



GaSe:In İKİLİ BİLEŞİĞİNİN MODİFİYE BRIDGMAN/STOCKBARGER TEKNİĞİYLE BÜYÜTÜLMESİ VE YÜZEY MORFOLOJİSİ

Bekir GÜRBULAK,* Mehmet ŞATA, Songül DUMAN, Salih Zeki ERZENOĞLU, Afsoun ASHKHASI, Yasin ÖZTIRPAN, Burcu AKÇA

Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Erzurum, gurbulak@atauni.edu.tr

ÖZET

Nano 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 alanları çok olan ve karakteristikleri tam olarak belirlenen yarıiletkenlere ihtiyaç duyulmaktadır. Güneş enerjisinin depolanması ve kullanılmasında çalışılan başlıca malzemeler arasında yarıiletkenler yer almaktadır. Sunumun temel konusu, GaSe:In yarıiletken bileşimini Bridgman/Stockbarger Metoduyla büyütme, büyütülen GaSe:In yarıiletkenin yapısal özelliklerini incelemektir. GaSe:In yarıiletken bileşimi, Bridgman/Stockbarger metodu ile büyütülmüştür. Numunelerin, yapısal ve morfolojik karakterizasyonları X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve enerji ayrımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD sonuçları, büyütülen numunelerin hekzagonal kristal yapıya sahip olduklarını ve In katkılamanın pik şiddetlerini artırdığını gösterdi. XRD sonuçları kullanılarak, örgü parametreleri GaSe:In için $a=b=3,749$ (Å), $c=15,944$ (Å) olarak hesaplanmıştır. XRD sonuçlarından (004), kristal büyüklüğü ($3,986$ Å), zorlanma derecesi ($6,55 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{ m}^{-4}$) and dislokasyon yoğunluğu ($4,8830 \times 10^{14} \text{ lin m}^{-2}$) and birim alan başına kristal sayısı ($3,23 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$) değerleri hesaplanmıştır. SEM sonuçlarından, ortalama tanecik büyüklüğünün GaSe:In için $41,746-89,365$ nm aralığında olduğu gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: *GaSe:In, Kristal Büyütme, XRD, SEM, EDX.*

SURFACE MORPHOLOGY and GaSe:In BINARY SEMICONDUCTOR GROWN BY BRIDGMAN/STOCKBARGER TECHNIQUE

ABSTRACT

The importance of semiconductors paving the way for nano technology has recently been increased. 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 fully determined are needed. The main topic of this presentation is to grow GaSe:In single crystals by Modified Bridgman/Stockbarger method and to investigate their structural properties. GaSe:In binary semiconductor compound was grown in our crystal growth laboratory by the modified Bridgman-Stockbarger method. The structural and morphological characterizations of the samples were carried out by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) techniques. The XRD results indicated that the grown films had hexagonal structure and In doping increased the peak intensities. The lattice parameters were calculated to be $a=b=3,749$ (Å), $c=15,944$ (Å) for InSe using the XRD results. The calculated lattice constants was found to be $a=b=3,749$ Å and $c=15,944$ Å for InSe using

the XRD results. The crystallite size (3,986 Å), residual strain ($6,55 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{ m}^{-4}$) and dislocation density ($4,8830 \times 10^{14} \text{ lin}^{-2} \text{ m}^{-2}$) and number of crystallites per unit area ($3,23 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$) values have been calculated using powder XRD results (004). From the SEM results, it was observed that the average grain size values for GaSe:In was between 41,746-89,365 nm.

Keywords: *GaSe:In, Crystal Growth, XRD, SEM, EDX.*

1. GİRİŞ

$A^{III}B^{VI}$ tipi GaSe yarıiletkenin optik ve elektriksel özelliklerinin bilinmesi yanında, öncelikli olarak, bu kristallerin büyütülmesi de önemlidir. Elde edilen kristallerin kullanılabilir özelliklerde olması, tek doğrultuda büyütülmesi ve boyutlarının en azından araştırma yapılabilecek ve devre elamanı olarak kullanılabilir büyüklükte olması gerekmektedir. GaSe yarıiletkeninin yapısal özelliklerini ve örgü parametrelerini belirlemek için X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri, numune yüzeylerinin morfolojik özellikleri için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) sistemi kullanılmıştır. Kristal Büyütme Araştırma Laboratuvarında büyütülmek istenen GaSe yarıiletkenlerinin XRD, SEM ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi (EDX) grafik ve oranlardan belirlenerek yapısal karakterizasyonu incelenerek, bazı temel parametrelerin belirlenmesi, bu yarıiletkenlerde mühendislik uygulamalarının (Optik filtre, Schottky diyot, güneş pili ve lazer v.s.) geliştirilmesi için araştırmalar yapılmıştır.

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi BAP 2013/286 ve 2013/311 nolu projeler tarafından desteklenmiştir.

Tabakalı III-VI yarıiletken kristali olan GaSe fotoelektronik cihazlarda uygulama alanına sahip olup, tabakalı bir yapı içinde kristalleşir ve yasak enerji aralığı yaklaşık olarak 2.01 eV olduğu bulunmuştur [1]. Bu değer X-ray ve gama ışını radyasyon dedektörü uygulamalarında idealdir. Güneş pili uygulamalarında yaygın olarak Si kullanılmasına rağmen, GaSe yarıiletken bileşiklere dayalı olan güneş pilleri de gittikçe ilgi çekmektedir. Fotovoltaik uygulamalar, fotodiyotlarda, anahtarlama devrelerinde geniş bir uygulama alanına sahip olmakla birlikte, düşük engel yüksekliğine sahip Schottky diyotlar, infrared ve nükleer parçacıklı dedektörler, transistör kapıları, mikrodalga diyotlar, termal görüntüleme sensör olarak ve infrared dedektörleri gibi soğuk ortamlarda çalışan aygıtlarda uygulamalar bulmuştur.

GaSe kristalinin X-ışınları spektroskopisi çalışması sonucunda hekzagonal yapıda büyütüldüğü belirlenmiştir. GaSe yarıiletkeninin X-ışını kırınım deseninden numunenin örgü sabitleri $a=b=3,7384 \text{ Å}$ ve $c=16,0282 \text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır. En keskin pikleri, c eksenı boyunca kristallerin keskin yönelme açık bir şekilde belirtilen (0,0,2n) düzleminde uyuşmuştur. Debye-Scherrer formülü kullanılarak, en güçlü (004) düzlem dikkate alınarak kristalinin boyu hesaplanmış ve 50,43 nm olarak bulunmuştur. Elektron mikroskobu GaSe numunesinin yüzey morfolojisini ortaya koymak için kullanılmıştır. Tanecik boyutlarının 400 nm ile 6,00 μm aralığında olduğu bulunmuştur [2].

ϵ -GaSe yarıiletken kristali, Bridgman metodu kullanılarak büyütülmüştür. Basıncın, GaSe'nin yapısal özellikleri ve enerji aralığı üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen parametrelere dayanarak basınç altında yasak enerji aralığındaki değişimler rapor edilmiştir. ϵ -GaSe yarıiletkenin, yüksek basınç altında metallerin elektronik band yapıları ve optiksel tepkileri kısaca tartışılmıştır [3].

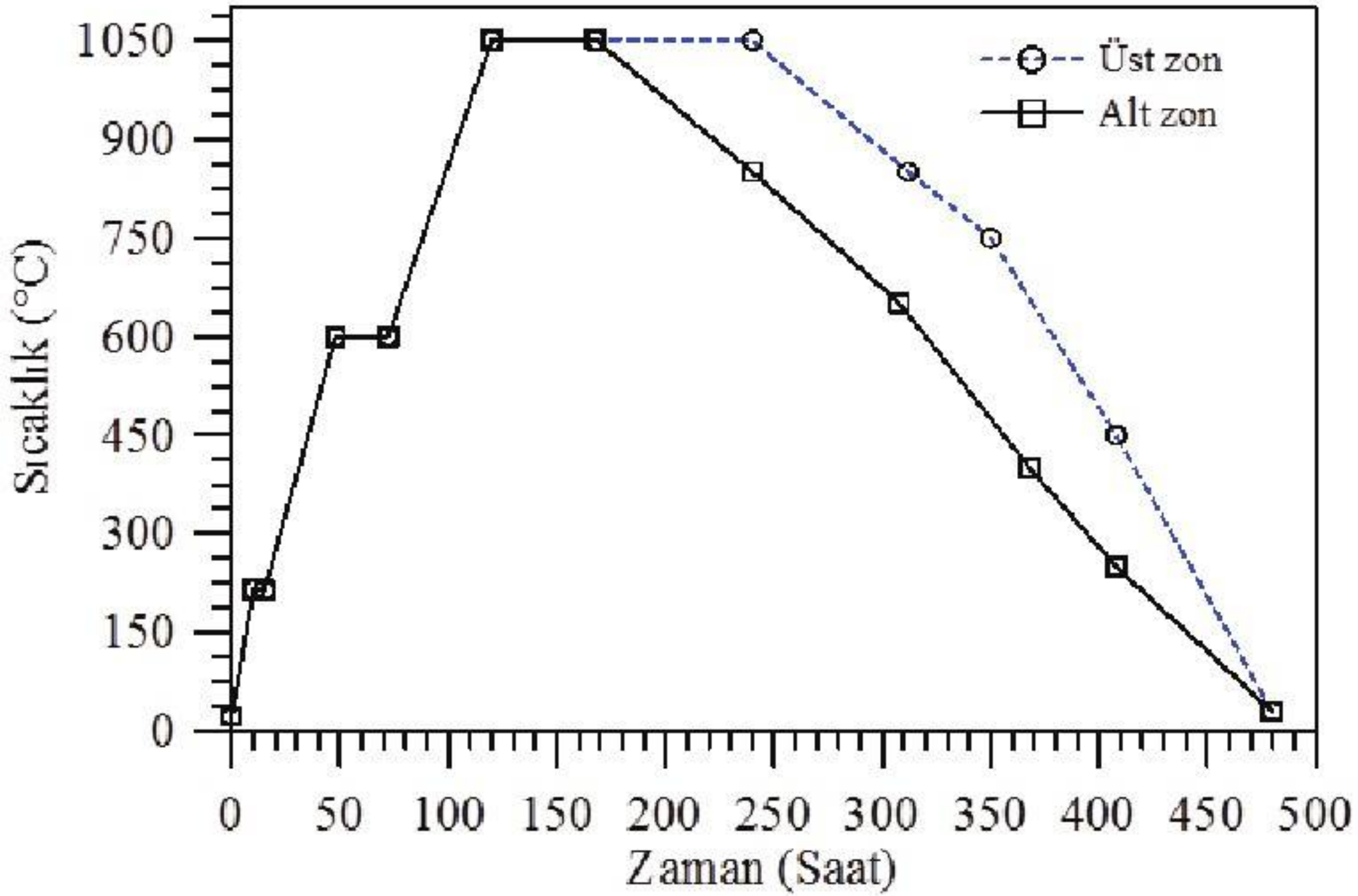
GaSe ince filmleri, 10^{-5} Torr basınç altında 200-300 °C'de tutulan cam yüzeyine termal buharlaştırma metoduyla büyütülmüştür. Cam üzerine oda sıcaklığında büyütülen GaSe filmleri yapı olarak doğal amorf yapıda oldukları görülmüştür. 200-300 °C'de tavlanan filmlerin XRD analizlerinin sonucunda, filmlerin hem polikristal yapıda hem de β -GaSe tipinde büyüdüğü görülmüştür. Polikristallerin hekzagonal yapıda olduklarını belirlenmiştir. Hekzagonal yapıya sahip olan β -GaSe filmi için $a=3,750 \text{ \AA}$, $c=15,940 \text{ \AA}$ ve $c/a=4,250$ hücre parametreleri bulunmuştur. GaSe ince filmin p-tipi iletkenliğe sahip olduğunu Hall deneyi ölçümleriyle belirlenmiştir. 200 °C'de büyütülen GaSe filmlerin oda sıcaklığındaki iletkenliği yaklaşık $10^{-9} \text{ ohmcm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. 300 °C'de büyütülen filmlerin oda sıcaklığındaki iletkenliği, aynı şartlarda hazırlanan farklı filmlerde $8,4 \times 10^{-5} - 4,8 \times 10^{-4} \text{ ohmcm}^{-1}$ arasında değişken olarak bulunmuştur. İletkenlikteki bu artışın, X-ışını analizlerde anlaşıldığı gibi polikristal filmlerin oluşumundan kaynaklanmış olabileceği sonucuna götürmüştür. 300 °C'de buharlaştırılan filmlerin oda sıcaklığındaki Hall mobilitesi (μ) ve taşıyıcı konsantrasyonu sırasıyla $12-10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ve $4,4 \times 10^{13} - 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ bulunmuştur. Oda sıcaklığında iletkenlik ve mobilite değerleri, p-tipi GaSe için araştırmacılar tarafından rapor edilen $\sigma=2.4 \times 10^{-6} \text{ (ohm.cm)}^{-1}$ ve $\mu=10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ değerleriyle uyumuştur [4, 5].

Bu çalışmanın temel amacı; ülkemizde yeni gelişmekte olan, dünyada ise teknolojik ve ticari önemi çok bazı optoelektronik aygıtların üretiminde kullanılan GaSe:In bileşiğinin Bridgman/Stockbarger metoduyla büyütülmesi ve büyütülen kristallerin yüzey morfolojisinin özelliklerinin araştırılmasıdır. Bilindiği gibi malzemelerin fotoiletkenlikleri; yapılarına (düzenli veya düzensiz) ve moleküllerinin oluşturduğu bağ uzunluklarına önemli derecede bağlıdır.

2. DENEYS EL PROSEDÜR/GaSe:In KRİS TALİNİN BÜYÜT ÜLMES İ

$A^{III}B^V$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{II}B^{VI}$ bileşikleri uzun senelerdir çalışılmasına rağmen $A^{III}B^{VI}$ tipi bileşiklerin incelenmesine yakın zamanlarda başlanmıştır. Bu tür kristallerin büyütülmesi ve araştırılmasıyla yarıiletken teknolojisinde büyük ilerlemeler sağlanmıştır. $A^{III}B^{VI}$ tipi yarıiletkenlerin optik ve elektriksel özelliklerinin bilinmesi yanında, öncelikli olarak, bu kristallerin büyütülmesi de önemlidir. Elde edilen kristallerin kullanılabilir özelliklerde olması, tek doğrultuda büyütülmesi ve boyutlarının en azından araştırma yapılabilecek ve devre elamanı olarak kullanılabilir büyüklükte olması gerekmektedir.

Bazı araştırmacıların [6, 7] belirttiği gibi 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 GaSe kristalinin bu metotla büyütülmesine karar verilmiş ve bu çalışmada tek kristal büyütme işlemi tek adımda yapılmıştır. Ga, Se ve In ile kapatılan ampuller, şematik görünüşü iki zonlu büyütme fırınına paralel olarak yerleştirilmiştir. Seçilen ısıtma programı programlanabilir sıcaklık kontrol ünitesine (PSKÜ) set edilerek büyütme işlemine geçilmiştir. Kristallerin büyütülmesinde uygulanan sıcaklık programı Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. GaSe:In numunelerini büyüme işleminde uygulanan program.

Şekil 1'den görüldüğü gibi, GaSe:In termal iletkenlik sonucu indiyumun reaksiyona girip selenyumunu eriteceği göz önünde bulundurularak fırının alt ve üst zon sıcaklıkları sırasıyla 10 saat içerisinde 215 °C'ye yükseltilmiş, Ga ve In'un Se ile reaksiyona başlamaktadır. Selenyumun erime sıcaklığından ($Se_{e,s}:221\text{ }^{\circ}\text{C}$) aşağı olmasına dikkat edilerek Ga, In ile Se arasında reaksiyon başlatılmıştır. Bu durum ampul içerisinde meydana gelen sıcaklığın ve basıncın ani artmasını engelleyecektir. Bu sıcaklıkta 5 saat bekletildikten sonra, 33 saat içerisinde 600 °C'ye çıkılmış ve bu sıcaklıkta 24 saat muhafaza edilmiştir. Çünkü 215 °C'de Ga, 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 650 °C ile 900 °C arasında yüksek buhar basıncına sahip olduğu için 48 saatte 1050 °C'ye çıkılıp 24 saat bekletilmiş ve 6 saat indiyum ve selenyumun homojen dağılımını sağlamak için fırın $\approx 40^{\circ}$ 'lik açı yapacak şekilde aşağı-yukarı hareket ettirilerek çalkalanma işlemine maruz bırakılmış ve fırın yatayla 60-70°'lik açı yapacak şekilde sabitleştirilmiştir.

Daha sonra fırının üst zon sıcaklığı sırasıyla önce, 76 saat 1050 °C'de sabit tutulmuş, 76 saatte 850 °C'ye, 72 saatte 650 °C'ye ve 48 saatte 450 °C'ye ve 72 saatte 300 °C'ye düşürülmüştür. Fırının alt zon sıcaklığı ise 76 saatte 850 °C'ye, 72 saatte 650 °C'ye ve 72 saatte 400 °C'ye 48 saatte 250 °C'ye ve 72 saatte 30 °C'ye düşürülmüş ve fırın elektrik bağlantısı devre dışı bırakılmıştır. Böylece aynı anda ve aynı büyüme programı kullanılarak, GaSe:In tek kristallerini büyüme işlemi 20 günde tamamlanmıştır.

3. TEMEL EŞİTLİKLER

XRD kırınım deseninden yararlanılarak büyütülen kristallerin belirli bazı özellikleri tayin edilmektedir. Büyütülen tek kristallerin tanecik büyüklüğü (grain size, D) Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Burada $K=0,91$ Scherrer sabiti, $\lambda=1,54050 \text{ \AA}$ X-ışınlarının dalga boyu, θ Bragg kırınım açısıdır. β kırınım pikinin maksimum yüksekliğinin yarısının genişliği olmakla birlikte grafikten hesaplanabileceği gibi, $\beta = \frac{\lambda}{D \cos\theta} - \varepsilon \tan\theta$ eşitliğinden de hesaplanmaktadır [8].

Kristalin zorlanma derecesi aşağıdaki formül ile bulunur:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad (2)$$

Dislokasyon yoğunluğu (δ), kristal birim hacmi başına, a kristalin örgü sabiti olmak üzere dislokasyon çizgi uzunluğu olarak tanımlanır ve $\delta = \frac{15\varepsilon}{a \times D}$ formülü kullanılarak hesaplandığı gibi, dislokasyon yoğunluğu, aşağıdaki eşitlik kullanılarak ayrıca hesaplanmaktadır [8].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

Tabakalı numunenin birim alan başına kristal sayısı (N) [8].

$$N = \frac{t}{D^3} \quad (4)$$

ile verilir. Burada D : tanecik büyüklüğü ve t ise numune kalınlığıdır. Bu deneysel çalışmada kullanılan GaSe:In için $t=50 \text{ \mu m}$ 'dir. Kristal boyutu (crystal size) (d_s), θ kırınım açısı, λ X-ışını dalga boyu, β radyan cinsinden pikin yarı maksimum full genişlikte ölçülen toplam genişleme ve Debye-Scherrer sabiti (K), (GaSe için $K=0,91$) olmak üzere,

$$\left(\frac{\beta \cos\theta}{K\lambda}\right)^2 = \frac{1}{d_s^2} + \sigma^2 \left(\frac{\sin\theta}{K\lambda}\right)^2 \quad (5)$$

ile yazılır. Rietveld analizi ile elde edilen, kristallerde mikro gerinim veya mikro zorlanma σ (microstrain) elde edilir [9].

$$\sigma^2 = \left(\frac{K\lambda}{\sin\theta}\right)^2 \cdot \left[\left(\frac{\beta \cos\theta}{K\lambda}\right)^2 - \frac{1}{d_s^2}\right] \quad (6)$$

(σ değerindeki azalma numune yaşlanması ile de ilişkilidir ve değeri yaklaşık olarak $\sigma=0.2\% =0.002$ 'dir [10].

Hegzagonal yapının örgü sabiti $a=b$ ve c olmak üzere, düzlemler arası mesafe (d) ile Miller indisler (hkl) arasında

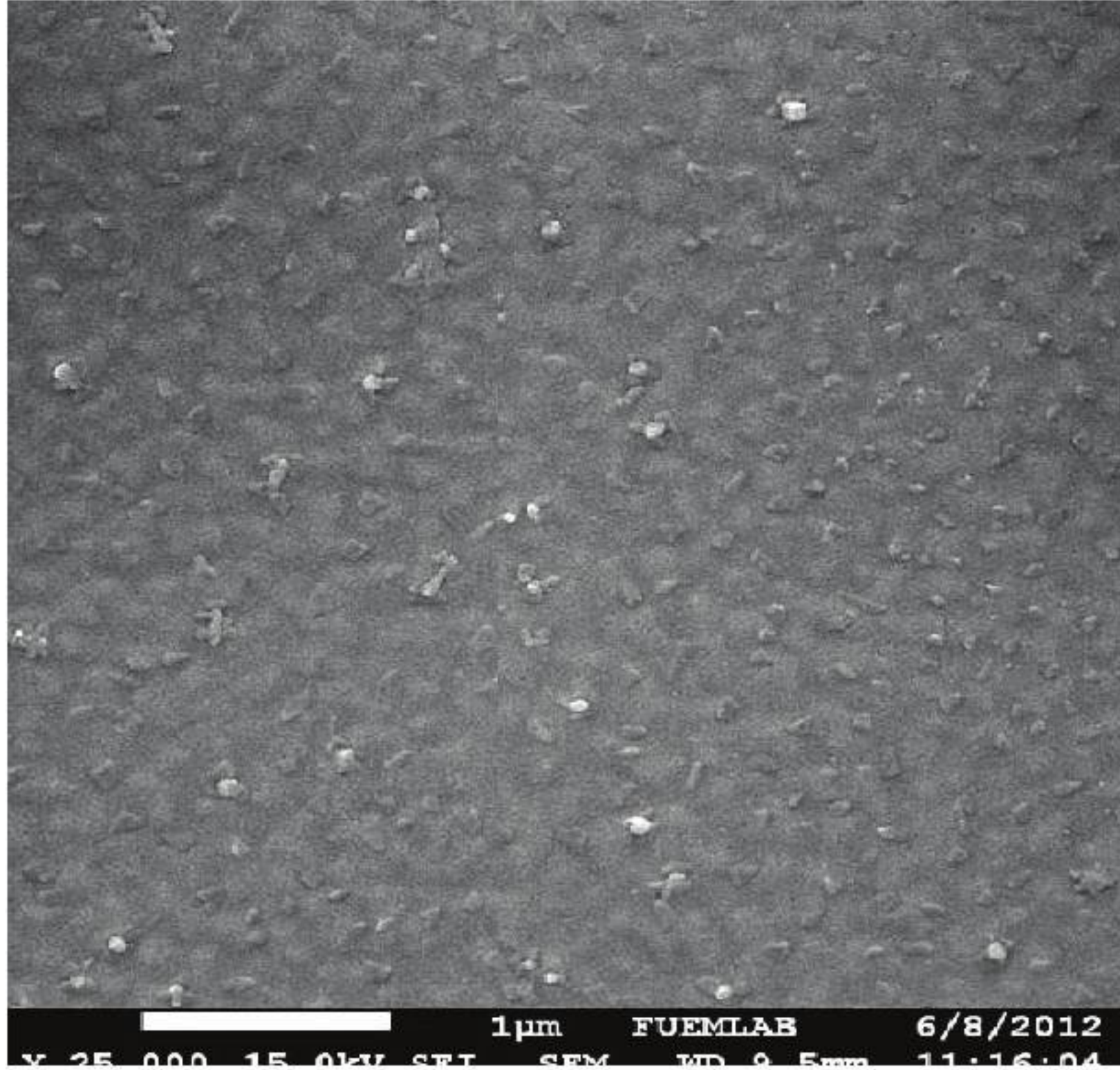
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (7)$$

bağıntısı ile hesaplanır.

4. BULGULAR

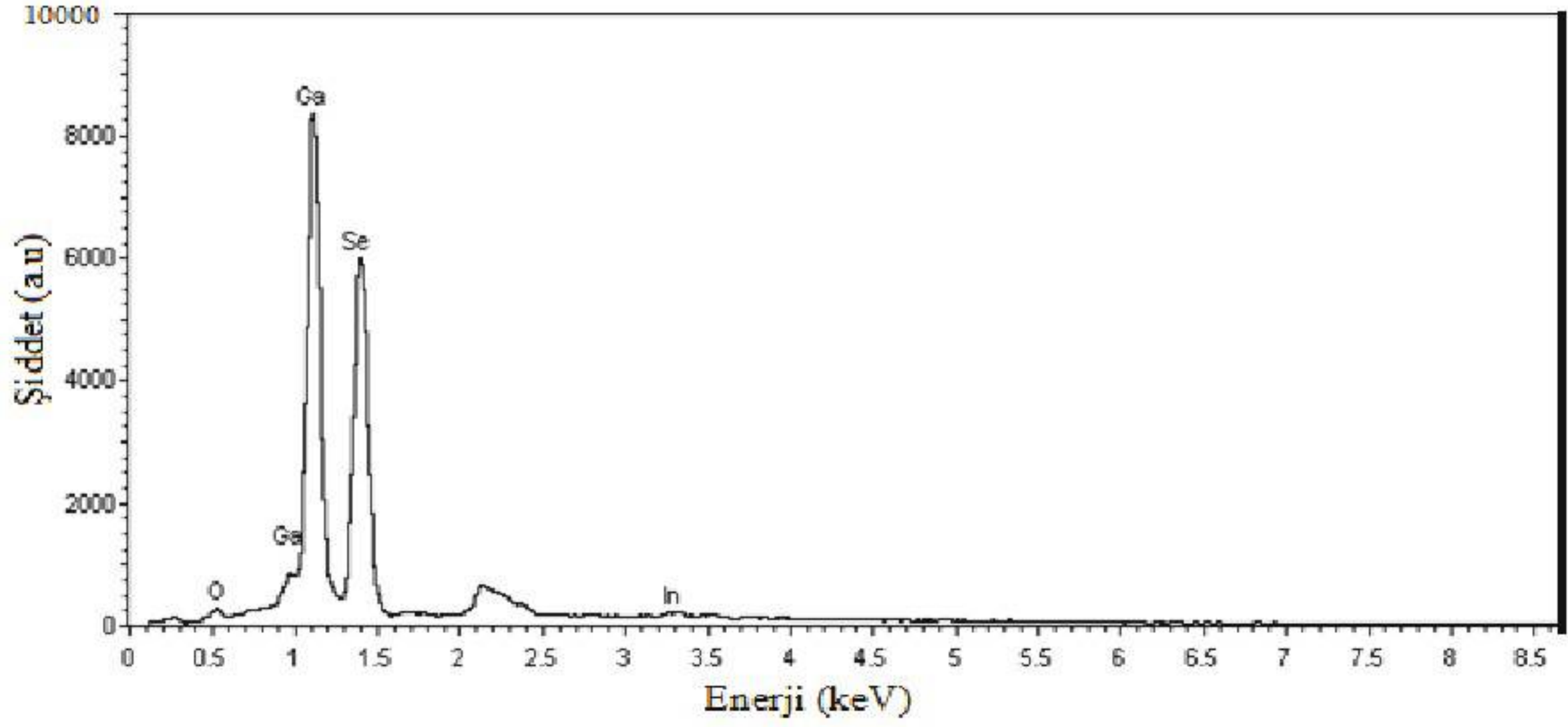
Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülen teknolojiye yer bulmaya aday $A^{III}B^{VI}$ bileşiklerinden GaSe:In yarıiletken bileşiğinin, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), EDX (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumu) ve XRD (X-ışınları Kırınımı) ölçümleri alınarak değerlendirme yapılmıştır.

GaSe:In Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülmesinin yüzeysel görüntüleri SEM tekniği ile elde edilmiştir. Görüntüleme işleminin net ve kaliteli olması için GaSe:In numunesinin yüzeyi altın ile kaplanmıştır. GaSe:In ikili bileşiklerinin 15 kV'de 25000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüleri alınmıştır. GaSe:In bileşiğinin SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre hegzagonal yapıda büyüdüğünü ve taneciklerin ortalama büyüklüğü yaklaşık olarak 41,746-89,365 nm civarında olduğu bulunmuştur. GaSe:In yarıiletken bileşiğinin SEM görüntüsü şekil 2'de verilmiştir.



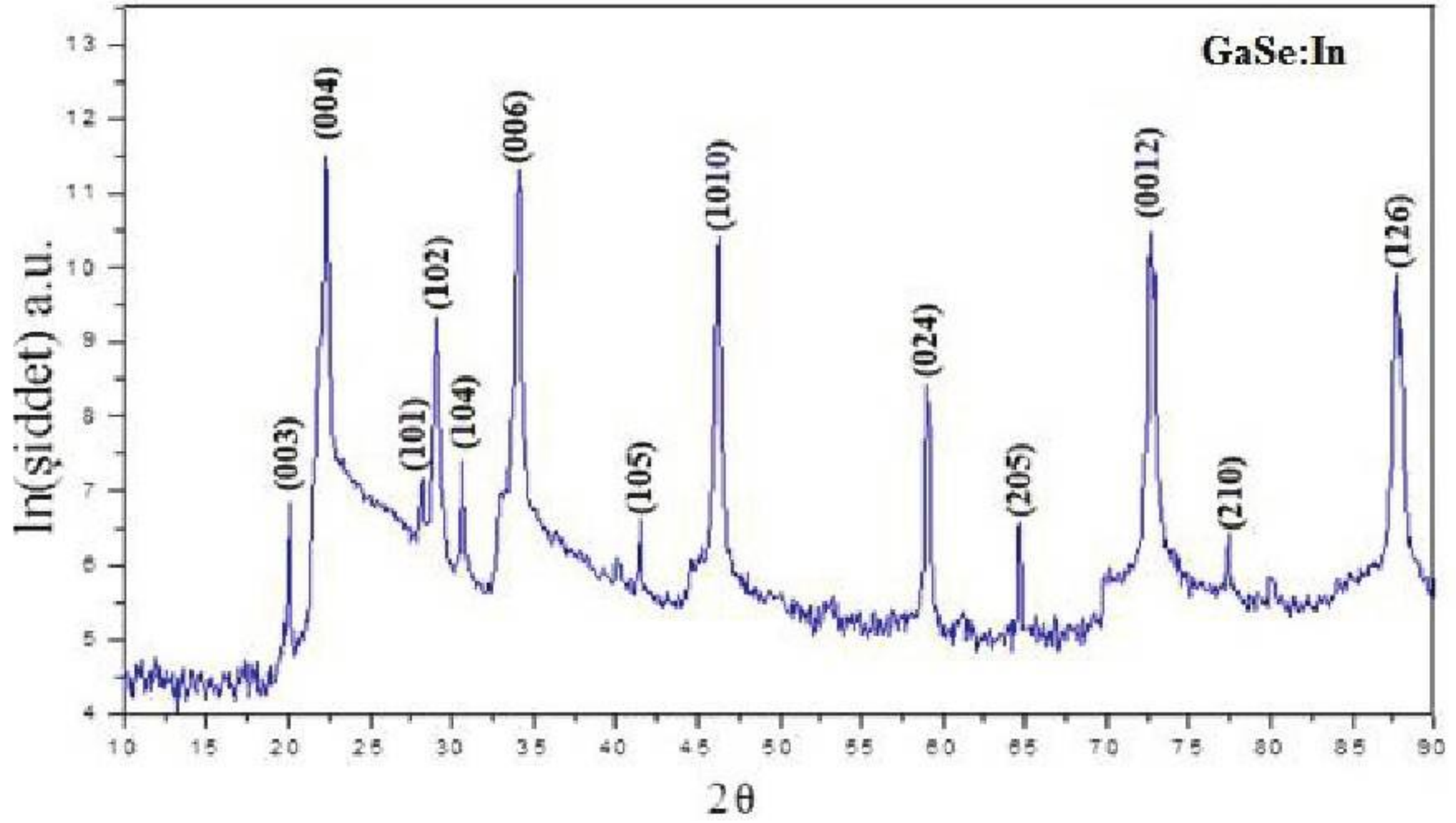
Şekil 2. GaSe:In yarıiletken bileşiğinin SEM görüntüsü.

Bileşiklerin içinde hangi elementlerin olduğu ve bu elementlerden atomik yüzde olarak yapıda ne kadar var olduğunu belirlemek için EDX analizi yapılmış ve Şekil 3'de GaSe:In yarıiletkenin bileşiğinin EDX grafiği verilmiştir.



Şekil 3. GaSe:In yarıiletken bileşiğin EDX spektrumu.

Büyütülen GaSe:In ikili yarıiletkenlerinin yapısal analizi Cu, K α radyasyonu kullanan 10°'den 90°'ye değişen 2 θ ve 0,1° s⁻¹ tarama oranını kullanan ve dalga boyu $\lambda=1,54050$ Å olan (Rigaku Miniflex) X-ışını kırınım cihazı ile yapılmış ve elde edilen kırınım deseni şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. GaSe:In ikili bileşiğin XRD kırınım deseni.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülen GaSe:In kristalinin ayna gibi parlak, pürüzsüz ve temiz yüzeye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Deneysel ölçüler için külçe kristalden mikrometre kalınlığında yarılarak elde edilen numunelerde herhangi bir mekanik parlatma işlemine gerek duyulmadığı gibi, bu kristallerin oksijen ile reaksiyona girme hızlarının oldukça düşük olması nedeniyle kimyasal temizleme işlemine de gerek duyulmamıştır. Tek kristali büyütme işlemi 20 günde tamamlanmış ve ısı-prob tekniği kullanılarak bu numunelerin p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip oldukları belirlenmiştir. GaSe:In bileşiğinin EDX, SEM ve XRD analizleri incelenerek hesaplanan bazı parametreleri Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. GaSe:In ikili bileşiklerin bazı kristal özellikleri D : tanecik büyüklüğü, ε : zorlanma derecesi, δ : dislokasyon yoğunluğu, N : birim alan başına kristal sayısı.

hkl	2θ	β	D , (nm)	ε , $\times 10^{-4}$ ($\text{lin}^{-2}\text{m}^4$)	δ , $\times 10^{14}$ (lin/m^2)	N , $\times 10^{17}$ (m^{-2})
(003)	20,1023	0,012	677,2	0,517	0,0305	0,0016
(004)	22,2834	0,153	53,51	6,55	4,883	3,23
(101)	28,2055	0,038	219,04	1,6	0,29	0,0475
(102)	29,0750	0,207	40,23	8,7	8,65	7,7

(104)	30,7286	0,133	62,64	5,6	3,6	2,03
(006)	34,1112	0,133	63,18	5,5	3,5	1,98
(105)	41,5153	0,392	21,9	17,1	0,31	47,6
(1010)	46,2956	0,058	148,9	2,35	0,63	0,15
(024)	58,9843	0,047	196,6	1,78	0,36	0,066
(205)	64,7328	0,087	109,4	3,2	1,2	0,38
(0012)	72,7215	0,077	129,5	2,7	0,83	0,23
(210)	77,7332	0,058	175,9	1,99	0,48	0,09
(126)	87,6946	0,139	80,2	4,37	2,2	0,97

Miller indisleri (004) olan GaSe:In bileşiği için, yansıma düzlemleri arasındaki mesafe (d), tanecik büyüklüğü (D), zorlanma derecesi (ϵ), dislokasyon yoğunluğu (δ) ve birim alan başına kristal sayısı (N) sırasıyla Çizelge 5.1'de verildiği gibi 3,986 Å, 53,51 nm; $6,55 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{ m}^4$; $4,883 \times 10^{14} \text{ lin/m}^2$; $3,23 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$ olarak bulunmuştur. Büyütülen GaSe:In kristali yapısı ve denklem (7) yardımı ile bulunan yansıma düzlemler arası mesafeleri (d) ile GaSe XRD data verilerinden bulunan yansıma düzlemler arası mesafelerin karşılaştırılması Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. GaSe:In bileşiğinin XRD, yansıma düzlemler arası mesafeleri (d) ve mikro gerinim (σ) sonuçları.

Pik	2 θ	In Şiddeti (a.u)	hkl	$d_o(\text{Å})$	$d_{\text{deney}}(\text{Å})$	σ (%)	Yapı
1	20,1023	2,833	(003)	5,293	4,401	0,012	Hekzagonal
2	22,2834	7,482	(004)	3,985	3,986	0,153	Hekzagonal
3	28,2055	3,148	(101)	3,165	3,1612	0,038	Hekzagonal
4	29,0750	5,341	(102)	3,011	3,0686	0,208	Hekzagonal
5	30,7286	3,398	(104)	2,852	2,9072	0,133	Hekzagonal
6	34,1112	7,334	(006)	2,647	2,6266	0,133	Hekzagonal
7	41,5153	2,602	(105)	2,265	2,1734	0,393	Hekzagonal
8	46,2956	6,405	(1010)	1,925	1,9594	0,058	Hekzagonal
9	58,9843	4,428	(024)	1,565	1,5646	0,047	Hekzagonal
10	64,7328	2,569	(205)	1,440	1,4389	0,087	Hekzagonal
11	72,7215	6,488	(0012)	1,323	1,2992	0,077	Hekzagonal
12	77,7332	2,418	(210)	1,225	1,2274	0,058	Hekzagonal
13	87,6946	5,924	(126)	1,227	1,1119	0,139	Hekzagonal

GaSe:In bileşiğinin XRD sonuçlarına göre, büyütülen numune hekzagonal yapıda büyümüştür. Bridgman metodu ile büyütülen GaSe yarıiletkenlerinin genellikle hekzagonal yapıya sahip olduklarını belirtmiştir [2]. Ayrıca hekzagonal yapılar için uygun olan Miller indisleri özel olarak dört tane rakam ile gösterilir. Bu durum $i = -(h+k)$ ile ifade edilir. Herhangi bir düzlemin indisleri ise (hkil) şeklindedir. En şiddetli

pikin (004) yansıma düzlemi $2\theta=22,2834^\circ$ 'ye ve diğer piklerin ise (003), (101), (102), (104), (006), (105), (1010), (024), (205), (0012), (210) ve (126) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği gözlenmiştir.

Elde edilen XRD sonuçları daha önceki çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür. Bu çalışmada elde edilmiş olan (004), (101), (104), (006), (105), (1010) ve (0012) yansıma düzlemlerinin daha önceden yapılmış olan XRD sonuçlarında elde edilen yansıma düzlemleri ile uyumlu olduğu bulunmuştur [2, 11, 12, 13, 14]. Bu çalışmada daha önceki çalışmalardan farklı olarak yeni pikler bulunmuştur. GaSe yarıiletkeninin tüm politiplerinde oluşan düzlemlerde mevcut olan ancak In katkılı olduğunda yok olan yansıma düzlemleri, (008), (100), (002), (202), (0014), (110), (104), (202), (0018), (0022), (212) ve (0026) olup; yeni oluşanlar, (003), (102), (104), (1010), (024), (205), (210) ve (126) yansıma düzlemleridir. Bunun temel sebebi yapılan çalışmaların farklı büyütme teknikleri, stokiometrik oranlar ve büyütme ortamlarının farklı olmasından ve literatürde karşılaştırılan numuneler Saf GaSe olmasına rağmen çalışılan İndiyum katkılı GaSe ikili bileşiğinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

GaSe yarıiletkenin Çizelge 2'de verildiği gibi (004) XRD analizinde kırılma açısı $2\theta=22,28^\circ$ karşılık gelen yansıma düzlemler arası mesafeleri (d); 3,986 (Å) ve mikro gerinim (σ); 0,153 olarak elde edilmiştir. XRD kırınım sonucuna dayanılarak tanecik büyüklüğü 53,51 nm ve SEM elde edilen sonuçlara göre ortalama taneciklerin büyüklüğü yaklaşık olarak 41,746-89,365 nm civarında olduğu, GaSe XRD data verilerinden bulunan örgü parametreleri $a=b=3,743$ (Å) $c=15,919$ (Å) olup yaptığımız çalışmada (004) ve (210) yansıma düzlemleri için $a=b=3,749$ (Å), $c=15,944$ (Å) olarak bulunmuştur. Çizelge 5.1'de (004) için olan GaSe:In bileşiği bazı parametreleri, elde edilen sonuç ve grafik ve Debye-Scherrer sabiti ($K=0,91$) kullanılarak, X-ışını dalga boyu ($\lambda=1,54056$ Å) alınarak, (004) yansıma düzlemi olan GaSe:In ikili bileşiğinin bazı kristal özellikleri, yansıma düzlemleri arasındaki mesafe; 3,986 Å, tanecik büyüklüğü 53,51 nm; zorlanma derecesi $6,55 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{ m}^4$; dislokasyon yoğunluğu; $4,883 \times 10^{14} \text{ lin/m}^2$, birim alan başına kristal sayısı; $3,23 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$ olarak bulunmuştur. Abdullah *et al.* (2010) tarafından GaSe'nin hekzagonal yapısı $a=b=3,74909$ Å ve $c=15,90698$ Å latis parametreleri XRD yardımıyla doğrulanmış aynı sabitler kullanılarak, zorlanma derecesi $3,43 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{ m}^4$ ve dislokasyon yoğunluğu $1,35 \times 10^{14} \text{ lin}^{-2} \text{ m}^4$ olarak hesaplanmıştır. GaSe:In kristali XRD kırınım pikleri incelendiğinde, GaSe bileşiği tek kristal olarak büyümüş ve herhangi bir belirli oran dışında farklı oranlarda numune büyümesine rastlanmamıştır. GaSe:In kristallerinin yapıları hekzagonal olarak büyümüş olup İndiyum katkılı GaSe kristalinin piklerini şiddetlendirmiş ve yeni pikler ortaya çıkarmıştır. Şiddete bağlı çalışmalarda, bu numunelere In katkılı pik şiddetlenmesi için iyi bir etken olarak görülmektedir.

Bu çalışmada GaSe:In ikili bileşiklerinin 15 kV'de 25 000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 2'de SEM görüntüsünden GaSe:In bileşiğinin homojen ve düzgün bir yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir. GaSe:In bileşiğinin SEM görüntülerine göre taneciklerin ortalama büyüklüğü yaklaşık olarak 41,746-89,365 nm civarında olduğu gözlenmiştir. XRD sonuçlarına dayanılarak tanecik büyüklüğü 102 nm ve SEM elde edilen sonuçlara göre de 115 nm olduğu bulunmuştur. X-ışını kırınımı sonuçları numunenin mükemmel bir kristallik özelliğine sahip olduğunu göstermiştir. Numunelerin SEM görüntülerinden elde edilen tanecik büyüklüklerinin yüzeyde birbirlerine yakın oldukları gözlenmiş ve XRD analizi sonucunda elde edilen tanecik büyüklükleri ile birbirlerini destekler nitelikte olduğu belirlenmiştir. Görüldüğü gibi yapılan çalışma ile bu çalışmada bulunan kristalin bu özellikleri birbirlerine yakın değerlerdir.

Şekil 3 GaSe:In yarıiletkenin EDX spektrumlarını göstermektedir. EDX analizleri 1 µm'lik bir noktaya odaklanılarak ve yaklaşık (0,89µm x 0,44µm)'lik bir alanın taranması ile gerçekleştirilmiştir. Kristal büyütme işleminde önem arz eden stokiometrik oranlar belirlenirken; Galyum elementi ağırlıkça %48,890 selenyum elementi ise ağırlıkça %51,109 olarak alınmıştır. Ga elementinden yaklaşık 0,05 g azaltılmış yerine In elementi ilave edilmiştir. EDX sonuçları incelendiğinde Galyum elementi ağırlıkça %43,20 selenyum elementi %52,80, indiyum katkı elementi %1,52 ve oksijen elementi ise %2,48 olarak verilmiştir. Numunelerin farklı noktalarında yapılan analizlerin sonucu olarak Ga⁺² ve O⁻² (oksijen) elementinin beklenildiği gibi malzemenin her tarafına homojen bir biçimde ve Ga⁺² elementi GaSe tek kristalinde uniform bir şekilde dağılmıştır. GaSe tek kristalinde bileşik oluşturmayan oksijen yüzdesinin çok düşük olduğunu söylenebilir. Qasrawi and Saleh (2008) tarafından buharlaştırma yöntemiyle büyütülen GaSe: Cd materyallerinde sunulan atomik oran yüzdeleri %48,16 Galyum ve %51,84 Selenyum olarak ve büyüyen tabakaların Ga, %44,9, Se; %49,74 ve Cd: %5,36 atomik yüzdelere sahip olduğu bulunmuştur. Bu verilerle çalışmamızda büyütülen GaSe:In numunesi ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca düşük bir miktarda oksijen elementinin Galyum ile bağ yaptığı belirlenmiştir. GaSe:In bileşiğinin analizi esnasında herhangi bir safsızlık oluşumu gözlenmemiş ve bu sonuç SEM görüntülerinde açıkça görülmekte olup XRD kırınım pikleriyle de doğrulanmıştır.

Sonuç olarak; In katkılı GaSe (GaSe:In) tek kristalli Bridgman/Stockbarger tekniği kullanılarak büyütülmüştür. Yapısal yüzey morfolojisi XRD, SEM ve EDX teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Teknolojik uygulamalarda, nanometre mertebesinde tabakalara sahip olan yarıiletkenlerin önemi oldukça büyüktür. Nano teknoloji, elektronik, sağlık, çevre ve bilgisayar bilimindeki ilerlemeler yarıiletkenlerin özelliklerinin araştırılması ile mümkün olmuş ve böylece teknolojik gelişmeler hız kazanmıştır. Son zamanlarda elde edilen nano ve mikro kalınlıklı yarıiletkenler, katıların yapısal ve fiziksel özellikleri arasındaki ilişkiyi araştırmada ve entegre devreler, optik ile ilgili cihazlar, anahtarlama ve manyetik bilgi depolayan sistemler gibi uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Katıhal elektronığında harcanan malzemenin ve işçiliğin azaltılması, kolay ve verimli şekilde büyütülmesi, büyütme zamanının kısaltılması, teknolojinin basitleştirilerek maliyetinin düşürülmesi yönünde yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları, ikili yarıiletken malzemelerin üzerine dikkatleri çekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] C. De Blasi, D. Manno, G. Micocci ve A. Tepore, "Optical absorption and structure of thermally annealed gallium selenide thin films", Fiz.Tekh. Poluprovodn, 23, 505-507 (1989).
- [2] M.M. Abdullah, G. Bhagavannarayana ve M.A. Wahab, "Controlled synthesis and structural characterization of polycrystalline GaSe", J. Mater Science, 45, 4088-4092 (2010).
- [3] U. Schwarz, D. Olguin, A. Cantarero, M. Hanfland ve K. Syassen, "Effect of pressure on the structural properties and electronic band structure of GaSe", Phys. Stat. Sol. (B), 244(1), 244-255 (2007).
- [4] B. Gürbulak, M. Yıldırım, H. Efeoğlu, S. Tüzemen ve Y.K. Yoğurtçu, "Temperature Dependence of Galvanomagnetic Properties for Gd Doped and Undoped p-Type GaSe", J. Appl. Phys, 83 (4), 2030 (1998).

- [5] M. Parlak, A.F. Qasrawi ve Ç. Erçelebi, "Growth, electrical and structural characterization of β -GaSe thin films", *Journal of Materials Science* 38, 1507-1511 (2003).
- [6] I. Shih, C. H. Champness ve A.V. Shahidi, "Growth by directional freezing of CuInSe_2 and diffused homojunctions in bulk material", *Solar Cells*, 16(1-4), 27-41 (1986).
- [7] T. Irie, S. Endo ve S. Kimura, "Electrical-Properties of p-type and n-type CuInSe_2 Single-Crystals", *Japanese Journal of Applied Physics* 18 (7), 1303-1310 (1979).
- [8] G.B. Williamson ve R.C. Smallman "III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum", *Philosophical Magazine*, 1(1), 34-36 (1956).
- [9] Z. Strnad, "Glass-Ceramic Materials", *Glass Science and Technology*, 8, 161 (1986).
- [10] S.M. Souza, C.E.M. Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi ve P.S. Pizani, "Structural, thermal and optical studies of mechanical alloyed $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ mixture", *Solid State Communications* 139, 70-75 (2006).
- [11] C. H. Ho, C.C. Wu ve Z.H. Cheng, "Crystal structure and electronic structure of $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ series layered solids", *Journal of Crystal Growth*, 279, 321-328 (2005).
- [12] W.C. Huang, S. Hsiang, Y.K. Hsu, C.C. Wang ve C.S. "Chang, Al Schottky contact on p-GaSe, Süperlattices and Microstructures", 40, 644-650 (2006).
- [13] O. Yutaka, T. Tadao, S. Fumikazu, K. Atsushi, N. Jun-ichi, S. Tetsuo ve S. Ken, "Liquid-phase epitaxy of GaSe and potential application for wide frequency-tunable coherent terahertz-wave generation", *Journal of Crystal Growth*, 310, 1923-1928 (2008).
- [14] D.H. Mosca, N. Mattoso, C.M. Lepienski, W. Veiga, I. Mazzaro, V.H. Etgens ve M. Eddrief, "Mechanical properties of layered InSe and GaSe single crystals", *Journal of Applied Physics*, 91 (1), 140-144 (2002).