntemi bir kristalin doğrultularının ve örgü sabitlerinin belirlenmesi çalışmalarında kullanılmaktadır. Ayrıca yeni modeller geliştirmeye yönelik çalışmalarda ve endüstriyel değeri yüksek polimerler, biomoleküller belirleme çalışmalarında son derece önemlidir (Şahin 2013, 2017).

2.3.2. X-ışınları kırınımı ile kristal yapıların tayini

Bir kristalin atomik yapısının incelemesi, bilinmeyen yapılarının tayini veya yapısal parametrelerini belirlemek için birtakım kırınım teknikleri kullanılır. X-ışını kırınımı tekniği bir kristalin hangi yapıda olduğunu belirtmek için en çok kullanılan tekniklerden biridir. Bu teknik numune üzerinde tahrip ve yıkıcı özelliğe sahip olmadığı için incelenen numuneye yapısal olarak da zarar vermediğinden farklı araştırmalarda numunenin kullanılmasına izin vermektedir. X-ışını kırınımı tekniğinde kırınıma uğrayan foton demetlerinin açılarını ölçerek üç boyutlu bir elektron yoğunluğu görüntüsü elde edilir. Elde edilen bu üç boyutlu görüntü yardımıyla elektronların yoğunluğundan faydalanarak bir kristaldeki atomların kimyasal bağları, düzensizlikleri, doğrultuları, örgü sabitleri, tabakalar arası mesafeleri, dislokasyon yoğunluğu gibi özellikler tespit edilebilir. Bunların dışında atomların kristal içinde bulunduğu konumlar, bağ uzunlukları, kristal yüzey indisleri, kristalin kusursuzluğu gibi diğer özellikleride tespit edilebilir. Bir kristalde TEM ve SEM gibi teknikler kullanılarak tanecik yapıları hakkında bilgi elde edilebilmektedir. Fakat XRD tekniği daha duyarlı sonuçlar sağlamaktadır. Ayrıca kristalin atomlarının veya moleküllerinin konumlarının belirlenmesi için spektroskopi yöntemleri gerçekleştirilir.

2.3.3. X-ışınları kırınımı (XRD)

X-ışını kristal bir yapı üzerine düşürüldüğünde, ışın kristalin yüzeyinden küçük açılarla yansımaya uğrar ve kristaldeki paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıda meydana gelen bu saçılımlara kırınım (difraksiyon) denir. Bragg kanunu ile X-ışınlarının bir kristal yapıdaki kırınımı açıklanır. Bragg kanunu; gelen x-ışınının dalga boyu ile kristalografik düzlemlerden saçılan ışının açısı arasındaki ilişki olarak ifade edilir. Atomik düzlemler birbirine paraleldir ve bu düzlemlere tek dalga boyu x-ışınları gönderildiğinde ışınlar bu düzlemlerden yansır. Yansıyan ışınla kaynaktan gelen ışın arasındaki yol farkı $n\lambda = 2d\sin\theta$ formülü ile açıklanır. Bu ifadede (n) tamsayıyı, (λ) dalga boyunu, (d) kristal düzlemlerin arasındaki mesafeyi, (θ) kaynaktan gelen ışın ile yansıdığı düzlem arasındaki açıyı ifade eder (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. X-ışınının bir kristalde kırınımı

Bu denklem incelendiğinde görünür ışığın neden kullanılmayacağı görülmektedir. Çünkü görünür ışığın dalga boyu atomlar arası mesafeye göre çok büyük iken x-ışınlarının dalga boyu atomlar arası mesafe ile aynı büyüklüktedir. Gelen x-ışını demetinin atomik düzlemlere Bragg açısı olarak ifade edilen bir açı (θ) ile çarptıktan sonra düzlemlerden yansıyan ışınların aldığı yol, dalga boyunun tam katlarına eşit olacaktır. Bu durumda gelen ve yansıyan ışınlar aynı faza sahip olurlar. Atomik yapıda kırınım oluşabilmesi için x-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı, düzlemler arasındaki mesafe ve gelen x-ışınlarının dalga boyu arasında belirli bir ilişkinin bulunması gerekmektedir. Kırınımında

yapıcı girişimin oluşabilmesi için gelen ışınla yansıyan ışın arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir (Yoğurtçu 2007). Gelişmiş XRD cihazlarında, kırınım açılarını ve şiddetlerini ölçen ışınım sayaçları bulunmaktadır. Bu ışınım sayaçları ile kırınım açısının şiddetine göre nasıl değiştiğini gösteren kırınım desenleri elde edilebilmektedir. Bu kırınım desenleri incelenerek malzemenin kristal yapısı ile ilgili bilgi elde edilebilmektedir. Kristal yapı bilgisi için desen üzerindeki pik şiddetleri ve zemin şiddetleri incelenmektedir. Genel olarak literatürde tek kristal yöntemi ve toz kristal yöntemi olmak üzere iki çeşit XRD analizi yöntemi bulunmaktadır (Ashkhası 2017).

XRD tekniği ile yüksek atom numaralı elementlerden daha duyarlı bir şekilde yapı karakterizasyonu yapılabilmektedir. Çünkü yüksek atom numaralı elementlerde XRD kullanıldığında kırınım şiddetleri daha büyük olmaktadır. Şekil 2.2'de üçlü bileşiklerin XRD ölçümlerinin yapıldığı cihaz gösterilmektedir.



Şekil 2.2. XRD ölçüm cihazı (Bruker D2 Phaser)

2.4. Kristal Yapı Kusurları

Kristallerin atom veya molekül dizilimlerinde çeşitli kusurlar bulunur. Bu kusurların biçimi, boyutu, miktarı ve kristal içindeki konumu kristalin özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Atomları düzgün bir dizilime sahip olan kristal yapılar aslında ideal kristal tanımına uymamaktadır. Doğada ideal bir kristal bulmak çok zordur. Kristal yapıdaki atomlar her zaman aynı sırayla dizilmeyebilirler. Ayrıca bu atomlar durgun halde olmayıp titreşim hareketi yaparlar. Sıcaklık değişimi ile atomlar belirli bir nokta etrafında titreşirler. Kristal bir yapı içerisindeki periyodik dizilişi bozan az veya çok miktarda kusurlar bulunur. Bu kusurlar kristal yapı kusurları olarak adlandırılır. Örneğin bir kristal örgüde, olması gereken yerde bazı atomlar olmayabilir ve yerleri boş kalabilir. Diğer bir şekilde örgü içerisinde kristali oluşturan atomların dışında başka atomlar da yer alabilir. Ayrıca kristal yapıda olması gerekenden fazla veya eksik atom tabakaları da yer alabilir. Bütün bu durumlar kristal yapı kusurlarına neden olur. Kusur oluşması her zaman dezavantaj yaratacak anlamına gelmemektedir. Mesela birtakım yarıiletkenlerin elektrik iletkenliği tamamen kusurların varlığına bağlıdır. Aynı şekilde kristallerin rengi kusurların varlığından kaynaklanmaktadır. Kristal içerisindeki lüminesans, kusurların olmasından dolayı olabilir. Bir kristal yapıdaki kusurlar iki şekilde olabilir. Bunlar;

A) Fiziksel Kusurlar: Kristalin kendi atomları arasında meydana gelen düzensizlikten kaynaklanır. Fiziksel kusurlar kendi içinde dört gruba ayrılır. Bunlar; noktasal kusurlar (boyutsuz), çizgisel kusurlar (tek boyutlu), düzlemsel kusurlar (iki boyutlu) ve hacimsel kusurlar (üç boyutlu) olarak adlandırılır.

B) Kimyasal kusurlar: Kristal malzemenin içerisine bilerek katılan veya bilmeyerek karışan yabancı atomlar kimyasal kusurlara neden olur. Bilmeyerek oluşan kimyasal kusurlar kristal büyütme sistemi veya eriyiğin bulunduğu atomdan karışan artıklar olarak ifade edilebilir. Kimyasal kusurlarda 4 farklı şekilde oluşabilir.

1) Bir Başkasının Yerine Yerleşme (substitutional) Kusurları: Yabancı bir atomun kristal örgüsüne yerleşmesidir.

- 2) Arayer Atomları: Yabancı atomlar kristal yapıda arayerere yerleşirse bu tür kusurlar arayer kusurları olarak adlandırılır.
- 3) Kusur Çiftleri: Yabancı atomların kendi aralarında çiftler oluşturmasıdır. Yani bir yabancı arayer atomunun diğer bir yabancı arayer atomu ile oluşturduğu çiftlerdir.
- 4) Daha Kompleks Kusurlar.

2.5. Yapısal Kusurlar ve Kusurların Termal İşlemlerle Giderilmesi

Bir kristal yapının farklı bölgelerindeki örgülerde birçok düzensizlik bulunabilir. Bir malzemenin yapısındaki herhangi bir düzensizlik yapısal bir kusur meydana getirir. Bu tür kusurlar, kısa mesafe düzenli şekilsiz katılarla ve üç boyutlu bir yapıya sahip kristal katıları ile alakalıdır. Yapısal kusurlara örnek olarak nokta kusurları ve yayılan kusurlar verilebilir. Nokta kusurlar, kristal yapısında bazı atomik konumlarda görülen düzensizlikleri içeren kusur şeklidir. Nokta kusurlar, boşluklar (örgü atomlarının kendi yerlerinden ayrılmasıyla oluşan kusurlar), arayer kusurları (kafeslere yerleşmeyip kristalde arayerde bulunan atomların oluşturduğu kusurlar), antisite kusurlar (bir bileşiğin elementlerinin yerleşme şeklinin yanlış olarak düzenlenmesi ile oluşan kusurlar) olarak üçe ayrılır. Yapısal kusurlar, malzemenin yapısında bulunan birer içsel kusurlardır. Kristalde, yabancı atomlardan kaynaklanan dışsal kusurlar içsel kusurların rollerini üstlenebilirler ve kristalin içsel özellikleri ile birleşip onlar gibi davranabilirler.

İzotopların çeşitli olduğu bir yapı, düzensiz bir yapı gibi düşünülebilir ve izotropik çokluk, düşük sıcaklıktaki termal iletkenlik ölçümleri gibi bazı durumlarda yapıyı belirgin bir biçimde etkileyebilir. Yapıda farklı izotopların mevcut olması, kusur yapılarının tanımlanmasında bu çeşit farklı izotoplar kısmen de olsa rol oynayacaklardır (Önengüt 2014; Ashkhası 2017).

Materyallerde nokta kusurları oluşturmada kullanılan metotlar termal ve termokimyasal metotlardır. En basit termal davranış, yavaş soğutma prosesi (anneal etme) veya hızlı olarak yapılan soğutma prosesi (quenç etme) ile bir numune yüksek bir sıcaklığa getirilmeye çalışılır. Hızlı soğutma işleminde numunenin yüksek sıcaklıklarda termal

olarak indüklenen kusurları aniden dondurulmaya çalışılır. Materyal üzerinde yapılan herhangi bir soğutma yönteminden sonra materyal, herhangi bir düşük sıcaklığın termodinamik denge şartından oldukça uzak bir halde kalacaktır. Bu hal yarı kararlı (metastable) hal olarak isimlendirilir. Etkin olabilecek bir soğutma yöntemi gerçekleştirebilmek için, iyi termal iletkenliğe sahip numunelere ihtiyaç vardır. Yalıtkan numuneler ile gerçekleştirilen bir soğutma prosesi, etkinliği daha az olan bir prosesidir. Bu yöntem, kristalde iç kusur konsantrasyonlarını artırmak için sık sık kullanılan bir yöntemdir. Bu tür yöntemlerde çok sık karşılaşılan problemlerden bazıları, yalıtkanların düşük termal iletkenliğe sahip olmaları ve numunelerin termal gerilmeden dolayı çatlamasıdır. Yavaş soğutma yönteminde ise herhangi bir sıcaklıkta denge durumuna malzemenin yeterince yavaş soğutulması ile ulaşılır. Denge durumunda ise, numune en düşük sıcaklığa kadar gelmiş bulunmaktadır ve numunede kusur konsantrasyonu azalmıştır (Agulló-López *et al.* 1988).

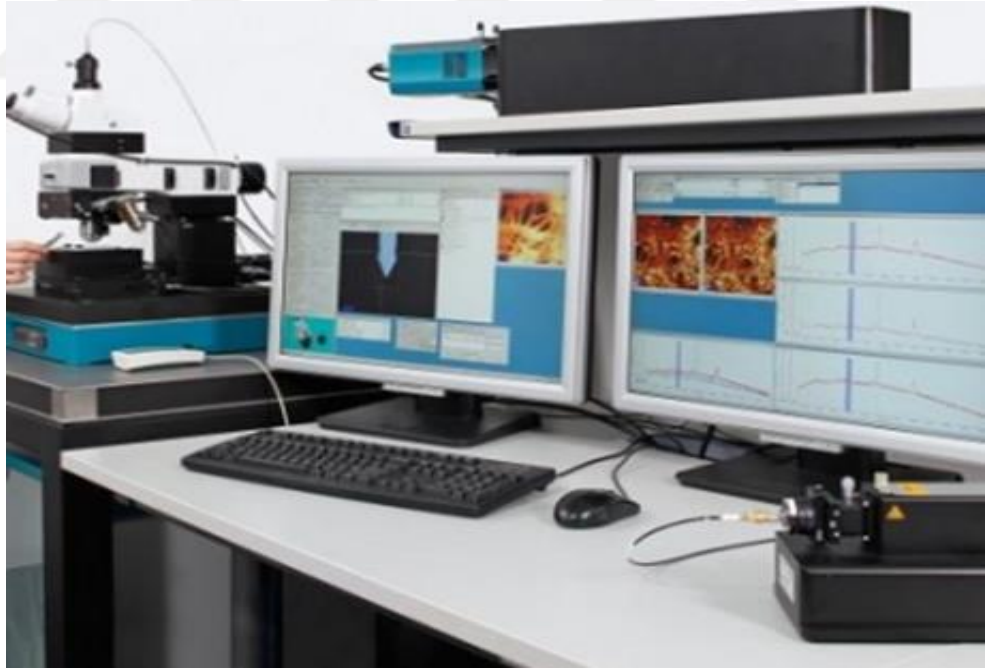
Termal proseslerde pasif bir atmosferin olması gereklidir. Ancak bunu pratikte her zaman için gerçekleştirme imkânı yoktur. Çünkü vakum esnasında oksitlerin ısı davranışlarından dolayı oksijen boşluk merkezleri oluşacaktır ve bu tür olaylar sonucunda oksijen kayıplarına neden olacaktır. Daha mükemmel bir kristal hazırlamak için, iki türlü yavaş soğutma işlemi uygulanır. Bu soğuma işlemleri; izotermal soğutma işlemi ve periyodik soğutma işlemidir. Periyodik soğutma prosesi, izotermal soğutma prosesinden daha çok etkili olan bir soğutma prosesidir (Durlu 1996; Caferov 1998).

2.6. Raman Spektroskopisi

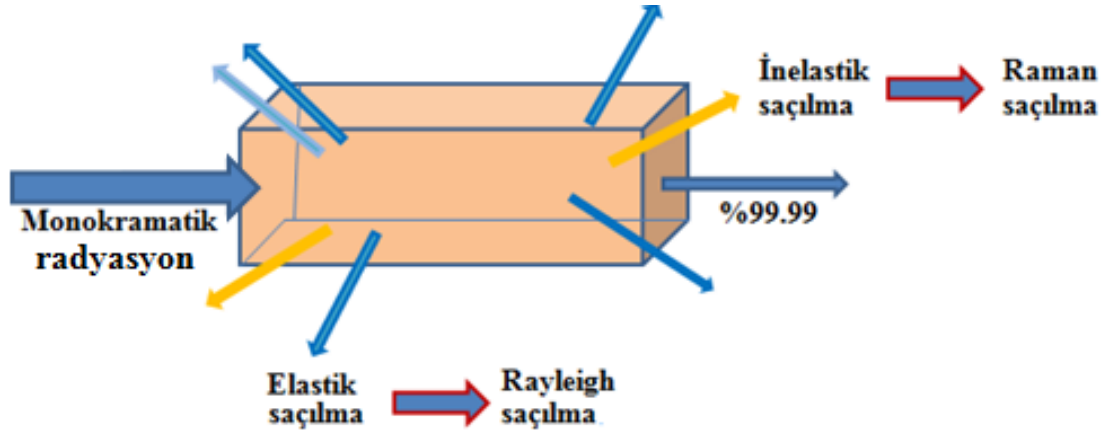
Raman spektroskopisinde ilk çalışmalar C.V. Raman tarafından 1928 yılında gerçekleştirilmiştir. Raman 1931 yılında bu buluşu ile Nobel Fizik ödülüne layık görülmüştür. Moleküller şiddetli monokromatik ışın demetiyle etkileşirken gelen ışın demetini absorplamadan yansıtırsa ışık saçılması meydana gelir. Raman spektroskopisi çoğunlukla görünür, yakın ultraviole ve yakın infrared ışın yayan bir lazerden gelen monokromatik bir ışığın elastik olmayan durumunda numuneden saçılan ışınların belirli bir açıdan ölçülmesi yöntemi Raman spektroskopisi (RS) yöntemi olarak bilinir. Raman

Spektroskopisi yöntemi ile maddenin titreşim, dönme ve diğer düşük frekanslı durumları analiz edilebilir. Raman spektroskopisi maddenin her haline uygulanabilir (Şekil 2.3).

Raman spektroskopisi detektör teknolojisinin gelişmesiyle yeniden önem kazanan bir tekniktir. Raman spektroskopisinde analizi yapılacak maddenin atomlarına yapılan uyarı, maddenin ışını soğurması ile oluşan herhangi bir pikten belirli bir mesafede olan dalga boyuna sahip ışın ile yapılır. Raman çizgilerinin şiddetleri ile kaynaktan gelen ışığın şiddeti karşılaştırıldığında gelen ışığın şiddetinin en fazla %0,001'i kadar Raman çizgilerinin şiddeti oluşur. Raman spektroskopisi sonuçlarının değerlendirilmesi, kızılötesi (IR) spektroskopisindekiyle büyük ölçüde benzerlik gösterir. Raman ve kızılötesi spektroskopisinde atomların titreşim enerji seviyeleri arasındaki farktan dolayı pikler oluşur ve titreşimler eşit dalga sayısına sahip olacağından değerlendirilmesi de aynı olacaktır.

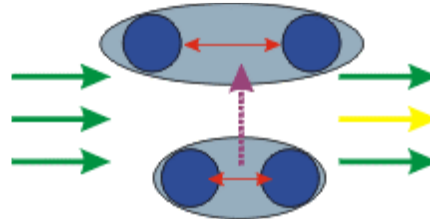


Şekil 2.3. Raman spektroskopisi (DAYTAM)



Şekil 2.4. Radyasyon-materyal etkileşmesi sonucu Rayleigh ve Raman saçılmaları.

Saçılma ışın materyal etkileşmesi sonucu elastik ve elastik olmayan saçılmalar şeklinde gerçekleşir. Elastik olmayan saçılmalarda gelen ışın ile saçılan ışının enerjisi birbirinden farklı olur. Bu tür saçılmalara Raman saçılması denir. Elastik olan saçılmada ise saçılan ışının enerjisi ile gelen ışının enerjisi birbirine eşittir. Bu tür saçılmalar ise Rayleigh saçılması olarak isimlendirilir (Şekil 2.5).



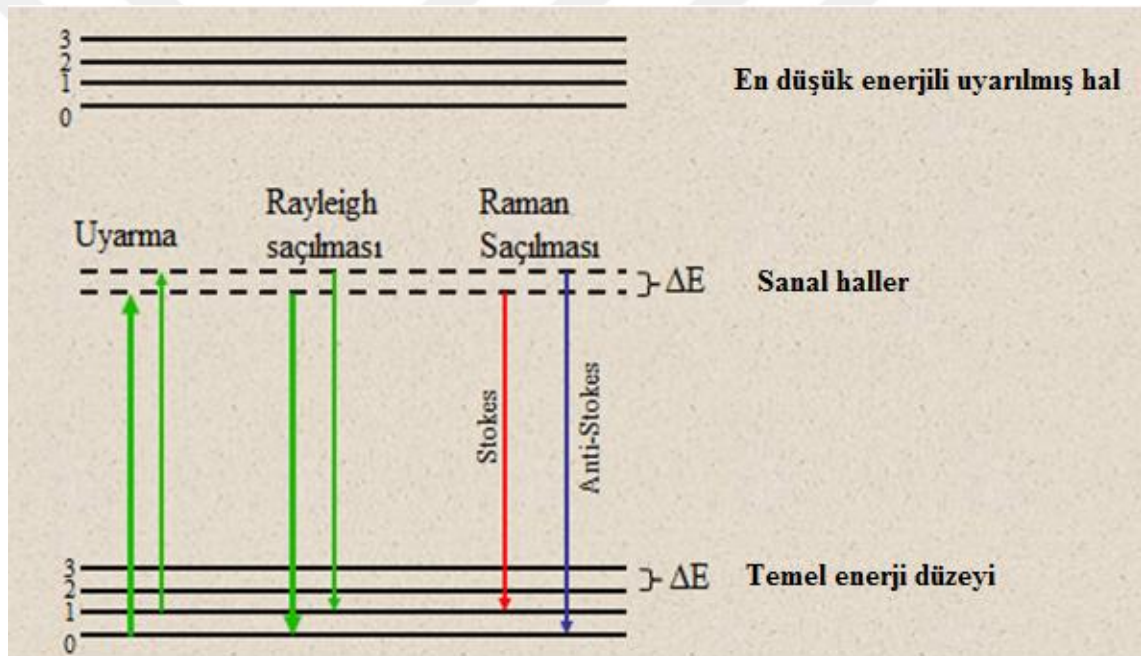
Şekil 2.5. Rayleigh saçılmasının şematik gösterimi.

2.6.1. Raman spektroskopisi çalışma prensibi

Raman saçılmasında gelen ışınla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki fark, molekül ile etkileşen ve saçılan ışının enerji düzeyleri arasındaki farka eşittir. Bu durumdan yararlanılarak molekülün titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinmek mümkündür. Bu spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi olarak adlandırılır (Banwell *et al.* 1996). Bu yöntemde molekülden saçılan ışığın dalga boyu ile kaynaktan gelen ışığın dalga boyu arasında oluşan farklar ölçülür. Ölçülen farklara Raman kayması

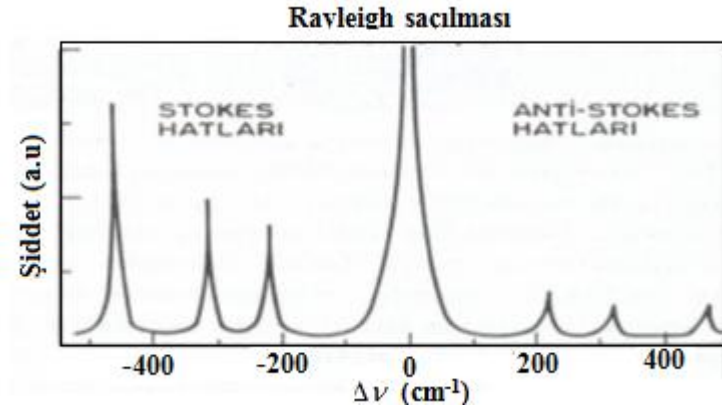
denir. Bu yöntem Lazer Raman Spektroskopisi adı da verilmektedir. Çünkü son yıllarda ışık kaynağı olarak genellikle lazer türü kaynaklar kullanılmaktadır.

Biyolojik, organik ve inorganik sistemlerin kantitatif ve kalitatif analizinde Raman spektroskopisi tercih edilir. Şekil 2.6'da molekülün titreşim enerji düzeyleri ile Raman saçılması olayı arasındaki ilişki görülmektedir. $h\nu_0$ enerjisine sahip bir foton, molekül ile etkileştiğinde saçılmadan önce molekülden çok az miktarda fotona enerji aktarılır veya foton enerjisinin bir kısmını moleküle aktarır.

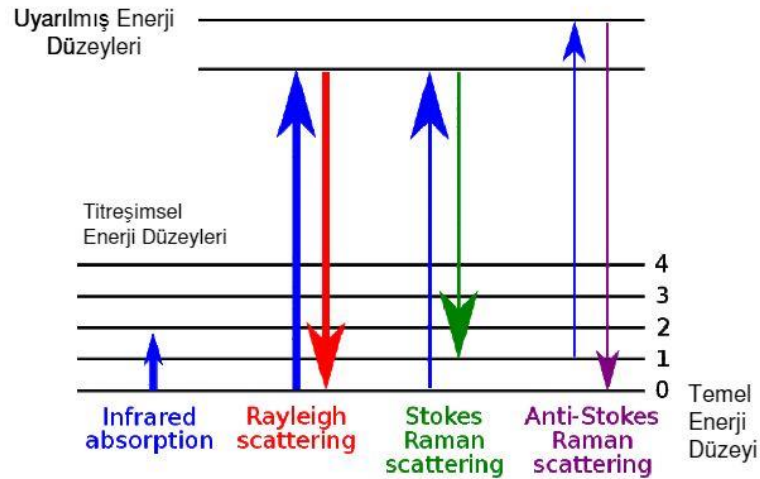


Şekil 2.6. Raman saçılması olayındaki Stokes ve Anti Stokes saçılmalarının molekül enerji seviyelerindeki geçişlerini gösteren diyagram.

Molekül bu enerji aktarımı olayı sonucunda farklı titreşim enerji düzeyinde bulunur. Gelen fotonun enerjisinin bir kısmı moleküle aktarılıyor ise Stokes ismi verilen hatlar oluşur. Eğer molekülden bir miktar enerji fotona aktarılır ise bu durumda Anti-Stokes ismi verilen hatlar oluşur (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Stokes ve Anti Stokes hatları



Şekil 2.8. Işın saçılımları

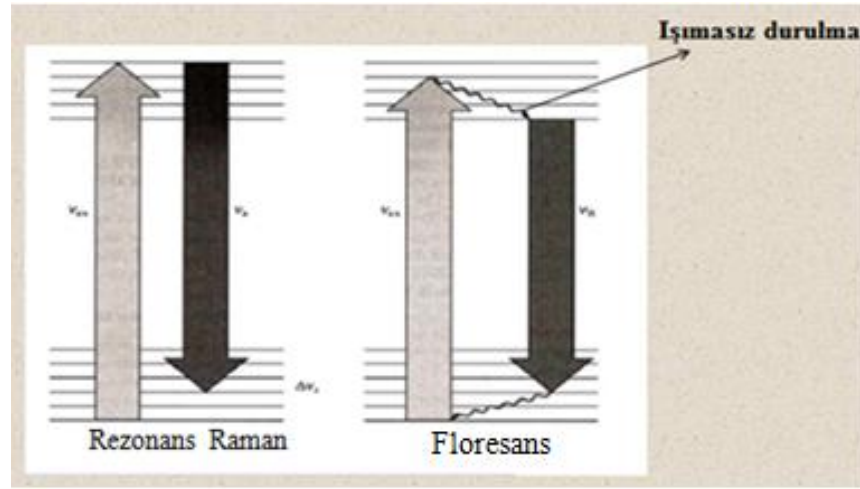
Molekölün gelen fotonla rezonans oluşturabilmesi için molekül titreşirken dipol momentinde periyodik ve gelen fotonun frekansına eşit frekanslı değişimin meydana gelmesi gerekmektedir. Gelen bir fotonla molekülün Raman saçılması yapacak şekilde etkileşime girebilmesi için ise molekül titreşirken etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve gelen fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi gerekir. Kısacası periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması gerekir.

2.6.2. Raman piklerinin şiddeti

Normal bir Raman spektroskopisinden elde edilen pikin şiddeti veya gücü, molekülün kutuplanabilirliği, aktif grubun derişimi, ışık kaynağının şiddeti gibi birçok faktöre bağıldır. Raman piklerinin şiddeti aktif türlerin derişimleri ile doğru orantılı olduğu söylenebilir.

Molekülün absorplayabileceğı foton enerjisine göre molekül ile etkileşen fotonun enerjisinin düşük olduğu durumda oluşan Raman piklerinin şiddeti çok az olacaktır. Molekülün absorplayacağı fotonun enerjisi molekülden saçılan ışının enerjisine eşit veya çok yakın ise, bu durumda molekülden saçılan ışının şiddetinde frekansının dördüncü kuvveti ile orantılı olacak şekilde büyük bir artış olur. Bu etkileşim şekline Rezonans Raman Spektroskopisi (RRS) adı verilir.

Rezonans Raman spektroskopisi yöntemi kullanılarak 10^{-6} M gibi çok seyreltik çözeltilerde Raman kayması ölçümleri yapılabilmektedir. Oysaki normal Raman spektroskopisi yöntemi ile sadece sıvı ve katılar ile çok derişik (0,10 M) çözeltilerde Raman kaymaları ölçülebilmektedir. Rezonans Raman spektroskopisi, floresans ışıması yapan moleküller için kullanılamamaktadır. Çünkü floresans ışıması, Raman saçılmasına göre çok daha şiddetli olduğundan Raman hatları ile çakışır ve ölçüm yapılması zorlaşır. Bu tür moleküllerde anti-Stokes hattı o molekülün floresans bandından daha büyük frekanslarda olduğundan birbirleri ile çakışmayacağı için Raman ölçümlerinde Stokes hatları yerine anti-Stokes hatları ölçülmelidir. Anti-Stokes hatları çok zayıf olduğundan normal Raman spektroskopisi ile genellikle kullanılmazlar. Anti-Stokes hatlarının pik şiddetlerini arttırabilmek için koherent (uyumlu) anti-Stokes Raman spektroskopisi (CARS) yöntemi kullanılır. CARS yönteminde malzemeye şiddetli iki lazer ışını birlikte gönderilir ve bir ışının frekansı sabitlenerek, diğlerinin frekansı değıştirilir (Gökçe 2009).



Şekil 2.9. Rezonans Raman ve floresans karşılaştırma

IR spektroskopisinde pik oluşturmeyen fonksiyonel gruplar, Raman spektroskopisinde piklerin şiddeti polarizasyon hızları ile orantılı olduğu için pik oluşturabilir. Fourier Transform Raman spektrometresi (FTR) kullanılarak floresanstan arınmış ancak floresans özelliği olan moleküllerin de Raman spektrumu elde edilebilir. FTR spektroskopisi çok duyarlı olduğundan Raman kaymaları kolaylıkla gözlemlenebilmektedir (Smith and Clark 2004).

Floresans spektroskopisi yönteminde kullanılan cihaz ile Raman spektroskopisi yönteminde kullanılan cihaz arasındaki en önemli fark kullanılan ışın kaynağıdır. Raman spektroskopisinde genellikle ışın kaynağı olarak lazerler kullanılır. Raman spektroskopi cihazları üç temel parçadan oluşur. Spektrometre, numune aydınlatma sistemi ve lazer kaynağı. Raman sinyali Rayleigh sinyalinden zayıf olduğundan çok duyarlı bir spektrometre kullanılması gerekir.

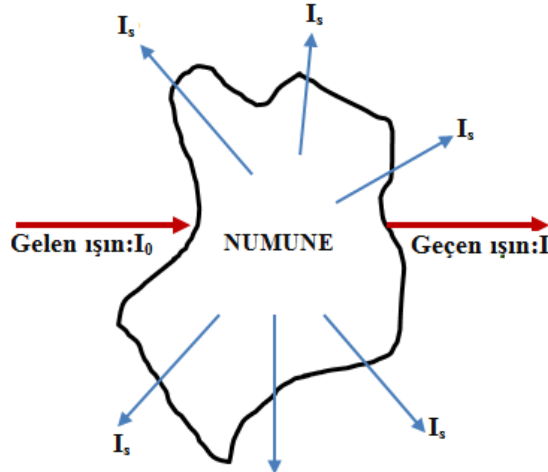
IR spektroskopisi yöntemine göre Raman spektroskopisinin bir diğer üstün yönü ise aynı cihaz kullanılarak yakın infrared, normal infrared ve uzak infrared bölgelerdeki bilgilerin elde edilebiliyor olmasıdır. IR spektroskopisi cihazında üç bölge için ölçüm yapılabilmesi için farklı spektrometrelerin kullanılması gerekir. Yakın ve uzak infrared bölge spektrometrelerinin bulunmadığı durumlarda Raman spektrometresi kullanılabilir.

Kalitatif (nitel) analizler genellikle Raman spektroskopisi yöntemi ile yapılır. Raman ve infrared spektrumlarının yorumunda benzer yollar izlenir. Raman ve infrared spektrumlarının birlikte değerlendirilmesi ile bir molekülün nitel analizi kolaylıkla yapılabilir.

2.6.3. Işının saçılması

Bir numuneye gelen ışının maddeyi oluşturan parçacıklar (moleküller, iyonlar veya atomlar) ile etkileşerek onlar tarafından bir anlık tutulması ve bırakılması hadisesi saçılma olarak adlandırılır. Saçılma olayında gelen foton demetinin büyük bir bölümü saçılmaya uğramadan geçerken küçük bir bölümü saçılmaya uğrayabilir (Şekil 2.10).

Tyndall Saçılması: Bir süspansiyondaki kolloitler tarafından ışığın saçılması olayına Tyndall saçılması denir. Kolloit parçacıklarının şekli ve büyüklüğü ile polimer molekülleri belirlemek için bu yöntem kullanılır.



Şekil 2.10. Gelen ışık, geçen ışık ve saçılan ışığın temsili görüntüsü

Rayleigh Saçılması: Bu saçılma olayında saçılan ışığın önemli bir kısmının enerjisi, madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olduğundan elastik bir saçılma meydana gelecektir. Boyutları gelen ışın demetinin dalga boyundan çok daha küçük olan molekül veya molekül yığınlarının meydana getirdiği saçılmaya Rayleigh saçılması denir. Saçılan

ışığın şiddeti frekansın dördüncü kuvvetine bağlıdır (dalga boyu ile ters orantılı). Bundan dolayı kırmızı ışığa göre mavi ışık çok daha fazla saçılır. Gelen ışının dalga boyunun, taneciklerin dalga boyundan daha küçük olması durumunda Rayleigh saçılması oluşur. Bu durum gelen ışığın geçirgen sıvılar, katılar ve gazlardan geçişi durumunda ortaya çıkar. Gökyüzünün neden mavi görüldüğü sorusu Rayleigh saçılması ile açıklanır. Güneşten gelen ışınlardan mavi ışık daha fazla saçılmaya uğrayacağı için diğer renklere göre daha baskın olacaktır. Bundan dolayı da gökyüzü mavi olarak görünecektir (Luna 2010).

2.6.4. Rayleigh ve raman saçılmalarının esası

Gelen ışın molekül tarafından soğurulmaz ise üç farklı tipte saçılma meydana gelir:

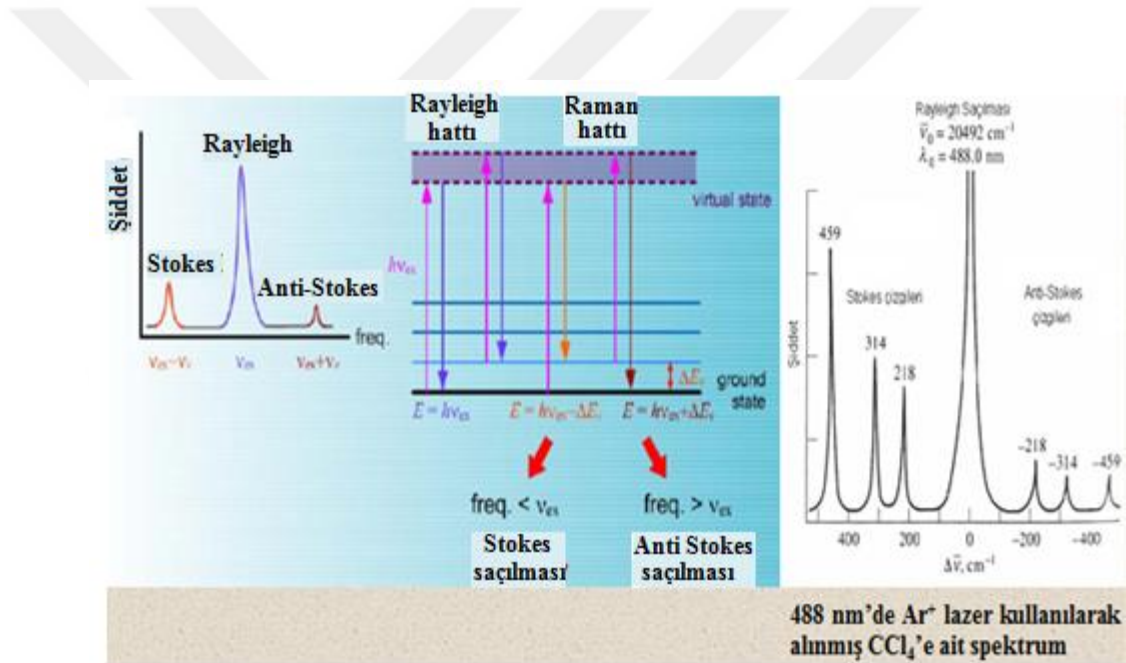
1. Rayleigh saçılması, esnek çarpışma ile oluşur. Yani saçılan ışının enerjisi, gelen ışının enerjisine eşittir.
2. Stokes saçılması, esnek olmayan çarpışma sonucu oluşur. Yani saçılan ışının enerjisi, Rayleigh - ΔE 'ye eşittir.
3. Anti-stokes saçılması, esnek olmayan çarpışma sonucu oluşur. Yani saçılan ışının enerjisi Rayleigh + ΔE 'ye eşittir.

Moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi Raman saçılmasının spektroskopik ölçümleri ile edinilebilir. Molekül ve kristal örgülerdeki bağlı atomların ve elektron bulutlarının, gelen ışınla etkileşmesi sonucu titreşmesi olayı ile oluşan Raman saçılması, Raman spektroskopisinin yöntemi olarak tarif edilir. Raman spektrumu ile IR spektrumu benzerdir. Raman spektroskopisinde numunelerde var olan az miktardaki su IR spektroskopisinde olduğu gibi bir girişime neden olmaz. Bu nedenle Raman spektroskopisi sulu çözeltilerde kullanılabilir.

Rayleigh saçılmasına ait pik (yüksek şiddetli ve uyarılma ile aynı dalga boyunda olan pik) Stokes kayması (saçılması) ile ilgili bir seri pik (daha şiddetli ve daha uzun dalga boyunda olan, düşük enerjilerde ve düşük frekanslı olan) aynı elektronik geçişin, emisyon (yayma)

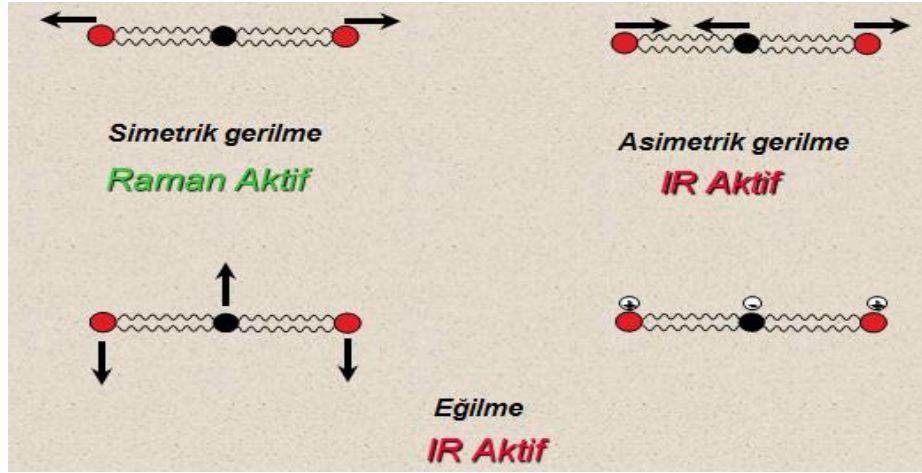
ve soğurma eğrilerinin maksimumlarının arasındaki frekans veya dalga boyu farkı olarak tanımlanır. Anti-stokes kayması ile ilgili bir seri pik (daha yüksek enerjili, daha yüksek frekanslı, az şiddetli, daha kısa dalga boyunda) daha şiddetli çizgiler bulunduğundan, spektrumun sadece Stokes kısmı kullanılır.

Gelen fotonun molekülle etkileşmesi sonrasında molekülün titreşim enerji seviyesi artar ise, bu durumda saçılan ışımaya Stokes saçılması (hatları) denir. Bu durumun tersi olarak molekülün titreşim enerji seviyesi düşmesi sonucunda saçılan ışımaya ise anti-Stokes saçılması (hatları) denir (Şekil 2.11).



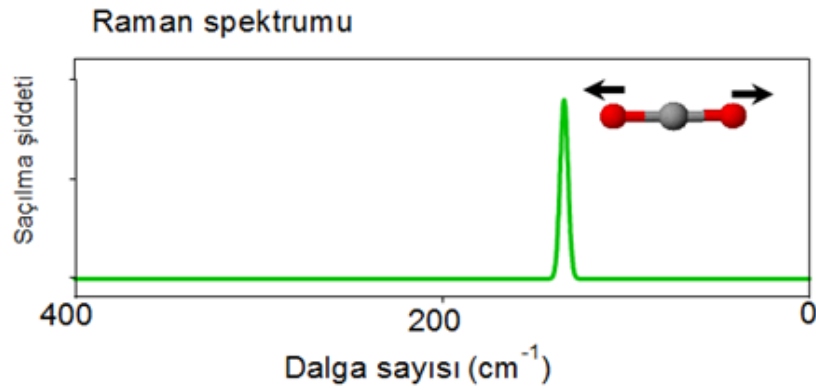
Şekil 2.11. Raman pikleri ve Stokes ve Anti-Stokes hatları

Molekülün gelen ışınla Raman saçılması yapması için ışınla etkileşmesi esnasında polaritesinde değişiklik olması (dipol momentinde değil) gerekmektedir. Sonuçta molekülün kutuplanabilirliğinden net bir değişim olması gerekmektedir. Bu durumdan dolayı IR spektroskopisinde inaktif olan maddeler, Raman spektroskopisinde aktif olabilirler.



Şekil 2.12. Raman aktif ve IR aktif durumların şematik gösterimi

Bir molekülün Raman aktif olabilmesi için bir bağın polarlanabilme yeteneği iki çekirdek arasındaki uzaklıkla değişmesi gerekmektedir (Şekil 2.13). Kızılötesi absorpsiyonunda ise molekül titreşirken dipol momentin yani yük dağılımının değişmesi gerekmektedir.



Şekil 2.13. CO₂'nin Raman spektrumu

2.6.5. Raman spektroskopisinin avantajlari ve dezavantajlari

Avantajları:

1. Maddenin katı, sıvı ve gaz hali için uygulanabilmektedir.
2. Numune hazırlama işlemi gerektirmemektedir.

3. Malzemenin tanınması için kullanılabilir. Çünkü her bir malzemenin spektrumu benzersizdir.
4. Molekülde bozucu etki göstermez.
5. Vakumlu ortamda çalışmaya gerek yoktur.
6. Raman spektrumları kısa zaman aralıklarında alınabilir.
7. Spektrumlar sulu ortamlarda kolayca alınabilir. IR spektroskopisinde böyle bir özellik bulunmamaktadır.
8. Cam kaplar kullanılabilir.
9. Spektrum, fiber optik kablolar ile alınabilir.
10. Analizlerin hızlı yapılmasını sağlar.

Dezavantajları:

1. Alaşımlar ve metallerde kullanılamaz.
2. Raman etkisi çok zayıf olduğundan duyarlılığı düşüktür. Düşük konsantrasyona sahip numunelerde spektrum almak zordur. Bunun için RRS tekniği kullanmak daha verimli olabilir.
3. Bazı malzemelerin floresans özelliğine sahip olması spektrum almayı güçleştirir.
4. Renkli numuneler lazer ışınını soğurduğu için numune yanabilir.
5. Oldukça pahalıdır.

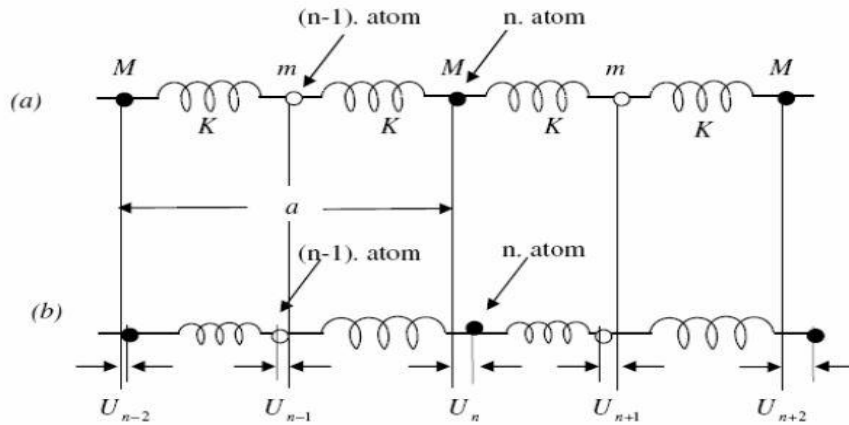
2.6.6. Nicel analiz ve nitel analiz

Nicel (quantitative = kantitatif) analiz, bir karışım içerisindeki maddelerin miktarlarını yüzdesel olarak belirlemek için yapılan analizdir. Enerji dağılımlı spektrometrelerde nicel analiz yapılabilir. Nicel analizlerde üç aşama vardır. Önce analizi yapılacak numune hazırlanır, sonra numune uygun seviyelerde uyarılır ve yayınlanan floresans ışınımının şiddeti ölçülür. Son olarak ise ölçülen şiddet yüzdesel olarak elemental konsantrasyona dönüştürülür. Nitel (qualitative=kalitativ) analiz ise bir karışım içerisindeki maddelerin nelerden oluştuğunu anlamak için yapılan analizdir. Nicel analizde, maddelerin niceliğine yani ne kadar içerdiğine bakılırken, nitel analizde

maddelerin niteliğine yani ne oldukları incelenir. Nicel analiz yöntemleri olarak; gravimetri, volumetri, spektroskopik yöntemler (atomik soğurma, florometri, UV-VIS vs.), kromatografik yöntemler, refraktometri vb. sayılabilir. Nitel analiz yöntemleri olarak da, katyon ve anyon analizleri, kütle spektroskopisi gösterilebilir. (https://www.turkcebilgi.com/nicel_ve_nitel_analiz 2019)

2.7. İki Tür Atomlu Kristallerin Örgü Titreşimleri

Yay sabiti k olan özdeş yaylarla bağlanmış, kütleleri M ve m olan iki farklı atom içeren bir zincir iyonik bir kristalin mümkün en basit modelidir (Şekil 2.14). Bu basit model iyonik katıların örgü titreşimlerinin önemli nitel özelliklerini ortaya çıkarır. Birden fazla türde atom olduğu zaman mümkün olan daha karmaşık hareketleri vurgulamak için, iki tür atomun zıt yönlerde yer değiştirdiği bir hareket gösterilmiştir. Kristalin birim uzunluğunu (örgü sabiti) belirtmek için a kullanılmıştır. Yer değiştirmemiş atomlar arasındaki en yakın komşu mesafesi $a/2$ 'dir (Hook and Hall 1974; Köksal *et al.* 1999; Gürbulak 2009).

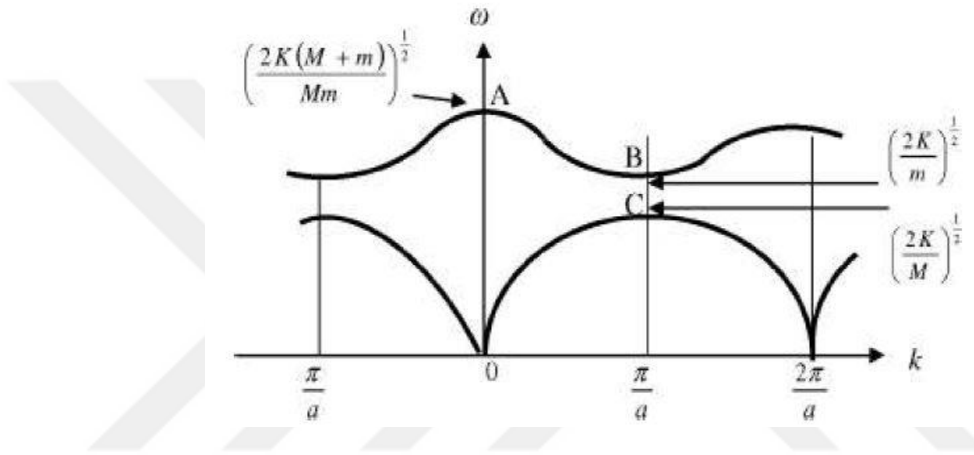


Şekil 2.14. Yaylarla bağlı eşit olmayan iki kütle içeren bir zincir

w 'nin k 'ya göre fonksiyonu için bir tek cebirsel denklem yerine, şimdi k 'nın fonksiyonu olarak u ve w için bir çift cebirsel denkleme sahip olunur ve denklem (2.2) biçimindedir.

$$w^2 = K \frac{(M+m)}{M.m} \pm K \left[\left(\frac{M+m}{M.m} \right)^2 - \frac{4}{M.m} \sin^2 \left(\frac{1}{2} ka \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

Bu denklemin iki kökü Şekil 2.15'de çizilmiştir. Her k değeri için w 'nın iki değeri olduğundan, dağılım bağıntısının iki dala sahip olduğu söylenir. Şekil 2.15'de ki üst ve alt dallar, sırasıyla denklem (2.2) w^2 'deki + ve – işaretlere karşılık gelirler.



Şekil 2.15. İki tür atomdan oluşan bir zincirin normal kip frekansları

İki tür atom içeren zincirlerin bir atom içeren zincirlerle şu özelliği paylaştığı görülür: Dağılım bağıntıları, k 'ya göre $2\pi/a=2\pi$ (birim hücre boyu) periyoduna sahip olacak şekilde, periyodiktir. Bu sonuç, birim hücre başına keyfi sayıda atom içeren bir zincir için de geçerlidir. Kristal N tane birim hücreden oluşursa, titreşimin $2N$ tane normal kipini bulmak ümit edilebilir. Bu da toplam atom sayısı ve hareket denklemlerinin toplam sayısıdır. Kristalin uçlarının bir halka oluşturacak biçimde birleştirilmesi, atomik yer değiştirmelerin periyodik sınır şartlarını $U_n=U_{2N+n}$ sağlamasını gerektirir. Bu da, bir tür atom içeren kristalde k 'nın mümkün değerleri için aşağıdaki ifadeye götürür: $k = \frac{2\pi}{Na}$, Böylece $-\pi/a < k < \pi/a$ bölgesinde k 'nın yine N tane izin verilmiş değerleri vardır. k 'ya $2\pi/a$ 'nın eklenmesi herhangi bir tam katının eklenmesi, atomik yer değiştirmelerde herhangi bir değişiklik yapmaz ve izin verilen tüm hareketlerin bu aralıkta bulunan k değerleriyle tanımlanabileceği sonucuna varılır. Böylece dağılım bağıntısının iki dalı, beklenildiği üzere $2N$ tane normal kip içerir. A noktasında iki tür atom, kütle merkezleri

durgun olacak biçimde, zıt fazda salınım yapmaktadır (Hook and Hall 1974; Köksal *et al.* 1999; Gürbulak 2009).

B noktasında, daha hafif olan m kütlesi salınım yapmakta ve M kütlesi ise durgun kalmaktadır. C'de, M salınım yapmakta m ise durgun kalmaktadır. Şekil 2.15'deki O,A,B ve C noktaları yakınında w^2 denklemin yaklaşık çözümlerini incelemek bilgi verici olur (Hook and Hall 1974; Köksal *et al.* 1999; Gürbulak 2009).

$$ka \ll 1 \text{ için ve } \sin\left(\frac{1}{2}ka\right) \approx \frac{1}{2}ka \text{ ve}$$

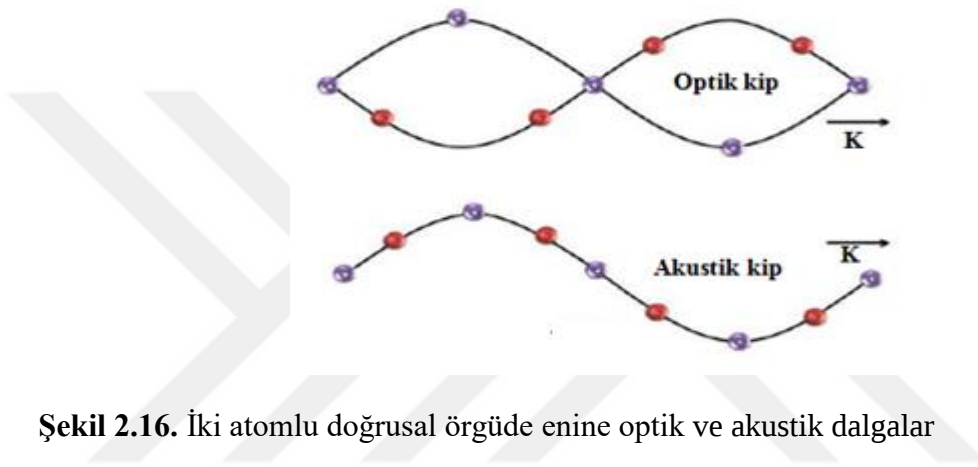
$$w^2 \approx \frac{2K(M+m)}{M.m} \quad \text{optik dal}$$

$$w^2 \approx \frac{Kk^2a^2}{2(M+m)} \quad \text{akustik dal}$$

sonucuna varılır. Birinci Brillouin bölgesi $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ aralığında olup, a örgünün kendisini tekrarladığı uzaklıktır. w 'nın bu değerlerini $u = \frac{2K \cos(\frac{1}{2}ka)}{2K - w^2m} = \frac{2K - w^2M}{2K \cos(\frac{1}{2}ka)}$ 'da yerine koyarak ve $ka \ll 1$ için $\cos(1/2 ka) = 1$ değerini kullanarak, bu duruma karşılık gelen u 'yu, $u \approx -\frac{M}{m}$ veya 1 biçiminde buluruz. İlk çözüm, Şekil 2.15'de A noktasına karşılık gelir. u 'nun bu değeri, kütle merkezleri durgun olacak şekilde M ve m 'nin zıt fazda salınım yapmalarına karşılık gelir. Böylece frekans $2K$ yay sabiti ve $M^* = Mm/(M+m)$ ile belirlenir. İkinci çözüm Şekil 2.15'deki 0 noktası komşuluğundaki uzun-dalga boylu ses dalgalarını temsil eder. Şekil 2.15'de görülen A noktasındaki atomik yer değiştirmelerle aynıdır. İlk çözümde m salınım yapar ve M ise durgundur. (Şekil 2.15'de B noktası, $M > m$ ise) Böylece frekans sadece m 'ye bağlıdır. İkinci çözümde M salınım yapar ve m ise durgundur (Şekil 2.15'de C noktası).

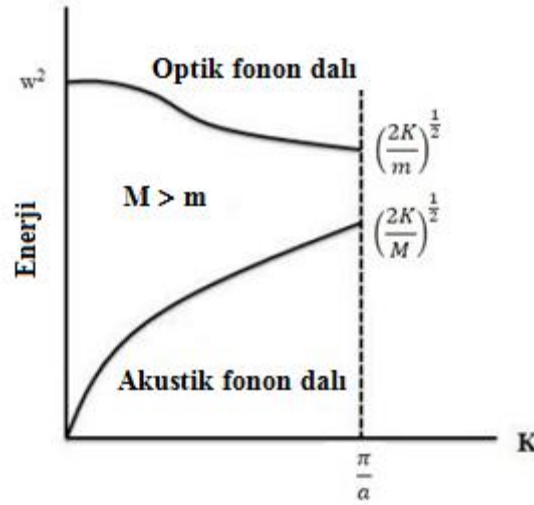
Farklı türde atomlar ve kütle merkezi zıt fazda titreşirler, ancak kütle merkezleri hareketsizdir. Parçacıklar zıt elektrik yüklü ise, Şekil 2.16'da olduğu gibi, bu tür hareketi

bir ışık dalgasının elektrik alanı ile uyarılabilir. Buna optik dal denmesinin sebebi budur. Atomlar ve kütle merkezi, akustik titreşimlerde olduğu gibi, birlikte hareket ederler; akustik dal adı buradan gelir. Birinci Brillouin bölgesinin $k_{mak} = \pm\pi/a$ sınırında bir frekans aralığı oluşur. Bu aralıkta gerçek (reel) bir w için çözümler aralığında k dalga vektörü kompleks olur. Şekil 2.16'da iki kipte atomların yer değiştirmeleri aynı dalga boyu için gösterilmiştir (Hook and Hall 1974; Köksal *et al.* 1999; Gürbulak 2009).



Şekil 2.16. İki atomlu doğrusal örgüde enine optik ve akustik dalgalar

Hücre bazında iki atom bulunan kristallerde fonon dağılımı bağıntısı yeni özellikler gösterir. Örneğin; ilkel hücresinde iki atom bulunan NaCl veya elmas yapısını göz önüne alarak; verilen bir yöndeki her titreşim kipinde w bağıntısı, biri akustik diğeri optik denilen, iki dala ayrılır. Şekil 2.17'de görüldüğü gibi boyuna akustik (LA) veya enine akustik (TA), boyuna optik (LO) veya enine optik (TO) titreşim kipleri oluşur (Gürbulak 2009).



Şekil 2.17. İki atomlu doğrusal örgünün dispersiyon bağıntısı optik ve akustik dallar (Hook and Hall 1974; Köksal *et al.* 1999; Gürbulak 2009)

2.8. TlGaS₂ Yarıiletkenin Yapısal Analizinde Kullanılan Eşitlikler

Büyütülen katkısız TlGaS₂ ve Fe katkılı TlGaS₂ ikili yarıiletkenlerinin yapısal analizi Cu, K α radyasyonu kullanan 4°'den 90°'arasında değişen 2θ ve $0,6^\circ \text{ s}^{-1}$ tarama oranını ve dalga boyu ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) X-Işını kırınım cihazı (2D Phaser Bruker) ile yapılmıştır. XRD olayı kullanılarak düzlemler arası mesafe d_{hkl} Bragg kırınım yasası ile hesaplanmıştır. Örgü parametreleri $a \neq b \neq c$ ve $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$ monoklinik yapı için aşağıdaki verilen eşitlikten hesaplanabilir.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (2.3)$$

Burada h,k,l örgü düzlemleridir.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \Rightarrow d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.4)$$

Burada n atomik düzlem numarası, θ Bragg açısı, λ kullanılan x-ışınların dalga boyudur. Büyütülen tek kristallerin tanecik büyüklüğü (D) Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplanır (Cullity 1972).

$$D = \kappa\lambda/(\beta \cos \theta) \quad (2.5)$$

Burada K Scherrer sabiti, λ x-ışınların dalga boyu ($\lambda=1,54184 \text{ \AA}$) ve θ Bragg kırınım açısıdır (Şata 2017).

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta} - \varepsilon \tan \theta \quad (2.6)$$

β (FWHM) kırınım pikinin yarı yüksekliğinin tam genişliğidir. Yarıiletkenin zorlanma derecesi aşağıdaki formül ile bulunur:

$$\varepsilon = (\beta \cos \theta) / 4 \quad (2.7)$$

Kristalin zorlanma derecesi aşağıdaki eşitlikten elde edilir. Dislokasyon yoğunluğu

$\delta = \frac{1}{D^2}$ veya $\delta = \frac{15\varepsilon}{a_D}$ formülleri kullanarak bulunur (Abdullah *et al.* 2010). Burada a kristalin örgü sabitidir. Kristallerde mikro gerinim veya mikro zorlanma σ (microstrain) Rietveld analizi eşitliği ile elde edilir. σ değerindeki azalma numune yaşlanması ile de ilişkilidir.

$$\sigma^2 = \left(\frac{K\lambda}{\sin \theta} \right)^2 \cdot \left[\left(\frac{\beta \cos \theta}{K\lambda} \right)^2 - \frac{1}{d_s^2} \right] \quad (2.8)$$

Tabakalı numunenin birim alan başına kristal sayısı (N),

$$N = \frac{t}{D^3} \quad (2.9)$$

Burad D tanecik büyüklüğü ve t numune kalınlığıdır (Şata 2012; Gürbulak *et al* 2016).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Talyum, Galyum, Sülfür ve Demir Elementleri

Talyum (Tl), periyodik element tablosunda III-A grubunda yer alan, atom numarası (Z) 81, atom ağırlığı 204,39 olan metal elementidir. Talyum 1861'de Sir William Crookes adlı bir İngiliz tarafından keşfedilmiş Lamy adlı bir Fransız tarafından izole edilmiştir. Erime noktası 305,5°C ve kaynama derecesi 1457°C'dir. Talyum doğada az ve dağınık olarak, çinko blend, pirit gibi minerallerin yanında bulunur. Bulunduğu başlıca mineraller krukosit, (Cu, Tl, Ag)₂ Se ve lorandit, TlAg₂S₂'dir. Talyum sülfat asidinin kurşun odalar usulüyle üretimi esnasında, odalarda biriken çamurlarda toplanır. Bu çamurların sıcak seyreltik sülfat asidinde çözünen kısımlarına sodyum klorür katıldığında az çözünen bir tuz olan talyum klorür ele geçer. Metalik talyum, talyum tuzları çözeltilerinin elektroliziyle veya talyum klorürün potasyum siyanürle eritme yapılmasında ele geçer. Özellikleri bakımından kurşuna benzer. Elektron düzeni (Xe) 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p¹ olup, bileşiklerinde 1⁺ ve 3⁺ değerliklerini alır. 1⁺ değerlikli bileşikler daha karardır.

Galyum (Ga) elementi, boksit ve çinkonun saflaştırılması esnasında alüminyum ile beraber elde edilmektedir. Başka bir değişle galyum elementi bir yan üründür. Periyodik çizelgenin III-A grubunda yer almaktadır. En çok kullanılan bileşikler GaN ve GaAs'tır. Galyum elementinin kararlı bir yapı sergilemesi kuru havada gerçekleşir. Nemli havada ya da oksijen varlığında yüzeyi mattır. Havada ısıtıldığında yüzeyi bir oksit katmanıyla kaplanmaktadır. Gümüş renkli metaldir. Eritildiğinde gümüş veya kalay'a benzemektedir. Doğal halde bulunan galyum iki izotopun karışımından oluşmuştur. Bunlar; Ga-69 ve Ga-71. Galyum elementinin yoğunluğu 5,904 g/ml, erime sıcaklığı 29,76°C, atom numarası 31 ve atom ağırlığı ise 69,723'tür. Galyum elementi katı halde ve zayıf metaldir.

Sülfür (Kükürt) (S): Sülfür elementi, tabiatta yaygın olarak bulunan genellikle sarı renkte kimyevi bir elementtir. Periyodik cetvelde VI-A grubunda bulunur. Atom numarası 16, atom ağırlığı ise 32,064'tür. -2, +4 ve +6 değerliklerini alabilir. Oksijensiz bileşiklerinde

kararlı olup daima -2 değerliklidir. Reaksiyon verme kabiliyeti oldukça iyi olup soygazlar hariç diğer elementlerin hepsi ile reaksiyon verir. Elementin erime noktası 119°C, kaynama noktası ise 444,6°C'dir. Kükürt havada 261°C'de hemen yanabilir. Isı ve elektrik iletkenliği zayıftır. Sülfürün yoğunluğu 2,07 g/cm³'tür. Sertliği mohs derecesine göre 2,5 civarındadır. Kütle numaraları 29 ile 38 arasında değişen dokuz izotopu vardır. Tabiatta bulunan kükürt'ün takribi %95'i S-32 kararlı izotopudur. %4'ünü S-34 kararlı izotopu teşkil eder. Diğer kararlı izotoplarının kütle numaraları ise 33 ve 36'dır. Radyoaktif izotoplardan S-29 yarılanma süresi 0,19 saniye S-35 izotopunun yarılanma süresi 88 gündür. Saf kükürt tatsız ve kokusuzdur. Karbon disülfürde ve karbon tetraklorürde çözünür, fakat suda çözünmez. Monoklinik kristal yapıya sahip olan kükürt ısıtılırsa, 115-120°C dolayında açık sarı renk alır. 160°C'den sonra renk koyulaşır ve polimerleşme başlar. 187°C'de bütün kütle reçine gibi donar. 444,6°C'de akıcı bir sıvı ele geçer. Bu sıvı suya dökülürse sarı, saydam ve yumuşak lastik gibi kütle ele geçer. Buna amorf kükürt denir. Kükürt tabiatta çok yayılmış olarak bulunur. Bir kısmı elemental halde; bir kısmı ise bileşik halindedir. Yerkürenin %0,052'sini teşkil eder.

Demir (Fe), atom numarası 26 olan kimyasal bir elementtir. Demir, dünya yüzeyinde en yaygın dördüncü mineral ve yerkabuğunda en çok bulunan metaldir. Yerkabuğunun %5'ini oluşturur. Demire doğada serbest halde rastlanmaz. Doğada rastlanan serbest demir kütleleri meteorlardan kaynaklanır Yerkürenin merkezindeki sıvı çekirdeğin de tek bir demir kristali olduğu tahmin edilmekle birlikte, demir nikel alaşımı olma ihtimali daha yüksektir. Demir, periyodik çizelgenin VIII-B grubunda yer almaktadır. Gümüş beyazı rengine ya da gri, yumuşak, çekilebilir ve dövülebilir bir metal olup hafif manyetik özellik gösterir. Doğal demir dört izotopun karışımıdır: Fe-54 (%5,82); Fe-56 (%91,66); Fe-57 (%2,19) ve Fe-58 (%0,33). Bunların yanında kütle numaraları 52, 53, 55, 59, 61 olan yapay radyoaktif izotopları vardır. Saf demirin yoğunluğu 7,86, dökme demirin 7,76, dövme demirin 7,25-7,78 ve çeliğin 7,6-7,78 g/cm³ 'dür. Saf demir 1535°C'de erir ve 3000°C'de kaynar. Dökme demir 1000-1300°C'de, dövme demir 1500°C'de ve çelik 1500°C'de erir. Demirin başlıca değerleri +2 ve +3'tür. Bunun yanında nadiren +1,+4 ve +6 değerliklerinde de bulunur. Kuru havada kararlıdır, ancak nemli havada kolayca

oksitlenir. Bu yolla demir üzerinde oluşan oksit katmanına pas adı verilir. Elemental demir seyreltik mineral asitlerde ve organik asitlerde çözünür.

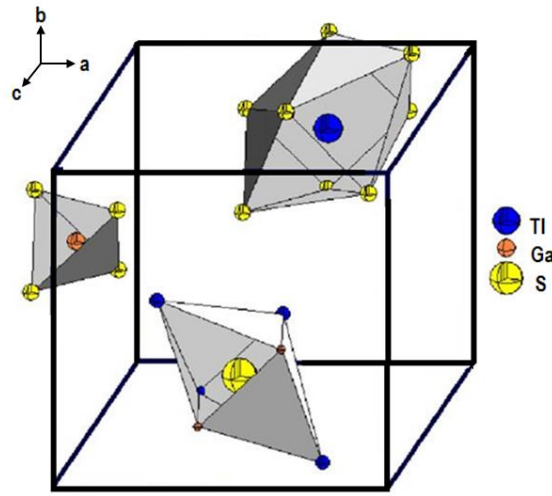
3.2. TlGaS₂ Yarıiletkenin Genel Özellikleri

ABX₂ formülüne sahip üçlü yarıiletken kalkojenitler (A, B, metal atomlarını temsil eder, X, kalkojen atomunu temsil eder), son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmıştır (Allakhverdiev *et al.* 1978; Gasanly *et al.* 1978; Abdullaeva *et al.* 1981). Üçlü bileşikler (TlGaS₂ ve TlGaSe₂) iki tabaka halinde kristalleşir ve 64 atom içerir (Henkel *et al.* 1982). Katman kristalleri, katmanlar içindeki atomlar arasında güçlü (kovalent) bağlanma özelliğine sahip ayrı katmanlardan oluşur. Aralarındaki bağ, baskın olarak zayıf Van der Waals tipindedir. Bu kristal yapı, tabaka kristallerinde fonon dallarının spesifik şekline neden olur (Belenkii *et al.* 1982).

Yarı iletkenler TlGaS₂, TlGaSe₂ ve TlInS₂ katmanlı bir yapıda kristalleşir ve literatürdeki mevcut verilere göre, oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta monoklinik bir kafeste bulunur (Muller *et al.* 1974; Muller *et al.* 1978; Henkel *et al.* 1982; Yee *et al.* 1991; Allakhverdiyev *et al.* 1994). Bu kristallerin birim hücre parametreleri yarı-tetragonal kristal sistemine ait kristaller gibi muamele görebilecekleri şekildedir. Dahası, kat düzleminde anizotropi bulunmadığından, bu malzemelerin elastik ve termal özellikleri, altıgen simetri için geçerli olan elastikiyet teorisinde kullanılan ilişkiler açısından tanımlanabilir (Suleimanov *et al.* 1991; Abdullaeva *et al.* 2001).

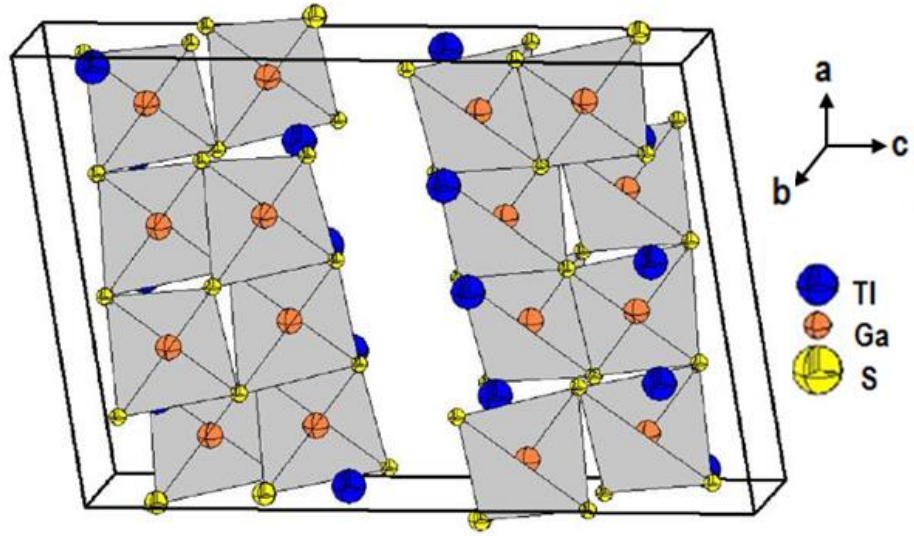
TlGaSe₂-tipinin (TlInS₂, TlGaS₂) üçlü katmanlı kalkojenitleri, 300 K'da bir C_{2h}^2 uzay grubuna sahip normalden (001) düzlemine yaklaşık 9° 'lik bir kristalografik z-ekseni sapması olan monoklinik bir kafes içerir (Marvin *et al.* 1977; Hanyas *et al.* 1997). TlGaSe₂ ($E_g^d = 2,11$ eV, $E_g^i = 1,83$ eV), TlInS₂ ($E_g^d = 2,33$ eV, $E_g^i = 2,28$ eV), TlGaS₂ ($E_g^d = 2,53$ eV, $E_g^i = 2,32$ eV) d ve i sembolleri sırasıyla doğrudan (direk) ve dolaylı (indirek) enerji değerini gösterir.

Son yıllarda ikili ve üçlü tabakalı yarıiletkenlere ilgi bunların yapısal, optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle artmıştır. III ve VI grupta yer alan elementlerden elde edilen ve formülü ABX_2 ($A=Tl$, $B=Ga$ veya In , $X=S$, Se veya Te) şeklinde olan tabakalı üçlü yarıiletkenler yapısal özellikleri, opto-elektronikteki uygulamaları nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Tabakalı kristaller; tabaka içinde birbirine güçlü kovalent ve iyonik bağlarla bağlı atomlardan oluşan ayrı tabakalardan meydana gelir. Tabakalar ise birbirine daha zayıf olan Van der Waals bağları ile bağlıdır (Gürbulak *et al.* 2004). Kristal yapıda her anyon (S) dört talyum ve iki galyum atomuyla bir oktahedron oluşturur. Ga^{+3} katyonları bir tetrahedron oluşturmak için dört ve Tl^{+1} katyonları trigonal prizmatik koordinasyon oluşturmak için sekiz sülfür atomuyla çevrilidir (Delgado *et al.* 2006). $TlGaS_2$ kristalinin Şekil 3.1'de gösterildiği gibi, değiştirilmiş TlS_8 ve GaS_4 polihedronları ile düzenlenmiş üç boyutlu bir yapısı vardır.

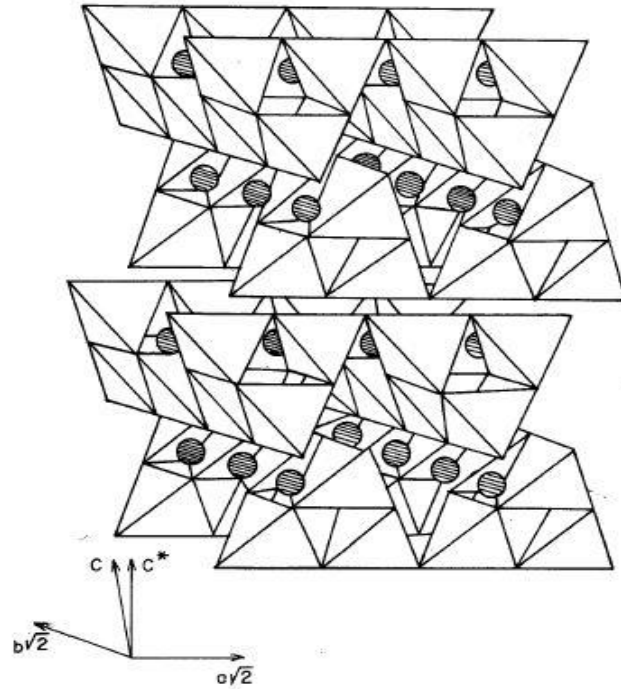


Şekil 3.1. Tabakalı $TlGaS_2$ yarıiletkeninin atomlar arası koordinasyonunu gösteren birim hücre diyagramı (Delgado *et al.* 2006)

$TlGaS_2$ yarıiletkeninin (010) yönündeki tabakalarının görünümü Şekil 3.2'de verilmiştir (Delgado *et al.* 2006). $TlGaS_2$ 'nin kristal dinamiği, anyon tabakalar, Ga atomları merkezli S tetrahedron tabakalardan meydana gelmektedir. Şekil 3.3'te görüldüğü gibi siyah halkalarla gösterilen Tl iyonları tabakalar arasındadır (Allakhverdiev 1993).

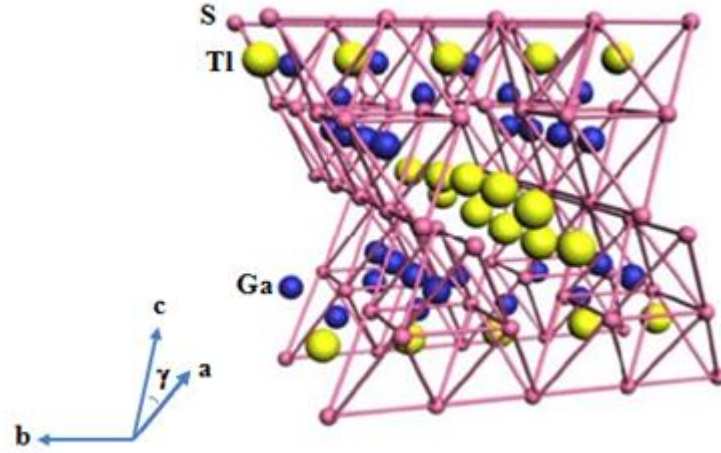


Şekil 3.2. TlGaS₂ yarıiletkenin (010) yönündeki tabakalarının görünümü (Delgado *et al.* 2006).



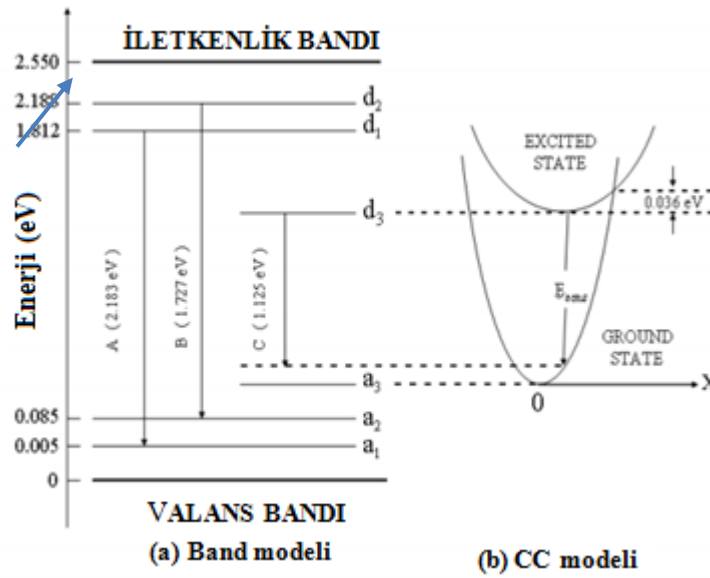
Şekil 3.3. TlGaS₂ yarıiletkenin kristal dinamiği (Allakhverdiev 1993)

TlGaS₂'nin tabakalar arasındaki ilişki Şekil 3.4'te verilmiştir.



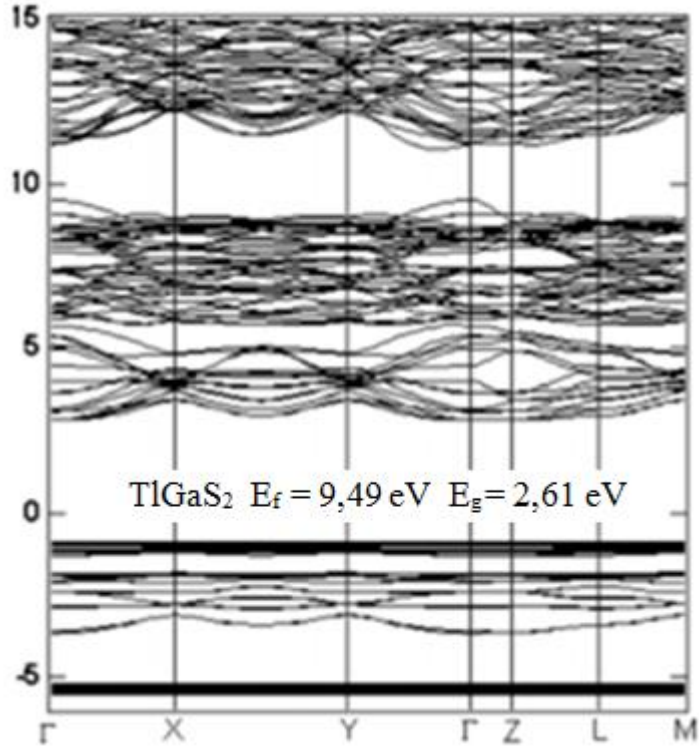
Şekil 3.4. TlGaS₂ yarıiletkenin kristal yapısı $a = b = 10,40 \text{ Å}$ $c = 15,17 \text{ Å}$ $\gamma = 100^\circ$ (Xiufeng *et al.* 2018).

TlGaS₂ yarıiletkenini enerji bant enerji modeli Açıkğöz (2004) tarafından Şekil 3.5'te de verilmiştir.



Şekil 3.5. TlGaS₂ yarıiletkenini enerji bant enerji modeli (T = 15 K, Açıkğöz 2004).

Kashida *et al.* (2006) tarafından yapılan bir çalışmada tabakalı TlGaS₂ yarıiletkenin elektronik bant yapısı irdelenmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. TlGaS₂ yarıiletkenin elektronik bant yapısı (Kashida *et al.* 2006)

Şekil 3.6 irdelendiğinde, TlGaS₂ yarıiletkenin monoklinik yapıya sahip olduğunu ve uzay grubunun (D_{2h}^6) olduğunu belirlemişlerdir.

Prob tekniği kullanılarak TlGaS₂, TlGa_{0,99}Fe_{0,01}S₂ ve TlGa_{0,98}Fe_{0,02}S₂ örneklerinin p tipi olduğu tespit edilmiştir. Soğurma ölçümleri, 10 K adımlarla 10-320 K sıcaklık aralığında TlGaS₂, TlGa_{0,99}Fe_{0,01}S₂ ve TlGa_{0,98}Fe_{0,02}S₂ numuneleri üzerinde yapılmıştır. TlGa_{0,99}Fe_{0,01}S₂ ve TlGa_{0,98}Fe_{0,02}S₂ tek kristallerinin soğurma spektrumlarında, düşük sıcaklıklarda (10-320 K) kusur seviyeleri görülmüştür. TlGa_{0,99}Fe_{0,01}S₂ ve TlGa_{0,98}Fe_{0,02}S₂, 10 K'lık bir numune sıcaklığında $a = 2,418$ eV ve $b = 2,026$ eV'de iki farklı enerji seviyesi tepe noktasına sahiptir. Bu enerji seviyeleri (2,418 ve 2,026 eV) Fe katkılı TlGaS₂ örneğinde görünmüştür. Bu, Fe atomlarının etkisi olarak düşünülebilir. TlGaS₂, TlGa_{0,99}Fe_{0,01}S₂ ve TlGa_{0,98}Fe_{0,02}S₂ için hesaplanan fonon enerjileri sırasıyla $(19,70 \pm 5)$, $(40,2 \pm 5)$ ve $(15,1 \pm 5)$ meV'dir. TlGaS₂'deki Fe katkısı, düşük enerji bölgesindeki fonon enerjisinde birçok değişikliğe neden olabileceği belirtilmiştir. TlGaS₂, TlGa_{0,99}Fe_{0,01}S₂ ve TlGa_{0,98}Fe_{0,02}S₂ üçlü bileşiklerin için 10 K'de direk bant

enerjileri sırasıyla $2,614 \pm 0.03 \text{ eV}$, $2,605 \pm 0.03 \text{ eV}$ ve $2,520 \pm 0.03 \text{ eV}$ olup TlGaS_2 yarıiletkenin indirek bant enerjisi ise $2,537 \pm 0.03 \text{ eV}$ olarak elde edilmiştir (Gürbulak 2001).

Soğurma spektrumunda (TlGaS_2) gözlenen maksimum ($2,601 \text{ eV}$), 6 ve $4,2 \text{ K}$ 'da elde edilen yayınlanmış veri (Abdullaeva *et al.* 1980) ile iyi bir uyum içerisinde, doğrudan geçiş yoluyla Wannier eksitonlarının oluşumundan kaynaklanmaktadır.

Tek tabakalı yarı iletken bileşiklerin kristallerinin, tabaka içerisinde tabakalar arasında olduğundan daha güçlü bir atomik etkileşimle karakterize edildiği iyi bilinmektedir. Temel soğurma kenarı, TlGaS_2 yarıiletkeninki ile çakışır ve $\lambda=4750 \text{ Å}$ 'da bulunur, bant aralığı $E_g=2,61 \text{ eV}$ 'nin 77 K 'da genişliğine karşılık gelmektedir (Kalkan *et al.* 1996).

TlGaS_2 ve diğer III-III-VI bileşiklerinde demir (Fe) gibi birçok katkı maddesinin davranışı, kristal anizotropi üzerindeki [Fe] etkileri nedeniyle ilginçtir. Bu, Fe'nin TlGaS_2 yarıiletkenindeki soğurma özellikleri üzerindeki etkisi ilk defa araştırılmıştır (Gürbulak 2001).

TlGaSe_2 ve TlGaS_2 durumunda Raman bantlarının artan basınçla ortadan kalkması ve ortaya çıkması, Vinogradov *et al.* (1979) tarafından belirtilmişlerdir. GaSe gibi TlGaSe_2 ve TlGaS_2 'nin, büyüme tekniklerine bağlı olarak çeşitli katkıların farklı sonuçlarına yol açabileceğini belirtmişlerdir (Vinogradov *et al.* 1979). Krebs *et al.* (1980), yaptıkları Raman etkisi çalışmasında TlGaS_2 ve TlInS_2 'yi karşılaştırmışlardır. TlGaS_2 , TlGaSe_2 ve TlInS_2 durumunda, beklenen Davydov dupletlerinin bileşenleri sırasıyla (A_g , A_u) ve (B_g , B_u) simetriye sahip olduğu ve sadece A_g ve B_g modları Raman etkinken, A_u ve B_u modlarında kızılötesinin etkin olduğu belirlenmiştir (Henkel *et al.* 1982). Tabakalı kristalin Raman spektrumu, tabakalar arası titreşim modlarını temsil eden iç modları göstermekte ve genellikle intralayer titreşimlerden kaynaklanan dış modlardan ayrıldığı gözlenmiştir (Chattopadhyay *et al.* 1981). Xiufeng *et al.* (2018) tarafından TlGaS_2 'nin Raman spektrumunda $111,85 \text{ cm}^{-1}$, $184,67 \text{ cm}^{-1}$, $322,44 \text{ cm}^{-1}$ ve $387,51 \text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan dört tipik titreşim tepesi bulunmuş ve bu tepelerin yerleri Kato *et al.* (2003) tarafından

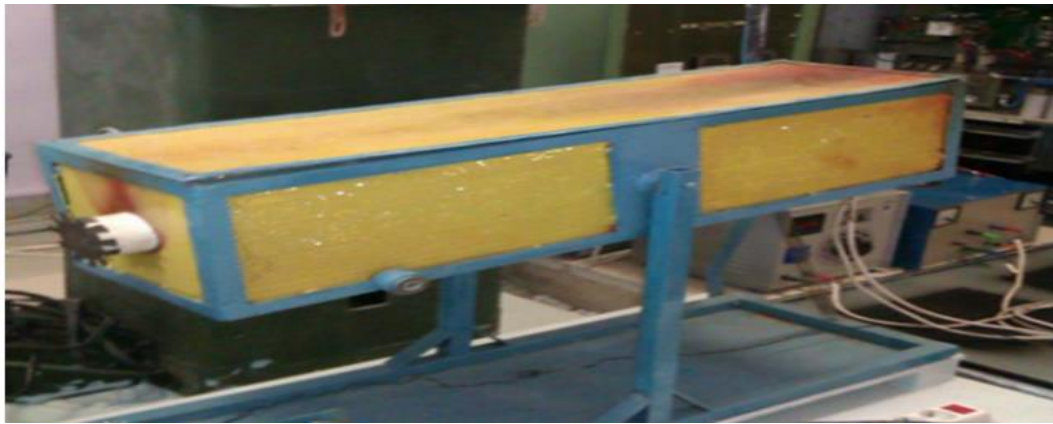
yapılan çalışma ile kıyaslandığında iyi bir uyum içinde olduğu belirtilmiştir. TlGaS_2 'de birçok polipik modifikasyonun varlığı, katmanlarının tutturulmasından kaynaklanmaktadır (Pérez, *et al.* 2006). Kristalde bulunan farklı uyum kuvvetleri uzay grubunun atanmasında problemlere neden olur. X-ışını kırınım verilerine göre, TlGaS_2 kristali, simetri uzay grubu C_{2h}^2 olarak bulunmuştur. (Henkel *et al.* 1981; Müller *et al.* 1974). Bu çalışmada, 300 K'da kaydedilen TlGaS_2 tek kristalinin Raman spektrumunun sistematik bir deneysel analizinin verileri elde edilmiştir.

3.3. TlGaS_2 Yarıiletkenin Büyütme Prosedürü

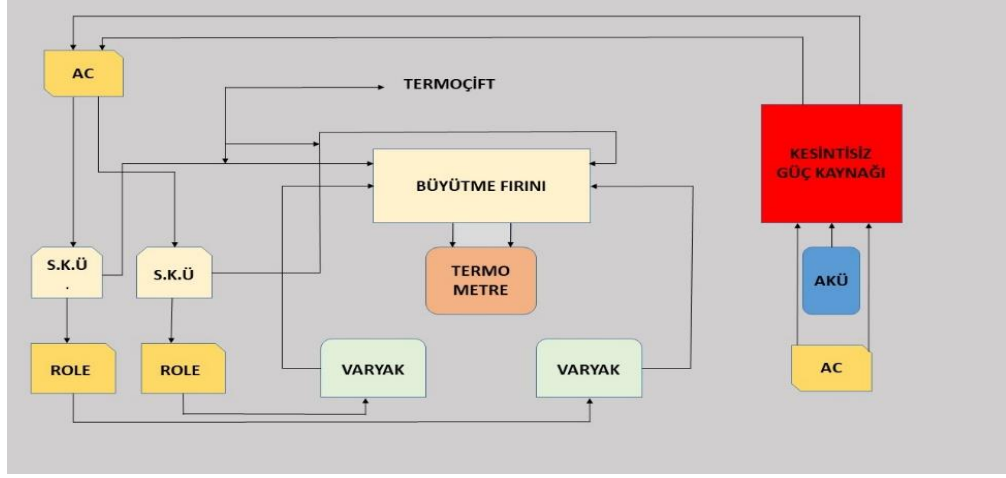
Yarıiletken bileşiklerinin üretilmesinde büyütme tekniğinin seçilmesi önemli bir aşamadır. Büyütme yönteminin seçiminde dikkat edilmesi gereken bazı önemli hususlar bulunmaktadır; ilk olarak büyütülecek olan bileşiğin buhar basıncının ne olduğu bilinmeli, bileşiği oluşturacak olan elementlerin karakteristik özellikleri ve bileşiğin kimyasal aktifliği göz önüne alınmalıdır. İkincisi, büyütülecek olan bileşiğin faz dönüşümlerinin olup olmadığı belirlenmelidir (Gürbulak 1997; Shay and Wernick 2013).

Büyütülecek olan yarıiletkenlerde kullanılan elementlerin (Tl, Ga, S ve katkı olarak Fe) buhar basınçlarının çok yüksek olması ve bu elementlerin ampullere yapışma sorunu bulunmaktadır. Bu sorunların en aza indirilmesinde en önemli faktör kullanılmak istenilen büyütme tekniğinin seçimidir. TlGaS_2 yarıiletkenin büyütülmesinde kristal büyütme laboratuvarı şartlarında modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger büyütme yönteminden faydalanılmıştır. Ayrıca literatüre bakıldığında bu yöntemle büyütülen kristallerin kaliteli olması, araştırmacının bu yöntemi kullanma sebeplerinden biridir. Bu yöntemde, kapalı bir kuvars tüp içinde eriyik halde bulunan elementlerin, bölge sıcaklığının kontrollü değişimi ile büyüme doğrultusunda kristalleşmeleri sağlanılmaktadır. Büyütme yönteminde kullanılan ampul sabit bırakılarak iki ayrı sıcaklık bölgesine sahip olan fırının sıcaklığı değiştirilerek büyütme işlemi yapılmaktadır. Böylelikle kristalleşme, hareketsiz olan ampul içinde gerçekleşeceğinden olası titreşimler en aza indirilmektedir.

Kristal büyütme fırını, Bridgman-Stockbarger büyütme tekniği ile kristalleri büyütmeye olanak verecek şekilde iki bölge (zonlu) olarak üretimi gerçekleştirilmiştir. Büyütme fırını tüpü iç yarıçapı 4 cm, dış yarıçapı 5 cm olan 1800°C'ye dayanıklı 1 m uzunluğunda alüminuma seramik bir 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 seramik boncuklarla yapılmıştır. Her bir rezistans için, fırın tüpünün bölge başlangıçlarına delinmiş 1 mm çaplı çapraz iki deliğin birinden geçirilip diğerinden çıkarılmasıyla sabitleştirilmiştir. Isıtma rezistansının ikisi birinci zona, diğer ikisi de ikinci zona sarılarak fırın tasarlanmıştır. 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. Alüminuma seramik borunun ve ısıtıcı telin etrafı zirkonyum battaniye ile sarılarak termal yalıtkan 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, 4 adet termočift ve elektrik bağlantıları fırının ön paneline kurulmuştur. İki zonlu kristal büyütme sisteminin fotoğrafı Şekil 3.7'de ve şematik görünüşü ise Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.7. TlGaS₂yarıiletkenin büyütüldüğü fırınının fotoğrafı (Gürbulak 1997)



Şekil 3.8. Kristal büyütme sisteminin şematik görünüşü (Gürbulak 1997)

Kristal büyütmede kullanılacak olan ampullerin hazırlanmasında bir metre uzunluğunda iç çapı 10 mm ve et kalınlığı 1,5 mm olan kuvars cam boruları kullanılmıştır. Bu borular 50 cm uzunlukta olacak şekilde kesilmiş ve boruların bir ucu kristal büyütme amacına göre uygun bir biçimde şekillendirilerek kapatılmıştır. Literatürde konik uçlu cam borularda en iyi büyütmenin gerçekleştirildiği rapor edildiğinden, ilgili çalışmada cam borunun ucu konik olacak şekilde iki boğumlu olarak biçimlendirilmiş ve kapatılmıştır. Bu cam borunun tercihindeki öncelik $TlGaS_2$ yarıiletkenin düzgün bir biçimde büyümesini sağlamasından dolayıdır. Daha sonra kesilen bu cam borular belli aşamalar izlenilerek temizleme işine tabi tutulmuştur.

Temizleme işlemi şu adımlardan oluşmaktadır; ilk olarak tüpler iyonize su ile yıkanarak yüzeyde oluşan kirlerin temizlenmesi sağlanmıştır. Daha sonra, silika ampuller %40 oranında sulandırılmış HNO_3 içinde 15 dakika bekletilerek yüzeydeki metalik kirlerin temizlenmesi sağlanmıştır. Bu işlemden sonra ampuller tekrar deiyonize su ile yıkatılmıştır. Daha sonra ampuller 36 saat boyunca sıvı temizlik deterjanı içerisinde bırakılarak iç ve dış cephelerde oluşan toz ve yağ parçacıklarının temizlenmesi sağlanmıştır. Bu işlemden sonra ampuller %40 oranında sulandırılmış HF içerisinde 5 dakika (yüzeyin aşınmayacağı zaman) boyunca bırakılarak yüzeyin aşınmaması ve herhangi bir kir bulundurmaması sağlanmıştır. Bu işlem yapıldıktan sonra ampuller bir

kez daha deiyonize su ile yıkanmış ve ampullerin iç kısmı aseton ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakılmıştır. Tüm bu işlemler eldiven kullanılarak yapılmıştır.

Bir önceki paragrafta bahsedilen temizleme işlemine tabi tutulmuş olan silika ampullere, önceden hazırlanmış olan elementler konularak şu işlemlerden geçirilmiştir: 5N saflıktaki Tl ve 6N saflıktaki Ga ve S elementlerinden molar olarak %99,9999 Ga ve S elementlerinden alınmıştır. Bu oranların seçilmesindeki temel etken literatürde değinildiği gibi en kaliteli büyütmenin bu oranlarda sağlanıyor olmasındandır. Bu elementler, 0,0001 mg'a kadar kesin bir stokiyometrik oranda tartılmıştır. Silika ampulün boyutu ve elementlerin buhar basınçları gibi ölçütler göz önüne alınarak üç elementin toplam ağırlığı 50 g olarak belirlenmiştir. TlGaS₂ yarıiletkenini oluşturacak her üç elementin miktarları aşağıda verilmiş olan eşitlikler kullanılarak belirlenmiştir.

$$M_{\text{Ga+Fe}} = (M_{\text{Tl}} / A_{\text{Tl}}) A_{\text{Ga+Fe}} \quad (3.1)$$

$$M_{\text{S}_2} = 2(M_{\text{Tl}} / A_{\text{Tl}}) A_{\text{S}} \quad (3.2)$$

Önceden belirlenen stokiyometrik oranlar dikkate alınarak, toplam kütle

$$M(\text{Tl}) + M(\text{Ga}_{1-x} + \text{Fe}_x) + M(\text{S}_2) = 50 \text{ g} \quad (3.3)$$

elde edilir. Burada M toplam kütle ve A ise atomik kütle numarasıdır. Talyum elementinin sertliği ve istenen hassasiyet limitlerine göre kesilmesinin zor olması nedeniyle birinci element olarak tartılmıştır. Talyum doğrudan kütlesi belirlendikten sonra galyum ve sülfür katkı olarak ise Fe kütlesi hesaplanmıştır. Tl elementinin yüzeyindeki oksitin uzaklaştırılması için %40 oranında seyreltilmiş HNO₃ kullanılmıştır. Tl elementini, HNO₃'ten temizlemek için asetonla yıkayıp, deiyonize su ile uzun bir süre çalkalayarak kuruması sağlanmıştır. Ölçülen miktarlar ampuller içine yerleştirilmiştir. Ga ve S elementlerinin miktarları belirlenirken çok hassas bir terazi (virgülden sonra dört anlamlı rakama kadar ölçüm yapan) kullanılmıştır. Kesme işleminden önce büyütülecek olan Ga

elementleri 4-5 dakika boyunca birçok kimyasal çözeltide bekletilmiş ve sırasıyla aseton ve metanol ile yıkanarak temizlenmiştir. Bu işlemten sonra elementler deiyonize su ile yıkatılmış ve azot gazı ortamında kurutulmuştur. Böylece oluşabilecek oksitlenme ve kirliliğin önüne geçilmeye çalışılmıştır. Tüm bu işlemlerden sonra Tl, Ga ve S elementleri önceden hazırlanmış olan silika ampullere konulmuştur. Bu ampullerden birine %0,0001 ve diğerine %0,02 oranında 5N saflıkta olan Fe elementi ilave edilmiştir. Daha sonra ampuller vakum sistemine bağlanarak vakumlanmıştır. Basınç göstergesi yaklaşık olarak 10^{-6} mbar değerine düşüncüye kadar vakumlanmış ve vakumda iken asetilen-oksijen hamlacıyla ampullerin açık olan uçları kapatılarak büyütme işlemi için hazır duruma getirilmiştir.

Yarıiletken bileşikler büyütme için kullanılan elementler, homojen olarak birbiriyle karışımını sağlamak için önreaksiyon işlemine alınmıştır. Bundan dolayı ön reaksiyon yapılmasının iki önemli nedeni ortaya çıkmaktadır: İlk neden çalkalama imkânı verebilecek biçimde tasarlanmış olan ön reaksiyon fırınları bileşen elementlerin birbirleriyle iyice karışmasını sağlamaktır. İkinci neden ise literatürden bilindiği gibi kullanılan elementlerin (Tl, Ga, S, Fe Se, Te vb.) bir kısmının tek başına buhar basınçlarının çok yüksek oluşudur. Bu elementlerin karışımlarından ortaya çıkan ikili ve üçlü yarıiletken bileşiklerde ise karışımın homojenliği sağlanmakta ve kimyasal reaksiyonun bitmesinden sonra buhar basınçlarının mükemmel bir şekilde aşağı değerlere düştüğü görülmektedir. Sonuçta ön reaksiyona girmiş bileşiğin patlama riski ortadan kalkar ve doğabilecek olası tehlikeler bertaraf edilir.

3.4. Bridgman – Stockbarger Yöntemi

Yarıiletken kristal, belirli bir yerleşim düzeni ile bir araya gelen atomların meydana getirdikleri yerleşim düzeninin üç boyutta tekrarı ile meydana gelen yapılardır. Her yarıiletken kristal belli bir yerleşim düzenine sahip olduğundan birbirlerinden farklı büyütme teknikleri bulunmuştur. Kristalin yapısına uygun olan bir büyütme yönteminin seçilmesi daha kaliteli bileşiklerin elde edilmesi anlamına gelmektedir. Bu yüzden büyütülecek yarıiletken kristaline uygun bir tekniğin seçilmesi önem arz etmektedir.

Literatürde de değinildiği gibi TlGaS₂ yarıiletkeni ve diğer tabakalı bileşikler için en uygun yöntemlerden biri olarak Bridgman-Stockbarger yöntemi önerilmektedir.

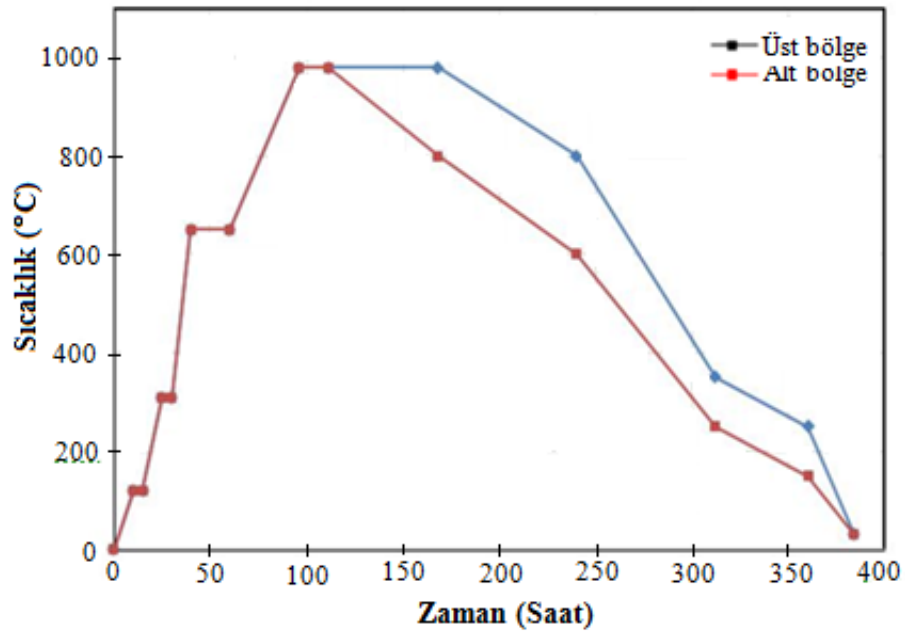
Bu yöntemin birkaç versiyonu bulunmaktadır. İlk olarak dikey Bridgman yöntemi daha sonra yatay Bridgman yöntemi kullanılmıştır. Stockbarger ise bu yöntemin geliştirilmiş bir hali olarak ortaya çıkmıştır. Geleneksel Bridgman yönteminde sıcaklık değişimi sabit olan sabit bir fırının içinde hareketli bir ampul bulunmaktadır. Fakat Stockbarger ise hem fırını hem de ampulü sabit tutup bunun yerine sıcaklık gradyentini değiştirerek büyütme işlemini gerçekleştirmektedir. Bridgman yönteminde tek zonlu bir fırın yeterli iken Stockbarger yönteminde kullanılan fırın en az iki zona sahip olmalıdır ki büyütme işlemi yapılabilir. Stockbarger yönteminin geleneksel Bridgman yönteminden üstün yanı hareketten dolayı oluşabilecek yapı kusurlarını bertaraf etmesi gösterilmektedir.

Stockbarger yönteminde büyütme işlemi şu adımlarla yapılmaktadır: Ampulün bulunduğu fırının üst bölgesi (sıcak olan bölge) ilgili bileşiğin erime sıcaklığından 50-80 °C yüksek, alt bölgesi (soğuk olan bölge) ise bileşiğin erime sıcaklığından 50-80 °C daha düşük sıcaklıkta ayarlanır. Ampul soğutma bölgesine gelecek şekilde ucu aşağı doğru olacak şekilde konulmalıdır. Buradaki temel amaç kristalin tek bir doğrultuda büyümesini sağlamaktır. Tek bir doğrultuda büyüme gerçekleşmesi kaliteli bir kristalin özelliğidir. Burada kullanılan büyütme tüplerinin uçlarının konik şeklinde olduğu ve böylece daha kaliteli kristal büyütmenin sağlandığı söylenebilir. Silika ampul oturmağının sıcaklık gradiyenti boyunca sabit hızlarla indirilmesi için çeşitli yöntemlerin kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur. Potanın oturağı bir metal çubuk üzerine oturtulur. Bu çubuk mekanik olarak ya manuel ya da bir elektrik motoru ile aşağı indirilir. İnme hız 0,05-0,10 cm/saat aralığındaki değişimlerle artırılır. Daha nitelikli yarıiletken kristaller için daha düşük iniş hızları kullanılmaktadır. Silika ampulün bir seramik çubuk yerine bir metal çubuk üzerine oturtulmasının sebebi ısı akışının yarıiletken kristal boyunca olmasını sağlamaktır. Fırın içindeki izotermeler yatay doğrultuda oluşmaktadır. Bunun sonucunda büyümekte olan, katı-sıvı ara yüzeyindeki sıcaklık izoterm eğrileri de yatay doğrultuda oluşur.

Bu konuyla ilgili literatür incelendiğinde en uygun sıcaklık gradiyentinin $25^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ olduğu bildirilmiştir. Fakat bu değer ne kadar düşük olursa o nispette daha kaliteli büyütme yapılacağı unutulmamalıdır. Burada önemli bir husus ampulün mevcut sıcaklık gradiyenti boyunca sabit kalması gerekir. Büyüteceğiniz kristalin özelliklerine bağlı olarak sıcaklık gradiyenti $2-10^{\circ}\text{C}/\text{saatlik}$ adımlarla azaltılarak işlem sürdürülebilir. Çalkalama fırınının sıcaklık gradiyenti Gürbulak (1992) tarafından hazırlanmıştır.

3.5. TlGaS_2 ve $\text{TlGaS}_2\text{:Fe}$ Üçlü Yarıiletkenlerin Büyütülmesi

Büyütülecek olan yarıiletkenin öğütülüp ikinci bir ampule alınması sonucunda oksitlenme ve element kaybının olması gibi etkenler göz önüne alınarak ilgili elementler tek bir ampulde ve tek bir seferde büyütülmüştür. Böylelikle hem oksitlemenin hem de bileşen kaybının önüne geçilmiştir. Yarıiletken kristallerin büyütülmesinde uygulanmış olan sıcaklık programı Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. TlGaS_2 ve $\text{TlGaS}_2\text{:Fe}$ için uygulanan büyütme programı

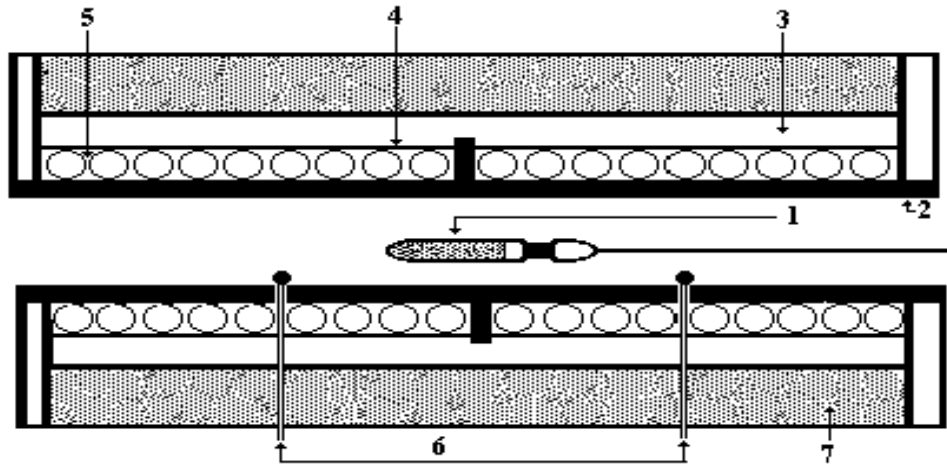
TlGaS_2 yarıiletkeni termal iletkenlik sonucu galyumun kimyasal tepkimeye girip talyum ve sülfürü eriteceği göz önünde bulundurularak fırının alt ve üst bölge sıcaklıkları

sırasıyla 10 saat içerisinde 120°C'ye çıkarılmış ve 5 saat bekletilmiştir. 310°C'ye 10 saatte çıkarılmış ve 5 saat bekletilmiştir. Böylelikle galyumun erime sıcaklığından (Ga: 29,76°C erime sıcaklığı) yukarı olmasına ve Sülfür erime sıcaklığından (S: 119°C ve Tl: 305,5°C erime sıcaklığı) düşük olmamasına dikkat edilerek Ga, Tl ve S arasında kimyasal tepkimenin sonlanması ve kimyasal reaksiyon hızının düşmesi öngörülmüştür. Sonra 310°C'den 650°C'ye 10 saatte çıkılmış ve 20 saat boyunca bu sıcaklıkta beklenilmiştir. Daha sonra 36 saatte 980°C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 15 saat bekletilmiştir. Bu ön reaksiyon işlemi sonucunda hem alaşımın buhar basıncı düşürülmüş hem de sonraki büyütme adımında patlama veya çatlama problemleri en aza indirilmeye çalışılmıştır.

TlGaS₂ ve Fe katkılı TlGaS₂ karışımı Şekil 3.9'da görüldüğü gibi, termal iletkenlik sonucu kimyasal tepkimeye girip talyum ve sülfürün buhar basıncını artıracak göz önünde bulundurularak fırının alt ve üst bölge sıcaklıkları sırasıyla 36 saat içerisinde 980°C'ye çıkarılmış ve basınç riski bertaraf edilmeye çalışılmıştır. Bu durum ampul içerisinde oluşan sıcaklığın ve basıncın ani bir şekilde artmasını engellemiştir. Galyum, Sülfür ve Talyum (katkı olarak Fe elementi) elementlerinin homojen dağılımını sağlamak amacıyla fırının sıcaklığı 980°C iken büyütme fırını yaklaşık olarak 45°'lik açı yapacak biçimde aşağı-yukarı hareket ettirilerek çalkalanma işlemi yapılmış ve fırın yatayla 60-70°'lik açı yapacak şekilde sabitleştirilmiştir. Büyütme fırını çalkalama işlemi yapılarak reaksiyonun hızı ve elementler arasındaki etkileşimin belli bir hıza ulaşması sağlanmıştır.

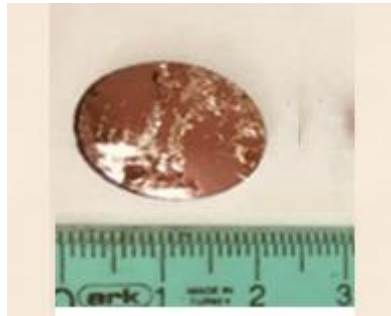
Kristal büyütme fırının üst bölge sıcaklığı sırasıyla önce 72 saat 980°C'de sabit tutulmuş, 72 saatte 800°C'ye, 72 saatte 350°C'ye, 48 saatte 250°C'ye ve 24 saatte 30°C'ye düşürülmüştür. Fırının alt bölge sıcaklığı ise 72 saatte 800°C'ye, 72 saatte 600°C'ye, 72 saatte 250°C'ye, 48 saatte 150°C'ye, 24 saatte 30°C'ye düşürülmüş ve fırın kapatılmıştır. Böylece aynı zamanda ve aynı büyütme sıcaklık programı kullanılarak, TlGaS₂ ve Fe katkılı TlGaS₂ üçlü yarıiletken kristallerinin büyütme işlemi önreaksiyonla birlikte 16 günde tamamlanmıştır.

Büyütme işlemi sonunda büyütme fırınından çıkarılan ampuller bir kesici kullanılarak külçe yarıiletken kristalin, herhangi bir zor veya bozulmaya uğramadan kuartz ampulden çıkarılması sağlanmıştır. Yarıiletken kristalin kirlenmesini engellemek için külçenin çok temiz bir ortamda muhafaza edilmesi, bu yarıiletken kristal üzerinde yapılacak olan araştırmaların doğruluğu açısından önem arz etmektedir. Büyütülecek numunenin içinde bulunduğu ampulün kristal büyütme fırını içerisindeki yeri çok önemlidir. Çünkü burada sıcaklık gradiyenti doğrudan büyütmedeki en önemli faktörlerden biri olduğundan ampulün bu sıcaklıkta sabit kalması gerekir. Büyütme sıcaklığının oluşturulduğu bölgenin değişmesi bile kaliteli bir kristal büyütmeyi veya büyütmemeyi etkiler. Şekil 3.10 ampulün fırın içindeki konumunu temsil etmektedir.



Şekil 3.10. 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 (Gürbulak 1997)



Şekil 3.11. Büyütülen TlGaS₂ ve Fe katkılı TlGaS₂ yarıiletkenlerinin fotoğrafı

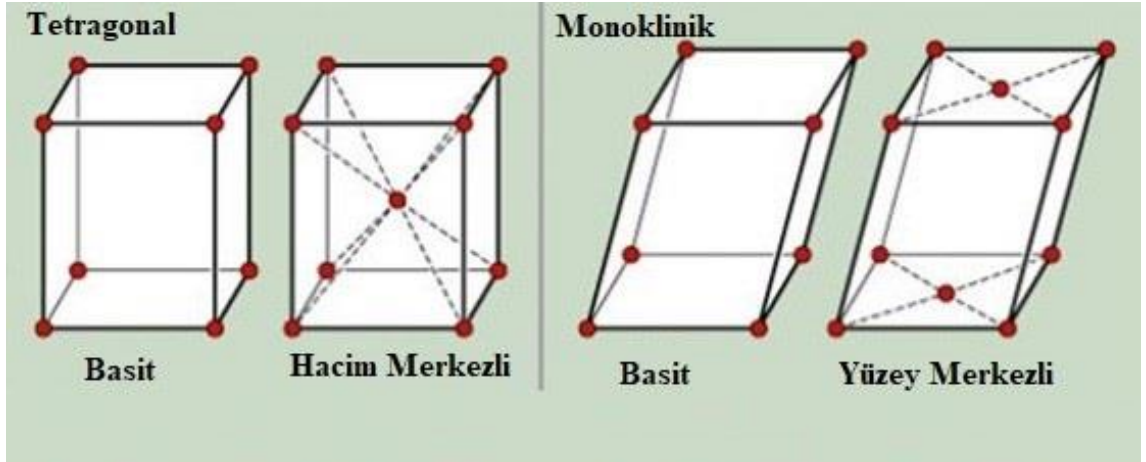
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Deney Sistemleri ve Ölçümlerin Yapılması

Geliştirilmiş Bridgman-Stockbarger yöntemi ile büyütülen TlGaS_2 yarıiletkenlerin yapısal analizlerini yapmak amacıyla X-Işını kırınımı ve Raman teknikleri kullanılmıştır. Yasak enerji aralığındaki ve bant yapısındaki değişimler ve elektriksel özellikler incelenmiştir. Ayrıca üretilen tüm numunelerin yapısal özellikleri üzerinde ve bant yapısında tavlama sıcaklığının yanı sıra katkılanan Fe elementinin etkisi araştırılmıştır.

4.2. TlGaS_2 ve Fe katkılı TlGaS_2 Yarıiletkenlerin Analizleri

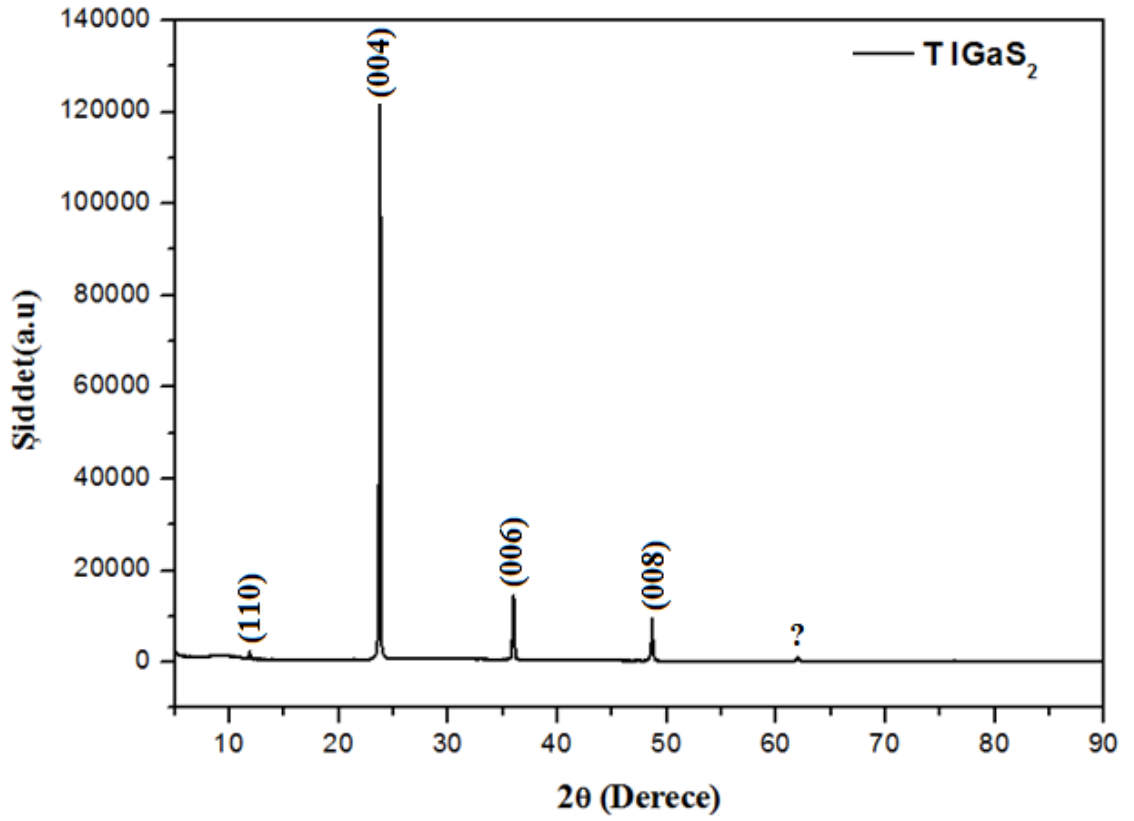
Modifiye Bridgman-Stockbarger yöntemi ile büyütülmüş olan TlGaS_2 ve Fe katkılı TlGaS_2 yarıiletkenlerin oda sıcaklığında XRD spektrumları alınmıştır. Büyütülen üçlü bileşiklerin yapısal analizi için Cu , $K\alpha$ kullanan ve $2\theta = 4^\circ$ 'den 90° 'ye kadar değişen ve 0,6 s tarama oranı ve dalga boyu $1,54184 \text{ \AA}$ olan x-ışınları kırınım cihazı kullanılmıştır. TlGaS_2 ve Fe katkılı TlGaS_2 yarıiletkenleri için en şiddetli pik olan (004) piki kullanılarak yarıiletkenlerin bazı kristal özellikleri hesaplanmıştır. Bu özellikler; yapılan çaişma için önemli olduğu kadar yapılacak elektronik devre elemanlarını ve güneş pilleri içinde oldukça önemli parametrelerdir. Bu parametrelerin yanı sıra örgü parametreleri $a = 10,291 \text{ \AA}$; $b = 10,283 \text{ \AA}$; $c = 15,175 \text{ \AA}$ elde edilmiş ve $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99,60^\circ$ ve $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ hesaplamalarda kullanılmış ve monoklinik yapıda olduğu belirlenmiştir (şekil 4.1). TlGaS_2 yarıiletkeni büyütme yönteminden bağımsız olarak p-tipi elektriksel özelliğe sahip olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.1. Tetragonal ve Monoklinik kristal yapı.

4.3. TlGaS_2 , $\text{TlGa}_{0,999}\text{Fe}_{0,001}\text{S}_2$ ve $\text{TlGa}_{0,980}\text{Fe}_{0,020}\text{S}_2$ Kristallerinin XRD Analizi

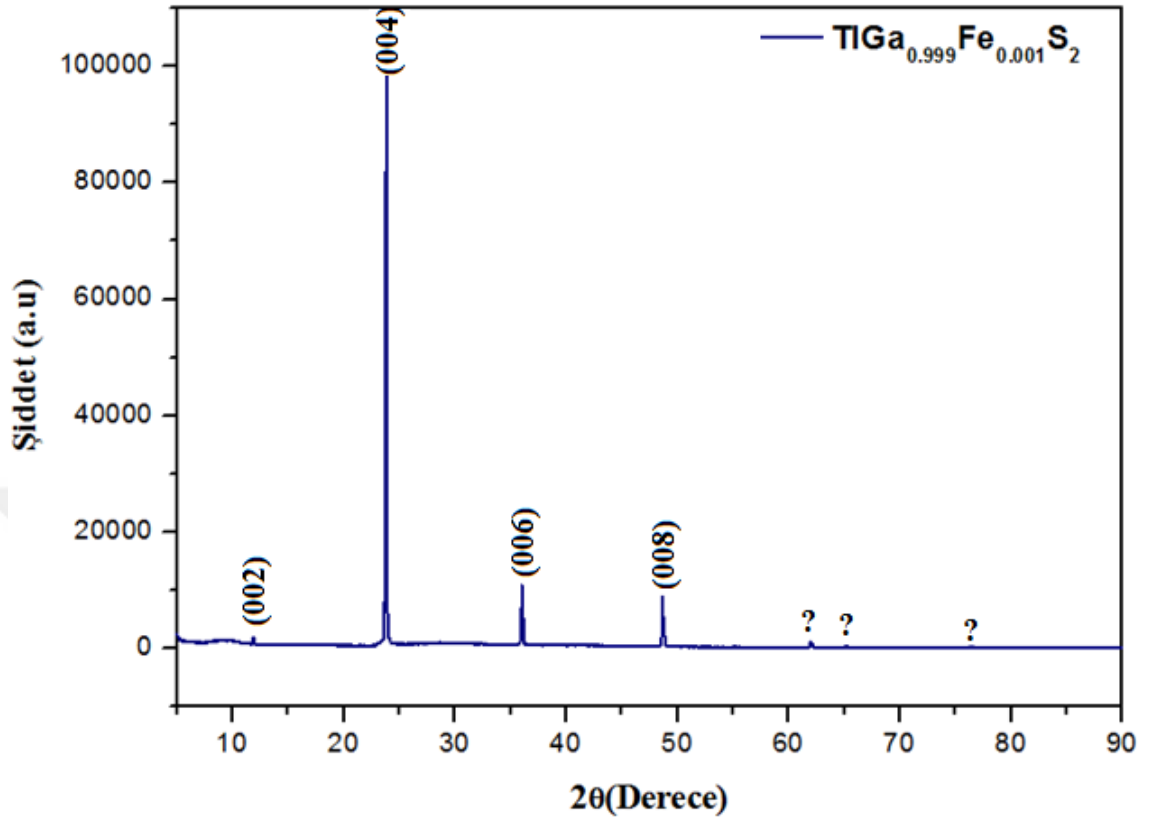
TlGaS_2 ve $\text{TlGaS}_2\text{:Fe}$ kristallerinin yapısal analizi için, kristalleri farklı sıcaklıklarda ve farklı zamanlarda tavladıktan sonra XRD spektrumu alınmıştır. Önce oda sıcaklığında XRD kırınım desenleri elde edilmiştir (Şekil 4.2). Büyütülen TlGaS_2 ve $\text{TlGaS}_2\text{:Fe}$ üçlü bileşiklerin yapısal analizi Cu, $K\alpha$ kullanan 4° 'den 90° arasında değişen 2θ ve $0,6^\circ \text{ s}^{-1}$ tarama oranı ve dalga boyu $1,54184 \text{ \AA}$ x-ışın kırınım cihazı kullanarak, x-ışını spektrumu elde edilmiştir. TlGaS_2 , $\text{TlGa}_{0,999}\text{Fe}_{0,001}\text{S}_2$ ve $\text{TlGa}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{S}_2$ yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki XRD sonuçları kristallerinin oda sıcaklığında (004) Miller indislerine göre bazı kristal özellikleri tanecik büyüklüğü (D), zorlanma derecesi (ϵ), dislokasyon yoğunluğu (δ), birim alan başına kristal sayısı (N)) oda sıcaklığında eşitlik (2.2.-8.) kullanılarak hesaplanmış Şekil (4.2-4)'de verilmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 4.1-3'de gösterilmiştir. XRD analizleri sonucunda kristalin monoklinik yapıda olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.2. TlGaS₂ yarıiletkenin oda sıcaklığındaki XRD spektrumu

Çizelge 4.1. TlGaS₂ yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki (004) Miller indislerine göre XRD sonuçları

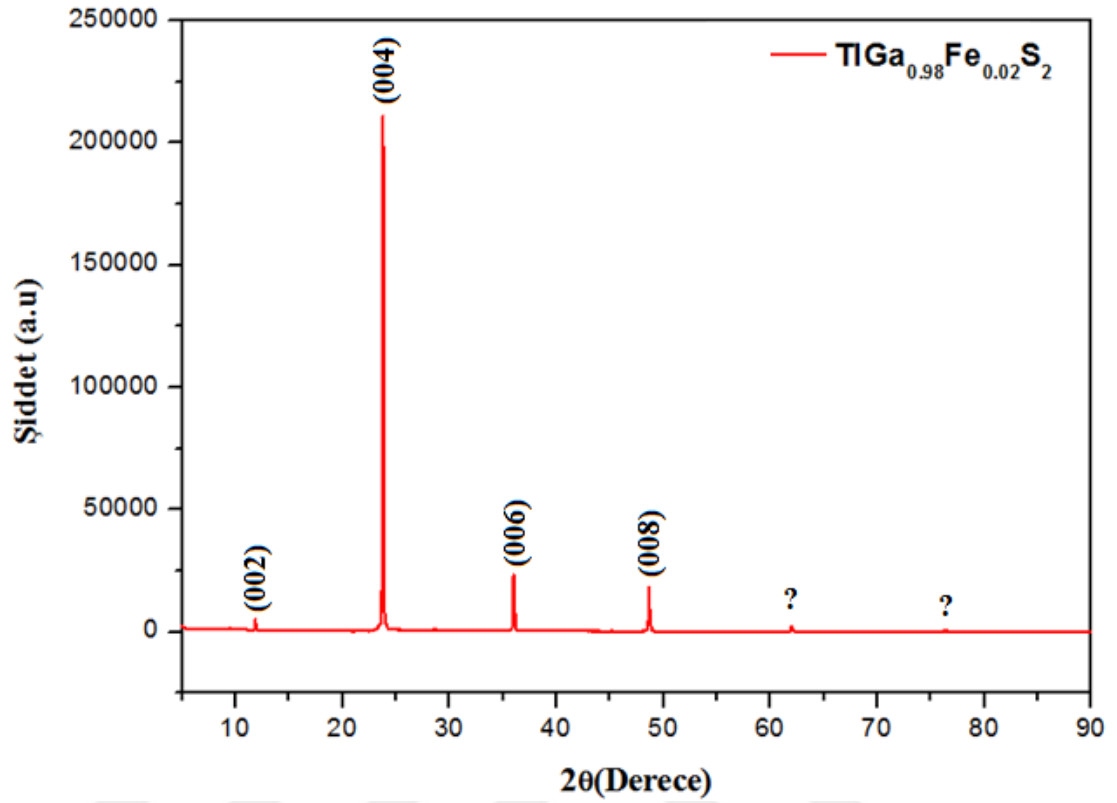
Numune	hkl	2θ _{deney} (°)	2θ _{teorik} (°)	d _{deney} (Å)	FWHM	Pik Şiddet (a.u.)
TlGaS ₂	(110)	12,04	12,23	7,34	0,11	1374
	(004)	23,78	23,76	3,74	0,14	123803
	(006)	35,97	35,98	2,49	0,16	10722
	(008)	48,65	48,65	1,87	0,21	6907
	-----	61,95	?	1,49	0,26	764



Şekil 4.3. $\text{TlGa}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}_2$ yarıiletkenin oda sıcaklığındaki XRD spektrumu

Çizelge 4.2. $\text{TlGa}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}_2$ yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki (004) Miller indislerine göre XRD sonuçları.

Numune	hkl	$2\theta_{\text{deney}}$ (°)	$2\theta_{\text{teorik}}$ (°)	d_{deney} (Å)	FWHM	Pik Şiddet (a.u.)
$\text{TlGa}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{S}_2$	(002)	11,86	11,82	7,46	0,09	1360
	(004)	23,86	23,76	3,74	0,12	103402
	(006)	35,78	35,98	2,50	0,14	8794
	(008)	48,71	48,65	1,86	0,083	7667
	-----	62,18	?	1,49	0,077	842



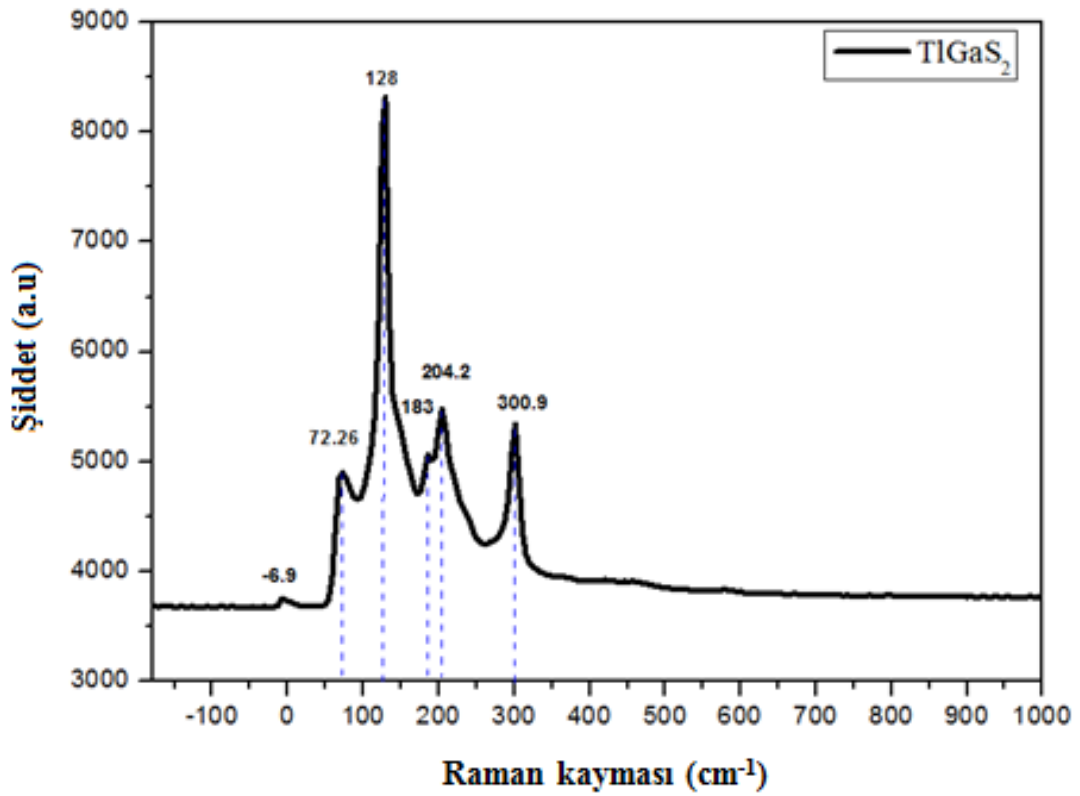
Şekil 4.4. $\text{TlGa}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{S}_2$ yarıiletkenin oda sıcaklığındaki XRD spektrumu

Çizelge 4.3. $\text{TlGa}_{0.980}\text{Fe}_{0.020}\text{S}_2$ yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki (004) Miller indislerine göre XRD sonuçları

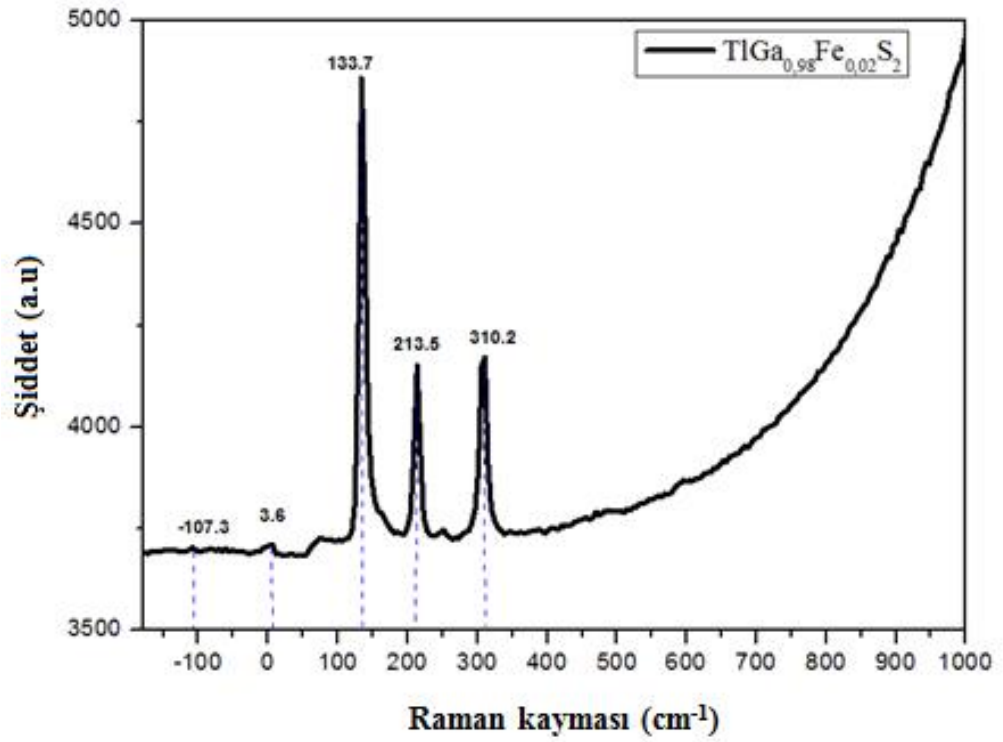
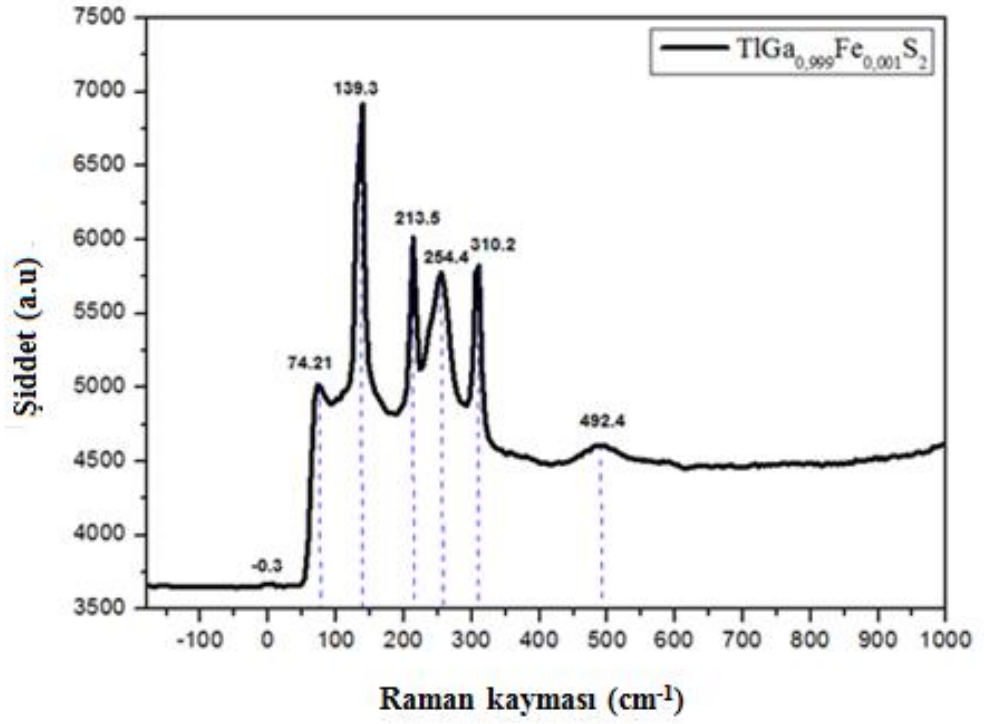
Numune	hkl	$2\theta_{\text{deney}}$ (°)	$2\theta_{\text{teorik}}$ (°)	d_{deney} (Å)	FWHM	Pik Şiddet (a.u.)
$\text{TlGa}_{0.980}\text{Fe}_{0.020}\text{S}_2$	(002)	11,85	11,82	7,46	0,08	4316
	(004)	23,81	23,76	3,73	0,11	210576
	(006)	36,01	35,98	2,49	0,14	21823
	(008)	48,71	48,65	1,86	0,11	15887
	-----	62,18	?	1,49	0,069	1989

4.4. TlGaS₂ ve Fe katkılı TlGaS₂ Yarıiletkenlerin Raman Analizleri

Raman saçılmasında gelen ışınla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki fark, molekül ile etkileşen ve saçılan ışının enerji düzeyleri arasındaki farka eşitti. Bu durumdan yararlanılarak molekülün titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinmek mümkündür. Işık materyal etkileşmesi sonucu saçılma elastik ve elastik olmayan saçılmalar şeklinde gerçekleşmektedir. Elastik olmayan saçılmalarda gelen ışın ile saçılan ışının enerjisi birbirinden farklı olmaktadır. Katkılı ve katkısız TlGaS₂ üçlü yarıiletkenin oda sıcaklığındaki Raman spektrumu Şekil 4.5-7' de verilmiştir.



Şekil 4.5. TlGaS₂ yarıiletkenin oda sıcaklığındaki Raman spektrumu



5. TARTIŞMA ve SONUÇ

$A^{III}B^{III}C^{VI}$ tipi $TlGaS_2$ ve Fe katkılı $TlGaS_2$ üçlü bileşiklerin yapısal karakterizasyonlarının bilinmesinin yanı sıra, öncelikli olarak, bu kristallerin büyütülmesi de önemlidir. Elde edilen kristallerin çeşitli deneysel çalışmalarda kullanılabilir özelliklere sahip olması, tek doğrultuda noktasal kusurları oldukça düşük olacak durumda büyütülmesi ve boyutlarının araştırma yapılabilir ve devre elamanı olarak kullanılabilir büyüklükte olması gerekmektedir. $TlGaS_2$ ve Fe katkılı $TlGaS_2$ yarıiletkenler istenilen fiziksel özelliklerde modifiye Bridgman-Stockbarger metoduyla büyütülmüş ve yapısal özelliklerinin bilinmesi için özellikle XRD ve Raman spektrumları yapısal analizi yapılmıştır.

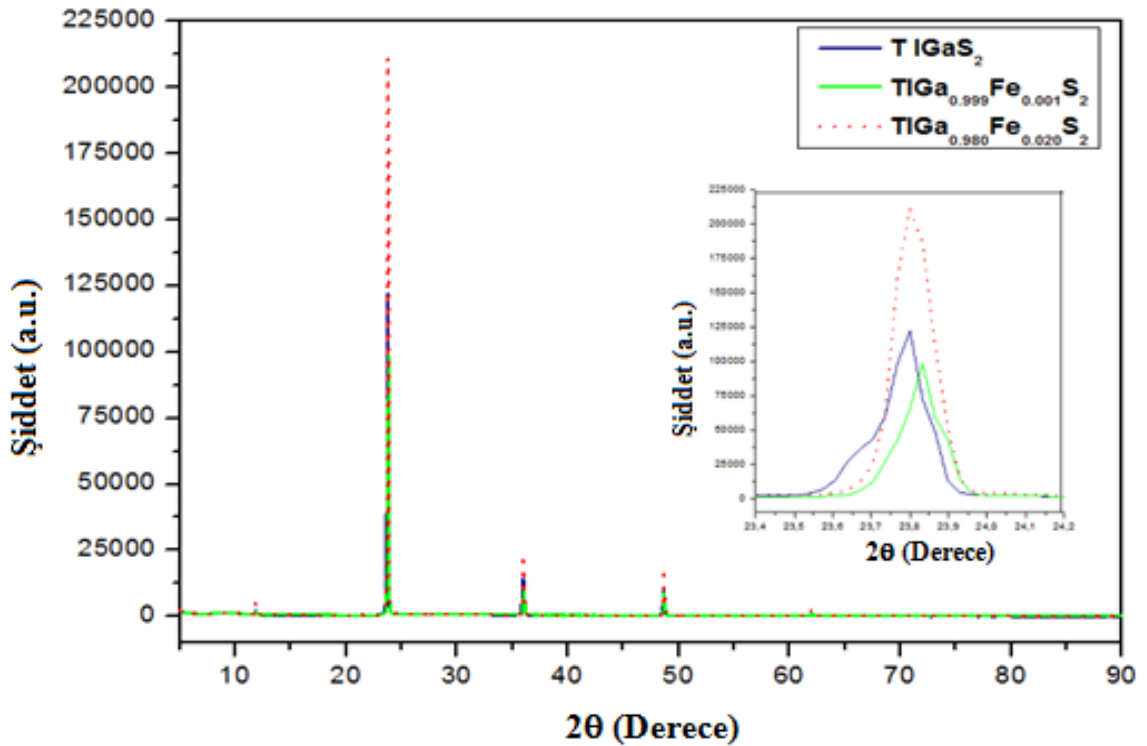
$TlGaS_2$ yarıiletkeni, birçok yöntemle elde edilebilmektedir. Bu yöntemler; dikey Bridgman, Bridgman-Stockbarger, zon büyütme, kapalı tüp süblümayonu ve iyodin yardımcı kimyasal taşıma şeklindedir. $TlGaS_2$ ve Fe katkılı $TlGaS_2$ yarıiletkenler istenilen fiziksel özelliklerde modifiye Bridgman-Stockbarger metoduyla başarılı bir şekilde Kristal Büyütme Araştırma Laboratuvarında büyütülmüştür. Yapılan çalışmalarla uyum içerisinde (Micocci *et al.* 1997; Sanchez *et al.* 1998; Gürbulak 1999; Kato *et al.* 2003; Mustafaeva 2004; Gürbulak *et al.* 2004; Yüksek *et al.* 2004; Qasrawi and Gasanly 2005, 2005, 2007, 2008, 2008; Delgado *et al.* 2006; Karabulut *et al.* 2006, 2008; El-Nahass *et al.* 2008). Kristal yapıları (Sanchez *et al.* 1998; Delgado *et al.* 2006; Karabulut *et al.* 2006) tarafından incelenmiştir. Optik ve fotoiletkenlik özellikleri (Gürbulak 1999; Gorban and Okhrimenko 2002; Kato *et al.* 2003; Mustafaeva 2004; Qasrawi and Gasanly 2005, 2005, 2006, 2008; Karabulut *et al.* 2006, 2008; El-Nahass *et al.* 2008) tarafından incelenmiştir. Enerji bant aralıkları (Gürbulak 1999, 2004; Qasrawi and Gasanly 2005; El-Nahass *et al.* 2008) tarafından incelenmiştir. Elektriksel davranışları ise (Micocci *et al.* 1997; Sanchez *et al.* 1998; Qasrawi and Gasanly 2005, 2005, 2006, 2008; Karabulut *et al.* 2006) tarafından incelenmiştir.

$TlGaS_2$ ve Fe katkılı $TlGaS_2$ yarıiletkenlerin oda sıcaklığında XRD spektrumları alınmış, XRD analizleri sonucunda XRD desenleri tespit edilmiştir. Şekil 5.1'de $TlGaS_2$ ve Fe

katkılı TlGaS_2 yarıiletkenlerin XRD spektrumlarından anlaşılacağı üzere pik şiddetleri Fe katkıları olan numunelerde artmış ve pik genişlikleri küçülmüştür. Çizelge 5.1'de TlGaS_2 , $\text{TlGa}_{0,999}\text{Fe}_{0,001}\text{S}_2$ ve $\text{TlGa}_{0,980}\text{Fe}_{0,020}\text{S}_2$ yarıiletkenlerin XRD spektrumlarının sonuçlarının karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 5.1. TlGaS_2 , $\text{TlGa}_{0,999}\text{Fe}_{0,001}\text{S}_2$ ve $\text{TlGa}_{0,980}\text{Fe}_{0,020}\text{S}_2$ yarıiletkenlerin (004) Miller indislerine göre oda sıcaklığındaki XRD piklerinden elde edilen sonuçları

Numune adı	2θ (Derece)	FWHM (Derece)	D_{deney} (nm)	ϵ ($\text{lin}^{-2}\text{m}^4$) $\times 10^{-4}$	δ (lin/m^2) $\times 10^{14}$	N (m^{-2}) $\times 10^{18}$
TlGaS_2	23,78	0,14	57,987	5,9778	1,5016	256,435
$\text{TlGa}_{0,999}\text{Fe}_{0,001}\text{S}_2$	23,86	0,12	67,661	5,1229	1,1029	161,419
$\text{TlGa}_{0,980}\text{Fe}_{0,020}\text{S}_2$	23,81	0,11	73,779	4,6964	0,9272	124,500



Şekil 5.1. TlGaS_2 , $\text{TlGa}_{0,999}\text{Fe}_{0,001}\text{S}_2$ ve $\text{TlGa}_{0,980}\text{Fe}_{0,020}\text{S}_2$ yarıiletkenin oda sıcaklığındaki XRD spektrumu

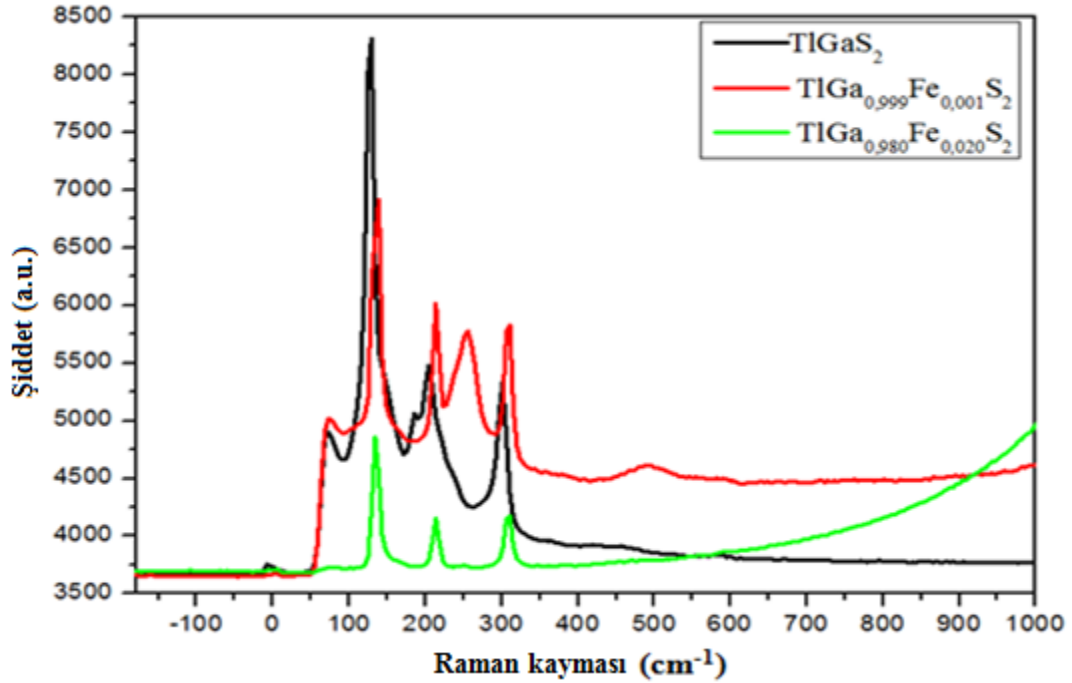
TlGaS₂ ve Fe katkılı TlGaS₂ yarıiletkeninin XRD ve Raman spektrumlarının irdelenmesi sonucunda numunenin kimlik bilgileri tespit edilmiştir. XRD ve Raman spektrumları, yarı iletkenlerin teknolojiye nerelerde kullanılacağına belirlenmesinde önemli bir yer tutmaktadır. Sırasıyla katkısız TlGaS₂ yarıiletkeninin XRD deseninde $2\theta \approx 12,04^\circ$ (110), $23,78^\circ$ (004), $35,97^\circ$ (006), $48,65^\circ$ (008), $61,95^\circ(?)$ açısı değerlerinde, TlGa_{0,999}Fe_{0,001}S₂ yarıiletkeninin XRD deseninde $2\theta \approx 11,86^\circ$ (002), $23,86^\circ$ (004), $35,78^\circ$ (006), $48,71^\circ$ (008), $62,18^\circ(?)$ açısı değerlerinde ve TlGa_{0,980}Fe_{0,020}S₂ yarıiletkeninin XRD deseninde $2\theta \approx 11,85^\circ$ (002), $23,81^\circ$ (004), $36,01^\circ$ (006), $48,71^\circ$ (008), $62,18^\circ(?)$ açısı değerlerinde pikler oluşmuştur.

TlGaS₂ tek kristallerinin Raman spektrumunun çalışmasının sonuçları sunulmuş olup, Raman spektrumları bir Sentera optik düzeneği kullanılarak ölçülmüştür. Spektrum, 2,50 mW gücünde bir itriyum alüminyum lazerin 532 nm çizgisi tarafından uyarılmıştır. Eksitasyon dalga boyu, ışık penetrasyon derinliğini azaltmak ve alttaş (substrat) spektrum ölçümünü önlemek için seçilmiştir; Düşük güç, ışığa maruz kalma altında örnek kristalleşmesini önlemek için kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır. Numune, mikroskop hedefinin odak düzlemine yerleştirilmiştir. Numune yüzeyindeki lazer ışını çapı en uygun boyuta getirilerek ölçülmüştür.

TlGaS₂, TlGa_{0,999}Fe_{0,001}S₂ ve TlGa_{0,980}Fe_{0,020}S₂ yarıiletkenlerin monoklinik yapıda olduğu belirlenmiştir. Numunelerin örgü parametreleri $a = 10,291 \text{ Å}$; $b = 10,283 \text{ Å}$; $c = 15,175 \text{ Å}$ elde edilmiş ve $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99,60^\circ$ ve $\lambda = 1,54184 \text{ Å}$ hesaplamalarda kullanılmıştır. TlGaS₂ yarıiletkeni büyütme yönteminden bağımsız olarak p-tipi özelliğe sahiptir ve elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir (Guseinov *et al.* 1969; Hahn and Welmann 1976; Slivka *et al.* 1977; Vinogradov *et al.* 1979; Vinogradov *et al.* 1979; Krebs *et al.* 1980; Chattopadhyay *et al.* 1981; Henkel *et al.* 1982; Henkel *et al.* 1982; Gürbulak *et al.* 1999; Kato *et al.* 2003; Xiufeng *et al.* 2018).

Tabakalı kristalin Raman spektrumu, tabakalar arası titreşim modlarını temsil eden iç modları göstermekte; genellikle intralayer titreşimlerden kaynaklanan dış modlardan

ayrılmış ve spektrumlar ayrıştırılmıştır. Şekil 5.2'de TlGaS_2 , $\text{TlGa}_{0,999}\text{Fe}_{0,001}\text{S}_2$ ve $\text{TlGa}_{0,980}\text{Fe}_{0,020}\text{S}_2$ yarıiletkenin oda sıcaklığındaki Raman spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.2. TlGaS_2 , $\text{TlGa}_{0,999}\text{Fe}_{0,001}\text{S}_2$ ve $\text{TlGa}_{0,980}\text{Fe}_{0,020}\text{S}_2$ yarıiletkenin oda sıcaklığındaki Raman spektrumu

Anti-stokes kayması (saçılması) ile ilgili şiddetli seri pik çizgiler bulunduğundan, spektrumun sadece Stokes kısmı kullanılmaktadır. Görülebileceği gibi, modların hem nispi yoğunluğunda hem de kenar genişliğinde bir değişiklik vardır. Hem yarı genişlikleri hem de şiddetlerinde bir azalma meydana gelmiştir. Raman analizleri sonucunda, Raman spektrumları incelendiğinde piklerinin özellikle $50\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ arasında yoğunlaştığı görülmektedir. TlGaS_2 yarıiletkeninin Raman pikleri literatürde tespit edilen değerlerle benzerlik göstermektedir.

TlGaS_2 yarıiletkenin Raman saçılma spektrumları elde edilmiştir. TlGaS_2 numunesinin 6 ve $\text{TlGa}_{0,999}\text{Fe}_{0,001}\text{S}_2$ için 7 ve $\text{TlGa}_{0,980}\text{Fe}_{0,020}\text{S}_2$ ise 4 adet Raman çizgisi görülmüştür. Raman çizgilerinin TlGaS_2 'de gözlenen bölünmenin, fonon dallarının Brillouin bölgesinin $1/4$ noktasında katlandığı birim hücrelerin dört katına tekabül ettiği kabul

edilmiştir. Gözlenen etkiler, simetri modlarının bir kesişmesiyle açıklanabileceği kabul edilmiştir. Raman-aktif TlGaS_2 modlarının demir elementine bağlılık sonuçlarını kullanarak, bantların bazılarının açıkça iki veya daha fazla üst üste binen banttan oluştuğu görülmüştür. Ayrıca, 300 K bantlarının birbirinin içine geçtiği görülmüştür. TlGaSe_2 'nin Raman spektrumlarının genel özellikleri benzer olduğundan TlGaS_2 'nin, büyüme tekniklerine bağlı olarak çeşitli polietilenlerde kristalize olabileceğini ve bu gerçeğin ölçümlerin farklı sonuçlara yol açabileceğini belirtmişlerdir (Vinogradov *et al.* 1979). Çizelge 5.2'de TlGaS_2 , $\text{TlGa}_{0,999}\text{Fe}_{0,001}\text{S}_2$ ve $\text{TlGa}_{0,980}\text{Fe}_{0,020}\text{S}_2$ yarıiletkenlerin Raman spektrumlarının sonuçlarının karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 5.2. TlGaS_2 , $\text{TlGa}_{0,999}\text{Fe}_{0,001}\text{S}_2$ ve $\text{TlGa}_{0,980}\text{Fe}_{0,020}\text{S}_2$ yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki Raman spektrumlarının sonuçları

NUMUNELER		
TlGaS_2	$\text{TlGa}_{0,999}\text{Fe}_{0,001}\text{S}_2$	$\text{TlGa}_{0,980}\text{Fe}_{0,020}\text{S}_2$
Raman Kayması (cm^{-1})		
-6,90	-0,30	-107,3
72,26	74,21	3,60
128,0	139,3	133,7
183,0	213,5	213,5
204,2	254,4	310,2
300,9	310,2	-----
-----	492,4	-----

TlGaS_2 'nin Raman spektrumu, kristalin düşük simetrisi ve birim hücrede çok sayıda atom olan $Z = 16$ 'ya bağlı olarak birçok ayrıntı içermektedir (Isaacs and Hopkins 1975). Raman spektrumları -200 - 1000 cm^{-1} frekans aralığında 300 K sıcaklıkta ölçülmüştür. Düşük frekans bölgesinde (50 ve 350 cm^{-1}) güçlü dar pikler $72,26$, $128,0$, 183 , $204,2$ ve $300,9 \text{ cm}^{-1}$ 'de daha geniş bantlar tespit edilmiştir. Keskin yoğunluklu bantların varlığı, düzlem içi modların etkisi ile açıklanmıştır. Raman çizgilerinin TlGaS_2 'de gözlenen bölünmenin, fonon dallarının Brillouin bölgesinin $1/4$ noktasında katlandığı birim hücrelerin dört katına tekabül ettiği kabul edilmiştir (Kato *et al.* 2003). Tl (Zirke *et al.* 1976) ve GaSe (Hayek *et al.* 1973) kristallerinin bilinen Raman spektrumları, katmanın iç titreşimlerinin

frekanslarının 50 cm^{-1} üzerinde olması gerektiği sonucuna varmış olup, çalışmamızda bu durumu desteklemektedir. Keskin yoğunluklu bantların varlığı, düzlem içi modların etkisi ile açıklanmıştır.



KAYNAKLAR

- Abdullah, M. M, Bhagavannarayana, G. Wahab, M. A. Journal of Crystal Growth 2010, 312, 1534–1537.
- Abdullaeva S. G., Belenkii G. L. and Mamedov N. T., 1980. phys. stat. sol. (b) 102, K19.
- Abutalybov G. I., Mekhtiev E. I., Dzhafarova S. Z. and Ragimova N. A. 1993, Effect of Pressure and Temperature on Non-Phonon Exciton Luminescence Line in TlGaS₂ Crystal Phys. Stat. Solidi. B. Vol:175, p:K31-34.
- Abutalybov G. I., S.Z. Dzhafarova, N.A. Ragimova and E.I. Mekhtiev 1992, Interaction of ultranarrow luminescence lines with optical and acoustic phonons in a TlGaS₂ crystal, Fiz. Tverd. Tela (St. Petersburg) 34, 1711-1712.
- Açıkgöz M. 2004, Temperature Dependence of The Spectroscopic and Structural Properties of TlGaS₂ and TlInS₂ crystals, East Technical University, Tez, Ağustos.
- Aliev R. A., Allakhverdiev K. R., Sardarly R. M., and Shteinshreiber V. E., 1982, “Angular Behaviour of the Polar Optical Phonons in A^{III}B^{III}C₂^{VI} Layered Semiconductors, Phys. Status Solidi B 112, K153.
- Allakhverdiev K. R. and Sardarly R. M., 1977, Sov. Phys. Solid State 19, 1734.
- Allakhverdiev K. R., Babaev S. S., Shirinov M. M., 1989, Low-temperature IR and Raman scattering spectra of TlInS₂ layered crystal Phys. Status Solidi B 152, 317.
- Allakhverdiev K. R., Mamedov T. G., Akinoğlu B. G. and Ellialtıoğlu Ş. S. 1994. Phase Transitions in Ternary Layered A³B³C₂⁶ Group Ferroelectric Semiconductors, Tr. J. Of Physics 18, 1-66.
- Allakhverdiev K. R., Salaev E. Yu., and Nani R. Kh., 1979, “Raman scattering and phase transformations of TlGaSe₂ and TlGaS₂ under pressure”, Phys. Status Solidi B 95, 383.
- Allakhverdiev K., Mamedov T. G., Akinoğlu B. G., and Ellialtıoğlu S.S., 1994, Turk. J. Phys. 18, 1.
- Allakhverdiev K.R., M.A. Nizametdinova, R.M. Sardarly, E.A. Vinogradov and G.N. Zhizhin 1978, Proc. Internat. Conf. Lattice Dynamics, Flammarion, Paris (p.95).
- Asadova S. M. and Mustafaevab S. N., 2018, Dielectric Losses and Charge Transfer in Antimony-Doped TlGaS₂ Single Crystal; Physics of the Solid State, Vol. 60, No. 3, pp. 499–503. (published in Fizika Tverdogo Tela, 2018, Vol. 60, No. 3, pp. 495–498.
- Ashkhası A; 2017, GaSe ve GaSe: Cd Yarıiletkeninin Büyütülmesi, Yapısal, Optik Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Bakhysev A.E., Lebedev A.A., Khalafov Z.D. and Yakobsor M.A., 1978, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 12, 555 [Sov.Phys.Semicond. 12, 320].
- Banwell C.N. and McCash, E.M., 1996. Fundamental of Molecular Spectroscopy. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 308p. New Delhi.
- Belenkii G. L., Abdullaeva S. G., Solodukhin A. V., and Suleymanov R. A., 1982. Solid State Commun.12, 441613.
- Bolagurov A., Dlounga M. and Mironova G., 1978. Report JINR (Dupna), R-14-11981.
- Caferov, T., 1998. Yarıiletken Fiziği-1, Yıldız Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul.

- Chattopadhyay T., Carlone C., Jayaraman A. and Schnering H. G. V., 1981, Phys. Rev. B 23, 2471.
- Cullity, B.D. 1972. "Elements of X-Ray Diffraction", Addison Wesley, Reading, MA, 102.
- Delgado G. E., Mora A. J., Perez F. V. and Gonzalez J. 2006, Crystal Structure of the Ternary Semiconductor Compound Thallium Gallium Sulfide, TlGaS_2 , Physica B, 391:385-388.
- Durnev Y. I., Kul'buzhev B. S., Torgashev V. I. and Yuzyuk Yu. I., 1989, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 53, 1300.
- Durlu T.N. 1996. Katıhal Fiziğine Giriş 3. baskı Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Ankara.
- El-Nahass M. M., Sallam M. M. and Abd Al-Wahab A. H. S., 2008. Optoelectronic and Electrical Properties of TlInS_2 Layered Single Crystals, J. Appl. Cryst., 18: 367-37.
- Er E. 2010, Konfokal Raman Yöntemleri; Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü; Yüksek Lisans Tezi.
- Friel J. J., 2003, X-ray and image analysis in electron microscopy (Princeton Gamma-Tech, Princeton).
- Gasanly N. M., 2018, Optical properties of $\text{TlGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ layered mixed crystals ($0 \leq x \leq 1$): Absorption edge and photoluminescence study at $T = 10$ K. Pramana – J. Phys.
- Gasanly N. M., Goncharov A. F., Melnik N. M., Ragimov A. S. and Tagirov V. I. 1983, Phys. Status Solidi B 116, 427.
- Gasanly N. M., Goncharov A. F., Melnik N. N., Ragimov A. S. and Tagirov V. I. 1983, Optical Phonons and Structure of TlGaS_2 , TlGaSe_2 and TlInS_2 Layer Single Crystals, Phys. Stat. Sol. (b) 116, 43.
- Gasanly N. M., Goncharov A. F., Melnik N.N., Ragimov A. S., Tagirov V.I., 1982, Phys. Stat. Sol.(b) 116, 427.
- Gasanly N. M., Mavrin B. N., Sterin C.H.E., Tagirov V. I. and Khalafov Z.D. 1978, phys. Stat. Sol. (b) 86, K49.
- Gorban I. S. and Okhrimenko O. B., 2002. Exciton Absorption Parameters in TlGaS_2 Crystals, Physics of the Solid State, 43: (11) 2044-2047.
- Gorban I. S. and Okherimenko O. B. 2001, Phys. Solid State 43, 2044.
- Guseinov G., Gamidov R., Mamedov I.Kh., 1969. Izvest. Akademii Nauk Azrb. SSR, 25 301.
- Guseinov G., Mooser E., Kerimova E., Gamidov R., Alakseev I. and Ismailov M., 1969. Phys.Stat.Sol 34 33.
- Guseynov Dz. A., Nizametdinova M. A., 1979, Kristallografiya 24(6), 1266.
- Gürbulak, B., 1997. İkili (InSe:Er , GaSe , GaSe:Gd) ve Üçlü (TlGaSe_2 , $\text{TlGaSe}_2\text{:Gd}$) Tek Kristallerinin Büyütülmesi Soğurma ve Elektriksel Özelliklerinin incelenmesi,Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Gürbulak B., 1999, The Optical Absorption Edge of p-type $\text{Tl}_{(1-x)}\text{GaPr}_x\text{Se}_2$ and TlGaSe_2 , Physica Scripta, 60: 584-588.
- Gürbulak B. 2001, The Effect of Fe on the Absorption Spectra in TlGaS_2 , $\text{TlGa}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{S}_2$ and $\text{TlGa}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{S}_2$ Layer Single Crystals phys. stat. sol. (a) 184, No. 2, 349–357.

- Gürbulak B., Duman S. and Ateş A., 2004. The Urbach Tails and Optical Absorption in Layered Semiconductor TlGaSe_2 and TlGaS_2 Single Crystals, *Czechoslovak Journal of Physics*, 55: 93-103.
- Gürbulak B. 2009, Katıhal Fiziği Ders Notları.
- Gürbulak B., Şata B., Dogan S. Duman S., Ashkhasi A., Keskenle E.F., 2014. Structural Characterizations and Optical Properties of InSe and InSe:Ag Semiconductors Grown by Bridgman/Stockbarger Technique, *Physica E V.* 64 106–111.
- Gökçe H., 2009. Bazı Amonyum Türevi Bileşiklerin Kuramsal ve Deneysel Kırmızıaltı ve Raman Spektroskopileri İle İncelenmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Hahn H. and Welmann B., 1976. *Naturwiss.* 54, 42.
- Hanias M. P., Anagnostopoulos A. N., Kambas K., and Spyridelis J., 1992a, *Mater. Res. Bull.* 27, 35.
- Hanias M. P., Anagnostopoulos A. N., Kambas K., Spyridelis J., 1992b, Electrical And Optical Properties Of As-Grown TlInS_2 , TlGaSe_2 and TlGaS_2 Single Crystals, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 27, pp. 25-38.
- Hayek M. and Brafman O., 1973, *Phys. Rev. B* 8, 2772.
- Henkel W., H. D. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Ves, and H. G. v. Schnering, 1981. High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides TlGaS_2 , TlGaSe_2 , TlInS_2 , and TlInSe_2 .
- Henkel W., Hochheimer H. D., Carlone C., Werner A., Ves S. and Schnering H. G. V., 1982, High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides TlGaS_2 , TlGaSe_2 , TlInS_2 , and TlInSe_2 . *Phys. Rev. B* 26.3211.
- Hook J.R. and Hall H.E. 1974, Katıhal Fiziği Kitabı.
<https://www.turkcebilgi.com/nicel-ve-nitel-analiz> 2019.
- Isaacs T. J. and Feichtner J. D. 1978, *J.Solid State Chem.* 14, 258.
- Isaacs T.J. and Hopkins R. H., 1975, *J. Cryst. Growth* 29, 121.
- Kabre T., 1974. These Doctorat es Sciences, Paris, Juin.
- Kalkan N., Kolomras J. A., Hanias M. and Anagnostopoulos A., 1996. *Solid State Commun.* 98, 6.
- Karabulut O., 2003. structural Electrical and Optical Characterization of N- and SI-Implanted Gase Single Crystal Grown by Brigman Method, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara 119s.
- Karabulut O., Bilir G., Mamedov G. M., Seyhan A. and Turan R., 2008. Photoluminescence Spectra of Nitrogen Implanted GaSe Crystals, *Journal of Limunescence*, 128: 1551-1555.
- Karabulut O., Parlak M. and Mamedov G. M., 2006. Structura and Electrical Properties of $\text{TlGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ Mixed Crystals, *Journal of Alloys and Compounds*, 429: 50-55
- Kashida S., Yanadori Y., Otaki Y., Seki Y. and Panich A. M. 2006. Electronic structure of ternary thallium chalcogenide compounds, *phys. stat. sol. (a)* 203, No. 11, 2666–2669 / DOI 10.1002/pssa.200669598 © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Kato A., Nishigaki M., Mamedov N., Yamazaki M., Abdullayeva S., Kerimova E., Uchiki H., Iida S., 2003, Optical properties and photo-induced memory effect related with structural phase transition in TlGaS_2 , *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 1713–1716.

- Klotz S., Derrolez P., Fouret M., Braden M., Hennion B., Hubert Ch., Meducin F., Lazewski J., Gonzalez J., 2003, Phys. Stat. Sol. (b) 235, 331.
- Köksal F., Altunbaş M., Dinçer M. ve Başaran E. 1999, Katıhal Fiziği Kitabı.
- Krebs B., Hurter H. M., Voelker D. and Wallstab H. J., Z. Kristallogr, 1980. 154, 63 and private communications.
- Luna M., 2010. Determining the pH of marine pore water from the in situ Raman spectra of dissolved sulfide, Monterey Bay Aquarium Research Institute, ABD.
- Man L. N., Imamov R. M. and Semiletov S. A., 1976. Krystallografiya 21, 628.
- Mavrin B. N., Sterin Ch. E., Gasanly N. M., Khalafov Z. D., Salaev E. Yu., Allakhverdiev K. R. and Sardarly R.M., 1977. Fiz. Tverd. Tela 19, 2960.
- Mavrin B. N., Sterin Kh. E., Gasanly N. M., Khalafov Z. D., Salaev E. Yu., Muller D. and Hahn H., 1978, Z. Anorg Allg. Chem. 438, 258.
- Micocci G., Serra A. and Tepore A., 1997, Impurity Levels in Sn-Doped GaSe Semiconductor, Phys, Stat. Sol., 162: 649-659.
- Mustafaeva S. N., 2004. Photoelectric and X-Ray Dosimetric Properties of Yb Dopped TlGaS₂ Single Crystals, Physics of the Solid State, 47: 2015-2019.
- Müller D. and Hanh L. N., 1978. Z. Anorg. Allg. Chem. 438, 258.
- Müller D., Poltman E. E. and Hahn H. E., 1974. Z.Naturforsch. 29B, 117.
- Önengüt, G., Önengüt D., 2013. katıhal fiziğine giriş, Charles Kittle.p:526-527.
- Pavone P., Bauer R., Karch K., Schutt O., Vent S., Windl W., Strauch D., Baroni S., and Gironcolid S., 1996, “*Ab initio phonon calculations in solids*” ,Physica B 219-220, 439-441.
- Panich A. M. and Sardarly R. M., 2010, Condensed Matter Research and Technology Nova Science Publishers, New York, p. 287.
- Panich A. M., 2008, “Electronic properties and phase transitions in lowdimensional semiconductors”, J. Phys.Condens. Matter 20, 293202.
- Pérez F. V., Cadenas R., Power C., González J. and Chervin C. J., 2006. Raman scattering and phase transition in under pressure, Journal of Applied Physics 100, 053907.
- Qasrawi A. F. and Gasanly N. M., 2005a. Optoelectronic and Electrical Properties of TlGaS₂ Single Crystals, Phys, Stat. Sol. 202 (13): 2501-2507.
- Qasrawi A. F. and Gasanly N. M., 2005b. Temperature Effect on Dark Electrical Conductivity, Hall Coefficient, Space Limited Current and Photoconductivity of TlGaS₂ Single Crystals, Semiconductor Science and Technology, 20: 446-452.
- Qasrawi A. F. and Gasanly N. M., 2006. Photoelectronic and Electrical Properties of Tl₂InGaS₄ Layered Crystals, Solide State Communications, 141: 117-121.
- Qasrawi A. F. and Gasanly N. M., 2007. Crystal Data and Indirect Transitions in Tl₂InGaSe₂ Crystals, Materials Research Bulletin, 43: 1497-1501.
- Qasrawi A. F. and Gasanly N. M., 2008a, Dark Electrical Conductivity and Photoconductivity of Ga₄Se₃S Layered Single Crystals, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69: 2719-2722.
- Qasrawi A. F. and Gasanly N. M., 2008b, Hopping Conduction in Ga₄Se₃S Layered Single Crystals, Solid State Communications, 148: 190-193.
- Salaev E.Yu., Abutalybov G.I. and Agekyan V.F., 1986. Influence of a magnetic field on the photoluminescence of TlGaS₂ crystals, Dokl.Akad.Nauk SSSR 287, 334-337.
- Sanchez J. F., Errandnea D., Segura A., Roa L. and Chevy A., 1998, Tin-related Double Acceptors in Gallium Selenide Crystals, Journal of Applied Physics, 83 (9): 4750-4755.

- Slivka V., Gerasimenko V., Zhdankin A., Voroshilov Yu., Nekrasova I. and Golovei M., 1977. *Izvest.Vyssh. Uchebn. Zavet.SSSR, Ser. Fiz.* 20,158.
- Shay, J.L, Wernick, J. H., 1975. Ternary chalcoprite semiconductors growth electronic properties and applications, Perganon Pres, Oxford.
- Smith, G. D., and Clark, R. J. H., 2004. Raman microscopy in archaeological science, *Journal of Archaeological Science*, 31, 1137-1160.
- Song H. J., Yun S.H. and Kim W. T., 1994. Deep Levels In TlGaS₂ Single Crystal, *Solid State Communications*. Vol. 94, No. 3, pp. 225-229.
- Şata M., 2017, GaTe ve GaTe: Cd İkili Bileşiklerinin Büyütülmesi, Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Karakterizasyonlarının Belirlenmesi, Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Vinogradov E. A., Zhizhin G. N., Melnik N. N., Subbotin S. I., Panfilov V. V., Volkov A. A., 1984. *Fiz. Tverd. Tela*. 26, 2754-9, 1984, *Sov Phys. solid State* 26, 9, 1668-71.
- Vinogradov E. A., Zhinzhin G. N., Melnik N. N., Subbotin S. I., Panfilov V. V., Allakhverdiev K. R., Salaev E. Yu, and. Nani R. Kh, 1979, *Phys. Status Solidi B* 95, 383.
- Xiufeng Xin, Fang Liu, Xiao-Qing Yan, Wangwei Hui, Xin Zhao, Xiaoguang Gao, Zhi Bo Liu, and Jian-Guo Tian, 2018. two-photon absorption and non-resonant electronic nonlinearities of layered semiconductor TlGaS₂, *Optics Express* Vol 26.
- Yee K. A. and Albright A., 1991. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 6474.
- Yıldız N. T., 2011, Mikrospektroskopi Özelliklerin incelenmesi Doktora Tezi, Edirne Yoğurtçu, Y., K., 2007. katihal fiziği, 2. Baskı, bizim büro basımevı yayıncılık, İstanbul.
- Yüksek N. S., Gasanly N. M. and Ozkan H., 2003. Thermally stimulated current analysis of shallow levels in TlGaS₂ layered single crystals, *Semicond. Sci. Technol.* 18 834-838.
- Yüksek N. S., Gasanly N. M., Aydınli A., Ozkan H. and Acikgoz M., 2004. Infrared photoluminescence from TlGaS₂ layered single crystals, *Cryst. Res. Technol.* 39, No. 9, 800-806.
- Zirke J., Frahm G., Tausend A., and Wobig D., 1976, *Phys. Stat. Sol. (b)* 75 (2), 149.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Elazığ ilinde dünyaya gelmiş ve ilkökul, ortaokul ve lise eğitimini Erzurum'da tamamlamıştır. 2003 yılında Atatürk Üniversitesi Fizik bölümüne girmiş, 2008 yılında bu bölümden mezun olmuştur. Ayrıca 2012 yılında Atatürk Üniversitesi İşletme bölümünü kazanıp 2016 yılında mezun olmuştur. 2016 yılında Atatürk Üniversitesi Fizik bölümü Katıhal Fiziği Anabilim dalında yüksek lisansa başlamıştır. 2010 yılından itibaren Atatürk Üniversitesi Teknoloji Geliştirme Bölgesi yönetici şirketinde yönetici olarak görev yapmaktadır. Evli ve iki çocuk babasıdır.