

T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**AZOT İYONLARI EKİLMİŞ TABAKALI GALYUM SELENİT
KRİSTALLERİNDE FOTOLÜMİNESANS**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökhan BİLİR

DANIŞMAN

Doç. Dr. Mevlüt KARABULUT

EKİM – 2006

KARS

Gökhan BİLİR'in Yüksek Lisans Tezi olarak hazırladığı "Azot İyonları Ekilmiş Tabakalı Galyum Selenit Kristallerinde Fotolüminesans" adlı bu çalışma yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Öğretim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

06/10/2006

	<u>Adı-Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Başkan	: Doç.Dr. Mevlüt KARABULUT
Üye	: Prof.Dr. Hasan MAMMADOV
Üye	: Doç.Dr. Babür TAĞIYEV

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../.....
gün ve/.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Yunus GICIK

Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	V
ABSTRACT	VI
ÖNSÖZ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
SİMGELER ve KISALTMALAR	XI
1.GİRİŞ	1
2.GaSe TABAKALI YARIİLETKEN KRİSTALİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ	3
3.KRİSTAL BÜYÜTME METOTLARI, İYON EKME METODU ve LÜMİNESANS	23
3.1.Kristal Büyütme	23
3.1.1.Epitaksiyel Büyütme	23
3.1.2.Eriyikten Büyütme	25
3.1.3.Dikey Bridgman Yöntemi	26
3.2.İyon Ekme Metodu	29
3.2.1.İyon Ekme Süreci, Kusurlar ve Tavlama Teorisi	30
3.2.2.İyon Ekme Sistemi	31
3.2.3.Kristallerde İyon Ekme ile Katkılama Yoğunluğu	33
3.2.4.İyonların Durdurulması	34
3.2.5.Radyasyon Zararı: Kristal Kusurları	36
3.2.6.Tavlama	37
3.3.Lüminesans	37
3.3.1.Katılarda Işığın Emisyonu	38
3.3.2. Bantlar Arası Lüminesans	43
3.3.2.1.Direkt Aralıklı Materyaller	44
3.3.2.2.Dolaylı Aralıklı Materyaller	46
3.3.3.Fotolüminesans	47
3.3.3.1.Uyarılma ve Durulma	47
3.3.3.2Düşük Taşıyıcı Yoğunlukları	50
3.3.3.3.Dejenerelik	51
3.3.4.Konfigürasyon(CC) Modeline Göre Işıma ve Soğurma Spektrumları	54
3.3.5.Fotolüminesans Spektroskopisi	55
4.DENEYSEL YÖNTEMLER	58
4.1.Tabakalı GaSe Kristallerinin Büyütülmesi	58

4.2.N⁺ İyonlarının Ekilmesi	58
4.3.Fotoluminesans Ölçümleri	59
5.DENEYSEL BULGULAR	60
6.SONUÇ ve TARTIŞMA	72
7.KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	79

ÖZET

Son yıllarda Galyum Selenit(GaSe) tabakalı kristalleri, kristal yapısı ve fotoelektronik cihazlardaki potansiyel uygulamalarından dolayı büyük ilgi görmektedir. Özellikle farklı metotlar kullanılarak katkılanan GaSe kristallerinin eksiton fotolüminesansı geniş olarak araştırılmaktadır.

Bu çalışmada GaSe tabakalı kristalleri geleneksel Bridgman metodu kullanılarak büyütüldü ve iyon ekme tekniği kullanılarak katkılındı. Büyütülen bu kristaller 60keV enerjili 6×10^{14} iyon/cm² dozunda ve 100keV enerjili 10^{16} iyon/cm² dozunda N⁺ iyonlarıyla c-eksenine paralel olarak bombardıman edildi. 20-300K sıcaklık aralığında saf ve farklı dozlarda N⁺ iyonları ekilmiş GaSe kristallerinde eksiton fotolüminesansı araştırıldı. Bu katkılamanın sonucu olarak eksiton fotolüminesans pikinin şiddetinin azaldığı gözlemlendi. Bunun yanı sıra eksiton fotolüminesansındaki azalmanın yüksek dozda iyon ekilen numuneler için daha yüksek olduğu görüldü. Ayrıca eksiton-fonon etkileşmesinde belirleyici olan fononların enerjisi, saf numune için $h\nu_p = 18meV$, 10^{14} iyon/cm² dozunda N⁺ iyonları ekilmiş GaSe kristali için $h\nu_p = 17meV$ ve 10^{16} iyon/cm² dozunda N⁺ iyonları ekilen numune için de $h\nu_p = 15meV$ olarak bulunmuştur. GaSe kristallerinde farklı dozlarda N iyonlarının ekilmesi sonucu gözlenmesi beklenen heteroeklem davranışı gözlenilememiştir. Numunelerin tavlanmaması ve bu yüzden N-iyonlarının elektriksel olarak aktif olan uygun alt örgü noktalarına dahil olmamalarının heteroeklem davranışının gözlenilememesinin nedeni olduğu düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Galyum Selenit, Bridgman Metodu, Eksiton Fotolüminesansı, İyon Ekme Metodu

ABSTRACT

In recent years, Gallium Selenide(GaSe) layered crystals attracted considerable attention because of the crystal structure of this material and potential applications in photoelectronic devices. Especially exciton photoluminescence of GaSe crystals which are doped using different methods has been being widely investigated.

In this study, GaSe layered crystals were grown by the conventional Bridgman method and doped by using ion implantation technique. This as-grown crystals were bombarded in the direction parallel to c-axis by N ion beams of about 60 keV ions with 6×10^{14} ions/cm² doses and 100keV ions 10^{16} ions/cm² dose. Exciton photoluminescence investigated in undoped and N-implanted GaSe<N> crystals in the 20-300K temperature range. It was observed that the intensity of the exciton photoluminescence peak decreased as a result of these implantations. However, the decrease in the exciton photoluminescence peak found to be higher for higher doses of implanted ions. The energy of phonons that are involved in the exciton-phonon interaction are found to be $h\nu_p = 18meV$ for undoped sample, $h\nu_p = 17meV$ for 10^{14} ion/cm² N-ions implanted sample and $h\nu_p = 15meV$ for 10^{16} ion/cm² N-ions implanted sample, respectively. The heterojunction behavior expected to be seen in N-ion implanted samples has not been observed. The samples were not annealed and thus N-ions have not been incorporated into the appropriate lattice sites where they could be electrically active which is thought to be the reason for not observing the heterojunction behavior.

Keywords: Gallium Selenide, Bridgman Method, Exciton Photoluminescence, Ion Implantation Method

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Katıhal Fiziği Bilim Dalı yüksek lisans programında hazırlanmıştır.

Bu çalışmada geleneksel Bridgman tekniği kullanılarak sentezlenen GaSe tabakalı kristalleri farklı dozlarda azot iyonları ekilerek saf ve farklı dozlarda azot iyonları ekilmiş numunelerde fotoluminesans ölçümleri gerçekleştirildi. İyon ekme işlemi ve fotoluminesans ölçümleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmanın deneysel aşamalarında bana destek veren Orta Doğu Teknik Üniversitesi öğretim üyelerinden Prof.Dr. Raşit TURAN ve Arş.Gör. Ayşe SEYHAN'a ve çalışmanın bütün aşamalarında benden maddi manevi desteklerini esirgemeyen bölümümüz öğretim üyelerinden sayın Prof.Dr. Hasan MAMMADOV ve danışman hocam sayın Doç.Dr. Mevlüt KARABULUT'a şükranlarımı sunarım.

Kars, Ekim 2006

Gökhan BİLİR

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1: Hegzagonal GaSe'nin kristal yapısı	3
Şekil 2.2: GaSe'de Tabakaların Yığılması	5
Şekil 2.3: β -GaSe, ε -GaSe ve γ -GaSe politipleri için birim hücreler ve Brillouin bölgesi	5
Şekil 2.4: Hegzagonal GaSe'nin birinci Brillouin bölgesi	6
Şekil 2.5: GaSe'nin enerji bant yapısı	7
Şekil 3.1: Czochralski metodunun şematik gösterimi	25
Şekil 3.2: Bridgman kristal büyütme sistemi	27
Şekil 3.3: (a) Bridgman metodunda kristalleşme süreci (b) Isı dağılımı	28
Şekil 3.4: İyon ekme sistemi	31
Şekil 3.5: Silisyum içine ekilmiş 50keV enerjili 128 Boron iyon yörüngelerinin Monte Carlo hesaplaması	35
Şekil 3.6: İyon hızının fonksiyonu olarak durdurma gücünün nükleer ve elektronik bileşenleri	35
Şekil 3.7: Ekilen iyonların zarar izleri: ev sahibi yarıiletken örgüye bağlı olarak hafif(M_1) ve ağır iyon(M_2)	37
Şekil 3.8: Yarıiletken malzemelerde gözlenen floresans süreci	39
Şekil 3.9: Yarıiletkenlerde gözlenen fosforesans süreci	39
Şekil 3.10: Bir katı içerisinde meydana gelen lüminesans sürecinin genel şeması	41
Şekil 3.11: Direkt aralıklı bir yarıiletkende bantlar arası lüminesans sürecinin şematik diyagramı	44
Şekil 3.12: 4K'de 0,5 μ m kalınlığında GaN'in lüminesans ve soğurma spektrumu	45
Şekil 3.13: Dolaylı bant aralıklı bir materyalde bantlar arası lüminesans sürecinin şematik gösterimi	46
Şekil 3.14: (a) ν_L frekansında uyardıktan sonra direkt aralıklı bir yarıiletkende fotolüminesans sürecinde meydana gelen süreçlerin şematik diyagramı (b) Optik uyardıktan sonra elektronlar ve boşluklar için durumların yoğunluğu ve seviye dolulukları	48
Şekil 3.15: 100K'de GaAs'in fotolüminesans spektrumu	51
Şekil 3.16: T=0'da dejenerelik limitinde iletim ve valans bant durumlarının doluluğu	52
Şekil 3.17: 10K'lik bir T_L sıcaklığında direkt aralıklı III-V alaşım yarıiletken $Ga_{0,47}In_{0,53}As$ 'ın zaman-çözümlü fotolüminesans spektrumları	53
Şekil 3.18: Fotolüminesans ve soğurma katsayısının(α) $h\nu$ 'ye bağlı değişimi	54
Şekil 3.19: KCl-Tl için konfigürasyon eğrisinin şekli	55
Şekil 3.20: Fotolüminesans spektroskopisi	56

Şekil 5.1: (a) Saf GaSe'nin farklı sıcaklıklarda ölçülmüş PL spektrumları	60
(b) 6×10^{14} iyon/cm ² yoğunluğunda azot iyonlarıyla katkılanmış GaSe kristalinin farklı sıcaklıklar için PL spektrumları	61
(c) 10^{16} iyon/cm ² yoğunluğunda azot iyonlarıyla katkılanmış GaSe kristalinin farklı sıcaklıklar için PL spektrumları	62
Şekil 5.2: Katkısız ve N ⁺ iyonları ekilmiş GaSe kristalleri için A serbest eksiton pikinin PL şiddetinin sıcaklığa bağlı değişimi	63
Şekil 5.3: Katkısız ve farklı dozlarda katkılanmış GaSe kristalleri için A emisyon bandının pik konumunun sıcaklığa bağlı değişimi	65
Şekil 5.4: Katkısız ve farklı dozlarda katkılanmış GaSe kristalleri için A emisyon bandının FWHM'in sıcaklığa bağlı değişimi	66
Şekil 5.5: (a) Katkısız GaSe kristalinin PL spektrumundaki B emisyon bandı	
(b) 6×10^{14} iyon/cm ² dozunda katkılanan GaSe kristalinin PL spektrumundaki B emisyon bandı	
(c) 10^{16} iyon/cm ² dozunda katkılanan GaSe kristalinin PL spektrumundaki B emisyon bandı	67,68
Şekil 5.6: Katkısız ve farklı dozlarda katkılanmış GaSe kristalleri için B emisyon bandının PL şiddetinin sıcaklığa bağlı değişimi	69
Şekil 5.7: 50K'de katkısız ve farklı dozlarda katkılanmış GaSe kristallerinin PL spektrumlarındaki C emisyon bandı	70
Şekil 5.8: Saf ve katkılı GaSe kristallerinin C emisyon bandının pik enerjilerinin PL şiddetlerinin sıcaklığa bağlı değişimi	71

.....

ÇİZELGELER DİZİNİ**Sayfa No**

Çizelge 2.1: GaSe'nin farklı politipleri için 77K'deki direkt ve dolaylı aralıkların deneysel aralıkları

6

SİMGELER ve KISALTMALAR

PL	: Photoluminescence
Ga	: Galyum
Se	: Selenyum
GaSe	: Galyum Selenit
N	: Azot
GaS	: Galyum Sülfid
GaTe	: Galyum Tellürit
GaN	: Galyum Nitrit
MBE	: Molecular Beam Epitaxy
FWHM	: Full Width at Half Maximum

1.GİRİŞ

Yarıiletken malzemelerin günümüz teknolojisindeki yeri ve önemi gün geçtikçe artarak devam etmektedir. Yarıiletken malzemeler, transistör, diyot ve entegre devre elemanlarının yanı sıra, optoelektronikte lazerler, LED(Light Emitting Diodes), güneş pilleri, fotoiletken hücreler, sıvı kristalli görüntü birimleri, heteroyapılar, IR ışık kaynakları ve IR detektörler gibi cihazların yapımında kullanılmaktadırlar.

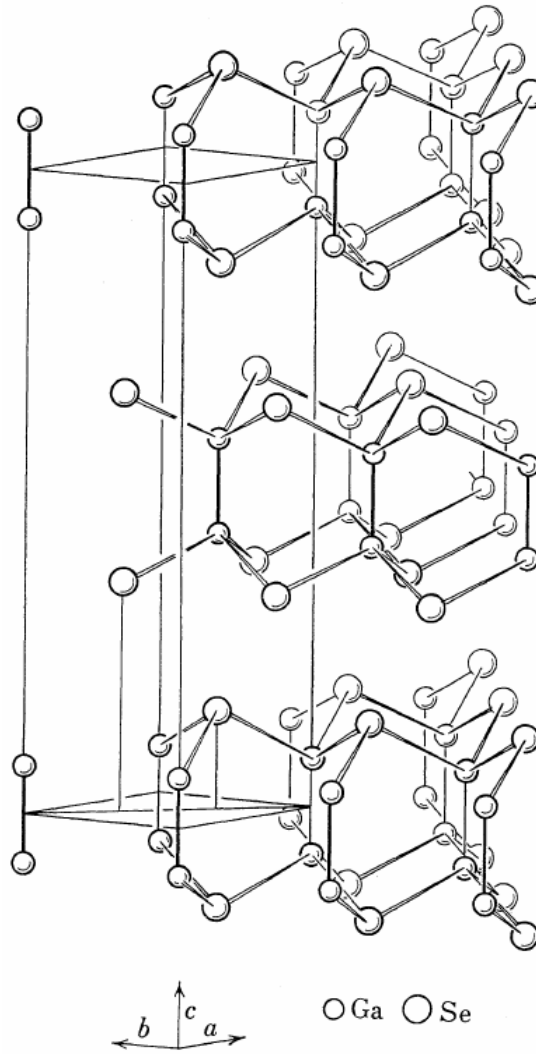
Bu yarıiletken malzemelerden olan Galyum Selenit(GaSe) üzerinde son yıllarda elektronik ve optoelektronikte bulunduğu geniş uygulama alanları ve nonlinear optik özelliklerinden dolayı büyük bir ilgi vardır. GaSe kristalleri özellikle görünür bölgede fotoelektronik ve optoelektronik cihazlarda uygulama alanına sahip olduğundan dolayı ilgi çekmektedir. GaSe, Galyum Sülfür(GaS) ve Galyum Tellürit'inde(GaTe) olduğu gibi $A^{III}B^{VI}$ yarıiletken bileşik ailesinin bir üyesidir. $A^{III}B^{VI}$ tipi yarıiletken bileşimler tabakalı yapıda kristalleşirler ve her bir tabaka anyon-galyum-galyum-anyon sırası ile dört sıkı paketli alt tabakalardan oluşur. Bu tabakalı bileşimler son derece anizotropik bağlanma kuvvetleriyle karakterize edilir. GaSe tabakalı yapısından dolayı oldukça anizotropik bir materyaldir. Bu anizotropi tabaka içindeki bağlanmaların tabakalar arasındaki bağlanmalardan oldukça güçlü olmaları gerçeğinden kaynaklanır. Bu yapısal anizotropi GaSe'nin elektriksel ve optik özelliklerindeki anizotropiye sonuçlanır. Tabakalar birbirine zayıf van der Waals bağları ile bağlıdırlar. Tabakalar arası etkileşim oldukça zayıf olduğundan dolayı GaSe tabakalar boyunca kolaylıkla yarılabılır. Tabakalar arası etkileşimin oldukça zayıf olmasına karşın tabakalar içindeki atomlar birbirlerine güçlü kovalent bağlarıyla bağlıdırlar. GaSe 300K'de 2,02eV'luk geniş bir bant aralığına sahiptir[1-25].

Aşırı anizotropik GaSe bileşiğinin optik ve elektriksel özellikleri ile ilgili yapılan araştırmalar bu bileşiğin görünür bölgede fotoelektronik cihazlardaki uygulamalar için beklenen yarıiletken malzeme olduğunu göstermiştir. Çünkü GaSe tek kristalleri p- ve n-tipi olarak elde edilebilirler. Bu özellik yüksek kaliteli cihazlar üretiminde yarıiletkendeki safsızlık merkezlerinin enerjistik ve kinetik parametreleri

hakkında detaylı bilgiye sahip olmak için çok kullanışlıdır. Literatürde farklı elementlerle (Cu, Zn, Cd, Sn ve Mn gibi) katkılanmış GaSe geniş olarak araştırılmış ve safsızlık seviyeleri belirlenmiştir. Ancak n-GaSe tek kristallerinin özellikleri hakkında literatürde pek fazla bilgiye rastlanılmamaktadır. Bununla ilgili olarak S. Shigetomi ve arkadaşları As ve Ge katkılı p- ve n-GaSe'nin elektriksel özelliklerine bakmışlardır[12]. G.Micocci ve arkadaşları ise yaptıkları bir çalışmada klor katkılı n-GaSe tek kristalindeki elektron yoğunluğunun sıcaklığa bağlılığını incelemişler ve yasak bant aralığındaki derin seviyelerin parametrelerini belirlemek için hacmi yüklerle sınırlanan akım ölçümleri yapmışlardır[13]. Yine diğer bir çalışmalarında ise kimyasal iletim metodu yoluyla buhardan büyütülen n-tipi iyot katkılı GaSe kristallerinin elektriksel özelliklerini belirlemişlerdir. İletim bandının yaklaşık 0,36eV altında bir elektron yakalama seviyesini termal olarak uyarılmış akım tekniğini kullanarak belirlemişlerdir ve bu seviyenin iyot atomları ile selen atomlarının yer değiştirmesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir[14]. Buna benzer olarak biz de yapmış olduğumuz bu çalışmada GaSe tabakalı kristallerini iyon ekme tekniğini kullanarak azot iyonlarıyla katkıladık. Buradaki amacımız GaSe üzerine hızlı gelen azot atomlarının örgüye dahil olması ve azot atomlarının GaSe'deki selen atomlarıyla yer değiştirmesi sonucu GaSe-GaN(p-n) heteroeklemlerinin oluşup oluşmadığının araştırılmasıdır. Ayrıca periyodik cetvelin V. grubunun bir elemanı olan N atomları çok elektronlu olduğundan dolayı N ile katkıladığımız GaSe tek kristalleri n-tipinde elde edilebilirler. Bu amaçla N iyonlarının GaSe kristalinin PL spektrumu üzerindeki etkileri geniş olarak araştırıldı.

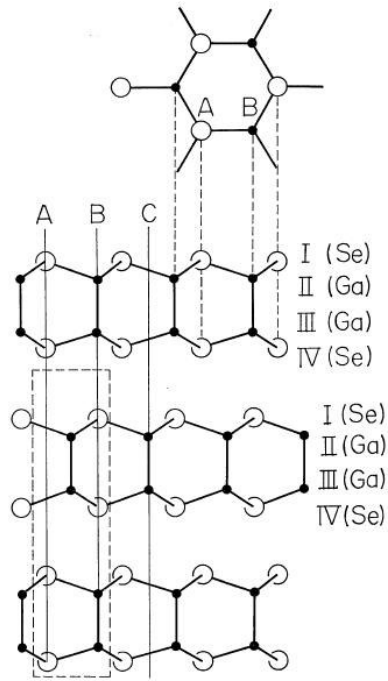
2 GaSe TABAKALI YARIİLETKEN KRİSTALİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

GaSe kristalleri kendilerine özgü özelliklere sahiptirler. Bu bileşimler tabakalar halinde kristalleşir. Tek bir tabaka içerisindeki atomik düzen GaSe ve GaS için aynıdır. Sadece tabakaların yığılması yönüyle birbirlerinden farklıdırlar. Her bir tek tabaka Şekil 2.1'de gösterildiği gibi anyon-galyum-galyum-anyon sırasıyla sıkı paketlenmiş dört alt tabakadan oluşur[22].

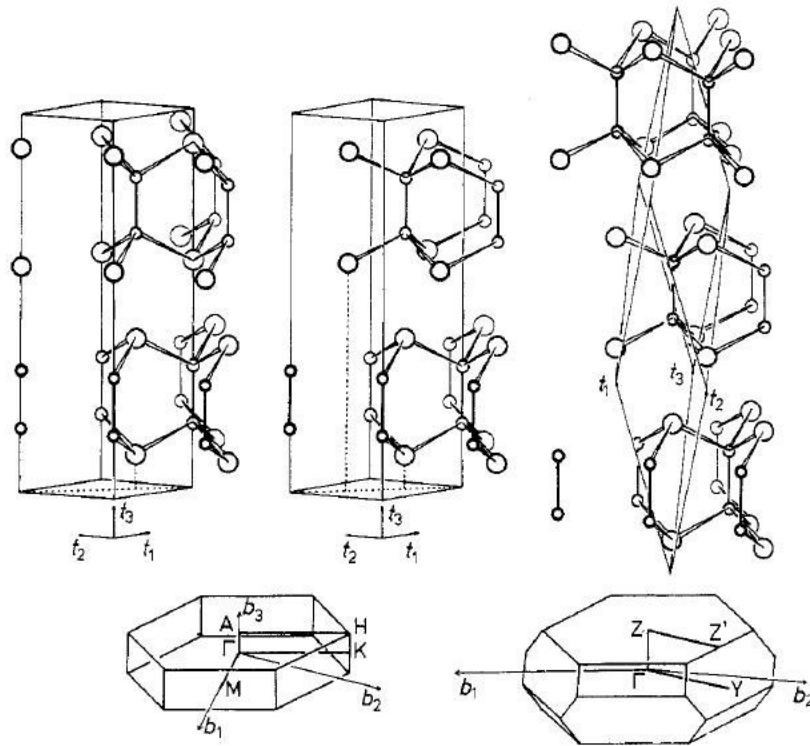


Şekil 2.1: Hegzagonal GaSe'nin kristal yapısı[22]

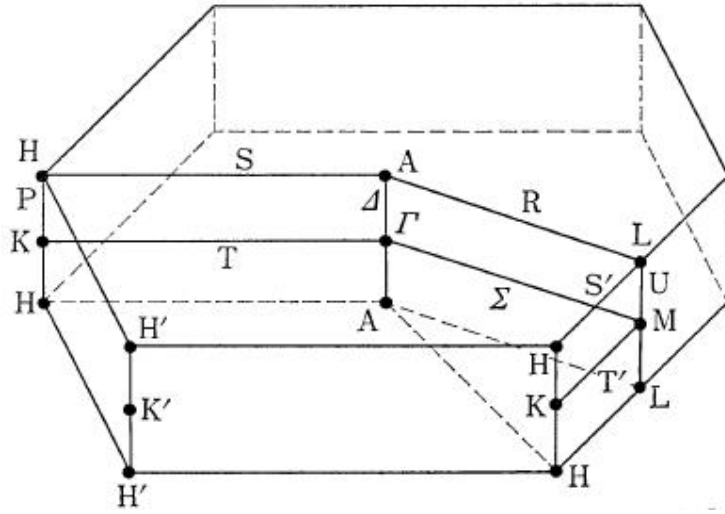
Koyu kırmızı renkte olan GaSe çok kırılğan, yumuşak ve kolayca bölünebilen tabakalarda kristalleşir[23]. GaSe gibi tabakalı yapılar, zayıf olan bantlar arası bağlanmadan dolayı yığılma kusurları veya dislokasyonlar içerir. GaSe ile ilgili literatürde birbirinden temel tabaka birimlerinin yığılma düzeniyle ayrılan birkaç politip vardır. Tabakalar, yığılma yönünde (optik c-ekseni yönünde olan kristalografik z-ekseni boyunca) farklı politiplerin varlığına öncülük eden farklı yollarla düzenlenirler. GaSe'deki bu tabakaların yığılması Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Bunlar arasında ϵ , γ , β ve δ politipleri en çok çalışılanlarıdır. En yüksek simetriye sahip politip olan merkezisimetrik β -GaSe'nin birim hücresi iki tabakaya yayılır ve dört adet Ga ve Se atomları içerir. Uzay grubu D_{6h}^4 tür ve Brillouin bölgesi ve birim hücresi Şekil 2.3 ve 2.4'de gösterilmiştir[22, 24]. Merkezisimetrik olmayan ϵ -GaSe düşük simetriye sahiptir ve uzay grubu D_{3h}^1 dir. β -GaSe'ye benzer olarak ϵ -GaSe'de de birim hücre iki tabakaya yayılır ve dört adet Ga ve Se atomları içerir. ϵ ve β politiplerinin Brillouin bölgeleri aynıdır. γ -GaSe'nin Bravais örgüsü rombohedraldir(trigonal R). İlkel hücre ikişer adet Ga ve Se atomları içerir ve üç tabakaya yayılır. Uzay grubu C_{3v}^5 'tir. Brillouin bölgesi ϵ ve β politiplerinden iki kat daha fazla hacme sahiptir. δ -tipi birim hücre başına dört tabaka içerir ve C_{6v}^4 uzay grubundandır. GaSe'nin optik özellikleri de anizotropiktir. Eğer ışığın elektrik alanı c-eksenine paralel ise valans bandının tepesi ile iletim bandının minimumu (Γ noktasında) arasındaki direkt optik geçişlerin tamamı izinlidir. c-eksenine dik yönler için ise spin-yörünge etkileşmesinden dolayı geçiş çok az izinlidir[24, 25, 49].



Şekil 2.2: GaSe’de tabakaların yığılması[22]



Şekil 2.3: β -GaSe, ϵ -GaSe, γ -GaSe politipleri için birim hücreler ve Brillouin bölgesi[24]

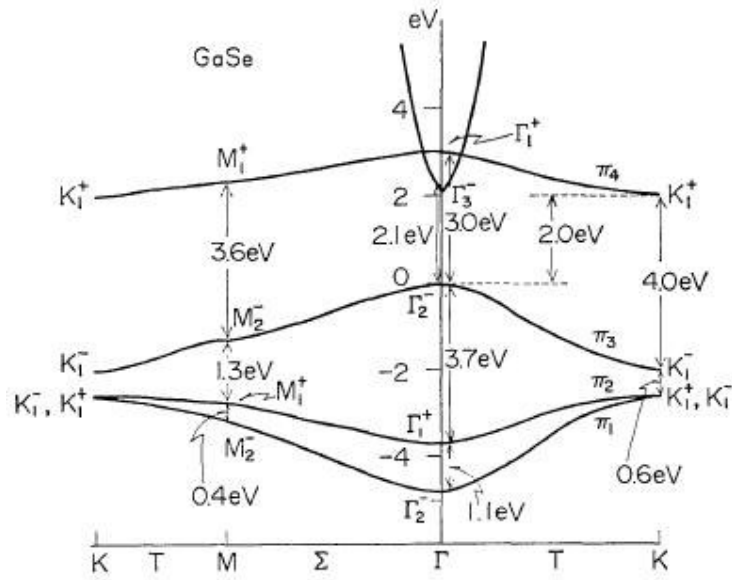


Şekil 2.4: Hegzagonal GaSe için birinci Brillouin bölgesi[22]

GaSe'nin farklı politipleri için direkt ve dolaylı aralıklarının 77K'deki deneysel değerleri Çizelge 2.1'de verilmiştir[24].

Çizelge 1: GaSe'nin farklı politipleri için direkt ve dolaylı aralıkların 77K'deki deneysel değerleri[24]

Politip	Direkt Aralık (eV)	Dolaylı Aralık (eV)
β	2,17	2,15
ε, γ	2,12	2.10



Şekil 2.5: GaSe'nin enerji bant yapısı[22]

GaSe'de direkt ve indirekt bant yapıları birçok çalışmanın konusu olmuştur ve en son durum Şekil 2.5'te verilmiştir[22].

Literatürde GaSe tabakalı yarıiletken kristalleri üzerinde yapılmış birçok çalışma vardır. Bu çalışmalar genel olarak GaSe kristallerinin büyütülmesi, yapısal, optiksel, elektriksel karakterizasyonu ve bu kristallerin farklı yöntemler kullanılarak çeşitli materyallerle katkılanması ve katkılanma sonucu bu kristallerin karakteristiklerinde meydana gelen değişikliklerle ilgilidir. Bu çalışmaların bir kısmı aşağıda verilmiştir.

H. Kamimura ve K. Nakao tarafından yapılan çalışmada Fermi seviyeleri yakınında GaS ve GaSe'nin bant yapıları yarı deneysel bir yolla türetilmiştir[22]. Anizotropik yapılardan dolayı başlıca π bandı yapısı çalışılmıştır. Valans bandı ağır etkin kütlelere sahip bir π bandından ibarettir. Brillouin bölgesinin merkezindeki iletim bandının bölge kenarındaki minimumu iki boyutlu bir karaktere sahipken tabakalara hem dik hem de paralel yönlerde düşük etkin kütlelere sahiptir. Bu bileşimlerin optik özelliklerinin karakteristikleri saddle noktalarında hemen hemen iki boyutlu çift bantlar ve ayrıca c-ekseni boyunca bir eksitonun sınırlı uzaysal uzamasıyla ilgili olan keskin piklerin varlığıdır. GaS ve GaSe'deki yansımalarındaki

pek çok yapı ve GaSe 'deki bir eksitonun bağlanma enerjisi çok iyi bir şekilde açıklanmıştır[22].

A. Kuhn ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada β , ϵ , γ ve δ -tipi GaSe kristal yapılarının karşılaştırılmasından sonra farklı tabakalar arası etkileşimler tartışılmıştır[10]. Tabakalar içindeki atomlar arası uzaklıklar Se-Ga=2,463Å, Ga-Ga=2,457Å ve tabakalar arası uzaklık Se-Se=3,880Å olarak verilmiştir. Bunlar ϵ ve γ -tipi yapı ile ilgili daha önce belirlenen değerlerden çok daha kesin olarak belirlenmiş δ -tipi için ortalama değerlerdir. Ayrıca bu çalışmada büyütme metodunun kristal yapı üzerindeki etkisi ve dislokasyon yoğunluğu tartışılmıştır[10].

C. Manfredotti ve arkadaşları Bridgman-Stockbarger metoduyla farklı koşullarda eriyikten büyütülen p-tipi GaSe tek kristallerinde 77-850K sıcaklık aralığında sistematik direnç ve Hall-mobilitesi ölçümleri gerçekleştirmişlerdir[35]. Çeşitli kristal külçeleri için elektriksel özellikler ve büyütme koşulları arasındaki korelasyon araştırılmıştır. Deneysel sonuçların analizinden enerjiler ve baskın akseptör seviyesinin konsantrasyonu, iletim ve valans bantlarının durum yoğunluğu etkin kütesinin bir tahmini ile beraber elde edilmiştir. $E_1=31\text{meV}$, $E_2=(50-70)\text{meV}$, $E_3=(140-160)\text{meV}$, $E_4=(180-210)\text{meV}$ ve $E_5=(280-310)\text{meV}$ enerjilerinde beş akseptör seviyesi gözlenmiştir. Bunların bazıları büyütme süresince GaSe ve silika ampul arasındaki kimyasal etkileşime bağlanmıştır. Durum yoğunluğunun etkin kütesi $m_h=0,5m_0$ ve $m_e= m_0$ olarak hesaplanmıştır. Hall mobilitesi verileri Schmid tarafından önerilen teorik bir modele göre analiz edilmiştir. Bu analizlerden optik fonon enerjisinin $\hbar\omega = 12\text{meV}$, bağlanma sabitinin değeri $g^2=0,24$ ve valans bandı için deformasyon potansiyelinin $\epsilon=5,2\text{V}/\text{Å}$ olduğu bulunmuştur[35].

V. Augelli ve arkadaşları yaptıkları çalışmada tabakalı GaSe kristalinde Hall mobilitesini tabakalar boyunca ve tabakalara dik olarak ilk kez ölçmüşlerdir[11]. Ölçümler puls tekniği yoluyla sıcaklık ve elektrik alanın bir fonksiyonu olarak sürdürülmüştür. Sonuçlar, her iki mobilitenin homopolar optiksel fonon saçılmasıyla sınırlandığını ve boşluklar için etkin iletkenlik kütlelerinin uçuş zamanı ölçümlerinden türetilenlerden farklı olduğunu göstermiştir. Ayrıca c-ekseni boyunca

Hall mobilitesinin belirgin bir şekilde alana bağılı olduğu belirlenmiştir. Yığılma kusurlarının düşük-alan ve yüksek-alan mobiliteleri arasındaki farklılıktan sorumlu olduğu sonucuna varılmıştır[11].

S. Nagel ve arkadaşları GaSe'nin β , ϵ ve γ -politiplerinin elektronik bant yapılarını sıkı-bağ metodunu kullanarak çalışmışlardır[24]. Yaptıkları hesaplamada tabakalar arası etkileşim hesaba katılmış ve düşük uyarılmış durumlar ihmal edilmiştir. Üç politipin enerji seviyeleri birbirinden en fazla 0,3eV farklıdır. Uyarılmış atomik durumların dahil edilmesi iletim bantlarını güçlü bir şekilde değiştirmiş ancak valans durumları üzerindeki etkisi küçük olmuştur. Hesaplanan valans bant yapısı açısız-çözülmüş ve entegre fotoemisyon verilerinin her ikisiyle de karşılaştırılmıştır. Sıkı-bağ Bloch durumlarından çıkarılan elektronik yük-yoğunluk dağılımı güncel pseudopotansiyel araştırmalarında amaçlanan kimyasal bağlanma resmini doğrulamıştır[24].

J. Robertson yaptığı çalışmada GaSe kristal ailesinin iki boyutlu ve üç boyutlu bant yapılarını sıkı bağ metodu kullanarak hesaplamıştır[27]. Sıkı bağ etkileşimleri ölçeklendirme yoluyla hesaplanmış ve geliştirilmiş p bant genişlikleri Ga-Se bağı için çok iyi olan $p_{\sigma} : p_{\pi}$ oranına bağlanmıştır. Bant aralıkları gerçek değerlerinin biraz altında bulunmuştur ancak Γ 'deki bir valans minimumu ve Γ ve M 'deki iletim bandının minimumlarının deneysel verilerle uyum içinde olduğu bulunmuştur. Valans yük yoğunluklarının sıkı bağ gösterimi GaSe, 0.67; GaS, 0.72; GaTe, 0.60 ve InSe, 0.70 polaritelerini vermiştir[27].

Z. T. Kuznicki ve arkadaşları GaSe'nin temel bant aralığında foto akımın anizotropisini foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak ölçmüşlerdir[45]. Bant aralığından biraz büyük olan enerjiler için fotoakımın anizotropisinin yüksek ve sıcaklığa duyarlı olduğunu gözlemişlerdir[45].

Vito Capozzi tarafından yapılan bir çalışmada katkılanmamış GaSe tabakalı kristallerinin PL spektrumları 80K'den oda sıcaklığına kadar ölçülmüştür[1]. Direkt ve dolaylı eksitonik emisyonlar spektrumun asıl(intrinsic) kısmında açık olarak gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra lüminesans şiddetinin detaylı bir analizi uyarıcı güç

ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yapılmış ve buradan emisyon spektrumunun asıl kısmının bazı çizgilerinin GaSe'nin enerji aralığında yerleşmiş safsızlık seviyelerine bağlı direkt ve dolaylı eksitonlardan kaynaklandığı bulunmuştur[1].

Tabakalı yarıiletken GaSe'nin katkısız ve Cu-katkılı kristallerinin PL spektrumları 80-300K sıcaklık aralığında Vito Capozzi ve Antonio Minafra tarafından ölçülmüştür[9]. Katkısız numunelere göre katkılı kristallerin spektrumlarındaki asıl değişikliğin iki yeni bandın görünmesi ve ışık emisyonunun artması olduğu gösterilmiştir. Uyarma şiddeti ve sıcaklığın değiştirilmesiyle yapılan spektrumların detaylı bir analizi, kusur seviyelerinin analizine imkan vermiştir. Katkılı numunelerde dolaylı serbest- ve bağlı-eksitonik geçişler için basit bir kinetik model amaçlanmıştır[9].

M. Khalid Anis, uzunluk olarak yaklaşık 10mm ve 20-50mm boyutuna sahip tek kristal külçelerini Bridgman-Stockbarger metodu kullanarak eriyikten elde etmiştir[31]. Büyütme süresi için gerekli olan önemli fiziksel parametreler, özellikle ampulün düşürülme oranı ve sıcaklık gradyanı arasındaki ilişki çalışılmıştır. 10mm² yüzey alanı ve 300µm kalınlıktaki ince plaka şeklindeki GaSe tek kristalleri kimyasal buhar iletim tekniğiyle elde edilmiştir[31].

Cu-katkılı ve katkısız ε-GaSe'nin kendiliğinden PL spektrumları 10⁻³'den 10Wcm⁻²'ye kadar olan düşük lazer-uyarma şiddetinde(P) ve 80-300K'lik bir sıcaklık aralığında Vito Capozzi tarafından araştırılmıştır[3]. Katkılanmamış numunelere göre katkılanmış kristallerdeki başlıca farklılığın PL spektrumunun extrinsic kısmında sırasıyla 655 ve 678 nm'de merkezlenmiş iki bant olduğu görülmüştür. Eksitonik yeniden birleşimlerin(extrinsic bantlar) altındaki enerjilerdeki lüminesans katkılama yoluyla arttırılmıştır. Ayrıca dolaylı serbest- ve bağlı-eksitonik çizgiler de safsızlık konsantrasyonundan şiddetli bir şekilde etkilenmiştir, aslında katkısız kristallerdeki uyarma şiddetine lineer olarak bağlı olan emisyon şiddeti katkılı numunelerde quadratic bir bağlılık gösterir. Serbest- ve bağlı-eksiton çizgilerinin uyarma şiddetine bağlılığının deneysel verilerini hesaba katan, ışımali geçişin basit bir kinetik modeli amaçlanmıştır. Bu model ayrıca serbest-eksitonik emisyonlar için lineer, bağlı-eksitonik yeniden birleşimler için üstel olan bu

çizgilerin PL şiddetinin farklı sıcaklık bağımlılığını da açıklamaktadır. GaSe'nin enerji bant aralığında yerleşmiş donör seviyelerinden olan bazı ışımalı geçişler analiz edilmiş ve PL spektrumlarının içerdiği donör ve akseptör durumlarının bir şeması amaçlanmıştır[3].

Katkısız p-GaSe'de 200-350K sıcaklık aralığında hacmi yüklerle sınırlanan akım davranışı M. Khalid Anis ve A. R. Piercy tarafından bildirilmiştir. İletimin extrinsic olduğu bildirilmiştir[46].

V. Capozzi ve M. Montagna tarafından yapılan çalışmada farklı derecelerde örgü düzensizliği içeren GaSe kristallerinde soğurma kenarından düşük enerjilerdeki lüminesansı, sıcaklığın, fotouyarma şiddetinin ve uyarma enerjisinin bir fonksiyonu olarak araştırmışlardır[47].

V. Capozzi ve arkadaşları GaSe'deki kesiton-serbest taşıyıcı sürecinde yeniden birleşimden kaynaklanan lüminesans özelliklerinin detaylı bir çalışmasını yapmışlardır[48]. Bu süreç iyi çözünmüş bir lüminesans çizgisi göstermiştir. Uyarma şiddeti, uyarma enerjisi ve 2K'den 200K'ne kadar olan örgü sıcaklığının bir fonksiyonu olarak 2K'de ölçülen kesin PL spektrumlarını bildirmişlerdir[48].

S. Shigetomi ve arkadaşları Cd-katkılı GaSe'nin elektriksel özelliklerini Hall etkisi ve derin-seviye-transient-spektroskopisini(DLTS) kullanarak araştırmıştır[16]. Boşluk konsantrasyonunun sıcaklığa bağlılığı kısmen telafi edilmiş p-tipi yarıiletkenin karakteristiklerini gösterdiği bulunmuştur. Valans bandının yaklaşık 0,28eV yukarısında orta derinlikte akseptör seviyesi, Hall etkisi ve DLTS ölçümlerinin her ikisinin de kullanımıyla belirlenmiştir. Akseptör seviyesinin katkı atomları tarafından oluşturulan Cd-alakalı kusurlarla ilgili olduğu bulunmuştur[16].

G. Micocci ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Hall etkisi ve uzay-yük-sınırlı-akım(SCLC) ölçümleri Bridgman-Stockbarger metoduyla büyütülmüş Cl-katkılı GaSe tek kristalleri üzerinde yapılmıştır[13]. Serbest elektron yoğunluğunun sıcaklığa bağlılığı kısmen doymuş bir yarıiletkenin karakteristiklerini göstermiştir. Elektriksel özellikler iletim bandının yaklaşık 0,57eV altındaki derin bir donör

seviyesiyle baskın olduğu görülmüştür. İletim bandının 0,56-0,62eV altındaki bir elektron yakalama seviyesi SCLC ölçümleriyle gözlenmiştir. Tuzak seviyesi konsantrasyonu katkı miktarına bağlıdır. İletim bandı durum yoğunluğunun etkin kütlesi $1,1m_0$ olduğu tahmin edilmiştir[13].

G. Micocci ve arkadaşları kalay-katkılı GaSe tek kristallerindeki derin elektron tuzak merkezlerini Hall etkisi, uzay-yük-sınırlı-akım(SCLC) ve termal olarak uyarılmış akım deneyleriyle araştırmışlardır[15]. Oda sıcaklığında elektriksel özelliklerin iletim bandının 0,52eV altındaki bir donör merkeziyle baskın olduğu görülmüştür. Ayrıca 0,36 ve 0,53eV'da iki elektron yakalama merkezi belirlendi ve onların ısıl yakalama tesir kesitleri hesaplandı. Bu merkezlerin muhtemel doğası da bu çalışmada tartışılmıştır[15].

S. Shigetomi ve arkadaşları Ag-katkılı p-GaSe'de safsızlık seviyelerini PL ve Hall etkisi ölçümlerini kullanarak çalışmışlardır[26]. 77K'deki PL spektrumlarında 2,02 ve 1,74eV'daki iki yeni emisyon bandı baskındır. Hall etkisi ve PL ölçümlerinin birleştirilmiş sonuçlarında 2,02 ve 1,74eV emisyon bantlarının valans bandının 0,07eV yukarısındaki aynı akseptör seviyesiyle ilgili olduğu, ayrıca 2,02 ve 1,74eV emisyon bantlarına sırasıyla iletim bandı-akseptör ve donör-akseptör geçişlerinin neden olduğu bulunmuştur[26].

N. B. Singh ve arkadaşları orta-kızılötesi dalgaboyu bölgesinde lineer olmayan optik uygulamaları için GaSe'in tek kristallerini büyütmüşlerdir[29]. Sonlu hacim tekniğini içeren sayısal bir yöntem kristal büyütme fırını konfigürasyonunu en iyi şekilde kullanmak için kullanılmıştır. Kristaller dikey geometri sıvı tutulmuş Bridgman metodu kullanılarak büyütülmüştür. Optimize edilmiş fırın sıcaklık profilinde büyütülen değiştirilmiş kristaller saf GaSe kristalinde olandan daha yüksek bir ikinci harmonik dönüşüm katsayısı göstermiştir[29].

N. N. Berchenko ve arkadaşları faz-denge diyagramları metodunu GaSe'nin asıl(intrinsic) oksitlerinin kimyasal bileşimini tahmin için kullanmışlardır[37]. Çizilen faz diyagramlarının en önemli tahmini GaSe'nin oksitlenmesi süresince III-V ve II-VI bileşimlerindeki gibi yarıiletkenin ilkel bileşenlerinin görünmemesidir.

Onun yerine bu gibi bileşenleri yüksek derecede içeren bir başka bileşim GaSe-oksit arayüzeyinde çökeler. Termal olarak oksitlenmiş GaSe üzerinde yapılan x-ışını kırınımı ve lüminesans deneyleri bu tahmini doğrulamıştır[37].

S. Shigetomi ve arkadaşları P-katkılı p-GaSe'deki ışıklı yeniden birleşim mekanizmalarını PL ölçümlerini kullanarak araştırmışlardır[7]. Safsızlık seviyesiyle ilgili olan PL spektrumlarında 1,355eV'deki emisyon bandı baskın olduğu görülmüştür. PL şiddeti, pik enerjisi ve yarı maksimumda tam genişliğin(FWHM) sıcaklığa bağlılıkları konfigürasyon koordinat (CC) modeliyle karakterize edilmiştir. Valans bandının yaklaşık 0,45eV yukarısında yerleşmiş akseptör seviyesi Hall etkisi ve derin-seviye-transient ölçümleri(DLTS) kullanılarak belirlenmiştir. Bu akseptör seviyesinin P-atamları tarafından oluşturulan 1,355eV emisyon bandıyla bağlantılı olabileceği belirlenmiştir[7].

Farklı miktarlarda kalayla katılanmış GaSe tek kristallerinde 30-700K sıcaklık aralığında direnç ve Hall etkisi ölçümleri J. F. Sanchez-Royo ve arkadaşları tarafından yapılmıştır[49]. Düşük katkı yoğunluklarında kalayın GaSe'de 155 ve 310meV iyonlaşma enerjilerine sahip çift akseptör safsızlığı gibi davrandığını gözlemlemişlerdir. Yüksek katkı konsantrasyonlarında kalayın derin donör seviyelerine girdiğini ancak çalışılan bütün katkı konsantrasyonlarında maddenin p-tipi kaldığını görmüşlerdir[49].

Y. Mitsumori ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada tabakalı yarıiletken GaSe'de geçici yansımalarındaki kuantum darbelerini zaman çözümü Brewster açısı yansıma spektroskopisinin kullanımıyla gözlemişlerdir[42]. Darbe yapısı foton ekolarındakinden hemen hemen 180° faz dışında bulunmuştur. Geçici yansımadaki faz kaymasının yansıma katsayısının anizotropisinden kaynaklandığı belirtilmiştir[42].

N. B. Singh ve arkadaşları ana bileşenlerin karışımlarının tepkimeye sokulması yoluyla GaSe'nin stokiometrik gruplarını sentezlemişler ve dikey Bridgman tekniğini kullanarak GaSe'nin santimetre boyutunda değiştirilmiş tek kristallerini büyütmişlerdir[40]. Gümüş, indiyum ve gümüş galyum selenit katkılı

GaSe kristalleri dalgaboyu dönüşümü için üretildi. Gümüşle katkılama 700°C'nin yukarısındaki sıcaklıklarda tavlama ile çözülen saçılma merkezleri üretmiştir. Kristaller tavlama süreci süresince çatlamış ve optik kalite kötüleşmiştir. In- katkılı kristallerin SHG ölçümleri, düşük konsantrasyon In- katkılı GaSe kristalleri için 49pm/V'luk bir "d" değeri göstermiştir. Gümüş galyum selenit katkılı GaSe kristalleri " d^2/n^3 " te önemli bir artışla sonuçlanan 75pm/V'luk bir "d" değeri göstermiştir[40].

S. Shigetomi ve arkadaşları amfoterik safsızlıklarla katkıladıkları GaSe'nin taşıyıcı iletimini çalışmak için Hall etkisi ölçümlerini gerçekleştirmiştir[12]. p- ve n- tipi iletimler sırasıyla As- ve Ge- katkılı numuneler için elde edilmiştir. As- ve Ge- katkılı numunelerde taşıyıcı iletimlerinin sırasıyla valans bandının 0,54eV yukarısındaki derin akseptör seviyesi ve iletim bandının 0,58eV altındaki derin donör seviyeleriyle ilgili olduğu bulunmuştur[12].

M. Zerrouki ve arkadaşları Fe'yi, bir Si(1 1 1)1x1-H alttabaka üzerinde MBE ile epitaksiyel olarak büyütmüş ve oda sıcaklığında saklanmış 10nm kalınlığında(≈ 12 tabaka) bir GaSe filminin temiz pasif(0 0 1) yüzü üzerinde son derece yüksek vakum altında depolamışlardır[32]. Düşük enerji elektron kırınımı(LEED), Auger elektron spektroskopisi(AEG) ve fotoemiyon ürün spektroskopisi(PYS) ölçümlerinden oda sıcaklığında tabakalı yarıiletken içine Fe atomlarının yerleştirildiği bir model amaçlanmıştır. Bu model, pseudo-van der Waals aralığı başına iki Fe tek tabakası içeren Fe yerleştirilmesi yoluyla tabakalı filmin doygunluğa ulaşmaya dek GaSe yüzey yapısını koruyan üçlü bir bileşimin oluşumunu varsayar[32].

T. Kuroda ve arkadaşları GaSe'deki kutuplanmış lüminesans sinyallerinin zamanla değişimini manyetik alanda araştırmışlardır[33]. Zeeman yarı eksiton durumları arasında kuantum darbe etkisinin yansıtılmasıyla titreşim özellikleri, lüminesansın dairesel veya çizgisel kutuplanmasının derecesinde görüldüğü bulunmuştur. Farklı eksiton g faktörleri, çalışılan numunenin magneto-optik anizotropisini gösteren boyuna ve enine manyetik alanlarda gözlenmiştir[33].

S. Shigetomi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada tavllanmış p-GaSe'deki kusur merkezleri, PL, optik soğurma ve x-ışını kırınımı ölçümleri kullanılarak çalışılmıştır[8]. Tavllanmış numunelerin PL spektrumlarında 1,45eV'da (77K) geniş bir emisyon bandı gözlenmiştir. 1,45eV bandı, PL şiddeti, pik enerjisi ve yarı maksimumda tam genişliğin sıcaklığa bağlılığından konfigürasyon koordinat modelinde yeniden birleşim mekanizmasının karakterizasyonunu gösterir. Tavllanmış numunelerde valans bandının yaklaşık 0,45eV yukarısındaki akseptör seviyesi optik soğurma ölçümleri kullanılarak belirlenmiş ve bunun dislokasyonlar ve yığılma kusurları ile ilgili olduğu belirlenmiştir. Ayrıca x-ışını kırınımı ölçümlerinin sonuçları, tabakalar arası Se atomları ve Se boşluklarının yoğunluğunun tavlama sürecinde arttığını göstermiştir. X-ışını kırınımı ölçümlerinin sonuçlarına ek olarak 1,45eV'daki emisyon bandının Se boşluk-akseptör kompleksiyle ilgisi olduğu bulunmuştur[8].

N. M. Gasanly ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Bridgman tekniğiyle büyütülen katkısız p-GaSe tabakalı tek kristallerinde 10-300K sıcaklık aralığında ısısal olarak uyarılmış akım ölçümleri 0,18K/s'lik bir ısıtma oranıyla gerçekleştirilmiştir[18]. Verilerin analizi 0.02, 0.10 ve 0.26eV'da üç tuzak seviyesi göstermiştir. Bu tuzaklar için yapılan hesaplama sonunda tesir kesitleri $8.8 \times 10^{-27} \text{cm}^2$, $1.9 \times 10^{-25} \text{cm}^2$ ve $3.2 \times 10^{-21} \text{cm}^2$ ve konsantrasyonlar $3.2 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$, $1.1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ve $1.2 \times 10^6 \text{cm}^{-3}$ olarak bulunmuştur[18].

Tabakalı yarıiletken GaSe'de eksitonun zaman-çözümlü üç-puls foton ekoları up-conversion tekniği kullanılarak H. Tabioka ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır[36]. Zaman-çözümlü eko sinyali birinci ve ikinci pulsün arasındaki ayrılma zamanına bağlıdır. Ayrılma zamanı arttığında eko sinyalinin şekli değişmiştir. Zaman-çözümlü sinyal, ikinci ve üçüncü puls arasındaki bekleme zamanına da bağlıdır. Kısa bir bekleme zamanı için eko sinyalinin zamana bağlı değişimi ideal foton-eko gibi bir (Gaussian gibi) şekil gösterir. Ayrıca uzun bekleme süreleri için eko sinyalinin zamana bağlı şekli çarpıcı bir şekilde değişmiş ve üçüncü pulsün varış zamanında ekstra bir pik gözlenmiştir. Bu davranış biçimi üç puls foton ekosu sürecindeki spektral difüzyonla açıklanmıştır[36].

N. M. Gasanly ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada GaSe tabakalı kristalinin Raman spektrumları HeNe lazer kullanılarak 10-290K sıcaklık aralığında serbest bağlı aralığına ayarlanarak ölçülmüştür[41]. $E''^{(2)}$ modunun rezonans yükselmesi, free-to-bound geçiş enerjisine eşit, gelen ve saçılan foton enerjileri için gözlenmiştir[41].

A. Tanji ve arkadaşları GaSe tek kristallerinde ağır bir şekilde ışıkla oluşturulmuş eksitonların uzaysal değişimini, uzay ve zaman-çözümlü fotoluminesansın gözlenmesi yoluyla çalışmışlardır[43]. İlk aşamada serbest eksiton yeniden birleşim bandı, faz-uzay doldurma etkisi ve eksitonun öz-enerjisindeki artmadan kaynaklanan genişlemeye sahip bir mavi-kayma göstermiştir. Eksiton-eksiton ve eksiton-taşıyıcı saçılmasından kaynaklanan geri tepme luminesans bantları sırasıyla artan eksiton yoğunluğu ve uyarıcı lazer noktasının merkezinden belirlenen bir konumun ayrılması yoluyla düşük ve yüksek enerji kenarlarına kaydığını bildirmişlerdir. Bu sonuçlar gerçek uzayda yüksek yoğunluklu eksiton kütlelerinin genişlemesi ve enerji ile momentumun korunumu kanunu altında onların k-uzayı durulmasına eşlik eden bant içi saçılması yoluyla açıklanmıştır[43].

N. M. Gasanly ve arkadaşları tabakalı GaSe'de yedi Raman-aktif mod frekansları ve çizgi genişliklerinin sıcaklığa bağlılıklarını(15-300K) 10cm^{-1} 320cm^{-1} e değişen frekans aralığında ölçmüşlerdir[17]. Sıcaklığın artmasıyla optik fonon çizgilerinin yumuşadığı ve genişlediği gözlenmiştir. Deneysel veriler ve kristalin ısıtılması süresince tabakalar içindeki fonon çizgilerinin kayma ve genişlemesinin teorileri arasındaki karşılaştırma deneysel bağlılıkların termal genleşme, örgü anharmonikliği ve kristal düzensizliğinden olan katkılar yoluyla açıklanabileceğini göstermiştir. Saf-sıcaklık katkısının (fonon-fonon bağlanması) üç-fonon süreçlerinden kaynaklandığı öne sürülmüştür. Ayrıca kristal düzensizliğinin TO modunun bant genişliğindeki genişleme üzerindeki etkisinin LO modundakine göre çok daha güçlü olduğu saptanmıştır[17].

Y. Fan ve arkadaşları tabakalı yarıiletken GaSe'in PL spektrumunu bir HeNe lazerle donatılmış bir Raman mikroskopuyla araştırmışlardır[28]. GaSe spektrumunda, lazer çizgisinden daha kısa dalgaboylarındaki üç geniş ve şiddetli PL

pikleri baskın olduğu görülmüştür. Bu, elektronların iletim bandına uyarılması ve Wannier eksitonlarının oluşumu ve ışımali bozunumundan kaynaklanan lazer odaklamasındaki ikinci harmonik üretimi olarak yorumlanmıştır. Üç bant tamda kesin olmayarak üç farklı kristal modifikasyonundaki direkt eksitonlara bağlanmıştır[28].

O. A. Balitskii ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada GaSe'in nitritleşmesinin gerçekleştirilebilirliğinin GaN'in büyütülmesiyle sonuçlandırıldığı kanıtlanmıştır[38]. GaSe'nin termal nitritleşmesi süreci süresince dengeyi çalışmak için kısmi basınçlar diyagramı metodu kullanılmıştır. 1saatlik süre için 1000-1200K sıcaklık aralığında NH₃ akışı içinde GaSe'nin nitritlenmesi yoluyla deneysel olarak wurtzite GaN elde edilmiştir. GaN, $p_{NH_3} = 0,13Pa$ 'da GaSe'nin düşük sıcaklık amonyak plazma işlenmesi kullanılarak da elde edilmiştir. X-ışını kırınımı ölçümleri GaN'in büyümesinin GaSe'nin (0 0 1) düzlemine paralel olan (1 1 0) düzlemiyle gerçekleştiğini ama iyi yapısal kalitede tabakaların elde edildiğini göstermiştir. Bütün numunelerin lüminesans özellikleri incelenmiştir[38].

O. A. Balitskii ve arkadaşları termal olarak oksitlenmiş GaSe ve InSe tek kristallerinin Raman saçılmasını çalışmışlardır[44]. Bu kristallerin oksitlenme mekanizmalarının oldukça farklı olduğu tespit edilmiştir. InSe için oksitlenme sıcaklığının artışı SeO₄ komplekslerinin oluşumuna yol açar. GaSe için oksitlenme süresince oksijen içeren bir faz olarak sadece Ga₂O₃'ün oluşması karakteristiktir. Kendi oksidi içinde Me₂Se₃(burada Me, Ga veya In'dır) fazının varlığının her iki yarıiletken için de müşterek olduğu bulunmuştur[44].

O. Karabulut ve arkadaşları GaSe tek kristallerine N-iyonu ekilmesini 30keV ve 60keV enerji değerlerine sahip 6×10^{15} iyon/cm² dozunda iyon ışınlarıyla c-eksenine dik olarak gerçekleştirmişlerdir[5]. İyon ekilen numunelerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlikleri ve Hall mobiliteleri 100-320K'lik sıcaklık aralığında tabakalar boyunca ölçülmüş ve N iyonlarının ekilmesinin direnç değerlerini tavlama sıcaklığına bağlı olarak 10^6 - $10^7 \Omega$ -cm aralığındaki saf numunelerin oda sıcaklığı direnç değerlerinden $10^3 \Omega$ -cm gibi bir değere düşürdüğü gözlemlenmiştir. Sıcaklığa

bağlı iletkenlikler 500 ve 700 °C'lik tavlama sıcaklıkları için sırasıyla 234-267meV ve 26-74meV'lik aktivasyon enerjilerine sahip iki bölge(100-190 ve 200-320K) sergilemiştir. Çalışılan sıcaklık aralığında mobilite-sıcaklık bağıllığının analizi, yüksek sıcaklık bileşenine sahip farklı sıcaklık bölgelerinde safsızlık saçılması ve örgü saçılma mekanizmalarının etkili olduğunu göstermiştir. 700°C'de numunelerin tavlama safsızlık saçılma mekanizmalarını daha yüksek sıcaklık bölgelerine kaydırmıştır. N-implantasyonu sonucu oluşan kusur hakkında bilgi edinmek için taşıyıcı yoğunluğu tek donör-tek akseptör modeli kullanılarak analiz edilmiştir. Akseptör iyonlaşma enerjisi $E_a=450\text{meV}$ ve akseptör ve donör konsantrasyonları sırasıyla $1,3 \times 10^{13}$ ve $N_d=3,5 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ olarak bulunmuştur[5].

Bridgman metoduyla büyütülen GaSe tek kristallerinin iyon ekme tekniği kullanılarak Si iyonlarıyla katkılanması O. Karabulut ve arkadaşları tarafından yapılmıştır[6]. Numuneler, oda sıcaklığında 1×10^{16} iyon/cm² dozunda yaklaşık 100keV'lik Si iyonlarıyla c-eksenine paralel olarak bombardıman edilmiştir. 500-600°C'de tavlama ile birlikte Si implantasyonunun elektriksel özellikler üzerindeki etkisi 100-320K'lik sıcaklık aralığında sıcaklığa bağlı iletkenlik ve farklı aydınlatma şiddetleri altında fotoiletkenliğin ölçülmesiyle anlaşılmaya çalışılmıştır. Si implantasyonunun 10^{-7} olan oda sıcaklığı iletkenliğini tavlama sıcaklığına bağlı olarak $10^{-3}(\Omega\text{-cm})^{-1}$ 'e yükselttiği gözlenmiştir. Sıcaklığa bağlı iletkenliğin analizi, 200K'nin üzerindeki yüksek sıcaklık bölgesinde katkısız ve katkılı GaSe numunelerinde termal uyarımlar yoluyla iletim mekanizmalarının baskın olduğunu göstermiştir. Düşük sıcaklıklarda taşıyıcıların iletiminde iyon ekilmiş numunelerdeki değişken aralık sıçrama mekanizmasının baskın olduğu bulunmuştur. Numunelerin 600°C ve üzerindeki sıcaklıklarda tavlama iletkenlik ve fotoiletkenliğin sıcaklığa bağıllığını azaltmıştır. Bu iyon ekilen numuneleri tavlamanın Si atomlarını harekete geçirdiği ve yapısal deformasyonları ve yığılma kusurlarını arttırdığını göstermiştir. Aynı davranış biçimi fotoiletkenlik ölçümlerinden gözlenmiştir. Bundan dolayı iyon ekilmiş numunelerdeki fotoakım-aydınlatma şiddeti bağıllığı, bant aralığındaki yerel durumların sürekli dağılımının bir gösterimi olan n (1-2 arasında değişir) ile $I_{pc} \propto \Phi^n$ yasasına uyduğu görülmüştür[6].

77-293K sıcaklık aralığında eksitonik soğurma aralığında iletim spektrumları, içine hidrojen yerleştirilmiş InSe ve GaSe için Z. D. Kovalyuk ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. $n=1$ eksitonunun maksimum enerjisi $E_{exc}(x)$ ve eksitonik bandın yarı genişliğinin $\Delta H(x)$ konsantrasyon bağılıklarının monoton olmadığı bulunmuştur[39]. İçine hidrojen yerleştirilmiş H_xInSe ve H_xGaSe için $E_{exc}(x)$ ve $\Delta H(x)$ bağılıkları, tabakalı kristallerin enerji spektrumunun yeniden düzenlenmesi üzerinde intercalation'un neden olduğu deformasyonların bilinen etkisinden başlanarak açıklanmıştır. InSe içine hidrojen atomunun eklenmesinin tersinir olduğu bulunmuştur. Ekleme bileşim H_xGaSe 'den hidrojenin termal olarak uyarılmış deintercalation'uda araştırılmıştır. H_xInSe numuneleri için hidrojen deintercalation derecesinin $\%63(x=0,002)$ 'den $\%78(x=2,0)$ 'e değişen x ile gittikçe yükseldiği de tespit edilmiştir[39].

Valeriy G. Voevodin ve arkadaşları GaSe'nin büyük ve optik olarak kaliteli tek kristallerinin yapılabiliğini araştırmak, eşdeğerlikli indiyum ile katılmanın GaSe'nin mekaniksel, elektrofiziksel ve optik özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmak ve lineer olmayan cihazlarda GaSe'nin pratik uygulamalarını kolaylaştırma amaçları için uygun olan indiyum konsantrasyonunu belirlemek için üç amaçlı bir çalışma yapmışlardır[2]. 0,5 mass% lik indiyum konsantrasyonu hariç katkılı kristallerde ölçülen Hall mobilitesi ve konsantrasyonların değerlerinin katkısız kristallerde ölçülen aralık içinde olduğu bulunmuştur. Mikrosertlik ve optik soğurmanın indiyum konsantrasyonu ile lineer olarak değişmediği ancak indiyum artırılmasıyla bir artış sergilediği görülmüştür. Ayrıca taşıyıcı konsantrasyonu ve optik soğurmanın 0,5 mass% lik bir indiyum konsantrasyonu için çok küçük olduğu bulunmuştur[2].

Tabakalı GaSe kristalinde eksiton fotoiletkenliğindeki anizotropi sıcaklığın fonksiyonu olarak tabakalara paralel ve dik alınan eşzamanlı fotoiletkenlik ölçümleriyle A. O. Kodolbaş ve G. M. Mamedov tarafından araştırılmıştır[20]. Her iki yönde ölçülen fotoiletkenlik spektrumunun pik konumu ve çizgi genişliği soğurma ölçümlerinden çıkarılan sonuçlarından çıkarılanlardan farklı bulunmuştur. Eksiton fotoiletkenlik spektrumunun uzun dalgaboyu tarafında bir kuyruk

gözlenmiştir. Foton enerjisiyle üstel olarak artan bu fotoiletkenlik kuyruğu 10-300K sıcaklık aralığında araştırılmıştır. Kusur ve safsızlık durumlarının enerjistik konumları, karanlık iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı ve ilk kez GaSe tabakalı kristalinde kullanılan sabit fotoakım metoduyla çalışılmıştır. Sonuçlar, GaSe örgüsündeki fononlar, yığılma kusurları, safsızlıklar ve boşlukların neden olduğu rasgele mikroelektrik alan yapısı içerisinde tartışılmıştır[20].

Chand-Dae Kim ve arkadaşları, Tm-katkılı GaSe tek kristallerinin optik özelliklerini optik soğurma ve PL ölçümleriyle araştırmışlardır[21]. Bu çalışmada kullanılan tek kristalleri Bridgman tekniğiyle büyütmüşlerdir. X-ışını kırınımı analizi tek kristallerin ϵ -tipi GaSe fazında olduğunu göstermiştir. Optik soğurma spektrumu direkt serbest eksitondan kaynaklanan bant kenarı yakınında 582nm'de keskin bir soğurma piki göstermiştir. 10K'deki PL spektrumunda 586nm'de çok zayıf bir emisyon piki, 613nm'de merkezlenmiş oldukça güçlü bir emisyon piki ve 790-840nm bölgesinde de birkaç keskin ve dar emisyon pikleri gözlenmiştir. 586 ve 613nm'deki iki pik direkt serbest eksiton ve dolaylı bağlı eksitondan kaynaklanan asıl emisyon çizgileriyle ilişkilidir. Extrinsic emisyonla ilgili olan 790-840nm bölgesindeki emisyon piklerinin ev sahibi örgüde D_3 düşük simetrisine sahip Tm^{3+} iyonlarının $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ geçişleriyle ilişkilendirilmiştir[21].

O. A. Balitskii ve V. P. Savchyn yaptıkları çalışmada çeşitli kararlı fazlara sahip sistemlerden bileşimlerin oksitlenme süreçlerini çalışmışlardır[30]. İndiyum ve GaSe'in oksitlenmesi süresince faz dengesi tartışılmıştır. Deneysel sonuçlar, daha yüksek selenyum içeriğine sahip fazın oluşumunun, buna karşılık olan reaksiyonların denge sabitlerinin sıcaklığa bağlılığı yoluyla kanıtlandığını göstermiştir[30].

GaSe'nin optik anizotropisini, PL ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi(FTIR) yoluyla A. Seyhan ve arkadaşları tarafından incelenmiştir[19]. PL spektrumunda GaSe'nin direkt bant kenarına bağlanmış serbest eksiton ve bağlı eksitondan kaynaklanan birbirine yakın iki emisyon bandı gözlenmiştir. GaSe kristallerinin PL ve fotoiletkenlik spektrumları, yayılma vektörü k 'nın c -eksenine dik($k \perp c$) ve paralel($k//c$) olduğu iki durum için ölçülmüştür. PL emisyon bandının pik konumu ve iletimin başlaması bu iki durum için önemli derecede farklılık

göstermiştir. Gözlenen bu anizotropi, anizotropik bant yapısı ve GaSe'deki optik soğurma için seçim kurallarıyla ilgilidir. Bu çalışmada FTIR iletim spektrumunun PL sonuçlarıyla uyum içinde olduğu bulunmuştur[19].

O. Karabulut ve arkadaşları saf ve N- ve Si-iyonları ekilmiş GaSe tek kristallerinin yapı ve sıcaklığa bağlı spektral fotoiletkenliğini çalışmışlardır[4]. Post-tavlama ile implantasyon sonucu ılımlı olarak azalan kristal doğanın tam bir iyileşme gösterdiği gözlemlenmiştir. İyon ekilen numunede bant kenarı kaymıştır ki bu yapısal değişiklikler ve iyon ekme ve tavlama ile oluşan sürekli sığ seviyelere bağlamıştır. Yapmış oldukları hesaplamalar, tuzak yoğunluğunun katkılama ve tavlama ile arttığını göstermiştir ki bu gözlenen olayın sürekli tuzak seviyeleri çerçevesinde açıklama olasılıklarını kanıtlamıştır. Foto-uyarma şiddetinin fonksiyonu olarak yapılan fotoakım ölçümleri de bant aralığındaki yerleşik durumların sürekli dağılımını desteklediği gösterilmiştir[4].

K. Allakhverdiev ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Bridgman yöntemi kullanılarak büyütülen saf ve katkılı GaSe kristallerinin bileşimi ve safsızlık içeriği x-ışını floresans (XRF) metodu kullanılarak belirlenmiştir[25]. X-ışını kırınımı, Raman saçılması, PL ve IR ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. GaSe'nin dört modifikasyonunun örgü titreşimleri, aynı tabaka içinde ikinci en yakın komşu galyum atomuyla selenyum atomunun etkileşimini de göz önüne alan değiştirilmiş tek tabaka zincir modeliyle tanımlanmıştır. GaSe'nin sekiz-tabaka modifikasyonunun varlığı ileri sürülmüş ve bu modifikasyonun titreşim frekansları bu çalışmada göz önüne alınan bir örgü dinamik modelinin yapısı içerisinde açıklanmıştır. Safsızlık atomları için frekanslar ve titreşimlerin tipi (aralık, yerel veya rezonans) hesaplanmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır[25].

Termal olarak oksitlenmiş III-VI bileşimlerinin (indiyum, galyum selenit ve tellürit) yüzey topolojisi O. A. Balitskii tarafından yapılan çalışmada tartışılmıştır[34]. Self oksit yüzeylerinin nanoyapılarının çeşitli geometrik morfolojilerine sahip olduğu saptanmıştır. Sıcaklığın self oksit filmlerin bileşimi üzerindeki etkisi yapıların tümü için karşılaştırılmıştır[34].

Kristallerin PL spektrumları, onların kristal yapısı ve katkılama sonuçları hakkında detaylı bilgiye edinmek için önemli bir metottür. PL, mecburi ışık yayınlamaları, spektrumların analizi, kristallere eklenmiş iyonlar, katkılar ve eksiton durumu hakkında bilgiler verir. Biz N-iyonları ekilmiş GaSe kristallerinin PL araştırmalarıyla ortaya koyduğumuz problemin çözümlünü bulmaya çalıştık. Yapmış olduğumuz çalışmada kullandığımız, kristal büyütme, iyon ekme işlemleri ve PL spektroskopisi hakkında genel bilgiler vermeyi uygun bulduk.

3. KRİSTAL BÜYÜTME METOTLARI, İYON EKME METODU ve LÜMİNESANS

3.1.Kristal Büyütme

Yukarıdaki literatür taramasından görüldüğü üzere GaSe tek kristallerini birkaç değişik yöntemle elde etmek mümkündür. Aşağıda bu yöntemlerin bir kısmı verilmiştir ve bu tek kristaller verilen bütün metotlarla elde edilebilmektedir. Çok büyük ölçekli entegre devrelerin(VLSC) üretimindeki başarı, büyük boyutta saf tek-kristal materyallerin büyütülme teknolojisindeki gelişme ve ilerlemelerin bir sonucudur. Yarıiletkenler birtakım çok saf materyallerdir. Örneğin silikon en fazla 10 milyarda 1'den daha küçük safsızlık konsantrasyonuna sahiptir. Bundan dolayı yüksek saflık gereksinimi üretim sürecinin her bir basamağında materyalin büyütülmesi ve işlenmesinde aşırı özenin gerektiği anlamına gelir. Ayrıca bu tek kristallerin sentezlenmesi süresince kristallere arzu edilen düzeyde safsızlık konsantrasyonları eklenebilir[50].

İkili alaşım kristallerin büyütülmesi uzun zamandan beri yapılmaktadır. Bu ikili alaşımların büyütülmesinde kullanılan teknikler eriyikten büyütme ve buhar fazında büyütmedir. Bunların ilki, yeterince homojen ve kusurların olmadığı, optik ölçümler veya iletim olgusuna yönelik numunelerin fabrikasyonuna müsaade eder ve büyük tek kristallerin sentezlenmesini sağlar. İkinci teknik ise işlem yapılması zor olan ancak diğer taraftan buhar fazında büyütmenin teorik problemleri katı-sıvı arayüzeyi üzerinde büyütmenininkinden daha iyi çözüldüğünden dolayı büyütme teorisi çalışmalarına daha iyi adapte edilen numunelerin üretilmesini sağlar. Buhar fazında üretilen kristaller büyütüldükleri yola göre farklı görünüşlerde olabilirler[23]. Ana kristal büyütme teknikleri aşağıda açıklanmaktadır.

3.1.1. Epitaksiyel Büyütme

Cihaz ve entegre devre üretiminde kapsamlı olarak kullanılan genel ve çok yönlü teknik epitaksiyel büyütmedir. Epitaksiyel büyütme süreciyle materyallerin ince, tek-kristal tabakaları bir tek-kristal alttabakasının yüzeyi üzerinde büyütülür.

Epitaksiyel süreçte, süreç erime sıcaklığının çok altında gerçekleşse de alt tabaka taban(seed) olarak görev yapar. Epitaksiyel bir tabaka aynı materyalin alttabakası üzerinde büyütüldüğünde bu süreç Homoepitaksi adını alır. Silikon alttabakası üzerinde silikonun büyütülmesi homoepitaksiye bir örnektir. Şimdilerde heteroepitaksi ile büyütme için birçok çalışma yapılmaktadır. Bir heteroepitaksi sürecinde alttabaka ve epitaksiyel materyaller aynı olmamakla beraber eğer tek-kristalin elde edilmesi ve epitaksiyel materyal-alttabaka arayüzündeki birtakım kusurdan kaçınılmak isteniyorsa iki kristal yapı birbirine çok benzer olmalıdır. Üçlü AlGaAs alaşımının epitaksiyel tabakalarının bir GaAs, AlAs alttabakası üzerinde büyütülmesi heteroepitaksi sürecinin bir örneğidir.

Yaygın olarak kullanılan epitaksiyel büyütme tekniklerinden biri de kimyasal buhar fazı biriktirme(CVD) olarak adlandırılır. Örneğin silikon epitaksiyel tabakaları, silikon atomlarının silikon içeren kimyasal bir buhar yüzey üzerinde kontrollü olarak depolanması yoluyla silikon alttabakaları üzerinde büyütülür. Bu teknik yarıiletken cihazların üretiminde büyük bir esnekliğe izin verir.

Sıvı-faz epitaksi bir diğer epitaksiyel büyütme tekniğidir. Yarıiletkenin bir başka element içeren bileşiği yarıiletkenin kendisinden daha düşük bir erime sıcaklığına sahip olabilir. Yarıiletken alttabaka sıvı bileşim içinde tutulmalıdır ve eriyiğin sıcaklığı alttabakanın erime sıcaklığından daha düşük olduğundan alttabaka erimeyecektir. Çözelti yavaşça soğutulduğundan tek-kristal yarıiletken tabakası taban kristali üzerinde büyür. Czochralski metodundan daha düşük sıcaklıklarda meydana gelen bu teknik III-V bileşik yarıiletkenlerinin büyütülmesinde kullanışlıdır.

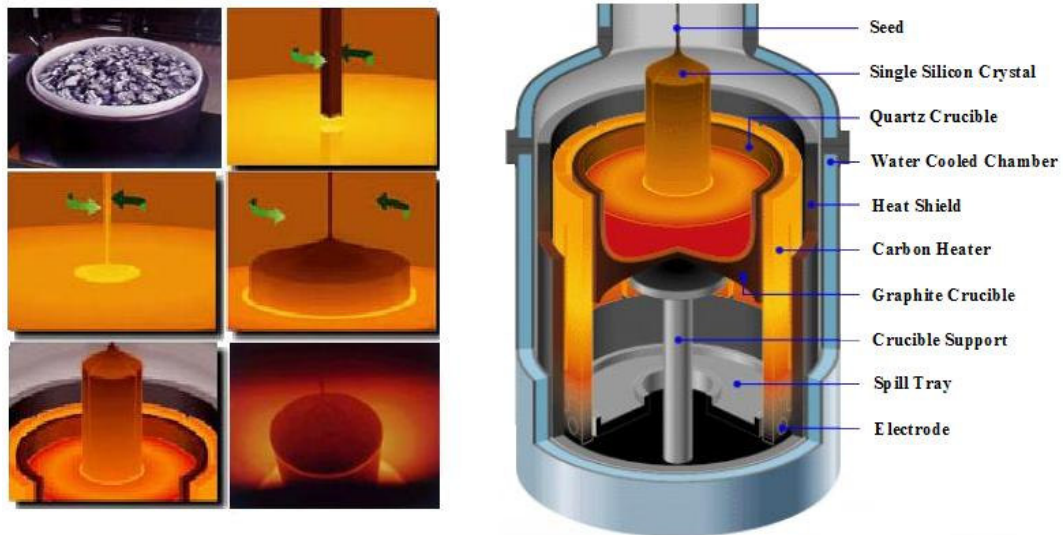
Epitaksiyel tabakaların büyütülmesi için çok yönlü tekniklerden biri de moleküler ışın epitaksi(MBE) yöntemidir. Alttabaka, birçok yarıiletken işleme yöntemlerine göre oldukça düşük sayılabilecek bir sıcaklık aralığında (400-800C) vakum içerisinde tutulur. Sonra, yarıiletken ve katkı atomları alttabakanın yüzeyi üzerine buharlaştırılır. Bu teknikte kesin olarak kontrol edilebilen katkılama, çok karışık katkılama profilleriyle sonuçlanır. AlGaAs gibi kompleks üçlü bileşikler, kristal bileşimindeki ani değişimlerin arzulandığı GaAs gibi alttabakalar üzerinde

büyütülebilir. Epitaksiyel bileşimlerin çeşitli tiplerinin birçok tabakası bu yolla bir alttabaka üzerinde büyütülebilir[50].

3.1.2. Eriyikten Büyütme

Materyallerin tek kristallerinin büyütülmesi için genel tekniklerden biri de Czochralski metodudur. Bu teknikte taban olarak bilinen tek kristal materyalin küçük bir parçası sıvı fazındaki aynı materyalin yüzeyiyle kontak halinde bırakılır ve sonra yavaş yavaş çekilir. Taban yavaşça çekildiğinden sıvı-katı arayüzeyi arasındaki düzlemde katılaşma meydana gelir. Ayrıca kristal çekilirken eriyiğin sıcaklığının düzgün olması için genellikle eriyik döndürülür. Özel safsızlık atomlarının kontrollü miktarları eriyik içerisine eklenebilir, bundan dolayı büyütülen yarıiletken kristal başlangıçta bilinçli olarak safsızlık atomlarıyla katılanmış olur[50]. Czochralski büyütme süreci şematik olarak Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

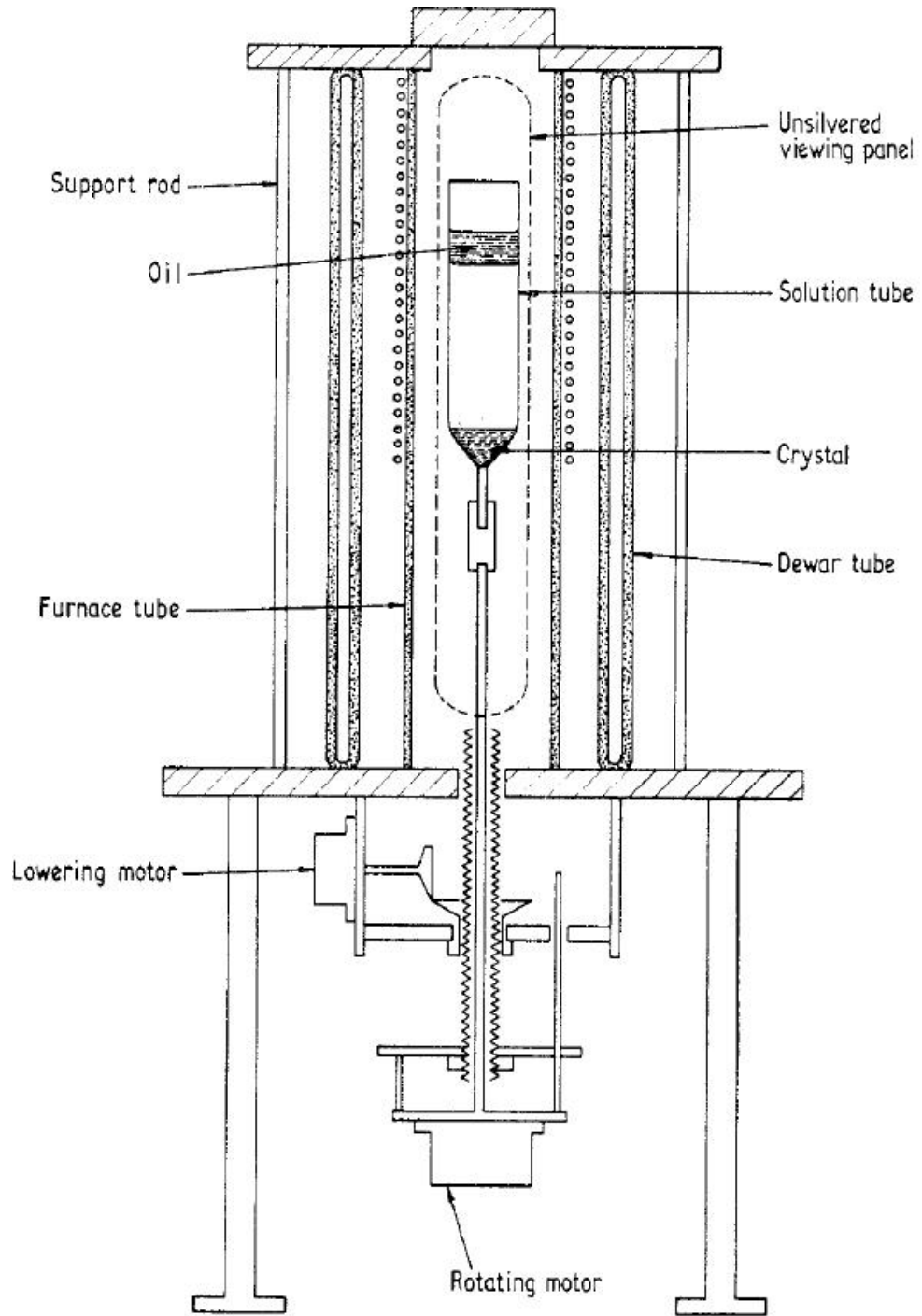
Eriyikten kristal büyütmede büyük tek kristallerin elde edilmesi için en yaygın olarak kullanılan tekniklerden biri de Bridgman-Stockbarger metodudur.



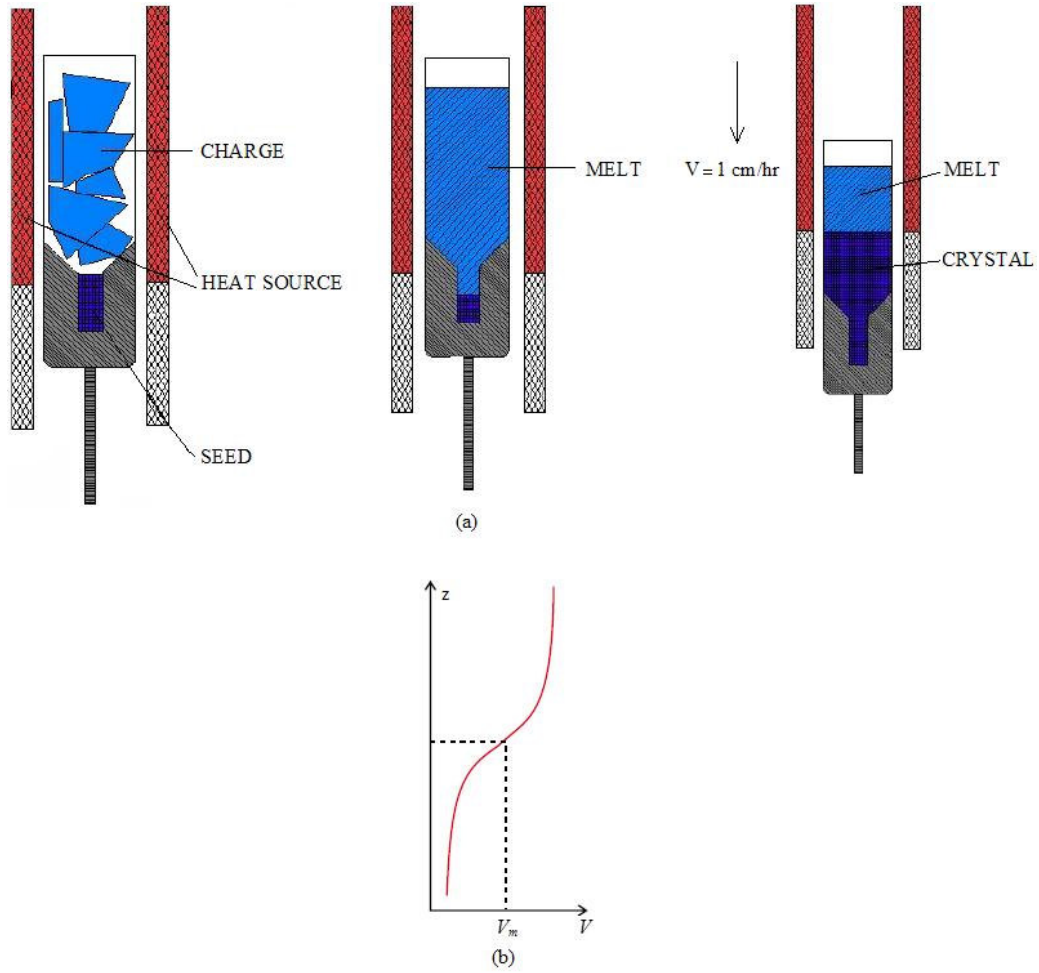
Şekil 3.1: Czochralski metodunun şematik gösterimi[51]

3.1.3. Dikey Bridgman(Bridgman-Stockbarger) Yöntemi

Dikey Bridgman-Stockbarger metodu oldukça kolay olmasından dolayı külçe kristal büyütme için geniş olarak kullanılmaktadır. Bu metotta iyi belirlenmiş bir sıcaklık gradyanına sahip, iki veya üç bölgeli düşey durumda sabit bir büyütme fırını kullanılır. Büyütülecek malzeme kuartz ampul içerisine yerleştirilir. GaSe ve GaS bileşiklerinin çok iyi kristalleri sivri ve düz uçlu ampuller kullanılarak büyütülebilmektedir. Ampul içerisine yerleştirilen malzeme kristal büyütme fırınının sıcak bölgesinde eriyik halindedir. Kristalleşme sürecinin başlaması için fırın ile ampul arasında büyütme ampulünün alt ucunda sıcaklık azalmasıyla sonuçlanan göreceli bir hareket başlar. Dipteki sıcaklık, erime sıcaklığının altına düştüğünde kristalleşme süreci başlar. Sonuç olarak tüm kristal oluşuncaya kadar daha fazla hareketle çok daha fazla materyal katılır. Bu süreç süresince en önemli parametre fırın ve ampuldeki sıcaklık dağılımıdır[23, 52, 53]. Şekil 3.2 Bridgman fırını, Şekil 3.3 ise Bridgman fırınında ampul içerisindeki katılma sürecini göstermektedir.



Şekil 3.2: Bridgman kristal büyüme sistemi[54]



Şekil 3.3: (a) Bridgman metodunda katılaşma süreci
(b) Isı dağılımı[51, 52]

Kristal büyütme için Bridgman metodunun kullanılmasının bazı avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar özet olarak aşağıda verilmiştir. Bridgman metodunun avantajları;

- Basit: kapalı büyütme, kristalin şeklini bulunduğu kap belirler,
- Kristal şeklini belirlemek için radyal sıcaklık gradyanlarına gerek yoktur,
- Düşük termal gerilimler, gerilimin neden olduğu dislokasyonların düşük olmasını sağlar,
- Kristaller kapatılmış ampullerde büyütülebilir dolayısıyla uçucu bileşenlere sahip eriyiklerin stokiyostrisinin kontrolü kolaydır,

- Eriyik dengelenmiş sıcaklık gradyanlarına maruz kalır,
- Süreç çok az dikkat(bakım) gerektirir.

Bridgman metodunun dezavantajları ise şöyle özetlenebilir;

- Kapalı büyütme: soğutma süresince kristal üzerinde kabın basıncı
- Seeding süreci ve kristalin büyümesini gözleme zorluğu,
- Eriyik tüketildikçe doğal iletim seviyesi değişir, zorla iletimin empoze edilmesi zordur,
- Ampul ve tabanın hazırlanması, contalama(sealing).....vs. büyük ölçekli üretimi zorlaştırmaktadır[51].

Bridgman metodunun uygulanabileceği bileşikler genellikle uçucu unsurlara sahip olup şöyle sıralanabilirler; (III-V(GaAs, InP, GaSb), II-VI bileşimleri(CdTe) ve III-VI bileşimleri(GaSe, GaS, GaTe)) ve üçlü bileşimler ($Ga_{1-x}In_xAs$, $Ga_{1-x}In_xSb$, $Hg_{1-x}Cd_xTe$) şeklinde sıralanabilir[51].

3.2. İyon Ekme Metodu

İyon ekme yöntemi, madde içerisine farklı tiplerdeki iyonların zorla yerleştirilmesi yoluyla maddenin fiziksel ve elektronik özelliklerinin değiştirilmesi sürecidir. Metot, 1940'larda Manhattan Projesinin bir kısmı olan Oak Ridge Ulusal Laboratuvarında geliştirilmiştir. Bundan sonra bu teknik materyallerin işlenmesinde çok farklı uygulama alanları bulmuştur. Yarıiletkenler, metaller, yalıtkanlar ve seramik malzemelerin elektriksel özelliklerinin değiştirilmesi için iyon ekme metodunun kullanımı 1970'lerde popüler hale gelmiştir. Son yıllarda entegre devrelerdeki transistörlerin küçültülmesi için devam eden çalışmalar bilgisayar çiplerinin üretimi için iyon ekme metodunu standart bir teknik haline getirmiştir.

3.2.1. İyon Ekme Süreci, Kusurlar ve Tavlama

Elektriksel ve optik özelliklerini kontrol etmek amacıyla yarıiletken kristallerin içine safsızlıkların eklenmesi için üç temel metot vardır. Bunlar epitaksiyel büyütme, difüzyon ve iyon ekme işlemidir. İyon ekme Si, GaAs ve InP

gibi çok iyi hazırlanmış materyal sistemlerinden entegre devrelerin üretilmesinde geniş kullanım alanına sahip iyi hazırlanmış bir metottur. Metot, katkı kaynağının uyarılması, verilen bir enerjide bu iyonların hızlandırılması, verilen bir akıda bir ışın oluşturulması ve arzulanan dozu üretmek için bu ışının hedef yüzeyine düşürülmesini içerir. Standart hızlandırma enerjileri 10keV'den 500keV'e kadar değişir. Yarıiletkenler içerisine ekilen safsızlık katkı atomlarının yaygın olarak kullanılan dozları 10^{11} - 10^{16} cm⁻² aralığında değişir. Büyütme süresince yapılan katkılama oldukça pahalı bir seçenektir ve sınırlı bir esneklik sağlar. Geniş bant aralıklı materyallerin kimyasal olarak güçlü olan yapılarından dolayı hemen hemen bütün katkı safsızlıklarının bu materyaller içerisine difüzyonu düşüktür. Bu yüzden geniş bant aralıklı materyallerin difüzyon yolu ile katkılanması gerekli olan sıcaklık ve süreden dolayı pratik değildir[55].

Buna alternatif olarak iyon ekme işlemi elektronik ve optik aletlerin üretilmesinde önemli olan birçok teknolojik avantajlar sunar. Bunlar;

1. Mükemmel yeniden üretilebilirlik, homojenlik ve katkılama sürecinin hızı,
2. Girilen katkı miktarının, onların dengedeki katı çözünürlük limitlerinin yukarıdaki safsızlık konsantrasyonlarında dahi kesin kontrolü,
3. Kütle dağılımı kullanılmasından dolayı katkı kaynağının saflığı üzerinde zorlayıcı şartlar yoktur,
4. İyon ekme süreci boyunca yüksek sıcaklıklardan kaçınılması,
5. Basit maskeleme metotlarının kullanımıyla seçili alan katkılamasının sağlanabilirliği,
6. Ekilen iyonların oldukça küçük yanal dağılmasına sahip safsızlık konsantrasyonlarıyla sığ tabakaların katkılanabilirliği(örneğin küçük geometri cihazlar, IMPATT diyotları, mikrodalga transistörleri)
7. Hızlandırma voltajı, doz veya iyon türlerini değiştirerek birçok iyon ekme işleminin yapılması yoluyla tek katkılama profilinin oluşturulabilirliği

İyon ekme sürecinin bu avantajlarının yanı sıra göz önüne alınması gereken bazı dezavantajları da vardır. Bunları şöyle sıralayabiliriz;

ark-boşalma veya electron-sputter tipi kaynaklar olabilir. Kaynağın kendisi ivmelendirme potansiyelindedir. İyonlaşma enerjisi yüksek potansiyeldeki bir güç kaynağı tarafından karşılanır. Tipik bir iyon kaynağı plazmada bir arada bulunan ca. 10^{-3} Torr'luk çok farklı iyonları pompalar. Bunlar farklı materyallerden meydana gelir ve izotopları tekli veya çoklu iyonlaşmış formlarda bulunur. Pozitif iyonlar birkaç kV negatif beslemedeki elektrot tarafından iyon kaynağından çıkarlar.

Çıkan iyonlar, ayrıldıkları yani kütle, yük (tekli veya çoklu iyonlaşmış) ve enerjilerine göre manyetik alan tarafından yönlerinin değiştirildiği analizör mıknatısına doğru uçarlar. Bu yolla sadece seçilen iyonlar çözme aralığıyla analizör mıknatıstan ayrılacaktır. Bu düzenleme (hızlandırmadan önce ayırma) hızlandırılmış iyon-ışının mıknatıs tarafından analiz edilmesi gerektiği ayrılma için düşük manyetik enerji gerektirir. Bununla birlikte Şekil 3.4'e göre düzenekte hızlandırma tüpünün arkasındaki durumda olmaması gerektiği halde düşük kütle analizör mıknatısı yüksek potansiyelde tutulmalıdır.

Spesifik bir kinetik enerjide hızlandırma tüpünden ayrılan iyonlar(projectile) hedefe nüfuz etmeye hazırdır. Işın çizgisi ve son istasyon difüzyonu-, turbo-moleküler veya cryo-pompalar çarpışmalar yoluyla yük değiştirme etkilerinden kaçınmak için basıncı yeterince düşük($<10^{-4}$ Pa) seviyede tutarlar.

Büyük bir hedef yüzeyinde gerekli düzgünlüğü başarmak için ışın durgun yüzeyi tarar, yani testere dişli bir voltaj elektrostatik x ve y yön değiştirme plakalarına uygulanır. Daha yüksek enerji ışınları(>300 keV) veya büyük iyon akımlarının yönünü değiştirmek(deflect) zordur, bunun yanı sıra ışın ayrılması(divergence) ve mask-shadowing de yön değiştirmiş iyonlarla elde edilebilir düzgünlüğü etkiler. Bu yüzden bu gibi uygulamalarda mekaniksel hedef taraması duran standing ışın önündeki bir çözüm olarak kullanılır.

Hedef odası alan sınırlı bir aralık, bir Faraday kafesi ve bir dilim besleme(wafer feed) mekanizmasından ibarettir. İyon ekme yöntemi, eş zamanlı olarak işlenen dilimlerin büyük bir grubunda yapılabilen difüzyon tipi katkılamının aksine tek-dilim bir süreçtir[56].

3.2.3. Kristallerde İyon Ekme ile Katkılama Yoğunluğu

Ekilen iyonların derinlik profilinin tahmin edilmesi cihaz uygulamaları için önemlidir. Tipik bir iyonun ev sahibi yarıiletken örgü içerisinde denge haline geldiği derinlik, iyonun enerjisine, iyonun kütlesine, ev sahibi atomun kütlesi ve ev sahibinin yoğunluğuna bağlıdır. Bir katı içerisinde iyonların durdurulması için iki temel durdurma metodu vardır. Bunlar elektronik ve nükleer durdurmadır. Elektronik durdurma, gelen iyonlar ev sahibi örgü ile inelastik olarak çarpıştığında meydana gelir ki bu ısı ve ev sahibi atomun uyarılması veya iyonlaşmasıyla sonuçlanır. Nükleer durdurma ise iyon ev sahibi çekirdekle elastik bir çarpışmaya maruz kaldığında meydana gelir. İyonun enerjisine bağlı olarak bu ev sahibi atomun kendi denge durumundan yer değiştirmesine neden olur.

Ekilen iyonların fırlatma menzili ilk kez Lindhard, Scharff ve Schiott tarafından teorik olarak araştırıldı ve onların sonuçları genel olarak LSS teorisi olarak bilinir. Ekilen iyonların istatistiksel eriminin ΔR_p olarak adlandırılan bir standart sapmaya sahip izdüşüm menzili R_p olarak adlandırılan ortalama menzilin Gaussian bir dağılım göstereceğini göstermişlerdir. Eğer iyon ışını dilim yüzeyini baştanbaşa düzgün bir şekilde tararsa ekilen iyonların dağılımı sadece izdüşüm yönünde olur, hiçbir yanal dağılım olmaz. Buna göre ekilen iyonların hacim konsantrasyonu aşağıdaki şekilde verilir;

$$N(x) = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left[-\left(\frac{x - R_p}{\sqrt{2}\Delta R_p}\right)^2\right] \quad (3.1)$$

Burada Φ ekilen iyonların dozudur (iyon/cm²). Numune yüzeyinin altında bir R_p derinliğinde meydana gelen en yüksek konsantrasyon aşağıdaki gibi verilir;

$$N_{peak} = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \quad (3.2)$$

İzdüşüm menzili ve dağılım (veya verilen doz için dağılımın hesaplanabildiği en yüksek konsantrasyon) iyon kütlesi, iyon enerjisi ile atomik kütle

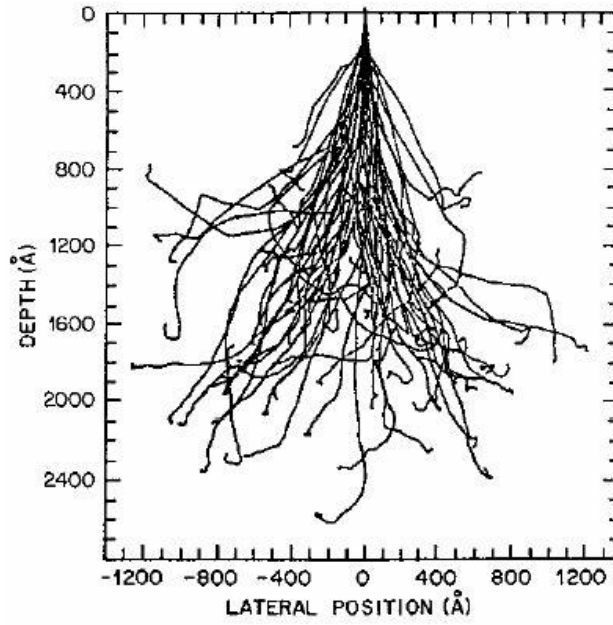
ve konak atomun moleküler yoğunluğunu veren Gaussian derinlik profilini tanımlayan iki parametredir. Profillerin en iyi tahmini, bu değerleri göz önüne alan ve izdüşüm menzili ve izdüşüm dağılımını belirlemek için gerekli hesaplamaları yapan bir program kullanılarak yapılır.

LSS amorf bir katı varsaymasına rağmen yarıiletkenlerde ekilen iyonların gerçek derinlik profili için Gaussian dağılımı çok iyi bir birinci-mertebe yaklaşımdır. Yarıiletkenler kristal yapıda ve son derece simetrik oldukları halde aslında ev sahibi örgünün bir yöne doğru eğilmesiyle (tipik olarak 7°) amorf görünmeleri sağlanabilir, bundan dolayı gelen iyon ışını ev sahibi örgünün simetri ekseninin biraz dışındadır. Bu yöntem, iyon simetri düzlemleri arasında kristal ekseni boyunca ev sahibi örgünün içinden geçtiği, aslında herhangi bir nükleer çarpışma ile engellenmediği zaman meydana gelen iyon kanallamasını azaltacaktır. Menzil hesaplamasında yüksek düzenin göz önüne alınan momentleri teorik olarak daha doğru olan çok karmaşık dağılımlarla sonuçlanacaktır. Bununla birlikte, bir diğer zorluk olan bütün iyon implantasyonları ile ilişkili ideal olmayan durumları (yani kanallama ve difüzyon) modellemeden dolayı çok karmaşık dağılımlar yarıiletkenler içerisine hemen hemen bütün iyon implantasyonları için yeterli bir tahmin yapmakla kalan temel Gaussian profili üzerinde küçük bir gelişme sağlar[55].

3.2.4. İyonların Durdurulması

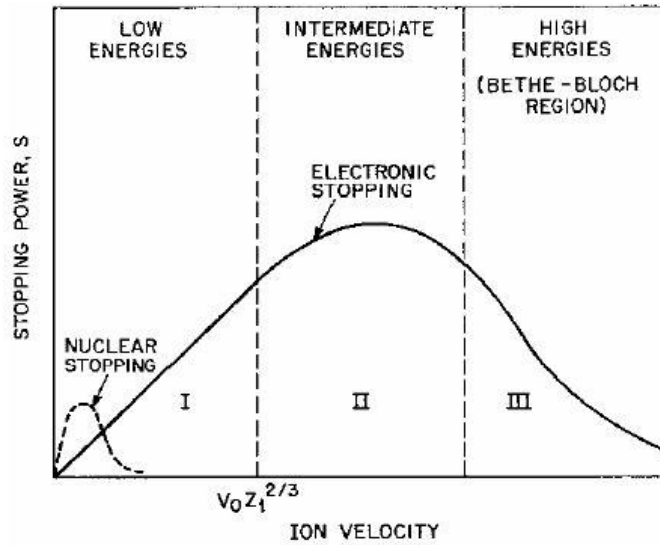
Her bir ekilen iyon hedefi etkilediğinden Şekil 3.5'te gösterildiği gibi sonuçta bazı derinliklerde duruncaya dek ev sahibi atomlarla bir seri çarpışmaya maruz kalacaktır. Tipik olarak birkaç on keV olan baştaki iyon enerjisi örgü bağlanma enerjilerinden çok büyük olduğu için iyon saçılma süreçleri, oldukça zayıf örgü kuvvetleri ihmal edilerek çekirdek çiftleri arasındaki elastik çarpışmalara dayanarak simule edilebilir. Saçılmanın ikinci bileşeni hedefte elektronlarla inelastik çarpışmalardan gelir. İyonun aldığı birim yol uzunluğu (x) başına enerji kaybı (E) olarak tanımlanan hedefin toplam durdurma gücü S aşağıdaki iki terimin toplamıdır.

$$S = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{nükleer}} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{elektronik}} \quad (3.3)$$



Şekil 3.5: Silisyum içine ekilmiş 50keV enerjili 128 Boron iyon yörüngelerinin Monte Carlo hesaplaması[57]

Şekil 3.6 geniş bir enerji aralığında her bir terimin durdurma gücündeki göreceli dağılımlarını göstermektedir. 10-200keV'lik iyon ekilmesi için tipik enerjiler şeklin sol ucunda düşer, bu bölgede nükleer durdurma baskındır[57].



Şekil 3.6: İyon hızının fonksiyonu olarak durdurma gücünün nükleer ve elektronik bileşenleri[57]

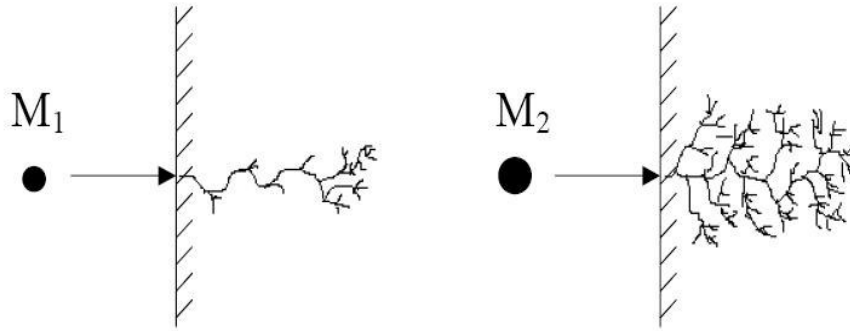
Nükleer durdurmaya iki atom arasındaki çarpışma neden olur ve klasik kinematikle açıklanır. Nükleer durdurma elastiktir ve bundan dolayı gelen iyon tarafından kaybolan enerji kendi örgü yerinden sonradan geri çekilecek olan ve böylelikle zarar veya kusur bölgesi yaratan hedef atomuna aktarılır.

Elektronik durdurmaya gelen iyon ve hedefteki elektronlar arasındaki etkileşim sebep olur. Teorik model biraz karışıktır ancak düşük enerji rejiminde durdurma yapışkan sürükleme kuvvetine benzerdir ve iyon hızıyla orantılıdır. Elektronik durdurma inelastiktir. Gelen iyonlar tarafından kaybolan enerji elektron bulutu boyunca hedefin termal titreşimleri içine dağılır[57].

3.2.5. Radyasyon Zararı: Kristal Kusurları

Yarıiletkenlere iyon ekme işleminin kaçınılmaz sonuçlarından biri radyasyon zararidir. Bu zarar, yarıiletkenin elektriksel ve optik özellikleri üzerinde ciddi olumsuz etkiler yapabilir. Önceden belirtildiği gibi bir iyon ve bir ev sahibi atom arasındaki nükleer çarpışma, sonradan ilave dislokasyonların oluşmasına neden olan ev sahibi atomun yerini değiştirebilir. Bir iyonun ev sahibi örgü içerisinde rasgele yerleşmesinden sonra basit, karışık ve yaygın kusurlar geride bırakır[55].

Birkaç faktör iyon ekmeden kaynaklanan kusurların kimyasal doğasını ve konsantrasyonlarını etkiler. Bunlar; iyonun kütlesi, ekilen iyonun enerjisi, ekilen iyonun dozu, iyon ekme süresince hedefin sıcaklığı ve ev sahibi katyon ve anyonların elektronik yapısına (yani bant yapısı, atomik orbitaller, elektronegatiflikler...) göre iyonun elektronik yapısıdır(III-IV bileşikleri durumunda). Yani radyasyon zararı, implantasyon dozu, iyonların enerjisi veya iyonların kütlesi arttığında artma eğilimindedir. Ev sahibi atomlara göre hafif iyonlar genel olarak küçük bir miktarda zararlı yoldan ayrılırlar. İlk olarak bunlar küçük yerdeğiştirme zararıyla elektronik durdurma tarafından yavaşlatılırlar. Sonra, eğer enerjileri azalırsa muhtemel yer değiştirmenin olduğu menzillerinin sonunda nükleer durdurma baskın hale gelir. Ağır iyonların yolları menzilleri boyunca yer değiştirmeler tarafından karakterize edilir. Bu etkiler Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7: Ekilen iyonların zarar izleri: ev sahibi yarıiletken örgüye bağlı olarak hafif(M_1) ve ağır iyon(M_2)[55]

3.2.6. Tavlama

İyon ekme yoluyla katkılamadan sonra yarıiletkenleri tavlamanın, kristal örgüsündeki radyasyon zararını onarmak ve uygun alt örgü konumu üzerinde ekilen türleri harekete geçirmek için olmak üzere iki nedeni vardır. İyon ekilen bölge içerisindeki birçok kusur serbest taşıyıcılar ve sığ donör veya akseptörler için tuzaklar olarak davranan yerleşmiş derin seviyeleri oluşturur. Bu derin seviyeler tercihli ışımsız yeniden birleşim yolları sunma yoluyla optik cihazların verimini de düşürür. Saçılma merkezlerinin konsantrasyonunu arttıran kristal düzensizliği, uygulanan bir voltajın etkisi altında serbest taşıyıcıların yarıiletken boyunca verimli bir şekilde nasıl hareket ettiğinin ölçümü olan mobilitayı önemli derecede düşürür. İyon ekilen bir numune tavlendiğinde birkaç termodinamik süreç meydana gelir. Sadece uygun ev sahibi alt örgü üzerinde yer değiştirme yoluyla elektriksel olarak aktifleşmiş ekilen atomlar ve radyasyon zararı onarılmaz, ayrıca tavlama kaynaklanan kusurlar eşzamanlı olarak oluşur. Çünkü tavlama termodinamik bir süreçtir, benzer etkileri oluşturmak için sıcaklık ve zaman teorik olarak kullanılabilir[55].

3.3. Lüminesans

İyon ekilmiş GaSe kristallerinde eksiton durumu iyonların paylaşımına daha duyarlıdır. Bu durum, çok hassas olarak ekilmiş iyonların örgü noktalarında yerleşmesi, rasgele paylaşımı GaSe kristallerinin eksiton durumunu yeterince etkiler.

Eksiton durumunun kaydedildiği olaylardan biri eksiton fotolüminesans etkisidir. İyon ekmeden önce ve sonra alınan PL ölçümlerinin sonuçları arasındaki fark yeterince hassaslıkla iyon ekme etkisini belirleyebilir. Soğurma, elektriksel iletkenlik, fotoiletkenlik, Hall etkisi...vb. yöntemler uygulanarak ekilen iyonların kristalin fiziksel özelliklerini nasıl değiştirdiği hakkında genel bilgiler elde edilebilir. Bu yöntemlerin en hassaslarından biri de fotolüminesanstır. İyon ekmeden önce ve sonrası PL spektrumlarının karşılaştırılması sonuçlar hakkında bilgi verir. Bu nedenle kristallerin PL özellikleri hakkında kısaca bilgiler verelim.

Lüminesans uyarılmış durumdaki elektronların foton yayınlamak düşük enerji seviyelerine indiği ters süreçlerdir. Katılarda ışık yayımlamadan sorumlu bu mekanizmalar materyalden materyale fark edilir bir biçimde değişir[58].

3.3.1. Katılarda Işığın Emisyonu

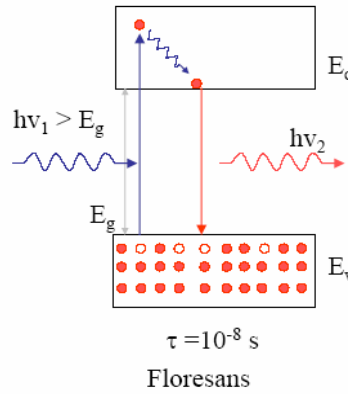
Atomlar, uyarılmış durumdaki elektronların ışımali geçişler yoluyla düşük enerji seviyelerine düşmesi durumunda kendiliğinden olan emisyon yoluyla ışık yayarlar. Işımalı emisyon süreçlerine Lüminesans denir. Lüminesans birkaç mekanizma yoluyla meydana gelir[58].

Fotolüminesans, yüksek enerjiye sahip bir fotonun soğurulmasıyla ışığın yeniden yayınlanması sonucu meydana gelir[58].

Katodolüminesans sürecinde uyarılmalar elektron demetiyle bombardıman sonucu oluşturulur[59]

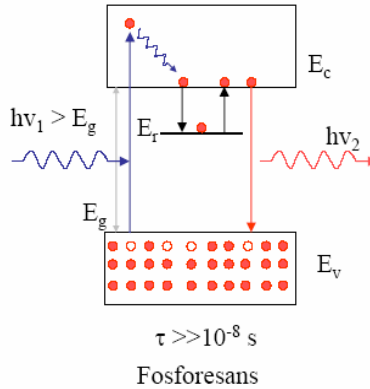
Elektrolüminesans, ışığın yayınlanmasına materyale uygulanan bir elektrik alan neden oluyorsa bu süreç elektrolüminesans olarak adlandırılır[58].

Floresans olayında uyarılmış sistem kendiliğinden taban durumuna döner. Bu $\tau \sim 10^{-5} - 10^{-8}$ sn gibi bir zamanda gerçekleşir. Bu olayda uyarıcı ışık ortadan kalkarsa, maddenin ışık yayması devam etmez[60]. Floresans olayı şematik olarak Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8: Yarıiletkenler malzemelerde gözlenen floresans süreci[61]

Fosforesans olayı lüminesansı meydana getiren etkinin ortadan kalkmasından sonra maddenin bir süre daha ışık yaymaya devam etmesi durumudur. Bunun sebebi fosforesant maddelerde kristal örgüde bulunan tuzakların lüminesans sürecini uzatmasıdır. Fosforesans olayı şematik olarak Şekil 3.9’da gösterilmektedir.



Şekil 3.9: Yarıiletkenlerde gözlenen fosforesans süreci[61]

Radyolüminesans, radyoaktif parçalanma ürünleri olan α , β parçacıkları ve γ ışınları ve aynı zamanda kozmik radyasyonun tesiri ile oluşan ışımalardır. Parçacıklar sayacının çalışma prensibi radyolüminesansa dayanır. Ayrı-ayrı parçacıkların lüminesant madde üzerine gelmesi halinde oluşan parıltılar radyolüminesans ile alakalıdır[62].

Röntgen Lüminesansı ise röntgen ışınlarının tesiri ile oluşan ışımadır[62].

Kimyasal Lüminesans, Kimyasal reaksiyon oluşumu esnasında meydana gelen ışımadır. Bu halde lüminesans uyarma enerjisi, reaksiyona giren maddelerin

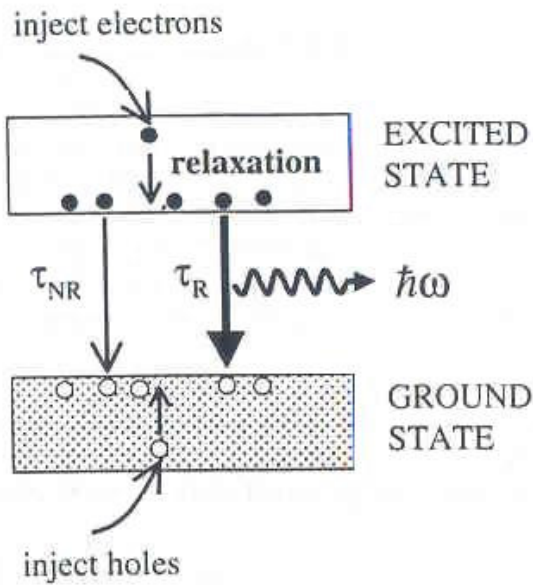
kimyasal enerji fazlalığından dolayı elde edilir. Kimyasal lüminesansa örnek olarak; fosforun oksitlenmesi halinde ortaya çıkan ışıma gösterilebilir. Değişik canlı organizmalarda (ateşböcekleri v.b.) görünen ışıma, onlarda oluşan kimyasal işlemlerle alakalıdır. Bu çeşit ışıma bio lüminesans olarak bilinir[62].

Tribolüminesans olayı bazı maddelerin sürtünmesi sonucunda oluşan ışımalarıdır. Kristallerin mekaniksel olarak sıkıştırılması halinde oluşan lüminesant ışıma, kristal lüminesans olarak adlandırılır. Bu iki lüminesans durumunda ışıma, sürtünen yüzeylerde ve sıkıştırma halinde oluşan kırılma yerlerinde elektrik alanların oluşması ile ortaya çıkan boşalma sonucunda meydana gelen mor ötesi ışıma şeklinde olur. Ultrases dalgalarının bazı madde çözeltileri içinde yayılmasında ortaya çıkan lüminesans ışıma, iyono lüminesans olarak adlandırılır. Bu halde ışıma, sıvı içinde ultrases dalgalarının yayılması sonucunda oluşan küçük boşluklardaki elektrik boşalması ile meydana gelir. Tribolüminesans özelliği sergileyen minerallerin tipik örnekleri florit, sfalerit, lepidolit, feldispat ve kalsittir[62].

Termolüminesans, lüminesans özelliğın diğer özel bir türüdür. Termolüminesans dondurulmuş fotolüminesans olarak da adlandırılabilir. Doğadaki çoğu flüoritler radyoaktif ışınların etkisiyle mavi ve mor renkle birlikte termolüminesans özellik kazanmıştır. Bu mineraller yaklaşık 300°C'ye kadar ısıtıldığında kendiliğinden lüminesans ışınlar saçmaya başlar. Bu arada mor-mavi rengi de kaybolur. Flüorite yapay radyum ışını ile tekrar renklendirme ve termolüminesans özelliğın kazandırmak mümkündür. Bazı elmas krendon spinel, kuvars, kalsit, apatit, zirkon, volastonit minerallerinde ısıtılmaları halinde termolüminesans özellik kolayca görülebilir[63]

PL ve elektrolüminesansın her ikisinin de içerdığı fiziksel süreçler soğurmada olanlardan daha karmaşıktır. Bu, lüminesansla ışık üretiminin katılardaki enerji durulma mekanizmalarıyla yakından bağılı olmasındandır. Ayrıca, yayınım spektrumunun şekli kendi bantlarındaki elektronlar ve boşlukların termal dağılımlarından etkilenir. Bu yüzden emisyon verimliliğın ve lüminesans spektrumunu çok iyi anlamak için önce taşıyıcıların emisyon oranlarını ve termal dağılımlarını göz önüne almalıyız.

Şekil 3.10 bir katıdan ışık yayınlandığı zaman meydana gelen başlıca süreçleri göstermektedir. Uyarılmış durumdaki bir elektron valans bandındaki boş bir duruma düştüğü zaman foton yayınlanır. Bunun gerçekleşebilmesi için önce elektronlar yüksek enerji seviyelerine uyarılmalı sonra emisyonun gerçekleştiği duruma durulmalıdırlar. Bu durum iletim bandının dibi olabilir ama ancak farklı seviyeler olmalıdır. Geçiş için düşük enerji seviyesi boş olmadıkça foton yayınlanamaz çünkü Pauli ilkesi aynı enerji seviyesinde iki elektronun bulunmasına izin vermez. Boş düşük seviye uyarılmış durumdaki elektronların enjeksiyonuna tamamen benzer bir yolla taban durumundaki enjekte edilmiş boşluklar tarafından üretilir.



Şekil 3.10: Bir katı içerisinde meydana gelen lüminesans sürecinin genel şeması[58]

İki seviye arasındaki ışımlı geçişler için kendiliğinden emisyon oranı A Einstein katsayısıyla belirlenir. Eğer üst seviye t zamanında N popülasyonuna sahipse ışımlı emisyon oranı aşağıdaki eşitlikle verilir;

$$\left(\frac{dN}{dt} \right)_{\text{radiative}} = -AN \quad (3.4)$$

Bu, belirli bir zamanda yayılan fotonların sayısının geçişin A katsayısı ve üst seviyenin popülasyonunun her ikisiyle de orantılı olduğunu gösterir. Oran eşitliği aşağıdaki gibi çözülebilir;

$$N(t) = N(0)\exp(-At) = N(0)\exp(-t/\tau_R) \quad (3.5)$$

burada $\tau_R = A^{-1}$ 'dir ve geçişin ışımalı süresidir.

Geçişler büyük soğurma katsayılarına ve ayrıca yüksek emisyon olasılıklarına ve kısa ışımaya sürelerine sahiptir. Bununla birlikte soğurma ve emisyon olasılıklarının birbirine yakın olmaları soğurma ve emisyon spektrumlarının aynı olduğu anlamına gelmez. Bu yukarıdaki popülasyon faktöründen kaynaklanır. Bir geçiş yüksek emisyon olasılığına sahip olmalıdır fakat üst seviye dolduruluncaya dek hiçbir ışık yayınlanmayacaktır. ν frekansındaki ışıdamaya şiddeti aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$I(h\nu) \propto |M|^2 g(h\nu) \times \text{seviye doluluk faktörleri} \quad (3.6)$$

Buradaki doluluk faktörleri ilgili üst seviyenin işgal edilme ve düşük seviyenin boş olma olasılıklarını verir. Diğer iki terim, matris elemanı ve Fermi'nin altın kuralı yoluyla kuantum mekaniksel geçiş olasılığını belirleyen geçiş için durumların yoğunluğudur.

Buradaki önemli nokta elektronların iletim bandı içerisinde çok hızlı bir şekilde düşük seviyelere durulması ve sonra istatistiksel mekanik yoluyla hesaplanabilen termal dağılım oluşturmasıdır. Normal koşullarda elektronlar $\sim k_B T$ ile orantılı bir şekilde iletim bandının tabanına dururlar. Boşluklar da benzer durulma süreçlerini takip ederler. Işık, termal olarak işgal edilmiş elektron boşlu durumları arasında yayılır ve bu yüzden sadece iletim bandındaki düşük seviyelerden dar bir enerji aralığı içerisinde yayılacaktır. Bu, bandın tabanından ne kadar uzak olduğu fark etmeksizin iletim bandının içerisindeki herhangi bir duruma fotonların soğurulabildiği soğurma spektrumuyla çelişir.

Uyarılmış durumdaki elektronların taban duruma inmesi yoluyla oluşan tek mekanizma ışımalı emisyon değildir. Uyarılmış durum ile taban durumu arasındaki bir başka alternatif Şekil 3.10'da gösterilen ışımasız durulma olasılığıdır. Örneğin

elektron, fonon yayma yoluyla ısı enerjisi olarak uyarılma enerjisini kaybedebilir veya enerjisini safsızlıklara veya tuzak(kapan) adı verilen örgü kusurlarına aktarabilir. Eğer ışısız durulma süreçleri ışıklı geçişlere oranla daha kısa bir sürede meydana gelirse çok küçük bir ışık yayılacaktır.

Lüminesans verimi η_R , ışısız süreçler mümkün olduğunda uyarılmış durumun popülasyonu için oran eşitliği yazılarak hesaplanabilir.

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{toplam} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right) \quad (3.7)$$

Bu eşitliğin sağ tarafındaki iki terim sırasıyla ışıklı ve ışısız geçiş oranlarını göstermektedir. τ_{NR} ışımama süresidir. η_R , ışıklı emisyonun toplam uyarılmaya oranı olarak verilir. Bu, Eşitlik 3.4'ün Eşitlik 3.7'ye bölünmesiyle elde edilir;

$$\eta_R = \frac{AN}{N(1/\tau_R + 1/\tau_{NR})} = \frac{1}{1 + \tau_R/\tau_{NR}} \quad (3.8)$$

Burada $A=\tau_R^{-1}$ olduğu gerçeğini kullandık. Eğer $\tau_R \ll \tau_{NR}$ ise o zaman η_R bire yaklaşır ve mümkün olabilecek maksimum ışık yayılır. Diğer taraftan eğer $\tau_R \gg \tau_{NR}$ ise η_R çok küçük olur ve verimsiz bir ışık yayımı gerçekleşir. Böylece lüminesansın verimi, ışıklı sürecin ömrünün ışısız sürecin ömründen daha kısa olmasını gerektirir.

Burada tartışılan ilkeler çok geneldir ve katılardaki ışığın emisyonu olgusunun geniş bir bölümüne uygulanabilir. Burada bulk yarıiletkenlerde bantlar arası geçişlerle üretilen lüminesans üzerine yoğunlaşacağız[58].

3.3.2. Bantlar Arası Lüminesans

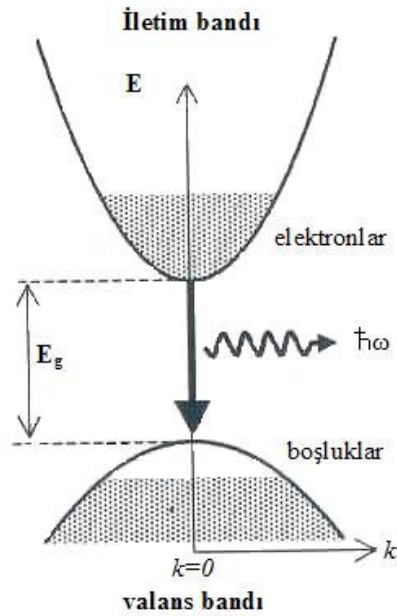
Yarıiletkenlerde bantlar arası lüminesans bir elektron iletim bandına uyarıldıktan sonra bir foton yayarak tekrar valans bandına düştüğünde meydana gelir. Bu valans bandına düşmeye eş zamanlı olarak iletim bandındaki elektron ve valans bandındaki boşluk sayısı azalır. Böylece bantlar arası lüminesans elektron-boşluk

çiftinin yok olmasına bağlıdır ve bu elektron-boşluk çiftinin ışımalı yeniden birleşimi olarak bilinir.

Direkt ve indirekt bant aralıklı materyallerin optik özellikleri arasında önemli farklılıklar vardır. Bu, özellikle bantlar arası emisyon süreçleri göz önüne alındığında doğru olacaktır. Bunları direkt aralıklı materyallerle başlayarak ayrı ayrı göz önüne almalıyız[58].

3.3.2.1. Direkt Aralıklı Materyaller

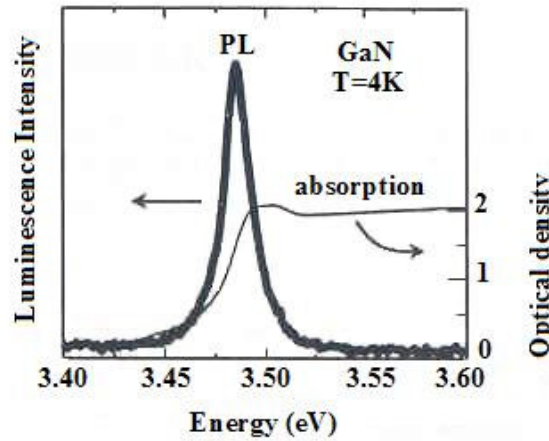
Şekil 3.11 doğrudan aralıklı bir yarıiletkende bantlar arası lüminesans süreçleri için bant diyagramını göstermektedir. Fotonlar, iletim bandının tabanındaki elektronlar valans bandının tepesindeki boşluklarla yeniden birleştiğinde yayılır. Tipik direkt aralıklı yarıiletkenlerin valans ve iletim bandı arasındaki optik geçişler izinlidir ve büyük matris elemanlarına sahiptir. Bu, ışınma süresinin 10^{-8} - 10^{-9} sn aralığında oldukça küçük tipik değerlere sahip olduğu anlamına gelir. Bu yüzden lüminesant veriminin yüksek olması beklenir.



Şekil 3.11: Direkt aralıklı bir yarıiletkende bantlar arası lüminesans sürecinin şematik diyagramı[58]

Bantlara enjekte edilmiş elektronlar ve boşluklar fonon yayarak kendi bantları içerisinde düşük enerjili durumlara çok hızlı bir şekilde dururlar. Bu, elektronların Şekil 3.10'da gösterildiği gibi yeniden birleşimden önce iletim bandının tabanında ve buna benzer olarak boşlukların de valans bandının tepesinde toplandıkları anlamına gelir.

Fotonun momentumu elektronun momentumu ile kıyaslandığında ihmal edilebilirse elektron ve boşluk benzer k vektörüne sahip bir şekilde yeniden birleşmelidir. Bu yüzden geçiş, Şekil 3.10'da gösterildiği gibi bant diyagramı üzerinde aşağıya doğru düşey bir okla gösterilmiştir. Emisyon $k=0$ yakınında meydana gelir ve enerjisi E_g olan bir fotona benzer. İlk durumda elektron ve boşlukların nasıl uyarıldığı fark etmez, her zaman lüminesansı bant aralığına yakın enerjilerde elde ederiz.



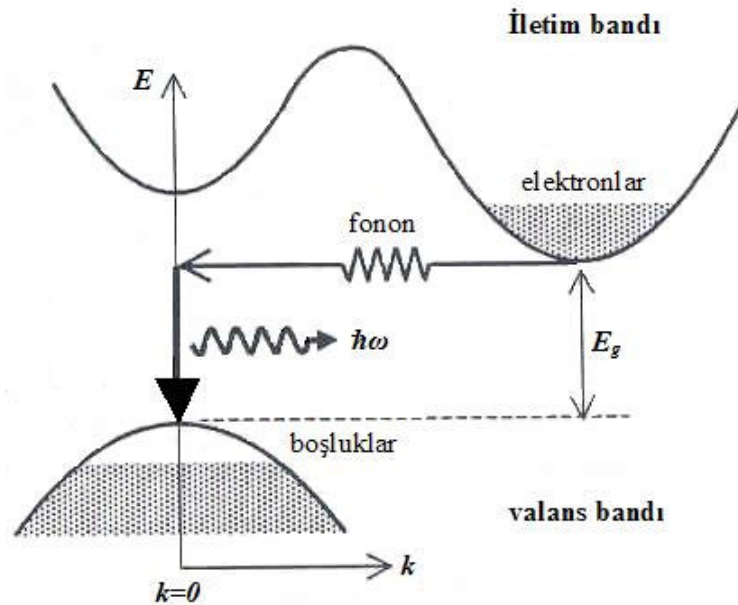
Şekil 3.12: 4K'de 0,5µm kalınlığında GaN'in lüminesans(kalın çizgi) ve soğurma(ince çizgi) spektrumu[58]

Şekil 3.12 doğrudan aralıklı yarıiletken olan galyum nitritin 4K'deki lüminesans ve soğurma spektrumlarını göstermektedir. Bu sıcaklıktaki bant aralığı 3,5eV'tur. Soğurma, $h\nu > E_g$ için sürekli bir soğurmayla E_g 'de genel bir eşik gösterirken lüminesans spektrumu bant aralığı enerjisine yakın dar bir emisyon çizgisinden ibarettir. Şekil 3.12'de gösterilen veriler emisyon ve soğurma spektrumları aynı matris elemanlarıyla belirlenmelerine rağmen aynı olmadıklarını

göstermektedir. Optik soğurma için bant aralığı eşik enerjisiyle aynı olmasına rağmen optik emisyon enerjisiyle aynı değildir[58].

3.3.2.2. Dolaylı Aralıklı Materyaller

Şekil 3.13 dolaylı aralıklı bir materyalde bantlar arası emisyon süresince meydana gelen süreçleri açıklamaktadır. Dolaylı aralıklı bir materyalde iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu Brillouin bölgesinde farklı noktalardadır. Momentumun korunumu foton yayınlandığında bir fononun yayılması veya soğurulmasını gerektirir.



Şekil 3.13: Dolaylı bant aralıklı bir materyalde bantlar arası lüminesans sürecinin şematik gösterimi[58]

Geçiş süresince bir fonon veya fotonun her ikisinin de yayılması gereksinimi, oldukça küçük bir geçiş olasılığıyla bunu ikincil süreç yapar. Bu yüzden ışıma süresi doğrudan geçişlerden çok daha uzun olur. Eşitlik-3.8'den bunun lüminesans verimini düşürdüğünü görebiliriz. Bu nedenle dolaylı aralıklı materyaller genel olarak kötü ışık yayıcılarıdır. Bunlar sadece elde edilebilen hiçbir direkt aralıklı materyal olmadığı zaman kullanılırlar. En önemli yarıiletkenlerden ikisi olan germanyum ve

silisyum dolaylı bant aralığına sahiptirler ve bu yüzden ışık yayıcı olarak kullanılmazlar[58].

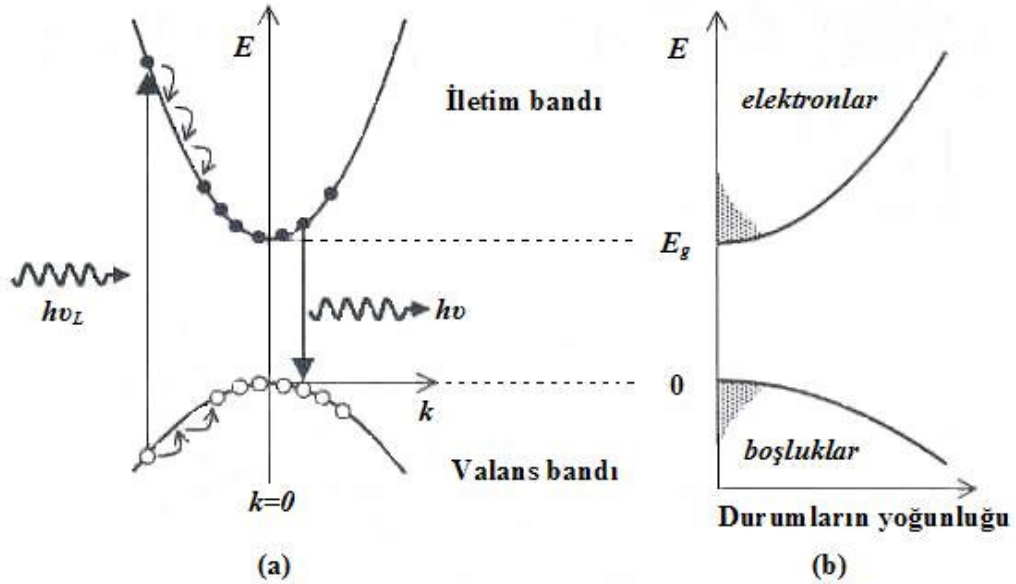
3.3.3. Fotolüminesans

Burada, direkt aralıklı bir yarıiletkenin enerjisi E_g 'den büyük bir fotonla uyarıldıktan sonra ışık yayınlanmasını göz önüne alacağız.

3.3.3.1. Uyarılma ve Durulma

Doğrudan aralıklı bir materyaldeki PL süreciyle aynı olan bant diyagramı Şekil 3.14(a)'da verilmiştir. Lazer veya lamba gibi bir uyarma kaynağından gelen fotonlar soğurulur ve bu elektronları iletim bandına ve boşlukları valans bandına enjekte eder. Bu, kaynağın frekansı olan ν_L , $h\nu_L$ E_g 'den büyük olacak şekilde seçildiğinde gerçekleşir.

Elektronların ilk önce iletim bandının yukarısındaki durumlarda toplandığı Şekil 3.14'den görülmektedir. Elektronlar bu ilk durumlarda çok uzun süre kalmazlar, çünkü bunlar fonon yayarak enerjilerini çok hızlı bir şekilde kaybedip iletim bandının tabanında toplanırlar. Bu süreç Şekil 3.14(a)'da iletim bandı içerisinde basamaklı geçişler olarak gösterilmiştir. Her bir basamak, korunum kanunlarını doğrulamak için doğru enerji ve momentuma sahip bir fononun emisyonuna karşılık gelir. Çoğu katıda elektron-fonon bağlanması çok güçlüdür ve bu saçılma olayları ~ 100 fs'den küçük zaman dilimlerinde meydana gelir(10^{-13} sn). Bu nanosaniye aralıklarındaki ışınma sürelerinden daha hızlıdır ve bu yüzden elektronlar foton yaymadan çok önce iletim bandının tabanına durulabilirler. Aynı koşullar valans bandındaki boşlukların durulması içinde geçerlidir[58].



Şekil 3.14: (a) ν_L frekansında uyardıktan sonra direkt aralıklı bir yarıiletkende PL süresince meydana gelen süreçlerin şematik diyagramı

(b) Optik uyardıktan sonra elektronlar ve boşluklar için durumların yoğunluğu ve seviye dolulukları[58]

Elektron ve boşluklar fonon emisyonu yoluyla durulduktan sonra bir foton yayıncaya veya ışımasız olarak yeniden birleşene kadar bantların dibinde beklemelidirler. Termal dağılımları oluşturmak için bu ayrılma zamanı Şekil 3.14(b)'de gösterilmiştir. Şekildeki gölgeli bölgeler girilebilir durumların yoğunluğunu göstermektedir. Bu doluluk faktörleri elektron ve boşluk dağılımlarına istatistiksel fiziğin uygulanmasıyla hesaplanabilir. Bantlardaki optik olarak uyarılmış elektron ve boşlukların dağılımları Fermi-Dirac istatistiği kullanılarak hesaplanabilir. Elektronların N_e toplam yoğunluk miktarı aydınlatma kaynağının gücüyle belirlenir ve aşağıdaki eşitliği doğrulamalıdır;

$$N_e = \int_{E_g}^{\infty} g_e(E) f_e(E) dE \quad (3.9)$$

burada $g_e(E)$ iletim bandındaki durumların yoğunluğudur ve $f_e(E)$ elektronlar için Fermi-Dirac dağılımıdır. $g_e(E)$, burada m_e^* ile yer değiştiren m^* ile birlikte Eşitlik 3.10 ile verilir;

$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2} \quad (3.10)$$

Aynı şekilde, $f_c(E)$ 'de T sıcaklığındaki Fermi-Dirac formülüyle verilir;

$$f_c(E) = \left[\exp\left(\frac{E - E_F^C}{k_B T} \right) + 1 \right]^{-1} \quad (3.11)$$

Bunun sadece iletim bandındaki elektronlara uygulanabileceğini göstermek için burada E_F Fermi seviyesine bir c üst simgesi eklendiğine dikkat edilmelidir. Bu gereklidir çünkü tek Fermi seviyesinin olmadığı ve elektronlarla boşlukların farklı Fermi seviyelerine sahip olduğu bir quasi-denge durumundayız.

Fermi integralleri, iletim bandının tabanındaki elektronun enerjisinden başlayarak değişkenleri değiştirme yoluyla daha açık bir forma sokulabilir. Daha sonra aşağıdaki eşitliği elde etmek için 3.9 ve 3.11 eşitliklerini birleştirebiliriz;

$$N_e = \int_0^\infty \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \left[\exp\left(\frac{E - E_F^C}{k_B T} \right) + 1 \right]^{-1} dE \quad (3.12)$$

Şimdi burada E_F^C iletim bandının tabanına bağlı olarak ölçülür. Benzer yolla boşluklar içinde yazabiliriz;

$$N_h = \int_0^\infty \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \left[\exp\left(\frac{E - E_F^V}{k_B T} \right) + 1 \right]^{-1} dE \quad (3.13)$$

burada $E=0$ valans bandının tepesine karşılık gelir ve enerji aşağı doğru ölçülür. Boşluklar için E_F^V Fermi enerjisi de yine valans bandının tepesinden aşağı doğru ölçülür. Burada foto uyarma eşit sayıda elektron ve boşluk oluşturduğundan dolayı N_e 'nin N_h 'a eşit olduğuna dikkat edelim.

Eşitlik 3.12 ve 3.13, belirli bir taşıyıcı yoğunluğu için elektron ve boşlukların Fermi enerjilerini belirlemede kullanılabilir. Bilinenlerden biri doluluk faktörünün hesaplanabilen 3.6 eşitliği kullanılarak emisyon spektrumunun hesaplanmasını gerektirdiğidir. Ne yazık ki Eşitlik 3.12 ve 3.13'ün genel çözümleri sayısal yöntemler gerektirir. Bununla birlikte eşitlikler iki önemli limitte basitleştirilebilir[58].

3.3.3.2. Düşük Taşıyıcı Yoğunlukları

Düşük taşıyıcı yoğunluklarında elektron ve boşluk dağılımları klasik istatistik yoluyla tanımlanacaktır. Şekil 3.13(b)'de gösterilen dağılımlar bu limit için çizilmiştir. Bu durumda seviyelerin doluluğu küçüktür ve Eşitlik 3.11'deki +1 faktörünü ihmal edebiliriz. O zaman doluluklar Boltzman istatistiğiyle verilir;

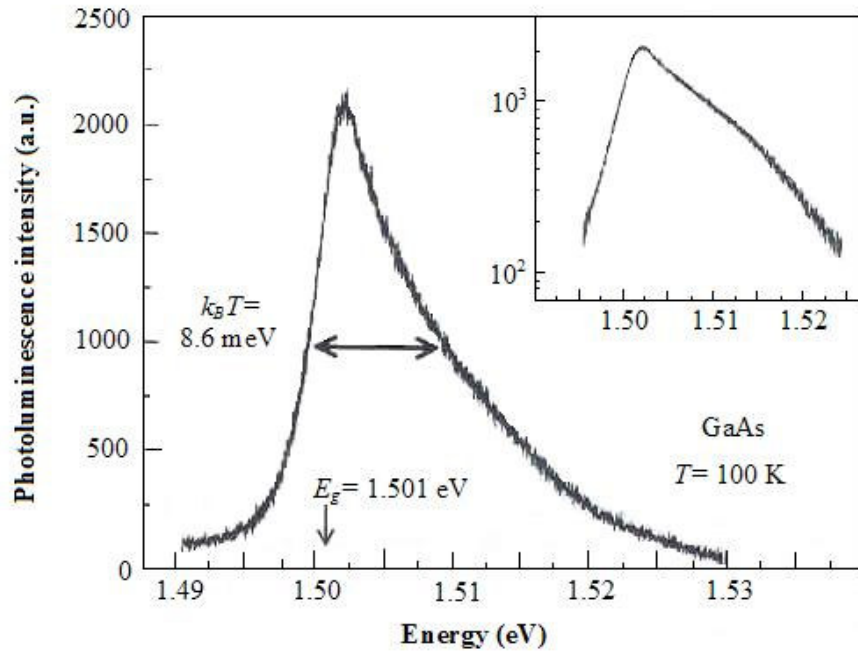
$$f(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (3.14)$$

Eğer E_F^C büyük ve negatif ise Eşitlik 3.14 elektronlar için geçerli olacaktır. Düşük taşıyıcı yoğunlukları ve yüksek sıcaklıklarda da geçerli olacaktır.

Eğer Eşitlik 3.6'daki matris elemanının frekanstan bağımsız olduğunu varsayarsak emisyon spektrumunun frekansa bağıllığı klasik limitte hesaplanabilir. O zaman tüm faktörleri hesaplayabilir ve aşağıdaki eşitliği elde ederiz;

$$I(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \exp\left(-\frac{h\nu - E_g}{k_B T}\right) \quad (3.15)$$

$(h\nu - E_g)^{1/2}$ faktörü bantlar arası geçişler için durumların ek yoğunluğundan ortaya çıkar. Eşitlikteki son faktör elektronlar ve boşlukların Boltzman istatistiğinden meydana gelir. Eşitlik 3.15 ile tanımlanan lüminesans spektrumu E_g 'de keskin bir şekilde yükselir ve bozunma sabiti olan $k_B T$ ile üstel olarak düşer. Böylece E_g 'de başlayan ve $\sim k_B T$ genişliğinde keskin tepeli bir spektrum bekleriz[58].



Şekil 3.15: 100K'de GaAs'ın PL spektrumu[58]

Şekil 3.15 100K'de GaAs'ın PL spektrumunu göstermektedir. Spektrum, uyarıcı kaynak olarak helyum-neon lazerinden gelen 1,96eV'luk fotonlar kullanılarak elde edilmiştir. Spektrum, Eşitlik-3.15'deki $(h\nu - E_g)^{1/2}$ faktöründen dolayı E_g 'de keskin bir yükseliş ve sonra Boltzman faktörü yüzünden üstel olarak düşüş göstermektedir. Beklendiği gibi emisyon çizgisinin FWHM'si (full width at half maximum) $k_B T$ 'ye çok yakındır[58].

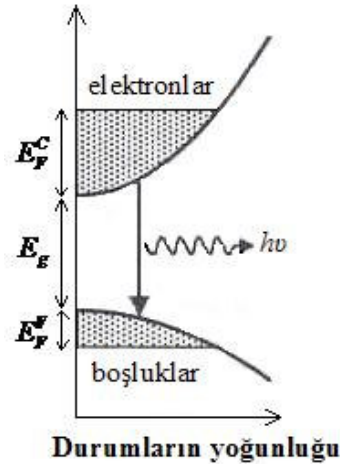
3.3.3.3. Dejenerelik

Yüksek taşıyıcı yoğunluklarında klasik limit çoğu zaman geçerli olmayacaktır. Fermi enerjileri pozitif olacaktır ve elektron ve boşluk dağılımlarını tanımlamak için Fermi-Dirac istatistiğinin kullanımı gereklidir. Bu durum dejenerelik olarak adlandırılır.

$T=0$ uç limitinde Fermi enerjisine kadar tüm durumlar doludur ve bunun altındaki tüm durumlar boştur. Fermi enerjileri kolayca hesaplanabilir ve aşağıdaki eşitlikle verilir;

$$E_F^{C,V} = \frac{\hbar^2}{2m_{e,h}^*} (3\pi^2 N_{e,h})^{2/3} \quad (3.16)$$

Bu limitteki taşıyıcıların dağılımları Şekil 3.16'da verilmiştir. Elektron-boşluk yeniden birleşimi üst seviyede bir elektron ve düşük seviyede bir boşluğun bulunduğu herhangi durumlar arasında meydana gelebilir. Böylece yeniden birleşim E_g ve $(E_g + E_F^C + E_F^V)$ aralıklarındaki foton enerjileri için olasıdır. Bu yüzden E_g 'de başlayan ve $(E_g + E_F^C + E_F^V)$ 'deki keskin kesime kadar devam eden geniş bir emisyon spektrumu gözlemlemeyi bekleriz.

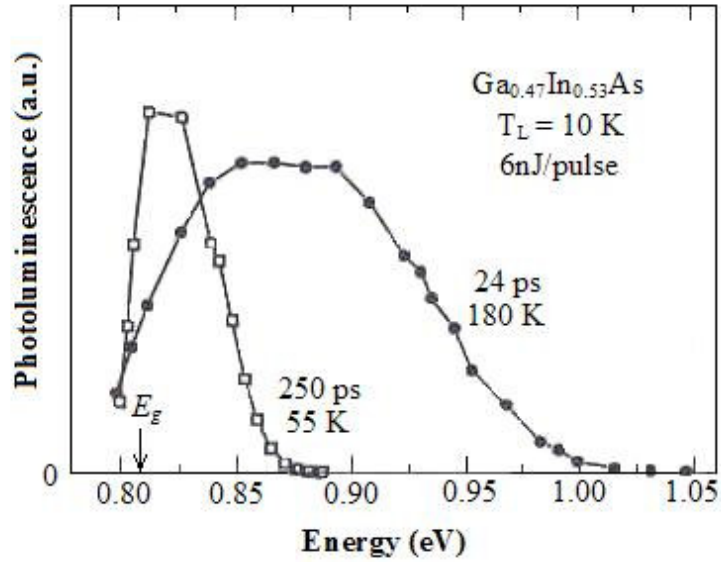


Şekil 3.16: $T=0$ 'da dejenerelik limitinde iletim ve valans bant durumlarının doluluğu[58]

Belirli sıcaklıklar için $E_F^{C,V} \gg k_B T$ olmak koşuluyla taşıyıcılar yine dejenere olacaklardır. T arttığında Fermi-Dirac fonksiyonları Fermi enerjileri civarında dağılır ve $(E_g + E_F^C + E_F^V)$ 'deki kesimin $\sim k_B T$ seviyesine genişleyeceğini gözlemlemeyi bekleriz.

Şekil 3.17 III-IV alaşım yarıiletken olan $Ga_{0,47}In_{0,53}As$ 'ın dejenerelik limitinde emisyon spektrumunu göstermektedir. $Ga_{0,47}In_{0,53}As$ 10K'lik T_L örgü sıcaklığında 0,81eV'luk bir direkt aralığa sahiptir. Spektrumlar, zaman çözümlü fotoluminesans spektroskopisi kullanılarak elde edilmiştir. Şekil 3.17, 610nm'de çalışan boya lazerinden gelen çok kısa ($< 8ps$) bir pulsla numune uyarıldıktan sonra iki

farklı zamanda kaydedilmiş emisyon spektrumunu göstermektedir. Her bir puls 6nJ 'luk bir enerjiye sahiptir ve $2 \times 10^{24}\text{m}^{-3}$ 'lük başlangıç taşıyıcı yoğunluğunu uyarabilir.



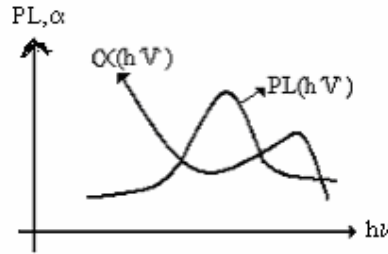
Şekil 3.17: 10K'lik bir T_L örgü sıcaklığında direkt aralıklı III-V alaşım yarıiletken $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$ 'ın zaman-çözümlü PL spektrumları[58]

Spektrum, puls E_g 'deki keskin yükselişe vardıktan sonra 24ps sürer ve $\sim 0,90\text{eV}$ 'a kadar düz bir plato gösterir. Sonra spektrum yüksek enerjilerde yavaş yavaş sifıra düşer. Yüksek enerji kuyruğu “sıcak taşıyıcı” etkisinden dolayı etkin taşıyıcı sıcaklığının T_L 'den büyük olduğunu gösterirken düz plato dejenere taşıyıcıların bir belirtisidir. Etkin taşıyıcı sıcaklığı bu durumda 180K'dir. 250ps'de elektron ve boşlukların önemli bir miktarı yeniden birleştiğinden ve taşıyıcılar 55K sıcaklığına soğuduklarından dolayı taşıyıcı yoğunluğu düşüktür. Daha uzun sürelerde taşıyıcı yoğunluğu düştüğünden ve taşıyıcılar 10K'lik örgü sıcaklığına doğru soğuduklarından spektrum daralmaya başlar. Sonunda taşıyıcı yoğunluğu klasik istatistiğin geçerli olduğu bir noktaya düşecektir ve emisyon sadece E_g 'ye yakın enerjilerde meydana gelecektir[58].

3.3.4. Konfigürasyon(CC) Modeline Göre Işıma ve Soğurma Spektrumları

Atom ışınma ve soğurma spektrumlarından farklı olarak alkali halojen bileşiklerinin ve genellikle katıların ışınma spektrumları hattı olmayıp $\Delta\lambda \approx 100\text{\AA}$ genişliğinde piklerden oluşur. Eksiton ışınması ve Juls-Kreger ışınması daha ince ve az geniş piklerden oluşur. Ayrıca Stokes kuralına göre ışınma spektrumu soğurmaya göre düşük enerjili bölgeye kaymış olur.

Daha net söylersek ışınmanın kısa dalga boyu sınırı, soğurmanın uzun dalga boyu sınırı ile örtüşür ve piklerin enerji konumu yeterince kayar. Bu kayma ışınma merkezlerinin kristal örgü ile etkileşmesi sonucu gerçekleşir[64].

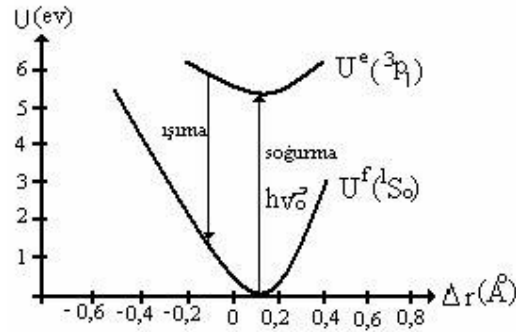


Şekil 3.18: PL ve soğurma katsayısının (α) $h\nu$ 'ye bağlı değişimi[64]

Bu etkileşme konfigürasyon koordinat modeli ile açıklanır. Bu etkileşmede konfigürasyon kordinatı ışınma veren iyonla onun örgüdeki birinci yakın komşusu arasındaki uzaklık önemlidir. Işınma veren iyonun örgüdeki yakın (1. ci komşusu) komşusuyla arasındaki uzaklığa konfigürasyon koordinatı denir. KCl'de iletkenlik bandı K^+ atomlarının yörüngelerinden oluşur. Valans bandı ise Cl⁻ iyonunun yörüngelerinden oluşuyor. Valans bandından iletkenlik bandına geçiş Cl⁻ valans yörüngesinden K^+ iyonunun yörüngesine geçiş ve K atomu oluşumudur.

Eksiton fotoluminesansında uyarılan elektronlar eksiton durumundan geçerken fononlar yayınlanır. Eksiton düzeyinde gerçekleşen ışınmalı rekombinasyonda bir fonon ve $h\nu_{exc} = E_{exc}$ enerjili foton salınır. Bu fotonun enerjisi eksiton durumuna uyarılmadaki fotonun enerjisinden küçük olmaktadır. Bu fark kristalde uyarılan akustik veya optik fononların enerjisine eşit olur. Donor-akseptör

ışınmasında da uyarılan donör ve akseptör atomlarının örgüde konumu değişir. Bu atomların enerji spektrumu şekildeki gibi koordinatların değişimine bağlı değişir[65].

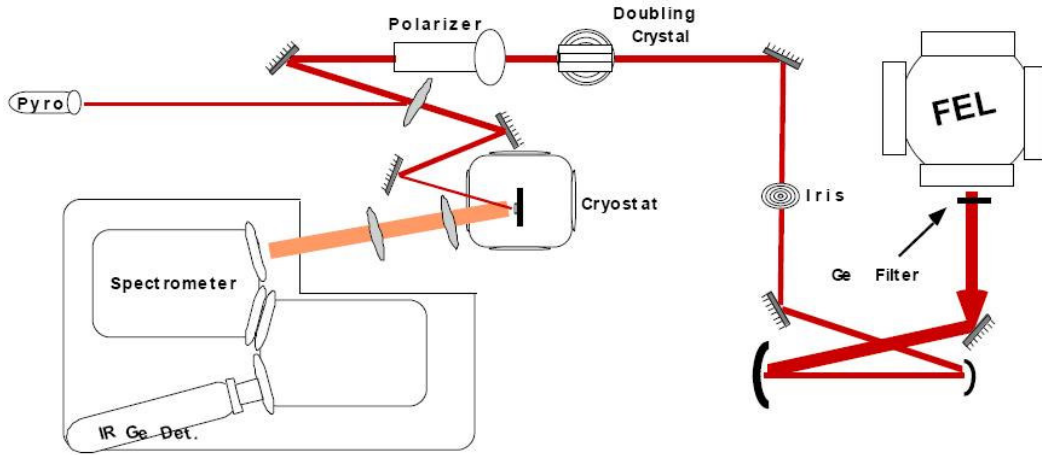


Şekil 3.19: KCl-Tl için konfigürasyon eğrisinin şekli[65]

3.3.5. Fotolüminesans Spektroskopisi

Fotolüminesans spektroskopisi yarıiletkenlerin araştırılmasında başlıca tanı ve geliştirme aleti olarak kullanılır. Buradaki en önemli amaç ışık yayan diyotlar(LED) ve lazerler gibi elektrolüminesant aletler geliştirmektir. Bu genel olarak sadece fotolüminesans spektroskopisinin kullanarak elde edilen emisyon spektrumu datalarıyla çalışıldıktan sonra başarılabildi.

PL spektrumları Şekil-2.20'de gösterildiği gibi bir deneysel düzenek kullanılarak kaydedilebilir. Numune değişen sıcaklıklardaki kriostat içine yerleştirilir ve E_g 'den büyük enerjiye sahip bir lazer veya lamba ile aydınlatılır. Eğer sıvı helyum kriostat kullanılırsa 2K kadar düşük sıcaklıklar kolaylıkla elde edilebilir. Lüminesans düşük frekanslarda ve her yönde yayılır. Bir kısmı lensle toplanır ve spektrometrenin giriş yarığına odaklanır. Spektrum, spektrometrenin taraması ve foto çoğaltıcı tüp gibi duyarlı bir detektörle herhangi bir dalga boyunda şiddetin ölçülmesiyle kaydedilir. Tüm spektrum alternatif olarak bir dizi detektörden biri olan yük çifti aleti(CCD) kullanılarak kaydedilir.



Şekil 3.20 PL Spektroskopisi[66]

Yıllar boyunca temel PL tekniğinde bir dizi faydalı değişimler geliştirilmiştir. Fotoluminesans uyarma spektroskopisinde numune ayarlanabilir bir lazerle uyarılır ve lazerin dalgaboyu ayarlı olduğundan lüminesans şiddeti emisyon pikinde ölçülür. Emisyon spektrumunun şekli taşıyıcıların uyarılma şeklinden bağımsız olduğundan sinyalin gücü taşıyıcı yoğunluğuyla orantılıdır. Bundan dolayı sinyal lazerin dalga boyundaki soğurma katsayısıyla orantılıdır. Bu soğurmayı ölçmek çok karmaşık bir yol olarak görünebilir ancak gerçekten çok kullanışlıdır. Çoğu yarıiletken numuneler ilgilenilen dalga boylarında mat(opaque) olan kalın bir alt tabaka üzerinde ince tabakalar halinde büyütülürler. Bu direkt transmisyon(iletim) ölçümlerinin yapılmasını imkansız kılar ve PL tekniğinin kullanımı, başka türlü ölçülmesi mümkün olmayan koşullarda soğurma spektrumunun ölçülmesine müsaade eder.

Zaman-çözümlü PL spektroskopisinde numune çok kısa bir ışık pulsuyla uyarılır ve emisyon spektrumu puls numuneye vardıktan sonra zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Spektrumlar uyarma kaynağı olarak ultra hızlı puls veren bir lazere sahip olan şekildeki düzenek kullanılarak elde edilir. 1ps'den daha kısa pulslar veren lazerler elde edilebilir ve zaman çözünürlüğü genellikle detektörün yanıt(tepki) zamanı ile sınırlıdır. "Streak camera" veya "up conversion" teknikleri kullanılarak 1ps veya daha iyi çözünürlükler elde etmek mümkün iken foto çoğaltıcı tüp kullanılarak ~100ps'ye kadar çözünürlükler elde edilebilir. Emisyon spektrumunun zamana bağlılığı taşıyıcıların durulması ve yeniden birleşim mekanizmaları hakkında

bilgi verir ve ışımalı geçiş süresinin ölçülmesine imkan verir. Bu teknik kullanılarak elde edilen verilerin bir örneği Şekil 3.17’de verilmektedir[58].

4. DENEYSEL YÖNTEMLER

4.1. Tabakalı GaSe Kristallerinin Büyütülmesi

Tabakalı GaSe bileşiklerinin sentezi ve kristallerinin büyütülmesi değişik Bridgman yöntemi ile yapılmıştır. Saf Ga-0,9999% ve Se-0,9999% maddeleri uygun oranda tartılarak, çok titizlikle temizlenmiş kuartz tüplere doldurularak, 10^{-4} Hg.mm'de havası pompalanır ve kapatılır. Madde doldurulmuş kuartz tüp fırında çok yavaş 50K/saat hızla 600°C 'ye kadar ısıtılır. Ampul içerisindeki erimiş Se ve Ga fırınla birlikte titretilerek karıştırılır. 4-6 saat sonra fırının sıcaklığı 50K/saat hızla 1100°C 'ye kadar arttırılır. Bu sırada madde fırınla birlikte titretilir. Sonra 1100°C 'de 6 saat daha titretilerek bekletilir. Daha sonra içerisinde madde bulunan ampul önce 30C/saat hızla sonra 50C/saat hızla oda sıcaklığına soğutulur. Alınan madde yeni bir tüpe konulmadan aynı tüple düşey durumda Bridgman fırınına yerleştirilerek kristal büyütme işlemi yapılır. Soğutma hızı 2K/saat veya 2mm/saat seçilerek 10cm madde ile dolu kısmı 6 günde sıcaklık gradyanını geçerek kristalleşir. Kuartz tüpte büyütülen kristal bloku jilette kolayca tabakalarına ayrılabilir. Ölçümler için numuneler istenilen ölçekte c-ksenine paralel olarak kesildi.

4.2. N^+ İyonlarının Ekilmesi

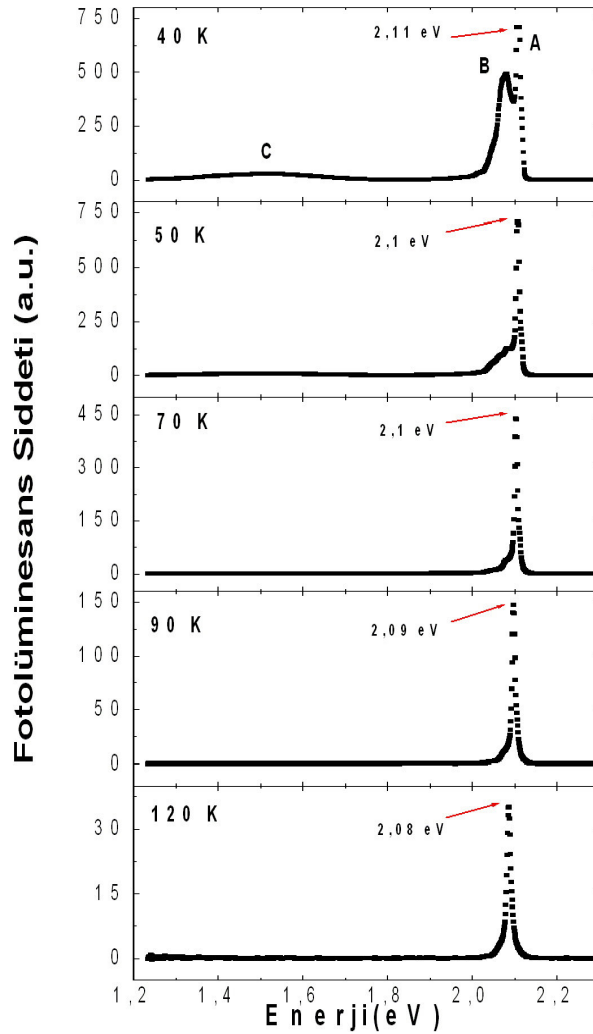
Büyütülen GaSe tabakalı kristalleri istenilen ölçekte kesildikten sonra c-ksenine paralel numune yüzeyleri oda sıcaklığında 60keV enerjili 10^{14} iyon/cm² yoğunluğunda ve 100keV enerjili 10^{16} iyon/cm² yoğunluğunda azot(N^+) iyonlarıyla bombardıman edilmiştir. İyon ekme yöntemiyle GaSe tabakalı kristallerinin katkılanması Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde kurulmuş Varian DF4 iyon ekme sisteminde gerçekleştirilmiştir. Farklı ölçüde örnekler bu sisteme yerleştirilerek farklı doz ve enerjili azot iyonları ile bombardıman edilmiştir. Bu deneylerde GaSe üzerine gelen hızlı N^+ iyonları çok aktif olduklarından Ga atomları ile kimyasal reaksiyona girebilirler ve GaSe'nin yüzeyi üzerinde GaN tabakası oluşturabilirler. Bu iyon ekme işlemi sonucunda GaSe numunesinin iyon ekilen yüzeyinin yeni bir renge değişmesi gözle görülmektedir. GaSe yüzeyinde sanki yeni bir film oluşuyormuş gibi görülmektedir.

4.3. Fotolüminesans Ölçümleri

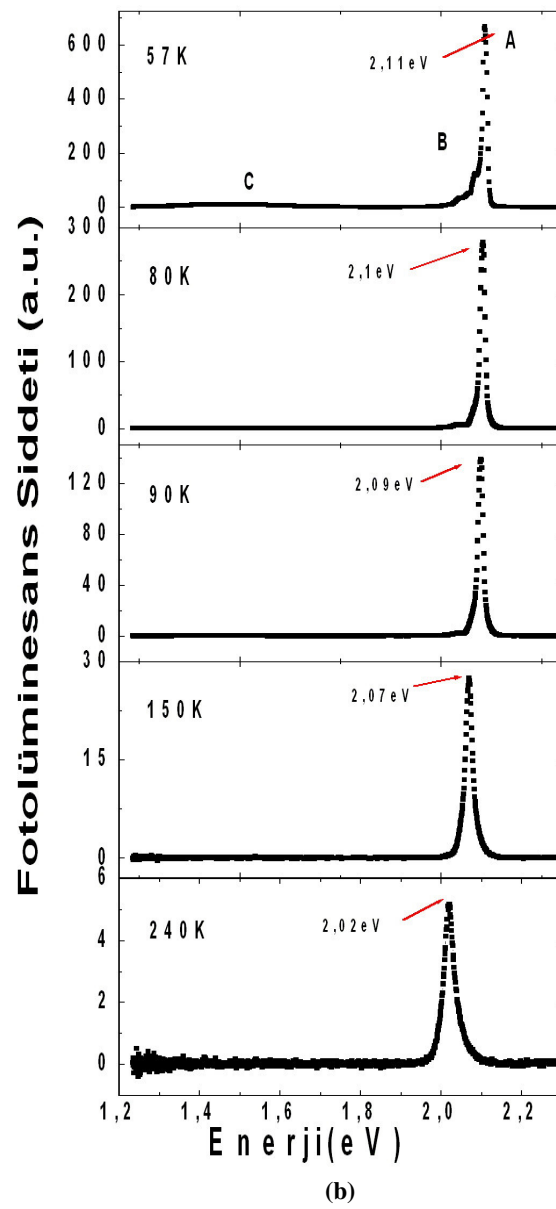
PL ölçümleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde kurulmuş düşük sıcaklık PL sisteminde gerçekleştirildi. Ölçümler için saf ve farklı dozlarda N⁺ iyonları ekilmiş GaSe kristalleri soğuk parmak üzerine sırasıyla monte edilerek 10-300K aralığındaki sıcaklıkları sağlayan kapalı devre helyum kriostat içerisine yerleştirildi. Numuneler, $\lambda = 532\text{nm}$ dalgaboyuna ve $0,3\text{W/cm}^2$ 'lik ortalama güce sahip bir Nd:YAG lazere maruz bırakıldı. Yayılan lüminesans iki konveks mercek kullanılarak dört grating donanımlı Oriel model 77700a model monokromatörün giriş yarığı üzerine odaklandı. PL sinyallerini belirlemek için Hamamatsu C7041(S7031-1008 serisi) çok kanallı detektörü kullanıldı. Saf ve iyon ekme yöntemiyle katkılanmış numuneler üzerinde bu ölçümler tekrarlanarak saf ve katkılı numuneler arasındaki katkılama sonucu oluşan farklılıklar araştırıldı.

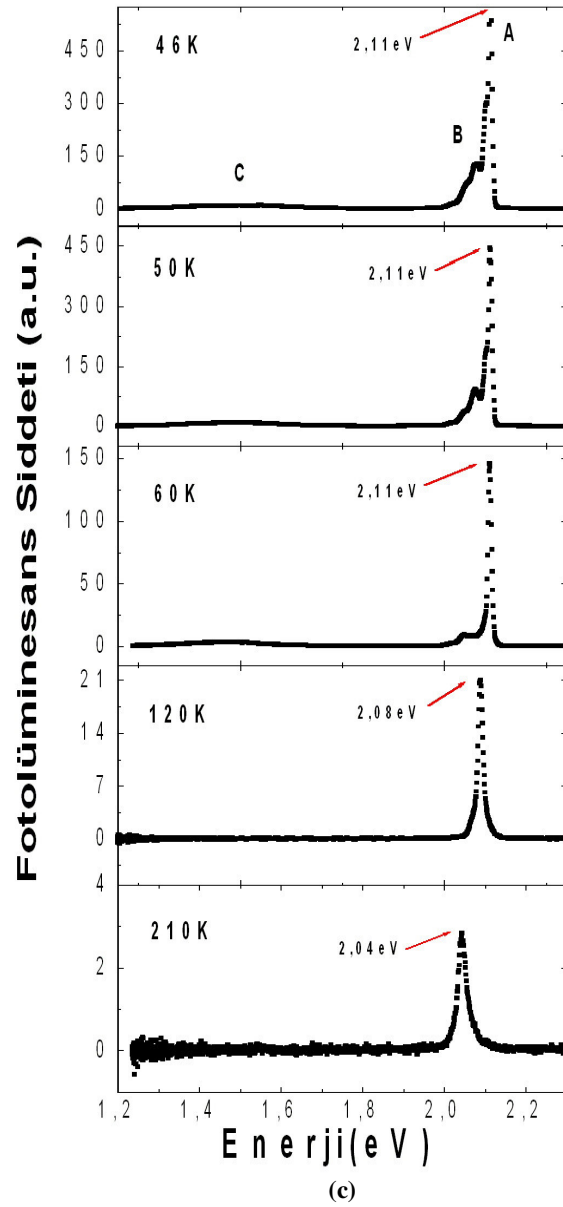
5. DENEYSEL BULGULAR

Büyütülen bütün GaSe tabakalı kristalleri koyu kırmızıya yakın renkte elde edildiler. Kristallerin N^+ iyonlarıyla bombardıman edilmesi sonucunda GaSe kristallerinin N^+ iyonlarına maruz kalan yüzeylerinin yeni bir renge dönüşmesi gözle görülmektedir. Sanki bu kristallerin yüzeyinde yeni bir ince film oluşuyormuş gibi görülmektedir. Saf ve 60keV enerjili 10^{14} iyon/cm² yoğunluğunda ve 100keV enerjili 10^{16} iyon/cm² yoğunluğunda N^+ iyonlarıyla katkılanmış numunelerden alınan PL ölçümlerinin sonuçları Şekil 5.1’de verilmiştir.



(a)





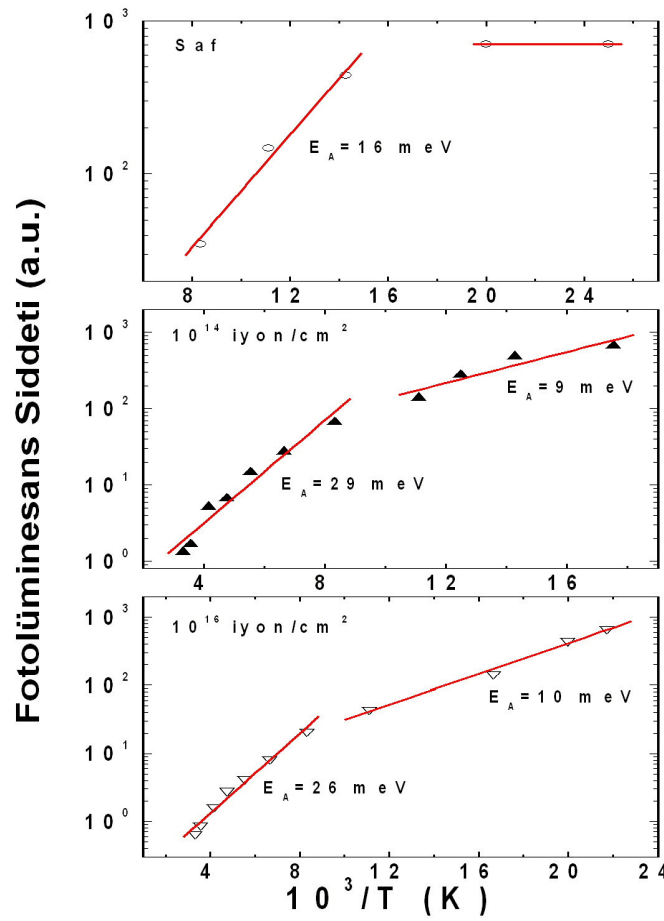
Şekil 1: (a) Saf GaSe'nin farklı sıcaklıklarda ölçülmüş PL spektrumları.

(b) 6×10^{14} iyon/cm² yoğunluğunda azot iyonlarıyla katkılanmış GaSe kristalinin farklı sıcaklıklar için PL spektrumları

(c) 10^{16} iyon/cm² yoğunluğunda azot iyonlarıyla katkılanmış GaSe kristalinin farklı sıcaklıklar için PL spektrumları

Şekilden görüldüğü üzere farklı sıcaklıklar için saf ve farklı dozlarda N⁺ iyonlarıyla katkılanmış numunelerin PL spektrumları düşük sıcaklıklarda sırasıyla 2.11 eV, 2.08 eV ve 1.5 eV'da yerleşmiş ve A, B ve C olarak adlandırılmış üç emisyon bandı içermektedir. Direkt serbest eksiton, n=1, durumunun rekombinasyonu ile

belirlenen A pikinin genliği, yarı eni ekilen N-iyonunun dozuna bağlı olarak değişmektedir. Deneysel sonuçlardan görüldüğü üzere katkısız GaSe'deki A pikinin genlik değerleri 10^{14} iyon/cm² ve 10^{16} iyon/cm² yoğunluğunda azot iyonlarıyla katkılanmış kristaldeki genlik değerlerinden daha büyük olmuştur. Yani ekilen iyonların dozu arttıkça serbest eksiton pikinin genliği azalmaktadır. Yine şekillerden görüldüğü gibi artan sıcaklıkla B ve C bandının şiddeti azalmakta ve yüksek sıcaklıklarda bu bantlar kaybolmaktadır.

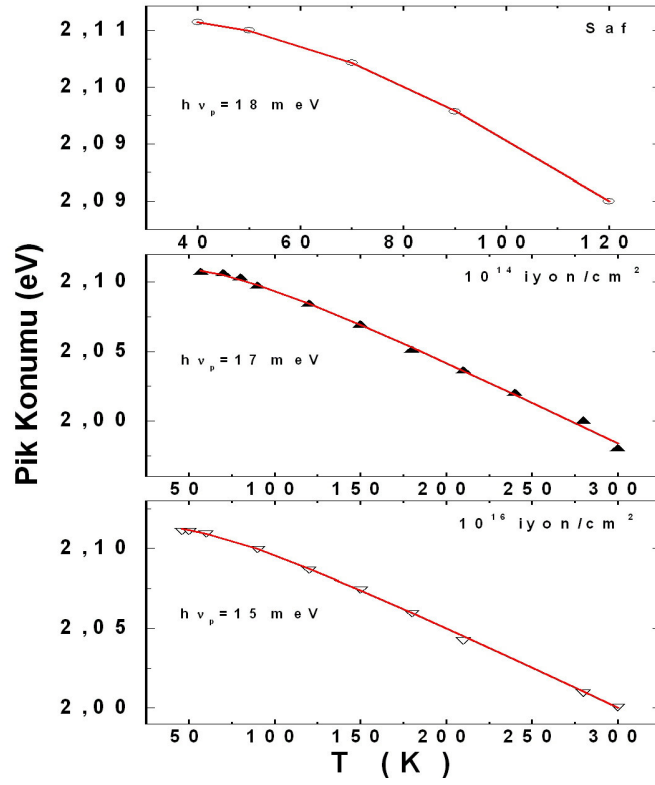


Şekil 5.2: Katkısız ve N⁺ iyonları ekilmiş GaSe kristalleri için A serbest eksiton pikinin PL şiddetinin sıcaklığa bağlı değişimi

Saf ve 10^{14} , 10^{16} iyon/cm² yoğunluklarında N⁺ iyonları ekilmiş kristallerin eksiton ışınmasının PL pikinin şiddetinin sıcaklığa bağımlı değişimleri Şekil 5.2'de verilmiştir. Saf ve 10^{14} , 10^{16} iyon/cm² yoğunluklarında N⁺ iyonları ekilmiş

kristallerinin eksiton ışınmasının PL şiddetinin sıcaklığa bağımlı değişiminden, $I_{PL} \sim \exp^{\frac{\Delta E}{k_B T}}$, aktivasyon enerjisi ~29meV civarında bulunmuştur. Bu eksiton-fonon etkileşmesinde üstün olan fonon enerjisine eşit olmaktadır ve aktivasyon enerjisi için bulunan bu değer GaSe kristalinin fonon spektrumunun Raman araştırmalarından alınan LO fonon enerji değerleriyle iyi uyumlu olmaktadır. Eksiton PL şiddetinin daha düşük sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi 10meV olarak bulunmuştur.

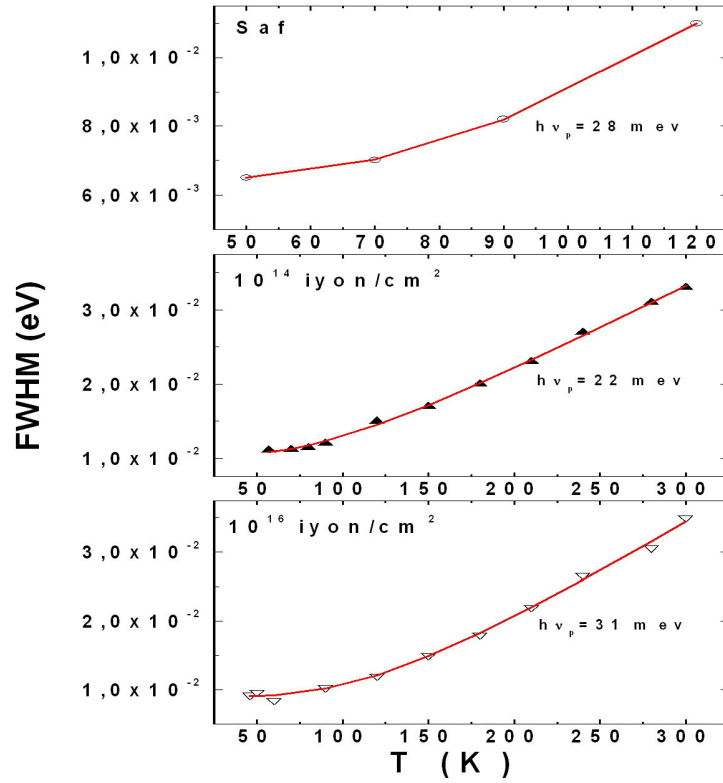
Bu örneklerin eksiton PL pikinin enerji konumunun sıcaklığa bağımlı değişimi Şekil 5.3'te verilmiştir. Eksiton PL pikinin enerji konumunun sıcaklık değişimi katsayısı $\frac{dE_{eks}}{dt}$ eşitliği kullanılarak saf numune için $\sim 2,75 \times 10^{-4} \text{eV/K}$, 10^{14}iyon/cm^2 dozunda katkılanmış numune için $\sim 5,23 \times 10^{-4} \text{eV/K}$ ve 10^{16}iyon/cm^2 dozunda katkılanmış numune için de $\sim 4,34 \times 10^{-4} \text{eV/K}$ olarak bulunmuştur. Bu değer eksiton soğurması, eksiton fotoiletkenliği öz sıcaklık değişimlerinden alınan değerlerle iyi uyum içindedir. Eksiton PL pikinin yarıeninin(FWHM) sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 5.4'te verilmiştir. Görüldüğü gibi saf GaSe, 10^{14}iyon/cm^2 ve 10^{16}iyon/cm^2 dozlarında N^+ iyonları ekilmiş numunelerde $T=300\text{K}$ 'de FWHM sırasıyla $\Gamma_1(300\text{K})=12\text{meV}$, $\Gamma_2(300\text{K})=33\text{meV}$, $\Gamma_3(300\text{K})=35\text{meV}$ olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda($T=60\text{K}$) saf GaSe için $\Gamma_1(60\text{K})=7\text{meV}$, GaSe $\langle 10^{14} \text{iyon/cm}^2 \rangle$ için $\Gamma_2(60\text{K})=11\text{meV}$ ve GaSe $\langle 10^{16} \text{iyon/cm}^2 \rangle$ için $\Gamma_3(60\text{K})=8,4\text{meV}$ olduğu görülmektedir.



Şekil 5.3: Katkısız ve farklı dozlarda katkılanmış GaSe kristalleri için A emisyon bandının pik konumunun sıcaklığa bağlı değişimi

Aynı zamanda eksiton pikinin enerji konumunun sıcaklığa bağlı değişimlerinin deneysel değerlerinin $E_{exc}(T) = E(0) - \frac{A}{e^{\frac{hv_p}{kT}} - 1}$ formülüne fit

edilmesi sonucu eksiton-fonon etkileşmesinde belirleyici olan fononların enerjisi için saf kristalde $hv_p = 18meV$, 10^{14} iyon/cm² dozunda N⁺ iyonları ekilmiş GaSe'de $hv_p = 17meV$ ve 10^{16} iyon/cm² dozunda N⁺ iyonları ekilen numunede ise $hv_p = 15meV$ değerleri bulunmuştur.



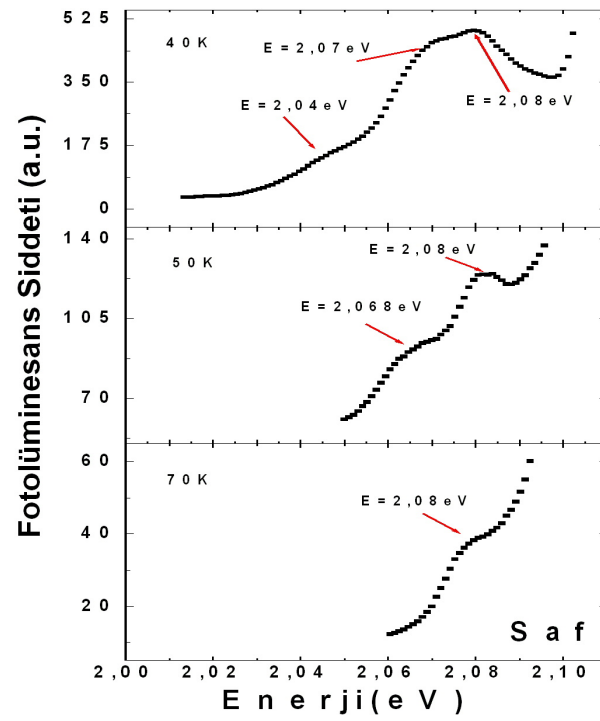
Şekil 5.4: Katkısız ve farklı dozlarda katkılanmış GaSe kristalleri için A emisyon bandının FWHM'in sıcaklığa bağlı değişimi

Tüm örneklerde eksiton durumunun enerji konumunun yarıeninin sıcaklığa bağlı değişimi eksiton-fonon etkileşmesi sonucu gerçekleşir. Deneysel verilerin

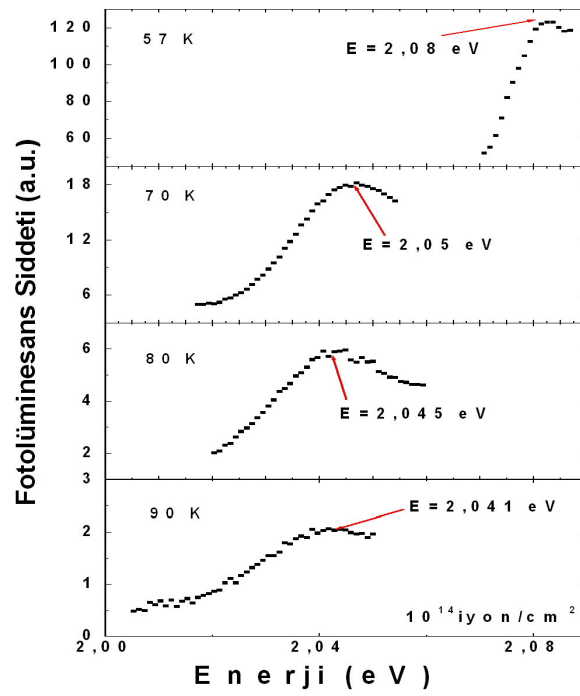
$$\Gamma(T) = \Gamma(0) + \frac{B}{e^{\frac{h\nu_p}{k_B T}} - 1}$$

formülüne fit edilmesi sonucu bulunan fonon enerjisi

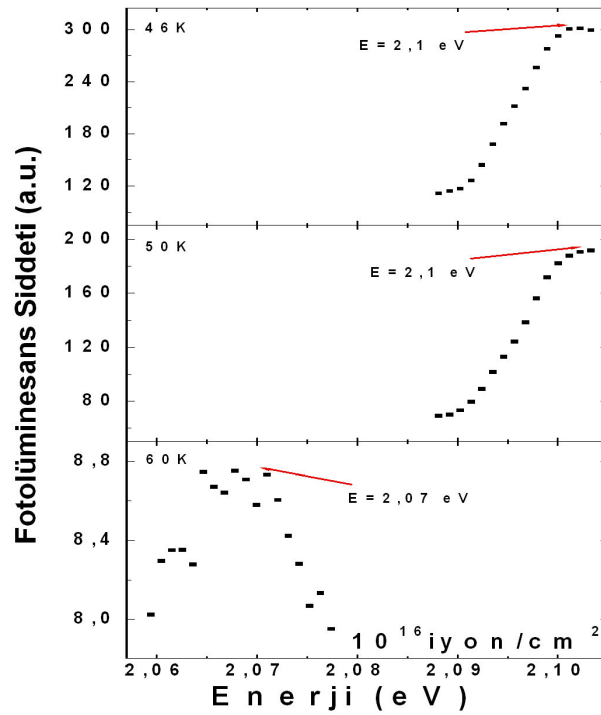
$h\nu_p = 30 \text{ meV}$ olmuştur.



(a)



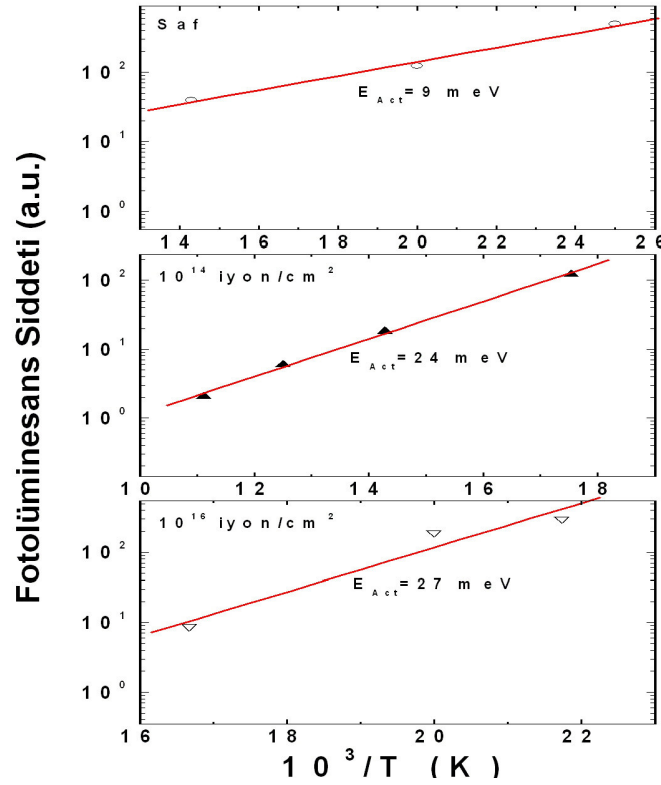
(b)



Şekil 5.5: (a) Katkısız GaSe kristalinin PL spektrumundaki B emisyon bandı
 (b) 6×10^{14} iyon/cm² dozunda katkılanan GaSe kristalinin PL spektrumundaki B emisyon bandı
 (c) 10^{16} iyon/cm² dozunda katkılanan GaSe kristalinin PL spektrumundaki B emisyon bandı

PL spektrumunda serbest eksiton pikinin uzun dalgaboyu sınırında B emisyon bandı olarak adlandırılan ince yapılar görülmektedir. Bu ince yapılar katkısız ve farklı dozlarda katkılanmış numuneler için Şekil 5.5'te verilmiştir. Ekilen iyonların dozu arttıkça bu ince yapının şiddeti azalmakta ve ortadan kaybolmaktadır. Bu ince yapı 10^{16} iyon/cm² dozunda iyon ekilen kristalde oluşan düzensizlikler, kusurlar ve onların oluşturduğu iç rasgele elektrik alanı tarafından iyonlaşıyor olabilir. Saf GaSe'de temel serbest eksiton pikinin hemen altında 2.08eV, 2.07eV ve 2.04eV'da yerleşmiş üç pik görülmektedir. Bu ince yapı direkt serbest ve indirekt serbest eksitonların bağlı olmasından kaynaklanabilir.

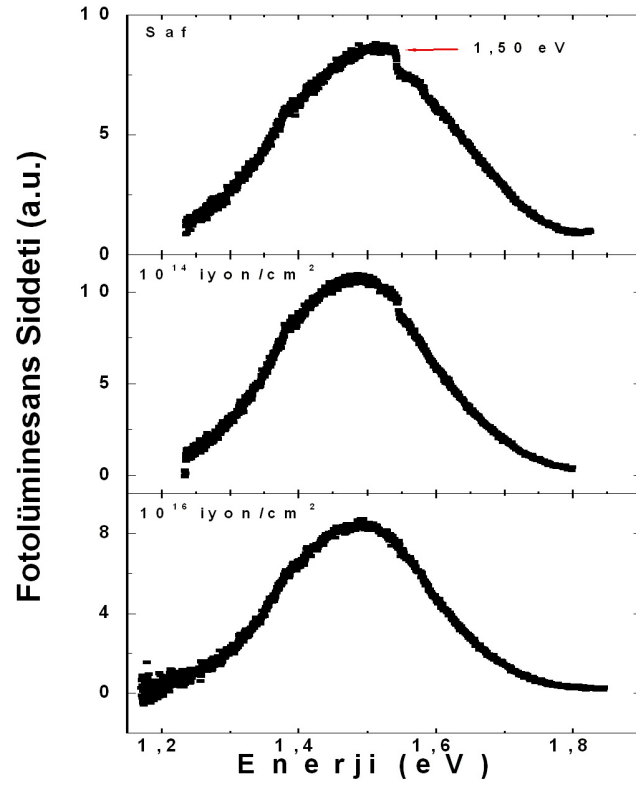
Saf kristalde kusur yoğunluğu iç alan az olur ve bu eksiton-akseptör kompleksi daha yüksek sıcaklara doğru görünür. Saf GaSe ve 10^{14} iyon/cm² yoğunluğunda katkılanmış kristalde bu kompleks $T \geq 90K$ 'de, 10^{16} iyon/cm² iyon/cm² yoğunluğunda azot iyonları ile katkılanmış GaSe'de ise bu durum $T \geq 60K$ 'de iyonlaşmaktadır.



Şekil 5.6: Katkısız ve farklı dozlarda katkılanmış GaSe kristalleri için B emisyon bandının PL şiddetinin sıcaklığa bağlı değişimi

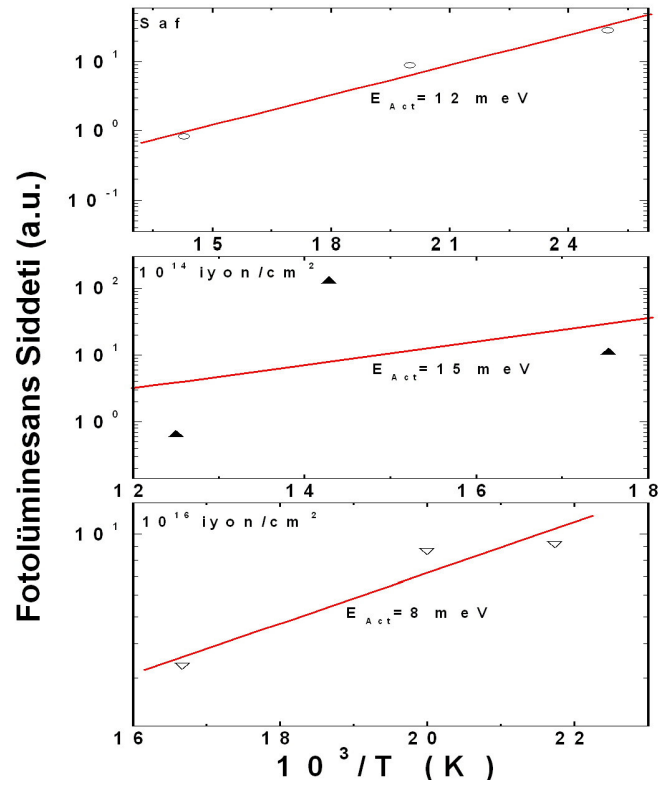
Eksiton fotolüminesansının ince yapısının eksiton-akseptör kompleksinin ışıma şiddetinin sıcaklık değişiminden $I_{PL} \sim \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$, bulunan aktivasyon enerjisinin 9-27meV civarında olduğu ve ekilen iyonların dozu arttığında ise arttığı görülür. Bu sonuçlar Şekil 5.6'da verilmiştir.

Saf GaSe'de geniş katkı bandı örgü kusurlarının V_{Ga} , V_{Se} vakansilerinin dahil olduğu akseptör türü komplekslerle bağlıdır. Saf ve dozlarda katkılanmış kristallerde bu bandın genişlik ve şiddetleri hemen hemen birbirlerine yakın değerler almaktadırlar. Şekil 5.7'de saf ve farklı dozlarda katkılanmış numunelerin 50K'de alınan PL spektrumlarındaki C emisyon bandı gösterilmiştir.



Şekil 5.2: 50K'de katkısız ve farklı dozlarda katkılanmış GaSe kristallerinin PL spektrumlarındaki C emisyon bandı

Örgü kusurları ve politipizmden kaynaklanan $h\nu_{\max} \sim 1,5\text{eV}$ 'da yerleşmiş ve C olarak adlandırılan geniş katkı bandı saf kristallerde de görülmektedir. 10^{14} ve 10^{16} iyon/cm² dozlarında N⁺ iyonları ile katkılanmış kristallerde ise bu katkı bandı Şekil 5.1(a, b, c)'den görüldüğü daha belirgindir. Bu bandın PL şiddetinin $10^3/T$ 'ye bağlı değişimi Şekil 5.8'de verilmiştir. Bu deneysel sonuçlardan alınan aktivasyon enerjisi $I_{PL} \sim \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$, saf numune için 12eV, 10^{14} iyon/cm² yoğunluğunda katkılanan numune için 15meV ve 10^{16} iyon/cm² yoğunluğunda katkılanmış numune için de 8meV civarında bulunmuştur.



Şekil 5.3: Saf ve katkılı GaSe kristallerinin C emisyon bandının pik enerji konumlarının PL şiddetlerinin sıcaklığa bağlı değişimi

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

GaSe üzerine gelen hızlı N^+ iyonları çok aktif olduklarından Ga atomları ile kimyasal reaksiyona girebilirler ve GaN tabakası oluşturabilirler. Burada iyon ekme dozu ve enerjisine bağlı radyasyon kusurlarının oluşumuna paralel olarak N^+ , Ga ile etkileşerek GaN bileşiği oluşumu gerçekleştirebilir. Bundan dolayı bu çalışmanın başlıca amacı GaSe üzerine gelen hızlı N^+ iyonlarının örgüye dahil olmasını sağlamak ve azot atomları GaSe'deki selen atomlarıyla yer değiştirmesi sonucu GaSe-GaN (p-n) heteroeklemlerinin oluşturulmasıdır. Ayrıca periyodik cetvelin V. grubunun bir elemanı olan N atomları çok elektronlu olduklarından GaSe kristallerini N atomları ile katkıladığımızda n-tipi olarak elde edilebilirler.

Sonuç olarak saf ve N^+ iyonları ile farklı dozlarda katkılanan GaSe tabakalı kristallerinin PL spektrumlarında 2.11eV, 2.08eV ve 1.5eV enerji değerlerinde yerleşmiş ve sırasıyla A, B ve C olarak adlandırılan üç adet emisyon bandı baskındır. Bütün numunelerde gözlenen A bandı direkt serbest eksiton $n=1$ durumunun yeniden birleşimine bağlanmıştır. Ayrıca tüm numunelerde direkt serbest eksiton pikinin şiddetinin artan sıcaklığa bağlı olarak azaldığı görülmüştür. Bununla beraber ekilen N^+ iyonunun dozuna bağlı olarak bu temel eksiton pikinin şiddetinin azaldığı gözlenmiştir.

B emisyon bandının ise şiddetinin artan sıcaklıkla azaldığı, saf ve 10^{14} iyon/cm² dozunda iyon ekilen numuneler için $T \geq 90K$ 'de ve 10^{16} iyon/cm² dozunda iyon ekilen numune için de $T \geq 60K$ 'de ortadan kaybolduğu görülmüştür. Her numunede düşük sıcaklıklarda gözlenen B emisyon bandı indirekt serbest eksitonun ışımali geçişine bağlanmıştır. Saf GaSe'nin PL spektrumunda temel serbest eksiton pikinin hemen altında üç pik görülmektedir. Bu piklerin enerji konumları $h\nu_{DFE}=2,11eV$, $h\nu_{DBE}=2,07-2,08eV$ ve $h\nu_{IFE}=2,04eV$ olmaktadır. Bu ince yapı direkt serbest ve indirekt serbest eksitonların bağlı olmasından kaynaklanıyor olabilir.

Düşük sıcaklıklarda saf ve farklı dozlarda N^+ iyonları ekilmiş numunelerde 1,5eV'da gözlenen C emisyon bandı ise eksiton-safsızlık komplekslerine bağlanmıştır.

Bütün bu çalışmaların sonucunda N^+ iyonları ekilmiş GaSe numunelerinde herhangi bir heteroeklem davranışı gözlenilemedi. Heteroeklem davranışının gözlenilememesi, ekilen N^+ iyonlarının örgüye dahil olmamaları ve uygun alt örgü noktalarında elektriksel olarak aktif olan örgü durumlarında olmamalarına bağlanmıştır. İyon ekme yoluyla katkılama sonucu kristal örgüsünde meydana gelen radyasyon zararını onarmak ve uygun alt örgü konumu üzerinde ekilen türleri elektriksel olarak aktif konuma getirmek için yüksek sıcaklıklarda tavlama yapılması gerekmektedir. Kristallere tavlama yapıldığı takdirde N atomlarının GaSe örgüsündeki Se atomlarıyla yer değiştirmesi sağlanılabilir ve bunun sonucunda heteroeklem davranışı gözlenilebilir.

7. KAYNAKLAR

- [1] Capozzi, V., "Direct and Indirect Excitonic Emission in GaSe", *Physical Review B*, 23 (2): 836-840 (1981)
- [2] Voevodin, V.G. and et al., "Large single crystal of gallium selenide: growing, dopig by In and characterization", *Optical Materials*, 26, 495-499 (2004)
- [3] Capozzi, V., "Kinetics of radiative recombinations in GaSe and influence of Cu doping on the luminescence spectra", *Physical Review B*, 28 (8): 4620-4627 (1982)
- [4] Karabulut, O. A. and et al., "Influence of ion implantation on structural and photoconductive properties of Bridgman grown GaSe single crystals", *Cryst. Res. Technol.*, 41 (3): 243-249 (2006)
- [5] Karabulut, O. A. and et al., "Electrical properties of nitrogen implanted GaSe single crystal", 38 (9): 811-816 (2003)
- [6] Karabulut, O. A. and et al., "Annealing effect on electrical and photoconductive properties of Si implanted GaSe single crystal", 38 (12): 1071-1076 (2003)
- [7] Shigetomi, S., Ikari, T. and Nakashima, H., "Characterization of phosphorus in layer semiconductor GaSe", *Journal of Luminescence*, 79, 79-84 (2004)
- [8] Shigetomi, S., Ikari, T. and Nakashima, H., "Annealing Behaviour of Layered Semiconductor p-GaSe Single Crystal", *Phys. Stat. Sol. (a)*, 185 (2): 341-348 (2001)
- [9] Capozzi, V. and Minafra, A., "Photoluminescence properties of Cu-doped GaSe", *J. Phys. C: Solid State Physics*, 14, 4335-4346 (1981)
- [10] Kuhn, A., Chevy, A. and Chevalier, R., "Crystal Structure and Interatomic Distance in GaSe", *Phys. Stat. Sol. (a)*, 31, 469-475 (1975)
- [11] Augelli, V. and et al., "Hall-mobility anisotropy in GaSe", *Physical Review B*, 17 (8): 3221-3226 (1978)
- [12] Shigetomi, S., Ikari, T. and Nakashima, H., "Electrical properties of p- and n-GaSe doped with As and Ge", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, 5083-5084 (2000)
- [13] Micocci, G., Serra, A. and Tepore, A., "Electrical properties of n-GaSe single crystals doped with chlorine", *Journal of Applied Physics*, 82 (5): 2365-2369 (1997)
- [14] Micocci, G., Rizzo, A. and Tepore, A., *J. Appl. Phys.*, 58, 1274 (1985)
- [15] Micocci, G., Serra, A. and Tepore, A., "Impurity Levels in Sn-Doped GaSe Semiconductor", *Phys. Stat. Sol. (a)*, 162, 649-659 (1997)

- [16] Shigetomi, S., Ikari, T. and Nakashima, H., "Electrical characteristics of layer semiconductor p-GaSe doped with Cd" , of Applied Physics, 73 (9): 4686-4688 (1993)
- [17] Gasanly, N. M. and et al., "Temperature dependent Raman scattering spectra of ϵ -GaSe layered crystal", Materials Research Bulletin, 37: 169-176 (2002)
- [18] Gasanly, N. M., Aydınli, A. and Salihoğlu, Ö., "Thermally stimulated current observation of trapping centers in undoped GaSe layered single crystals", Cryst. Res. Technol., 36 (3): 295-301 (2001)
- [19] Seyhan, A. and et al., "Optical Anisotropy in GaSe", Cryst. Res. Technol., 40(9), 893-895 (2005)
- [20] Kodolbaş, A. O. And Mamedov G. M., "Exciton photoconductivity in layered semiconductor GaSe", Materials Science and Engineering B, 110, 52-57 (2004)
- [21] Kim, C., Jang, K. and Lee, Y., "Optical properties of Tm-doped GaSe single crystals", Solid State Communications, 130, 701-704 (2004)
- [22] Kamimura, H. and Nakao, K., "Band structures and optical properties of semiconducting layer compounds GaS and GaSe", Journal of the Physical Society of Japan, 24 (6): 1313-1325 (1968)
- [23] Gousskov, A., Camassel, J. and Gousskov, L., "Growth and characterization of III-VI layered crystals like GaSe, GaTe, InSe, GaSe_{1-x}Te_x and Ga_xIn_{1-x}Se", Prog. Crystal Growth and Charact., 5, 323-413 (1982)
- [24] Nagel, S., Baldereschi, A. and Maschke, K., "Tight-binding study of the electronic states in GaSe polytypes", J. Phys. C: Solid State Phys., 12, 1625-1639 1979
- [25] Allakhverdiev, K. and et al., "Lattice vibrations of pure and doped GaSe", Materials Research Bulletin, 41, 751-763 (2006)
- [26] Shigetomi, S., Ikari, T. and Nakashima, H., "Electrical and optical characteristics of the layer semiconductor p-GaSe doped with Ag", Phys. Stat. Sol.(a), 160(1): 159-164 (1997)
- [27] Robertson, J., "Electronic structure of GaSe, GaS, InSe and GaTe", J. Phys. C: Solid State Phys., 12, 4777-4789 (1979)
- [28] Fan, Y. And et al., "Confocal photoluminescence studies on GaSe single crystals", Journal of Luminescence, 98, 7-13 (2002)
- [29] Singh, N. B. and et al., "Bridgman growth of GaSe crystals for nonlinear optical applications" , Materials Science and Engineering B, 49(3), 243-246 (1997)

- [30] Balitskii, O. A. and Savchyn, V. P., "Thermodynamic study of $A^{III}B^{VI}$ compounds oxidation" , *Materials Science in Semiconductor Processing*, 7, 55-58 (2004)
- [31] Anis, M. K., "The growth of single crystals of GaSe" , *Journal of Crystal Growth*, 55, 465-469 (1981)
- [32] Zerrouki, M. and et al., "Study of Fe deposition upon a layered compound: GaSe" , *Applied Surface Science*, 166, 143-148 (2000)
- [33] Kuroda, T., Yamauchi, Y. and Minami, F., "Spin beats of anisotropic excitons in GaSe" , *Journal of Luminescence*, 87-89, 213-215 (2000)
- [34] Balitskii, O. A., "Self-organised nanostructures, obtained by oxidation of III-VI compounds" , *Materials Letters*, 60, 594-599 (2006)
- [35] Manfredotti, C. And et al., "Electrical properties of p-type GaSe" , *Il Nuovo Cimento*, 39(1): 257-268 (1977)
- [36] Tabioka, H. and et al., "Time-resolved three-pulse photon echoes in GaSe", *Journal of Luminescence*, 94-95, 601-604 (2001)
- [37] Berchenko, N. N. And et al., "Characteristics of phase formation during GaSe oxidation" , *Materials Chemistry and Physics*, 51, 125-129 (1997)
- [38] Balitskii, O. A. and et al., "Thermal and plasma nitridation of GaSe crystal" , *Vacuum*, 67, 69-73 (2002)
- [39] Kovalyuk, Z. D., Pyrlyya, M. M. and Boledzyuk, V. B., "Hydrogen intercalation in InSe and GaSe semiconductors" , *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5(4): 869-873 (2003)
- [40] Singh, N. B. and et al., "Modified GaSe crystals for mi-IR applications", *Journal of Crystal Growth*, 198-199(1): 588-592 (1999)
- [41] Gasanly, N. M. and et al., "Resonant Raman scattering near the free-to-bound transition in undoped p-GaSe", *Cryst. Res. Technol.*, 36(12): 1393-1398 (2001)
- [42] Mitsumori, Y. and et al., "Quantum interference effect in linear and nonlinear optical processes in GaSe", *Journal of Luminescence*, 76&77: 72-74 (1998)
- [43] Tanji, A. and et al., "Spatial evolution of inelastic scattering of high-density excitons in GaSe crystals", *Journal of Luminescence*, 94-95: 365-368 (2001)
- [44] Balitskii, O. A. and et al., "Raman investigation of InSe and GaSe single crystals oxidation", *Semicond. Sci. Technol.*, 17: L1-L4 (2002)

- [45] Kuznicki, Z. T. and et al., "Influence of stacking disorder on the photoconductivity of GaSe", J. Phys. C: Solid State Phys., 12: 3749-3755 (1975)
- [46] Anis, M. K. and Piercy, A. R., "Electrical conduction in p-GaSe", J. Phys. D: Appl. Phys., 17: 1229-1232 (1984)
- [47] Capozzi, V. and Montagna, M., "Optical spectroscopy of extrinsic recombinations in gallium selenide", Physical Review B, 40(5): 3182-3192 (1989)
- [48] Capozzi, V. and et al., "Exciton-carrier scattering in gallium selenide", Physical Review B, 47(11): 6340-6348 (1993)
- [49] Sanchez-Royo, J. F. and et al., "Tin related double acceptors in gallium selenide single crystals", Journal of Applied Physics, 83(9): 4750-4755(1998)
- [50] Neamen, D. A., "Semiconductor Physics and Devices Basic Principles", 3rd ed., Mc Graw Hill, New York, 16-19 (2003)
- [51] Dr.Boon S. Ooi, "Fundamentals of Semiconductor Devices" <http://www.ece.lehigh.edu/optoelectronics> (12.05.2006)
- [52] Kokh, K. A. and et al., "Application of rotating heat field in Bridgman-Stockbarger crystal growth", Journal of Crystal Growth, 275: e2129-e2134 (2005)
- [53] Boschert, S. and et al. "Simulation of Industrial Crystal Growth by the Vertical Bridgman Method", Universitat Bremen, Zentrum für Technomathematik, Fachbereich 3-Mathematik und Informatik, Report 00-01, Mai 2000
- [54] Robertson, D. S., "Crystal growth from aqueous solution by the Bridgman method", J. Phys. D: Appl. Phys., 5: 604-608 (1972)
- [55] Fellows, J. A., "Electrical Activation Studies of Ion Implanted Gallium Nitride", Doctorate Thesis, Department of the Air Force Air University, Air Force Institute of Technology, Ohio, 29-38, 5 Kasım 2001
- [56] Konczos, G., Barsony, I. And Deak, P. "Introduction to Materials Science and Technology", Textbook of the Technical University of Budapest, for Ph.D. Students in Physics, 88-100 (1998)
- [57] Paul K. Chu, www.cityu.edu.hk/ap/plasma/Paul%20Chu/paul_chu.htm (12.05.2006)
- [58] Fow, M., "Optical Properties of Solids", Oxford University Press, New York, 92-105 (2001)
- [59] Wilson, J., Hawkes, J. F. B., "Optoelektornik", İbrahim Okur, Değişim Yayınları, Adapazarı, 130-135 (2000)

- [60] Mott, N. F., Gurney, R. W., “Electronic Process in Ionic Crystals”, Oxford University Press, London 1940
- [61] Sarı, H., “Yarıiletkenler Fiziği-II Optik Özellikler”, Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü Ders Notları, 2004
- [62] Goca, N., “Optik”, Celal Çakır, Aktif Yayınevi, Erzurum, 452-454 (2000)
- [63] Uz, B., “Mineraller Kristallografi-Mineraloji”, Kurtiş Matbaacılık, İstanbul, 162-163 (1994)
- [64] Kittel, C., “Katıhal Fiziğine Giriş”, Bekir Karaoğlu, Güven Yayınları, İstanbul (1996)
- [65] Seitz, F., “Modern Theory of Solids”, McGraw-Hill, New York, 1940
- [66] Mensing, G., Hari, P., Gilligan, J., “Photoluminescence excitation spectroscopy of hydrogenated amorphous silicon using a free electron laser”, <http://www.physics.vanderbilt.edu/tolk/cmass/photol.pdf> (15.05.2006)

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Ankara’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Artvin’de tamamladı. 1999 yılında girdiği Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nden 2003 yılında Fizikçi olarak mezun oldu. 2003 yılında Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2004 yılında Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Mart-2006’dan itibaren Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Anabilim Dalı’nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.