



TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL  
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

YÜKSEK ANİSOTROPIYE SAHİP İKİLİ VE ÜÇLÜ  
YARIİLETKENLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

1997-1018

PROJE NO: TBAG - DPT / 14

Temel Bilimler Araştırma Grubu

Basic Sciences Research Grant Committee

GA

1995-00076

**YÜKSEK ANİSOTROPİYE SAHİP İKİLİ VE ÜÇLÜ  
YARIİLETKENLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ**

1997-1018

**PROJE NO: TBAG - DPT / 14**

ODTÜ Fizik Bl.

Prof.Dr. KERİM ALLAKHVERDİEV  
Doç.Dr. BÜLENT G. AKINOĞLU  
Prof.Dr. ŞİNASI ELLİALTIOĞLU  
Prof.Dr. NİZAMİ GASANLI  
Doç.Dr. ÇİĞDEM ERÇELEBİ

S. 17

R. 38

Ocak 1997 - ANKARA

## ÖNSÖZ

Bu proje TÜBİTAK kanalı ile DPT tarafından desteklenmiştir. Projenin ana hatları şu şekildedir:

Katmanlı yarı iletkenlerden GaSe ve InSe büyütülmesi ve faz diagramlarının çıkarılması bu projenin temel amacıdır. Bu kapsamda alınan bir Bridgman düzeneği ile GaSe ve InSe büyütülmüştür. Ayrıca yine bu proje içerisinde ele alınması gereken bazı kristaller de Azerbaycan'da büyütülmüş ve incelemeleri yapılmıştır. Projede yapılan çalışmalar ODTÜ Fizik Bölümü, Azerbaycan Bilimler Akademisi Optoelektronik Laboratuvarı ve Bakü Devlet Üniversitesi Fizik Bölümü araştırmacılarının ortak çalışmaları ve bu kuruluşların olanaklarının kullanılması sonucu ortaya çıkmıştır. Deneysel yöntemler olarak x-ışını kırınımı, elektron mikroskopu, optik soğurma spektrometresi, Raman saçılma spektrometresi ve fotoluminesans gibi teknikler kullanılmıştır.

## ÖZ

Bu proje başta GaSe ve InSe olmak üzere katmanlı yarıiletkenlerin Bridgman yöntemi ile büyütülmesi ve karakterizasyonu amacını taşımaktadır. Bu yarıiletkenler Ga, In, Tl, S ve Se gibi elemental maddeler kullanılarak büyütülmektedir. Bu proje kapsamında elde edilen sonuçlar literatüre uygunluk göstermektedir. Kristal karakterizasyonu için x-ışını kırınımı, elektron mikroskopi, optik soğurma spektrometresi, Raman saçılma spektrometresi ve fotoluminesans gibi teknikler kullanılmıştır. GaSe ve InSe'in genellikle  $\epsilon$ -politipinde kristalleştiği gözlenmiştir (uzay grubu  $D_{3h}^1$  olup temel birim hücresi iki katmana sahiptir). Bu kristallerde yapılan yapısal incelemeler sonucunda ferroelektrik faz geçişlerinin temel birim hücre büyüklüğü ile bağıntılı olduğu gözlenmiştir. 60 K sıcaklığında  $TlInS_2$ 'deki yapısal değişiminin, 2.31 eV'de yeni geniş bir bant oluşturduğu gözlenmiştir.  $TlIn_xGa_{1-x}S_2$  ( $x=0.95; 0.8$ ) karışımında  $InS_4$  komplekslerinin yerini  $GaS_4$  in alması, ( $x=1$  için) 220 K'deki faz geçişini  $x=0.95$  için 170 K'ye indirmiştir.

110–320 ve 10–320°C bölgelerinde yapılan Hall ölçümleri ve iletkenlik ölçümleri sonucunda, InSe ince filmlerinde 200 K civarında transport mekanizmasının temel olarak termionik ışımaya olduğu ortaya çıkmıştır. 75 K altındaki akım transportunun ise yerel seviyelerdeki elektron sıçramaları yolu ile olduğu gözlenmiştir. Ara sıcaklıklarda ise hem termionik ışımaya hem de ısı-bağımlı tünelleme iletkenliğine katkıda bulunan temel transport mekanizmaları olarak belirlenmiştir.

## GİRİŞ

Katmanlı veya bir başka deyişle iki-boyutlumsu yarıiletkenler ilginç fiziksel özellikler içerirler. Bunlardan bazıları şu şekilde sıralanabilir:

1. Exiton ve fonon bandlarının bir birim yapıdaki katman sayısı kadar yeni bandlara ayrılması;
2. İki boyutlumsu iletkenliğin gözlenebilmesi;
3. Katmanlar-İçi Mode-Grüneisen parametresi, katmanlar arası değerine göre 10-100 kat değişebilmektedir;
4. Katmanlar rahatlıkla sınırlabildiği için çok ince örnekler alınabilmekte ve quantum boyutları etkisi gözlenebilmektedir;
5. Katmanlar arasındaki zayıf bağlar nedeni ile değişik yapısal fazlarda kristalleşebilen bu yarıiletkenlerin yapılarını Raman ve IR spektrometresi ile tespit etme çalışmaları yapılmaktadır;
6. Katmanlar arasına değişik atomlar veya atom grupları yerleştirilebilmekte ve bu işlem sonucu ilginç özellikler ve değişik uygulamalar elde edilebilmektedir.

Bu tür yarıiletkenlerin ilginç olmalarının nedenlerinden bir diğeri ise çeşitli sıcaklık ve basınç altında yapısal, ferroelektrik ve paraelektrik faz değişikliklerine uğramalarıdır. Bu değişimler bir ara faz geçişi sonucu oluşmaktadır. Bu faz geçişlerinin yüksek sıcaklıklarda da gözlenmesi başka bir ilginç durumdur (örneğin:  $TlInS_2$  için 200-220 K,  $TlGaS_2$  için 100-120 K). Diğer ilginç bir konu ise karışımli yarıiletkenlerde ( $TlInS_xSe_{1-x}$  gibi) belirli bir karışım yüzdesinde yine faz geçişleri olabilmektedir.

Projenin daha başlangıcında öngörülen bu amaçlara ulaşabilmenin 1.5 yıllık bir sürede mümkün olamayacağı anlaşılmıştır (ilk önerilen süre 1/10/1993 - 30/4/1995). Bu durumun önemli nedenlerinden birisi bütçenin geç açılmasıdır. Bütçe Nisan 1994'de açılmış ve Bridgman Kristal Büyütme düzeneği ağustos 1994'de ODTÜ Fizik Bölümü'ne



ulaşmıştır, ve bu tarihten sonra ilk kristaller büyütülebilmştir. Ancak bu arada, ilk ölçümlere Azerbaycan Bilimler Akademisi Fizik Enstitüsü'nde ve Baku Devlet Üniversitesi Fizik Bölümü'nde hazırlanmış kristallerle başlanmıştır. Bazı optik ölçümler Bilkent Üniversitesi'nde, x-ışını ölçümleri ODTÜ Kimya Bölümü'nde (Prof. Dr. Ali Çulfaz'ın işbirliği ile) ve Elektron Taramalı Mikroskopu analizleri ODTÜ Metalurji Mühendisliği'nde (Prof. Dr. Macit Özenbaş'ın işbirliği ile) gerçekleştirilmiştir.

Bunların yanı sıra bazı çalışmalar, halen devam etmekte olan "Layer GaSe and InSe - Effective Materials of Optoelectronics" başlıklı TÜBİTAK – DOPROG programınca desteklenen bir projemiz, ODTÜ Fizik Bölümü'nde 1993 içerisinde başlatılan ortak Optoelektronik Laboratuvarı kurulması amacı çerçevesinde halen devam etmektedir. Bu proje kapsamında da karşılıklı ziyaretler olmuş ve bazı çalışmalar ve ölçümler gerçekleştirilmiştir (Ziyaretler: Azerbaycan tarafından Prof. Dr. Serdar Babaev, Prof. Dr. Nejat Akhmedzade, Dr. Zehra Salaeva; Türkiye tarafından Prof. Dr. Şinasi Ellialtıoğlu, Doç. Dr. Bülent G. Akınoğlu, Uzman Kemal Özcan).

Yukarıda anlatılanların yanısıra, ODTÜ Fizik Bölümü'nün olanakları kullanılarak Azerbaycan'da sinterlenmiş InSe örneklerden vakum ortamında ince filmler elde edilmiş ve bazı özellikleri ölçülmüştür (Bu çalışmalarda Doç. Dr. Çiğdem Erçelebi, Doç. Dr. İbrahim Günal ve Araş. Gör. Mehmet Parlak yer almışlardır).

Bu projenin TÜBİTAK'a sunulması öncesi ve esnasında, proje çerçevesinde yapılacak çalışmalara ışık tutması amacıyla, Azerbaycan Bilimler Akademisi Fizik Bölümü'nde oldukça geniş olan bu konu ile ilgili o ana kadar yapılmış çalışmaları da içeren bir derleme makale hazırlanmış, bu makale TÜBİTAK'ın "Turkish Journal of Physics" dergisine gönderilmiş, kabul edilmiş ve basılmıştır [1]. Bu makalenin hazırlanmasında daha önce çıkmış olan ikili sistemlerin fiziksel özellikleri ile ilgili bir yayından da yararlanılmıştır [2].

Crystalox Bridgman Kristal Büyütme Düzeneği ODTÜ Fizik Bölümü'ne ulaştıktan sonra GaSe ve InSe kristalleri büyütülmüş ve bazı karakteristikleri ortaya çıkartılmıştır. Bu karakteristiklerle ilgili bilgiler proje kapsamına alınmıştır. Yapılan ölçümlerin literatüre uygun olduğu gözlenmiştir (Bu çalışmaları sürdüren kişiler: Prof. Dr. Kerim Allahverdiev, Doç. Dr. Bülent G. Akınoğlu, Prof. Dr. Nejat Akhmedzade, Uzman Kemal Özcan, Burak Şendal).

Bu proje sonucu olarak Fizik Bölümü'nde, içerisinde bir Bridgman Kristal Büyütme Düzeneği, bir kontrollü fırın, ve ilgili ekipman ve malzemelerin bulunduğu bir laboratuvar oluşturulmuştur.

## **1. BÖLÜM: GaSe ve InSe Kristallerin Büyütülmesi ve Karakterizasyonu**

### **1.1. Crystalox Bridgman Kristal Büyütme Sistemi**

ODTÜ Fizik Bölümü'ne gelmiş olan Bridgman Kristal Büyütme Düzeneği üç sıcaklık bölmeli ve tam otomatik olup, bu tür sistemlerin en gelişmiş örneklerinden birisidir (Şekil 1.1). Sıcaklıklar, her üç bölmede ayrı ayrı 0.1 C hassaslığa kadar kontrol edilebilmektedir. Üç bölgede birer adet (Şekil 1.1'de 2), kristal büyütme tüpünün tam ucunda bir adet (Şekil 1.1'de 4), ve bir de alarm amaçlı olmak üzere (Şekil 1.1'de 6), toplam 5 adet hassas ısıl-çift sıcaklık ölçücü, mikro-işlemci bir birim tarafından (Şekil 1.1'de 6), kontrol edilebilmektedir. Tüpün hızını ayarlayan mikro-işlemcili bir birim (Şekil 1.1'de 7), sıcaklık kontrol birimi ile ortak çalışabilmekte ve her tür programlamayı mümkün kılmaktadır. Ayrıca, sıcaklık profillerini kontrollü bir şekilde oluşturabilmek ve büyütme sırasında anında bu profilleri de çıkartabilmek için, 4 kanallı bir yazıcı (Şekil 1.1'de 5) sisteme entegre bir şekilde çalıştırılabilmektedir. Şekil 1.2'de, örnek tutma tüplerinin geometrisi gösterilmiştir.

Öncelikle GaSe ve InSe kristalleri büyütülmesine rağmen, bu sistemin kullanılması ile hemen hemen her tür katmanlı yarıiletkenler büyütülebileceği gibi, birçok başka tür kristaller de elde edilebilecektir. Ancak, sisteme girmeden önce bu kristallerin sinterlenme işinin yapılması gerekmektedir. Kristal oluşturmak için sinterlenmiş malzeme, quartz tüpler içerisine yerleştirilip  $10^{-4}$  torr civarında vakuma alınmalıdır. Bu tüpler örnek tutucunun içerisine yerleştirilip büyütme işlemi gerçekleştirilmektedir.

## 1.2. Saf kristallerin büyütülmesi ve sinterleme işleri

GaSe kristallerin büyütülmesinde kullanılan Ga ve Se miktarları, iç yarıçapları 15 mm olan tüpler için 8.715 gram Ga ve 9.855 gram Se; iç yarıçapları 24 mm olan tüpler için ise 17.430 gram Ga ve 19.710 gram Se olarak alınmıştır. InSe için de aynı değerler kullanılmıştır. Sinterleme  $10^{-3}$  mm Hg den çok olmamak kaydıyla vakuma alınmış quartz tüpler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Tüplerin içerisi temizlenmiş, %50 sulandırılmış HF ile aşındırıldıktan sonra, önce %37'lik HCl ile, arkasından da saflık derecesi yüksek su ile çalkalanarak yıkanmıştır. Kalgojen katmanlı kristallerin büyütülmesi için kullanılan tüplerin temizlenmesi hep bu tür yöntemlerle yapılmaktadır. Kullanılan malzemelerden Ga %99.999, Se %99.9995 ve In %99.9995 saflıktadır.

Kullanılan tüplerin şekilleri ve boyutları Şekil 1.2'de gösterilmiştir. Yatay fırında gerçekleştirilen sinterleme işi bittikten sonra, tüplerin üst kısmı vakumu bozmadan kesilmektedir. Daha sonra bu tüpler Kristal Büyütme Düzenegi'ne yerleştirilmekte, uygun sıcaklık ve hızlar seçilerek kristaller büyütülmektedir. GaSe ve InSe kristalleri için kullanılan tipik sıcaklık profilleri Şekil 1.3 ve 1.4'de gösterilmiştir. Bu sıcaklık profilleri GaSe'in ve InSe'in erime sıcaklıkları ( $936^{\circ}\text{C}$  ve  $630^{\circ}\text{C}$ ) ve Azerbaycan Bilimler Akademisi Fizik Bölümü'nde elde edilmiş faz diagramları dikkate alınarak hazırlanmıştır (Şekil 1.5 ve 1.6).



Tüpler sistem içerisinde harekete geçirilmeden önce, sıcaklıklar adım adım yükseltilmekte ve en üst sıcaklıkta, tüp tamamıyla erime sıcaklığının üstünde olduğu bölgede iken 12 saat bekletilmektedir. Daha sonra 0.4 – 0.9 mm/saat'lık hızlarla tüpler harekete geçirilmekte ve büyütmenin sonuçlanması yaklaşık 4 ile 10 gün arasında bir süre almaktadır. Bu süre başka tip kristallerde daha da fazla olabilir. Büyütme sonuçlandığında örneğe ve tüpe zarar vermemek için fırının sıcaklığı yine belirli adımlarla düşürülmektedir.

Kristallerin büyütülmesinde uygun bir başlangıç sağlayabilmek için dip kısımları iki değişik biçimde hazırlanmış tüpler kullanılmıştır. Bu tüplerden bir tipi aşağıya doğru incelen konik bir şekle sahip olup, diğeri ise kristal katmanlarının tüpün yan yüzeylerine daha paralel olarak büyümesini sağlamak için 35 derecelik bir açı ile kıvrılarak incelen bir şekildedir. Ancak ikinci şekilde hazırlanan tüplerle istenilen amaca ulaşamamışsa da bu konuda daha ileri denemelerin gerekli olduğu görülmektedir. Bu ana kadar yapılan denemelere göre en iyi sonuçlar, düzgün olarak aşağıya doğru incelen ve keskin ucu olan birinci tip tüplerle elde edilmektedir.

### 1.3. Sonuçlar ve Tartışma

Yüzey genişliği 15 mm<sup>2</sup> ve kalınlığı 1.5 mm'ye kadar varan kristaller elde edilebilmiştir. Tüm örneklerde hegzagonal c-ekseni kristalin ayna parlaklığındaki taban yüzeylerine (001) dik olacak şekildedir.

Kaliteli, kırmızı ve kırmızı ötesi ışığı geçiren saf GaSe kristalleri elde edilmiştir. GaSe kristalleri büyütüldükten sonra kalite ile ilgili ilk incelemeler, saçılmış He-Ne lazer ışığı altında yapılmakta ve yeterince iyi bulunmadığında işlem baştan tekrar edilmektedir. InSe kristalleri GaSe kadar kaliteli görünmemektedir ancak bu kristaller kırmızı ışığı

geçirmedikleri için ilk kalite kontrolleri de eldeki olanaklarla mümkün olamamaktadır. Her iki tip kristal de optik eksen yönünde katmanlar boyunca rahatlıkla sıyrılmakta ve temiz yüzeyler vermektedir (GaSe daha kolay sıyrılmaktadır).

Kristallerin yapısal özelliklerini ortaya çıkarmak için x-ışını analizleri yapılmıştır. Bu sonuçlar Şekil 1.7 ve 1.8'de sırasıyla GaSe ve InSe için gösterilmiştir. Bu analizler Debye-Sherrer toz-kırınım yöntemi ile (Phillips PW1840, Prof. Dr. Ali Çulfaz, ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü) elde edilmiştir. Sonuç olarak kristallerin genelde  $\epsilon$ -fazında olduğu anlaşılmaktadır ( $D_{3h}^1$  grubu, birim yapıda iki katmanlı).

Örnekler üzerinde yapılan optik soğurma ve Raman saçılma ölçümlerinin sonuçları da kristallerin  $\epsilon$ -fazında olduğunu göstermektedir. Bu ölçümler Azerbaycan Bilimler Akademisi Fizik Bölümü'nde Prof. Dr. Şinasi Ellialtıoğlu, Prof. Dr. Serdar Babaev ve Doç. Dr. Bülent G. Akınoğlu tarafından yapılmıştır.

Büyütülen kristallerin içerdikleri madde yüzdeleri Taramalı Elektron Mikroskopu ile tespit edilmiştir. Bu analizler  $40.0^\circ$  lik açı ile 20.0 kV'luk demetler kullanılarak yapılmış ve şu sonuçlar elde edilmiştir:

GaSe Ağırlık yüzdesi olarak: Ga %45.92; Se %54.08

Atomik yüzde olarak: Ga %49.02; Se %50.98

InSe Ağırlık yüzdesi olarak: In %57.43; Se %42.57

Atomik yüzde olarak: In %48.13; Se %51.87

Yapılan analizler sonucu az miktarda O ve Si atomlarının da varlığını göstermiştir. Bu kirliliklerin büyütme sırasında kuartz tüplerden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Gelecekte daha hassas analizler ve daha temiz hazırlanmış tüpler kullanılarak bu kirliliklerin kaynağının neler olduğunu netleştirmek mümkün olabilir.

Burada üç katlı kristaller için yapılan analizlerden bahsetmeyeceğiz, çünkü bunlar şimdilik Azerbaycan'da hazırlanmaktadır. Bu tür kristallerin büyütülmesine yakında ODTÜ Fizik Bölümü'nde de başlanacaktır. Ayrıca cihaz üretiminde kullanılabilecek daha büyük boyutlarda kristallerin büyütülmesi gerçekleştirilecektir.

## 2. BÖLÜM: Üç Katlı Kristallerde Faz Geçişlerinin Optik ve Dielektrik Spektroskopisi ile Tayini

### 2.1. $TlGa_{1-x}In_xS_2$ ve $TlGa(S_{1-x}Se_x)_2$ Kristallerinin Birim Yapı Parametreleri

Bu bölümün en önemli amacı yukarıdaki sistemlerin yapı parametrelerini (a,b,c), x'in 0 ile 1 arasındaki değerleri için incelemektir. Ayrıca, sistemde bir atomun yerine başka bir atomun izomorfik olarak yerleştirilmesinin yapı parametrelerine olan etkileri incelenmiş ve kristal yapısındaki değişimler çıkarılmaya çalışılmıştır. Bu amaçlar doğrultusunda,  $TlGa_{1-x}In_xS_2$  ve  $TlGa(S_{1-x}Se_x)_2$  sistemleri için x-ışını (Cu-K $\alpha$ ) sonuçları elde edilmiştir. Bu verilerden yola çıkarak bilgisayar ortamında hesaplanan uygun eğriler yardımı ile bu kristallere özgü yapı parametreleri çıkartılmıştır. Hesaplanan yapı parametrelerindeki hatalar, 0.0004 ile 0.008 nm arasında değişmektedir.

Şekil 2.1'de bu parametrelerin x'e göre değişimleri verilmiştir. Bu şekillerde görüldüğü gibi her iki sistem için de yapı parametreleri Ga ve S miktarları arttıkça lineer olarak azalmaktadır. İkinci sistemde ( $TlGa(S_{1-x}Se_x)_2$ ), x=0.7 değeri için değişimde bir farklılık gözlenmiştir. Kaynak [3]'ün yazarları bu sistemlerdeki ferroelektrik faz geçişinin Tl atomunun dizildiği kanallardaki [110] ve  $[1\bar{1}0]$  yönündeki kaymalar nedeni ile olduğu sonucuna varmışlardır. Her iki sistemde de Ga ve S miktarları arttıkça birim yapı parametreleri küçülmekte ve Tl atom kanalları arasındaki mesafe, x değeri azaldıkça,  $TlGaSe_2$  ve  $TlInS_2$ 'ye göre azalmaktadır [4-6]. Tl atom kanallarındaki bu kayma

kuvvetli bir olasılıkla ferroelektrik faz geçişine neden olmaktadır. Bu kayma miktarının ikinci sistemde ters-dönüm merkezini (inversion center) bozacak büyüklükte olmaması ise ferroelektrik faz geçişine neden olmaktadır. Bu sonuç kaynak [7]'deki Raman ve kaynak [8]'deki IR ölçümleri ile uyusmaktadır.

Bu sonuçlar bize birim yapıdaki anizotropilerin ferroelektrik faz geçişlerine etki etmediğini ve üçlü kalgojen yarı iletkenlerde faz geçişlerine birim yapının ebatlarının değişmesinin neden olduğunun kuvvetli bir olasılık olduğunu gösterir. Bu tartışmalar kaynak [9]'da ayrıntılı olarak yer almıştır.

## 2.2. $TiGa_{1-x}In_xS_2$ ve $TiGa(S_{1-x}Se_x)_2$ Karışık Kristallerinde Brillouin Saçılması ile

### Elastik Katsayılar

Brillouin saçılması yöntemi ile alınmış verilerin analizleri sonucu değişik x değerleri için  $C_{11}$  ve  $C_{33}$  elastik katsayıları bulunmuştur.  $TiGa_{1-x}In_xS_2$ 'de  $x=0.8$  için ve  $TiGa(S_{1-x}Se_x)_2$  de  $x=0.3$  için, (001) yüzeyine paralel yayılan boylamasına fononların ( $C_{11}$ ) davranışlarında farklılaşmalar gözlenmiştir. Heriki sistemdeki  $C_{33}$  elastik katsayısının x'e göre değişimlerinde oldukça büyük farklılıklar gözlenmiştir. Ayrıca  $TiGa_{0.05}In_{0.95}S_2$  karışık kristalinde  $C_{33}$  katsayısının sıcaklığa bağlı olarak değişimleri de incelenmiştir. Bu çalışmalar kaynak [10] ve [11]'de detaylı olarak anlatılmıştır.

## 2.3. $TiGa_{1-x}In_xS_2$ Kristalinde Düşük Sıcaklık Fotolüminesans Spektrasi ve $TiGaS_2$

### Kristalindeki Faz Geçişleri

Daha önce de bahsedildiği gibi katmanlı yarı iletkenlerin en ilginç özelliklerinden bir tanesi düşük sıcaklıklardaki yapısal faz geçişleridir.  $TiGa_{1-x}In_xS_2$ , ( $x=0.95$  ve  $0.8$ ) ile  $TiGaS_2$  kristallerinde fotolüminesansın sıcaklığa bağımlılığı incelenmiştir. Kristaller Bakü Devlet Üniversitesi'nde Bridgman Metodu ile büyütülmüştür.

Ölçüm yapmak üzere örnekler, büyütülen kristallerin optik eksenlerine dik olarak ve (001) yüzeyleri doğrultusunda katmanlarının sıyrılması ile elde edilmiştir. Tipik örnek büyüklüğü 6x6x2 mm civarındadır. Bilkent Üniversitesi'ndeki sistemler kullanılarak ölçümler yapılmıştır. Örnekler Spectra-Physics marka Ar-ion lazerin 476.5 nm çizgisi kullanılarak uyarılmış ve fotoluminesans ölçümleri uyarılan yüzeyden yapılmıştır. CTI Cryogenics (M-22) marka kapalı devre krayostat kullanılmış ve sıcaklık  $\pm 1$  K hassaslıkla ölçülmüştür. Fotoluminesans Spektrumu U-100 Jobin Yuon marka çift-kırınım-ağlı spektrometre ve soğutulmuş GaAs fotokatlandırıcı ile alınmıştır. TlInS<sub>2</sub> spektrumları daha önce çalışılmış ve fotoluminesans çizgilerinin bağlı ve serbest ekzitondan kaynaklanmış olabileceği tartışılmıştı [12, 13]. Ancak, bu yayınlarda faz geçişleri açısından düşük sıcaklık lüminesansı tartışılmamıştır. TlInS<sub>2</sub>'nin, 220-14 K arasında fotoluminesans spectrumu Şekil 2.2'de verilmiştir. 220 K'den daha yüksek sıcaklıklarda 2.39 eV civarında zayıf ve geniş bir bant gözlenmemiştir. 220 K değerinde zayıf bir bant gözlenmiştir (kaynak [14]'e göre 216°K civarında, kristal paraelektrik fazdan kararsız faza geçmektedir). Bu bandın "peak" değeri sıcaklık düştükçe artmakta ve daha yüksek enerjilere doğru kaymaktadır (Şekil 2.3). 60 K'den daha düşük sıcaklıklarda bu bandın yapısında değişiklik gözlenmemektedir. 60 K'de 2.31 eV civarında yeni bir bant belirlemiştir. Sıcaklık düştükçe bu bandın da "peak" değeri artmakta ve yüksek enerjilere doğru kaymaktadır. Aynı sıcaklıklarda bu bandın hemen yanında daha yüksek enerjili ve daha düşük peak değere sahip yeni bir yapı görülmektedir. Bu sonuçlara göre TlInS<sub>2</sub>'de 220 ve 60 K civarlarında faz geçişleri olduğu söylenebilir.

Alınan sonuçları kaynak [12] ile karşılaştırdığımızda bazı temel farklılıklar olduğu söylenebilir. 2.5 eV ve 2.54 eV'deki bantlar gözlenememiş ve de 2.374 eV'deki banda ait peak değerinin sıcaklıkla değişimi kaynak [12]'de gözlemlenenin tersidir. Ayrıca, gözlenen tüm bantlar kaynak [12]'ye göre biraz maviye doğru kayıktır. Bu değişikliklerin nedeni olarak, kullanılan kristalin kaynak [12]'dekinden farklı bir politip olması

söylenbilir. Örneğin GaSe kristallerinde  $\beta$  ve  $\epsilon$  politipleri arasındaki bant aralığı farkı 50 meV civarındadır [15]. Kaynak [12]'ye göre 2.374 eV'deki bant kristaldeki yapısal bozukluklardan veya kontrol edilemeyen safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Bu banttaki sıcaklık bağımlılığı, GaSe kristalindeki benzer bir şekilde [15], zayıf lazer pompalaması sonucunda donör-akseptör rekombinasyonu ve yoğun yapısal bozukluk (ve safsızlık) nedenlerine bağlanabilir. TlInS<sub>2</sub>'deki rekombinasyon, ekzitonik ve/veya donör-akseptör seviyelerinden kaynaklanabilir. Bu kristalin bant aralığının geniş olmasından ötürü, rekombinasyonun düşük seviyelerdeki elektron tuzaklarından da kaynaklanması mümkündür. Bu analizleri, elektrik ve fotoelektrik ölçümler [16–18] ve optik ölçümler [19]'de desteklemektedir.

TlInS<sub>2</sub>'de, InS<sub>4</sub> kompleksi yerine GaS<sub>4</sub> kompleksi konulduğunda (yani TlIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub> karışık kristali için), 220 K'deki faz geçişi daha düşük sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Bu geçiş  $x=0.95$  için 170 K, ve  $x=0.8$  için 90 K'de olmaktadır. Bu sonuçlar kaynak [20]'deki IR yansımaları ile ilgili sonuçlarla uyum içerisindedir.  $x=0.7$  kristalinden lüminesans elde edilememiştir. Bunun nedeni  $x=0.7$  olduğunda elde edilen kristallerin çok düzensiz bir yapıya sahip olması olabilir. Zaten TlIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub> kristallerinde,  $0 < x < 0.6$  değerleri için yapının TlGaS<sub>2</sub> kristalindeki yapıya dönüştüğü kaynak [21]'de belirtilmektedir.

### 3. BÖLÜM: Polikristal İnce Filmlerin Büyütülmesi ve Karakterizasyonu

Daha önce Giriş bölümünde bahsettiğimiz gibi, InSe hekzagonal yapıda III–VI grubundan katmanlı bir kristaldir [15]. Bant aralığı oda sıcaklığında  $E_g=1.3$  eV civarındadır ki bu özelliği onu güneş pilleri konusundaki uygulamalarda önemli bir malzeme yapmaktadır [22–25]. Ayrıca, (001) yüzeyinde salınan bağlar olması ve çok düşük ara yüzey durum yoğunluğuna (density of interface states) sahip olması açısından heteroeklem aygıt yapımında oldukça önemli uygulamalara adaydır [26–28]. InSe ince filmlerin değişik yöntemlerle büyütülmesi ve karakterizasyonu ile ilgili olarak bazı



çalışmalar olmasına karşın [29-32], aygıt yapma açısından önemli olan elektriksel ve yapısal özellikleri konusunda yeterli çalışma yoktur. Örneğin, bildiğimiz kadarı ile yük yörüklüğü (charge mobility) ve iletkenliğinin 10-320°C arasında sıcaklığa göre değişimi konusunda bir çalışma yoktur. Bu kapsamda yaptığımız çalışmalar bu bölümde özetlenmiştir.

Buharlaştırma malzemesi olarak ε-modifikasyonunda InSe kristalleri kullanılmıştır. Filmler kare şeklindeki cam lamlar üzerine InSe kristaller buharlaştırılarak büyütülmüştür. Elektriksel ölçümler standart dc ve van der Paw teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Cam sıcaklığının film oluşumuna etkisini gözleyebilmek için buharlaştırma sırasında alt-camlar 210 ve 300°C sıcaklıklarda tutulmuştur. Kaplamadan sonra 210°C alt-cam sıcaklığında büyütülen bazı filmler fırınlanmanın etkisini ortaya çıkartmak için 10<sup>-3</sup> Torr basınç altında fırınlanmıştır. Taramalı elektron mikroskopu sonuçları 210°C alt-cam sıcaklığında büyütülen filmlerdeki atomik miktarın In<sub>46.66</sub>Se<sub>53.34</sub> şeklinde olduğunu göstermiştir. Değişik filmlerde bu miktarların In'da ±0.15, Se'da ise ±0.25 arasında oynadığı gözlenmiştir. Tane büyüklükleri ise 0.25 µm civarındadır. Diğer taraftan aynı şartlarda büyütülüp 150°C vakumda 1.5 saat fırınlanmış filmler In<sub>48.13</sub>Se<sub>51.87</sub> şeklindedir, ve 0.40 µm civarında tane büyüklüklerine sahiptir. Taramalı elektron mikroskopu, Raman saçılması ölçümleri ve kaynak [33] de verilen InSe sisteminin faz diagramları karşılaştırıldığında InSe polikristal filmlerin 210°C alt-cam sıcaklığında ve buharlaştırma sonrası 150°C'de fırınlanması ile elde edilebildiğine karar verdik. Fakat 300°C de fırınlamak In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub> polikristallerin oluşmasına neden olmaktadır. Filmlerin elektriksel karakterizasyonu oda sıcaklığında dirençleri ölçerek yapılmıştır. 210°C alt-cam sıcaklığında elde edilmiş filmlerin dirençleri 4-10 x 10<sup>-3</sup> Ωm arasında değişmektedir. Kuvvetli deliller olmamakla birlikte ısıtmanın direnç değerini bir miktar artıracığı söylenebilir. 300°C'de fırınlanmış filmlerin 1-4 x 10<sup>-1</sup> Ωm civarında direnç gösterdiği gözlenmiş, 150°C ısıtıldığında ise oda sıcaklığındakine oranla hemen hemen iki katı bir artış tespit edilmiştir.

Alt-cam sıcaklığı 210°C'de oluşturulmuş filmlerin Hall taşınırılık katsayısı 25-91  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , 300°C' dekilerin ise 2-4  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  civarındadır. Her iki tip film için de bu katsayı fırınlama ile artmaktadır. İletkenlik tipi filmin In ve Se miktarlarına, alt malzeme sıcaklığına ve büyütme tekniklerine bağlıdır [32-34]. Ancak, bu çalışmalarda büyütülen bütün filmlerin n-tipi olduğu ve elektron yoğunluğunun  $10^{16}$  ile  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  mertebelerinde olduğu gözlenmiştir. Film kalınlıkları ise 0.36 ile 1.5  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir.

InSe ince filmlerde baskın olan akım taşıma mekanizmasını anlamak için 10-320 K sıcaklıklar arasında karanlık direnç değerleri ölçüldü. Bütün filmlerde sıcaklık düştükçe bu değer arttığı gözlemlendi.

İletkenlik mekanizması ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda, belirli bir sıcaklık bölgesinde en azından üç tip mekanizmadan birisinin olabileceği öngörülmüştür. Bunlar:  $\sigma T^{1/2}$ 'nin sıcaklığın tersi ile üstel olarak değiştiği termionik emisyon [35];  $\sigma$ 'nin  $T^2$  ile değiştiği tünelleme [36]; ve  $\ln(\sigma T^{1/2})$ 'nin  $T^{-1/4}$  ile değiştiği değişken erimli sıçrama (variable range hopping) [37] mekanizmalarıdır.

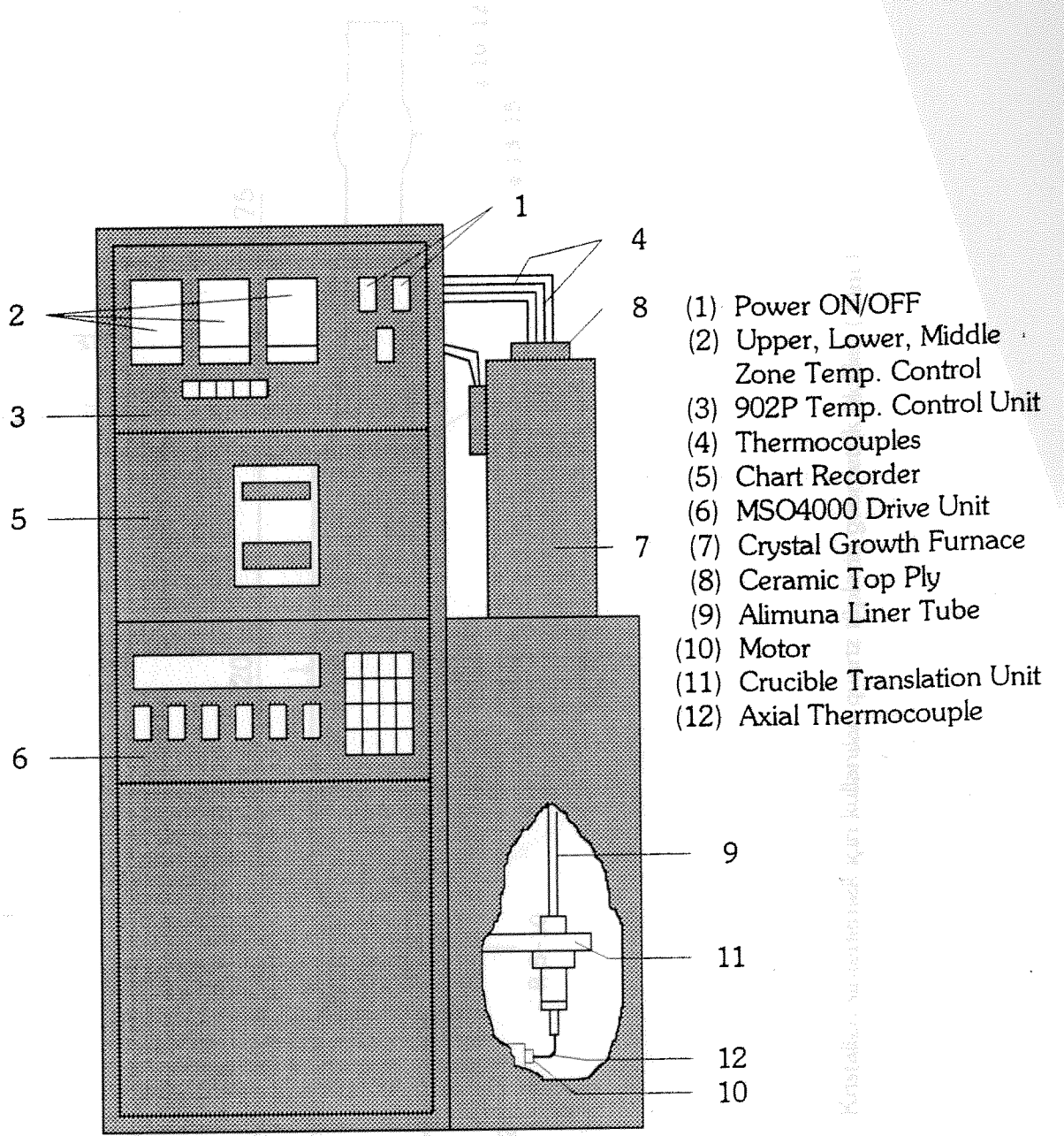
Bu çalışmalar sonucu, InSe polikristal filmlerin InSe kristalleri ile termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak 210°C'deki cam üzerine büyütülebileceği gösterilmiştir. Elektron taşınırılığı 110-210 K arasında termal olarak aktive edilmiştir. İletkenlik mekanizmasının  $200 < T < 310$  K arasında termiyonik emisyon ile olduğu, 100-185 K arasında ise hem ısısal tünelleme hem de termiyonik emisyon olduğu anlaşılmıştır. 75 K altında ise "hopping" in etkili olduğu söylenebilir.

Projenin bu kısmında elde edilen sonuçlar Thin Solid Films dergisinde 1995 yılı içerisinde basılmıştır [38].

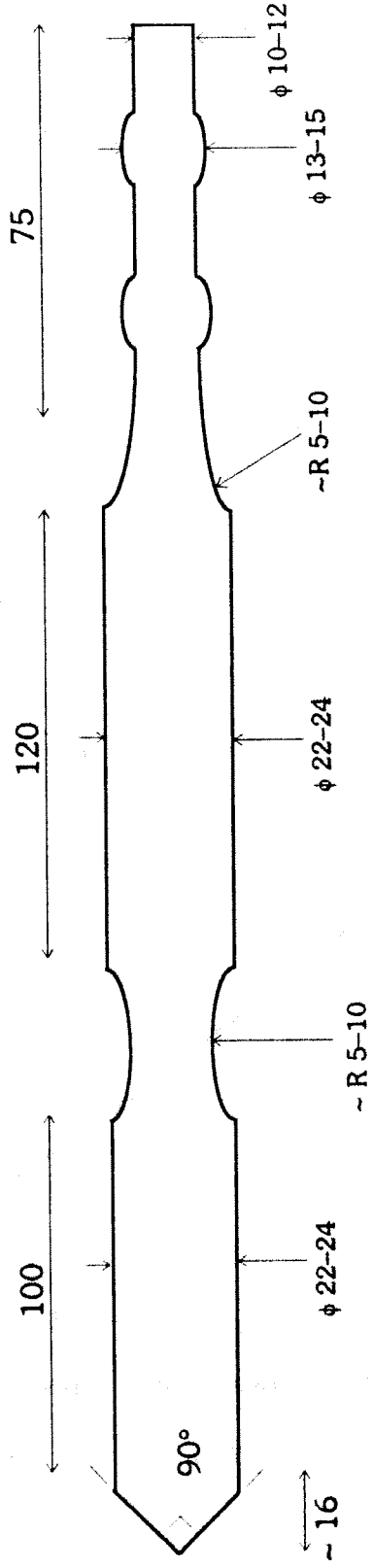
## KAYNAKLAR

1. Allakhverdiev K., Mamedov T., Akinoğlu B.G., Ellialtıoğlu Ş., Turkish J. of Physics, **18**, 1–66 (1994).
2. Salaev E., Allakhverdiev K., *Dinamic and Static Nonlinear Effects in Layered GaSe Type Crystals*, ed. Abdullaev G., Elm, Bakü, 229 (1993).
3. Yee K.E. and Albright T.A., J. Am. Chem. Soc., **113**, 6474–6478 (1991).
4. Hochheimer H.D., Gmelin H., Bauhofer W., Schnering-Schwarz Ch., Schnering H.G., Ihringer J., and Appel W., Z. Phys. B-Condensed Matter, **73**, 257–263 (1988).
5. Malsagov A.U., Kulbuzhev B.S. and Khamkoev B.M., Inorganic Materials, **25**, 184–187 (1989).
6. Godzhaev E.M. and Alyev F.G., Inorganic Materials, **26**, 772–777 (1990).
7. Aydınlı A., Ellialtıoğlu R., Allakhverdiev K.R., Ellialtıoğlu Ş. and Gasanlı N.M., Solid State Commun., **88**, 387–390 (1993)
8. Volkov A.A., Goncharov Yu.G., Kozlov G.V., Allakhverdiev K.R., Serdarly R.M., Sov. Phys. Solid State, **25**, 2061–2063 (1983).
9. Gasanlı N.M., Çulfaz A., Özkan H., Ellialtıoğlu Ş., Cryst. Res. Technol., **29**, K51–5 (1994).
10. Gasanlı N.M., Akinoğlu B.G., Ellialtıoğlu Ş., Laiho R., Bakhyshev A.E., Physica **B192**, 371–377 (1993).
11. Gasanlı N.M., Akinoğlu B.G. and Laiho R., Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 541–2 (1993).
12. Arai T., Aoyagi J., Maruyama Y., Onari S., Allakhverdiev K. and Bairamova E., Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 754–6 (1993).
13. Haniş M., Anagnostopoulos A., Kombas K. and Spyridelis J., Phys. Rev., **B160**, 154 (1989).
14. Vakrushev S.B., Zhfanova V.V., Kuyatkowski B.E., JETP Lett., **39**, 29 (1984).
15. Brebner J.L. and Mooser E., Phys. Lett., **A24**, 274–5 (1967).
16. Haniş M.P., Anagnostopoulos A.N., Kombas K. and Spyridelis J., Mater. Res. Bull., **27**, 25 (1992).
17. Kalkan N., Haniş M.P. and Anagnostopoulos A.N., Mater. Res. Bull., **27**, 1329 (1992).

18. Kalkan N., Papadopoulos D., Anagnostopoulos A.N. and Spyridelis J., *Mater. Res. Bull.*, **28**, 693 (1993).
19. Kalomiros J.A. and Anagnostopoulos A.N., *Phys. Rev.*, **B50**, 7488 (1994).
20. Nurov S., Burlakov V., Vinogradov E., Gasanly N. and Dzhavadov B., *Phys. Stat. Sol. (b)* **137**, 21 (1986).
21. Gasanly N.M., Çulfaz A., Özkan H. and Ellialtıoğlu Ş., *Cryst. Res. Technol.*, **29**, K51 (1994).
22. Giulio M.Di., Micocci G., Rizzo A. and Tepore A., *J. Appl. Phys.*, **54**, 5839 (1983).
23. Nang T.T., Matsushita T., Okuda M. and Suzuki A., *Japan J. Appl. Phys.*, **6**, 253 (1977).
24. Ando K. and Katsui A., *Thin Solid Films*, **76**, 141 (1981).
25. *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors*, ed. A. Aruchamy, Kluwer Academic Publishers, Dordrech, Boston, London, 1992, p81.
26. Matsushita T., Nang T.T., Okuda M., Suzuki A. and Yakota S., *Japan J. Appl. Phys.*, **15**, 901 (1976).
27. Tatsuyama C., Tanbo T. and Nakoyama N., *Appl. Surf. Sci.*, **41/42**, 539 (1989).
28. Tatsuyama C., Kuramachi T., Tanbo T. and Ueba H., *Appl. Surf. Sci.*, **56/58**, 672 (1992).
29. Persin M., Celustka B., Markovich B. and Persin A., *Thin Solid Films*, **5**, 123 (1970).
30. Sharma S.K., Bhide V.C., Jain S.C. and Agarwal S.S., *Thin Solid Films*, **11**, 201 (1972).
31. Emery J.Y., Julien C., Jouanne M. and Balkanski M., *Appl. Surf. Sci.*, **33/34**, 619 (1988).
32. Watanabe I. and Yamamoto T., *Japan J. Appl. Phys.*, **24**, 1282 (1985).
33. Yudasaka M., Matsuoka T. and Nakahisi K., *Thin Solid Films*, **146**, 65 (1987).
34. Segura A., Martinez-Tomas C., Casanovas A., Cantarero A., Martinez-Pastor J. and Chevy A., *Appl. Phys.*, **A48**, 445 (1989).
35. Seto J.Y.W., *J. Appl. Phys.*, **46**, 5247 (1975).
36. Garcia-Cuenca M.V., Morenza J.L. and Esteve J., *J. Appl. Phys.*, **56**, 1738 (1984).
37. Mott N.F. and Davis E.A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1979.
38. Parlak M., Erçelebi Ç., Günal İ., Salaeva Z., Allakhverdiev K., *Thin Solid Films*, **258**, 86 (1995).

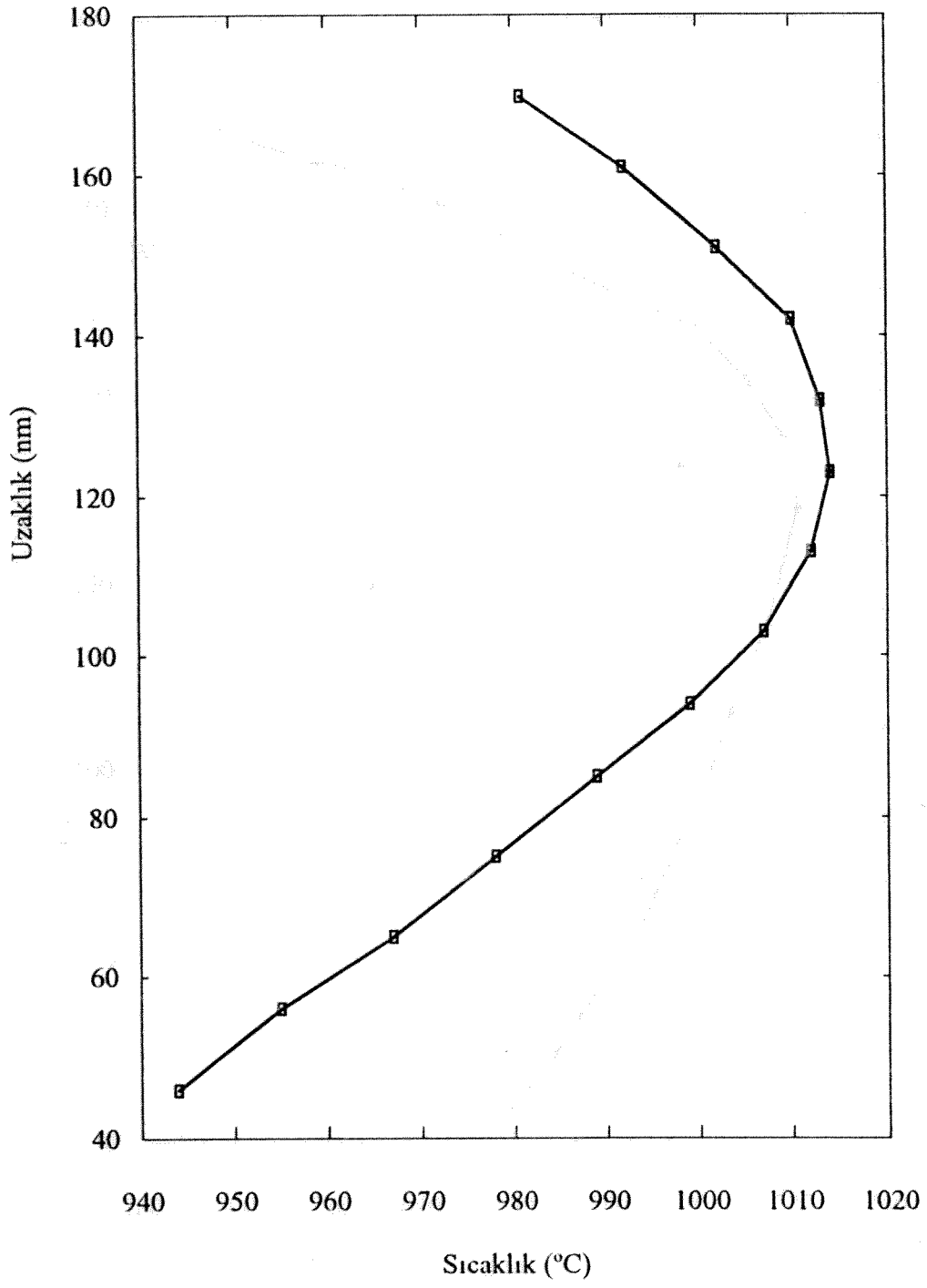


Şekil 1.1 Bridgeman Kristal Büyütme Düzeneği

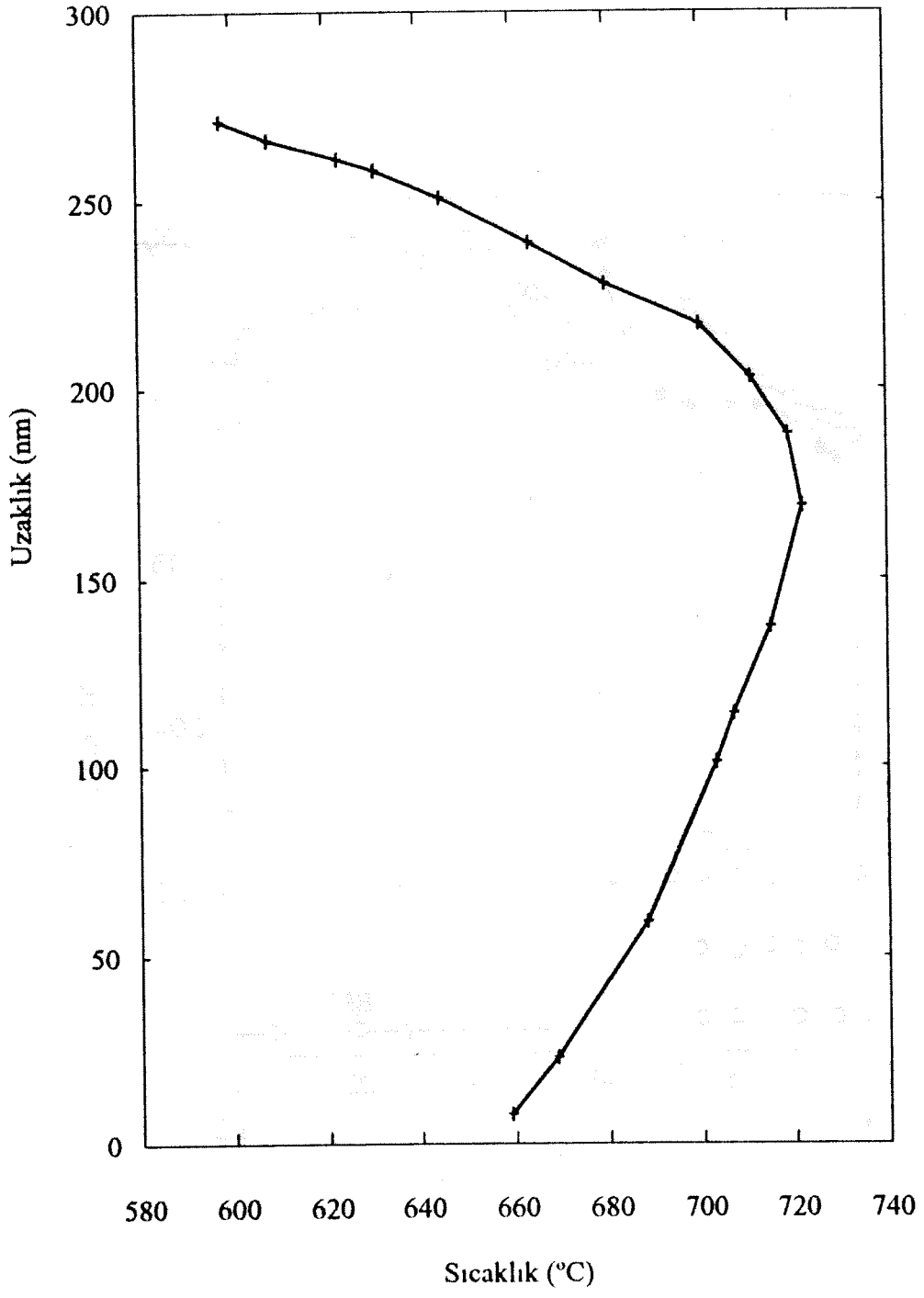


Şekil 1.2 - Kristalleri sinterlemek için kullanılan quartz tüplerin geometrik ölçüleri ( mm ).

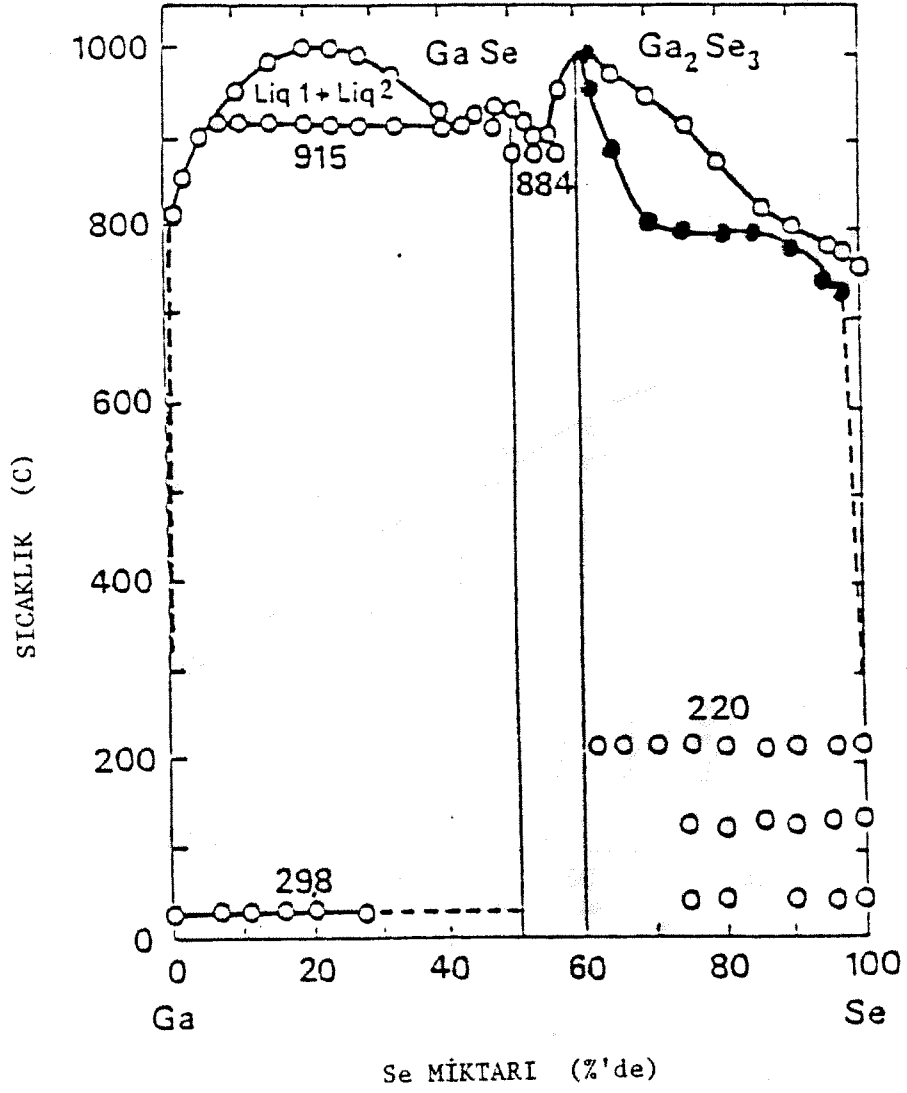




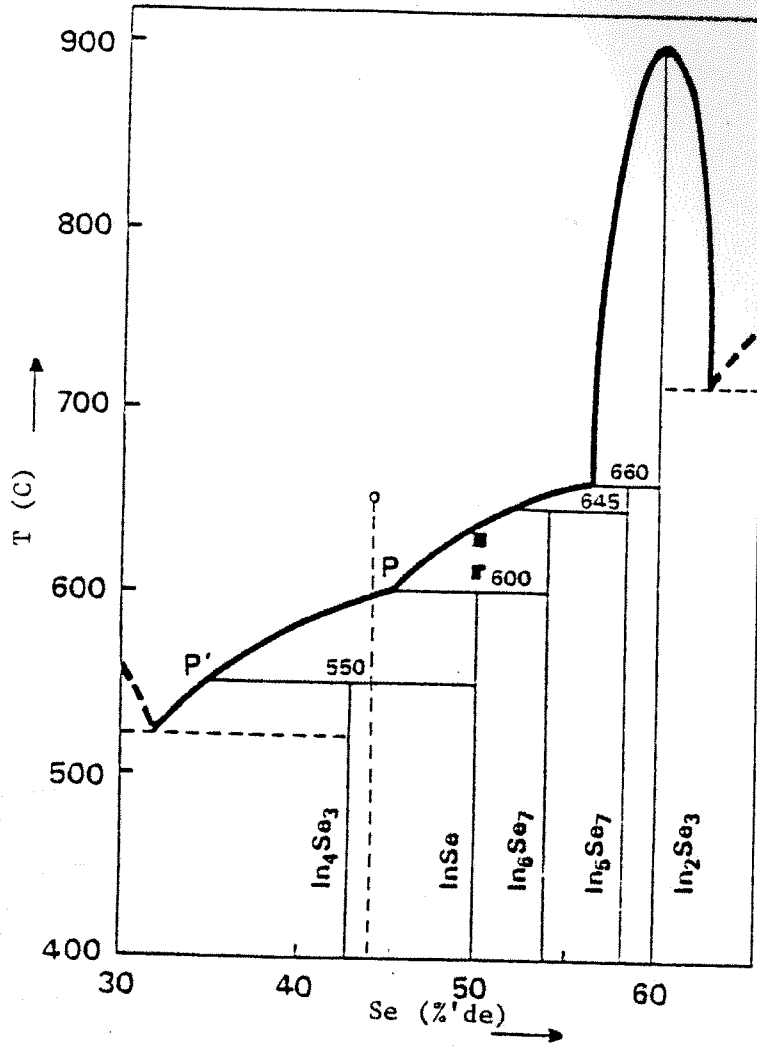
Şekil 1.3



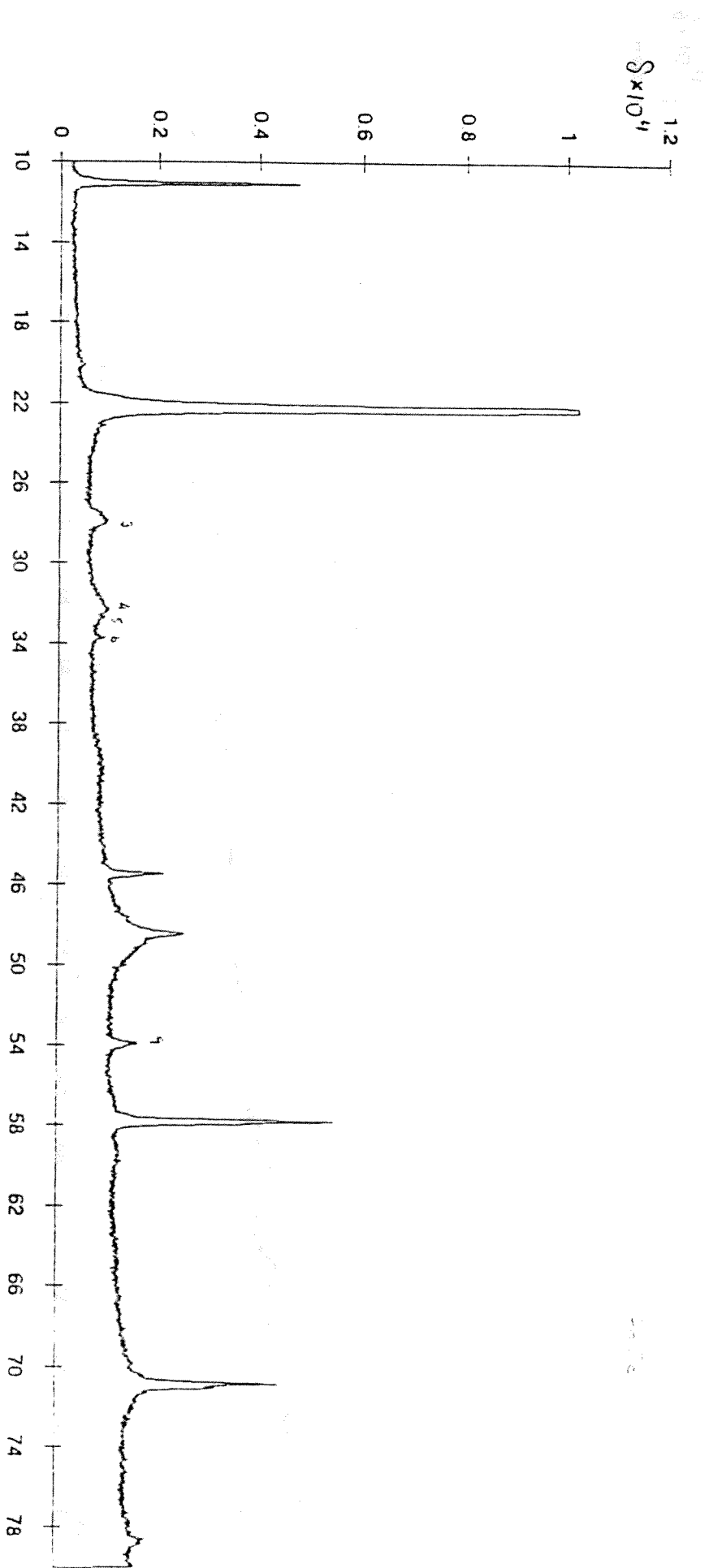
Şekil 1.4



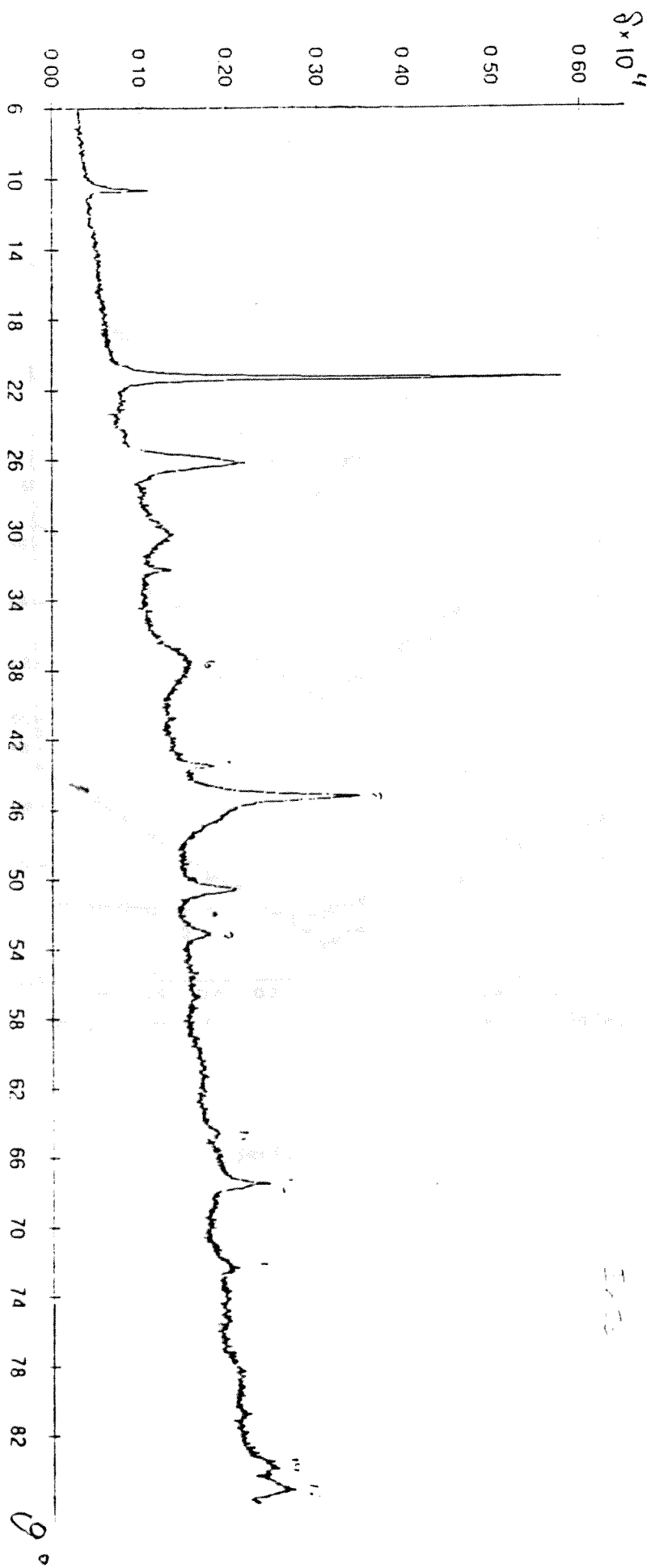
Şekil 1.5 - GaSe sisteminin faz diagramı.  
Azerbaycan Bilimler Akademisinde hazırlanmıştır.



Sekil 1.6 - In-Se sisteminin faz diagramları  
Azerbaycan Bilimler Akademisinde hazırlanmıştır.

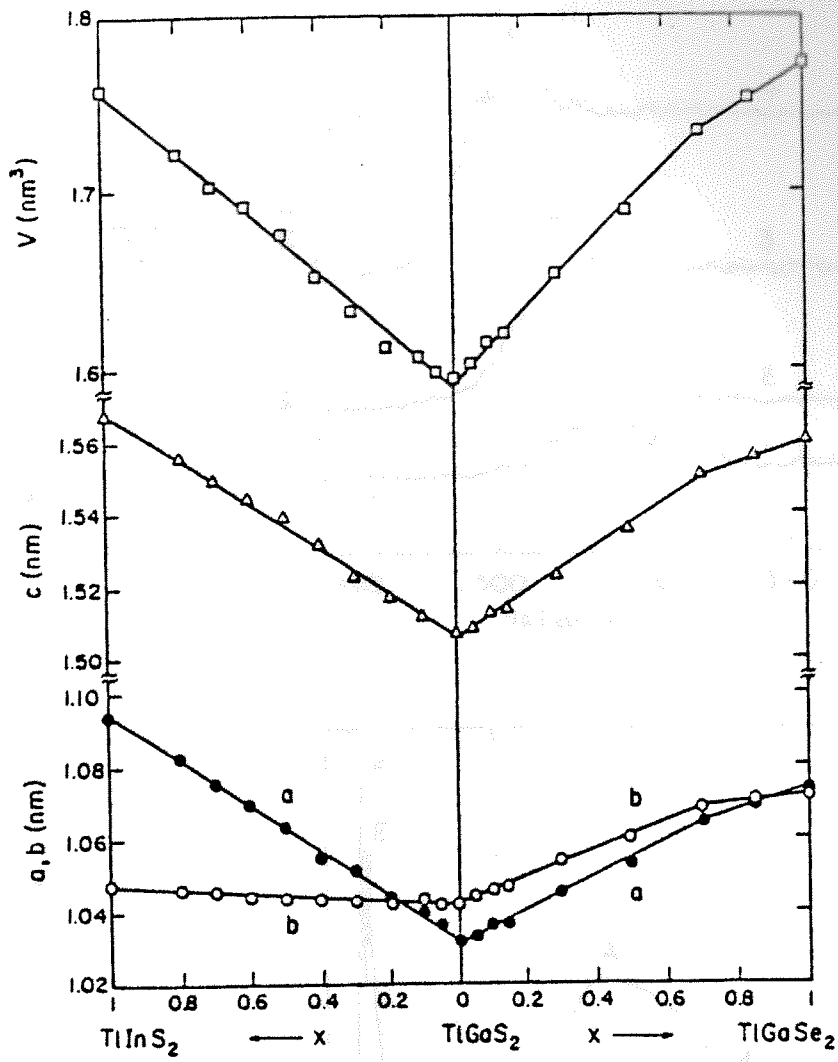


Sekil 1.7

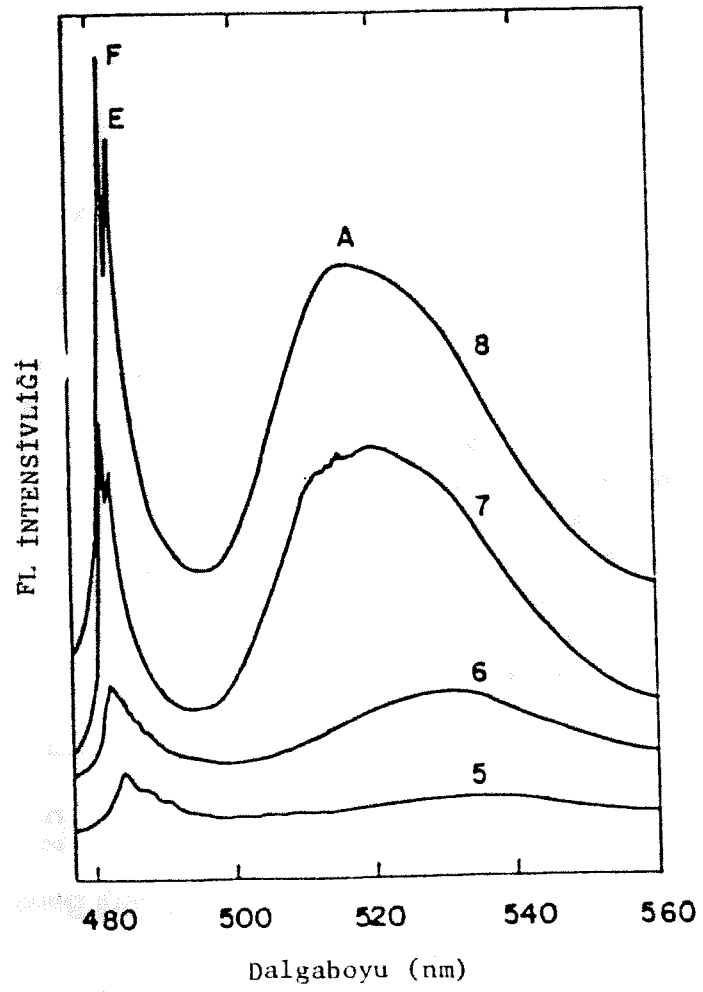
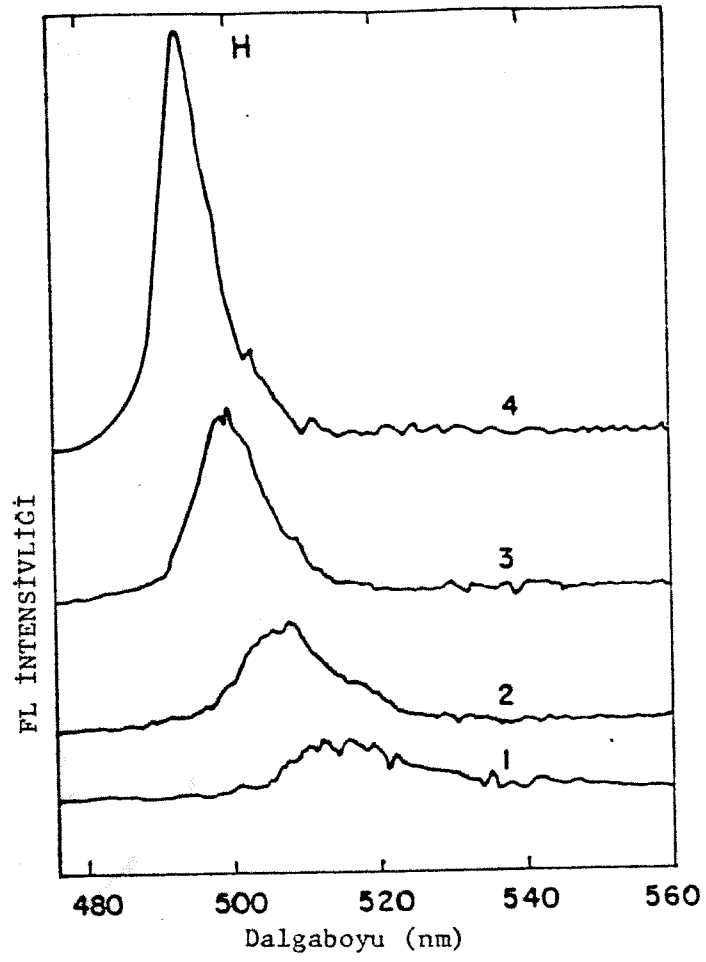


Sekil 1.8

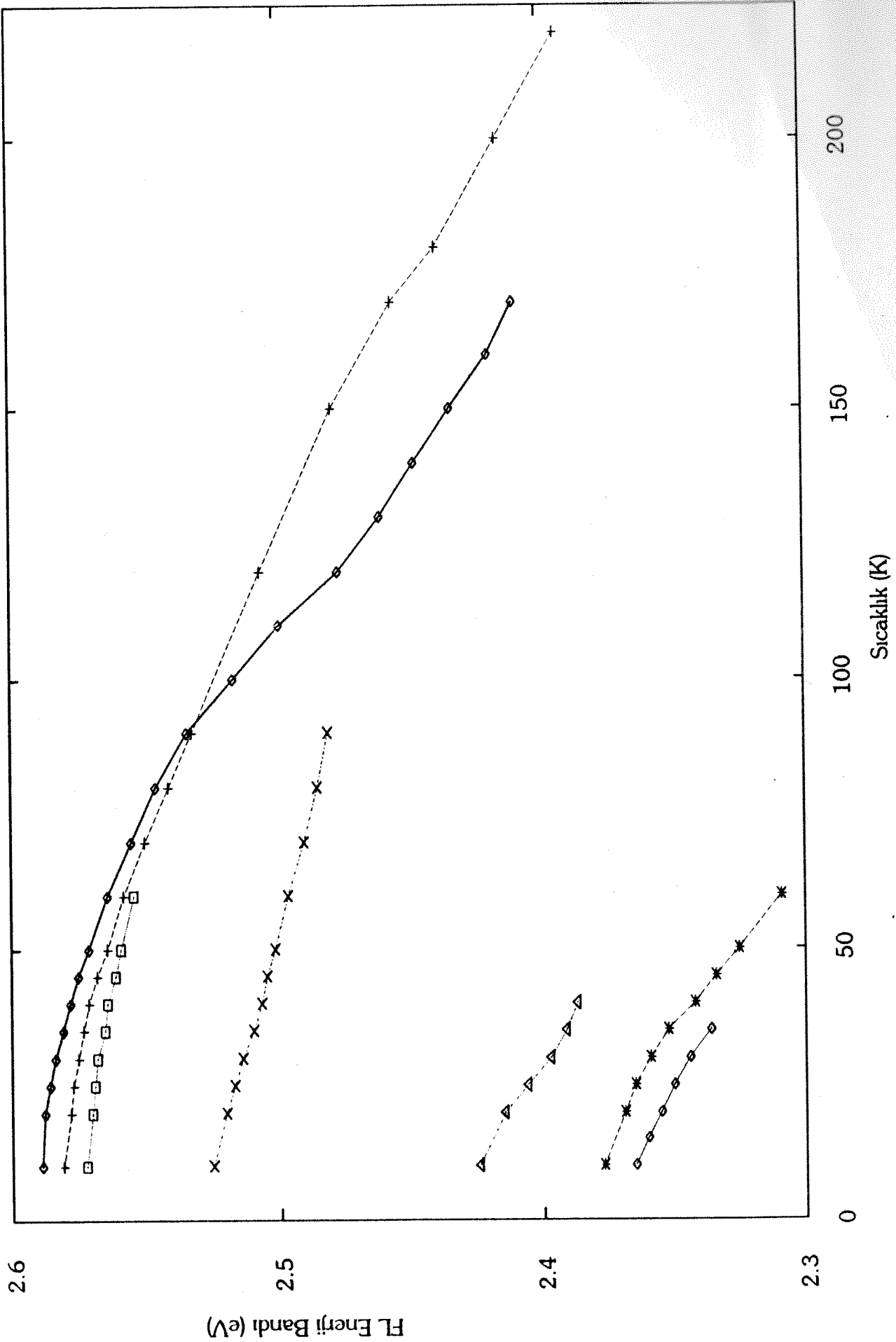




Şekil 2.1



Şekil 2.2



Şekil 2.3