



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

**Kübra ALEMDAR DUMAN**

**Danışman: Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK**  
**Yüksek Lisans Tezi**  
**Fizik Ana Bilim Dalı**  
**2022**  
(Her hakkı saklıdır.)

T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANA BİLİM DALI

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

(Structural Characterization  $X^{II}In_2Se_4$  Ternary Semiconductor Grown with  
Bridgman/Stockbarger Technique)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kübra ALEMDAR DUMAN

Danışman: Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK

Erzurum  
Ağustos, 2022

## KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Kübra ALEMDAR DUMAN tarafından hazırlanan "Bridgman/Stockbarger Tekniğiyle Büyütülen  $X^{II}In_2Se_4$  Üçlü Yarıiletkenin Yapısal Karakterizasyonu" başlıklı çalışması 16.08.2022 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Fizik Ana Bilim Dalı, Katıhal Fiziği Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr.Mutlu KUNDAKÇI

*Atatürk Üniversitesi*

.....

Danışman: Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK

*Atatürk Üniversitesi*

.....

Jüri Üyesi: Prof. Dr. Songül DUMAN

*Erzurum Teknik Üniversitesi*

.....

Enstitü Yönetim Kurulunun  
.../.../.... tarih ve ..... sayılı  
kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

**Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN**

**Enstitü Müdürü**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK danışmanlığında sunulan "Bridgman/Stockbarger Tekniğiyle Büyütülen  $X^{II}In_2Se_4$  Üçlü Yarıiletkenin Yapısal Karakterizasyonu" başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	9	30
Kuramsal Temeller	6	30
Materyal ve Metot	2	35
Araştırma Bulguları	0	20
Tartışma ve Sonuç	5	20
Tezin Geneli	15	25

**Not:** Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

<b>Tez Yazarı (Öğrenci)</b>	<b>Tez Danışmanı</b>
Kübra ALEMDAR DUMAN	Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK
16.08.2022	16.08.2022
İmza:	İmza:

\* Tez ile ilgili YÖKTEZ'de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun ....../.../.... tarih ve ..... sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

Enstitü Yönetim Kurulunun ....../.../.... tarih ve ..... sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu alıŐma Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği bölümünde hazırlanmıŐtır. Bu çalışmanın hazırlanması sırasında, baŐım her sıkıŐtıđında kapısını çaldığım, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve her durum karşısında farklı açılarla bakabilmemi sağlayan, değerli hocam Sayın Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK'a sonsuz teŐekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Yüksek Lisans Tezimin hazırlama süresince görüŐ, öneri ve bilgilerinden faydalandığım bu çalışmada yardımlarını gördüğüm Fizik bölümü öğretim üyeleri ve çalıŐanlarına çok teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim süresince benden desteğini esirgemeyen aileme teŐekkürü borç bilirim.

Kübra ALEMDAR DUMAN

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

### BRİDGMAN/STOCKBARGER TEKNİĞİYLE BÜYÜTÜLEN $X^{II}In_2Se_4$ ÜÇLÜ YARIİLETKENİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Kübra ALEMDAR DUMAN

Danışman: Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK

**Amaç:** Yüksek kalitede  $FeIn_2Se_4$  kristallerin modifiye edilmiş Bridgman/Stockbarger metodu ile büyütülmesi ve üretilen kristalin karakterizasyonunun yapılması amaçlanmıştır.

**Yöntem:** Büyütülen yarıiletkenin karakterizasyonunda Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri, X-ışını kırınımı (XRD), Enerji dağılımlı X-ışını (EDX) ve Raman ölçümleri kullanılmıştır. SEM görüntüleri kristallerin yüzey morfolojilerinin incelenmesinde kullanılmıştır. XRD ve EDX ölçümleri üretilen kristalin elementer yapısı hakkında bilgi vermiştir. XRD ölçümü ayrıca üretilen yapının kristal yapısına da ışık tutmuştur. Raman ölçümü ise  $FeIn_2Se_4$  kristalinin atomik ve moleküler bağları hakkında bilgi sağlamıştır.

**Bulgular:** SEM görüntüleri, numune yüzeyinin oldukça pürüzsüz ve parlak olduğunu ayrıca beklenildiği gibi numunenin tabakalı yapıda olduğunu göstermiştir. XRD spektrumunda özellikle (009) pikinin, diğer piklerden çok daha şiddetli olduğu görülmüştür. (009) piki için örgü parametresi  $c=38,84 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır. XRD ve EDX sonuçları büyütülen kristallerin yüksek saflıkta olduğu göstermiştir. Raman ölçümlerinde ise piklerin özellikle  $50 \text{ cm}^{-1}$  ile  $1300 \text{ cm}^{-1}$  arasında yoğunlaştığı gözlemlenmiştir.

**Sonuç:** Yüksek kalitede  $FeIn_2Se_4$  kristallerin modifiye edilmiş Bridgman/Stockbarger metodu ile büyütülebileceği gerçekleştirilen ölçümler sonucunda görülmüştür. XRD bulguları incelendiğinde  $FeIn_2Se_4$  tabakalı yarıiletkenlerin hegzagonal yapıya sahip olduğu bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:**  $FeIn_2Se_4$ , SEM, XRD, EDX, Raman

**Ağustos 2022, 65 Sayfa**

## ABSTRACT

### MASTER'S THESIS

#### STRUCTURAL CHARACTERIZATION $X^{\text{II}}\text{In}_2\text{Se}_4$ TERNARY SEMICONDUCTOR GROWN WITH BRIDGMAN/STOCKBARGER TECHNIQUE

Kübra ALEMDAR DUMAN

Supervisor: Assoc. Dr. Bekir GÜRBULAK

**Purpose:** It is aimed to examine the growth of high quality  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  crystals by the modified Bridgman/Stockbarger method and to characterize the produced crystal.

**Method:** SEM images, XRD, EDX and Raman measurements are used to characterize the magnified structure. SEM images are used to examine the surface morphology of the crystals. XRD and EDX measurements give information about the elementary structure of the produced crystal. The XRD measurement also shed light on the crystal structure of the fabricated structure. Raman measurement provide information about the atomic and molecular bonds of the  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  crystal.

**Findings:** SEM images show that the surface of the sample was quite smooth and shiny, and the sample is layered as expected. In the XRD spectrum, especially the (009) peak is observed to be much more intense than the other peaks. The lattice parameter for the (009) peak is calculated as  $c=38,84 \text{ \AA}$ . XRD and EDX results show that the grown crystals were of high purity. In Raman measurements, on the other hand, it is observed that the peaks are especially concentrated between  $50 \text{ cm}^{-1}$  and  $1300 \text{ cm}^{-1}$ .

**Results:** As a result of the measurements, it is seen that high quality  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  crystals can be grown by the modified Bridgman/Stockbarger method. When XRD findings are examined, it is found that  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  semiconductor has hexagonal structure.

**Keywords:**  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ , SEM, XRD, EDX, Raman

August 2022, 65 Pages

## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ .....	x
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	7
Kristal Büyütme Teknikleri.....	7
Czochralski metodu.....	8
Yüzer bölge metodu .....	9
Lely metodu .....	10
Bridgman ve Bridgman/Stockbarger metodları .....	11
Kristal Kusurları.....	13
Yarıiletken Karakterizasyon Teknikleri.....	14
Taramalı elektron mikroskobu .....	15
X-Işını kırınımı .....	17
Enerji dağılımlı X-Işını spektrometresi.....	18
Raman spektroskopisi .....	19
MATERYAL VE METOT .....	24
Demir, İndiyum ve Selenyum Elementlerinin Özellikleri .....	24
FeIn <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> 'ün Özellikleri .....	25
Büyütme Yönteminin Seçimi .....	27
Büyütme sistemi.....	29
FeIn <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> Yarıiletkeninin Büyütülmesi .....	31
FeIn <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> Kristallerinin Karakterizasyonu .....	34
Taramalı elektron mikroskobu resimleri ve enerji dağılımlı X-Işını spektroskopi sonuçlarının elde edilmesi ve değerlendirilmesi .....	34
X-Işını kırınımı (XRD) sonuçlarının elde edilmesi ve değerlendirilmesi.....	35
Raman spektroskopi sonuçlarının elde edilmesi ve değerlendirilmesi .....	37

ARAŞTIRMA BULGULARI .....	38
SEM Görüntülerinin Analizi .....	38
EDX Spektrumunun Analizi .....	39
XRD Spektrumunun Analizi .....	40
Raman Spektrumunun Analizi .....	41
TARTIŞMA VE SONUÇ .....	43
KAYNAKLAR .....	49
ÖZGEÇMİŞ .....	52



## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablo 1.</b> Demir, İndiyum ve Selenyumun Bazı Özellikleri .....	25
<b>Tablo 2.</b> P3m1 Uzay Grubu Özellikleri .....	26
<b>Tablo 3.</b> Elementlerin, Atomik Yüzdeleri ve Ağırlık Yüzdeleri .....	39
<b>Tablo 4.</b> Numunenin Bazı Kristal Özellikleri .....	41
<b>Tablo 5.</b> Çalışmada Gözlemlenen $2\theta$ Değerleri ve Literatürdeki Çalışmalarda Bu $2\theta$ Değerlerine Karşılık Bulunan Yansıma Miller İndisleri. ....	45
<b>Tablo 6.</b> Literatürdeki Çalışmalarda FeIn <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> için Elde Edilen $c$ Örgü Parametresi.....	46



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Katılarda atom düzenleri, a) Tek kristal b) Polikristal c) Amorf yapı. ....	7
Şekil 2. CZ metodu için kullanılan fırının basitleştirilmiş kesit görüntüsü. ....	9
Şekil 3. Yüzer bölge metodunda kullanılan fırının basitleştirilmiş kesit görüntüsü. ....	10
Şekil 4. Dikey Bridgman sisteminin basitleştirilmiş kesit görüntüsü. ....	11
Şekil 5. GaAs külçe büyütülmesinde kullanılan Bridgman sisteminin basitleştirilmiş kesit görüntüsü. ....	12
Şekil 6. (a) Kenar ve (b) vida dislokasyonları. ....	13
Şekil 7. (a) Tanecik sınırı ve (b) istiflenme kusuru. ....	14
Şekil 8. Tipik bir SEM sisteminin basitleştirilmiş gösterimi. ....	16
Şekil 9. Yansıtıcı düzleme gelen ve kırınımına uğrayan X-ışınları. ....	17
Şekil 10. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi cihazının basitleştirilmiş şematiği ....	19
Şekil 11. FT-Raman sisteminin basitleştirilmiş şematiği ....	20
Şekil 12. 488 nm dalga boyunda çalışan lazerle uyarılmış $CCl_4$ 'ün Raman spektrumu. ....	21
Şekil 13. Rayleigh ve Raman saçılmalarını oluşturan geçişler ....	22
Şekil 14. $FeIn_2Se_4$ 'ün kristal yapısı ....	26
Şekil 15. $FeIn_2Se_4$ kristal yapısında metallerin işgal ettiği pozisyonlar. ....	27
Şekil 16. Selenyum, indiyum ve demirin buhar basınçlarının sıcaklığa bağlı değişimi ....	28
Şekil 17. 600 °C ile 1000 °C sıcaklık aralığında $FeIn_2S_4$ – $FeIn_2Se_4$ sisteminin faz diyagramı ....	29
Şekil 18. Kullanılan kristal büyütme sisteminin şematiği. ....	30
Şekil 19. Kristal büyütmede kullanılan fırın. ....	31
Şekil 20. Önreaksiyon sırasında fırının her iki bölgesindeki sıcaklık değişimi. ....	33
Şekil 21. $FeIn_2Se_4$ kristalinin büyütülmesi sırasında fırının alt ve üst bölgelerinin sıcaklıklarının değişimi. ....	34
Şekil 22. Kullanılan SEM sistemi. ....	35
Şekil 23. Kullanılan XRD sistemi. ....	36
Şekil 24. Raman ölçümleri için kullanılan Mikro Raman sistemi. ....	37
Şekil 25. $FeIn_2Se_4$ 'ün (a) kesit ve (b) yüzey SEM görüntüsü ve büyüklüğü. ....	38
Şekil 26. Büyütülen $FeIn_2Se_4$ numunesinin EDX spektrumu. ....	39
Şekil 27. Numunenin XRD spektrumu. ....	40
Şekil 28. Numunenin Raman spektrumu. ....	42

## KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

°	: Derece
°C	: Santigrat derece
°K	: Kelvin derece
µm	: Mikrometre
2θ	: Bragg kırınım açısı
Å	: Angström
a	: Birim ilkel hücre boyu
cm	: Santimetre
d	: Düzlemler arası mesafe
D	: Kristal tanecik büyüklüğü
E	: Enerji
E <sub>g</sub>	: Yasak enerji aralığı
eV	: Elektron volt
Fe	: Demir
Ga	: Galyum
In	: İndiyum
k	: Dalga vektörü
K	: Scherrer sabiti
meV	: Milielektron volt
mm	: Milimetre
N	: Birim alan başına kristal sayısı
nm	: Nanometre
O	: Oksijen
S	: Sülfür
Se	: Selenyum
Si	: Silisyum
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
Tl	: Talyum
V	: Volt
w	: Açısal frekans
Z	: Atom numarası
β	: Pikin yarı yükseklikteki tam genişliği

$\delta$	: Dislokasyon yoğunluğu
$\Delta\nu$	: Raman kayma miktarı
$\Delta\sigma$	: Dalga sayısı kayması
$\varepsilon$	: Zorlanma derecesi
$\lambda$	: Dalga boyu
$\rho$	: Kristalin kütlese yoğunluğu
$\sigma$	: Raman pikinin dalga sayısı/Mikro gerilim/Zorlanma
$\sigma_s$	: Kaynak hattının dalga sayısı ile Raman pikinin dalga sayısı arasındaki fark
<b>CARS</b>	: Chorent Anti-Stokes Raman spektroskopisi
<b>DAYTAM</b>	: Doğu Anadolu İleri Teknoloji Araştırma Merkezi
<b>DTA</b>	: Diferansiyel termal analiz
<b>EDX, EDAX</b>	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi
<b>FTR</b>	: Fourier transform raman
<b>FWHM</b>	: Kırınım pikinin yarı yüksekliğinin tam genişliğidir
<b>IR</b>	: Kızılötesi
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TEM</b>	: Geçirmeli Elektron Mikroskobu
<b>XRD</b>	: X-Işını Kırınımı

## GİRİŞ

Bridgman/Stockbarger külçe kristal büyütme metodu ile üçlü yarıiletken  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  üretilmiştir. Büyütme gerçekleştirilirken oksitlenme ve element kaybı olmaması için elementler tek bir ampule transfer edilmiş, önreaksiyon ve büyütme bu ampulde gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş Bridgman/Stockbarger metodu ile büyütülen  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  yarıiletkeninin büyütülmesinde önreaksiyonla işlemi yaklaşık 4 gün, büyütme işlemi ise yaklaşık 9 gün sürmüştür ve toplam büyütme zamanı yaklaşık 13 gün olmuştur. Numunenin yerleştirildiği ampul kesici yardımı kesilerek, büyütülmeye çalışılan külçede en küçük bir zorlama veya deformasyon oluşturulmadan kristal ampulden çıkarılmıştır. Elde edilen  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  numunenin kirlenmemesi için aşırı dikkatli davranılmıştır. Büyütülen numunenin tabakalı yapıda olduğu, çatlak ve noktasal kusurlarının oldukça az olduğu ve ayna gibi parlak yüzeye sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Niftiev *et al.* (2003) gerçekleştirdikleri çalışmada, Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülen  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  tek kristalinin X-ışını kırınımı (XRD) ölçümünü almış, elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağımlılığını ve akım-gerilim karakteristiklerini incelemiştir. XRD ölçümleri,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  kristalinin hegzagonal biçimde kristalleştiği göstermiştir. Elektriksel ölçümler, akım-gerilim karakteristiğinin, omik ve akımla lineer olmayan biçimde artan olmak üzere iki bileşeni olduğunu göstermiştir. Akım gerilim karakteristiğinin, lineer bölgedeki akım değişiminin, alan etkisi ile oluştuğu belirtilmiştir. Elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimini gösteren grafikteki üç farklı kısmın eğiminden, safsızlık seviyelerinin aktivasyon enerjileri,  $E_1=0,13$  eV,  $E_2=0,28$  eV,  $E_3=0,45$  eV olarak elde edilmiştir. Ayrıca, tuzak yoğunluğu ve potansiyel kuyunun şekli tespit edilmiştir.

Bodnar *et al.* (2010) gerçekleştirdikleri çalışmada, 14 mm çapında ve 40 mm uzunluğundaki  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  tekli kristaller dikey Bridgman metodu ile büyütülmüş ve kristallerin bileşimleri, yapıları ve erime noktaları belirlenmiştir.  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ 'ün nispi uzunluk değişimi, yönlendirilmiş tek kristal numuneler kullanılarak bir dilatometre üzerinde ölçülmüş ve termal genişleme katsayıları belirlenmiştir.  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  kristallerinin, ısıl genleşmelerinin belirgin bir şekilde anizotropik olduğu anlaşılmıştır.

Bodnar *et al.* (2011) gerçekleştirdikleri çalışmada,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ 'ün büyütülmesi için Bridgman yöntemini kullanmış ve numunelerin bileşimlerini ve yapılarını belirlemiştir. İletim spektrumları, 20–300 °K sıcaklık aralığında soğurma kıyış bölgesinde ölçülmüştür.

İletim spektrumlarından, band aralığı genişliği belirlenmiş ve sıcaklık bağımlılığını elde edilmiştir. Band aralığının, 1,14-1,21 eV aralığında değiştiği gözlemlenmiştir.

Torresa *et al.* (2006) tarafından gerçekleştirilen çalışmada  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  tabakaları kimyasal buhar taşıma tekniği ile büyütülmüş, üretilen yapıların yapısal ve manyetik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. X-ışını toz kırınım analizleri, bileşiğin P3m1 uzay grubu ile hegzagonal yapıda kristalleştiğini göstermektedir. Yapısal karakterizasyon için X-ışını toz kırınım (X-ray powder diffraction-XRPD) metodu kullanılmıştır. Kristal yapının hegzagonal yapıda, P3m1 uzay grubunda olduğu ve örgü parametrelerinin  $a=4,045 \text{ \AA}$  ve  $c=34,587 \text{ \AA}$  olduğu bulunmuştur. Düşük alan DC manyetik alan alınganlığının sıcaklığa bağımlılığı 5-300°K aralığında elde edilmiştir. Mıknatıslanma ölçümleri ZFC (zero field cooling) ve FC (field cooling) modlarında gerçekleştirilmiştir. FC ve ZFC mıknatıslanmalarının ikisinin de düşen sıcaklıkla arttığı görülmüştür. Düşük alan ZFC maksimumunun hemen altındaki tersinmezlik spin-cam tipi davranışa işaret etmiştir. Yüksek sıcaklık duyarlılık verileri, yüksek derecede engellenme ile baskın anti-ferromanyetik etkileşimlerin varlığını öne sürmüş ve  $\theta=183\pm 2 \text{ }^\circ\text{K}$  ile tipik bir Curie-Weiss yasasını izlemiştir. Ölçümlerde pikin oluştuğu sıcaklığın uygulanan manyetik alanın artışı ile daha düşük değerlere kaydığı gözlemlenmiştir. Bu diğer spin-cam sistemlerinde de gözlemlenen davranışa benzerdir. Elde edilen sonuçlar  $\text{Fe}^{+2}$  iyonlarının  $\mu_{\text{eff}}=5,2 \text{ } \mu\text{B}$  etkin manyetik momenti ile güçlü antiferromagnetik süper değişim etkileşiminde olduğunu göstermektedir. Bu değer serbest iyonlar için beklenenden %6 daha büyüktür. Sapmanın 100 °K'nin altında manyetik alınganlığın artışından kaynaklandığı belirtilmiştir.

Bodnar *et al.* (2012) gerçekleştirdikleri çalışmada Bridgman yöntemi ile eriyikten büyütülen  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  tekli kristallerinin bileşimini ve yapısını incelemiştir. Demir iyonlarının yerel durumları, iletim konfigürasyonunda nükleer rezonans spektroskopisi ile araştırılmıştır. Yönlendirilmiş  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  tekli kristalleri için spesifik manyetik momentin sıcaklık ve alan bağımlılıkları 0-140 kOe manyetik alan aralığında ve 4-310 °K sıcaklık aralığında incelenmiştir. Spin-cam benzeri durumun, bir paramanyetik matris içine gömülü ferromanyetik kümeler arasındaki değişim bağlantılarının engellenmesinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Numunenin belirlenen hacimsel ferromanyetik fraksiyonu  $V_{\text{fer}} \approx \%2$  olarak bulunmuştur.

Boledzyuk *et al.* (2016) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, Bridgman metodu ile büyütülen  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  yarıiletkeninin, XRD ve AFM ölçümleri alınmış, 80-385 °K sıcaklık aralığında iletkenliği ölçülmüş ve oda sıcaklığın da histerisiz eğrisinin varlığı araştırılmıştır. Çalışmada, büyütülen yapının hegzagonal kristal yapıda olduğu ve pürüzsüz bir yüzeyinin olduğu bulunmuştur. XRD analizleri sonucunda yarıiletkenin örgü parametreleri  $a=4,0185$  ve  $c=39,0594 \text{ \AA}$  olarak elde edilmiştir. AFM ölçümlerinden, RMS yüzey pürüzlülüğü 0,046 nm

olarak elde edilmiştir. 80-385 °K aralığındaki sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri ise yüksek sıcaklıklarda donör seviyelerinin aktivasyon enerjisinin  $\delta_E = 0,09$  eV olduğunu göstermiştir. 300 °K altında elde edilen iletkenlik-sıcaklık eğrisinin eğiminin düştüğü ve sığ donör seviyelerinin  $\delta_E \approx 0,04$  eV aktivasyon enerjisinde olduğu gözlemlenmiştir. Histeresiz eğrilerinin analizi ile  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  kristalinin  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  kristaline benzer şekilde üç boyutlu ferromanyetik düzende olduğu gösterilmiştir. Bu ferromanyetik düzenin kristalin her yerinde ortaya çıkmadığı ifade edilmiş ve bu durumun ferromanyetik demir kümelenmelerinin oluşmasından ve safsızlık atomları ile ferromanyetik değişim etkileşiminden kaynaklandığı öne sürülmüştür.

Kalkojenit bazlı tabakalı bileşikler, fotovoltaik özellikleri, optik özellikleri ve termoerik özellikleri nedeniyle birçok araştırmacının dikkatini çekmektedir. Üçlü II-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub> katmanlı bileşikler, faydalı özelliklerinden dolayı güneş pillerinde kullanım için önemli bir potansiyele sahiptir. Bu bileşikler, 1,1 eV - 2,0 eV aralığında bant aralıklarına sahip p-tipi yarı iletkenler olduklarından, güneş pillerinin soğurucu katmanları veya tampon katmanları olarak kullanımı için potansiyel adaylardır. Hegzagonal yapıda kristalleşen,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ , bu üçlü katmanlı bileşikler ailesine ait kalkojenit malzemelerden biridir (Hwang *et al.* 2020).  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ 'ün çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanılabilmesi, büyütme metotlarının mükemmelleştirilmesi ve karakteristiklerinin öğrenilmesi ile mümkün olacaktır.

Niftiev *et al.* (2008) tarafından gerçekleştirilen çalışmada,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  tabakalı tek kristallerin alternatif akımla sıcaklık ve frekansa bağlı olarak dielektrik sabitleri ve iletkenlikleri ölçülmüş, tek kristallerin geçirgenliği ve yük taşıyıcılarının aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. Elektriksel karakteristikleri ölçmek için yaklaşık 0,1mm'lik tek kristal levhalara, gümüş pasta biriktirilerek kapasitörler elde edilmiştir. Sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümlerinde iki farklı eğim gözlemlenmiştir. İlk eğrinin eğiminden, aktivasyon enerjisi 0,23 eV ve 0,28 eV ve ikinci eğrinin eğiminden, aktivasyon enerjisi 0,20 eV ve 0,28 eV olarak elde edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda eğri eğimleri her iki frekans için aynı bulunmuştur. Düşük sıcaklık bölgesindeki eğrinin lineer kısmının eğimi kullanıldığında ise aktivasyon enerjileri 0,23 eV ve 0,20 eV olarak bulunmuştur. Bu aralıktaki aktivasyon enerjileri kristalinin statik elektriksel özellikleri ile uyumaktadır. Çalışılan düşük frekans bölgesinde dielektrik sabitinin neredeyse sabit kaldığı, frekansın artmasıyla yavaşça azaldığı görülmüştür. Aynı zamanda iletkenliğin de frekansa bağlı olarak başlangıçta sabit kaldığı ve 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> Hertz frekans bölgesinde yavaşça azaldığı ifade edilmiştir.

Reil ve Haeuseler (1998) gerçekleştirdikleri çalışmada,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  yarıiletkenini, X-ışını toz kırınımı metodu ile incelemiş ve faz diyagramını 600-1000 °C sıcaklık aralığında elde etmişlerdir. İki bileşiğin toz kırınım verileri, bazı benzerlikler göstermiş ancak verilerin iyi

eşleşmediği görülmüştür. Bu nedenle  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ 'ün,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 'nin bilinen politiplerinden birine izotipik olmayan tabakalı bir yapıda kristalleştiği öne sürülmüştür.

Rzayeva (2017) gerçekleştirdiği çalışmada,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  bileşimini, sulu ve organik ortamlarda elde etmiş ve  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ 'ün nispi uzunluk değişimi, yönlendirilmiş tek kristal numuneler kullanılarak bir dilatometre üzerinde ölçülmüş ve termal genleşme katsayılarını belirlemiştir. Gerçekleştirilen deney sonucunda hem organik hem de organik olmayan ortamlarda bileşiğin oluşumunun kombinasyonu arasında hiçbir fark olmadığını, farkın sadece organik ortamdaki nano ve mikropartiküllerin birleşimi olduğunu göstermiştir. Üçlü kalkojenit yarı iletken malzemelerin polar ve düşük polariteli organik çözücüler içinde üretilmesinin, organik çözücü bir ortamda elde edilen bileşiklerin bileşiminde safsızlıklar daha az oluşacağı için son zamanlarda büyük pratik öneme sahip olduğu belirtilmiştir. X-ışını toz kırınımı ölçüm sonuçları,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  yarıiletkenin hegzagonal yapıda olduğunu ve örgü parametrelerinin  $a=b=4,012 \text{ \AA}$ ,  $c=39,21 \text{ \AA}$  olduğunu göstermiştir. Erime noktası  $1058 \text{ }^\circ\text{C}$  olarak elde edilmiştir.

Kushnir *et al.* (2017) gerçekleştirdikleri çalışmada, p-tipi  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  ve n-tipi  $\text{In}_4\text{Se}_3$  arasında mekanik van der Waals temasına dayanan heteroeklem oluştuğunu gözlemlemişler ve bu heteroeklemin elektriksel karakteristiğini incelemişlerdir. Elde edilen yapının spektral duyarlılığı  $0,7\text{-}1,3 \text{ eV}$  aralığında elde edilmiştir. Ayrıca, ara yüz boyunca baskın akım taşıma mekanizmasının, boşluk transferinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Niftiyeva *et al.* (2018) gerçekleştirdikleri çalışmada,  $295\text{-}375 \text{ }^\circ\text{K}$  sıcaklık aralığında ve  $2 \times 10^4\text{-}10^6 \text{ Hz}$  frekans aralığında Brigman metodu ile büyütülen  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  tek kristalinin AC iletkenliğinin sıcaklık ve frekansla değişimini incelemiştir. Elektriksel özellikleri ölçmek için  $0,1\text{mm}$  kalınlığında tabakalar kesilmiş ve yüzeylerine gümüş pasta biriktirilerek kapasitörler elde edilmiştir. Numuneye  $1 \text{ V}$  gerilim uygulayarak empedans ölçüm cihazı tarafından direnç ölçümü gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar bu frekans aralığında iletkenliğin  $\sigma \sim f^s (0,1 \leq s \leq 1,0)$  kanuna uyduğunu göstermiştir. Elektriksel iletkenliğinin frekans bağımlılığı çoklu durumlar arasında atlayan elektronlarla yakın enerjilere sahip lokalize durumları içeren kümelerin varlığını ortaya çıkarmıştır. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen XRD ölçümleri, örgü parametrelerinin  $a=b=4,18 \text{ \AA}$  ve  $c=19,47 \text{ \AA}$  olduğunu ve  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ 'nin hegzagonal yapıda kristalleştiğini göstermiştir. Ayrıca,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ 'ün önemli biçimde termal genişleme anizotropisine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Karhikeyan *et al.* (2018) gerçekleştirdiği çalışmada yüksek sıcaklıkta katıhal reaksiyon yöntemi ile  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  büyütmüş ve bileşiğin kristal yapısını incelemek için Pawley iyileştirme analizi gerçekleştirmiştir. Yapısal analiz, başlık bileşiğinin  $\text{FeGa}_2\text{S}_4$  tipi kristal yapıyı benimsediğini ve bileşiğin,  $a=4,04 \text{ \AA}$  ve  $b=39,47 \text{ \AA}$  örgü parametreleri ile hegzagonal yapıda

kristalleştiğini göstermiştir. Arrhenius grafiğinden, bileşiğin aktivasyon enerjisi 0,083 eV olarak bulunmuştur. FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> bileşiğinin en yüksek termoelektrik güç faktörü 643 °K'de 3,5 µW/cm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir.

Mammadov *et al.* (2019) yaptıkları çalışmada, FeSe-FeGaSe<sub>4</sub>-FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> sistemindeki faz dengesi, diferansiyel termal analiz ve x-ışını kırınımı yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. 700 °K'de bir izotermal kesit, faz diyagramının bazı izoplet kesitleri ve likidus yüzeyinin izdüşümü oluşturulmuştur. Sonuçlar, 2FeSe-FeGaInSe<sub>4</sub> bölümünün yarı yarıya ve ötektik tipte olduğunu göstermiştir. FeGaInSe<sub>4</sub>'ün kristal yapısı Rietveld yöntemi ile rafine edilmiş ve bu bileşiğin sıradan bir ikame katı çözelti olarak kabul edilemeyeceğini, ancak kristalografik pozisyonlarının doluluğunda FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>'ten niteliksel olarak farklılık gösteren sıralı bir faz olarak görüldüğünü ortaya koymuştur.

Hwang *et al.* (2020) gerçekleştirdikleri çalışmada tabakalı kalkojenit FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> kristallerinin spektral dielektrik fonksiyonunu ve sıcaklığa bağlı band aralığı enerjisini incelemiştir. Çalışmanın optik absorpsiyonu ve fotovoltaj hücrelerin optik özelliklerini anlamak için faydalı olacağı ifade edilmiştir. Çalışmada kritik nokta enerjisi ve Lorentzian genişlemesi, standart kritik nokta modeli kullanılarak, ikinci türev spektrumları uydurularak analiz edilmiştir. Band aralığı enerjisine sıcaklığın etkisi hem termal kafes genişlemesi hem de elektron-fonon etkileşimleri dikkate alınarak, Cody modeline dayalı olarak analiz edilmiştir. Çalışmada, FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>'ün oda sıcaklığındaki band genişliği 1,158 eV olarak bulunmuştur. Ayrıca soğurma kuyruklarının sıcaklığa bağımlılığı kapsamlı bir şekilde analiz edilmiş ve olası kökenleri tespit edilmiştir. 0,75 eV - 4,75 eV, foton enerji aralığında dielektrik fonksiyonları ve soğurma katsayısı elde edilmiştir. Sonuçların, elektron-fonon etkileşimleriyle ilişkili optik fonon modlarının, ortalama fonon enerjisi ile yakınlığıyla ilişkili olabileceğini gösterdiği belirtilmiştir.

Mammadov (2019) yaptığı çalışmada, FeSe-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ikili sistemini, diferansiyel termal analiz (differential thermal analysis - DTA) ve XRD yöntemleriyle incelemiş ve T-x faz diyagramını oluşturmuştur. Elde edilen sonuçlar, daha önceki çalışmalarında elde ettikleri diyagramdan farklılıklar göstermiştir. Sistemde FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> bileşiği tespit edilmiş ve deneysel sonuçların, ara fazların yüksek kaliteli kristallerinin büyümesi için çözelti-eriyik bileşiminin seçilmesinde kullanılabileceği bildirilmiştir.

Bridgman/Stockbarger metodunun çeşitli yarıiletkenlerin tek kristalli olarak büyütülmesinde kullanıldığı bilinmektedir. Bu tez kapsamında da yüksek kalitede FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> kristallerin modifiye edilmiş Bridgman/Stockbarger metodu ile üretiminin incelenmesi ve bu metotla elde edilen yapıların karakterizasyonu amaçlanmıştır. Literatürde, FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> hakkında

sınırlı sayıda çalışma olduğu görülmüş ve fotovoltaik kullanıma uygun band aralığına sahip bu yarıiletkenin ayrıntılı biçimde incelenmesi amaçlanmıştır.

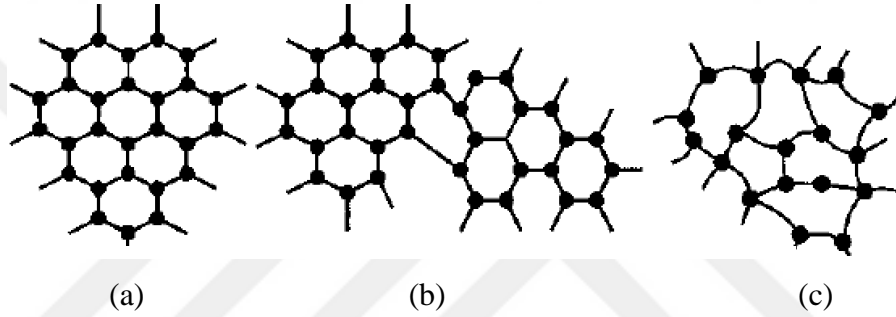
Gerçekleştirilen bu tez çalışması kapsamında,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ 'ün, modifiye edilmiş Bridgman/Stockbarger metodu ile büyütülmesi ve karakterizasyonu ele alınmıştır. Büyütülen kristallerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmış, XRD, enerji dağılımlı X-ışını (EDX) ve Raman spektrumları elde edilmiştir. SEM görüntüleri büyütülen kristalin tabakalı yapısı ve yüzey morfolojisi hakkında bilgi sağlamıştır. XRD ölçümleri ile büyütülen kristallerin elementer ve kristal yapısını ortaya çıkarmıştır. EDX analizleri yine büyütülen kristallerin elementer yapısını açıklamaktadır. Raman spektrumu ise kristali oluşturan element ve moleküllerin bağları hakkında bilgi sağlamıştır.

Tezin ilk bölümünde tez konusu hakkında genel literatür bilgisi verilirken, ikinci bölümünde yarıiletkenler, yarıiletken büyütme yöntemleri ve yarıiletken karakterizasyonu hakkında genel bilgiler verilmiştir. Üçüncü bölümde ise modifiye edilmiş Bridgman/Stockbarger metodu ve karakterizasyon için kullanılan SEM, XRD, EDX ve Raman sistemlerinin tanıtımları yapılarak elde edilen görüntü ve spektrumların nasıl incelenmesi gerektiği açıklanmıştır. Dördüncü kısımda, elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Beşinci kısımda elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılmış ve tartışılmıştır.

## KURAMSAL TEMELLER

### Kristal Büyütme Teknikleri

Katılar atomik düzenlerine göre amorf, polikristal ya da tek kristal yapıda bulunurlar. Amorf haldeki katılarda atomik düzen çok kısa mesafelerde gerçekleştiğinden atomların belirli bir düzende bulunmadıkları ifade edilir. Polikristallerde ise atomlar ya da atom grupları birkaç angströmden birkaç santimetre boyutundaki tane boyutlarında düzenli olarak yerleşirler. Tek kristalli katılarda, tüm yapıda atom ya da atom gruplarının belirli bir düzende yerleştikleri gözlemlenir. Şekil 1’de tek kristal, polikristal ve amorf yapılar gösterilmektedir.



**Şekil 1.** Katılarda atom düzenleri, a) Tek kristal b) Polikristal c) Amorf yapı (Aydoğan 2011).

Kristal bir yapıda, atom ya da atom gruplarının yerleşimine bağlı olarak dönme, yansıma ve inversiyonu içeren işlemler sonucunda kristal örgünün değişmediği görülebilir. Bu durumlar kristalin simetrisi ile ilgilidir. Simetri, kristal katının elektronik özellikleri üzerinde doğrudan etkiye sahiptir. Doğada bulunan bütün kristalleri temsil etmek için simetri eksenlerine bağlı olarak yedi kristal sistemi kullanılır. Bunlar kübik sistem, tetragonal sistem, ortorombik sistem, trigonal sistem, hegzagonal sistem, monoklinik sistem ve triklinik sistemdir.

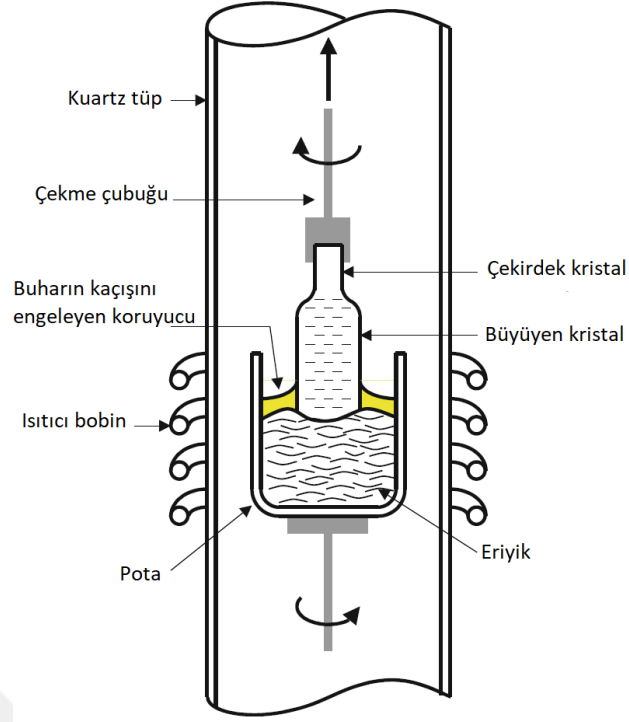
Elektronik özelliklerinin katkılama ile kolaylıkla değiştirilebilmesi, yarıiletkenlerle çeşitli elektronik cihazların üretilebilmesine imkân sağlamıştır. Yarıiletkenlerin kristal yapıları elde edilecek cihazların özelliklerini ve performanslarını doğrudan etkilemektedir. Yarıiletkenler elementer yapıda ya da ikili, üçlü ve dörtlü bileşik yapıda olabilirler. Elementer yarıiletkenlere silisyum ve germanyum örnek olarak gösterilebilir. İkili yarı iletkenlerse periyodik tablonun III-V ya da II-VI grubu elementlerinin uygun biçimde birleştirilmesi ile elde edilir. III-V ikili yarıiletkenlerine InP, GaAs gibi örnekler verilebilirken, II-VI ikili yarıiletkenlerine ZnO örneği verilebilir. Üçlü ve dörtlü bileşik yarıiletkenler adlarından da anlaşılacağı gibi üç ya da dört farklı III ve V grubu elementin birleşimi ile oluşur. Üçlü bileşik yarıiletkenlere InGaAs, FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> gibi örnekler verilebilirken dörtlü bileşik yarıiletkenlere

InGaAsP, AlGaInAs örneği verilebilir. Yarıiletkenler epitaksiyel ve külçe büyütme teknikleri kullanılarak kristal yapıda üretilebilirler. Bir yarıiletkenin altlık üzerine ince bir kristal tabaka olarak büyütülmesi epitaksiyel büyütme olarak adlandırılır. Epitaksiyel büyütme sırasında altlık üzerine kaplanacak yarıiletkenin fazına ve büyütme sırasında gerçekleşen süreçlere bağlı olarak sıvı faz epitaksi (Liquid Phase Epitaxy - LPE), buhar faz epitaksi (Vapor Phase Epitaxy - VPE), metal organik kimyasal buhar kaplama (Metal Organic Chemical Vapour Deposition - MOCVD) ve moleküler demet epitaksi (Molecular Beam Epitaxy - MBE) tekniklerinden söz edilebilir. MOCVD ve MBE yüksek kalitede ve atomik mertebelerde kalınlığa sahip ince filmlerin üretilmesine imkân sağlamaktadır. Epitaksiyel büyütme sırasında altlık ve büyütülen yarıiletken kristalin örgü sabitlerinin farklı olması durumunda örgü uyumsuzluğu oluşur. Örgü uyumsuzluğu sonucunda büyütülen tabaka ve altlık ara yüzeyinde gerilme oluşur ve tabaka kalınlığı arttıkça bu gerilme de artar. Tabaka ve altlık arasındaki gerilmeler yarıiletkenin elektronik özelliklerini etkiler. Birçok uygulamada, örgü uyumsuzluğunun %0,1'den küçük olması ile yeterli kalınlıkta ince tabaka büyütülebilir (Duman 2008).

Yarıiletken altlıkların üretimi için genellikle külçe kristal büyütme metotları kullanılır. Bu metotlar sayesinde oldukça saf ve tek kristal yapıda yarıiletken yapılar elde edilir. Günümüzde öne çıkan üç külçe kristal büyütme metodu Czochralski, Yüzer Bölge ve Bridgman Metotlarıdır.

### **Czochralski metodu**

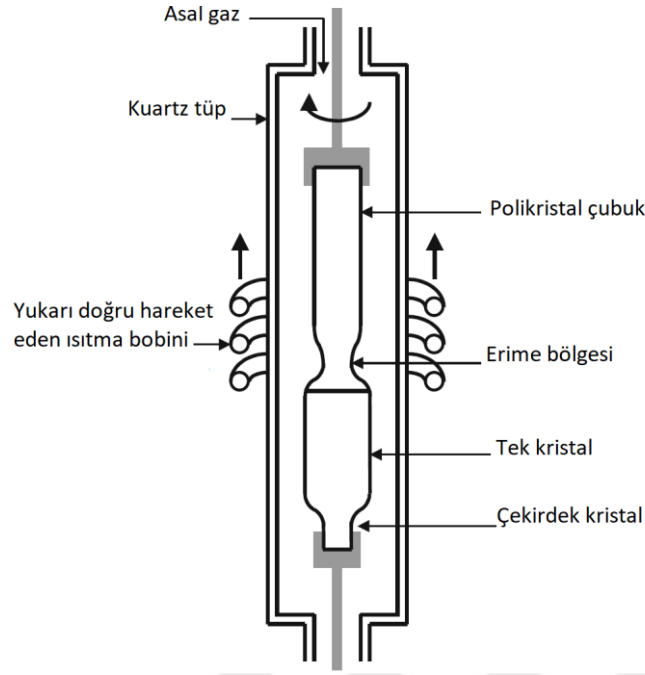
Czochralski (CZ) metodunda, üretilmek istenen yarıiletkenin yüksek saflıktaki polikristali, bir kuartz tüp içinde radyo frekans (Radio Frequency - RF) indüksiyonu ya da termal direnç metodu ile erime sıcaklığının üstüne çıkarılarak eritilir. Bu eriğe arzu edilen kristal yönelime sahip tek kristal yapıdaki çekirdek (seed) daldırılır ve döndürülerek yavaşça çekilir. Eriyik çekirdek üzerinde katılaşıarak tek kristalli büyük külçe elde edilir. Özellikle silisyum tek kristal üretimi için bu yöntem tercih edilir. Şekil 2'de CZ metodu ile tek kristalli yarıiletken üretmek için kullanılan fırın yapısı gösterilmektedir. Bileşenlerinin buhar basınçları arasında büyük fark olan bileşik yarıiletkenlerin (örneğin GaAs) CZ metodu ile büyütülmesi daha zordur. Bu tip yarıiletkenlerin büyütülmesinde sıvı ile bloke edilmiş Czochralski (Liquid Encapsulated Czochralski - LEC) metodu kullanılır. Bu metotta uçucu bileşeni eriyik odacığı içinde tutabilmek için odacık etrafında disk ve kapsül kullanılır. Bir başka yöntemse yüzeyde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tabakası oluşturulmasıdır (Razeghi 2006).



**Şekil 2.** CZ metodu için kullanılan fırının basitleştirilmiş kesit görüntüsü.

### **Yüzer bölge metodu**

Yüzer bölge kristal büyütme metodunda tek kristal çekirdek ile büyütülecek yarıiletkenin polikristal çubuğu, kapalı büyütme odacığında kontak haline getirilir. Yarıiletken çubuk döndürülür ve bir indüksiyon bobini ile ısıtılır. Bu şekilde çubuğun küçük bir kısmı erir. Bu da çekirdek ve çubuk arasında eriğin yüzer bir bölgesini oluşturur. Bu bölge bobinin yukarı hareketi ile çubuk boyunca yükselir ve ardında tek kristal olarak büyütülmüş yarıiletkeni bırakır. Tek kristalli yarıiletken külçenin elde edilebilmesi için bu işlemlerin birkaç kez tekrarlanması gerekebilir. Bu metod genellikle bileşik yarıiletkenler için kullanılmaz. Bu tekniğin başka bir dezavantajı ise homojen bir katkı yoğunluğu elde edilmesinin zor olmasıdır. Ayrıca eriyen bölgenin dökülmesini önlemek zor olduğu için bu yöntemle küçük çaplı kristaller üretilebilir. Yüzer bölge metoduyla elde edilen yarıiletken diskler (wafers) düşük oksijen içeriği, yüksek dirençli başlangıç materyaline ihtiyaç duyulan güç diyotu ve güç transistörü gibi uygulamalarda kullanılırlar. Şekil 3’de yüzer bölge metodunda kullanılan fırının kesit görüntüsü gösterilmektedir (Razeghi 2006).



Şekil 3. Yüzer bölge metodunda kullanılan fırının basitleştirilmiş kesit görüntüsü.

### Lely metodu

Diğer kültçe yarıiletken büyütme teknikleri sıvı fazdaki bir eriyikten kültçe yarıiletken üretir. Silisyum karbür (SiC) ve nitrür ailesi (GaN ve AlN) gibi yarıiletkenlerin sıvı fazları kararlı olmadığından bu metotlarla kültçelerinin üretilmesi mümkün değildir. Örneğin SiC eriyikleri yalnızca 105 atmosferden daha yüksek basınçlarda ve 3200 °C'den yüksek sıcaklıklarda var olabilir ve bu koşullar altında, eriyiğin stokiyo metrisi ve stabilitesi garanti edilemez. Bu nedenle kültçe SiC üretiminde Lely ve Modifiye Lely metotları kullanılır.

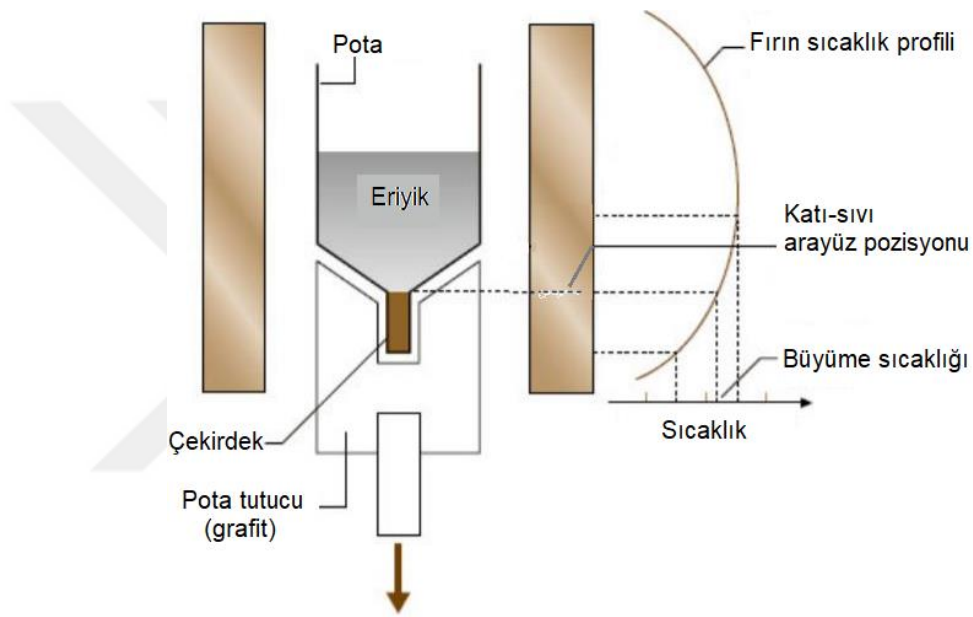
Lely büyütme yöntemi, silindirik bir potada gerçekleştirilir. Büyüme süreci temel olarak, merkezde daha düşük bir sıcaklık ile potanın dış ve iç alanları arasında oluşturulan bir sıcaklık gradyanı tarafından gerçekleştirilir. Sistem, iç soğuk bölgede SiC öncüllerinin daha düşük kısmi basınçları ile kimyasal dengeye yakın tutulur. İki alan, çekirdeklenme merkezleri de sağlayan gözenekli grafit ile ayrılmıştır. Kimyasal gradyan, dış alandan iç bölgeye doğru bir kütle aktarımı ile sonuçlanır. İç bölge daha soğuk olduğu için SiC, grafit üzerinde çekirdeklenecek ve kristaller enerji bakımından en kararlı formlarında büyümeye başlayacaktır. Elde edilen kristaller düşük kusurlu yoğunluklara sahip olma açısından en yüksek kalitede olmalarına rağmen, ortaya çıkan kristallerin boyutu sınırlıdır ve kontrol edilemez. Yine de bu kristaller, Modifiye Lely yöntemi için çekirdek kristalleri olarak kullanılabilir.

Modifiye Lely yönteminde kontrollü bir çekirdeklenme elde etmek için bir SiC çekirdek kristalinin kullanılması dışında Lely yöntemine benzer. Çekirdek, kirlenmelerin düşmesini önlemek için potanın üstüne yerleştirilir. Pota tabanında polikristal SiC kaynağı ısıtılır ve düşük

basınçta süblimleşir. Kütle aktarımı kendiliğinden gerçekleşir ve SiC, çekirdekdeki aşırı doymunluk yoluyla doğal olarak yeniden kristalleşir (Razeghi 2006).

### Bridgman ve Bridgman/Stockbarger metodları

Bridgman kristal büyütme metodu, tüm ısıtma ve soğutma işlemleri sırasında malzemenin tamamen pota içinde tutulması dışında CZ yöntemine benzerdir. Pota içinde külçe olarak üretilecek yarıiletken de yer alır. Ortamın havası boşaltılır ve inert bir gazla doldurulur ve fırının sıcaklığı yükseltilir. Fırının yatay veya dikey olarak yerleştirilmesine bağlı olarak metot isimlendirilir. Şekil 4’de dikey Bridgman büyütme sisteminin basitleştirilmiş şekli gösterilmektedir.

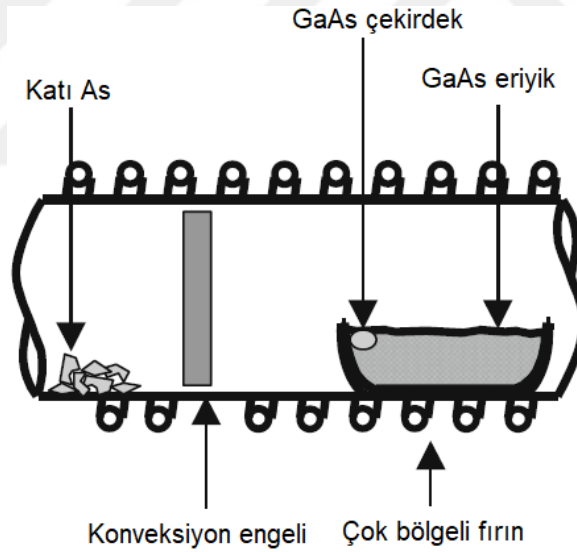


**Şekil 4.** Dikey Bridgman sisteminin basitleştirilmiş kesit görüntüsü.

Fırın ve ampulün hareketli olmadığı modifiye Bridgman/Stockbarger metodunda, fırın tüpünün sıcaklığının dereceli olarak düşürülmesi ile kristal büyütme gerçekleştirilir. Genellikle iki veya üç bölge (zonlu) fırınlar kullanıldığı bu metotta, fırının üst zonunun sıcaklığı bileşiğin erime sıcaklığının 70 °C ile 120 °C üstünde tutulurken, alt zonunun sıcaklığı ise bileşiğin erime sıcaklığının 70 °C ile 120 °C altında tutulur. Büyütme reaksiyonlarının gerçekleştiği ampulün ucu soğutma bölgesine girecek şekilde aşağı doğru pozisyonlandırılarak, bir doğrultuda kristalleşme sağlanır. Reaksiyonların gerçekleşeceği ampüller, silika yapıdadır ve kristalin özellikleri dikkate alınarak şekillendirilmiştir. Reaksiyonda kullanılan elementler silika ile etkileşmeyen ve silikanın yumuşama sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda eriyebilen elementler olmalıdır.

Şekil 4’de görüldüğü gibi fırının farklı bölgeleri farklı sıcaklıktadır. Pota tutucunun çekilmesi ile erimiş haldeki yarıiletken soğur ve katılaşıp çekirdekle aynı biçimde kristalleşir. Bridgman metodunun bir diğer şeklinde pota sabit tutulurken ısıtıcı hareket ettirilir ve sıcaklık değişimi elde edilir. Bridgman metodunda, numune sürekli olarak pota ile temas halinde olduğundan bazı dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajlardan ilki, pota duvarının büyütülen yarıiletkende gerilimler oluşturması ve kristal yapıda kusurlar oluşmasıdır. Ayrıca, külçe silisyum üretiminde gerekli olan yüksek sıcaklıklar silisyumun potaya yapışmasına neden olabilir.

Bileşik yarıiletkenler söz konusu olduğunda, süreç silikon için olandan farklıdır. Galyum arsenit (GaAs) için temel işlem Şekil 5’te gösterilmiştir. Katı galyum ve arsenik bileşenleri, daha sonra kapatılan kaynaşmış bir silika ampule yüklenir. Haznedeki arsenik, stokiyometriyi sürdürmek için gerekli olan aşırı basıncı sağlar. Bir tüp fırın şarjı geçerek yavaşça çekilir. Fırının sıcaklığı, tamamen içerideyken yükü eritecek şekilde ayarlanır. Fırın ampulün yanından çekilirken, ampulün altındaki erimiş GaAs yükü yeniden kristalleşir. Eriyik ile temas edecek şekilde bir çekirdek kristali yerleştirilebilir.



**Şekil 5.** GaAs külçe büyütülmesinde kullanılan Bridgman sisteminin basitleştirilmiş kesit görüntüsü.

Bu metotla üretilen bileşik yarıiletkenlerin çapları 2 inçtir. Daha büyük külçelerin büyümesi, stokiyometrinin, radyal ve aksel sıcaklık gradyanlarının çok hassas kontrolünü gerektirir. Bridgman metodu ile CZ’den daha az kusurlu bileşik yarıiletkenler üretilbildiği için bileşik yarıiletkenlerin %75’i bu metotla üretilir (Razeghi 2006).

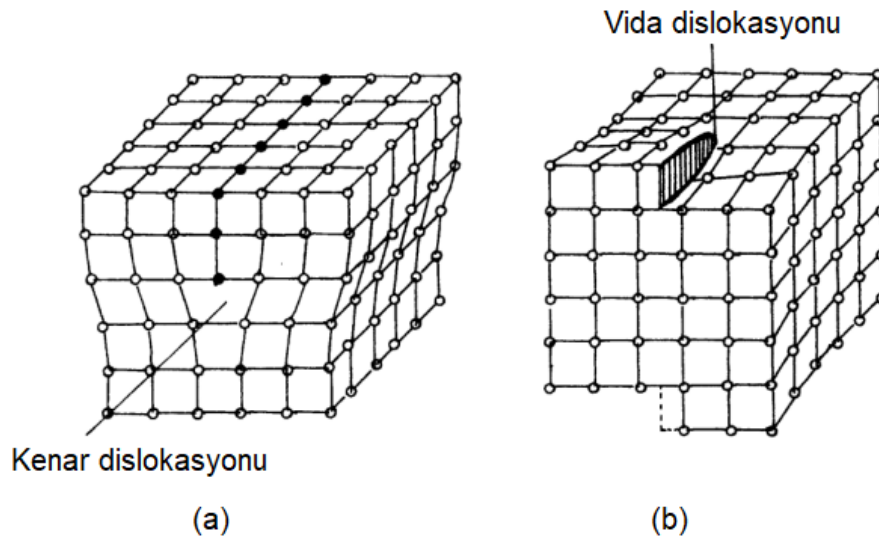
Bridgman metodunun modifiye edilmiş bir biçimi olan Bridgman/Stockbarger metodunda sıcaklığı iyi kontrol edilebilen iki sıcaklık bölgesine ihtiyaç duyulur. Bu sıcaklık bölgeleri iki zonlu fırın kullanılarak elde edilebilir. Her iki yöntem de bir sıcaklık gradyanı ve

hareketli bir pota kullanırken, Bridgman tekniğinde fırının çıkışında üretilen nispeten kontrolsüz sıcaklık gradyanı kullanılır. Bridgman/Stockbarger metodunda, donma noktasının üstünde ve altında sıcaklıklara sahip fırını ayıran bir zon vardır ve eriyik/kristal ara yüzeyindeki sıcaklık gradyanı üzerinde daha iyi sıcaklık kontrolü sağlanır (Stockbarger 1936).

## Kristal Kusurları

Gerçek bir kristal, ideal kristal yapısından önemli ölçüde sapabilir. Kristal yapı sınırlı olduğu için yapı yüzeyindeki atomlar tamamlanmamış bağlara sahiptir. Kristal kusurları yarıiletkenin, mekanik, elektrik ve optik özelliklerini etkileyebilirler. Temelde, bir kristaldeki örgü kusurları noktasal, çizgisel ve düzlemsel olarak sınıflandırılabilir (May and Sze 2004; Öztırpan 2013).

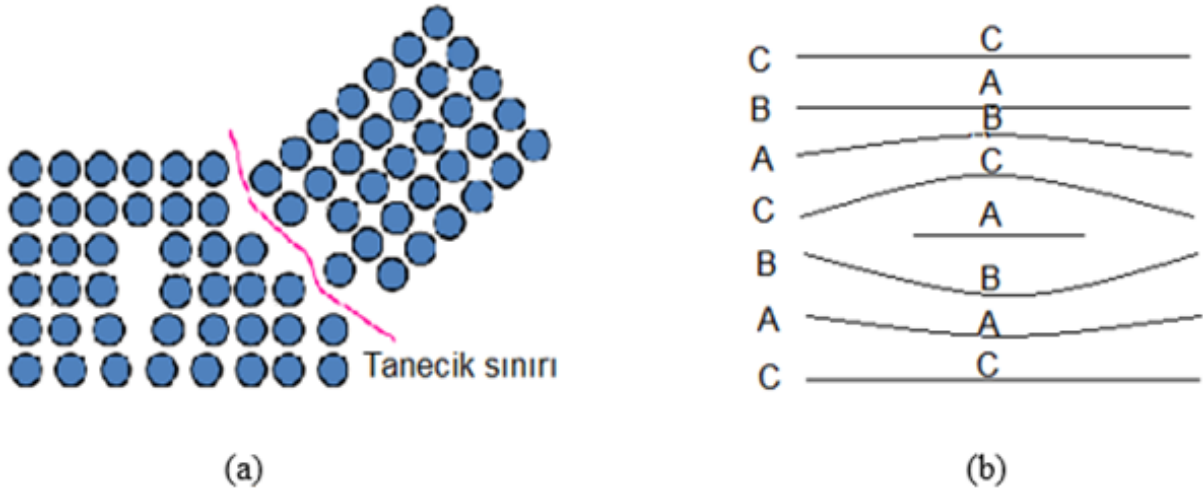
Noktasal kusurlar, boyutsuz kusurlardır. Arayer bölgesinde fazla bir atom olması durumu arayer kusuru, atom olması gereken yerde atom olmaması Schottky kusuru ve atomun yerini terk ederek bir ara yere oturması Frenkel kusuru olarak adlandırılır. Dislokasyon olarak da adlandırılan tek boyutlu çizgisel kusurlar, kayma düzleminin, hareket eden dislokasyonun hareket doğrultusunu ve miktarını gösteren Burgers vektörüne dik olması durumunda kenar dislokasyonu ve kayma düzleminin Burgers vektörüne paralel olması durumunda vida dislokasyonu olarak adlandırılırlar. Vida ve kenar dislokasyonlarının birlikte oluşması durumu ise karışık dislokasyon olarak adlandırılır (Razeghi, 2006). Şekil 6'da kenar ve vida dislokasyonları gösterilmektedir.



Şekil 6. (a) Kenar ve (b) vida dislokasyonları.

Çizgisel kusurların bir düzlemde kümelenmesi, düzlemsel kusurları oluşturur. Örneğin, polikristallerde, iki kristalin birleşme noktası tanecik sınırı olarak bilinen düzlemsel kusuru oluştururken, ardışık yığılmalara sahip sıkı paketlenmiş iki parça arasındaki sınır ise bir başka

düzlemsel kusur olan istiflenme kusurunu oluşturur. Şekil 7, tanecik sınırını ve istiflenme kusurlarını göstermektedir (May and Sze 2004).



Şekil 7. (a) Tanecik sınırı ve (b) istiflenme kusuru.

Bu kusurların haricinde iki boyutlu kusurların üç boyutta düşünülmesiyle dördüncü bir kusur tipi olan hacimsel kusurlardan da bahsedilebilir. Hacimsel kusurlar malzemenin üretimi sırasında ve malzemenin şekillendirilmesi sırasında oluşurlar (Razeghi 2006).

Kusurlar görünür ışık altında genellikle renksiz olan yalıtkanların renkli görünmelerine neden olabilir. Bu durum kristal yapılarında yer alan renk merkezleri olarak adlandırılan kusurların görünür ışığı soğurması ile açıklanabilir. Bu kusurlar geçiş metal iyonları gibi arayer atomlarından ya da stokiometriden sapma nedeniyle oluşan boşluklardan kaynaklanır. Kristallerdeki noktasal kusurlar kristal hacmin ve termal genleşme katsayısının artmasına yol açar. Ayrıca iletkenlik elektronlarının saçılmasına neden olarak elektriksel özdirenci değiştirirler. Kristalin entalpisi ve özısıısı da artar. Sıcak bir malzemenin aniden soğutulması olarak tanımlanan kuenç (quench) işlemi ile nokta kusur konsantrasyonu artar. Deformasyon ve ışınlama işlemleri de noktasal kusur konsantrasyonunu artırır (Aydoğan 2011).

Kuenç işleminin aksine yavaş soğutma prosesi, numunenin denge durumuna ulaşmasına ve kusur konsantrasyonunun azalmasına neden olur. Numunelere uygulanacak termal proseslerin pasif atmosfer ortamında yapılması tercih edilse de bu durum her zaman sağlanamaz. Bu metotlara nazaran daha az kusur içeren kristaller elde etmek için izotermal soğutma ve periyodik soğutma işlemleri uygulanır (Öztırpan 2013).

### Yarıiletken Karakterizasyon Teknikleri

Bir yarıiletkenin fiziksel özellikleri hakkında bilgi edinilmesi ve bu yarıiletkenin belirli işlevlere sahip bir cihaz bileşenini üretmek için uygun olup olmadığının belirlenmesinde yarıiletken karakterizasyon teknikleri kullanılır. Uygun karakterizasyon yöntemi kullanılarak

kristalin nano ölçekli yapısı ve çevreleyen ortamla etkileşimi anlaşılabilir. Yarıiletkenin sentezlenmesinden hemen sonra karakterizasyon işlemi başlatılır. Yapısal, optik ve elektriksel olmak üzere üç tür karakterizasyondan söz edilebilir.

Öne çıkan yapısal karakterizasyon tekniklerine, X-ışını kırınımı (X-Ray Diffraction - XRD), Taramalı Elektron Mikroskopi (Scanning Electron Microscope-SEM ve Transmission electron microscopy-TEM), Enerji Dağılımlı X-İşını Spektrometresi (Energy Dispersive X-Ray Analysis – EDX), Auger Elektron Spektroskopisi (Auger Electron Spectroscopy - AES), İkincil İyon Kütle Spektroskopisi (Secondary Ion Mass Spectrometry -SIMS), Rutherford Geri Saçılımı Spektroskopisi (Rutherford Backscattering Spectrometry-RBS) ve Taramalı Prob Mikroskopi (Scanning Probe Microscopy-SPM) örnek olarak verilebilir. Yapısal karakterizasyon isimlendirmesinden de anlaşılacağı gibi bu teknikler yarıiletkenin kristal yapısı, yüzey morfolojisi ve yapıyı oluşturan atom türleri hakkında bilgi verirler.

Optik karakterizasyon tekniklerine örnek olarak Fotolüminesans (Photoluminescence - PL) spektroskopisi, Catodolüminesans (Cathodoluminescence-CL) spektroskopisi, yansıma ve absorpsiyon ölçümleri, elipsometri, Raman spektroskopisi ve Fourier Dönüşüm Spektroskopisi sayılabilir. Bu teknikler kullanılarak, numunenin yasak band aralığı, safsızlık seviyeleri, kusur tespiti, rekombinasyon mekanizmaları, geçirgenliği ve/veya soğurması, kırılma indisi, tabaka kalınlığı gibi özellikleri tayin edilebilir.

Elektriksel karakterizasyon tekniklerine ise direnç ölçümü, Hall ölçümü, kapasitans ölçümleri ve Elektrokimyasal Kapasitans-Voltaj (Electrochemical Capacitance-Voltage-ECV) profili örnek verilebilir. Bu karakterizasyon teknikleri ise numunenin direnci, taşıyıcı konsantrasyonu, taşıyıcı konsantrasyonunun derinlikle değişimi, katkılama tipi ve konsantrasyonu hakkında bilgi verirler (Razeghi 2006).

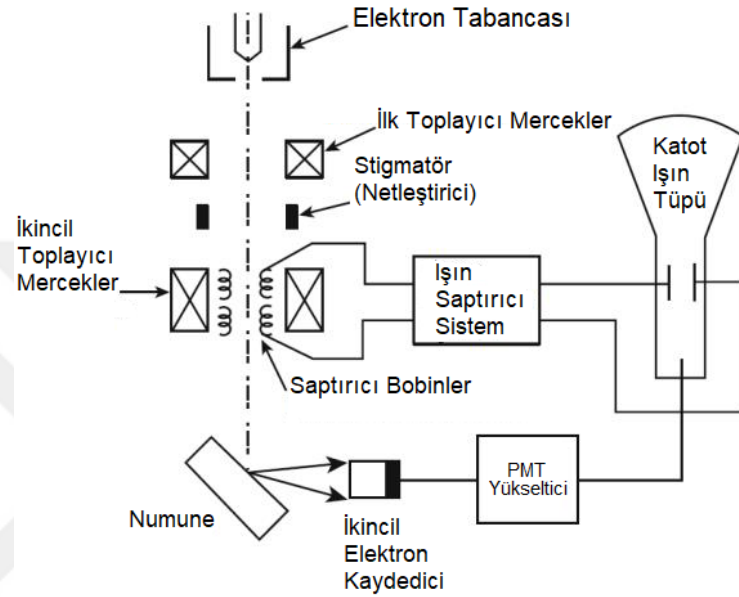
### **Taramalı elektron mikroskobu**

Bir numunenin büyütülmüş görüntüsünün elde edilmesinde kullanılan dalga boyunun doğrudan etkisi vardır. Optik mikroskoplarla yapılan görüntüleme işlemlerinde görünür dalga boylarındaki (380 nm-750 nm) fotonlar kullanılır ve bu fotonların dalga boyları elde edilebilecek çözünürlüğü sınırladığı için ölçülen nesnelere hakkında ek ayrıntılar gözlemleyerek yapılabilecek büyütme tipik olarak en çok 1000x civarındadır. De-Broglie hipotezine göre bir parçacığa eşlik eden dalga boyu, parçacığın momentumuna bağlıdır. Hızlandırılan bir elektronun De-Broglie dalga boyu ( $\lambda_e$ ), elektronun hızı ( $v$ ) veya hızlandırma voltajı ( $V$ ) cinsinden Denklem 1’de gösterildiği gibi ifade edilir.

$$\lambda_e = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2qmV}} \quad (1)$$

Bu ifadede h Planck sabitini, m elektron kütlesini ve q elektron yükünü göstermektedir.

Denklem 1'e göre bir elektron, 10.000V ile hızlandırıldığında dalga boyu yaklaşık olarak 0,012 nm'dir. Taramalı elektron mikroskoplarında (SEM) elektronlar kullanıldığı için optik mikroskoplara göre çok daha yüksek çözünürlük elde edilir (Öztırpan 2013). Tipik bir SEM sisteminin basitleştirilmiş gösterimi Şekil 8'deki gibidir.



**Şekil 8.** Tipik bir SEM sisteminin basitleştirilmiş gösterimi (Aydoğan 2011).

Bir tungsten katodundan ya termoiyonik olarak ya da alan emisyonu ile elde edilen elektronlar, numuneye odaklanır ve elastik olmayan bir şekilde numuneye etkileşirler. Saçılma sonucunda numuneden ayrılan elektronlar detektör tarafından toplanır. Detektöre ulaşan elektronlar genellikle birkaç angström derinlikten ya da daha yüzeysel gelen ikincil elektronlardır. Detektöre ulaşan sinyaller bir fotoçoğaltıcı tüp (Photomultiplier Tube - PMT) yükseltici ile yükseltilir. Araştırma maksadı ile kullanılan SEM cihazları ile yaklaşık 50 Å çözünürlük elde edilebilir. SEM görüntüleri, numunelerin yüzey morfolojileri hakkında bilgi sahibi olmak için sıkça kullanılır. Ayrıca numuneye eğim verilerek numunenin enine kesit görüntüleri elde edilir ve katman kalınlığı ölçülebilir (Razeghi 2006). Bir SEM görüntüsünün kontrastı numunenin homojenliği ile azalır. Farklı atom numarasına sahip atomlardan oluşan bir numunenin SEM görüntüsü, geri saçılan elektronlardan elde ediliyorsa atom numaraları farklı olacağı için görüntüde kontrast gözlemlenir. Yüzey koşulları ve bölgesel elektrik alanları da kontrastı etkiler. SEM görüntülerinin kontrastını artıran en büyük faktör numunenin topografyasıdır (Öztırpan 2013).

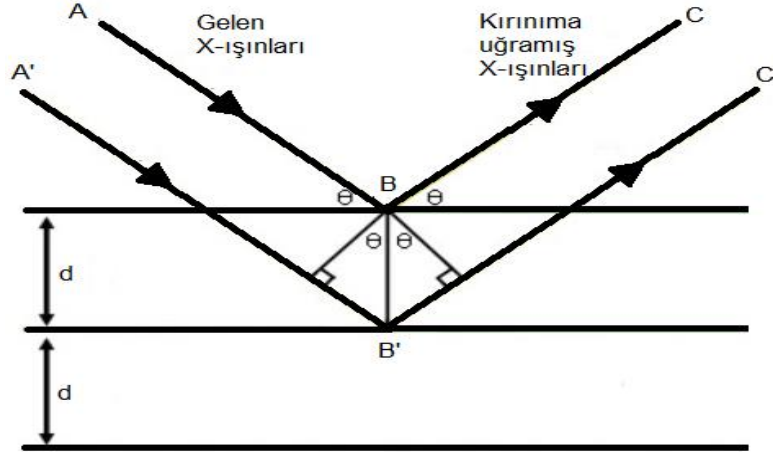
## X-Işını kırınımı

X-ışınları 1895 yılında Rontgen tarafında keşfedilmiştir. X-ışınları, maddelerin içinden geçebildiklerinden opak cisimlerinin içyapıları hakkında bilgi almak için X-ışınlarından yararlanılabilir. Radyografide X-ışınlarının kullanılması ile  $10^{-1}$  cm mertebesinde büyüklükler gözlemlenebilirken, X-ışınlarının kırınımı kullanılarak  $10^{-8}$  cm boyutlarındaki büyüklükler dolaylı olarak incelenebilir.

Atomların birbirlerine olan mesafeleri, X-ışınlarının dalga boyu mertebesinde olduğundan kristallerin yapısal analizinde, X-ışınlarının kırınım özelliklerinden yararlanılabilir. Atomların kristal kafes düzlemleri arasındaki boşluk, gelen X-ışınlarının dalga boyu ve geliş açısı arasındaki genel ilişki, Bragg Yasası olarak bilinir ve Denklem 2’de gösterildiği gibi ifade edilir (Aydoğan 2011; Öztırpan 2013).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

Bu denklemde,  $n$  bir tamsayıyı,  $\lambda$  gelen ışının dalga boyunu,  $d$  kristalin düzlemleri arası mesafeyi ve  $\theta$  X-ışınının geliş açısını gösterir. Bragg yasası,  $\lambda \leq 2d$  olması durumunda kullanılabilir ve birçok kristal için  $n=1$  alınmalıdır. Şekil 9’da tek renkli ve koherent, bir X-ışınının, atomik düzlemlerin oluşturduğu yansıtıcı düzlemlere gönderilmesi durumunda oluşan gelen ve yansıyan X-ışınları gösterilmektedir.



Şekil 9. Yansıtıcı düzleme gelen ve kırınımına uğrayan X-ışınları.

Şekil 9’dan, ABC ve A'B'C' yolları arasındaki mesafenin, X-ışınının dalga boyunun bir tamsayı katı kadar farklı olması durumunda kırınımına uğramış dalgaların yapıcı girişim oluşturacağı anlaşılır. Sonuç olarak, kırınım desenindeki parlak noktalar arasındaki mesafenin Denklem 2’de yerine konması ile düzlemler arası mesafe hesaplanabilir.

X-ışınları ile bir yarıiletkenin kristal yapısı incelenirken kırınım deseni farklı paralel düzlemlerden yansıyan X-ışınlarının girişimi ile oluşur. Her bir düzlem ışığı  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  oranında yansıtılabileceğinden, ideal bir kristal için Bragg yansıması  $10^3$ - $10^5$  sayıda düzlemden elde

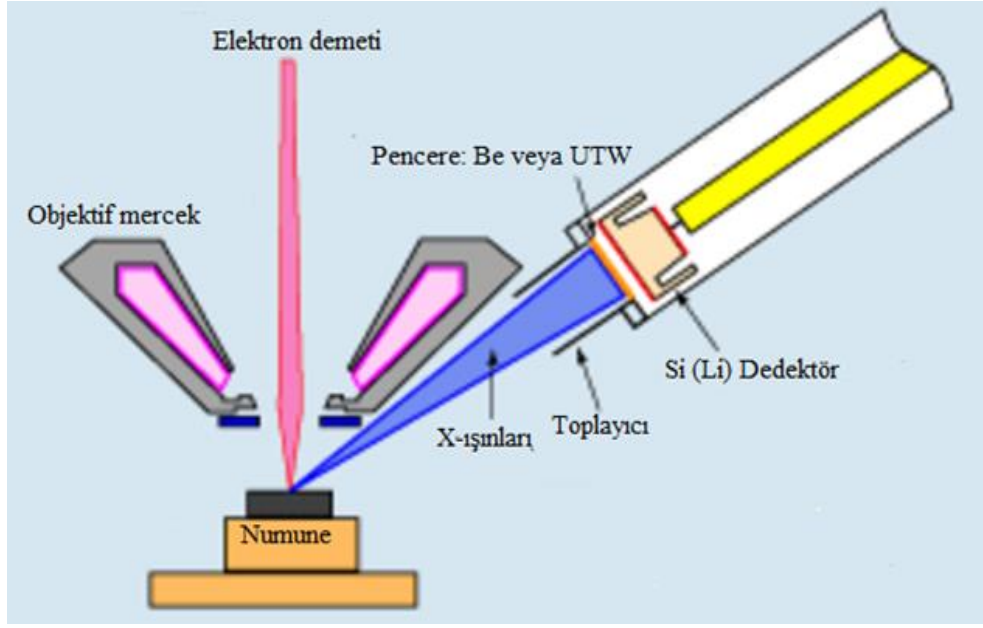
edilebilir. Ayrıca, X-ışınlarının, kristalden elastik olarak saçılması yani gelen ve yansıyan X-ışınlarının enerjisinin aynı olması gerekir. X-ışınları ile oluşturulan kırınım deseni, kübik, tetragonal, ortorombik gibi basit örgülere kolaylıkla uygulanabilirken, monoklinik, triklinik gibi düşük simetrik örgülere uygulanması zordur. Ayrıca, birim hücredeki elektronların uzaysal dağılımlarındaki saçılma şiddetleri hakkında bilgi vermez (Aydoğan 2011).

Bir XRD sisteminde, X-ışınları, hızlandırılmış elektronların bir bakır hedefe çarpıtılması ile elde edilebilir. Bakır atomu çekirdeğinin Coulomb alanıyla etkileşen elektronların yavaşlaması, X-ışınlarının oluşmasına neden olur. Bu etki, Bremsstrahlung etkisi olarak bilinir. Elde edilen X-ışınları filtrelenir ve silikon kristal yapıdaki bir monokromatör kullanılarak seçilir ve numuneye gönderilirler. Numune atomlarının periyodik düzende olması durumunda kırınımına uğrayan X-ışınları keskin girişim tepeleri oluştururlar ve elde edilen kırınım deseni malzemedeki atomların dağılımları hakkında bilgi verirler. Kırınım desenleri kullanılarak kristalin örgü sabitleri, ince film ve altlık arasındaki uyumsuzluk, ince film kalitesi ve süper örgülerin kalınlıkları ve kaliteleri hakkında da bilgi sağlanabilir (Razeghi 2006).

### **Enerji dağılımlı X-Işını spektrometresi**

Atomun dış kabuğundaki bir elektron, bir alt kabuğa geçerken X-ışını oluşturur. Yayınlanan X-ışınları karakteristiktir ve X-ışını spektrum çizgilerine bakılarak atom belirlenebilir. Enerji dağılımlı X-ışını (EDX) sistemleri, numuneleri X-ışınları ile uyarmak için aynı elektron kaynağını kullanan bir SEM cihazı ile birlikte kurulabilir. Numuneden yayılan X-ışınları, Si(Li) detektörde elektron - boşluk çiftleri ve dolayısıyla fotoelektronlar oluşturur. Elektron - boşluk çifti sayısına bağlı olarak oluşan gerilim darbesinin genliği gelen foton enerjisi ile orantılıdır. Elde edilen gerilim darbelerinin yükseltilmesi, sıralanması ve sayılması ile spektrum elde edilir (Razeghi 2006; Aydoğan 2011). Elde edilen spektrum, elementlerin karakteristik X-ışını spektrumu ile karşılaştırılarak numunedeki elementlerin miktarları yüzde olarak elde edilir. EDX, birçok SEM ve TEM sisteminde bulunmaktadır (Öztürpan 2013). Bu sistemlerle, X-ışını haritalama olarak bilinen işlem kullanılarak, numunenin büyütülmüş görüntüsü üzerine numunenin temel bileşimi bindirilebilir (Meyer *et al.* 2006). Şekil 10'da bir EDX cihazının basitleştirilmiş şematığı gösterilmektedir.

Bir numunede bulunan her elementin yaydığı X-ışını miktarının, o element konsantrasyonu ile doğrudan bir ilişki (kütle veya atomik fraksiyon) olması, EDX tekniğini özellikle yararlı kılar. Bu sayede, X-ışını ölçümlerini nihai bir X-ışını spektrumuna dönüştürmek ve bir numunedeki mevcut çeşitli kimyasalların yoğunluklarını değerlendirmek mümkün olur (May and Sze 2004).



**Şekil 10.** Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi cihazının basitleştirilmiş şematığı (Anonymous 2005).

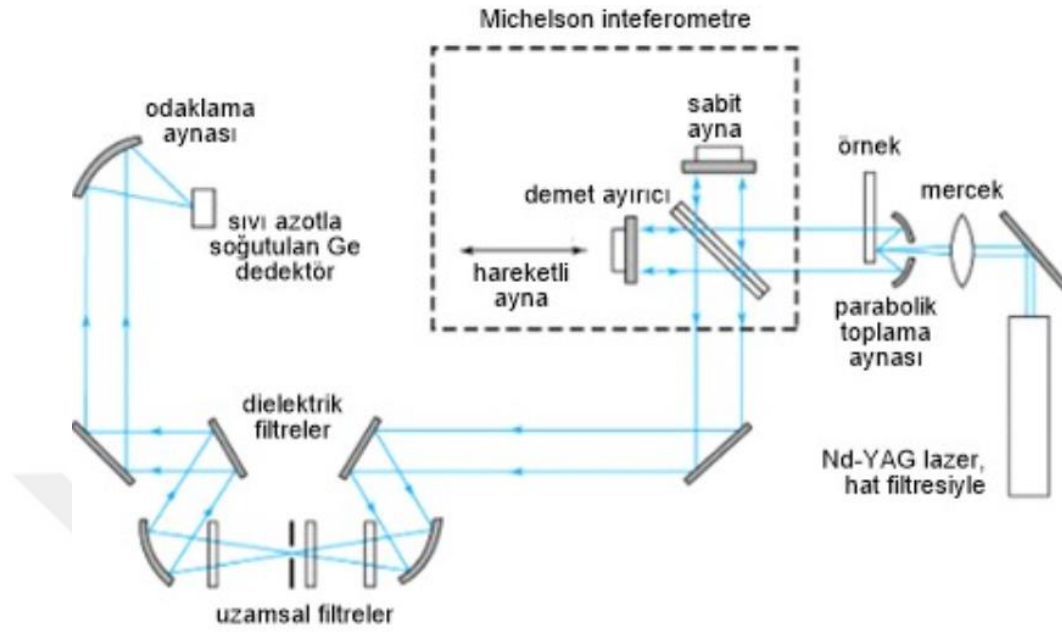
EDX tekniğini düzenli olarak, artıkların tespit edilmesi veya bilinmeyen elementlerin belirlenmesi dâhil olmak üzere, kalite kontrol taraması, doğrulama ve sertifikasyon gibi materyalleri tanımlamak ve değerlendirmek için kullanılabilir. Pratikte, EDX tekniğinin uygulama yelpazesi, alaşım tasarımı, tarihsel belgelerdeki pigmentleri analiz etme, kirlilik partiküllerinin çevresel araştırmalarını yapma, sigorta taleplerini araştırma ve inşaatlarda asbest seviyelerini izleme gibi birçok alanı kapsamaktadır (Moliner Estopiñán 2016).

### **Raman spektroskopisi**

Belirli moleküllerce saçılan ışının ufak bir kesrinin görünür alandaki dalga boyu, gelen ışığın dalga boyundan farklı olabilir. Dalga boylarındaki kaymalar, saçılmadan sorumlu moleküllerin kimyasal yapısına özeldir. Raman spektroskopisi, bir numuneye gönderilen ve numune tarafından soğrulmayan dalga boyundaki tek renkli bir ışının neden olduğu saçılan ışınların belirli bir açıda (genellikle 90°) ölçümüyle elde edilir. Organik, inorganik ve biyolojik numunelerin kalitatif ve kantitatif analizinde Raman spektroskopisinden yararlanılabilir (Özbey 2019).

Raman hatlarının şiddetleri, numuneye gönderilen ışının şiddetinden oldukça düşük olduğu için saçılan ışınları toplayan detektörün hassasiyetinin yüksek olması gerekir. Modern Raman spektroskopisi cihazları, şiddetli ışın çıkışı oluşturabilen bir kaynak, numunenin aydınlatılması için bir aydınlatma sistemi ve bir spektrofotometreden oluşur. Yirmi beşten fazla Raman spektroskopisi tekniği vardır. Bunlardan bazıları spontane Raman (spontaneous Raman), hiper-Raman (hyper-Raman), Fourier transform Raman bunlardan bazılarıdır. Şekil 11’de FT-

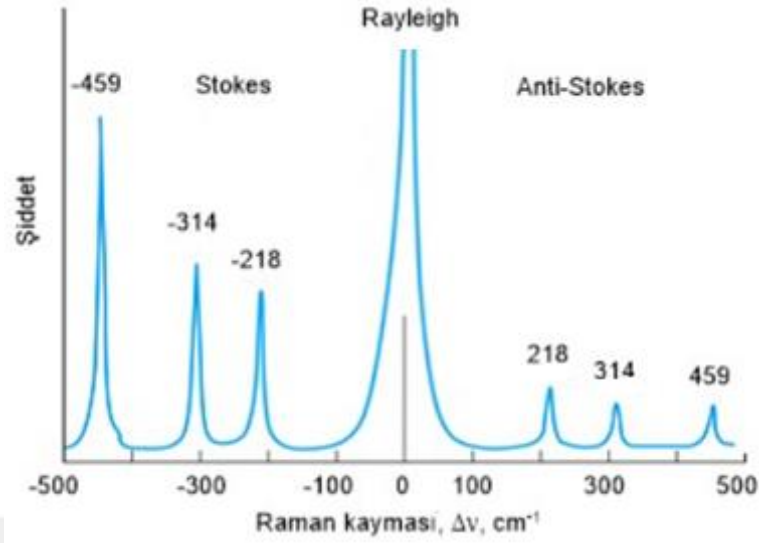
Raman cihazının şematiği gösterilmektedir. Fourier transform Raman (FT- Raman) spektrometrelerde soğutulmuş germanyum veya çok kanallı dönüştürücü sistemleri bulunmaktadır (Beşergül 2022).



**Şekil 11.** FT-Raman sisteminin basitleştirilmiş şematiği (Beşergül 2022a).

En sık kullanılan Raman kaynağı sürekli dalga (continuous wave) modunda çalışan helyum/neon lazerlerdir. Bu kaynaklar 632,8 nm dalga boyunda çalışırlar. Bu dalga boyu haricindeki daha düşük şiddetteki pikler dar band filtrelerle yok edilirler. Kaynak olarak lazer kullanılmaması durumunda bu kaynakların oluşturduğu ışınların çabuk sapmalarından yararlanılabilir. Bu durumda kaynak ve giriş sliti arasındaki mesafe yeterince uzun yapılarak istenmeyen ışınların giriş slitine gelmeden uzaklaştırılması sağlanabilir. Argon iyon (488,0 veya 514,5 nm), kripton iyon (530,9 veya 647,1 nm), helyum-neon (632,8 nm), diyot (785 veya 830 nm) ve Nd-YAG (1064nm) lazerleri Raman spektroskopisinde kaynak olarak kullanılır. Raman saçılmaları, gelen ışınların frekansının dördüncü kuvveti ile orantılıdır ve dolayısıyla aynı güçte çalışırken 488,0 nm'deki argon iyon lazeri, helyum-neon lazerinden yaklaşık üç kat daha şiddetli Raman saçılması oluşturur. Bu nedenle yüksek Raman saçılması elde etmek için argon iyon lazerleri tercih edilir. Aydınlatma sistemleri, numunelerin hazırlanması için kullanılır ve Raman sistemlerinde ölçülen dalga boyu farkları iki görünür dalga boyundadır. Bu nedenle pencereler, mercekler ve diğer optik ekipman camdan üretilir. Kaynak, numuneye tam olarak odaklanmıştır ve yayınlanan ışının da bir slit üzerinden etkin olarak odaklanması gerçekleştirilmiştir. Modern spektrofotometrelerde pik şiddetleri fotoçoğaltıcılar tarafından algılanır. İstenmeyen sinyallerin detektöre ulaşmasını engellemek için çoğu sistemde çift monokromatör kullanılabilir. Ayrıca, bir ayırıcı - demet dizaynı sayesinde kaynak şiddetindeki

dalgaların etkileri dengelenir. Şekil 12’de 488 nm dalga boyunda çalışan lazerle uyarılmış CCl<sub>4</sub>’ün Raman spektrumu gösterilmektedir (Beşergül 2022).

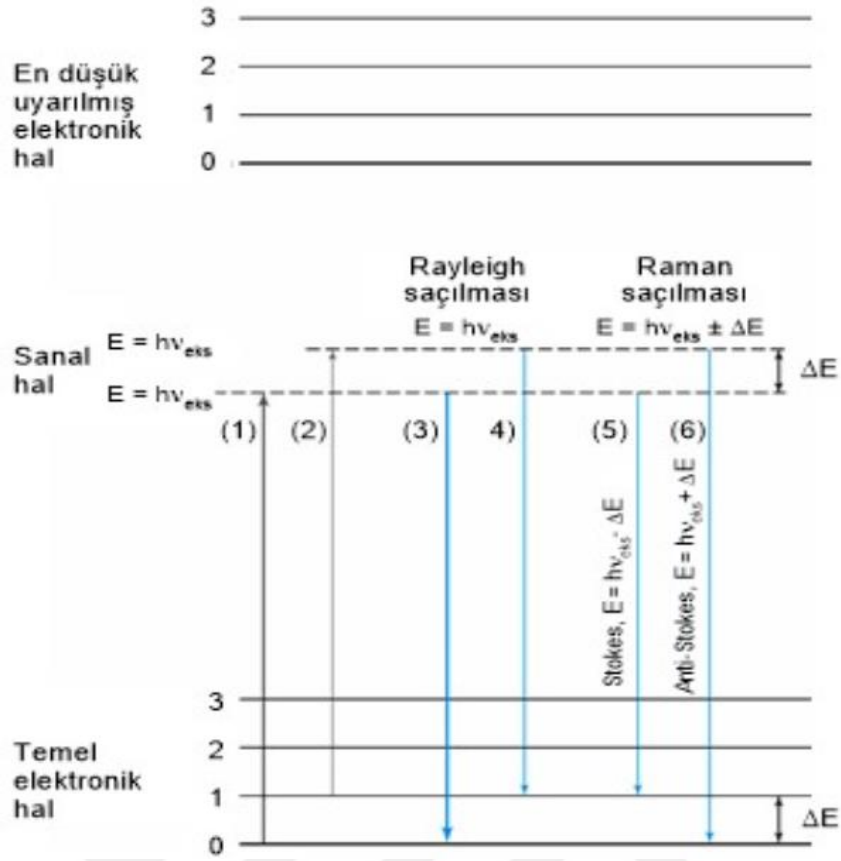


**Şekil 12.** 488 nm dalga boyunda çalışan lazerle uyarılmış CCl<sub>4</sub>’ün Raman spektrumu.

Şekil 12’de yatay eksen cm<sup>-1</sup> birimindedir ve  $\Delta\nu$  Raman kayma miktarını gösterir. Spektrum,  $\sigma_s$  kaynak hattının dalga sayısı ile  $\sigma$  Raman pikinin dalga sayısı arasındaki fark olarak ifade edilen dalga sayısı kayması  $\Delta\sigma$ ’nın kaynak hattına göre grafiğidir. Raman hatları üzerindeki sayılar cm<sup>-1</sup> biriminde Raman kayma miktarını gösterir. Dalga sayısı kayması Denklem 3’deki gibi ifade edilir (Jones *et al.* 2019; Beşergül 2022a).

$$\Delta\sigma = \sigma_s - \sigma \quad (3)$$

Şekil 12’de gösterilen Raman hatları, Stokes, Rayleigh ve anti-Stokes saçılmaları sonucunda yayınlanan ışınlar tarafından oluşturulur. Stokes ve anti-Stokes saçılmaları, gelen ve saçılan ışınların enerjilerinin farklı olduğu esnek olmayan Raman saçılmalarıdır. Gelen ışının numune ile etkileşimi sonrası saçılan ışının enerjisinin azalması sonucunda spektrumda Stokes hatlarını oluştururken, saçılan ışının enerjisinin artması sonucunda spektrumda anti-Stokes hatları oluşturur. Enerji değişimleri, moleküllerdeki titreşim enerji geçişlerinden kaynaklanır. Rayleigh saçılması, elastik saçılma olduğu için etkileşme sonucunda gelen ve yayınlanan ışınların enerjileri aynı olacak ve dolayısıyla yayınlanan ışının enerjisi kaynağın oluşturduğu ışının enerjisi ile aynı olacaktır. Spektrumdaki Rayleigh hatları, Stokes ve anti-Stokes hattan daha şiddetlidir. Şekil 13’de Rayleigh ve Raman saçılmalarını oluşturan geçişler gösterilmektedir (Özbeş 2019; Jones *et al.* 2019; Beşergül 2022a).



Şekil 13. Rayleigh ve Raman saçılmalarını oluşturan geçişler (Beşergül 2022).

Raman spektroskopisinin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Özbey 2019).

- 1- Katı, sıvı ve gazlara uygulanabilirler.
- 2- Numune hazırlama işlemine ihtiyaç yoktur.
- 3- Her maddenin spektrumu kendine özgü olduğu için maddelerin türlerinin belirlenmesinde kullanılabilirler.
- 4- Moleküller üzerinde bozucu etkiler oluşturmazlar.
- 5- Ölçümlerin vakum ortamında alınmasına gerek yoktur.
- 6- Raman spektrumları kısa sürede elde edilebilirler ve hızlı analiz edilirler.
- 7- Spektrumlar sulu ortamda kolaylıkla elde edilebilirler.
- 8- Cam kaplar kullanılabilir.
- 9- Fiber optik kablolarla ölçüm alınabilir.

Raman spektroskopisinin dezavantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- 1- Metallerin ve metal alaşımlarının ölçümünde kullanılamazlar.
- 2- Raman etkisi zayıf olduğu için düşük konsantrasyonlu numunelerde spektrum elde edilmesi zor olabilir.
- 3- Floresans özelliği olan maddelerde spektrum elde edilemeyebilir.

- 4- Lazer ışığının renkli numuneler tarafından soğurulması, numunenin yanmasına neden olabilir.
- 5- Pahalı sistemlerdir.

Raman spektrumlarında, belirli fonksiyonel grupların titreşimlerinin yanı sıra moleküler iskeletsel titreşimleri de (skeletal vibrations) yakalanabilir. Moleküler iskeletsel titreşimler genellikle  $1500 \text{ cm}^{-1}$ 'in altındaki Raman kaymalarında görülürler. Bu spektrum alanı tanımlama için en kritik bölgedir (Anonymous 2022a).



## MATERYAL VE METOT

Tek kristallerin büyütülmesi ile ilgili yapılan araştırmaların sonuçları göz önüne alındığında üçlü yarıiletken teknolojisinin her gün gelişimini sürdürdüğü görülmektedir. Çok çeşitli teknolojik uygulamalarda ve bilimsel çalışmalarda üçlü yarıiletkenlerin kullanıldığı bilinmektedir. Yarıiletken malzemeler, elektronik endüstrisinde yüksek katma değere sahiptir. Elektronik cihazların gelişimi, yarıiletken malzemeler üzerine yapılan çalışmalar ve incelemelere sıkı şekilde bağlıdır. Günümüzde yarıiletken cihazlarının yaygın olarak kullanılması, kullanılan malzemenin ucuz ve kaliteli olması ile mümkün olmuştur.

### Demir, İndiyum ve Selenyum Elementlerinin Özellikleri

Seyreltilmiş asit içinde çözünebilen demir (Fe), parlak gümüş grisi bir metaldir. Sünek ve dövülebilirdir. Nemli havada kolaylıkla oksitlenir, kırılğan ve kolay dökülebilir bir yapıda pas oluşturur. Kimyasal olarak aktiftir ve reaksiyonlarda +2 ve +3 değerlikli olmak üzere iki ana kimyasal bileşik serisi oluşturur. Ayrıca, bazı reaksiyonlarda +1, +4, +6 değerlik de alır. Evrende en bol bulunan onuncu element olduğu düşünülen demir, dünyanın yapısında en çok bulunan elementtir ve aynı zamanda dünya yüzeyindeki en yaygın dördüncü mineraldir (Özbey 2019; Anonymous 2022b).

İndiyum (In), parlak gümüşümsü beyaz, yumuşak, sünek ve bükülebilir bir metaldir. Yeryüzünde en az bulunan minerallerdendir. Doğada bileşik oluşturmadan bulunsa da çinko minerali, demir, kurşun ve bakır cevherleri ile ilişkili olarak bulunur. Ticari olarak üretilen indiyum, genellikle çinko saflaştırma sırasında elde edilir. Camı ıslatabilen indiyum, geniş bir sıcaklık aralığında sıvı fazdadır. Erime noktasının üzerinde bir sıcaklığa çıkarıldığında mor bir alev çıkararak yanar. Korozyona dayanıklıdır, metal ve düşük erime noktalı alaşım yüzeylerinde koruyucu bir tabaka oluşturmak veya cam üzerinde kaliteli aynalar oluşturmak için kullanılabilir. Ayrıca, sodyum buharlı lambalarda ışık filtresi olarak da kullanılır (Anonymous 2022b).

Selenyum (Se) bir dizi allotropik formda bulunan metalik olmayan bir elementtir. Kırmızı amorf toz ve metalik selenyum formları en çok bilinen allotropik formlarıdır. Gri renkli metalik selenyumun elektrik iletkenliği ışıkla değiştiği için fotosellerde kullanılır. Konsantr nitrik asit ve alkalilerde çözünen selenyum havada yanar ve sudan etkilenmez. İyi fotovoltaiik ve fotoiletken özellikleri nedeniyle sıklıkla çeşitli fotonik uygulamalarda kullanılırlar. Ayrıca, cam endüstrisinde, hayvan yemlerinde, gıda takviyelerinde, fotokopi makinalarında, fotoğrafların tonlanmasında, akülerde, metal alaşımlarda ve kauçuğun aşınma direncini

arttırmak için de kullanılır. Dünya yüzeyindeki en nadir elementlerden olan selenyum, genellikle bakır, çinko ve kurşun gibi metallerin sülfürleri ile bileşik olarak bulunurken, nadirde olsa bileşik oluşturmamış olarak minerallerle birlikte de bulunabilir. Ayrıca, atmosferde metil türevleri olarak da selenyum bulunur. Tablo 1’de demir, indiyum ve selenyumun bazı özellikleri özetlenmiştir (Anonymous 2022b).

**Tablo 1.** Demir, İndiyum ve Selenyumun Bazı Özellikleri (Anonymous 2022b).

Özellik	Demir (Fe)	İndiyum (In)	Selenyum (Se)
Atom Numarası	26	49	34
Grup	8	13 (bor grubu)	16 (kalkojen grubu)
Periyot	4	5	4
Blok	d	p	p
Atom Kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )	55,85	114,82	78,96
Kristal yapısı	Hacim merkezli kübik / Yüzey merkezli kübik	Hacim merkezli tetragonal	Trigonal
Pauling elektronegatiflik ölçeği	1,8	2	2,4
Yoğunluk (20°C’de) (g.cm <sup>-3</sup> )	7,8	7,31	4,79
Erime sıcaklığı (°C)	1536	156	217
Kaynama sıcaklığı (°C)	2861	2000	688
Van der waals Yarıçapı (nm)	0,126	0,162	0,14
İyonik Yarıçap (nm)	0,076 (+2); 0,064 (+3)	0,092 (+2)	0,198 (-2); 0,042 (+6)
İzotop sayısı	8	11	9
Her kabuktaki elektron sayısı	2, 8, 14, 2	2, 8, 18, 18, 3	2, 8, 18, 6
Elektronik kabuk	[Ar] 3d6 4s2	[Kr] 4d10 5s25p1	[Ar] 3d10 4s2 4p4
İlk iyonlaşma enerjisi (kJ.mol <sup>-1</sup> )	761	558,2	940,7
İkinci iyonlaşma enerjisi (kJ.mol <sup>-1</sup> )	1556,5	1820,2	2045
Üçüncü iyonlaşma enerjisi (kJ.mol <sup>-1</sup> )	2951	2704	2973,7
Standart potansiyel (V)	- 0,44 (Fe2+/ Fe); 0,77 (Fe3+/ Fe2+)	- 0,34 (In3+/ In)	- 0,77

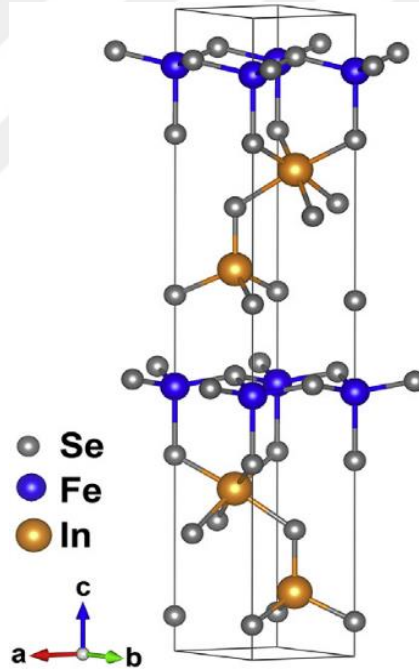
### FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>’ün Özellikleri

II-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub> tabakalı bileşiklerinin prototiplerinden biri ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> tabakalı yapısıdır. FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> tipi tabakalı yapı ailesine aittir. X<sup>II</sup>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> tipi yarıiletkenlerin erime sıcaklıkları 600°C ile 1100°C arasındadır. FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, hegzagonal yapıda kristalleşir ve uzay grubu P3m1 olan oldukça anizotropik özelliğe sahip tabakalı bir yarıiletkendir (Cedeño *et al.* 2005; Niftiyev *et al.* 2018; Range *et al.* 1991; Gürbulak vd 2011). Erime sıcaklığı 1153°K civarındadır (Bodnar *et al.* 2010). Tablo 2’de, P3m1 uzay grubunun özellikleri gösterilmektedir.

**Tablo 2.** P3m1 Uzay Grubu Özellikleri (Liao 2006).

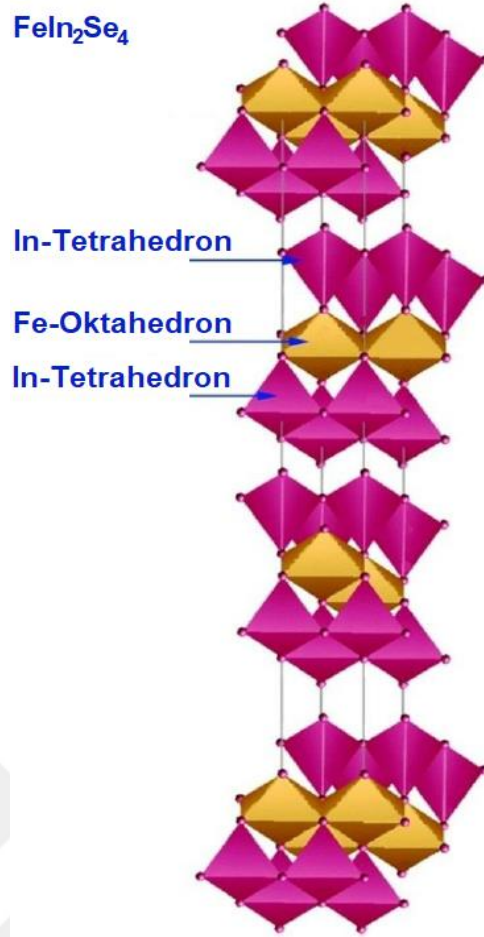
<b>Uluslararası Kristalografi Tablolarındaki Adı</b>	P-3m1	<b>Örgü tipi</b>	P
<b>Patterson uzay grubu</b>	164	<b>Nokta grubu</b>	-3m
<b>Kristal sistemi</b>	Trigonal	<b>Laue sınıfı</b>	-3m
<b>Assm.</b>	$0 \leq x \leq 2/3, 0 \leq y \leq 1/3, 0 \leq z \leq 1, x \leq (1+y)/2$ ve $y \leq x/2$		
<b>Simetri operatörlerinin sayısı</b>	12		
<b>Simetri (atomik koordinatlar) İndeksler</b>	Y, X, -Z; -Y, -X, Z; X-Y, -Y, -Z; -X+Y, Y, Z; -X, -X+Y, -Z; X, X-Y, Z. X, Y, Z; -Y, X-Y, Z; -X+Y, -X, Z; X-Y, X, -Z; -X, -Y, -Z; Y, Y-X, -Z. k, h, -l; -k, -h, l; h, -h-k, -l; -h, h+k, l; -h-k, k, -l; h+k, -k, l.		

$\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  birim hücresi, üç adet, dörtlü selenyum tabakasından oluşan tabakaların, van der Waals bağları ile bağlanmasıyla oluşur. Kristal yapısı, [001] yönünde paketlenmiş anyonlar (Se) ve katyonların (Fe, In) düzenli biçimde sıralanması ile oluşur (Range *et al.* 1991; Liu *et al.* 2016). Bu yapı Şekil 14’de gösterilmektedir (Hwang *et al.* 2020).



**Şekil 14.**  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ 'in kristal yapısı (Hwang *et al.* 2020).

Şekil 15’de ise  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  kristal yapısında metallerin işgal ettiği pozisyonlar gösterilmektedir. Şekil 15’den, demir atomlarının ortak kenarlarla oktahedral biçimde birleştiği, indiyum atomlarının ise ortak kenarlarla tetrahedral biçimde birleştiği görülmektedir (Mammadov 2019).



**Şekil 15.**  $FeIn_2Se_4$  kristal yapısında metallerin işgal ettiği pozisyonlar (Mammadov 2019).

$FeIn_2Se_4$ , yapısındaki kalkojen atomu (Se) nedeniyle kalkojenitler (chalcogenides) grubundadır. Üçlü II-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub> katmanlı bileşikler, faydalı özelliklerinden dolayı güneş pillerinde kullanım için önemli bir potansiyele sahiptir. Bu bileşikler, 1,1 eV - 2,0 eV aralığında bant aralıklarına sahip p-tipi yarı iletkenler olduklarından, güneş pillerinin soğurucu katmanları veya tampon katmanları olarak kullanım için potansiyel adaylardır. Hegzagonal yapıda kristalleşen,  $FeIn_2Se_4$ , bu üçlü katmanlı bileşikler ailesine ait malzemelerden biridir. Literatürde, p tipi  $FeIn_2Se_4$ 'nin, yasak band aralığının 1,14 eV ve 1,21 eV arasında değiştiği belirtilmektedir. Ayrıca, van der Waals bağları ile bağlı tabakaların uygun bir metotla ayrılması ile dikey yönde güçlü kuantum sınırlamalı ve kalınlığa bağlı olarak band aralığı değişen iki boyutlu (2B)  $FeIn_2Se_4$  yapıları elde edilebilir (Bodnar *et al.* 2011; Hwang *et al.* 2020).

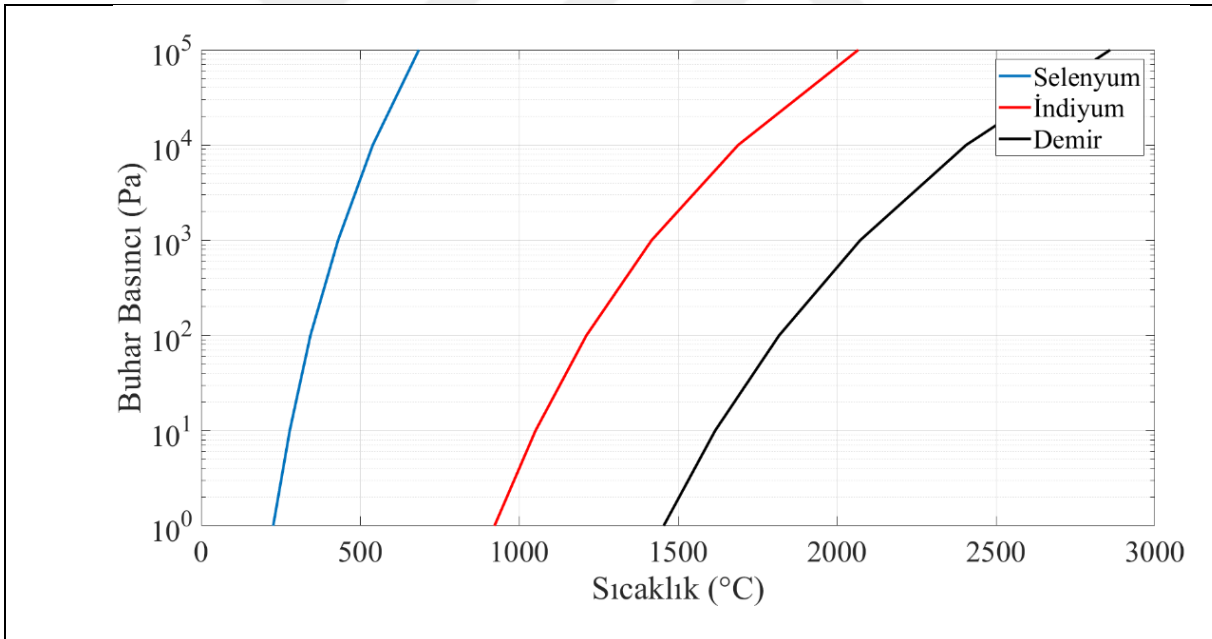
### Büyütme Yönteminin Seçimi

Yarıiletken bileşik kristaller üretilirken, bileşiği oluşturan elementlerin özelliklerine bağlı olarak büyütme tekniği seçilmelidir. Büyütme tekniğinin seçiminde aşağıda sıralanan özelliklere dikkat edilmelidir (Gürbulak 1997).

- 1- Bileşiğin ve bileşiği oluşturan elementlerin kimyasal aktiviteleri,

- 2- Büyütme sıcaklığında bileşiğin ayrışma basıncı,
- 3- Bileşiğin ve eriyik bileşiğin erime noktalarının uygunluğu,
- 4- Bileşik kompozisyonunun stokiometrik formdan ayrılma durumundan tek faz durumunu devam ettirebildiği stokiometrik sınıra,
- 5- Faz geçişlerinin varlığına.

Büyütme tekniği seçiminde göz önünde bulundurulacak ilk parametre bileşik yarıiletkenin ve bileşiği oluşturan elementlerin buhar basınçlarıdır. Şekil 16'da selenyum, indiyum ve demirin buhar basınçlarının sıcaklığa bağlı değişimi gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü büyütmeye sıcaklığı olan 900°C civarında indiyumun ve özellikle selenyumun buhar basınçları demire nazaran çok yükselir. Bu nedenle seçilecek yöntemde, reaksiyonlarının iyi izole edilmiş bir reaksiyon odasında gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca reaksiyon odasının, farklı kısımlarının farklı sıcaklıklara ayarlanabilmesi avantaj sağlayacaktır. Bridgman/Stockbarger metodu her iki özelliği sağladığı ve erime sıcaklığı 800 °C ile 1050 °C arasında olan bileşik yarıiletkenlerin tek kristalli büyütülmesinde başarılı sonuçlar verildiği için bu tez kapsamında modifiye edilmiş Bridgman/Stockbarger metodu tercih edilmiştir.

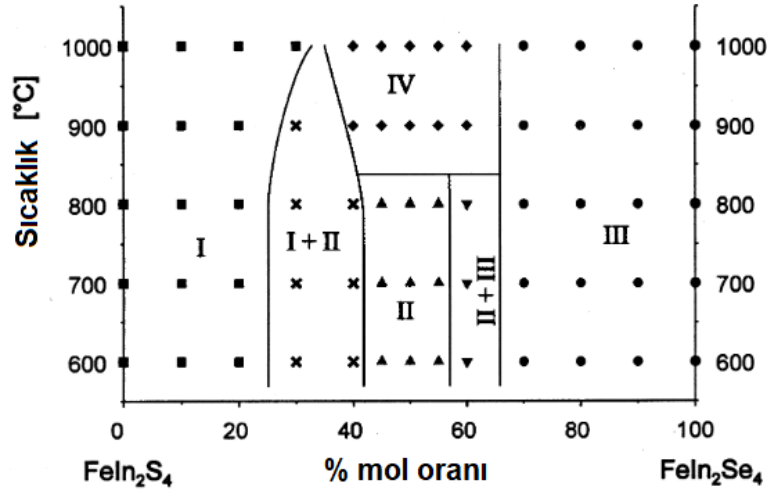


Buhar Basıncı (Pa)	1Pa	10Pa	100Pa	1kPa	10kPa	100kPa
Selenyum-T (°C)	226,85	278,85	343,85	430,85	539,85	684,85
İndiyum -T (°C)	922,85	1051,85	1211,85	1416,85	1688,85	2066,85
Demir -T (°C)	1454,85	1616,85	1817,85	2072,85	2405,85	2858,85

**Şekil 16.** Selenyum, indiyum ve demirin buhar basınçlarının sıcaklığa bağlı değişimi (Gürbulak 1997).

Sabit basınçta, sıcaklık ve kompozisyon arasındaki ilişkiyi gösteren faz diyagramları, tek kristalli yarıiletkenlerin üretilebilmesi için bilinmelidir. Şekil 17'de 600 °C ile 1000 °C

sıcaklık aralığında  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ – $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  sisteminin faz diyagramı gösterilmektedir (Reil and Haeuseler 1998).



**Şekil 17.** 600 °C ile 1000 °C sıcaklık aralığında  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ – $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  sisteminin faz diyagramı (Reil and Haeuseler 1998).

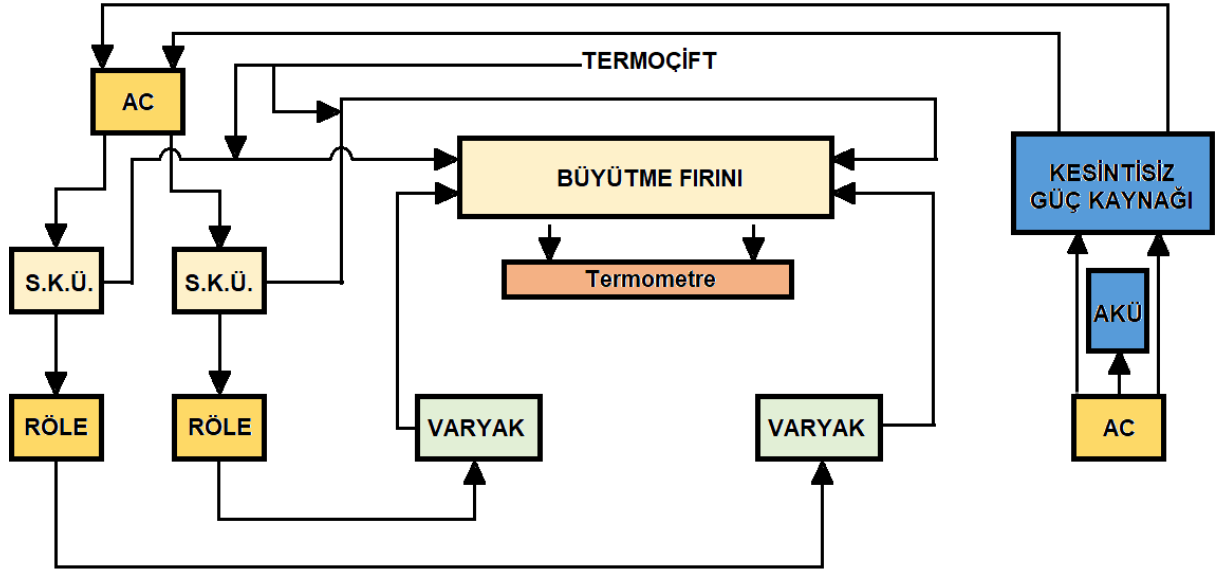
Reaksiyon sırasında kullanılan elementlerin reaksiyon odasının duvarlarına yapışmaması dikkat edilmesi gereken diğer bir husustur. Modifiye edilmiş Bridgman/Stockbarger metodu kullanılarak bu problemde aşılabilir. Reaksiyon odasının farklı bölgeleri, farklı sıcaklıklarda tutularak, kristalleşmenin hareketsiz bir ortamda sağlanması ve dolayısıyla titreşimlerden kaynaklanacak kusurların önüne geçilmesi yine bu yöntemin kullanılması ile mümkündür (Özbey 2019).

### Büyütme sistemi

Bir yarıiletkenin tek kristalli olarak büyütülebilmesi için kullanılan elementlerin yaklaşık 6N seviyesinde saflığa sahip olması gerekir. Bu elementlerin tartımının en az  $10^{-4}$ g hassasiyetli teraziler ile yapılması ve aktarımlarında plastik cımbızlar kullanılması gereklidir. Reaksiyon odalarının erime sıcaklıkları dikkate alınmalı ve reaksiyon odaları içindeki basınç  $10^{-6}$  mbar -  $10^{-9}$  mbar seviyesine kadar düşürülebilmelidir. Ayrıca reaksiyon odaları temiz olmalı, mümkün olduğunca az yabancı madde içermelidir. Kullanılacak elementlerin dış etkenlerle ve reaksiyon odası ile reaksiyona girmemesi ve reaksiyon odasının duvarlarına yapışmaması gerekir. Elementlerin, reaksiyon odalarına aktarımı eldivenle gerçekleştirilmelidir. Ön reaksiyon işlemi yapılmalı, karışım zamanı yeterince uzun tutulmalıdır. Üretilen tek kristalli yarıiletkenlerin özellikleri, erime sıcaklığı, faz geçişi varlığı ve varsa sıcaklığı bilinmelidir. Kullanılan elementlerin buhar basınçları bilinmelidir.

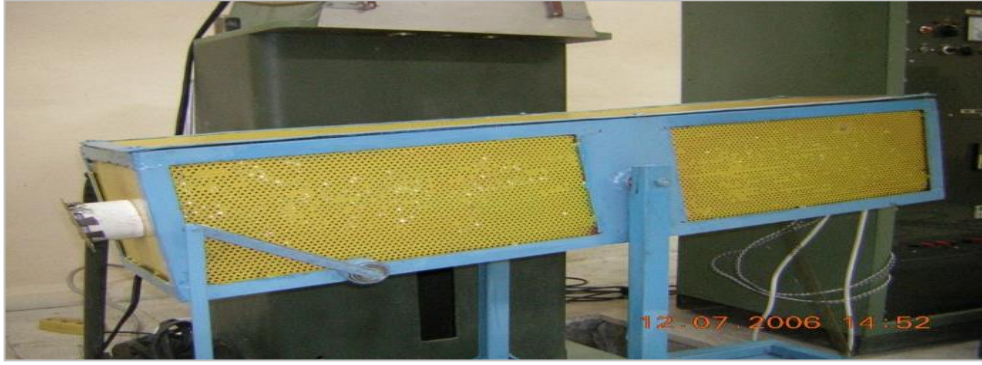
Ayrıca, büyütme sisteminin, elektrik kesintilerinden etkilenmemesi için kesintisiz güç kaynaklarının sistemde kullanılması, sisteme etki edecek sarsıntılara karşı önlem alınması ve sistemin yerleştirildiği ortamın temiz olması gereklidir (Öztırpan 2013).

Bu çalışmada,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  üçlü yarıiletkeninin büyütülmesi için iki zonlu modifiye edilmiş Bridgman/Stockbarger sistemi kullanılmıştır. Kullanılan sisteminin şematiği Şekil 18’de gösterilmektedir.



Şekil 18. Kullanılan kristal büyütme sisteminin şematiği.

Büyütme fırını  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye dayanıklı, iç çapı 4,0 cm ve et kalınlığı 1,0 cm olan 100 cm uzunluğundaki alüminyum borudan ibarettir. Rezistanslar, 4 adet 0,8 mm çaplı kanthal telin 6mm çap ve 2,0 mm hatve verilerek spiral formda sarılması ile elde edilmiştir. İki bölgeyi fırının, bölge başlangıçlarına 4 numara seramik boncuklar takılarak rezistansların yalıtımları sağlanmıştır. Büyütme fırınının bölge başlangıçlarına açılan 1mm çaplı iki çapraz delikten, geçirilen rezistansların ikisi birinci bölgeye, diğeri ikisi ise ikinci bölgeye sarılmıştır. Rezistanslardan geçen akımın oluşturacağı manyetik alanı yok etmek için her bir bölgeye sarılan iki rezistansdan biri bölge başlangıcına diğeri sonuna birleştirilmiş ve elde edilen uçlar, seramik klemenslerle bağlanmışlardır. Her bölgenin merkezine açılan 2,0 mm çaplı delikten geçirilen K-tipi termocift ile fırının iki bölgesinin sıcaklık kontrolü sağlanmıştır. Termal izolasyon içinse alüminyum botunun etrafına zirkonyum battaniye sarılmıştır. Fırın 2,5 cm köşebent demirinden yapılan kafes kutu içine yerleştirilmiş ve fırının çalkalanabilmesi için bir motor kullanılmıştır (Öztırpan 2013). Şekil 19’da kullanılan fırının fotoğrafı gösterilmektedir.



**Şekil 19.** Kristal büyütmede kullanılan fırın (Gürbulak 1997).

Kristal büyütme işleminde reaksiyon odası olarak cam, kuvars, seramik ve molibden yapıdaki potalar kullanılır. Pota malzemesinin seçiminde, potalarda bulunan veya dokunma ve reaksiyon yoluyla sonradan oluşan kirlilikler dikkate alınmalıdır. Yüksek erime sıcaklığına sahip ve kolay şekil verilebilen kuvars potalar, az kirlilik ihtiva ettiklerinden  $FeIn_2Se_4$  büyütülmesinde tercih edilmişlerdir. 1.0 m boyunda, et kalınlığı 1,5 mm olan 10,0 mm çaplı kuvars boruların, 25 cm ile 30 cm arasında istenilen uzunluklarda kesilmesi ve bir uçlarının oksijen-asetilen hamlayıcı ile uygun biçimde şekillendirilmesi ile reaksiyonların gerçekleştirileceği ampul biçimli kuvars yapılar elde edilmiştir. Kuvars ampullerde az kirlilik bulunmasına rağmen içlerinde yine de su buharı, karbon, sülfür dioksit, oksijen gazı, alüminyum, demir ve titanyum gibi kirlilikler bulunur ve bu kirliliklerin azaltılması için temizlik işlemine ihtiyaç duyulur (Öztırpan 2013). Bu nedenle üretilen ampuller, gaz çıkarma fırınlarında,  $\sim 10^{-6}$  mbar vakum altında, 1000 °C ile 1050 °C sıcaklık aralığında 24 saat pişirilmişlerdir.

### **$FeIn_2Se_4$ Yarıiletkeninin Büyütülmesi**

Büyütme işlemini gerçekleştirebilmek için öncelikle bileşiği oluşturacak elementlerin reaksiyon odası olarak kullanılacak ampule yerleştirilmesi gerekir. Bunun için önceden bir ucu açık diğeri kapalı olacak şekilde kesilmiş ampul dikkatli biçimde temizlenir ve açık ucundan yüksek saflıktaki elementler yerleştirilir. Bir turbo moleküler pompa yardımıyla ampullün içindeki basınç yaklaşık olarak  $10^{-6}$  mbar mertebesine düşürülür ve açık olan uç, asetilen-oksijen hamlacı yardımıyla kapatılarak ampullün dış ortamdan izolasyonu sağlanır.

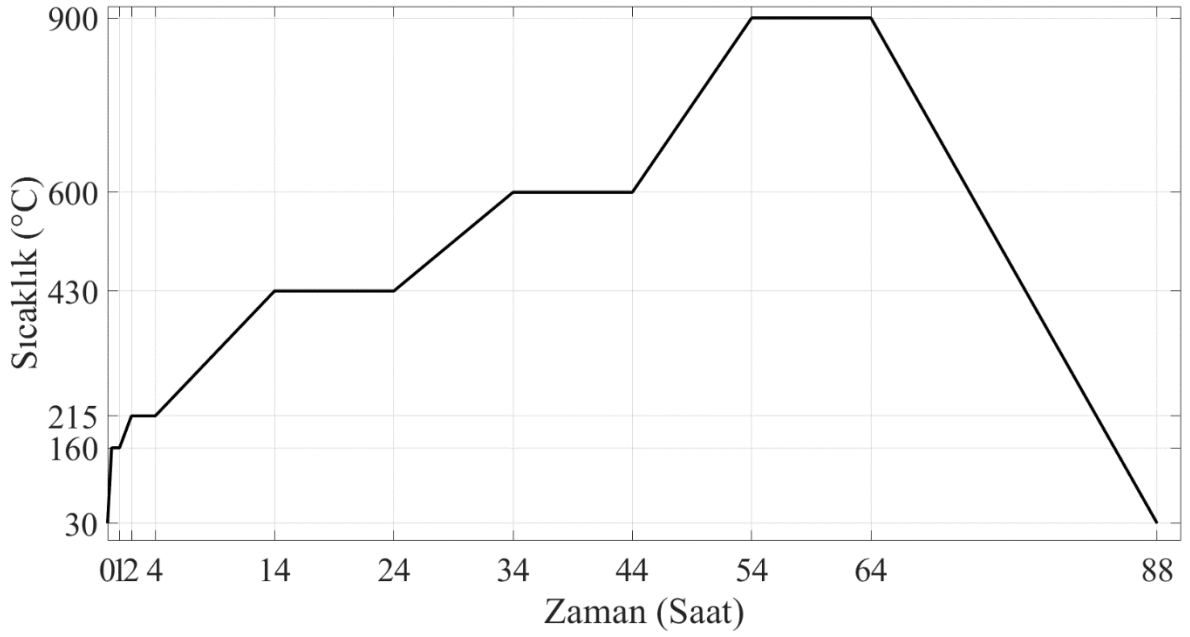
$FeIn_2Se_4$  bileşik yarıiletkeninin büyütülmesine, sağladığı avantajlar nedeniyle önreaksiyonla başlanır. Bu avantajlardan biri, önreaksiyonun, çalkalama yapabilen bir fırında gerçekleştirilmesi durumunda elementlerin iyice karıştırılabilmesidir. Ayrıca, bileşikte, buhar basınçları yüksek elementlerin bulunması, reaksiyon sırasında patlamaya neden olabilir. Ancak, reaksiyon sonrası bu elementlerin buhar basınçlarının ciddi şekilde düşecek olması bu riski ortadan kaldıracaktır (Öztırpan 2013).

Önreaksiyon için dış ortamdan izole edilmiş ampuller, kanthal DSD-Cr-Al-Fe alaşımlı tellerden üretilmiş kafes içine yerleştirilmiş ve kafes, bağlantı telleri ile çalkalama fırınına bağlanarak, fırın tüpüne uygun mesafede paralel şekilde yerleştirilmiştir. Polikristallerin öğütülerek ikinci bir ampule transfer edilmesi selenyum kaybına ve oksitlenmelere neden olabileceği için büyütmenin, tek ampul içinde tek seferde yapılması tercih edilmiştir (Gürbulak vd 2011).

Önreaksiyon işlemi aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- 1- Demir, indiyum ve selenyum karışımında, termal iletkenlik yoluyla indiyum, selenyumu eriteceğinden fırının her iki bölgesindeki sıcaklık, 20 dakikada 160 °C'ye yükseltilir. İndiyumun ve selenyumun erime sıcaklıkları sırasıyla 156 °C ve 217 °C olduğu için 160 °C'de indiyum ve selenyum arasındaki reaksiyon başlatılmış olur ve basıncın ani artışı önlenir. Fırın sıcaklığı 40 dakika boyunca 160 °C'de sabit tutulur.
- 2- Fırının her iki bölgesindeki sıcaklık 1 saatte 215 °C'ye çıkarılır ve 2 saat boyunca fırın sıcaklığı sabit tutularak, indiyum ve selenyum arasındaki ekzotermik reaksiyonun patlamaya neden olması ya da ampulde çatlak oluşturması engellenir.
- 3- 430 °C'de selenyumun buhar basıncı görece olarak indiyumun buhar basıncından çok daha yüksek olacağı için öncelikle fırının her iki bölgesindeki sıcaklık 10 saatte 430 °C'ye çıkarılır ve 10 saat boyunca bu sıcaklıkta sabit tutulur.
- 4- İndiyum ve selenyum arasındaki reaksiyonun sonlanması ve reaksiyon hızının düşük tutulması için fırının her iki bölgesindeki sıcaklık 10 saatte 600 °C'ye çıkarılır ve 10 saat boyunca bu sıcaklıkta sabit tutulur.
- 5- İndiyum, selenyum ve demir arasındaki reaksiyonun sonlanması ve reaksiyon hızının düşük tutulması için fırının her iki bölgesindeki sıcaklık 10 saatte 900 °C'ye çıkarılarak 10 saat boyunca bu sıcaklıkta sabit tutulur.
- 6- Fırının her iki bölgesindeki sıcaklık 24 saatte 30 °C'ye düşürülür.

Önreaksiyon sırasında fırının her iki bölgesindeki sıcaklık değişimi Şekil 20'de gösterilmektedir.



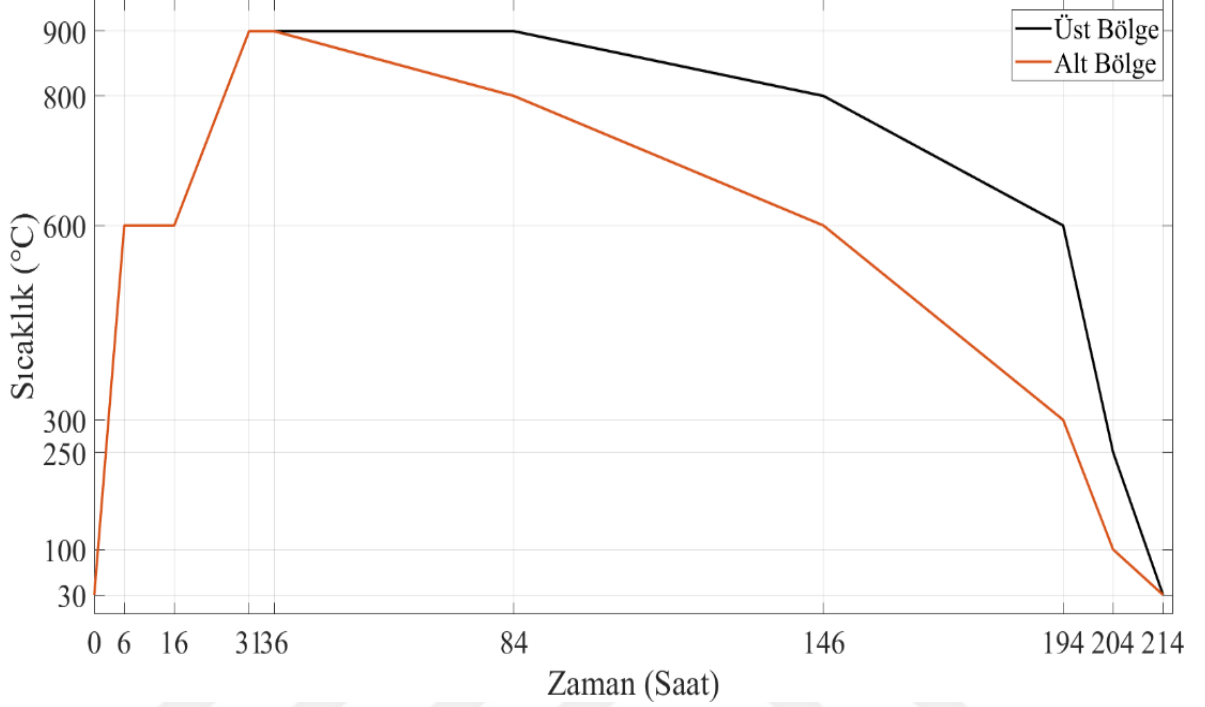
**Şekil 20.** Önreaksiyon sırasında fırının her iki bölgesindeki sıcaklık değişimi.

Önreaksiyon sonrasında  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  kristalinin büyütülmesi için takip edilen işlemler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- 1- Termal iletkenlik nedeniyle demir, indiyum ve selenyum reaksiyona girerek, selenyumun buhar basıncı yüksek değerlere çıkaracağı için fırının her iki bölgesinin sıcaklığı 6 saatte 600 °C'ye yükseltilir ve yüksek basıncın ani şekilde oluşması engellenir. İndiyum, selenyum ve demir arasındaki reaksiyon 450° C'de başlayacağı için fırın sıcaklığının ve basıncının ani biçimde yükselmesine engel olunur ve böylelikle elementler arasındaki ekzotermik reaksiyonun patlamaya neden olması ve ampule zarar verilme ihtimali ortadan kaldırılır. Fırının her iki bölümü 10 saat boyunca bu sıcaklıkta tutulur.
- 2- Fırının her iki bölümünün sıcaklığı 15 saatte 900 °C'ye çıkarılır, 5 saat bu sıcaklıkta sabit tutulur. Elementlerin homojen olarak karışabilmeleri için fırın 4 saat boyunca 45°'lik açı ile aşağı yukarı çalkalanır. Daha sonra fırın yatayla 60-70 °'lik açı yapacak şekilde sabitlenir.
- 3- Fırının üst bölgesinin sıcaklığı 48 saat 900 °C'de sabit tutulurken, fırının alt bölgesinin sıcaklığı 48 saatte 800 °C'ye düşürülür.
- 4- Fırının üst bölgesinin sıcaklığı 62 saatte 800 °C 'ye düşürülürken, fırının alt bölgesinin sıcaklığı 62 saatte 600 °C'ye düşürülür.
- 5- Fırının üst bölgesinin sıcaklığı 48 saatte 600 °C 'ye düşürülürken, fırının alt bölgesinin sıcaklığı 48 saatte 300 °C 'ye düşürülür.
- 6- Fırının üst bölgesinin sıcaklığı 10 saatte 250 °C 'ye düşürülürken, fırının alt bölgesinin sıcaklığı 10 saatte 100°C 'ye düşürülür.

7- Fırının üst bölgesinin sıcaklığı 10 saatte 30° C'ye düşürülürken, fırının alt bölgesinin sıcaklığı 10 saatte 30 °C'ye düşürülür ve fırın kapatılır.

FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> kristalinin büyütülmesi sırasında fırının alt ve üst bölgelerinin sıcaklıklarının değişimi Şekil 21'de gösterilmektedir.



**Şekil 21.** FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> kristalinin büyütülmesi sırasında fırının alt ve üst bölgelerinin sıcaklıklarının değişimi.

Sonuç olarak 214 saat ve önreaksiyonla birlikte 302 saat yani yaklaşık olarak 13 gün süren büyütme işlemi sonrası kristal büyütme işlemi tamamlanır. Ampulün bir kesici yardımı ile kesilmesi ile büyütülen külçede zorlama veya deformasyon oluşturulmadan külçe ampulden çıkarılır. Yapılacak ölçümlerin doğruluğu açısından, elde edilen külçenin kirlenmemesi önemlidir. Bu nedenle, işlemin oldukça temiz bir ortamda gerçekleştirilmesi ve külçenin oldukça temiz bir ortamda tutulması gerekir.

### **FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> Kristallerinin Karakterizasyonu**

#### **Taramalı elektron mikroskobu resimleri ve enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi sonuçlarının elde edilmesi ve değerlendirilmesi**

Büyülen FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> numunesinin yüzey morfolojisinin analizi için SEM görüntüleri kullanılmıştır. SEM sistemleri, iletken yüzeylerde daha net görüntüler alabildikleri için numunenin yüzeyi ince bir altın tabakası ile kaplanmış ve SEM görüntüleri alınmıştır. Numune yüzeyinin altınla kaplanması Atatürk Üniversitesine bağlı Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DAYTAM) gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri ise Erzurum Teknik Üniversitesine bağlı Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde

(ETÜ-YÜTAM) yer alan SEM sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan SEM sisteminin modeli Quanta FEG 250'dir. Quanta FEG 250 SEM ile yüksek vakum, düşük vakum ve çevresel taramalı elektron mikroskobu (Environmental Scanning Electron Microscope – ESEM) analizleri gerçekleştirilebilmektedir.

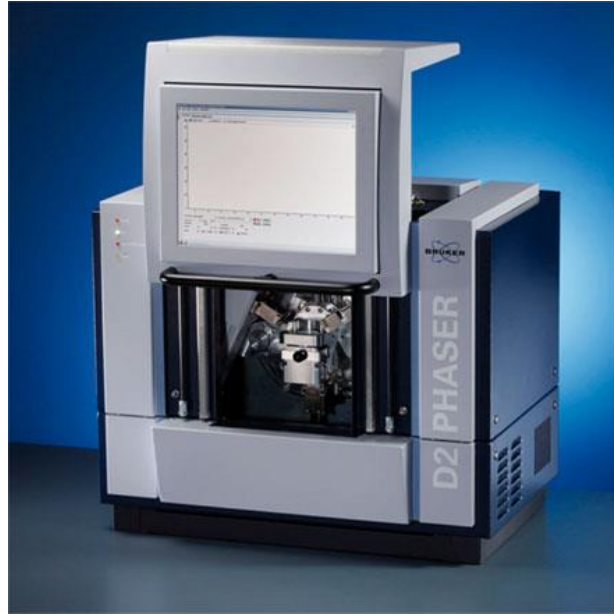
EDX analizi de yapabilen, Quanta FEG 250 SEM sistemi kullanılarak numunenin EDX ölçümü de gerçekleştirilmiş ve numunenin ölçüm alınan yüzeyinin elementer analizi nicel olarak elde edilmiştir. Ölçüm sonuçları, ağırlık yüzde (Weight Percentage - %Wt) ve atomik yüzde (Atomic Percentage - %at) birimindedir. %Wt biriminden elde edilen sonuçlar ilgili elementin ağırlığının, toplam ağırlığa oranının yüzdesini ifade ederken, %at biriminde elde edilen sonuçlar ilgili elementin atom sayısının, toplam atom sayısına oranını yüzde olarak ifade eder. Şekil 22'de kullanılan SEM sisteminin resmi gösterilmektedir.



**Şekil 22.** Kullanılan SEM sistemi.

### **X-Işını kırınımı (XRD) sonuçlarının elde edilmesi ve değerlendirilmesi**

XRD ölçümleri, okulumuz Katihal laboratuvarında yer alan Bruker D2 Phaser XRD sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan XRD sistemi Şekil 23'de gösterilmektedir.



**Şekil 23.** Kullanılan XRD sistemi.

XRD spektrumu, literatürde elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak numuneyi oluşturan elementler ve kristal yönelimleri öğrenilebilir. Kristal bölgesinin tane büyüklüğü (grain size)  $D$ , Debye-Scherrer formülü kullanılarak, Denklem 4’de gösterildiği gibi hesaplanabilir.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

Bu ifadede  $K$ , Scherrer sabitini,  $\lambda$  ölçümde kullanılan X-Işınının dalgaboyunu,  $\beta$  kırınım pikinin yarı yüksekliğindeki tam genişliğini (Full Width at Half Maximum - FWHM) ve  $\theta$ ,  $\beta$ ’ya karşılık gelen pikin Bragg kırınım açısını göstermektedir (Williamson G. B. and Smallman R. C., 1956). Hesaplamalarda kullanılan  $\beta$  değeri XRD grafiklerinden elde edilmiştir. Kristalin zorlanma derecesi,  $\varepsilon$  Denklem 5 ile hesaplanabilir.

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (5)$$

Dislokasyon yoğunluğu,  $\delta$  kristalin birim hacmi başına dislokasyon çizgi uzunluğudur, birimi lines/m<sup>2</sup>’dir. Kristalin örgü sabiti  $a$  ile gösterilmek üzere  $\delta = \frac{15\varepsilon}{aD}$  ifadesi ile veya Denklem 6’dan hesaplanabilir.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (6)$$

Tabakalı bir yapının birim alanı başına kristal sayısı ise  $N$  ile gösterilir ve Denklem 7 ile hesaplanabilir (Williamson G. B. and Smallman R. C., 1956),

$$N = \frac{t}{D^3} \quad (7)$$

Bu ifadede  $t$  numunenin kalınlığını göstermektedir. XRD spektrumları kullanılarak düzlemler arasındaki mesafe de hesaplanabilir.

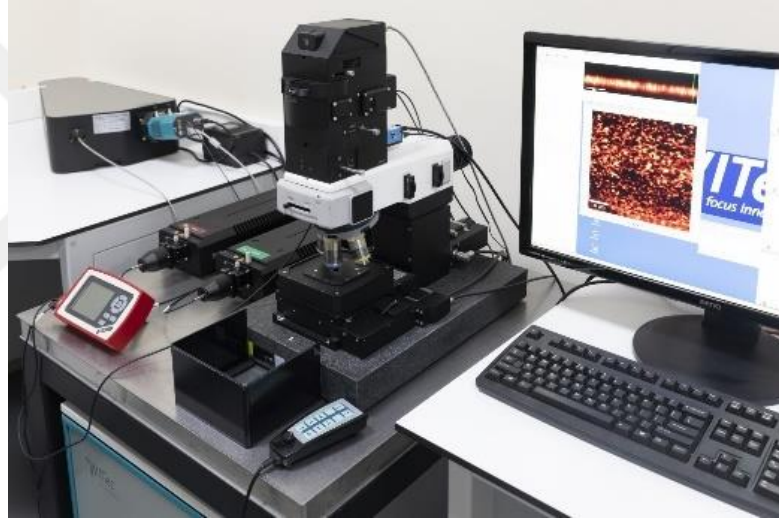
Rietveld analizi ile elde edilen, kristalin mikro gerinim veya mikro zorlanması (microstrain),  $\sigma$ , denklem 8'deki gibi ifade edilebilir (Gürbulak vd 2015).

$$\sigma^2 = \left( \frac{K\lambda}{\sin \theta} \right)^2 \left[ \left( \frac{\beta \cos \theta}{K\lambda} \right)^2 - \frac{1}{d_s^2} \right] \quad (8)$$

Bu ifadede  $d_s$ , kristal boyutunu göstermektedir.

### **Raman spektroskopisi sonuçlarının elde edilmesi ve değerlendirilmesi**

Numunede, atom veya moleküllerin yapmış olduğu bağlar hakkında bilgi edinmek için Raman ölçümü gerçekleştirilmiştir. Ölçümler DAYTAM'da, WITech alpha 300R model Mikro Raman sistemi ile gerçekleştirilmiştir. WITech alpha 300R model Mikro Raman sisteminin dalgaboyu aralığı 350nm ile 1050nm arasındadır, iki ve üç boyutlu görüntüleme yapabilir, çözünürlüğü 1 $\mu$ m'den küçüktür ve toz, katı, sıvı veya ince film analizi için kullanılabilir. Raman ölçümleri için kullanılan Mikro Raman sistemi Şekil 24'de gösterilmektedir.



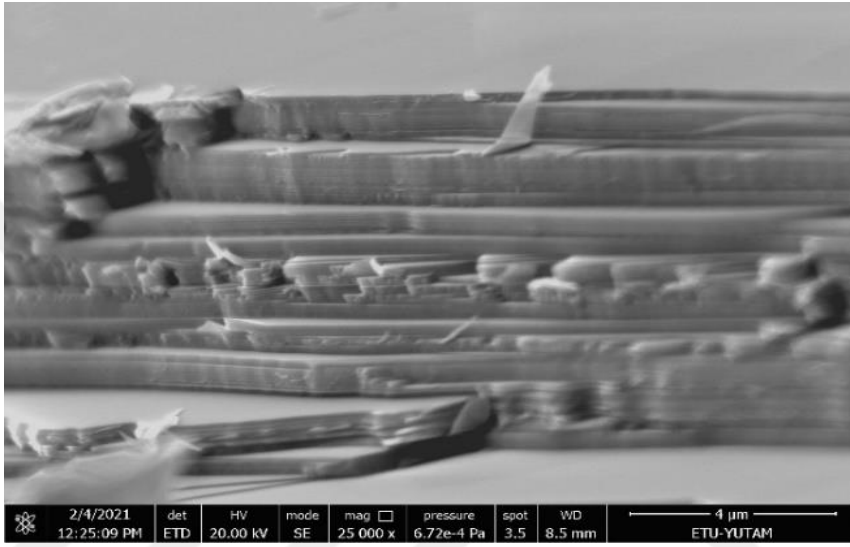
**Şekil 24.** Raman ölçümleri için kullanılan Mikro Raman sistemi.

Elde edilen Raman spektrumu, literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılarak, numunedeki atom ve moleküllerin yaptıkları bağlar incelenebilir.

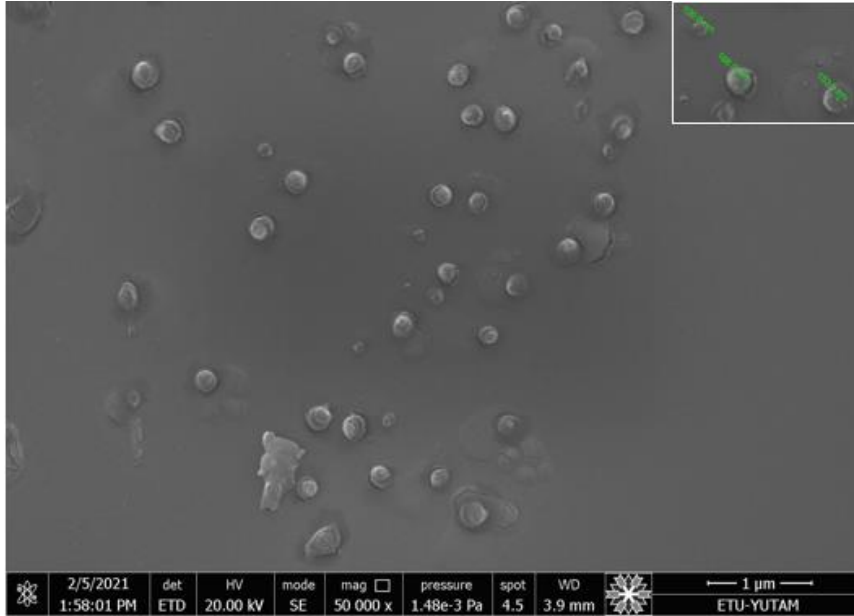
## ARAŞTIRMA BULGULARI

### SEM Görüntülerinin Analizi

Şekil 25’de modifiye edilmiş Bridgman/Stockbarger metodu ile büyütülen  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  numunesinin, Quanta FEG 250 SEM sistemi kullanılarak elde edilen kesit ve yüzey görüntüleri yer almaktadır. Şekil 25(a)’da yer alan 20 kV’da, 25000 büyütme ile elde edilen SEM görüntülerinden,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ ’ün tabakalı yapısı görülebilmektedir.



(a)



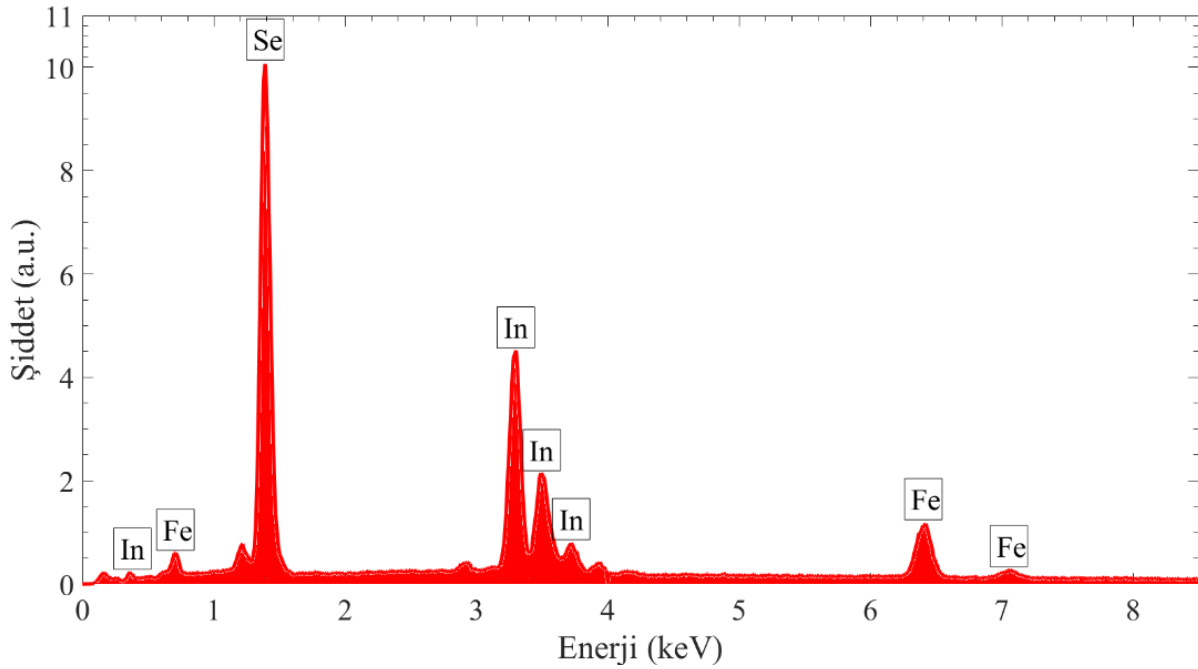
(b)

Şekil 25.  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ ’ün (a) kesit ve (b) yüzey SEM görüntüsü ve büyüklüğü.

20 kV’da, 50000 büyütme ile elde edilen Şekil 25 (b) ise numunenin yüzey morfolojisi hakkında bilgi vermektedir. Şekil 25 (b)’den, numune yüzeyinin parlak ve homojen olduğu ve yüzeydeki tanecik boyutlarının 100nm ile 160nm civarında değiştiği görülmektedir.

### EDX Spektrumunun Analizi

Şekil 26’da numunenin, Quanta FEG 250 SEM sistemi ile elde edilen EDX spektrumu görülmektedir. Şekil 26’dan selenyumun tek pik oluşturduğu ancak bu pikin baskın olduğu görülmektedir. İndiyum ve demir piklerinin ise sırasıyla dört ve üç tane oldukları ancak selenyuma nazaran çok daha küçük oldukları görülmektedir.



Şekil 26. Büyütülen  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  numunesinin EDX spektrumu.

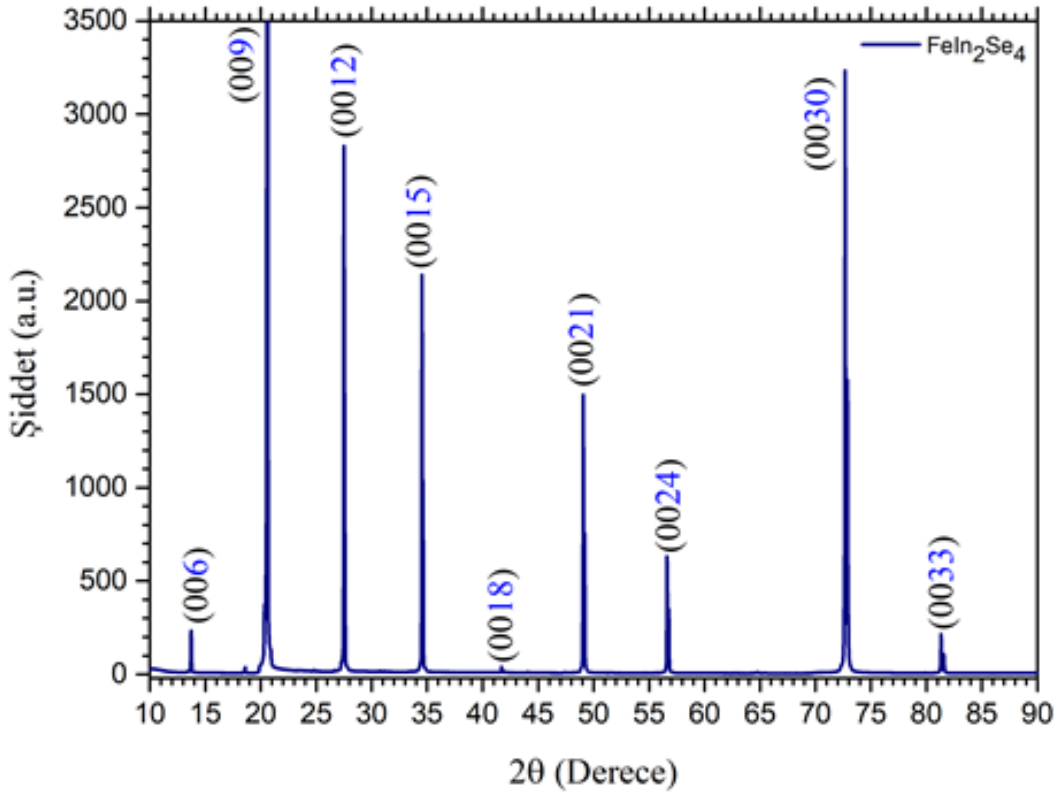
Tablo 3’de ise elementlerin, atomik yüzdeleri (%At) ve ağırlık yüzdeleri (%Wt) gösterilmektedir. Numunenin farklı bölgelerinden alınan EDX ölçümlerinden benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu numunenin homojen biçimde büyüdüğünü göstermektedir.

Tablo 3. Elementlerin, Atomik Yüzdeleri ve Ağırlık Yüzdeleri

	%At	%Wt
Demir	14,13	9,49
İndiyum	20,73	28,63
Selenyum	65,14	61,87

## XRD Spektrumunun Analizi

Şekil 27’de, modifiye edilmiş Bridgman/Stockbarger metodu ile büyütülen ve tavlanan  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  numunesinin, Bruker D2 Phaser XRD sistemi ile oda sıcaklığında elde edilen spektrumu gösterilmektedir. Ölçümler  $\text{Cu-K}\alpha$  radyasyonu ile  $1,54184\text{\AA}$  dalgaboyunda,  $4^\circ$ ’den  $90^\circ$ ’ye kadar  $0,6^\circ\text{s}^{-1}$  tarama oranı ile gerçekleştirilmiştir. XRD spektrumunun analizi ve sonuçların literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılması,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  numunesinin hegzagonal kristal yapıyı sahip olduğu ve Miller indisleri (006), (009), (0012), (0015), (0018), (0021), (0024), (0030) ve (0033) olan kristal bölgelerden oluştuğunu göstermiştir (Boledzyuk *et al.* 2016). Özellikle (009) piki, diğer piklerden çok daha yüksektir. XRD spektrumunun analizinden elde edilen verilerin özetlendiği Tablo 4’de, tüm piklerin şiddetleri daha açık biçimde sunulmuştur. (009) pik şiddetinin baskın olması, büyütülen  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  numunesinin baskın bir yönelimle büyüdüğünü göstermektedir.



Şekil 27. Numunenin XRD spektrumu.

Tablo 4’de  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  bileşiğinin Miller indisleri ( $hkl$ ),  $2\theta$  açıları, piklerin FWHM değerleri, tane büyüklükleri ( $D_{deneysel}$ ), zorlanma dereceleri ( $\epsilon$ ), mikro zorlanmaları ( $\sigma$ ), dislokasyon yoğunlukları ( $\delta$ ) ve birim alan başına kristal sayıları ( $N$ ) gösterilmektedir. Tablo 4 oluşturulurken, Scherrer sabiti 0,94, numune kalınlığı  $50\mu\text{m}$  alınmış ve Denklem 4-8’den yararlanılmıştır (Ullah *et al.* 2013).

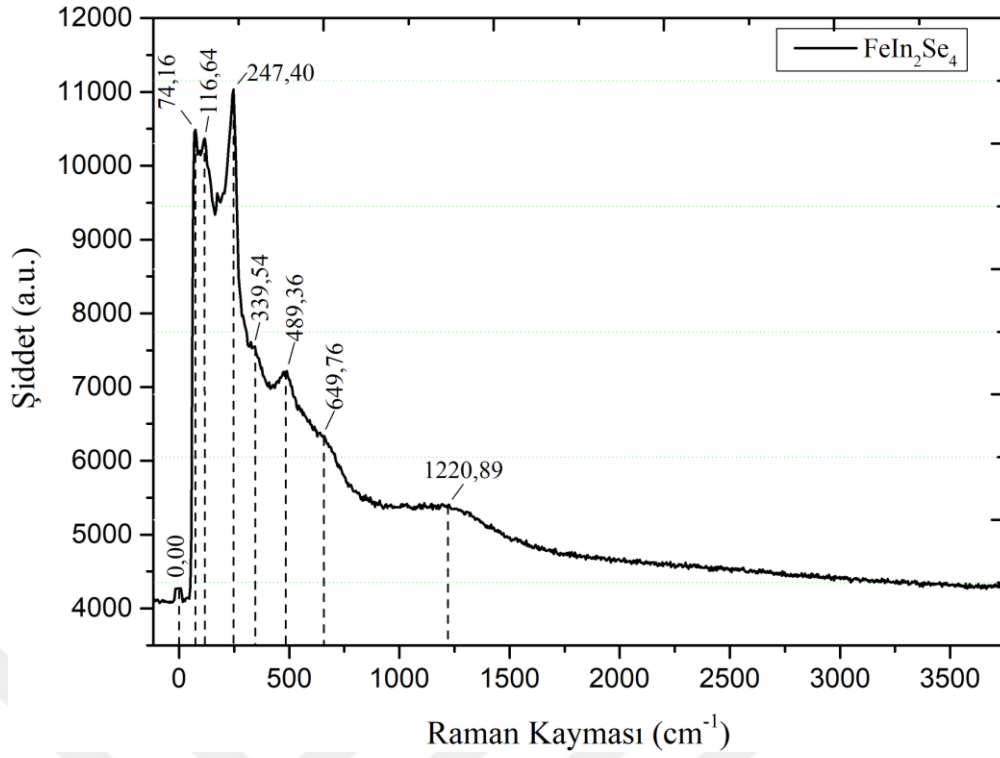
**Tablo 4.** Numunenin Bazı Kristal Özellikleri

Miller İndisleri (hkl)	2 $\theta$ (°)	Şiddet (a.u.)	FWHM (°)	D <sub>deneySEL</sub> (Å)	$\epsilon \times 10^{-4}$ (lin <sup>-2</sup> m <sup>4</sup> )	$\sigma$	$\delta \times 10^{14}$ (lin/m <sup>2</sup> )	N $\times 10^{15}$ (m <sup>-2</sup> )
0 0 6	13,7278	240,195	0,04970	1682,896	2,15303	0,292	0,35309	10,49055
0 0 9	20,5820	12669,08	0,06561	1286,361	2,81672	0,255	0,60433	23,48988
0 0 12	27,5091	2603,391	0,06386	1338,742	2,70651	0,184	0,55796	20,83908
0 0 15	34,5417	2069,92	0,05640	1541,868	2,34996	0,128	0,42063	13,64043
0 0 18	41,7140	29,56619	0,05111	1738,671	2,08396	0,094	0,33080	9,51299
0 0 21	49,0604	1464,257	0,05528	1651,214	2,19434	0,085	0,36677	11,10606
0 0 24	56,6253	664,5631	0,05764	1636,437	2,21415	0,075	0,37342	11,40964
0 0 30	72,6747	3288,453	0,06889	1496,392	2,42137	0,066	0,44659	14,92223
0 0 33	81,3310	206,9314	0,07267	1506,481	2,40516	0,059	0,44063	14,62440

Denklem 2 kullanılarak (006), (009), (0012), (0015), (0018), (0021), (0024), (0030) ve (0033) Miller indislerine sahip düzlemler için, düzlemler arası mesafe sırasıyla, 6,4506 Å, 4,3153 Å, 3,2424 Å, 2,5967 Å, 2,1653 Å, 1,8569 Å, 1,6254 Å, 1,3010 Å ve 1,1830 Å olarak elde edilmiştir. Yapılan çalışma ve incelemeler sonucunda FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>'ün örgü parametreleri a=b=4,016 Å veya a=b=4,0185 Å olarak elde edilmiştir. Örgü parametresi c ise literatürdeki çalışmalarda 34,5870 Å ve 39,2100 Å aralığında elde edilmiştir (Torres *et al.* 2006; Boledzyuk *et al.* 2016; Rzayeva 2017).

### Raman Spektrumunun Analizi

Büyütülen bileşik yarıiletkenin Raman ölçümleri, WITech alpha 300R model Mikro Raman sistemi kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Numunenin Raman spektrumunu elde etmek için bir Sentera optik düzeneği kullanılmış ve numuneyi uyarmak için 2,50 mW gücünde bir itriyum alüminyum lazerin 532 nm'deki çizgisi kullanılmıştır ve numune yüzeyindeki lazer ışığı ölçüm için en uygun boyuta getirilmiştir. Uyarma düşük güçte yapılarak numunenin kristalleşmesi önlenmiştir. Spektrumun anti-Stokes kayması ile ilgili bölümünde şiddetli seri pik çizgileri oluştuğu için spektrumun sadece Stokes kayması ile ilgili olan bölümü dikkate alınmış ve spektrum, 0 cm<sup>-1</sup> ile 3750 cm<sup>-1</sup> aralığı için çizdirilmiştir. Elde edilen Raman spektrumu Şekil 28'de gösterilmektedir.



**Şekil 28.** Numunenin Raman spektrumu.

Şekil 28’de yer alan  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ ’e ait Raman spektrumu, kristalin düşük simetrisi ve çok sayıda atom içeren birim hücresi hakkında çeşitli bilgiler sunmaktadır. Raman spektrumu, genellikle iç tabaka (intralayer) titreşimlerinden kaynaklanan dış modlardan ayrılan,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ ’ün tabakaları arası titreşim modlarını temsil eden iç modlar göstermektedir. Piklerin özellikle  $50 \text{ cm}^{-1}$  ile  $1300 \text{ cm}^{-1}$  arasında yoğunlaştığı gözlemlenmektedir. Elde edilen spektrum, literatürdeki, tabakaların iç titreşim frekanslarının  $50 \text{ cm}^{-1}$ ’in üzerinde olması gerektiği sonucu ile uyumludur (Hayek *et al.* 1973; Zirke *et al.* 1976).

Spektrumda,  $100 \text{ cm}^{-1}$  ile  $480 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki bölgede güçlü dar pikler ve  $500 \text{ cm}^{-1}$  ile  $1500 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki bölgede ise daha geniş bandlar olduğu görülmüştür. Raman çizgilerinde gözlemlenen bölünmenin, fonon dallarının Brillouin bölgesinin  $\frac{1}{4}$  noktasında katlandığı birim hücrenin dört katına tekabül ettiği kabul edilmiştir.

## TARTIŞMA VE SONUÇ

Çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanılma potansiyeline sahip üçlü yarıiletkenlerin araştırılması bilim ve teknolojinin gelişmesi için büyük öneme sahiptir. Üçlü yarıiletken olan  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  yarıiletken kristallerin büyütme metotlarının geliştirilmesi yarıiletken teknolojisine katkı sağlayacaktır. Nano teknolojik gelişmelerde, yarıiletkenlerin büyük katkı sağlaması ancak kullanılacak yarıiletkenlerin kolay büyütülebilir, yeterli büyüklükte ve uygulama alanın geniş olması ile mümkün olabilir. Bu maksatla, çok sayıda uygulama alanına sahip ve karakteristikleri tam olarak belirlenmiş üçlü yarıiletkenlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bugün önemi oldukça bilinen, güneş enerjisi uygulamalarında çalışılan başlıca malzemeler arasında üçlü yarıiletkenler yer almaktadır. Bu nedenle, güneş enerjisi uygulamalarında kullanılacak tabakalı  $\text{X}^{\text{II}}\text{In}_2\text{Se}_4$  yarıiletkenlerinin optik ve elektriksel özelliklerinin dışında, bu yarıiletken kristallerin tek doğrultuda büyütülmüş olmaları, araştırma yapılabilecek ve devre elemanı üretilebilecek büyüklükte olmaları önemlidir.

Hegzagonal yapıda kristalleşen ve uzay grubu  $P3m1$  olan  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  tabakalı yarıiletkeninin, oldukça anizotropik olan  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  birim hücresi, üç adet, dörtlü selenyum tabakasından oluşan tabakaların, Van der Waals bağları ile bağlanmasıyla oluşur. Yapısındaki kalkojen atomu (Se) nedeniyle kalkojenitler (chalcogenides) grubundadır. Ayrıca,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ , bant aralıkları 1,1 eV - 2,0 eV aralığında değişen üçlü II-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub> katmanlı bileşikler ailesine ait malzemelerden biridir. Bu katmanlı üçlü bileşikler güneş pillerinin soğurucu katmanları veya tampon katmanları olarak kullanımı için potansiyel adaylardır ve fotovoltaik uygulamalarda dikkat çekerler.  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ 'ün, Van der Waals bağları ile bağlı tabakaların uygun yöntemlerle ayrılmasıyla dikey yönde güçlü kuantum sınırlamalı iki boyutlu yapılar elde edilebilir.

Bu tez çalışması kapsamında modifiye edilmiş Bridgman/Stockbarger büyütme metodu ile elde edilen  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  üçlü bileşiğin yapısal analizi gerçekleştirilmiştir.  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ 'ün büyütülmesi sırasında, buhar basınçları yüksek elementlerin ekzotermik reaksiyonlarının neden olabileceği patlama ihtimalini ortadan kaldırmak ve reaksiyona giren elementlerin yeterince karıştırılabilmesi için önreaksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ölçümler gerçekleştirilirken, külçe kristalin ince tabakalara yarılmasıyla elde edilen numunede herhangi bir mekanik parlatmaya ihtiyaç duyulmamıştır. Kristal büyütme işlemi yaklaşık olarak 13 günde tamamlanmıştır. Isıl prob tekniği kullanılarak yapılan ölçüm sonucunda, elde edilen üçlü yarıiletken kristalin p-tipi olduğu görülmüştür.

FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> yarıiletken numunenin karakterizasyonu için X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını (EDX) ve Raman ölçümleri gerçekleştirilmiştir. FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> numunesinin yüzeyinden ve kesitinden alınan SEM görüntüleri, numune yüzeyinin oldukça pürüzsüz ve parlak olduğunu ayrıca beklenildiği gibi numunenin tabakalı yapıda olduğunu göstermiştir. Yüzeyden alınan görüntülerde tanecik boyutları 100 nm ile 160 nm civarında değişen tanecikler görülmüştür. SEM ölçümleri alınırken numunenin EDX ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Şekil 26'da FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> bileşiğinin EDX spektrumu gösterilmektedir. Kristal büyütme işleminde önem arz eden stokiyometrik oranlar belirlenirken; demir elementi ağırlıkça %9,40, indiyum elementi %28,55 ve selenyum elementi ise ağırlıkça %61,90 olarak alınmıştır. EDX sonuçlarında demir elementi ağırlıkça %9,49, indiyum elementi ağırlıkça %28,63 ve selenyum elementi ise ağırlıkça %61,87 olarak elde edilmiştir.

Numunelerin farklı noktalarından alınan ölçümler sonucunda, beklenildiği gibi oksijen pikleriyle karşılaşılmamıştır. Elde edilen spektrumda selenyumun tek pik oluşturduğu ve bu pikin baskın olduğu görülmektedir. İndiyum ve demir piklerinin ise sırasıyla dört ve üç tane oldukları ancak selenyuma nazaran daha küçük oldukları görülmektedir. EDX ölçümleri ile gerçekleştirilen elementer analizler numunenin yüksek saflıkta olduğunu göstermiştir. FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> üçlü yarıiletkenlerinin EDX analizi safsızlık oluşumu göstermemiş ve XRD kırınım pikleri de bunu doğrulamıştır.

FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> üçlü yarıiletken bileşiklerin XRD spektrumları oda sıcaklığında, Cu-K $\alpha$  radyasyonu ile 1,54184Å dalga boyunda, 4°'den 90°'ye kadar 0,6° s<sup>-1</sup> tarama oranı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD spektrumunun literatürle karşılaştırılmasıyla FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> yarıiletkenlerinin yansıma Miller indisleri (*hkl*) ve spektrumunun analizinden 2 $\theta$  açıları, piklerin FWHM değerleri, tane büyüklükleri (*D*<sub>deneysel</sub>), zorlanma dereceleri ( $\epsilon$ ), mikro zorlanmaları ( $\sigma$ ), dislokasyon yoğunlukları ( $\delta$ ) ve birim alan başına kristal sayıları (*N*) bulunmuştur. XRD analizi, FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> numunesinin hegzagonal kristal yapıya sahip olduğunu doğrulamış ve Miller indisleri (006), (009), (0012), (0015), (0018), (0021), (0024), (0030) ve (0033) olan kristal bölgelerden oluştuğunu göstermiştir.

XRD spektrumunda (009) pikinin, diğer piklerden çok daha şiddetli olduğu görülmektedir. Spektrumun analizi sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 4'de özetlenmiştir. Tablo 5'de ise bu çalışmada gözlemlenen 2 $\theta$  değerlerine karşılık literatürdeki çalışmalarda bulunan yansıma Miller indisleri gösterilmektedir.

**Tablo 5.** Çalışmada Gözlemlenen  $2\theta$  Değerleri ve Literatürdeki Çalışmalarda Bu  $2\theta$  Değerlerine Karşılık Bulunan Yansıma Miller İndisleri.

Miller İndisleri (hkl)	$2\theta$ (°)	Reil ve Haeuseler (1998)	Torres <i>et al.</i> (2006)	Bodnar <i>et al.</i> (2009)	Bodnar <i>et al.</i> (2012)	Boledzyuk <i>et al.</i> (2016)	Kushnir <i>et al.</i> (2017)	Hwang <i>et al.</i> (2020)
0 0 6	13,72788	----	----	0 0 6	0 0 6	0 0 6	0 0 6	----
0 0 9	20,58209	0 0 9	0 0 8	0 0 9	0 0 9	0 0 9	0 0 9	0 0 8
0 0 12	27,50913	0 1 5	1 0 4	0 0 12	0 0 12	0 0 12	1 0 1	1 0 4
0 0 15	34,54171	----	1 0 9	0 0 15	0 0 15	0 0 15	0 0 15	1 0 9
0 0 18	41,71400	0 1 14	----	1 0 14	1 0 14	0 0 18	0 1 14	0 1 14
0 0 21	49,06047	----	1 1 7	1 1 7	1 1 7	0 0 21	0 0 21	1 1 7
0 0 24	56,62532	----	2 0 8	2 0 8	2 0 8	0 0 24	0 0 24	2 0 8
0 0 30	72,67475	1 2 5	2 1 5	2 1 5	2 1 5	0 0 30	0 0 30	2 1 5
0 0 33	81,33108	----	----	1 0 31	1 0 31	0 0 33	----	----

Tablo 5 incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılr.

- ✓  $2\theta$ 'nın  $13,72788^\circ$  değeri için elde edilen (006) Miller indisi, Bodnar *et al.* (2009), Bodnar *et al.* (2012), Boledzyuk *et al.* (2016) ve Kushnir *et al.* (2017)'nin gerçekleştirdikleri çalışmalarla uyumludur.
- ✓  $2\theta$ 'nın  $20,58209^\circ$  değeri için elde edilen (009) Miller indisi, Reil ve Haeuseler (1998), Bodnar *et al.* (2009), Bodnar *et al.* (2012), Boledzyuk *et al.* (2016) ve Kushnir *et al.* (2017)'nin gerçekleştirdikleri çalışmalarla uyumludur.
- ✓  $2\theta$ 'nın  $27,50913^\circ$  değeri için elde edilen (0012) Miller indisi, Bodnar *et al.* (2009), Bodnar *et al.* (2012) ve Boledzyuk *et al.* (2016)'nin gerçekleştirdikleri çalışmalarla uyumludur.
- ✓  $2\theta$ 'nın  $34,54171^\circ$  değeri için elde edilen (0015) Miller indisi, Bodnar *et al.* (2009), Bodnar *et al.* (2012), Boledzyuk *et al.* (2016) ve Kushnir *et al.* (2017)'nin gerçekleştirdikleri çalışmalarla uyumludur.
- ✓  $2\theta$ 'nın  $49,06047^\circ$ ,  $56,62532^\circ$  ve  $72,67475^\circ$  değeri için sırasıyla elde edilen (0021), (0024) ve (0030) Miller indisleri, Boledzyuk *et al.* (2016) ve Kushnir *et al.* (2017)'nin gerçekleştiği çalışmalarla uyumludur.
- ✓  $2\theta$ 'nın  $81,33108^\circ$  değeri için elde edilen (0033) Miller indisi, Boledzyuk *et al.* (2016)'nin gerçekleştirdiği çalışmayla uyumludur.
- Reil ve Haeuseler (1998), Torres *et al.* (2006), Kushnir *et al.* (2017) ve Hwang *et al.* (2020)'in çalışmalarında, bu çalışmada elde edilen bazı pikler oluşmamıştır.

Sonuç olarak;  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  için bu çalışmada elde edilen tüm XRD piklerinin ve Miller indisleri, Boledzyuk *et al.* (2016) ile uyumludur ve Kushnir *et al.* (2017)'nin gerçekleştiği çalışmada sadece  $2\theta$ 'nın  $27,50913^\circ$  ve  $41,714^\circ$  değeri için elde edilen Miller indisleri farklıdır. Diğer tüm pikler için XRD piklerinin ve Miller indislerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca, baskın pik olan (009) pikinin,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  için verilen JCPDS-Card No: 00-051-0862 ile uyumlu olarak elde edildiği görülmüştür. Literatür ve JCPDS-Card'ı ile çalışmada elde edilen sonuçlar arasındaki farkın, büyütme tekniklerinin, büyütme ortamlarının ve stokiyometrik oranların farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

$\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  yarıiletkenin hegzagonal biçimde kristalleşen bir numunede örgü sabitleri  $a$ ,  $b$  ve  $c$  ile gösterilmek üzere  $a=b$  olduğu için düzlemler arası mesafe,  $d$ ,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (9)$$

ile elde edilir. Bu eşitlikte  $h$ ,  $k$  ve  $l$  Miller indislerini göstermektedir. Denklem 9 kullanılarak, hegzagonal biçimde kristalleşen  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  yarıiletkenin örgü parametresi  $c$ , (009) piki için  $c=38,83762$  Å olarak hesaplanmıştır ve literatürde (JCPDS-Card No: 00-051-0862) verilen değerlerle iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür. Tablo 6'a literatürdeki diğer çalışmalarda  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  yarıiletkeni için hesaplanan  $c$  değerleri gösterilmektedir. Bu çalışmada elde edilen sonucun, literatürdeki çalışmalarla uyumlu olduğu Tablo 6'dan görülebilir. Ayrıca, Tablo 6'a yer alan tüm çalışmalarda, X-ışını kırınımı bulguları,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  tabakalı yarıiletkenlerinin hegzagonal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu çalışma elde edilen X-ışını kırınımı bulguları da büyütülen  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  tabakalı yarıiletkenin hegzagonal yapıya sahip olduğunu göstermiştir.

**Tablo 6.** Literatürdeki Çalışmalarda  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  için Elde Edilen  $c$  Örgü Parametresi

Çalışma	$c$ (Å)
Reil ve Haeuseler (1998)	38,9750
Torres <i>et al.</i> (2006)	34,5870
Bodnar <i>et al.</i> (2012)	39,0100
Boledzyuk <i>et al.</i> (2016)	39,0594
Kushnir <i>et al.</i> (2017)	39,0231
Rzayeva (2017)	39,2100
Mammadov (2019)	39,1610
Hwang <i>et al.</i> (2020)	39,0330

Numunenin atomik ve moleküler bağları hakkında bilgi almak için gerçekleştirilen Raman ölçümleri, oda sıcaklığında Sentera optik düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uyarma dalga boyunda ışığın penetrasyon derinliğini küçük tutmak amacıyla, numune itriyum alüminyum lazerin 532 nm'deki çizgisi ile uyarılmıştır. Lazer gücü, numunenin kristalleşmesini

engelleyecek şekilde 2,50 mW olarak seçilmiştir. Numune, mikroskobun odak düzlemine yerleştirilmiş ve numune yüzeyindeki lazer ışınının çapı uygun boyuta getirilerek ölçüm alınmıştır. Ölçümler sonucunda elde edilen spektrumun anti-Stokes kayması ile ilgili bölümünde şiddetli seri pik çizgileri oluştuğu için spektrumun sadece Stokes kayması ile ilgili olan bölümü dikkate alınmış ve spektrum, 0  $\text{cm}^{-1}$  ile 3750  $\text{cm}^{-1}$  aralığı için çizdirilmiştir. Elde edilen Raman spektrumu, Şekil 28'de gösterildiği gibidir. Spektrumda, sekiz tipik titreşim piki bulunmuştur. Piklerin özellikle 50  $\text{cm}^{-1}$  ile 1300  $\text{cm}^{-1}$  arasında yoğunlaştığı görülmektedir. Spektrumda, 100  $\text{cm}^{-1}$  ile 480  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölgede güçlü dar pikler ve 500  $\text{cm}^{-1}$  ile 1500  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölgede ise daha geniş bandlar yer almaktadır. Raman spektrumu, tabakalar arası titreşim modlarını temsil eden iç modları göstermiştir. Bu modlar, titreşimlerden kaynaklanan dış modlardan ayrılmış ve spektrumlar ayrılmıştır. Raman çizgilerindeki bölünmenin, fonon dallarının Brillouin bölgesinin  $\frac{1}{4}$  noktasında katlandığı birim hücrenin dört katına tekabül ettiği kabul edilmiştir. Raman ölçümleri, gelen ışınla, molekülden saçılan ışınların enerjileri arasındaki fark hakkında bilgi verir. Bu bilgiden yararlanılarak molekülün titreşim enerji düzeyleri belirlenebilir. Ölçümler sonucunda elde edilen piklerin yükseklikleri kullanılarak tabaka sayısı da elde edilebilir. Materyalden saçılan ışınlar, elastik veya elastik olmayan saçılmalar sonucunda oluşur. Elastik saçılmalar sonucunda oluşan ışının enerjisi, gelen ışının enerjisi ile aynıken, elastik olmayan saçılmalar sonucunda oluşan ışının enerjisi, gelen ışının enerjisinden farklıdır.

Yapılan literatür araştırmasına göre daha önce Gürbulak vd (2021) makalesi dışında,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ 'ün Raman spektrumuna başka bir çalışmada yer verilmemiştir.

Modifiye edilmiş Bridgman/Stockbarger metodu kullanılarak, ön reaksiyonla birlikte 302 saatte büyütülen  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  numunesinin analizinden elde edilen sonuçlar özetle aşağıdaki gibidir.

- ✓ SEM görüntüleri, numune yüzeyinin oldukça pürüzsüz ve parlak olduğunu ayrıca beklenildiği gibi numunenin tabakalı yapıda olduğunu göstermiştir.
- ✓ EDX ve XRD analizleri sonucunda numunede herhangi bir safsızlık oluşumu gözlemlenmemiştir.
- ✓ XRD sonuçları, literatürdeki XRD çalışmalarıyla uyumlu olarak elde edilmiştir. (009) pikinin, diğer piklerden çok daha şiddetli olduğu görülmüştür.
- ✓ Elde edilen Raman spektrumunda sekiz tipik titreşim piki gözlemlenmiştir ve spektrum, tabakalar arası titreşim modlarını temsil eden iç modları göstermektedir.

Bu modlar, titreşimlerden kaynaklanan dış modlardan ayrılmış ve spektrumlar ayrılmıştır.

$\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  hakkındaki çalışmaların halen yeterli sayıda olmadığı ve ilgi çekici özellikleri nedeniyle daha fazla araştırma yapılması gerektiği yapılan literatür araştırmasından anlaşılmıştır.  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ 'nin atomik kuvvet mikroskobu (Atomic Force Microscopy-AFM) gibi temel sayılabilecek bir ölçümüne çok az sayıda çalışmada rastlanmıştır. Bu nedenle  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ 'ün büyütülmesini ve temel özelliklerini araştıran çalışmalara devam edilmelidir. Özellikle,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  yarıiletkeninin band aralığının fotovoltaik uygulamalara uygunluğu, temiz enerji uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar için de  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ 'ün incelenmesi gerektiğini göstermektedir. Ayrıca,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ 'nin zayıf Van der Waals bağları ile bağlı tabakalarının uygun bir metotla ayrılması, bu yarıiletkenin iki boyutlu yarıiletken uygulamaları için de kullanılabileceğini göstermektedir. İki boyutlu  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  tabakalarının elde edilmesi ve bu tabakaların özelliklerinin incelenmesi hakkında da çalışmalar gerçekleştirilmelidir.

## KAYNAKLAR

- Anonymous, 2005. Index of /graphics /TechNotes /WDSvsEDS. <http://www.mcswiggen.com/graphics/TechNotes/WDSvsEDS/> (28.06.2022).
- Anonymous, 2022b. Raman spektroskopisi ile ilgili temel bilgiler. <https://wiki.anton-paar.com/tr-tr/raman-spektroskopisi-ile-ilgili-temel-bilgiler/raman-spektroskopisi-uygulamalari/> (28.06.2022).
- Anonymous, 2022c. Periodic table Elements. Lenntech, <https://www.lenntech.com/periodic/elements/index.htm>, (28.06.2022).
- Aydoğan, Ş. (2011). Katıhal Fiziği, 1. baskı. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- Beşergül, B. 2022a. Raman Spektroskopisinin Teorisi. [http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/9\\_16.html](http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/9_16.html) (28.06.2022).
- Bodnar, I. V., Pauliukavets, S. A., Trukhanov, S. V., & Fedotova, Y. A. (2012). Mössbauer and magnetic studies of the ternary compound FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. *Semiconductors*, 46(5), 606-610.
- Bodnar, I. V., Pavlyukovets, S. A., Danilchik, A. V., & Lutsenko, E. V. (2011). Temperature dependence of the bandgap width in FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystals. *Journal of Applied Spectroscopy*, 78(5), 755-758.
- Bodnar, I. V., Viktorov, I. A., and Pavlyukovets, S. A. (2010). Growth, structure, and thermal expansion anisotropy of FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystals. *Inorganic Materials*, 46(6), 604-608.
- Boledzyuk, V. B., Kovalyuk, Z. D., Kudrynskiy, Z. R., Ivanov, V. I., and Shevchenko, A. D. (2016). Physical properties of layered FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystals. *Functional Materials*.
- Cedeño, C., De Delgado, G. D., Delgado, J. M., De Chalbaud, L. M., and Sagredo, V. (2005). The crystal structure of Fe<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>, a FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-related polytype. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(11), 2049-2051.
- Duman, Ç. (2008). 1300 nm dalgaboylu yarıiletken lazerlerin modellenmesi ve karakteristiklerinin incelenmesi (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Gürbulak, B., 1997. İkili (InSe:Er, GaSe, GaSe:Gd) ve Üçlü (TlGaSe<sub>2</sub>, TlGaSe<sub>2</sub>:Gd) Tek Kristallerinin Büyütülmesi Soğurma ve Elektriksel Özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Gürbulak, B., Alemdar Duman, K., and Dumanlı, M. K. (2021). Structural Characterization XIIIIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> Ternary Semiconductors Grown with Bridgman/Stockbarger Technique. *Journal of Anatolian Physics and Astronomy*, 1(2), 77-85.
- Gürbulak, B., Şata, M., Duman, S., Erzenoğlu, S. Z., ASHKHASI, A., Öztırpan, Y., ve Akça, B. GaSe: In İkili Bileşiğinin Modifiye Bridgman/Stockbarger Tekniğiyle Büyütülmesi ve Yüzey Morfolojisi. *Journal of Science and Technology of Dumlupınar University*, (2015 Özel Sayısı), 65-76.
- Hayek, M., Brafman, O., and Lieth, R. M. A. (1973). Splitting and coupling of lattice modes in the layer compounds GaSe, GaS, and GaSexS 1– x. *Physical Review B*, 8(6), 2772.
- Hwang, Y., Choi, J., Ha, Y., Cho, S., and Park, H. (2020). Electronic and optical properties of layered chalcogenide FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. *Current Applied Physics*, 20(1), 212-218.
- Jones, R. R., Hooper, D. C., Zhang, L., Wolverson, D., and Valev, V. K. (2019). Raman techniques: fundamentals and frontiers. *Nanoscale research letters*, 14(1), 1-34.

- Karthikeyan, N., Aravindsamy, G., Balamurugan, P., & Sivakumar, K. (2018). Thermoelectric properties of layered type FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> chalcogenide compound. *Materials research innovations*, 22(5), 278-281.
- Kushnir, B. V., Kovalyuk, Z. D., Katerynychuk, V. M., Netyaga, V. V., & Tkachuk, I. G. (2017). Layered crystals FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> and heterojunctions on their basis. *Functional Materials*.
- Liao, Y. (2006). *Practical electron microscopy and database. An Online Book*.
- Liu, Y., Weiss, N. O., Duan, X., Cheng, H. C., Huang, Y., and Duan, X. (2016). Van der Waals heterostructures and devices. *Nature Reviews Materials*, 1(9), 1-17.
- Mammadov, F. M. (2019). Phase diagram of the FeSe-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> system. *Azerbaijan Chemical Journal*, (3), 62-67.
- Mammadov, F. M., Amiraslanov, I. R., Imamaliyeva, S. Z., and Babanly, M. B. (2019). Phase Relations in the FeSe–FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>–FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> System: Refinement of the Crystal Structures of FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> and FeGaInSe<sub>4</sub>. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 40(6), 787-796.
- May, G. S., and Sze, S. M. *Fundamentals of Semiconductor Fabrication*, 2004.
- Meyer, U., Bühner, M., Büchter, A., Kruse-Lösler, B., Stamm, T., and Wiesmann, H. P. (2006). Fast element mapping of titanium wear around implants of different surface structures. *Clinical Oral Implants Research*, 17(2), 206-211.
- Moliner Estopiñán, C. E. (2016). Valorisation of agricultural residues (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).
- Niftiev, N. N., Alidzhanov, M. A., Tagiev, O. B., and Muradov, M. B. (2003). Electrical properties of FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystals. *Semiconductors*, 37(2), 165-167.
- Niftiev, N. N., Tagiev, O. B., and Muradov, M. B. (2008). Electrical properties of FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> layered single crystals for alternating current. *Semiconductors*, 42(3), 263-265.
- Niftiyev, N. N., Mammadov, F. M., Quseynov, V. I., & Kurbanov, S. S. (2018). AC Electrical Conductivity of FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> Single Crystals. *Semiconductors*, 52(6), 683-685.
- Özbey, K. Y. (2019). Fe katkılı ve katkısız TiGaS<sub>2</sub> tek kristallerinin büyütülmesi XRD ve Raman spektrumlarının incelenmesi (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü)
- Özürpan, Y. (2013). GaSe: In ikili bileşiğinin Bridgman/Stockbarger tekniğiyle büyütülmesi ve yüzey morfolojisi (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Range, K. J., Klement, U., Döll, G., Bucher, E., and Baumann, J. R. (1991). The crystal structure of MnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, a ternary layered semiconductor. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 46(8), 1122-1124.
- Razeghi, M. (2006). *Fundamentals of solid state engineering* (p. 30). New York: Springer.
- Reil, S., and Haeseler, H. (1998). Materials with layered structures X: subsolidus phase diagram of the system FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>–FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. *Journal of Alloys and compounds*, 270(1-2), 83-87.
- Rzayeva, A. (2017). Synthesis Of The FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> Compounds. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 4(1), 93-102.
- Stockbarger, D. C. (1936). The production of large single crystals of lithium fluoride. *Review of Scientific Instruments*, 7(3), 133-136.
- Torres, T., Sagredo, V., De Chalbaud, L. M., Attolini, G., and Bolzoni, F. (2006). Magnetic and structural characterization of the semiconductor FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. *Physica B: Condensed Matter*, 384(1-2), 100-102.

- Ullah, Z., Atiq, S., and Naseem, S. (2013). Indexing the diffraction patterns and investigating the crystal structure of Pb-doped strontium ferrites. *Journal of Scientific Research*, 5(2), 235-244.
- Williamson G. B. and Smallman R. C., III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum, *Philosophical Magazine*, Vol:1, Issue 1, p:34-36 (1956)
- Zirke, J., Frahm, G., Tausend, A., and Wobig, D. (1976). Infrared and Raman Studies of TlSe. *Physica status solidi (b)*, 75(2), K149-K152.



## ÖZGEÇMİŞ

<b>Kişisel Bilgiler</b>
Adı Soyadı: Kübra ALEMDAR DUMAN Doğum tarihi: Doğum Yeri: Uyruğu: T.C. Adres: Tel: E-mail:
<b>Eğitim</b>
Lise: Nenehatun Kız Lisesi Lisans: Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Yüksek lisans: -
<b>Yabancı Dil Bilgisi</b>
İngilizce: İyi
<b>Sertifikalar</b>