



InSe ve InSe:Zn YARIİLETKENLERİN BRIDGMAN/STOCKBARGER TEKNİĞİYLE BÜYÜTÜLMESİ ve YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Bekir GÜRBULAK* Songül DUMAN, Salih Zeki ERZENOĞLU, Mehmet ŞATA, Afsoun ASHKHASİ, Mutlu KUNDAKÇI, Muhammet AKSOY, Muhammet YILDIRIM

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

ÖZET

Dünya nüfusunun hızla artması, petrol rezervlerinin gün geçtikçe azalması ve iklim değişikliklerinden dolayı, çevre dostu enerji kaynaklarının belirlenmesi öncelikli konulardan birisi olarak ortaya çıkmaktadır. Bu maksatla, uygulama alanlarının çok olduğu ve karakteristiklerinin tam olarak belirlendiği yarıiletkenlere ihtiyaç duyulmaktadır. A^{III}B^{VI} yarıiletken kristallerin büyütülmesi ve araştırılmasıyla yarıiletken teknolojisinde büyük ilerlemeler sağlanmıştır. Elde edilen bütün sonuçlar analiz edilerek nano ve optoelektronik teknolojisi için önemli olan bu kristallerin karakteristikleri detaylı olarak araştırılmıştır. InSe ve InSe:Zn ikili yarıiletken bileşikler, 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 spektroskopisi (EDX) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD sonuçları, büyütülen numunelerin hekzagonal kristal yapıya sahip olduklarını ve Zn katkılamanın pik şiddetlerini artırdığını göstermiştir. XRD sonuçları kullanılarak, örgü parametreleri InSe için $a=b=4.002 \text{ \AA}$, $c=17.160 \text{ \AA}$ ve InSe:Zn (0012) için ise $a=b=5.845 \text{ \AA}$ ve $c=16,788 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. SEM sonuçlarından, ortalama tanecik büyüklüğünün sırasıyla, InSe için 42-155 nm ve InSe:Zn için 50-125 nm aralığında olduğu bulunmuştur. EDX sonuçları, In ve Se elementlerinin ağırlıkça %57.04 ve %38.46 olarak yapıda yer aldığını göstermiştir.

Anahtar kelimeler: *InSe, InSe:Zn, Bridgman/Stockbarger Tekniği, XRD, SEM, EDX.*

GROWTH OF InSe and InSe:Zn SEMICONDUCTORS BY BRIDGMAN/STOCKBARGER TECHNIQUE and STRUCTURAL CHARACTERIZATIONS

ABSTRACT

Rapid increase in the world population day by day due to the decrease in oil reserves and climate change, identification of environmentally friendly sources of energy is emerging as one of the priority issues. 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 characteristics of these crystals which are important for the nano and optoelectronic technology will be explored in detail by analyzing the all obtained results. InSe and InSe:Zn binary semiconductor compounds were grown in our crystal growth laboratory by the 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 Zn doping increased the peak intensities. The lattice parameters were calculated to be $a=b= 4.002 \text{ \AA}$, $c = 17.160 \text{ \AA}$ for InSe and $a=b= 5.845 \text{ \AA}$ ve $c = 16.788 \text{ \AA}$ for (0012) InSe:Zn using the XRD results. From the SEM results, it was observed that the average grain size values for InSe and InSe:Zn were between 42-155 nm and 50-125 nm, respectively. EDX results showed that In and Se elements were in weight 57.04% and 38.46% in the structure.

Keywords: *InSe, InSe:Zn, Bridgman/Stockbarger Technique, XRD, SEM, EDX.*

1. GİRİŞ

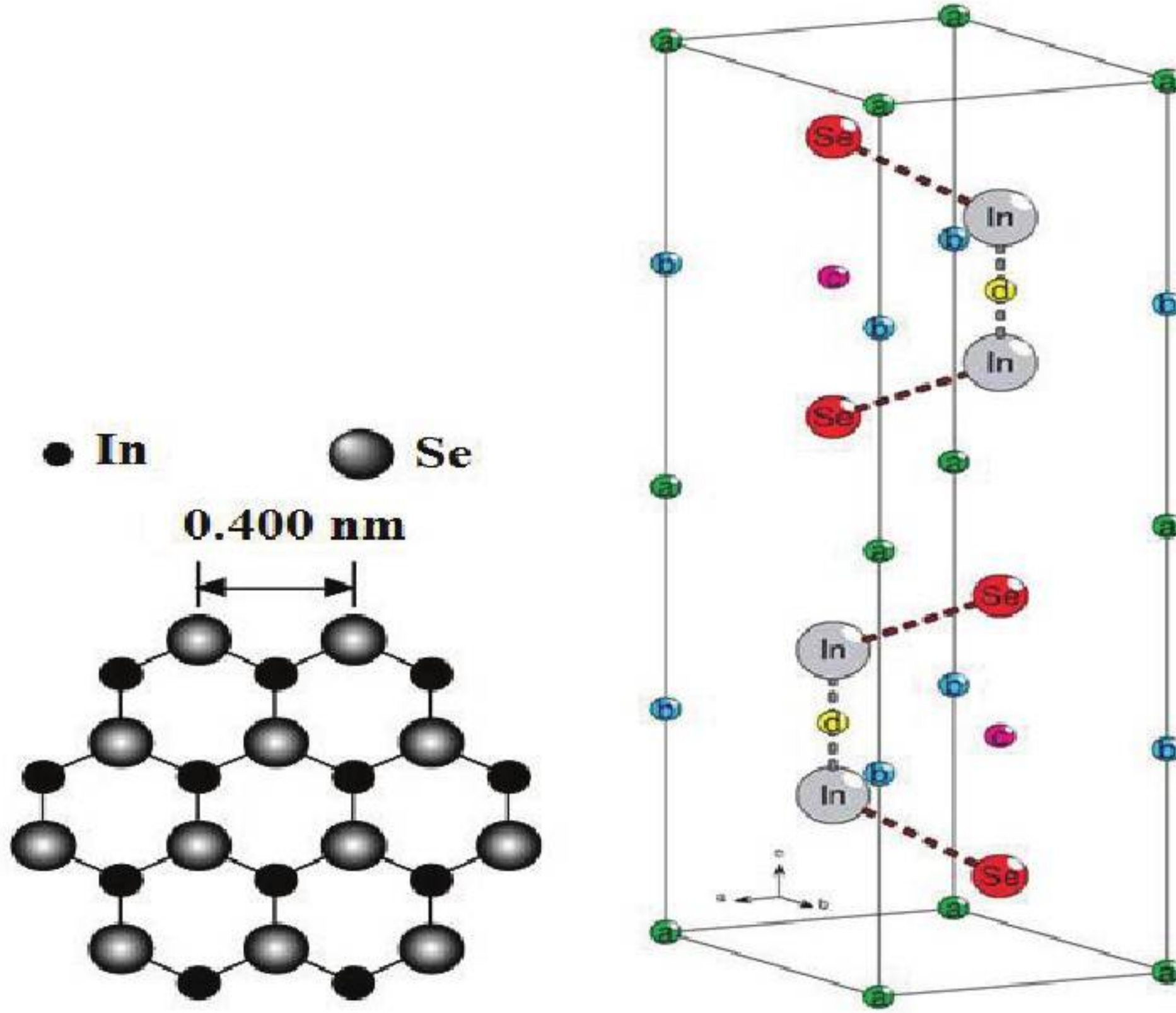
$A^{III}B^{VI}$ yarıiletken kristallerin büyütülmesi ve araştırılmasıyla yarıiletken teknolojisinde büyük ilerlemeler sağlanmıştır. Yarıiletken bileşikler içerisinde III-VI yarıiletken bileşikler ailesi, son otuz yıl içerisinde üzerinde çok sayıda araştırma yapılan gruplardan birisini oluşturur. İkili yarıiletken malzemeler elektronik endüstrisinde önemli bir yer tutmaktadır. Elektronik cihazların gelişmesi, yarıiletkenlerin büyütülmesi, malzemeler üzerinde yapılan çalışmalara ve incelemelere bağlıdır. İkili 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.

Güneş enerjisi dönüşümleri ile ilgili olarak, InSe bileşiğine yüksek mekanik esnekliğinden dolayı ince film hücrelerine alternatif bir aday ve güneş pili olarak kullanılabilir. Düşük yoğunlukta ara yüzey hallerinden dolayı, p-n ve hetero-eklemler için gelecek vadeden bir materyaldir. Tabaka düzlemleri boyunca kolayca yarılr ve kimyasal dağlama veya mekanik parlatma işlemleri yapılmaksızın son derece düzgün ve parlak yüzeyler elde edilebilmektedir. Bu yarıiletkenin uygulamalardaki dezavantajları ise; mekanik olarak zayıftır ve numune hazırlama aşamasında kristaller de çatlaklar veya deformasyona uğrayabilirler. Derin tuzak seviyeleri olarak davranan çok sayıda kusur içermektedirler.

İndiyum monoselenit yapısı ile ilgili ilk yapılan araştırmalarda InSe kristalinin rombohedral yapıda büyüdüğünü ve latis parametrelerinin $a=4,02 \text{ \AA}$, $c=25,05 \text{ \AA}$, $z=6$ olduğu belirtilmiştir [1]. Yapılan bir diğer araştırmada da Bridgman-Stockbarger metoduyla büyütülen numunelerin hekzagonal yapıya sahip oldukları ve diğer araştırmacıların bulduğu değerlerden çok farklı olarak latis parametreleri $a=19,2\pm 0,1 \text{ \AA}$, $c=4,00\pm 0,12 \text{ \AA}$ olarak bulmuş ve uzay grubunu ise $C6_3 - D_6^6$ olarak belirlediği rapor edilmiştir [2]. Başka bir çalışmada ise elektron difraksiyon metodu kullanarak, ince film metoduyla büyütülen InSe tek kristalinin hekzagonal yapıda olduğu, simetrisinin $P6_3/mmc-D_{6h}^4$ olduğu, latis parametrelerinin ise $a=4,04 \text{ \AA}$, $c=16,93 \text{ \AA}$, $z=4$ (z , her bir tabakadaki atom sayısı) olduğu tespit edilmiştir [3]. Yapılan başka bir araştırmada ise InSe ikili bileşiğinin $P6_3/mmc$ simetrik ve $a= 4,005 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c= 16,640 \pm 0,004 \text{ \AA}$ latis parametrelerine sahip hekzagonal yapıya olduğu belirlenmiştir [4]. Diğer bir araştırma grubu da InSe kristalinin $R3m$ rombohedral yapıya sahip olduğunu ve latis parametrelerinin ise $a=4,00 \text{ \AA}$, $c=25,32 \text{ \AA}$, $z=6$ olduğunu tespit etmiştir [5]. Ayrıca yapılan başka bir çalışmada da InSe ikili bileşiğinin örgü parametrelerinin $a=4,0046 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c=24,960 \pm 0,004 \text{ \AA}$ olduğunu belirtilmiştir [6].

Yapılmış olan bir araştırmada InSe ve InSe:Dy tek kristallerini doğrudan soğutma metoduna benzer bir metotla büyüterek, büyütülen numunelerde herhangi bir boşluk ve çatlığa rastlanılmadığı gibi numune yüzeyi ayna gibi parlak olduğu gözlenmiştir[7]. Benzer sonuçlar yapılan diğer çalışmalar tarafından da tayin edilmiştir. [8, 9]. InSe ince filmleri, 10^{-5} torr basınç seviyesinde cam altlık üzerinde vakum buharlaştırma metodu ile büyütülmüştür. SEM ve XRD ile filmlerin yapısal özellikleri araştırılmıştır. X-ışınları spektrumu filmlerin farklı tavlama sıcaklıklarında tümünün polikristal olduğunu açığa çıkarılmıştır. Yapılan çalışmada büyük faz oluşumları tavlama sürecine çok duyarlı olup, kırınım pik yoğunlukları tavlama sıcaklığı arttıkça artmaktadır. Cam taban üzerindeki InSe ince filmlerin yüzey morfolojisi SEM kullanılarak analiz edilmiştir [10].

Yarıiletkenler genellikle tek kristal şeklinde büyütülmektedir. Tek kristallerin özellikleri sadece kimyasal bileşimlerine bağlı olmayıp, yapı içerisindeki atomların dizilişine de bağlıdır. İndiyum III-A grubu elementi olup, atom numarası 49, kütle numarası 114.818, selenyum ise VI grubunda yer alır. Atom numarası 34, kütle numarası ise 78.960 'dır. İndiyum monoselenid (InSe) GaSe ve GaS gibi $A^{III}B^{VI}$ gurubu da tabakalı yapıya sahiptir. Bu tabakalı yapı üç boyutta Van der Waals kuvvetleri ve iki boyutta tabakalar düzleminde sınırlanan kovalent bağ ile karakterize edilmektedir. InSe tek kristali Se-In-In-Se yapıda kristalleşmektedir. In-Se sistemlerin zengin faz diyagramı In_4Se_3 , InSe, In_5Se_6 ve In_2Se_3 olabileceğini ve InSe'nin iki farklı yapıda olduğu belirtilmektedir. Birincisi $a=4.00 \text{ \AA}$, $c=25.32 \text{ \AA}$ ve $z=6$ latis parametrelerine sahip R3m rhombohedral yapı, ikincisi ise $a=4.0 \text{ \AA}$ ve $c=16.640 \text{ \AA}$ latis parametrelerine sahip $P6_3$ hegzagonal yapıdır. Bazı araştırmacılar tarafından büyütülen numunelerde yapılan X-ışını analizi sayesinde bu kristallerin rhombohedral yapıda oldukları ve uzay grubunun ise R3m olduğu tespit edilmiştir [11, 12]. Benzer şekilde yapılan diğer bir araştırmada indiyum monoselenidin GaSe, GaTe, GaS gibi $A^{III}-B^{VI}$ ailesine ait ve γ politip ile uyumlu rhombohedral yapıda ve R3m uzay grubuna ait bir yarıiletken olduğu belirtilmiştir [13]. Başka bir çalışmada ise InSe tabakalı yapıya sahip numunenin, erime sıcaklığının $660 \text{ }^\circ\text{C}$ ve siyah renkli bir bileşik ve yoğunluğunun 5.53 g.cm^{-3} olduğu ve yapılan analiz sonucunda valans band yapısının kristalin tabakalı yapısının kristal alan anizotrop karakteristiğini gösterdiğini belirtmiştir [14]. InSe ve GaSe tek kristallerin x-ışınları kırınımı kullanılarak yapısal analizlerinden külçe kristallerinde iyi bir düzen oluşturduğu ve ard arda gelen iç tabakalarda γ -tipin baskın oluşturduğu gözlemlenmiştir. InSe'nin dört farklı politipi olup zengin faz diyagramları In_4Se_3 , InSe, In_2S_3 , In_5Se_6 olduğu bilinmektedir. InSe, Se-In-In-Se tabakaları şeklinde kristalleşir [15]. Renkleri koyu siyah olup, D_{3h}^1 , D_{6h}^4 ve C_{3v}^5 uzay grubuna sahiptirler. Birim hücresi Şekil 1 'de verildiği üzere, atomik tabakalar Se-In-Se-In ardışık olarak dört katlı paket şeklindedir [16, 17, 18].



Şekil 1. β -InSe yarıiletken bileşiğinin birim hücresi perspektif görünüşü.

InSe tek kristali üzerine olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Yapıya katılan nadir toprak elementleri (NTE) bu kristalin elektrik ve optik özelliklerini oldukça değiştirmektedir. Bu amaçla bazı araştırmacılar Bridgman-Stockbarger metodunu kullanarak InSe ve InSe:Er tek kristallerini büyütmüş ve yapılan bu çalışmada ısı prop tekniği kullanılarak InSe ve InSe:Er numunelerinin n tipi iletkenliğe sahip oldukları tespit edilerek, InSe ve InSe:Er tek kristalleri için bağlanma enerjileri sırasıyla 20,5 meV ve 21,0 meV olduğu bulunmuştur. 300 K'de InSe tek kristali için direkt yasak enerji aralığı 1,256 eV ve InSe:Er'de ise 1,253 eV olarak hesaplanmıştır[19]. Benzer sonuçlar yapılmış olan önceki çalışmalarla [8, 9] teyit edilmiştir.

İndiyum monoselenit (InSe) ince filmleri cam taban üzerine kaplanan indiyum kalay (tin) oksit üzerine büyütülmüş ve yapısal analizi ve morfolojisi XRD, SEM, EDX ve Raman Spektroskopisi teknikleri kullanılarak çalışılmıştır. Hazırlanan numuneler In_2Se_3 ve InSe fazlarını içerdiği XRD ve Raman çalışmaları ile doğrulanmış ve SEM görüntüleri filmdeki indiyum miktarı arttıkça taneciklerin büyüklüklerinin arttığını göstermiştir [20]. InSe ince filmleri çeşitli sıcaklıklardaki cam lama üzerinde termal buharlaştırma tekniği ile elde etmişlerdir. X-ışınları kırınımı analizi daha yüksek sıcaklıktaki (400°C) tabanda büyütülen filmlerde amorf yapının polikristale dönüştüğünü göstermiştir. Polikristal filmlerin hegzagonal yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Bu filmlerin bileşenleri EDX ile karakterize

edilmiş ve yüzey analizi de SEM ile yapılmıştır [21]. InSe ince filmler 160°C sıcaklığındaki cam altlıklar üzerine buharlaştırma tekniği ile elde edilmiştir. En düzgün ince filmler 6 saat boyunca 200°C'de tavlama neticesinde elde edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında iki ana tema üzerinde durulmaktadır. Bunlar Zn katkılı ve katkısız InSe ikili kristallerinin Bridgman/Stockbarger metoduyla büyütülmesi ve büyütülen kristallerin yapısal analizlerinin gerçekleştirilmesidir.

2. InSe ve InSe:Zn KRİSTALLERİNİN BÜYÜTÜLMESİ

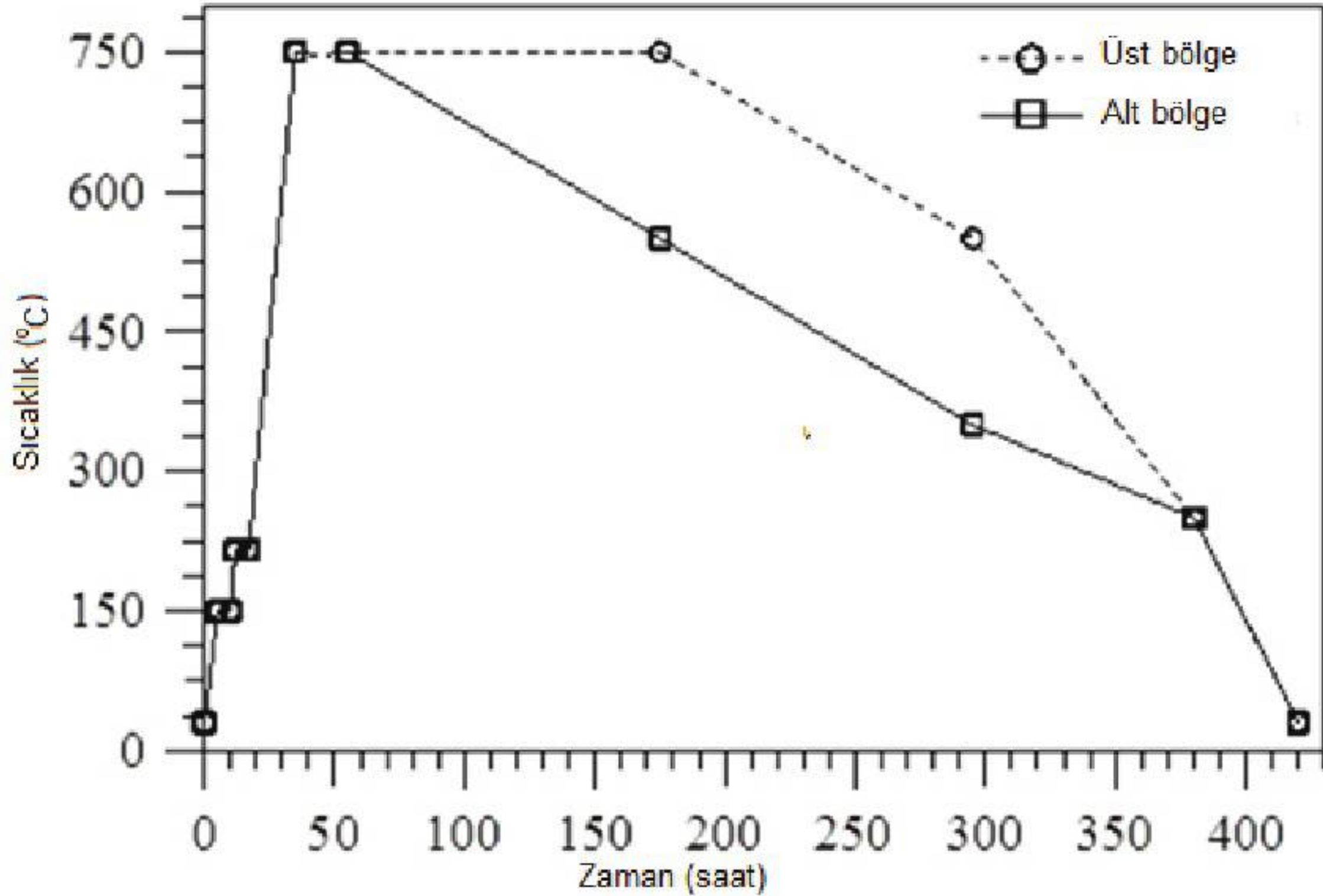
Kristal, belirli bir yerleşim düzeni içerisinde bir araya gelen atomların ortaya koydukları yerleşim düzeninin üç boyutta tekrarı ile meydana gelir. Büyütülmek istenen kristallerin özelliklerine göre çeşitli kristal büyüme metotları geliştirilmiştir.

Stockbarger metoduyla kristal büyüme Bridgman tekniğinin geliştirilmiş şeklidir. Bridgman tekniğinde sabit sıcaklık gradiyentine sahip sabit fırın içinde ampul hareketliken Stockbarger metodunda ampul ve fırın hareketli olmayıp fırın tüpünün sıcaklık gradiyenti belirli adımlarla düşürülür. Birinci durumda büyütülmek istenilen kristal, fırın tüpü boyunca oluşan sıcaklık gradiyenti boyunca yatay veya düşey olarak hareket ettirilebilir. Bu metotlara sırasıyla yatay Bridgman ve düşey Bridgman metotları denilmektedir. Bu metotla kristal büyütmek için genellikle iki zonlu veya üç zonlu fırınlar kullanılmaktadır. Fırının üst zonu bileşiğin erime sıcaklığından 50-100°C fazla, alt zonu ise 50-100°C düşük sıcaklıklarda tutulur. Büyütme ampulü soğutma bölgesine girecek şekilde ucu aşağı doğru olacak pozisyonda yönlendirilir. Bu kristalin bir doğrultuda büyümesini sağlar. Konik şeklindeki uçların en uygun tüp şekilleri olduğu gözlenmiştir. Silika ile etkileşmeyen fakat onun yumuşama sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta eriyen elementler silika ampul içinde büyütülebilir. Silika ampul oturma sıcaklık gradiyenti boyunca sabit hızlarla indirilmesi için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Potanın oturma bir metal çubuk üzerine oturtulur. Bu çubuk mekanik olarak ya elle ya da bir elektrik motoru ile aşağı indirilir. İnce hız 0.05-0.10 cm/saat arasında değişmektedir. Daha nitelikli kristaller için daha düşük iniş hızları gerekmektedir. Silika ampulün bir seramik çubuk yerine bir metal çubuk üzerine oturtulmasının sebebi ısı akışının kristal boyunca olmasını sağlamak içindir. Fırın içindeki izoterm yatay doğrultuda oluşmaktadır. Bunun sonucu olarak büyüyen kristal, katı-sıvı ara yüzeyindeki sıcaklık izoterm eğrileri de yatay doğrultuda oluşur.

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

Komponent elementlerin ön reaksiyonu için kapatılmış ampuller kanthal DSD-Cr-Al-Fe alaşımı telden tasarlanan 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 [22, 23] 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 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. InSe ve InSe:Zn numunelerini büyütme işleminde uygulanan program.

Şekil 2'den görüldüğü gibi, InSe ve InSe:Zn termal iletkenlik sonucu indiyumun reaksiyona girip selenyumu eriteceği göz önünde bulundurularak fırının alt ve üst zon sıcaklıkları sırasıyla 1 saat içerisinde 160°C'ye yükseltilmiş, indiyumun erime sıcaklığından ($In_{e,s}:157^{\circ}C$) yukarı olmasına ve selenyumun erime sıcaklığından ($Se_{e,s}:221^{\circ}C$) aşağı olmasına dikkat edilerek In ile Se arasında reaksiyon başlatılmıştır. Bu durum ampul içerisinde meydana gelen sıcaklığın ve basıncın ani artmasını engelleyecektir. Bu sıcaklıkta 3 saat bekletildikten sonra, 2 saat içerisinde 215°C'ye çıkılmış ve bu sıcaklıkta 4 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, 25 saatte 700°C'ye çıkılıp 15 saat bekletilmiş ve 4 saat indiyum ve selenyumun homojen dağılımını sağlamak için fırın $\approx 40^{\circ}$ lik açı yapacak şekilde aşağı-yukarı hareket ettirilerek çalkalanma işlemine maruz bırakılmış ve fırın yatayla 60-70°lik açı yapacak şekilde sabitleştirilmiştir.

Daha sonra fırının üst zon sıcaklığı sırasıyla önce, 110 saat 700 °C'de sabit tutulmuş, 130 saatte 550 °C'ye, 70 saatte 250 °C'ye ve 50 saatte 30 °C'ye düşürülmüştür. Fırının alt zon sıcaklığı ise 130 saatte 550 °C'ye, 70 saatte 250 °C'ye ve 50 saatte 50 °C'ye düşürülmüş ve fırının elektrik bağlantısı devre dışı bırakılmıştır. Böylece aynı anda ve aynı büyütme programı kullanılarak, InSe ve InSe:Zn tek kristallerini büyütme işlemi 17 gün 22 saatte tamamlanmıştır.

Fırından çıkarılan ampuller, uygun bir kesici yardımıyla kesilerek külçeler, herhangi bir zor veya deformasyona uğramaması sağlanmıştır. Kristalin kirlenmesinden kaçınmak için, külçenin çok temiz bir ortamda muhafaza edilmesi gereklidir.

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, $\beta = \frac{\lambda}{D \cos\theta} - \epsilon \tan\theta$ eşitliğinden de hesaplanmaktadır [24].

Kristalin zorlanma derecesi aşağıdaki formül ile bulunur:

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

Dislokasyon yoğunluğu (δ), kristal birim hacmi başına, a kristalin örgü sabiti olmak üzere dislokasyon çizgi uzunluğu olarak tanımlanır ve $\delta = \frac{15\epsilon}{axD}$ formülü kullanılarak hesaplandığı gibi, dislokasyon yoğunluğu, aşağıdaki eşitlik kullanılarak ayrıca hesaplanmaktadır [24].

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

Tabakalı numunenin birim alan başına kristalsayısı (N) [24].

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

ile verilir. Burada D : tanecik büyüklüğü ve t ise numune kalınlığıdır. Bu deneysel çalışmada kullanılan InSe, 48 μm ve InSe:Zn için 51 μm '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), 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 [25].

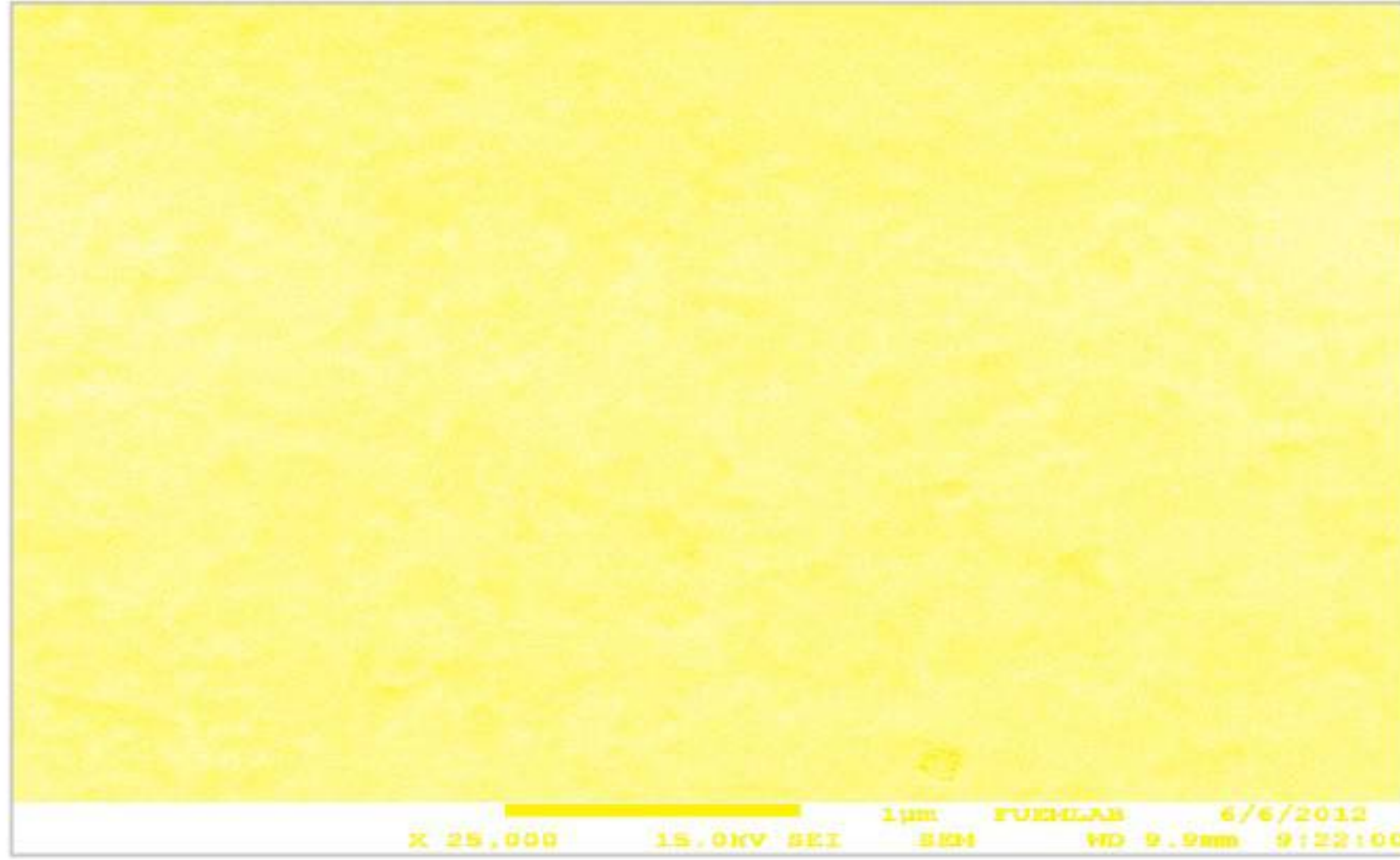
$$\sigma^2 = \left(\frac{K\lambda}{\sin\theta}\right)^2 \cdot \left[\left(\frac{\beta \cos\theta}{K\lambda}\right)^2 - \frac{1}{d_s^2}\right] \quad (6)$$

(σ değerindeki azalma numune yaşlanması ile de ilişkilidir ve değeri yaklaşık olarak $\sigma = \% 0.2 = 0.002$ 'dir [26].

4. BULGULAR

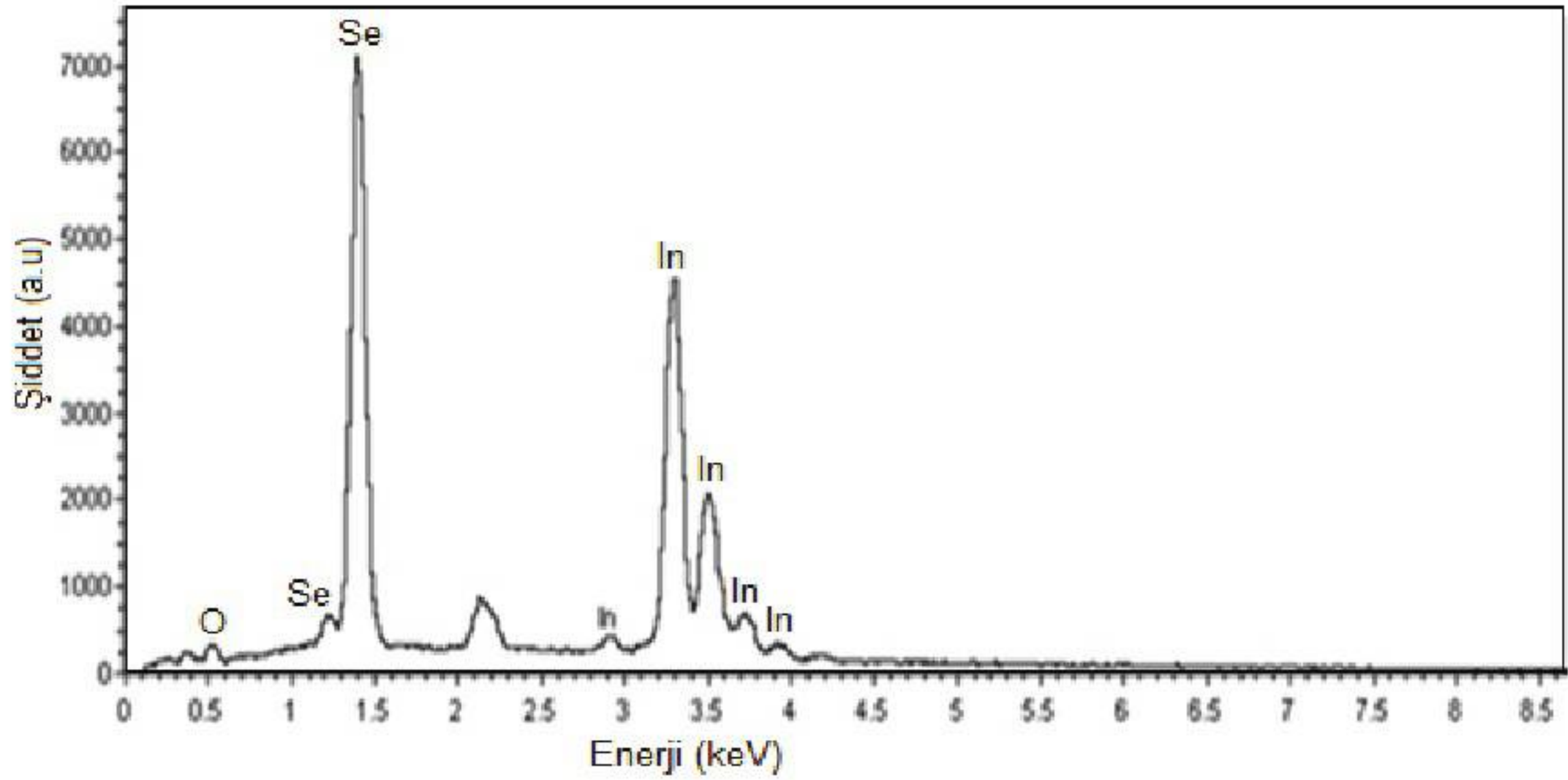
Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülen teknolojiye yer bulmaya aday $A^{III}B^{VI}$ bileşiklerinden InSe ve InSe:Zn yarıiletken bileşiklerinin, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), EDX (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumu) ve XRD (X-ışınları Kırınımı) ölçümleri alınarak değerlendirilmeleri yapılmıştır.

InSe ve InSe:Zn ikili bileşiklerin Bridgman/Stockbarger metodu ile büyütülmesinin yüzeysel görüntüleri SEM tekniği ile elde edilmiştir. Maddelerin yüzey tabakalarını inceleme tekniklerinden en çok kullanılanlardan birisi SEM tekniğidir. Görüntüleme işleminin net ve kaliteli olması için InSe ve InSe:Zn numunelerinin yüzeyi altın ile kaplanmıştır. Altın elektron demeti ile numune arasındaki iletimi sağlamaktadır. InSe ve InSe:Zn ikili bileşiklerinin 15 kV'de 25000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 3'de SEM görüntülerinden InSe ikili bileşiğin homojen bir yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir. InSe bileşiğinin SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre hekzagonal yapıda büyüdüğünü ve taneciklerin ortalama büyüklüğü yaklaşık olarak 40-150 nm civarında olduğu bulunmuştur.



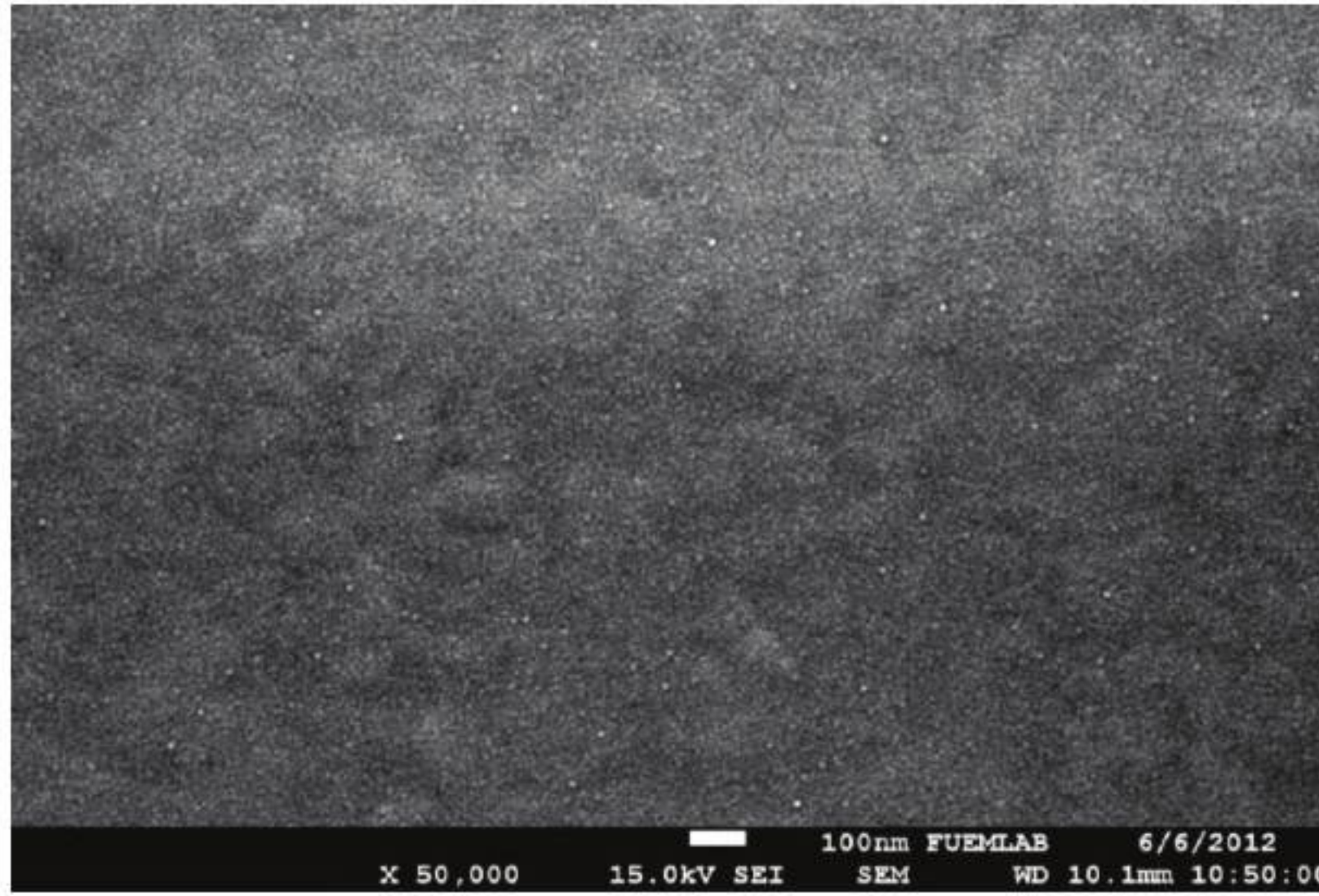
Şekil 3. InSe ikili bileşiğin SEM görüntüsü.

Bileşiklerin içinde hangi elementlerin olduğu ve bu elementlerden yüzde atomik olarak ne kadar yapıda var olduğunu belirlemek için EDX analizi yapılmış ve Şekil 4'de InSe ikili bileşiğin EDX grafiği verilmiştir.

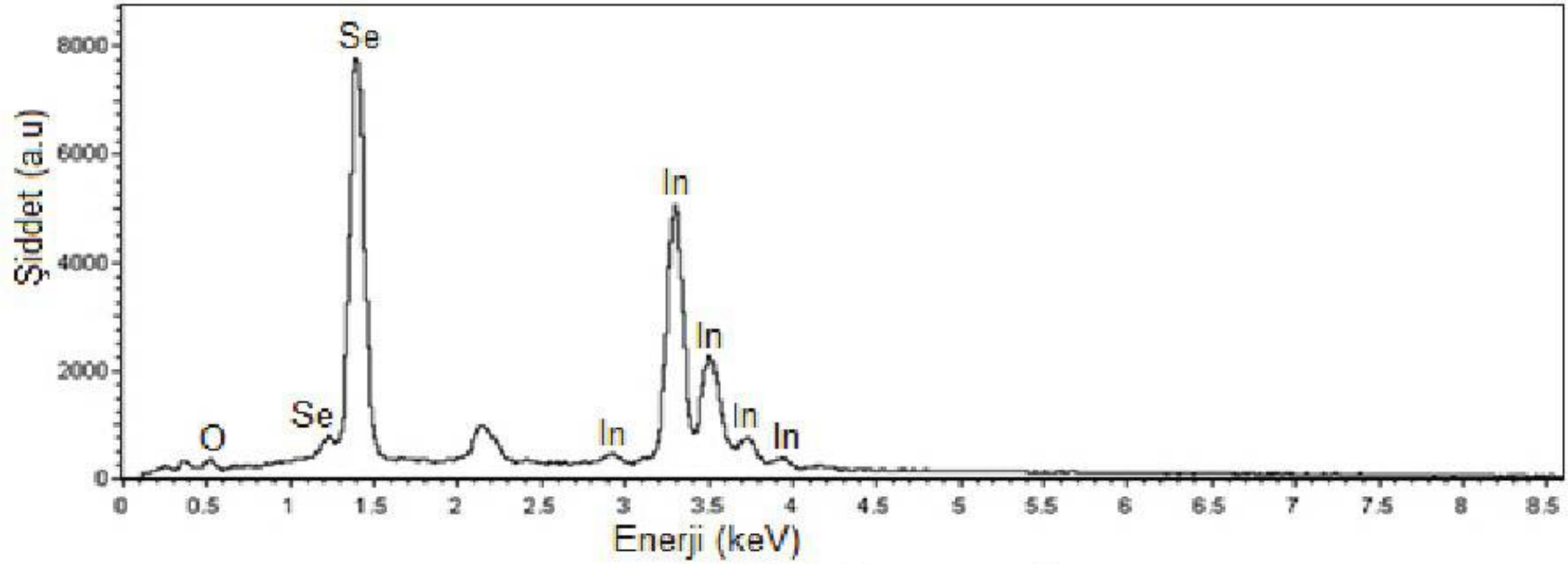


Şekil 4. InSe ikili bileşiğin EDX spektrumu.

Şekil 5’de InSe:Zn ikili kristalin SEM görüntüsü ve Şekil 6’da de EDX grafiği gösterilmektedir. %0.01 oranında katılan gümüş elementi InSe bileşiğinin yapısında değişmeye sebep olmamıştır. SEM görüntülerine göre taneciklerin ortalama büyüklüğü yaklaşık olarak 75-120 nm civarında olduğu gözlenmiştir. Ayrıca filmlerin düz ve homojen yüzeye sahip oldukları bulunmuştur. InSe ve InSe:Ag ikili yarıiletkenlerin SEM görüntüleri incelendiğinde tanecik büyüklüklerinin birbirlerine yakın oldukları ve yüzeylerinin parlak, homojen olarak büyüdüğü, büyütülen numunelerin farklı yerlerinden alınan EDX spektrumlarının birbirine yakın çıkması, yüzeyin yüksek homojenliğe sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Bu sonuçlara yakın değerler [21] tarafından da bulunmuştur.

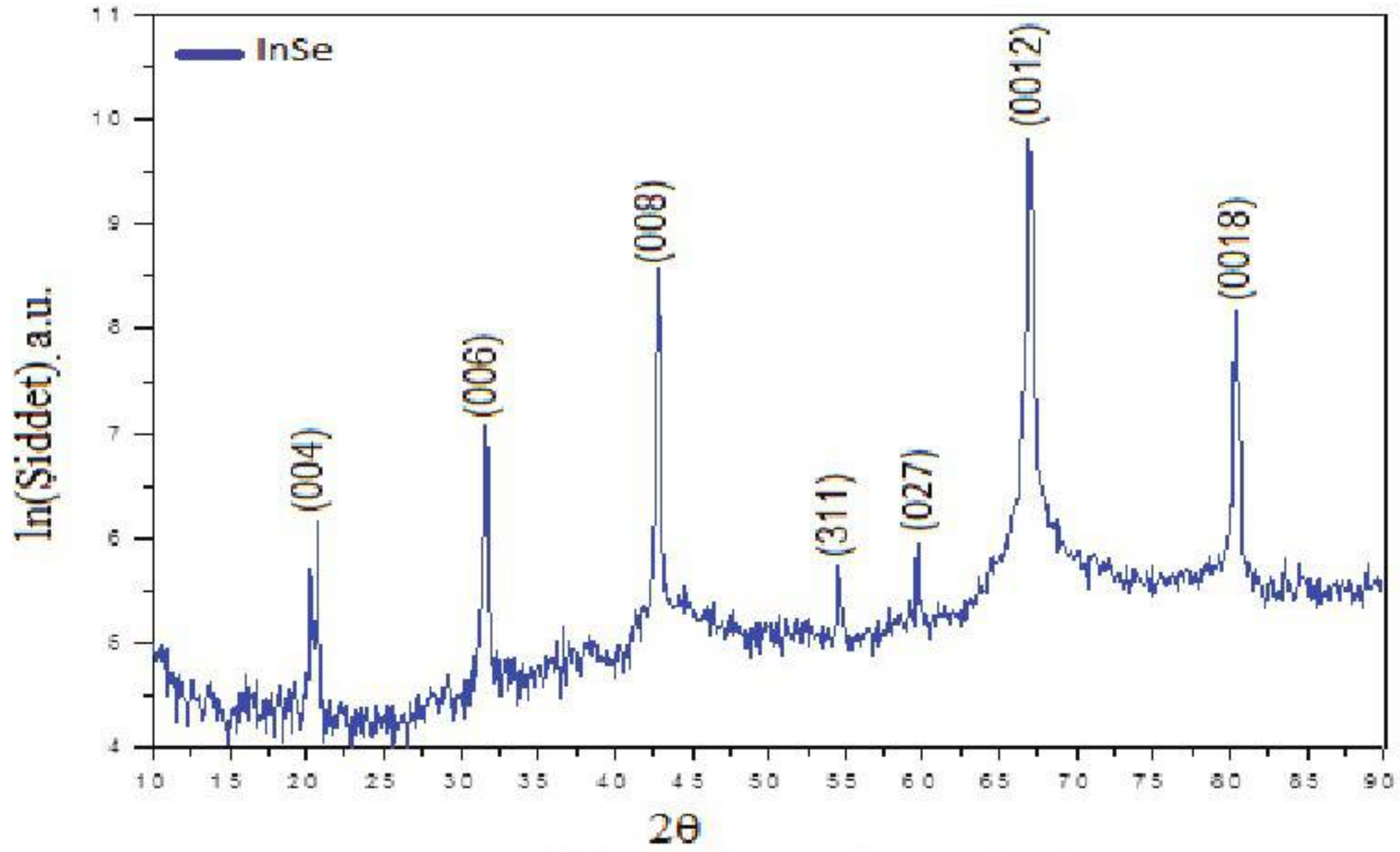


Şekil 5. InSe:Zn ikili bileşiğin SEM görüntüsü.

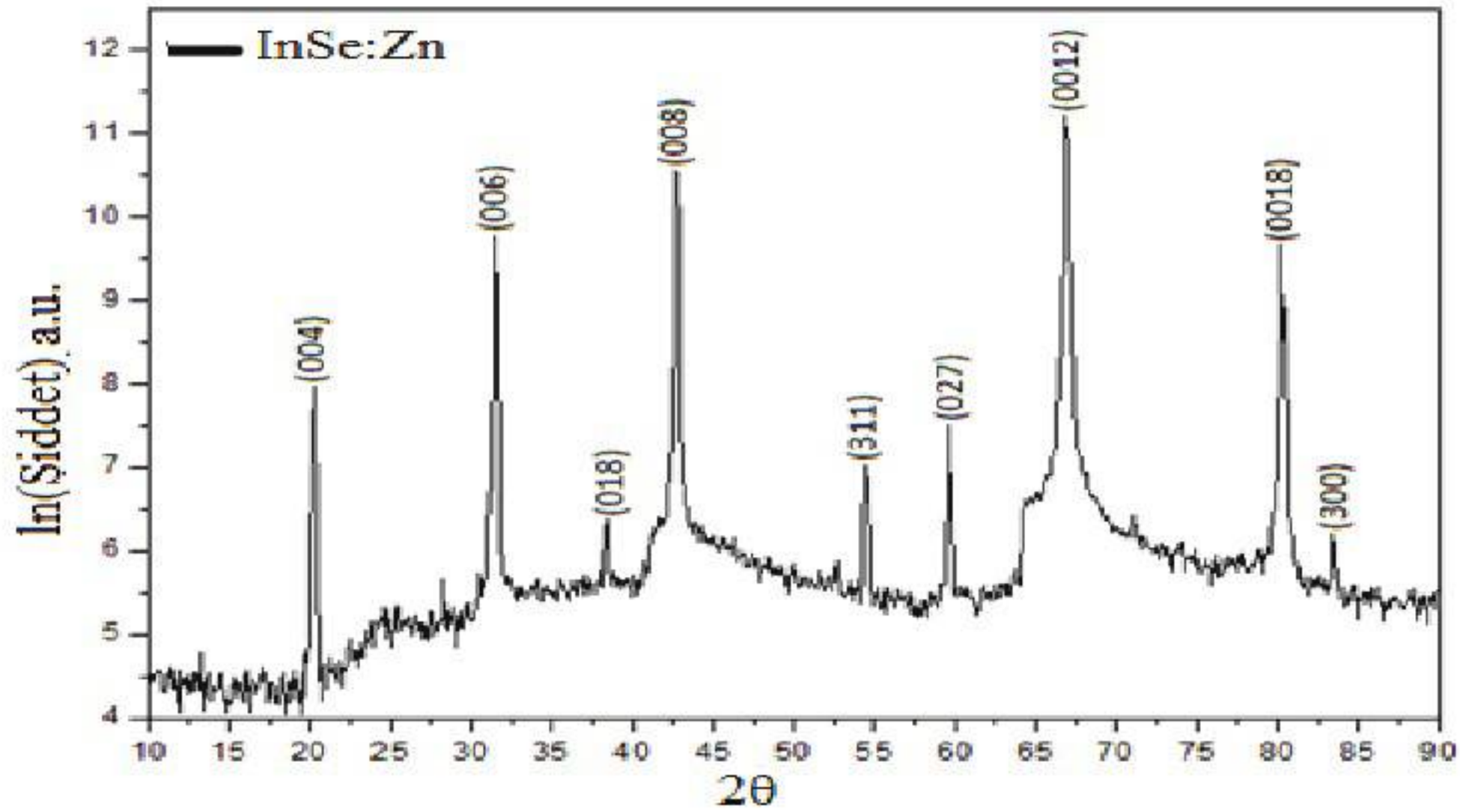


Şekil 6. InSe:Zn ikili bileşiğinin EDX spektrumu.

Büyütülen InSe ve InSe:Zn ikili yarıiletkenlerinin yapısal analizi Cu K_α radyasyonu kullanan 10° 'den 90° 'ye değişen 2θ ve $0,1^\circ \text{ s}^{-1}$ tarama oranını kullanan ve dalga boyu $\lambda=1,54050 \text{ \AA}$ olan (Rigaku Miniflex) x-ışını kırınım cihazı ile yapılmış ve elde edilen kırınım desenleri Şekil 7-8'de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 7. InSe ikili bileşiğin XRD kırınım deseni.



Şekil 8. InSe:Zn ikili bileşiğin XRD kırınım deseni.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bridgman/Stockbarger metodu ile büyütülen InSe ve InSe:Zn kristallerinin ayna gibi parlak, pürüzsüz ve temiz yüzeylere sahip oldukları 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 kristalleri büyütme işlemi 12 günde tamamlanmış ve ısı-prob tekniği kullanılarak bu numunelerin ısı işlem metoduyla n-tipi elektriksel iletkenliğe sahip oldukları belirlenmiştir. InSe ve InSe:Zn kristallerinin EDX, SEM ve XRD analizleri incelenerek hesaplanan bazı parametreleri Çizelge 1’de verilmiştir.

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

Pik	Numune	2θ	D , (nm)	ε , ($\text{lin}^{-2}\text{m}^4$) $\times 10^{-4}$	δ , (lin/m^2) $\times 10^{14}$	N , (m^{-2}) $\times 10^{17}$
(004)	InSe	20.68	58.13	5.91	2.959	2,44
	InSe:Zn	20.15	58.48	5.92	2.924	2.55
(006)	InSe	31.62	64.27	5.78	2.420	1.80
	InSe:Zn	31.47	60.00	5.79	2.778	2.36
(018)	InSe	-----	-----	-----	-----	-----
	InSe:Zn	38.83	61.05	5.67	2.683	2.24
(008)	InSe	42.85	61.85	5.60	2.614	2.03
	InSe:Zn	42.72	61.83	5.60	2.615	2.15
(311)	InSe	54.51	64.79	5.34	2.382	1.76
	InSe:Zn	54.45	64.76	5.35	2.384	1.87
(027)	InSe	59.71	66.95	5.21	2.230	1.59
	InSe:Zn	59.56	66.34	5.22	2.272	1.74
(0012)	InSe	66.88	69.02	5.02	2.099	1.66
	InSe:Zn	66.77	68.98	5.03	2.101	1.55
(0018)	InSe	80.42	75.40	4.59	1.759	1.12
	InSe:Zn	80.16	75.28	4.60	1.765	1.19
(300)	InSe	-----	-----	-----	-----	-----
	InSe:Zn	83,38	78.303	4.42	1.630	0.998

Büyütülen InSe ve InSe:Zn ikili kristallerin düzlemler arası mesafeleri (d) denklem (7) yardımı ile elde edilmiş, kristal yapı ve bulunan düzlemler arası mesafelerin karşılaştırılması çizelge 2 ’de verilmiştir.

Çizelge 2. InSe ikili yarıiletkenin XRD sonuçları.

(hkl)	Numune	2θ	Şiddet	Şiddet Oranı	d_o	$d_{deney.}$	Yapı
(004)	InSe	20.68	449.07	6.76	4.170	4.290	Hekzagonal
	InSe:Zn	20.15	3037.87		4.324	4.531	
(006)	InSe	31.62	1156.57	14.95	2.773	2.827	Hekzagonal
	InSe:Zn	31.47	17291.24		2.846	2.852	
(008)	InSe	42.85	5228.96	7.28	2.080	2.109	Hekzagonal
	InSe:Zn	42.72	38101.85		2.110	2.139	

(311)	InSe	54.51	308.08	4.37	1.663	1.682	Hekzagona
	InSe:Zn	54.45	1346.80		1.681	1.036	
(027)	InSe	59.71	380.47	4.99	1.536	1.547	Hekzagona
	InSe:Zn	59.56	1898.98		1.551	1.178	
(0012)	InSe	66.88	18343.43	4.06	1.386	1.398	Hekzagonal
	InSe:Zn	66.77	74552.18		1.400	1.185	
(0018)	InSe	80.42	3555.13	4.39	1.187	1.193	Hekzagonal
	InSe:Zn	80.16	15632.99		1.197	1.089	
(300)	InSe	----	-----	----	----	-----	Hekzagonal
	InSe:Zn	83,38	471,38		----	1.155	

InSe ve InSe:Zn ikili yarıiletkenlerin yapısal analizi XRD tekniği ile büyütülmesi gerçekleştirilmiştir. İkili kristallerin XRD sonuçları Şekil 7-8'de verilmiştir. InSe ikili yarıiletkenin XRD sonuçlarına göre büyütülen numunenin hekzagonal yapıda büyümüş olduğu ve en şiddetli pikin $2\theta=66,77^\circ$ 'ye ve diğer piklerin ise (004), (006), (018), (008), (311), (027), (0018) ve (300) düzlemlerine karşılık geldiği gözlenmiştir. Şekil 7-8'den ikili bileşiklerin literatürdeki birçok çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür. $2\theta=20,15^\circ$ olan pik (004) düzlemine karşılık geldiği gözlenmiş ve bu sonuç [10, 21, 27, 28, 29, 30, 31] çalışmalarıyla doğrulanmıştır. $2\theta=31,47^\circ$ olan pik (006) düzlemine karşılık geldiği ve [14, 27, 28, 29, 30, 31, 32] belirlenmiştir. $2\theta=38,83^\circ$ olan pik (018) düzlemine karşılık geldiği gözlenmiş ve bu sonuç 21= Gopal S. Et al. 2005) çalışmaları ile doğrulanmıştır. $2\theta=42,72^\circ$ 'ye karşılık gelen pik (008) düzlemine karşılık geldiği, [29, 30, 31] çalışmaları ile teyit edildiği ve $2\theta=54,45^\circ$ olan pik (311) düzlemi ile eşleştiği ve [27, 33] çalışmalarıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir. $2\theta=59,56^\circ$ olan pik (207) düzlemine karşılık geldiği ve [34] çalışması ile uyumlu olduğu, $2\theta=66,77^\circ$ olan pik (0012) düzlemine karşılık geldiği ve [30, 31] çalışmaları ile ve $2\theta=80,16^\circ$ olan pik (0018) düzlemi ile uyduğu ve [14] ile aynı olduğu görülmüştür. $2\theta=83,38^\circ$ olan pik (300) düzlemine karşılık geldiği düzlemine karşılık geldiği ancak literatürde bu pike rastlanmadığından (*Balitskii et al.* 1998 tarafından bu pike yakın bir pik görülmektedir) bu pikin Zn'nin etkisi ile ortaya çıktığı kanaatine varılmıştır. Ayrıca bu çalışmada büyütülen ikili kristallerin XRD kırınım pikleriyle benzer olmayan (uyuşmayan) çalışmalarda [20, 33, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41] olduğu ve bunun temel sebebi yapılan çalışmaların farklı büyütme teknikleri, stokiometrik oranlar ve büyütme ortamlarının farklı olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

InSe:Zn ikili yarıiletkenin XRD kırınım pikleri incelendiğinde, InSe:Zn kırınım piklerinin şiddetinin artmasına rağmen, kristal tanecik büyüklüğünün birbirine yakın çıktığı gözlenmiştir. InSe ile InSe:Zn ikili yarıiletkenlerine ait olan çizelge 2 ile çizelge 3 karşılaştırıldığında her iki kristalin de bir çoğunun aynı 2θ değerlerinde pik verdikleri ve aynı Miller indislerine sahip olduğu ancak InSe:Zn yarıiletkenin ise Zn katkısıyla iki farklı yeni kırınım piki ortaya çıkmıştır. Bragg kırınımı yasasından yararlanarak InSe:Zn kristaline ait deneysel d değerleri hesaplanmıştır. Yapılan bir araştırmada Bridgman metodu ile büyütülen InSe filmlerin genellikle γ -politipli hekzagonal yapıya sahip olduklarını belirtmiştir [42]. InSe:Zn yarıiletkenin de hekzagonal yapıya sahip olduğu belirtilmiştir. 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. Hekzagonal 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. Denklem (7) kullanılarak InSe kristali için hesaplanan latis parametreleri $a=4,002 \text{ \AA}$ ve $c=17,160 \text{ \AA}$ olarak bulunmuş ve InSe:Zn kristaline ait(0012) $a=5.845 \text{ \AA}$ ve $c=16,788 \text{ \AA}$ olan örgü sabitleri bulunmuş ve literatürdeki (JCPDS-Card No: 34-1431) verilen temel değerlerle ($a=4,005 \text{ \AA}$ ve $c=16,640 \text{ \AA}$) iyi bir uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Teknolojide birçok alanda kullanılabilen tabakalı yapıda olan $A^{III}B^{VI}$ grubuna ait InSe ve Çinko (Zn) katkılı InSe:Zn tek kristallerinin XRD verileri tablo şeklinde Çizelge 1 ve 2’de verilmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada hem InSe hem de InSe:Zn ikili yarıiletkenlerin XRD kırınım pikleri incelendiğinde, InSe tek kristal olarak büyümüş ve herhangi bir $In_{1-x}Se_x$ piki gibi farklı oranlarda numune büyümesine rastlanmamıştır. InSe ve InSe:Zn kristallerinin yapıları hekzagonal olarak büyümüş olup çinko katkılama InSe kristalinin piklerini şiddetlendirmiş ve yeni pikler ortaya çıkarmıştır. Şiddete bağlı çalışmalarda, bu numunelere Zn katkılama pik şiddetlenmesi için iyi bir etken olarak görülmektedir. InSe ve InSe:Zn ikili bileşiklerin SEM görüntülerine göre taneciklerin ortalama büyüklüğü yaklaşık olarak InSe için 42-155 nm ve InSe:Zn için 50-125 nm civarında olduğu gözlenmiştir. Numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeylerinin parlak ve homojen oldukları, tanecik büyüklüklerinin ise birbirlerine yakın oldukları gözlenmiş ve XRD analizi sonucunda elde edilen tanecik büyüklükleri ile birbirlerini destekler nitelikte olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4 ve 6’da, InSe ve InSe:Zn EDX spektrumlarını göstermektedir. EDX analizleri $1 \mu\text{m}$ ’lik bir noktaya odaklanılarak ve yaklaşık $(0,89\mu\text{m} \times 0,44\mu\text{m})$ ’lik bir alanın taranması ile gerçekleştirilmiştir.

Kristal büyütme işleminde önem arz eden stokiometrik oranlar belirlenirken; indiyum elementi ağırlıkça %61,17 selenyum elementi ise ağırlıkça %38,83 olarak alınmıştır. EDX sonuçları incelendiğinde indiyum elementi ağırlıkça %57,04 selenyum elementi %38,46 ve oksijen elementi ise %4,50 olarak verilmiştir. Numunelerin farklı noktalarında yapılan analizlerin sonucu olarak In^{+2} ve O^{-2} (oksijen) elementinin beklenildiği gibi malzemenin her tarafına homojen bir biçimde ve In^{+2} elementi InSe tek kristalinde uniform bir şekilde dağılmıştır. InSe tek kristalinde bileşik oluşturmayan oksijen yüzdesinin çok düşük olduğunu söylenebilir. Ayrıca EDX spektrumuna bakıldığında katkılanan Zn elementinin pik şiddetinin görünmemesi çinko enerji aralığının spektrumda gösterilen aralığa düşmemiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Burada, indiyum ve selenyum miktarları beklenen değerlere yakın çıkmış, ayrıca düşük bir miktarda oksijen elementinin indiyum ile bağ yaptığı belirlenmiştir. InSe ve InSe:Zn ikili yarıiletkenlerinin analizi esnasında herhangi bir safsızlık oluşumu gözlenmemiş ve bu sonuç SEM görüntülerinde açıkça görülmekte olup XRD kırınım pikleriyle de doğrulanmıştır.

Katkısız InSe ve Zn katkılı InSe (InSe:Zn) tek kristalleri Bridgman/Stockbarger yöntemi kullanılarak büyütülmüştür. Yapısal yüzey morfolojisi XRD, SEM ve EDX teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Aşağıdaki sonuçlar gözlenmiştir,

1. Hazırlanan numunelerin InSe ve InSe:Zn yapısal yüzey morfolojisi SEM, XRD ve EDX çalışmaları ile ortaya çıkarılmıştır.
2. SEM görüntülerine göre taneciklerin ortalama büyüklüğü yaklaşık olarak InSe için 42-155 nm ve InSe:Zn için 50-125 nm civarında olduğu gözlenmiştir.

3. EDX analizleri 1 μm 'lik bir noktaya odaklanılarak ve yaklaşık (0,89 μm x0,44 μm)'lik bir alanın taranması ile gerçekleştirilmiştir.
4. Kristal büyütme işleminde kullanılan, stokiyometrik oranlar indiyum elementi ağırlıkça %61,17 selenyum elementi ise ağırlıkça %38,83 olarak alınmıştır. indiyum elementi ağırlıkça %57,04 selenyum elementi %38,46 ve oksijen elementi ise %4,50 olarak bulunmuş ve EDX analiz ile teyit edilmiştir
5. XRD sonuçlarına göre büyütülen InSe ve InSe:Zn ikili yarıiletkenlerin hekzagonal yapıda büyüdüğü belirlenmiştir.
6. Düşük bir miktarda oksijen elementinin indiyum ile bağ yaptığı belirlenmiştir.
7. Zn elementi InSe yarıiletkeninde yeni kırınım pikleri ortaya çıkarmıştır.
8. InSe kristali için hesaplanan latis parametreleri $a=4,002 \text{ \AA}$ ve $c=17,160 \text{ \AA}$ olarak bulunmuş ve InSe:Zn kristaline ait (0012) $a=5.845 \text{ \AA}$ ve $c=16,788 \text{ \AA}$ olan örgü sabitleri bulunmuş ve literatürdeki (JCPDS-Card No: 34-1431) verilen temel değerlerle ($a=4,005 \text{ \AA}$ ve $c=16,640 \text{ \AA}$) iyi bir uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

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

KAYNAKLAR

- [1] K. Schubert, E. Dorre ve E. Günsel, "Kristalchemische Ergebnisse an Phasen aus Elementen", Naturwissenschaften, 41, 448 (1954).
- [2] K. Sugaike, "Crystal structure of In-Se alloys", Mineral J. (Japan), 3, 63 (1957).
- [3] S.A. Semiletov, "Electron-diffraction determination of the structure of InSe", Kristallografiya, 3(3), 287-292 (1958).
- [4] B. Celustka ve S. Popovic, "The synthesis of In_5Se_6 and In_2Se from InSe by zone melting process", J. Phys. Chem. Solids, 35, 287-289 (1974).
- [5] A. Likforman, D. Carre, J. Etienne ve B. Bachet, "Crystal structure of indium monoselenide (InSe)", Acta Crystallographica Section B-Structural Science, 31, 1252-1254 (1975).
- [6] K.C. Nagpal ve S.Z. Ali, "X-Ray crystallographic study of indium monoselenide", Indian J. Pure Appl. Phys., 14(6), 434-440 (1976).
- [7] B. Gürbulak, "Growth and optical properties of Dy doped and undoped n-type InSe single crystal", Solid State Communications, 109, 665-669 (1999).
- [8] A. B. Abd El-Moiz, "Optical investigations on $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ thin films (I)", Physica B, 191, 293-302 (1993).
- [9] P. Gnatenko ve I. Zhirko, "Exciton absorption and luminescence of indium selenide crystals" Phys. Stat. Sol. (B), 142, 595-604 (1987).

- [10] A. Ateş, M. Kundakçı, A. Astam ve M. Yıldırım, “Annealing and light effect on optical and electrical properties of evaporated indium selenide thin films”, *Physica E*, 40, 2709-2713 (2008).
- [11] W. Klemm ve H. U.V. Vogel, *Anorg. Allg. Chem*, 219, 45-49 (1934).
- [12] A. Chevy A. Kuhn ve M. S. Martin, “Large InSe monocrystals grown from a non-stoichiometric melt”, *J. Cryst. Growth*, 38, 118-122 (1977).
- [13] M. Jouanne, C. Julien ve M. Balkanski, “Polarization Studies of Polar Phonons of InSe”, *Physica Status Solidi B-Basic Research*, 144, 147-150 (1987).
- [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).
- [15] D. Olguin, A. Canterero ve U.K. Syassen, “Effect of Pressure on Structural Properties and Energy Band Gaps γ -InSe”, *Phys. Stat. Sol. B*, 235(2), 456-463 (2003).
- [16] J. Camassel, P. Merle, H. Mathieu ve A. Chevy, “Excitonic absorption-edge of indium selenide”, *Phys. Rev. B*, 17, 4718-4725 (1978).
- [17] Y. Depeursinge, E. Doni, R. Girlanda, A. Baldereschi ve K. Maschke, “Electronic properties of layer semiconductor InSe”, *Solid State Commun*, 27(12), 1449-1453 (1978).
- [18] K. E. Glukhov ve Tovstyuk, N. K. “Elementary energy bands concept, band structure, and peculiarities of bonding in β -InSe crystal”, *Phys. Status Solidi B*, 247(2), 318-324 (2010).
- [19] B. Gürbulak, M. Yıldırım, A. Ateş, S. Doğan ve Y. K. Yoğurtçu, “Growth and temperature dependence of optical properties of Er doped and undoped n-type InSe”, *Jpn. J. Appl. Phys*, 38, 5133-5136 (1999).
- [20] S. Gopal, C. Viswanathan, B. Karunakaran, S.K. Narayandass, D. Mangalaraj ve J. Yi, “Preparation and characterization of electrodeposited indium selenide thin films”, *Cryst. Res. Technol.*, 40 (6), 557-562 (2005).
- [21] C. Viswanathan, V. Senthilkumar, R. Sriranjini, D. Mangalaraj, S.K. Narayandass ve J. Yi, “Effect of substrate temperature on the properties of vacuum evaporated indium selenide thin films”, *Cryst. Res. Technol.*, 40 (7), 658 – 664 (2005).
- [22] 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).
- [23] 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).
- [24] 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).
- [25] Z. Strnad, “Glass-Ceramic Materials”, *Glass Science and Technology*, 8, 161 (1986).

- [26] 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 Ga₄₀Se₆₀ mixture”, *Solid State Communications* 139, 70-75 (2006).
- [27] H.J. Gysling, A.A. Wernberg ve T.N. Blanton, “Molecular Design of Single- Source Precursors for 3-6 Semiconductor Films: Control of Phase and Stoichiometry in In_xSe_y Films Deposited by a Spray MOCVD Process Using Single-Source Reagents”, *Chem. Mater.*, 4, 900-905 (1992).
- [28] I. H. Choi ve P.Y. Yu, “Properties of phase-pure InSe films prepared by metalorganic chemical vapor deposition with a single-source precursor”, *Journal of Applied Physics*, 93(8), 4673-4677 (2003).
- [29] C. Viswanathan, S. Gopal, M. Thamilselvan, K. Premnazeer, D. Mangalaraj, S.K. Narayandass, J. Yi ve D.C. Ingram, “Space charge limited current, variable range hopping and mobility gap in thermally evaporated amorphous InSe thin films”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 15, 787-792(2004).
- [30] A. Hirohata, J.S. Moodera ve G.P. Berera, “Structural and electrical properties of InSe polycrystalline films and diode fabrication”, *Thin Solid Films*, 510, 247-250 (2006).
- [31] T. Siciliano, A. Tepore, G. Micocci, A. Genga M. Siciliano ve E. Filippo “Synthesis and characterization of indium monoselenide (InSe) nanowires”, *J Mater Sci: Mater Electron*, 22, 649–653 (2011a).
- [32] F.I. Mustafa, S.N. Gupta, S. Goyal ve K. Tripathi, “Effect of indium concentration on the electrical properties of InSe alloy”, *Physica B*, 405, 4087–4091 (2010).
- [33] H.K. Park, K. Jang, S. Kim, J.H. Kim ve S.S. Uk, “Phase-Controlled One-Dimensional Shape Evolution of InSe Nanocrystals”, *J. AM. CHEM. SOC.*, 128, 14780-14781 (2006).
- [34] O.A. Balitskii, R.V. Lutsiv, V.P. Savchyn ve J.M. Stakhira, “Thermal oxidation of cleft surface of InSe single crystal”, *Materials Science and Engineering B*, 56, 5-10 (1998).
- [35] T. Fujiwara ve Y. Igasaki, “The effects of pulsing the current in galvanostatic electrodeposition technique on the composition and surface morphology of In – Se films”, *Journal of Crystal Growth*, 178(1997), 321-334 (1996).
- [36] G.P. Vassilev, B. Daouchi, M.C. Record ve J.C. Tedenac, “Thermodynamic Studies of the In-Se system”, *Journal of Alloys and Compounds*, 269, 107-115 (1998).
- [37] B. Kobbi, D. Ouadjaout ve N. Kesri, “Growth and characterization of In-Se films”, *Vacuum*, 62, 321-324 (2001).
- [38] G. Gordillo ve C. Calderon, “CIS thin film solar cells with evaporated InSe buffer layers”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 77, 163–173 (2003).
- [39] R. Sreekumar, K.P.M. Ratheesh, K.C. Sudha, K.P. Vijayakumar, D. Kabiraj, S.A. Khan, D.K. Avasthi, “SHI induced single-phase InSe formation at lower annealing temperature”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 244, 190–193 (2006).
- [40] R. Sreekumar, R. Jayakrishnan, K.C. Sudha, K.P. Vijayakumar ve S.A. Khan, “Enhancement of band gap and photoconductivity in gamma indium selenide due to swift heavy ion irradiation”, *Journal of Applied Physics*, 103, 023709 (2008).

[41] T. Siciliano, A. Tepore, G. Micocci, A. Genga, M. Siciliano ve E. Filippo, "Formation of In₂O₃ Microrods in Thermal Treated InSe Single Crystal", Crystal Growth Design, 11, 1924-1929 (2011b).

[42] M. Zolfaghari, K. P. Jain, H.S. Mavi, M. Balkanski, C. Julien ve A. Chevy, "Raman investigation of InSe doped with GaS", Materials Science Engineering: B, 38 (1-2), 161-170 (1996).