



STRUCTURAL CHARACTERIZATION $X^{II}In_2Se_4$ TERNARY SEMICONDUCTORS GROWN WITH BRIDGMAN/STOCKBARGER TECHNIQUE

Bekir Gürbulak^{*1}, Kübra Alemdar Duman², Mehmet Kürşat Dumanlı²

¹Department of Physics, Faculty of Science, Atatürk University, Erzurum, Turkey.

²Department of Physics, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Atatürk University, Erzurum, Turkey.

(Alınış / Received: 07.04.2021, Kabul / Accepted: 08.12.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 31.12.2021)

*Corresponding Author: gurbulak@atauni.edu.tr (B. Gürbulak)
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5343-4107>)

Keywords

$X^{II}In_2Se_4$,
Bridgman/Stockbarger
Technique,
XRD,
SEM,
EDX,
Raman spectrum

Abstract: The importance of semiconductors paving the way for nano and optoelectronic technology has recently been increasing. But, producing them easily and having their vast application fields are most important. For that reason, the crystals having wide application field and their characteristics which are determined are needed. The structural characteristics of these $FeIn_2Se_4$ crystals which are important for the nano and optoelectronic technology were explored in detail by analysing the all obtained results. $X^{II}In_2Se_4$ ($X^{II}=Mn, Fe, Ni, vb.$) ternary semiconductor compounds grown in our crystal growth laboratory by the Bridgman-Stockbarger method. The structural and morphological characterizations of the sample will be applied X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) technique. When X-ray diffraction findings had examined, it was found that $TlGaS_2$ semiconductor had hexagonal structure. The Raman spectrum of $TlGaS_2$ semiconductor was taken, seven typical vibration peaks were found.

BRIDGMAN/STOCKBARGER TEKNİĞİYLE BÜYÜTÜLEN $X^{II}In_2Se_4$ ÜÇLÜ YARIİLETKENLERİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Anahtar Kelimeler

$X^{II}In_2Se_4$,
Bridgman/Stockbarger
Tekniği,
XRD,
SEM,
EDX,
Raman spektroskopisi

Özet: Nano ve optoelektronik teknolojinin ilerlemesinde yarıiletkenlerin alanı önemi giderek artmaktadır. Ancak, kullanılacak yarıiletkenlerin hem kolay elde edilebilir hem de uygulama alanının geniş olması daha da önem arz etmektedir. Bu maksatla, uygulama alanlarının çok olduğu ve karakteristiklerinin tam olarak belirlendiği yarıiletkenlere ihtiyaç duyulmaktadır. Elde edilen bütün sonuçlar analiz edilerek nano ve optoelektronik teknolojisi için önemli olan bu kristallerden $FeIn_2Se_4$ yapısal karakteristikleri detaylı olarak araştırılacaktır. $X^{II}In_2Se_4$ ($X^{II}=Mn, Fe, vb.$) üçlü yarıiletken bileşikler, bölümümüz kristal büyütme laboratuvarında, Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülmüştür. Numunelerin, yapısal ve morfolojik karakterizasyonları X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Enerji Ayrımlı X-Işını (EDX) spektroskopisi teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-Işını Kırınımı bulguları incelendiğinde $FeIn_2Se_4$ yarıiletkenlerin hegzagonal yapıya sahip olduğu bulunmuştur. $FeIn_2Se_4$ yarıiletkeninin Raman spektrumu alınmış, yedi tipik titreşim tepesi bulunmuştur.

1. Introduction

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.

FeIn_2Se_4 tek kristalleri dikey tek bölgeli bir fırında yönlü olarak büyütülmüştür. Büyütmek istenilen yarıiletkende kullanılan kimyasal elementlerin Fe, In ve Se % 99.999 saflıkta olmalarına dikkat edilmiştir. Stokiyometrik oranları (Fe: In: Se= 1: 2: 4) olup, karışım 25 g olarak belirlenmiştir. Numune çift cidarlı konik tabanlı silika ampullere yüklenerek belirlenen büyütme programı kullanılarak büyütülmüştür [1]. Tek $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$ olan) kristalleri, I_2 kullanılarak kimyasal buhar taşıma tekniği ile büyütülmüştür. Birçok araştırmacı tarafından, FeIn_2Se_4 üçlü bileşiğin özellikleri, çoğunlukla polikristal numuneler veya kimyasal buhar taşınımıyla büyütülen tek kristaller kullanılarak elde edilmiştir [2,3]. Bu tür uygulamalar için aday malzemeler (AII = Mn, Fe, Co, Ni; BIII = Ga, In; CVI = S, Se, Te) bileşiklerini içerir ve geniş bir malzeme sınıfını oluştururlar.

FeIn_2Se_4 üçlü bileşiğinin tek kristalleri, dikey Bridgman geometrisinde yönlü katılaştırma ile büyütülmüş ve bunların bileşimi, yapısı ve erime noktası belirlenmiş ve termal genişmesinin belirgin şekilde anizotropik olduğu gösterilmiştir [1]. Büyütülen FeIn_2Se_4 numune parlak olup siyah renkte tabakalı yapıya sahiptirler. Düşük Fe konsantrasyon numuneleri için R3m uzay grubu ile hegzagonal yapıda olduklarını X-ışını toz kırınım verileriyle belirlenmiştir [4]. Son on yılda türetilen tabakalı (katmanlı) bileşiklerin büyütülmesine ve karakterizasyonuna ilgi artmıştır. Shand [5] tarafından II-III₂-VI₄ ailesi olan CdInGaS_4 , üçlü bileşiklerin ilk örneğinden birisidir. MnIn_2Se_4 ve FeIn_2Se_4 bileşikleri II-III₂-VI₄ yarıiletken ailesine aittir ve her ikisi de rombohedral ve hegzagonal olmak üzere benzer kristalografik yapılarda kristalleşir [1,6].

Yarıiletken teknolojisinin ilerlemesi, tek kristallerin büyütülmesi ve araştırılmasına bağlıdır. $X^m\text{In}_2\text{Se}_4$ üçlü yarıiletken kristallerin büyütülmesi ve araştırılmasıyla yarıiletken teknolojisinde büyük ilerlemeler sağlanmıştır. 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 yarıiletken malzemeler elektronik endüstrisinde önemli bir yer tutmaktadır. Elektronik cihazların gelişmesi, yarıiletkenlerin büyütülmesi, malzemeler üzerinde yapılan çalışmalara ve incelemelere bağlıdır. Üçlü yarıiletkenler; görünür ve kırmızı ötesi ışık neşreden diyotlar, kırmızı ötesi detektörler, lazerler, yükselticiler, Schottky diyotlar, solar enerji dönüştürücüleri ve diğer elektronik devrelerde taban malzeme olarak kullanılmaktadır.

Nano ve optoelektronik teknolojinin ilerlemesinde yarıiletkenlerin önemi giderek artmaktadır. Ancak, kullanılacak yarıiletkenlerin hem kolay elde edilebilir hem de uygulama alanının geniş olması daha da önem arz etmektedir. Bu maksatla, uygulama alanlarının çok olduğu ve karakteristiklerinin tam olarak belirlendiği yarıiletkenlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar analiz edilmiş nano ve optoelektronik teknolojisi için önemli olan bu kristallerin karakteristikleri detaylı olarak araştırılmıştır. FeIn_2Se_4 üçlü yarıiletken bileşikleri, bölümümüz kristal büyütme laboratuvarında, Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülmüştür. Numunelerin, yapısal ve morfolojik karakterizasyonları X-ışını kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Ayrımlı X-ışını (EDX) spektroskopisi ve Raman spektrum teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ülkemizde üretilecek bu nanoteknolojik malzemelerin özelliklerini belirlemede önemli bir çalışma yapılmış olacaktır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Giriş

FeIn_2Se_4 üçlü yarıiletkenleri laboratuvar ortamında modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger tekniği ile büyütülüp, X-ışını kırınımı ve Raman spektrumları irdelenip günümüze ışık tutan sonuçlar elde edilmiştir. Bu tür çalışmalar sonucunda elde edilen bilgiler teknolojide kullanılan birçok özellikli aygıtın gelişmesine ve daha etkin kullanılmasına imkân sağlayacaktır. Yarıiletken malzemeler yüksek teknolojide belirleyici bir etkisi olmasından dolayı sürekli bir değişim ve gelişim göstermektedir.

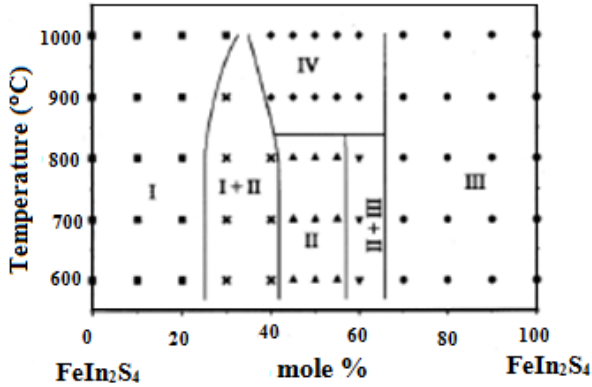
Yarıiletkenlerin kalitesini ve verimini belirlemek için kullanılan birçok yöntem bilinmektedir. Bu yöntemlerin geneli birbirini destekler niteliktedir. Bir yarıiletkenin ne kadar kaliteli ve birçok fiziksel yönden verimli olduğunu anlayabilmek için karakterizasyonunun yapılmış olması ve yarıiletkenin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

2.2. $X^{II}In_2Se_4$ Numunenin Özellikleri

$X^{II}In_2Se_4$ ($X^{II}=Mn, Fe, Ni, vb.$) üçlü kristalleri tabakalı yapıya sahip olup tabakalı yapılar oldukça fazla anizotropik özelliklere sahiptir. II-VI, II-IV veya III-V grubu yarıiletkenlerdeki gibi üç boyutlu bağlanma yerine bu kristallerde moleküler bağlanma üç boyutta I. mertebeden iyonik veya kovalent bağlardır. Bu bağlanma şekli, tabakalı yarıiletkenlerin eşsiz özelliklerinde anahtar özelliğine sahiptir ve belirgin bir şekilde diğer klasik yarıiletkenlerin band yapısı, titreşim spektrumu, optik özellikleri ve mekanik özelliklerinden tamamen farklıdır [7]. Demir elementi ikinci grup elementi olup atom numarası 26, kütle numarası ise 55,85'dir. İndiyum III grubu elementi olup, atom numarası 49, kütle numarası ise 114,818'dir. VI grubu elementi olan selenyumun ise atom numarası 34, kütle numarası ise 78,950'dir. $X^{II}In_2Se_4$ yarıiletkenlere genel olarak hegzagonal ya da ortorombik yapıda kristalleşirler. $X^{II}In_2Se_4$ yarıiletkenin erime sıcaklığı 600-1100 °C arasındadır.

2.3. $FeIn_2Se_4$ Yarıiletkenin Faz Diyagramı

Tek kristal elde etmek için, kristal büyütme işleminden önce bu kristallere ait faz diyagramlarının bilinmesi ve incelenmesi gerekir. Faz diyagramlarının koordinatları; basınç sabit kabul edilerek sıcaklık ve kompozisyon olarak ele alınmaktadır. Şekil 1'de faz diyagramları gösterilmiştir.



Şekil 1. 600–1000 °C sıcaklık aralığında $FeIn_2S_4$ – $FeIn_2Se_4$ sisteminin faz diyagramı [8].

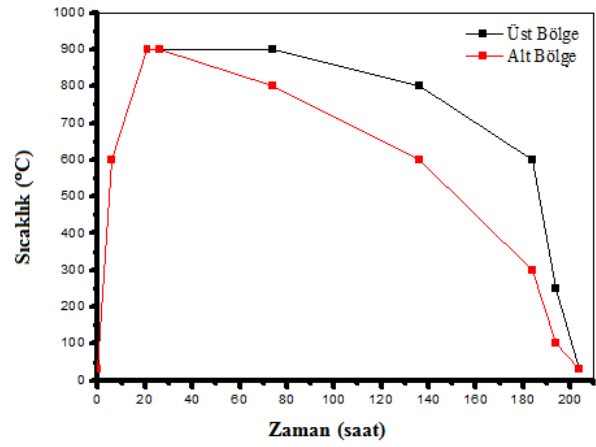
2.4. Kristal Büyütme Tekniğinin Seçimi

Üçlü bileşiklerin büyütülmesinde kristal büyütme tekniğinin seçimi çok önemlidir. Büyütülmek istenilen yarıiletken bileşiklerde kullanılan elementlerin (In, Se) hem buhar basınçlarının fazla olması hem de kuartz ampule bulaşma ve yapışma problemleri mevcuttur. Bu tür problemlerin minimuma indirilmesinde en önemli faktör kullanılmak istenilen büyütme tekniğinin seçimidir. $X^{II}In_2Se_4$ ($X^{II} = Mn, Fe, Ni, vb.$) kristallerinin büyütülmesinde kristal büyütme laboratuvarı şartlarında modifiye edilmiş Bridgman-

Stockbarger büyütme metodu kullanılmıştır. Bu metotta, kapalı bir kuvars tüp içinde eriyik halde bulunan elementlerin, bölge sıcaklığının kontrollü değişimiyle büyüme doğrultusunda kristalleşmeleri sağlanır. Ampul sabit bir konumda bırakılarak iki bölge fırının sıcaklığı değiştirilir. Böylece kristalleşme, hareketsiz olan ampul içinde gerçekleşeceğinden muhtemel titreşimlerin minimuma indirileceği açıktır.

2.5. Bridgman-Stockbarger Metoduyla $FeIn_2Se_4$ Tek Kristallerinin Büyütülmesi

Komponent elementlerin ön reaksiyonu için kapatılmış ampuller kanthal DSD-Cr-Al-Fe alaşımı telden dizayn edilen kafes içerisine yerleştirildikten sonra kafesin iki ucundan yapılan bağlantı telleri vasıtasıyla çalkalama fırınına, belirlenen uygun mesafesine, fırın tüpüne paralel olacak şekilde tespit edilmiştir. Bazı araştırmacıların [9,10] belirttiği polikristalin öğütülüp ikinci bir ampule transfer edilmesinin oksitlenme ve selenyum kaybına neden olacağı fikri dikkate alınarak büyütülecek kristallerin tek ampulde ve tek aşamada büyütülmesinin denenmesi ve sonucun incelenmesi amacıyla InSe kristalinin bu metotla büyütülmesine karar verilmiş ve bu çalışmada tek kristal büyütme işlemi tek adımda yapılmıştır. Kristallerin büyütülmesinde uygulanan sıcaklık programı Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. $FeIn_2Se_4$ numunesinin büyütme işleminde uygulanan program [11,12].

$FeIn_2Se_4$ karışımında termal iletkenlik sonucu indiyumun reaksiyona girip selenyumu eriteceği göz önünde bulundurularak fırının alt ve üst bölge sıcaklıkları sırasıyla 20 dakika içerisinde 160 °C'ye yükseltilmiş, indiyumun erime sıcaklığından ($In_{e.s.}$: 157 °C) yukarı olmasına ve selenyumun erime sıcaklığından ($Se_{e.s.}$: 217 °C) aşağı olmasına dikkat edilerek In ile Se arasında reaksiyon başlatılmıştır. Bu durum ampul içerisinde meydana gelen sıcaklığın ve basıncın ani artmasını engelleyecektir. Bu sıcaklıkta 40 dakika bekletildikten sonra, 1 saat içerisinde 215 °C'ye çıkılmış ve bu sıcaklıkta 2 saat muhafaza edilmiştir. Çünkü 215 °C'de In ve Se arasında oluşan

ekzotermik reaksiyon devam ettiğinden dolayı meydana gelebilecek patlama veya ampulde çatlama gibi risklerin tamamıyla ortadan kalkması için geniş zamana ihtiyaç duyulmaktadır. Selenyum 700 °C ile 900 °C arasında yüksek buhar basıncına sahip olduğu için kristal büyütme fırınının alt ve üst bölge sıcaklıkları sırasıyla 10 saat içerisinde 430 °C'ye yükseltilmiş ve 430 °C 'de 10 saat beklenilmiştir. In ile Se arasında kimyasal tepkimenin sonlanması ve kimyasal reaksiyon hızının düşmesi öngörülmüştür. Sonra 430 °C'den 600 °C'ye 10 saatte çıkılmış ve 10 saat boyunca bu sıcaklıkta beklenilmiştir. Daha sonra 24 saatte 30 °C'ye düşürülmüştür. Bu ön reaksiyon işlemi sonucunda hem alaşımın buhar basıncı düşmüş hem de sonraki büyütme adımındaki patlama veya çatlama problemleri en aza indirilmeye çalışılmıştır.

$FeIn_2Se_4$ karışımı Şekil 2 'den görüldüğü gibi, termal iletkenlik sonucu kimyasal tepkimeye girip selenyumun buhar basıncını artıracığı göz önünde bulundurularak fırının alt ve üst bölge sıcaklıkları sırasıyla 6 saat içerisinde 600 °C'ye yükseltilmiştir ve basınç riski ortadan kaldırılmaya çalışılmıştır. Bu durum ampul içerisinde oluşan sıcaklığın ve basıncın ani bir şekilde artmasını engellemiştir. Bu sıcaklıkta 10 saat muhafaza edilmiştir. Çünkü 450 °C'de In, Se ve Fe arasında oluşan ekzotermik kimyasal tepkime devam ettiğinden dolayı oluşabilecek patlama veya ampulde çatlama gibi risklerin tamamıyla ortadan kalkması için geniş zamana ihtiyaç vardır. Tellür elementi 600 °C sıcaklığından sonra yüksek buhar basıncına sahip olduğundan, 15 saatte 900 °C 'ye çıkılıp 5 saat bekletilmiş ve 4 saat Fe, In ve Se elementlerinin homojen dağılımını sağlamak amacıyla fırın yaklaşık olarak 45° 'lik açı yapacak biçimde aşağı-yukarı hareket ettirilerek çalkalanma işlemi yapılmış ve fırın yatayla 60-70° 'lik açı yapacak şekilde sabitleştirilmiştir.

Kristal büyütme fırınının üst bölge sıcaklığı sırasıyla önce, 48 saat 900 °C 'de sabit tutulmuş, 62 saatte 800 °C 'ye, 48 saatte 600 °C 'ye, 10 saatte 250 °C 'ye ve 10 saatte 30 °C'ye düşürülmüştür. Fırının alt bölge sıcaklığı ise 48 saatte 800 °C 'ye, 62 saatte 600 °C'ye, 48 saatte 300 °C 'ye, 10 saatte 100 °C 'ye ve 10 saatte 30 °C'ye düşürülmüş ve fırın kapatılmıştır. Böylece aynı zamanda ve aynı büyütme sıcaklık programı kullanılarak, $FeIn_2Se_4$ üçlü yarıiletken kristallerinin büyütme işlemi yaklaşık 9 gün ve önreaksiyonla birlikte 12 günde tamamlanmıştır.

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

2.6. X-Işınları Kırınımı (XRD)

X-ışını difraksiyonu bir numunede;

- Mevcut kristal fazlarını,
- Tanecik büyüklüğü, tercihli yönelim gibi yapısal özelliklerini incelemesi,
- İnce filmlerin ve çoklu tabakaların kalınlığını belirlemek için ve amorf malzemeler ve ara yüzeylerin atomik düzenlemelerini incelemesi
- Benzersiz bir doğrulukla atomlar arası mesafenin ölçülmesi
- Ölçülen XRD şiddetlerinden ara yüzeylerin veya çoklu tabakaların atomik düzenlenmeleri hakkında nicel ve doğru bilgiler elde edilebilmesi vs. için kullanılır.

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

2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

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

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

Bir taramalı elektron mikroskobu; bir elektron tabancası, bir lens sistemi, tarayıcı bobinler, bir elektron toplayıcı ve bir katot ışını tüpünden oluşur. Birçok numune için elektronların enerjisi genellikle 10–30 keV iken yalıtkan numuneler için bu enerji değeri birkaç yüz elektron volt kadar düşük olabilir. Elektronların kullanılmasının optik mikroskoplara göre iki önemli avantajı vardır. Bunlardan ilki

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

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

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

şeklinde bağlıdır. Buna göre V=10000 V'luk bir gerilim değeri için $\lambda_e = 0,012$ nm olur. Bu dalga boyu değeri görünür ışığın dalga boyuna kıyasla (400–700 nm) çok küçüktür. Bu da SEM'in çözünürlüğünün optik mikroskoplara kıyasla daha yüksek olacağı anlamına gelir. SEM görüntüsü, numunenin odaklanmış bir elektron demeti ile taranması ve ikincil ve/veya geri saçılan elektronların detekte edilmesi neticesinde elde edilir. Elektronlar ve fotonlar her bir demet bölgesine gönderilir ve ardından detekte edilirler. İkincil elektronlar geleneksel SEM görüntüsünü oluşturur, geri saçılan elektronlar da bir görüntü oluşturabilir.

2.8. Raman Spektroskopisi Çalışma Prensipleri

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 [13]. Bu yöntemde molekülden saçılan ışığın dalga boyu ile kaynaktan gelen ışığın dalga boyu arasında oluşan farklar ölçülür. Ölçülen farklara Raman kayması denir. Bu yöntemde 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. $h\nu_0$ enerjisine sahip bir foton, molekül ile etkileştiğinde saçılmadan önce molekülden çok az miktarda fotona enerji aktarılır veya foton enerjisinin bir kısmını moleküle aktarır. 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.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

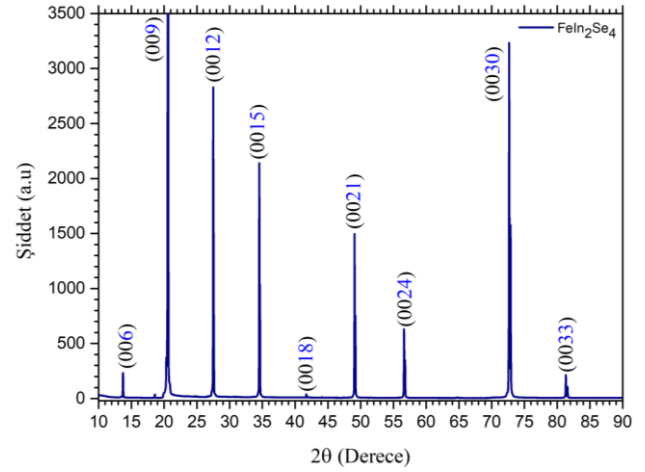
3.1. Deneysel Sistemleri ve Ölçümlerin Alınması

Bridgman/Stockbarger metodu ile büyütülen teknolojiye yer bulmaya aday A^{III}B^{III}C^{VI} bileşiklerinden FeIn₂Se₄ üçlü bileşiklerinin, X-ışınları Kırınımı, Taramalı Elektron Mikroskopu, Enerji Dağılımlı X-ışın Spektromu ve Raman ölçümleri alınarak değerlendirilmeleri yapılmıştır.

3.2. FeIn₂Se₄ Üçlü Bileşiğinin XRD Analizi

FeIn₂Se₄ kristalin yapısal analizi için, kristalleri farklı sıcaklıklarda ve farklı zamanlarda tavladıktan sonra XRD spektrumu alınmıştır. Önce oda sıcaklığında XRD kırınım desenleri elde edilmiştir (Şekil 3). Büyütülen FeIn₂Se₄ üçlü bileşiklerin yapısal analizi Cu, K α

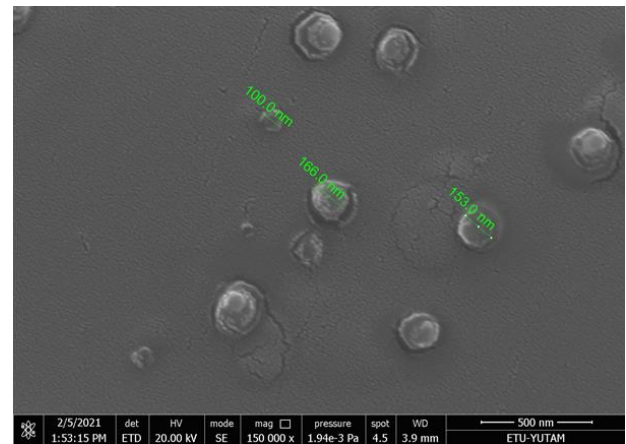
kullanılan 4°'den 90° arasında değişen 2 θ ve 0,6° s⁻¹ tarama oranı ve dalga boyu 1,54184 Å x-ışın kırınım cihazı kullanarak, x-ışını spektrumu elde edilmiştir. FeIn₂Se₄ yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki XRD sonuçları kristallerinin oda sıcaklığında (009) Miller indislerine göre bazı kristal özellikleri tanecik büyüklüğü (D), zorlanma derecesi (ϵ), dislokasyon yoğunluğu (δ), birim alan başına kristal sayısı (N) oda sıcaklığında Çizelge 1'de verilmiştir. XRD analizleri sonucunda kristalin hekzagonal yapıda olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3. FeIn₂Se₄ yarıiletkenin oda sıcaklığındaki XRD spektrumu.

3.3. FeIn₂Se₄ Üçlü Bileşiğinin SEM ve EDX Analizleri

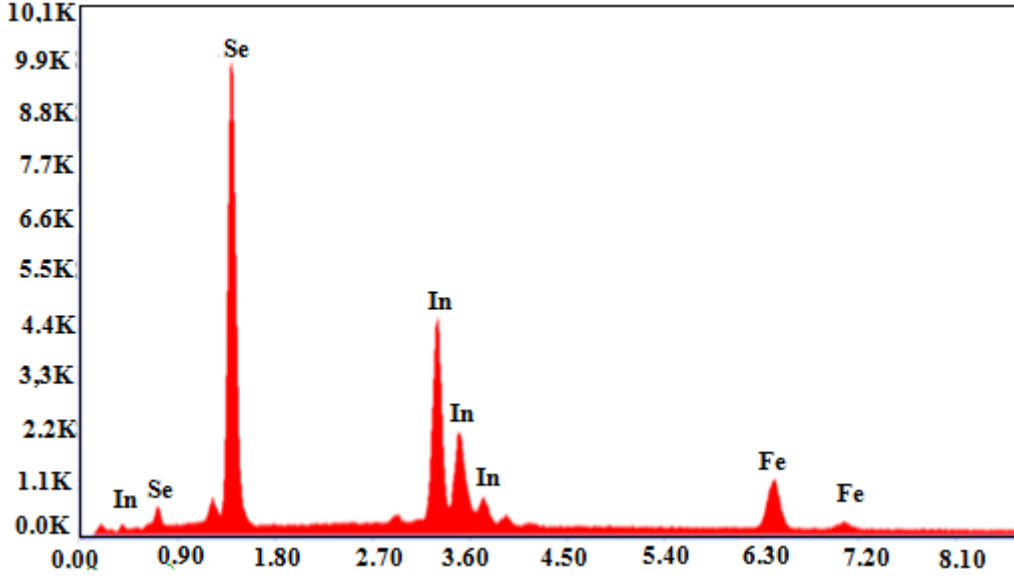
FeIn₂Se₄ üçlü bileşiklerin yüzey morfolojisi SEM tekniği ile elde edilmiştir. FeIn₂Se₄ üçlü bileşiklerinin 20 kV'de 150000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4'de SEM görüntülerinden FeIn₂Se₄ bileşiğinin homojen bir yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir. FeIn₂Se₄ yarıiletkeninden SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre taneciklerin ortalama büyüklüğü yaklaşık olarak 100-166 nm civarında olduğu bulunmuştur.



Şekil 4. FeIn₂Se₄ üçlü bileşiğinin SEM görüntüsü.

Çizelge 1. FeIn_2Se_4 bileşiğın bazı kristal özellikleri

Sample	2θ	FWHM (deg.)	D_{exp} (Å)	$\epsilon, \times 10^{-4}$ ($\text{lin}^{-2}\text{m}^4$)	$\delta \times 10^{14}$ (lin/m^2)	$N \times 10^{18}$ (m^{-2})
FeIn_2Se_4	20.58647	0.08828	956.0350	3.78995	1.09409	0.05722

**Şekil 5.** FeIn_2Se_4 üçlü bileşiğın EDX spektrumu.

Bileşiklerin içinde hangi elementlerin olduğu ve bu elementlerden yüzde atomik olarak yapıda ne kadar var olduğunu belirlemek için EDX analizi yapılmıştır. EDX analiz sonuçları FeIn_2Se_4 numunesi için Şekil 5’ de verilmiştir. Çizelge 2’de FeIn_2Se_4 üçlü bileşiğın EDX sonuçları verilmiştir.

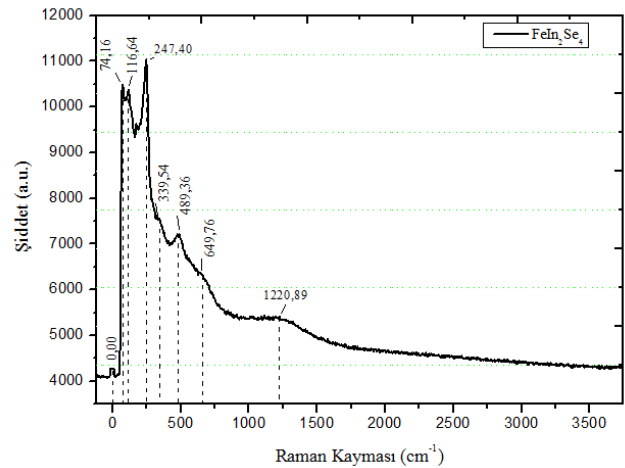
Çizelge 2. FeIn_2Se_4 üçlü bileşiğın bileşiklerinin EDX sonuçları

FeIn_2Se_4		
Elementler	%Wt	%At
Fe	9.49	14.13
In_2	28.63	20.73
Se_4	61.87	65.14

3.4. FeIn_2Se_4 üçlü Yarıiletkenin 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. FeIn_2Se_4 üçlü yarıiletkenin oda sıcaklığındaki Raman spektrumu Şekil 6’da verilmiştir.

**Şekil 6.** FeIn_2Se_4 üçlü yarıiletkenin oda sıcaklığındaki Raman spektrumu.

4. Sonuç

$X^{\text{II}}\text{In}_2\text{Se}_4$ tipi FeIn_2Se_4 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. $FeIn_2Se_4$ yarıiletkenler istenilen fiziksel özelliklerde modifiye Bridgman-Stockbarger metoduyla büyütülmüş ve yapısal özelliklerinin bilinmesi için özellikle XRD, SEM, EDX ve Raman spektrumları yapısal analizi yapılmıştır.

$FeIn_2Se_4$ yarıiletkeni, birçok yöntemle elde edilebilmektedir. Bu yöntemler; dikey Bridgman, Bridgman-Stockbarger, zon büyütme, kapalı tüp süblüasyonu ve iyodin yardımcı kimyasal taşıma şeklindedir. $FeIn_2Se_4$ yarıiletkenler istenilen fiziksel özelliklerde modifiye Bridgman-Stockbarger metoduyla başarılı bir şekilde Kristal Büyütme Araştırma Laboratuvarında büyütülmüştür. Yapılan çalışmalarla uyum içerisinde [12, 14-27]. Kristal yapıları [15, 25] tarafından incelenmiştir.

$FeIn_2Se_4$ yarıiletkenin oda sıcaklığında XRD spektrumları alınmış, XRD analizleri sonucunda literatürle uyumlu XRD desenleri tespit edilmiştir. Ayrıca filmlerin düz ve homojen yüzeye sahip oldukları bulunmuştur. $FeIn_2Se_4$ üçlü yarıiletkenlerin SEM görüntüleri incelendiğinde tanecik büyüklüklerin birbirlerine yakın oldukları ve yüzeylerinin parlak, homojen olarak büyüdüğü, büyütülen numunelerin farklı yerlerinden alınan EDX spektrumlarının birbirine yakın çıkması, yüzeyin yüksek homojenliğe sahip olduğunu açıkça göstermektedir.

$FeIn_2Se_4$ yarıiletkeninin XRD ve Raman spektrumlarının irdelenmesi sonucunda numunenin kimlik bilgileri tespit edilmiştir. XRD ve Raman spektrumları, yarı iletkenlerin teknolojide nerelerde kullanılacağına belirlenmesinde önemli bir yer tutmaktadır. $FeIn_2Se_4$ yarıiletkenin XRD deseninde $2\theta \approx 13.7327^\circ$ (006), 20.58647° (009), 27.51952° (0012), 34.55728° (00.15), 42.3091° (0018), 49.08128° (0021), 56.62478° (0024), 72.6742° (0030) ve 85.45626° (0033) açı değerlerinde pikler oluşmuştur.

$FeIn_2Se_4$ tek kristallerinin Raman spektrumunun çalışmasının sonuçları sunulmuş olup, Raman spektrumları bir Sentra 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.

$FeIn_2Se_4$ üçlü yarıiletkenlerin hegzagonal yapıda olduğu belirlenmiştir. Numunelerin örgü parametreleri $a = 4,012 \text{ \AA}$; $b = 4,012 \text{ \AA}$ ve $c = 38,82904 \text{ \AA}$ elde edilmiş ve $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ hesaplamalarda kullanılmıştır. $FeIn_2Se_4$ yarıiletkeni büyütme yönteminden bağımsız olarak p-tipi özelliğe sahiptir ve elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içerisinde [28,29].

Tabakalı kristalin Raman spektrumu, tabakalar arası titreşim modlarını temsil eden iç modları göstermekte; genellikle iç katman (intralayer) titreşimlerden kaynaklanan dış modlardan ayrılmış ve spektrumlar ayrıştırılmıştır.

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 $50-1300 \text{ cm}^{-1}$ arasında yoğunlaştığı görülmektedir. $FeIn_2Se_4$ yarıiletkeninin Raman pikleri literatürde tespit edilen değerlerle benzerlik göstermektedir

$FeIn_2Se_4$ yarıiletkenin Raman saçılma spektrumları elde edilmiştir. $FeIn_2Se_4$ numunesinin 7 adet Raman çizgisi görülmüştür. Raman çizgilerinin $FeIn_2Se_4$ bileşiğinde 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 $FeIn_2Se_4$ modlarının demir elementine bağlılık sonuçlarını kullanarak, bantların bazılarının açıkça iki veya daha fazla üst üste binen banttardan oluştuğu görülmüştür. Ayrıca, 300-600 K bantlarının birbirinin içine geçtiği görülmüştür. $FeIn_2Se_4$ 'nin Raman spektrumlarının genel özellikleri benzer olduğundan $FeIn_2Se_4$ 'nin, büyüme tekniklerine bağlı olarak çeşitli polietilenlerde kristalize olabileceğini ve bu gerçeğin ölçümlerin farklı sonuçlara yol açabileceğini belirtmişlerdir [30].

$FeIn_2Se_4$ yarıiletkeninin raman spektrumu, kristalin düşük simetrisi ve birim hücrede çok sayıda atom olan $Z = 16$ 'ya bağlı olarak birçok ayrıntı içermektedir [31]. Raman spektrumları $0-3750 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında 300 K sıcaklıkta ölçülmüştür. Düşük frekans bölgesinde (100 ve 480 cm^{-1}) güçlü dar pikler $500-1500 \text{ cm}^{-1}$ 'de daha geniş bantlar tespit edilmiştir. Keskin yoğunluklu bantların varlığı, düzlem içi modların etkisi ile açıklanmıştır. Raman çizgilerinin $FeIn_2Se_4$ yarıiletkeninin gözlenen bölünmenin, fonon dallarının Brillouin bölgesinin $1/4$ noktasında katlandığı birim hücrelerin dört katına tekabül ettiği kabul edilmiştir [17]. Zirke ve Hayek tarafından [32,33] kristallerin 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.

Kristal büyütme işleminde önem arz eden stokiyometrik oranlar ile EDX sonuçları incelendiğinde elementlerin ağırlıkça yüzde oranları birbirlerine yakın çıkmıştır. FeIn_2Se_4 tek kristali Bridgman/Stockbarger yöntemi kullanılarak büyütülmüştür. Yapısal yüzey morfolojisi XRD, SEM ve EDX ve Raman ölçüm teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Aşağıdaki sonuçlar gözlenmiştir.

1. Hazırlanan numunelerin FeIn_2Se_4 Yapısal yüzey morfolojisi XRD, SEM ve EDX ve Raman ölçüm çalışmaları ile ortaya çıkarılmıştır.
2. XRD sonuçlarına göre büyütülen FeIn_2Se_4 ikili yarıiletkenlerin hekzagonal yapıda büyüdüğü belirlenmiştir.
3. Kristal büyütme işleminde önem arz eden stokiyometrik oranlar ile EDX sonuçları incelendiğinde elementlerin ağırlıkça yüzde oranları birbirlerine yakın çıkmıştır.
4. SEM görüntülerine göre taneciklerin ortalama büyüklüğü yaklaşık olarak FeIn_2Se_4 için 100-166 nm civarında olduğu gözlenmiştir.
5. EDX analizleri 1 μm 'lik bir noktaya odaklanılarak ve yaklaşık (0,89x0,44 μm)'lik bir alanın taranması ile gerçekleştirilmiştir.
6. Raman spektrumları -200-3750 cm^{-1} frekans aralığında 300 K sıcaklıkta ölçülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma K. A. Duman'ın devam etmekte olan yüksek lisans çalışmasında hazırlanmıştır ve Atatürk Üniversitesi araştırma fonu tarafından Proje no: FBBDP-2021-9315 ve FBA-2020-8217 desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Bodnara I. V., Viktorov I. A., and Pavlyukovets S. A., Growth, Structure and Thermal Expansion Anisotropy of FeIn_2Se_4 Single Crystals, *Inorganic Materials*, 2010, Vol. 46, No. 6, pp. 604–608. © Pleiades Publishing, Ltd., 2010. published in *Neorganicheskie Materialy*, 2010, Vol. 46, No. 6, pp. 681–685.
- [2] Barbaran, J.H., Guseinov, G.G., Aliyev, Y.I., and Agamirzoeva, G.M., The Structure and Magnetic properties of $\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ single crystals, *Journal of Physics: Conference Series* 153 (1) 012040.
- [3] Reil, S. and Haeuseler, H., Materials with Layered Structures XI: Subsolidus Phase Diagram of the system $\text{FeIn}_2\text{S}_4\text{-FeIn}_2\text{Se}_4$, *J. Alloys Compd.*, 1998, vol. 270, pp.83–87.
- [4] Attolini G., Sagredo V., Mogollón L., Torres T., and C. Frigeri Growth and characterization of $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{In}_2\text{Se}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) single crystals, *Cryst. Res. Technol.* 40, No. 10–11, 1064 – 1066 (2005) DOI 10.1002/crat.200410487.

- [5] Shand W. A., *phys. stat. sol. a* 3, K77 (1970).
- [6] Range K. J., Klement U., Doll G., Bucher E. and Bauman J. R., *Z. Naturforsch.* 46b, 1122 (1991).
- [7] Segura, A., Guesdon, J. P., Besson, J. M., Chevy, A., 1983. Photoconductivity and photovoltaic effect in indium selenide. *J. Appl. Phys.*, 54 (2), 876-888.
- [8] Berand N., K. J. Range, *J. Alloys Comp.*, 205 (1994), p. 295
- [9] Irie, T., Endo, S., Kimura, S., 1979. Electrical-Properties of p-type and n-type CuInSe_2 Single-Crystals. *Japanese Journal of Applied Physics* 18 (7), 1303-1310.
- [10] Shih, I., Champness, C. H., Shahidi, A. V., 1986. Growth by directional freezing of CuInSe_2 and diffused homojunctions in bulk material. *Solar Cells*, 16(1-4), 27-41.
- [11] Gürbulak, B., 1997. İkili ($\text{InSe, InSe: Er, GaSe, GaSe: Gd}$) ve Üçlü ($\text{TlGaSe}_2, \text{TlGaSe}_2: \text{Gd}$) Tek Kristallerin Büyütülmesi Soğurma ve Elektriksel Özelliklerin İncelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bil. Enst. Erzurum.
- [12] 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.
- [13] Banwell C.N. and McCash, E.M., 1996. *Fundamental of Molecular Spectroscopy*. Tata McGraw-Hill Publishing.
- [14] Micocci G., Serra A. and Tepore A., 1997, Impurity Levels in Sn-Doped GaSe Semiconductor, *Phys, Stat. Sol.*, 162: 649-659.
- [15] 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.
- [16] Gürbulak B., 1999, The Optical Absorption Edge of p-type $\text{Tl}(1-x)\text{GaPrxSe}_2$ and TlGaSe_2 , *Physica Scripta*, 60: 584-588.
- [17] 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.
- [18] Mustafaeva S. N., 2004. Photoelectric and X-Ray Dosimetric Properties of Yb Doped TlGaS_2 Single Crystals, *Physics of the Solid State*, 47: 2015-2019.
- [19] Yüksek N. S., Gasanly N. M., Aydınlı A., Ozkan H. and Acikgoz M., 2004. Infrared photoluminescence from TlGaS_2 layered single crystals, *Cryst. Res. Technol.* 39, No. 9, 800-806.
- [20] Qasrawi A. F. and Gasanly N. M., 2005. Optoelectronic and Electrical Properties of TlGaS_2 Single Crystals, *Phys, Stat. Sol.* 202 (13): 2501-2507.
- [21] Qasrawi A. F. and Gasanly N. M., 2006. Photoelectronic and Electrical Properties of

- Tl₂InGaS₄ Layered Crystals, *Solide State Communications*, 141: 117-121.
- [22] Qasrawi A. F. and Gasanly N. M., 2007. Crystal Data and Indirect Transitions in Tl₂InGaSe₂ Crystals, *Materials Research Bulletin*, 43: 1497-1501.
- [23] Qasrawi A. F. and Gasanly N. M., 2008, Dark Electrical Conductivity and Photoconductivity of Ga₄Se₃S Layered Single Crystals, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69: 2719-2722.
- [24] Qasrawi A. F. and Gasanly N. M., 2008b, Hopping Conduction in Ga₄Se₃S Layered Single Crystals, *Solid State Communications*, 148: 190-193.
- [25] Karabulut O., Parlak M. and Mamedov G. M., 2006. Structure and Electrical Properties of TlGa(S_xSe_{1-x})₂ Mixed Crystals, *Journal of Alloys and Compounds*, 429: 50-55.
- [26] Karabulut O., Bilir G., Mamedov G. M., Seyhan A. and Turan R., 2008. Photoluminescence Spectra of Nitrogen Implanted GaSe Crystals, *Journal of Luminescence*, 128: 1551-1555.
- [27] El-Nahass M. M., Sallam M. M. and Abd Al-Wahab A. H. S., 2008. Optoelectronic and Electrical Properties of TlInS₂ Layered Single Crystals, *J. Appl. Cryst.*, 18: 367-37.
- [28] Torresa T., Sagreda V., de Chalbauda L.M., Attolinib G. and Bolzonib F., 2006. Magnetic and structural characterization of the semiconductor FeIn₂Se₄, *Physica B*. 384, 100-102.
- [29] Boledzyuk V. B., Kovakyuk Z. D., Kudrynskyi Z.R., Ivanov V. I. and Shevchenko A. D., 2016. Physical properties of layered FeIn₂Se₄ Single Crystals, *Functional Materials*. 23, No. 4, 557-560.
- [30] 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.
- [31] Isaacs T.J. and Hopkins R. H., 1975, *J. Cryst. Growth* 29, 121.
- [32] Zirke J., Frahm G., Tausend A., and Wobig D., 1976, *Phys. Stat. Sol. (b)* 75 (2), 149.
- [33] Hayek M. and Brafman O., 1973, *Phys. Rev. B* 8, 2772.