T.C. İSTANBUL KÜLTÜR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TIBi(1-x)Sb(x)Te2 KRİSTALLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cevahir EKİCİ 1009151003

Anabilim Dalı: Fizik Programı: Fizik

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Mehmet ÖZER

Aralık 2012

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimimde danışmanlığımı yapan ve bu tez çalışmasında bilgisini, deneyimini ve her türlü emeğini esirgemeyen saygı değer hocam Prof.Dr. Mehmet ÖZER'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarda, elektriksel ölçümler için Selanik Aristotle Üniversitesi'nden Prof.Dr. A.N. ANAGNOSTOPOULOS'a, X-ışınları ve SEM analizleri için Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünden Doç.Dr. Ahmet Yavuz ORAL ve Doç.Dr. Hasan ASLAN'a, optiksel ölçümler için Selanik Aristotle Üniversitesi'nden Prof.Dr. K.M. PARASKEVOPOULOS'a ve Prof.Dr. E.K. POLICHRONIADIS'e teşekkür ederim.

İstanbul Kültür Üniversitesi Fizik Bölümü ailesindeki değerli hocalarıma lisans ve yüksek lisans öğrenimim süresince öğrettikleri ve bana kazandırdıkları her şey için teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde olduğu gibi yüksek lisans öğrenimim boyunca da maddi ve manevi her hususta bana destek olan sevgili Anneme sonsuz teşekkürler...

Aralık 2012

Cevahir EKİCİ

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİiv
ŞEKİL LİSTESİ
ÖZETvi
ABSTRACTvii
1. GİRİŞ 1
2. KRİSTAL BÜYÜTME TEKNİKLERİ
2.1. Külçe (Bulk) Kristal Büyütme Teknikleri
2.2. Bridgman-Stockbarber Tekniği
3. TEORİ
3.1. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM-Scanning Electron Microscope) [17] 8
3.2. X-ışını Kırınımı (X-ray Diffraction –XRD) 12
3.3. Elektriksel İletkenlik [21]15
3.4. Katıların Optik Özellikleri [23]
4. DENEYSEL SONUÇLAR
4.1. Kristal Büyütme ve X-Işınları Kırınım Deseni Analizi
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri
4.3. Optik Özellikler
5. SONUÇLAR
KAYNAKLAR
EK – A

TABLO LÍSTESÍ

Tablo 3.1 Bazı metallerin plazma frekansı ve dalgaboyları [23].	. 29
Tablo 4.1 Malzemelerin stoyikometrileri.	. 31
Tablo 4.2 Büyütülen kristallerin <i>hkl</i> indisleri ve 2 0 açıları	. 33
Tablo 4.3 Malzemelerdeki elementlerin kütle ve atomik yüzde oranları	. 34
Tablo 4.4 Yansıma spektrumunun analizinden elde edilen parametrelerin değerleri	.41
Tablo 4.5 TlBi _(1-x) Sb _x Te ₂ ($0.4 \le x \le 1.0$) kristallerinin optik parametreleri [10]	. 41

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Külçe kristal büyütme teknikleri [11]
Şekil 2.2 Czochralski tekniği [12]4
Şekil 2.3 Czochralski tekniği ile büyütülen silisyum külçe[13]5
Şekil 2.4 Silisyum külçesinin kesilmesiyle elde edilen silisyum devre levhası [13]
Şekil 2.5 Fırın- Fırının derinliğine bağlı sıcaklık grafiği7
Şekil 2.6 Bridgman-Stockbarber tekniği ile büyütülmüş bir altın külçe [16]7
Şekil 3.1 Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi [17]9
Şekil 3.2 SEM'de gelen elektronlarla numunenin etkileşimi [17]9
Şekil 3.3 İkincil elektronların sayısına göre bölgesel tonlama [17]10
Şekil 3.4 Atom numaralarına bağlı olarak parlaklık kontrastı [17] 10
Şekil 3.5 Karakteristik x-ışınları [18]11
Şekil 3.6 X-ışınları difraktometresinin şematik gösterimi [19]13
Şekil 3.7 Örnek bir x-ışını difraktogramı [19] 13
Şekil 3.8 Atomik yüzeylerde x-ışını kırınımı [20] 14
Şekil 3.9 Sürüklenme hızının zamana göre değişimi [21] 16
Şekil 3.10 Elektronların, durulma zamanı süresince kesiti A, uzunluğu L olan sanal bir
silindirde ilerlemeleri [21]
Şekil 3.11 Ohm kanunu ölçüm düzeneği

Şekil 3.12 İki nokta yöntemi [22]
Şekil 3.13 Hareketli iki nokta yöntemi [22]22
Şekil 3.14 Dört Nokta Yöntemi [22]23
Şekil 3.15 Van der Pauw yöntemi [22]24
Şekil 3.16 Plazma yansıma kenarı [23]29
Şekil 4.1 Fırının sıcaklık profili
Şekil 4.2 TlBi _{0.90} Sb _{0.10} Te ₂ , x ekseni 20 ve y ekseni sayım
Şekil 4.3 TlBi _{0.80} Sb _{0.20} Te ₂ , x ekseni 2 θ ve y ekseni sayım
Şekil 4.4 TlBi _{0.70} Sb _{0.30} Te ₂ , x ekseni 20 ve y ekseni sayım
Şekil 4.5TlBi _(1-x) Sb _x Te ₂ kristallerinin SEM fotoğrafi a) x=0.10, b) x=0,20 c) x=0.3035
Şekil 4.6 Yukarıdaki verilen bölgelerin EDX spektrumları a) x=0.10, b) x=0,20 c) x=0.3036
Şekil 4.7 TlBi _{0.70} Sb _{0.30} Te ₂ kristalinin analitik haritalaması
Şekil 4.8 TlBi _(1-x) Sb _x Te ₂ ($0.4 \le x \le 1.0$) kristallerinin yansıma spektrumları [10]
Şekil 4.9 TlBi _(1-x) Sb _x Te ₂ (x=0.1, 0.2, 0.3) kristallerinin yansıma spektrumları40
Şekil 4.10 TlBi _{0.9} Sb _{0.1} Te ₂ için Excel-Solver yardımıyla en iyi eğri (düz çizgi) oturtulmuş
yansıma spektrumu

Enstitüsü	:	Fen Bilimleri
Anabilim Dalı	:	Fizik
Programi	:	Fizik
Tez Danışmanı	:	Prof.Dr. Mehmet ÖZER
Tez Türü ve Tarihi	:	Yüksek Lisans – Aralık 2012

ÖZET

TIBi_(1-x)Sb_(x)Te₂ KRİSTALLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Cevahir EKİCİ

Bu çalışma da TIBi_(1-x)Sb_(x)Te₂ bileşiklerinin fiziksel özellikleri incelenmiştir. Büyütülen kristallerin yapılarını kontrol etmek amacıyla X-ışınları kırınım metodu kullanılmıştır. SEM (Scanning Electron Microscope) yardımı ile de bileşikteki elementlerin atomik oranları elde edilmiştir. Büyütülen kristallerin optik ölçümleri kızılötesi (IR) bölgede yansıma spektrumları kullanılarak yapılmıştır. Kızılötesi yansıma analizleri yaklaşık 100-4500 cm⁻¹ spektral bölgede Bruker FS113V spektrometre kullanılarak ölçülen veriler yardımıyla yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda elde edilen yansıma-dalgasayısı spektrumuna en iyi eğri oturtma işlemi uygulanarak yüksek frekans dielektrik sabiti, plazma frekansı ve sönüm katsayısı gibi parametre değerleri bulunmuştur. Büyütülen kristallerin elektriksel özellikleri oda sıcaklığında ölçülmüştür.

Anahtar sözcükler: TlBiSb₂, TlBiTe₂, plasma frekansı, yüksek frekans dielektrik sabiti, sönüm katsayısı, iletkenlik.

University	:	Istanbul Kültür University
Institute	:	Institute of Sciences
Department	:	Physics
Programme	:	Physics
Supervisor	:	Prof.Dr. Mehmet ÖZER
DegreeAwarded and Date	:	M.Sc.– December 2012

ABSTRACT

PHYSICAL PROPERTIES OF TIBi(1-x)Sb(x)Te2 COMPOUNDS

Cevahir EKİCİ

In this thesis, the physical properties of $TlBi_{(1-x)}Sb_{(x)}Te_2$ compounds are examined. We have used the XRD method in order to analyze compound $TlBi_{(1-x)}Sb_{(x)}Te_2$ crystalline structure. We have also determined the atomically percentages of elements on the compound by SEM (Scanning Electron Microscope). Optical properties of the grown $TlBi_{(1-x)}Sb_{(x)}Te_2$ crystals have been examined in infrared (IR) region by using reflectivity spectra. The IR reflectivity measurements were performed by Bruker FS113V spectrometer. The experimental data are evaluated approximately in the spectral range of 100-4050 cm⁻¹. We have calculated the plasma frequency, damping coefficient and high frequency dielectric constant by the curve fitting of the reflectivity – wave number spectrum. The conductivity of the grown $TlBi_{(1-x)}Sb_{(x)}Te_2$ crystals is measured at room temperature.

Keywords: TlBiSb₂, TlBiTe₂, plasma frequency, high frequency dielectric constant, damping coefficient, conductivity.

1. GİRİŞ

Doğada bulunan katı malzemeler elektriksel özellikleriyle; iletken, yalıtkan ve yarıiletken olarak sınıflandırılabilirler. Günlük hayatta uygun koşullar altında hem iletken hem de yalıtkan özelliği (düşük sıcaklıklarda) gösterebilen yarıiletkenler endüstri alanında oldukça önemlidir. Farklı elementlerin bir araya gelmesiyle oluşan her bir farklı yarıiletkenin sahip olabileceği farklı optik ve elektrik özelliklerinin olması her zaman ilgi çekmiştir.

Teknolojik gelişimlerle birlikte ilgi odağı olan yarıiletkenler için yapılan ilk çalışmalarda kristal yapıları ve bu kristallerin erime sıcaklıkları incelenmiştir. Bu çalışmada büyütülen kristallere literatürde 1960 yılında rastlanır. E.F. Hockings ve J.G. White tarafından TlBiTe₂ ve TlSbTe₂ kristallerinin rombohedral yapıya sahip oldukları belirlenmiştir [1]. Bridgman-Stockbarger tekniği TlBiTe₂ kristalini 550°C erime sıcaklığında bekletildikten sonra 1mm/h hızla ile büyütülmüştür [2]. Daha sonra 1981 yılında Polychroniadis ve Stoemenos TlBiTe₂ kristalinin NaCl ile aynı kristal yapıya sahip olduğunu ve bu kristalin [111] yönünde uzadığını ve örgü parametrelerinin α =88°21, α_o =6,494 olduğunu belirtmişlerdir [3].

Bu çalışmaların yanı sıra optik özellikleri de incelenen TlBiTe₂ in n-tipi yarıiletken olduğu belirlenmiştir. Drude modeline göre plazma frekansı (ω_p = 1471 cm⁻¹) ve yüksek frekans dielekrik geçirgenlik katsayısı (ε_{∞} =56.0) hesaplanmıştır [4].

Tl (Thallium) elementi yüksek termoiletkenliğe sahip olduğu için termoelektrik element olarak çok ilgi görmüştür. 2005 yılında $A^{III}B^VC_2^{VI}$ birleşik ailesine ait olan Tl katkılı TlBiTe₂ ve TlSbTe₂ kristallerinin termoelektrik özellikleri incelenmiştir [6]. Aynı çalışmada bu aile dahilinde diğer kristallerin

(III=Tl, V=Sb ve Bi, Vl=Te, Se ve S) atomik ve elektronik yapıları incelenmiştir. Atomik yapı için her bir kristalin örgü parametreleri, elektronik yapısı ve enerji band aralığı belirlenmiştir. Bu kristallerin Fermi seviyesinde duyarlı bir elektronik yapıya sahip oldukları belirtilmiştir [7].

2007 yılında Paraskevopoulos ve diğerleri tarafından TlBi_(1-x)Sb_xTe₂ dört elementli kristaller büyütülmüş ve bu kristallerin optik - elektrik özellikleri incelenmiştir. Bu kristallerde x'in farklı değerleri için Bi ve Sb atomlarının oranları değiştirilerek farklı tipte yarıiletkenler elde edilmiştir. Oda sıcaklığında TlBi_(1-x)Sb_xTe₂ kristallerinin x<0,8 olduğunda n-tipi; x>0,8 olduğunda p-tipi yarıiletken olduğu bulunmuştur. Yüksek Sb içerikli kristallerde plazma frekansının attığı tespit edilmiştir. Optik özellikleri üzerinde çalışılan TlBi_(1-x)Sb_xTe₂ siteminde x=0.4, 0.5, 0.6, 0.8 ve1.0 değerleri için yansıma(R), plazma frekansı (ω_p), yüksek frekans dielektrik geçirgenliği (ε_{∞}) ve sönüm katsayısı (γ_p) gibi fiziksel parametreler hesaplanmıştır.

Bu çalışma da TlBi_(1-x)Sb_xTe₂ $(0.1 \le x \le 0.3)$ bileşikleri Bridgman tekniği kullanılarak büyültülmüş ve bazı fiziksel özellikleri incelenmiştir.

2. KRİSTAL BÜYÜTME TEKNİKLERİ

Günümüz teknolojisinde yarıiletkenlerin kullanım alanı çok geniştir. Bu nedenle istenilen bileşiğe ait tek kristal yapıdaki yarıiletkenlerin elde edilmesine çok önem verilmektedir. Tek kristal yapıdaki malzemeler, modern teknoloji sayesinde çeşitli kristal büyütme yöntemleri ile elde edilir. Kristal büyütme işlemleri çok çeşitlidir. Örneğin epitaksiyel büyütme veya külçe büyütme bunlara örnek verilebilir. Bu çalışmada külçe büyütme yöntemlerine yer verilmiştir.

2.1. Külçe (Bulk) Kristal Büyütme Teknikleri

Külçe halinde tek kristaller; eriyik büyültme, çözelti büyütme ve buhardan büyütme teknikleri ile elde edilir (Şekil 2.1).

Şekil 2.1' de belirtilmiş yöntemlerden en çok kullanılanı eriyikten tek kristal büyütme tekniğidir [11].

Bunların içinde özellikle ticari amaçlı tek kristal silisyum ve germanyum üretiminde en çok kullanılan yöntem Czochralski tekniğidir [12]. Bu yöntem ile sadece yarıiletkenler değil gümüş ve altın gibi değerli metallerde büyütülür. Çok yüksek saflıkta (yaklaşık milyonda bir safsızlık – kirlilik – atomu içeren) silisyum genellikle kuartz olan bir taşıyıcıda (crucible) eritilir (Şekil 2.2). Eğer n-tipi veya

p-tipi silisyum büyütülecekse bu aşamada bor veya fosfor gibi katkı atomları uygun oranda eklenir. Uygun kristal doğrultusunda olan bir silisyum tek kristali (çekirdek olarak adlandırılır) bu eriyik içine daldırılır ve yavaşça döndürülerek aynı anda yukarı çekilir. Bu yöntem ile silindir şeklinde çok büyük tek kristal külçe elde etmek mümkündür (Şekil 2.3). Teknolojide kullanılan silisyum devre levhası (wafer) bu külçelerin yüksek teknoloji kullanılarak kesilmesinden elde edilir (Şekil 2.4) [13].



Şekil 2.1 Külçe kristal büyütme teknikleri [11].



Şekil 2.2 Czochralski tekniği [12].



Şekil 2.3 Czochralski tekniği ile büyütülen silisyum külçe[13].



Şekil 2.4 Silisyum külçesinin kesilmesiyle elde edilen silisyum devre levhası [13].

2.2. Bridgman-Stockbarber Tekniği

Bridgman tekniğinde kristal, bir fırın içinde büyütülür. Kristalin büyüme yönü sıcaklığın negatif gradyenti ile aynı yönde olacak şekilde belirlenir. Bu yönteme göre eriyik halde bulunan kristal katılaştırılırken yatay katı-sıvı ara yüzeyi, düşey doğrultuda hareket ettirilir. Fırına yerleştirilen konik sivri uçlu taşıyıcı aşağı yönde indirilir. Bu uç ilk soğumaya başlayan yer olduğundan büyütme işleminde çekirdek görevi yapar. Bu sırada katı-sıvı ara yüzeyi, sıcaklığa bağlı olarak kontrollü bir şekilde yer değiştirir. Böylelikle eriyik halde bulunan kristal katılaşarak büyütülmüş olur [11].

Bridgman tekniğinde farklı yöntemlerle kristal büyütülebilir. Örneğin; firin sabit tutularak kristal taşıyıcı hareket ettirilebilir, kristal taşıyıcı sabit tutarak firin hareket ettirilebilir veya herhangi bir mekanik hareket olmadan sadece sıcaklık değiştirilebilir. Bunların hepsi üç temel prensibe göre uygulanır. Bunlar; yatay, dikey ve iki bölgeli Bridgman teknikleridir. Bu çalışmada dikey Bridgman-Stockbarber tekniği ile tek kristal elde edilmiştir.

Bu teknikte öncelikle tek kristal haline getirilecek malzeme vakumlanmış genellikle kuartz olan bir taşıyıcı içine konulur. Bu taşıyıcı, firin içinde malzemenin eriyebileceği mümkün sıcaklıkta sabit tutulur. Taşıyıcı kuartz dışında Pyrex, alumina veya grafit malzemelerden yapılabilir. Kuartz (erime noktası yaklaşık 1700 °C olduğundan) 1200 °C civarındaki sıcaklıklara kadar taşıyıcı olarak kullanılabilir. Kuartzdan yapılmış taşıyıcının içine malzeme konulmadan önce temizlenmelidir. Kuartz yüzeyinde bulunan yağ ve tozları temizlemek için deterjan ile yıkamak yeterlidir. Fakat yüzeyin içine işlemiş inorganik maddeler için HF içeren asitler (HF-HNO₃ ve HF-HCl) kullanılır. Yüzeyde oluşan asit izleri ise aseton gibi saf uçucu organik çözücüler ile yıkanıp; kurutularak yok edilir. Daha sonra taşıyıcı vakumlanıp; yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak organik çözücülerden de arındırılarak kullanıma hazırlanır [14,15].

Şekil 2.5' de bir fırının derinliğe bağlı sıcaklık değişimi gösterilmiştir. Bu şekilde gösterildiği gibi, alt ucu koni şeklinde olan ampul içinde kristalleştirilecek malzeme bulunmaktadır. Bu ampul fırının en yüksek sıcaklık bölgesinde; yani erime noktasından daha yüksek sıcaklıkta yaklaşık olarak 48 saat bekletilir. Böylelikle, malzemenin homojen eriyik hale getirilmesi sağlanır. Daha sonra çok düşük hızlarla (0.05 cm/h civarında) düşey aşağı salınan malzeme soğuk ortama girerek; ampulün alt ucundan kristalleşmeye başlar.



Şekil 2.5 Fırın- Fırının derinliğine bağlı sıcaklık grafiği.

Kristalleşme sürecinde kristal kusurlarını minimuma indirmek için; katı-sıvı ara yüzeyinin yatay olmasına, sistemin titreşimden korunmasına ve firin içinde hava akımının olmamasına dikkat edilmelidir. Bridgman-Stockbarber tekniği ile büyütülmüş tipik bir külçe şekil 2.6'da gösterilmektedir [16].



Şekil 2.6 Bridgman-Stockbarber tekniği ile büyütülmüş bir altın külçe [16].

3. TEORÍ

Bu bölümde deneysel verilerin analizinde kullanılan yöntemler teorik olarak kısaca anlatılmıştır.

3.1. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM-Scanning Electron Microscope) [17]

SEM taramalı elektron mikroskobu anlamına gelen ingilizce kelimelerin ilk harflerinden oluşur. İlk olarak 1935 yılında Max Knoll tarafından tasarlanmış ve denenmiştir. İlk ticari SEM ise 1965 yılında üretilmiştir.

SEM ile yüksek çözünürlüklü yüzey resmi oluşturularak malzeme analizi yapılır. SEM'de resim oluşumunu sağlamak için, analizi yapılacak numune üzerine elektron demeti gönderilir. Numuneyi oluşturan atomlar ile elektronlar arasındaki çeşitli etkileşmeler sonucunda oluşan; ikincil elektronlar, geri şaçılan elektronlar ve karakteristik x-ışınları dedektörler tarafından tespit edilir. Elde edilen verilerle resim oluşturulur. Şekil 3.1' de SEM cihazının yapısı şematik olarak gösterilmiştir.

SEM genel yapı olarak üç temel kısımdan oluşur. Bu kısımlar; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemidir. Optik kolon kısmında; elektron demeti oluşturmak için elektron tabancası, elektron demetini hizalamak için anot plakası, ince elektron demeti oluşturmak için yoğunlaştırma lensi, yoğunlaşmış demeti numune üzerine odaklamak için tarama bobinleri vardır. Görüntüleme sisteminde ise görüntü gösterimi için; geri saçılan elektron dedektörü ve ikincil elektron dedektörüne monütör bulunmaktadır.



Şekil 3.1 Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi [17].

Elektronların numune ile etkileşmesi sonucunda; x-ışınları ve elektron sinyalleri oluşur (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 SEM'de gelen elektronlarla numunenin etkileşimi [17].

İkincil elektronlar; numuneyi tarayan elektronların numuneden kopardığı elektronlardır. Tarama yapan elektronlar, numuneye çarptıklarında inelastik çarpışma yaparlar. Enerjileri atomlardaki elektronlara verilir. Bu enerji elektronların bağlanma enerjilerinden büyük olduğu için atomlardan elektron kopartır. Kopan bu elektronlara ikincil elektronlar denir.

İkincil elektronların enerjileri düşüktür. Dedektör ile toplanırlar. Çukurda kalan bölgelerden toplanan ikincil elektron sayısı, tümsekten toplanan elektron sayısından farklıdır. Bu farklılıktan yararlanılarak Şekil 3.3'de gösterilmiş olduğu üzere uygun tonlamalar yapılarak üç boyutlu görüntü oluşturulur.



Şekil 3.3 İkincil elektronların sayısına göre bölgesel tonlama [17].

Geri saçılan elektronlar numuneyi tarayan elektronların numune atomları ile elastik çarpışma yapması sonucu oluşurlar. Numune atomlarının atom sayısı arttıkça geri saçılan elektronların sayısı da artar. Bu nedenle saçılan elektronların sayısı, numunedeki atomlar hakkında bilgi verir.

Atom numarasına bağlı olarak Şekil 3.4'de gösterilmiş olduğu gibi, SEM fotoğrafında parlaklık kontrastı sağlanır.



Şekil 3.4 Atom numaralarına bağlı olarak parlaklık kontrastı [17].

EDS-EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)

Bir önceki kısımda numune yüzeyi üzerine elektron demeti gönderildiğinde ikincil elektronların oluştuğu anlatılmıştır. İkincil elektron, numune atomundan koptuğunda, atom kararlı hale geçmek ister. Bu nedenle; dış orbitaldeki bir elektron, ikincil elektronun yarattığı boşluğu doldurur. Dış orbitaldeki elektronların enerjileri, iç orbitaldeki elektronların enerjilerinden daha fazladır. Dış orbitaldeki elektronlar iç orbitale geçerken enerjilerinin bir kısmını kaybederler. Bu enerjiler atomdan x-ışını olarak salınırlar. Her atom için karakteristik olan bu enerjilere karakteristik x-ışınları denir. Orbitaller arası geçişlerde oluşan karakteristik x-ışınları, Şekil 3.5'de görüldüğü gibi adlandırılırlar [17,18].



Şekil 3.5 Karakteristik x-ışınları [18].

X-ışınları, yarıiletken dedektör tarafından algılanır ve enerji değerlerine bağlı olarak numune yüzeyi üzerinde hangi elementlerin olduğu tespit edilir. EDX spektrumu şeklinde gözlemlenir (Bak şekil 4.3). EDX spektrumlarında gösterilen piklerin altında kalan alan, numune yüzeyinde bulunan elementlerin yüzdeleri ile doğru orantılıdır. EDX dedektörünün, sadece istenilen elementin temsil ettiği x-ışınlarını dedekte etmesi ile elementin numune yüzeyi üzerindeki dağılımı belirlenir. Böylelikle istenilen elementin yüzey dağılım haritası çizilmiş olur. Bu haritaya EDX haritası denir (Bak şekil 4.4).

3.2. X-ışını Kırınımı (X-ray Diffraction – XRD)

X-ışını kırınımı yöntemi olan XRD ile maddenin sahip olduğu kristal yapı incelenir. X-ışınlarının dalga boyu 1-2 Å olup kristal yapı içindeki düzlemler arası *d* mesafesi büyüklüğünde olduğundan yapı analizinde kullanılabilir. Kristalin birim hücre parametrelerini ve atomik düzlemlerin belirlenmesini sağladığı için XRD yöntemi çokça kullanılan bir yöntemdir.

X-ışını kırınımı; Laue, dönen kristal ve toz kırınımı gibi farklı metotlarla uygulanabilir. Yapılan bu tez çalışmasında büyütülen kristallerin yapı analizinde toz kırınımı yöntemi uygulanmıştır. Tek kristal analizi Laue yöntemi kullanılarak yapılsa bile toz yönteminin kullanımı daha pratik ve kolaydır. Laue yönteminde kristal bilinen bir doğrultuda sisteme yerleştirilmektedir. Toz kırınımı yönteminde kristal yapının tek kristal, polikristal veya amorf olmasına bakılmaksızın kristal toz hale getirilir. Bu toz kristaller bir örnek taşıyıcıya yerleştirilir. XRD'de kullanılan x-ışınları, x-ışını tüpü ile elde edilir. Daha sonra oluşturulan x-ışını demeti toz kristal üzerine gönderilir (şekil 3.6). Kristale gönderilen x-ışınları kırınımı uğrar. Bu kırınım olayına x-ışını kırınımı denir. X-ışını kırınım olayı



Şekil 3.6 X-ışınları difraktometresinin şematik gösterimi [19].

Bu sistemde x-ışığı kaynağı ve dedektörler, 0^{o} den 90^{o} ye kadar döndürülür. Toz taşıyıcı gelen ışına göre θ açısı kadar döndürüldüğünde; yansıyan ışınlar ise dedektöre göre 2θ açısı kadar dönmüş olurlar. Dedektör, kırınımların sayılarını almaktadır. Aldığı bu sonuçlarla da x-ışını difraktogramı elde edilir. Şekil 3.7'de örnek bir x-ışını difraktogramı gösterilmiştir.



Şekil 3.7 Örnek bir x-ışını difraktogramı [19].

X-ışınlarının birbirine paralel olan farklı atom düzlemlerindeki kırınımı şekil 3.8'de gösterilmiştir. Paralel atom düzlemlerinden yansıyan aynı frekanslı A ve B x-ışınları arasındaki toplam yol farkı (eşitlik (3.2)), dalga boyunun tam katları olduğunda aynı fazlı olurlar (eşitlik (3.3)). Bu bağıntıya Bragg yasası denir. Böylelikle, kırınıma uğrayan dalgaların yapıcı girişim yaptıkları doğrultuları Bragg yasası belirlenir [20].



Şekil 3.8 Atomik yüzeylerde x-ışını kırınımı [20].

$$DE = EF = dsin\theta \tag{3.1}$$

$$DE + EF = 2dsin\theta \tag{3.2}$$

$$2dsin\theta = n\lambda \tag{3.3}$$

Doğada toplam 7 tane kristal sistemi vardır (kübik, tetragonal, ortorombik, rombohedral, hekzagonal, monoklinik, triklinik). Auguste Bravais'nin bulmuş olduğu 14 tane Bravais örgü vardır. Tüm malzemeler 14 tane Bravais örgü ve simetri (öteleme, tersinme, dönme ve ayna simetrisi) göz önünde bulundurulduğunda 230 tane uzay grubu içinde yer alır. Bir kristal sistemde; bir birine paralel atom düzlemleri (h,k,l) miller indisleri ile tanımlanırlar. Bu paralel düzlemler arasındaki d mesafesi ile örgü sabiti arasındaki ilişki denklem (3.4)'de kübik yapı için örnek olarak verilmiştir:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$
(3.4)

X-ışını kırınımından, Bragg yasasına uygun olarak 2θ açılasına karşılık gelen *h*,*k*,*l* miller indisleri belirlenir. Bu sayede (3.4) denklemi ile kristal yapının örgü parametresi olan *a* değeri hesaplanabilir.

3.3. Elektriksel İletkenlik [21]

Kütlesi *m* olan bir elektrona E_x büyüklüğündeki bir elektrik alan *x* yönünde uygulandığında, eksi yüklü bu parçacık üzerinde, ters yönde $F = eE_x$ değerinde bir kuvvet etkiyecektir. Newton'ın ikinci hareket yasasından ($F_x = dP_x/dt$) elektronun momentumunun *x* yönündeki değişim hızına eşittir. Böylece elektronun hızının *x* yönündeki bileşeni v_x

$$m\left(\frac{dv_x}{dt}\right) = eE_x \tag{3.5}$$

ile bulunur. Bu denklemin sağı tüm elektronlar için aynı olacağından (3.5) denklemi,

$$m\frac{d\langle v\rangle}{dt} = eE_x \tag{3.6}$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\langle v \rangle$ ortalama sürüklenme hızıdır:

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} v_{ix} \tag{3.7}$$

N toplam elektron sayısını gösterir.

Elektronların her birinin hızı, çarpışmalar arasında değişik ve çok yüksektir $(\sim 10^6 m/s)$ olmasına rağmen dışarıdan uygulanan elektrik alan sıfır ise bunların yönleri rastgele dağılacağından ortalama hız hemen hemen sıfır olur ($\langle v \rangle \approx 0$).

Parçacıklar elektrik yükü taşıdıklarından, bunların hareketi bir elektrik akımı meydana getirir. Denklem (3.6)'ya göre, ortamdaki elektrik alan eğer sıfır değilse, sürüklenme hızının ortalama değeri olan $\langle v_s \rangle$ 'nin zamana göre doğrusal olarak artması gerekir. Gerçekte ise elektronlar çarpışmalar nedeniyle daima hızlanamaz ve istatistiksel olarak sabit hız ile hareket ederler. Şekil 3.9' dan da görüleceği gibi elektronların ortala sürükleme hızı $\langle v_s \rangle$ 'nin yol boyunca karşılaşıp çarpıştıkları her engelde hemen hemen sıfıra düşüp, sonra yeniden arttığının varsayı kullanılır.



Şekil 3.9 Sürüklenme hızının zamana göre değişimi [21].

Bir elektronun kristal içerisinde yapacağı ardışık iki çarpışma arasında aldığı yola "ortalama serbest yol" denir ve genelde λ ile gösterilir. Bu ortalama serbest yolu almak için geçen süreye de ortalama serbest zaman (veya durulma zamanı) denir ve τ ile temsil edilir. Elektronun yaptığı çarpışmalar yüzünden ivmelenmediği yani sabit hız ile hareket ettiği göz önünde bulunulursa ortalama serbest yol

$$\lambda = v_r \tau \tag{3.8}$$

şeklinde yazılır.

Şekil 3.10' da birim hacimdeki saçılma merkezi sayısı N_{s_1} , ortalama serbest yol λ_1 , sağdakinde ise bunlar sırasıyla N_{s_2} ve λ_2 olsunlar. Bir elektronun çarpması olası saçılma merkezlerinin yoğunluğu sağdakinde daha büyük olduğundan $(N_{s_2} > N_{s_1})$ herhangi bir elektronun iki ardışık çarpışma arasında alacağı ortalama yol da ikinci durumda birinciye oranla daha kısa olacaktır $(\lambda_2 < \lambda_1)$. Şimdi elektronun çarpışmalar arasındaki ortalama ısıl hızını bulalım.



Şekil 3.10 Elektronların, durulma zamanı süresince kesiti A, uzunluğu L olan sanal bir silindirde ilerlemeleri [21].

Elektronların hızları gazlardaki kinetik kuram ve eşbölüşüm kuramından yararlanılırak bulunur. Yani bir parçacığın kinetik enerjisinin onun ısıl enerjisinden kaynaklandığını düşünülür. Bu ısıl enerjinin ise bir boyutta $(1/2)k_BT$ olup, gerçek bir kristal için üç boyuttan söz ettiğimizden 3 ile çarpılınca $(3/2)k_BT$ değerini kullanılır. Böylece, bir elektronun ortalama kinetik enerjileri

$$\frac{1}{2}m_e \langle v_x^2 \rangle \cong \frac{1}{2}m_e \langle v_y^2 \rangle \cong \frac{1}{2}m_e \langle v_z^2 \rangle \cong \frac{1}{2}k_B T$$
(3.9)

$$\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = \langle v^2 \rangle \tag{3.10}$$

$$\frac{1}{2}m_e v_r^2 = \frac{3}{2}k_B T \tag{3.11}$$

bağlantılarından,

$$v_r = \left[\frac{3\left(1.38 \times \frac{10^{-23} j}{K}\right)(300K)}{9.11 \times 10^{-31} kg}\right]^{1/2} \cong 1.2 \times 10^6 m/s \tag{3.12}$$

bulunur.

Elektron iyonlarla yaptığı her çarpışmada bir miktar momentum yitirir. Bu değer yaklaşık $m\langle v_s \rangle$ olduğundan, uygulanan kuvvet *demek olan* momentumun zamana göre değişim hızı (F = $\Delta p/\Delta t$), momentumdaki bu değişimin gerçekleştiği zamana oranı olan $m\langle v_s \rangle/\tau$ ile bulunur. Sürüklenme için şu devinim denklemini yazabiliriz:

$$m\frac{d\langle v_s\rangle}{dt} = eE_x - m\frac{\langle v_s\rangle}{\tau}$$
(3.13)

Denklem (3.13)'ün sağındaki ikinci terim elektronun engellerle çarpışmasından doğan ve bir tür sürtünmeye karşılık gelen kuvveti gösterir. Buradaki zaman sabiti τ 'nun sayısal değeri ne kadar büyükse elektronun hızındaki düşüşün de o denli sert olacağı anlaşılır. Denklem düzenlenirse

$$\frac{dv_s}{dt} + \frac{v_s}{\tau} = \frac{eE_x}{m} \tag{3.14}$$

olur. Buradan sürüklenme hızı hesaplanabilir:

$$v_s = \frac{eE\tau}{m} (1 - e^{-t/\tau}).$$
(3.15)

Bu son bağıntıdan da anlaşılacağı gibi zaman ilerledikçe en sondaki (eksi) üstel terim zayıflayıp sıfıra gider ve bu nedenle hızının belirli bir değerde (v_{son}) sabitleşir. Bu hız da yaklaşık 1 – 10 mm/s düzeyindedir.

Kesiti A olan ve içerisinden *i* akımı geçen bir teldeki elektriğin akım yoğunluğu

$$j = \frac{i}{A} \tag{3.16}$$

ile verilir. Kesrin payı ile paydasını ortalama serbest yol olan λ , ile çarparsak

$$j = \frac{i\lambda}{A\lambda} \tag{3.17}$$

olur. Paydadaki $A\lambda$ 'nın τ süresinde oluşan sanal silindirin hacmi V'ye, λ yolunun ortalama hız $\langle v \rangle$ ile durulma zamanı τ 'nun çarpımına eşit olduğunu, *i* akımınında durulma zamanı süresince A kesitinden geçen elektrik yükü anlamına geldiğini düşündüğümüzde A kesitinden N tane elektron, yani toplam q = Ne kadarlık yük geçmektedir:

$$j = \frac{Nel\langle v_S \rangle \tau}{\tau V} = ne\langle v_S \rangle \tag{3.18}$$

Burada birim hacimdeki elektron yoğunluğu n = N / V ile tanımlıdır. Böylece, ortalama hızın değeri yerine konularak akım yoğunluğu *j* elde edilebilir:

$$j = ne\langle v_s \rangle = ne\left(\frac{\tau e E_x}{m_e}\right) = \frac{ne^2 E_x \tau}{m_e}.$$
(3.19)

Ohm yasasının en yaygın bilinen biçimi

$$i = \frac{V}{R} \tag{3.20}$$

dir. Bu denklemde V ölçüm yapılan örneğin iki ucu arasındaki gerilimi, R bu örneğin direncini, i de ölçülen örneğin içerisinden geçen akımı göstermektedir. Ohm yasasının bir diğer gösterimi ise

$$j = \sigma E \tag{3.21}$$

denklemi ile verilir. Burada σ iletkenliktir. Bu eşitlikte denklem (3.19) kullanılısa iletkenlik

$$=\frac{ne^2\tau}{m_e}$$

bulunur.

σ

İletkenlik Ölçüm Yöntemleri [22]

• Ohm Kanunu

Bu yöntem, özdirenç ölçümünde kullanılan klasik yöntemdir. Şekil 3.11'de gösterildiği gibi, üzerinden akım geçirilen bir malzeme direnç etkisi gösterir.



Şekil 3.11 Ohm kanunu ölçüm düzeneği.

Ohm yasasına göre; uzunluğu *l* ve dik kesit alanı *A* olan bir malzemenin direnç değeri

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{V}{I} \tag{3.23}$$

bağıntısı ile verilir (ρ : özdirenç, V: potansiyel, I: akım).

Bu yöntemin yarıiletkenlerde iletkenlik ölçümlerinde gözlenen dezavantajları vardır. Kontak bölgelerinde temas direnci oluşur. Fakat bu temas direnci voltaj ölçüm problarının dışında tutulmasıyla bu etki kaldırılır. Ayrıca çok ince problar kullanılan enjeksiyon yöntemi ile akım uygulandığında; kontak direnç değişikliği oldukça azaltılır.

• İki Nokta Yöntemi

İki nokta yöntemi kullanılarak; malzeme ile bağlantı noktaları arasında oluşan temas direnci yok edilir.



Şekil 3.12 İki nokta yöntemi [22].

Şekil 3.12'deki gibi kurulu olan düzenekte malzeme içinden akım geçirilir. Fakat bağlantı noktalarında temas direnci oluştuğu için voltmetre bağlantı noktalarından devreye bağlanmaz. Şekil 3.12'de gösterildiği gibi malzemeye bağlanır. Voltaj ölçülen uçların arasındaki mesafe sabit tutulur ve malzemenin yüzeyi boyunca istenilen yerde ölçüm yapılır. Bu yöntemde kullanılan malzemenin ısınmasını önlemek için akım yeterince düşük tutulmalıdır. Voltmetrenin iç direnci çok yüksek olduğunda üzerinden akım geçmez. Ölçümler akım kontak noktalarından yeterince uzak olmalıdır. Bu yöntemin bir diğer pratik kullanımı ise bir voltaj kontağını sabit tutarak diğerini malzeme boyunca gezdirerek voltaj ölçülmesidir. Bu sistemde Şekil 3.13'de gösterilmiştir.



Şekil 3.13 Hareketli iki nokta yöntemi [22].

Bu durumda ρ özdirenci;

$$\rho = \frac{A}{I} \frac{dV}{dx} \tag{3.24}$$

olur (*A*: Dik kesit alanı, *I*: Akım, $\frac{dv}{dx}$: potansiyelin uçlar arasındaki uzaklığa bağlı değişimi).

• Dört Nokta Yöntemi

Endüstride, yarıiletken özdirenç ölçümü için en çok kullanılan yöntem dört nokta yöntemidir. Bu yöntem malzemeye zarar vermez. Fakat nokta yöntemlerinde aşırı uç basıncı uygulandığında yarı iletken malzeme fiziksel zarar görür.



Şekil 3.14 Dört Nokta Yöntemi [22].

Dört nokta yöntemi düzeneği Şekil 3.14' de verilmiştir. Dört nokta yönteminde, dış iki uçtan akım geçirilir. İç kısımdaki iki uç ile potansiyel ölçülür. Buna göre bu malzemenin özdirenci;

$$\rho = \frac{2\pi \frac{V}{I}}{\left[\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_3} - \frac{1}{(S_1 + S_2)} - \frac{1}{(S_2 + S_3)}\right]}$$
(3.25)

bağıntısı yardımıyla bulunur.

Bu yöntemin pratikte kullanımında uçlar arasındaki mesafeler eşit olacak şekilde yerleştirilirler. Uçlar arası mesafeler eşit olursa özdirenç

$$\rho = 2\pi S \frac{V}{I} \tag{3.26}$$

ile bulunur (S: uçlar arasındaki mesafe, V: potansiyel, I: akım, ρ : özdirenç).

• Van der Pauw Yöntemi

Bu yöntemde diğer yöntemlerden farklı olarak, malzemenin kalınlığı önemsenmez. Bu yöntemin uygulaması Şekil 3.15' de gösterilmiştir. Bu şekilde ince ve dikdörtgen şeklinde bir yarıiletken plaka gösterilmektedir.



Şekil 3.15 Van der Pauw yöntemi [22].

Bu şekilde gösterildiği gibi ölçülmüş olan iki direnç değeri yardımıyla, yarıiletken plakanın direnci (R_s) hesaplanabilir.

$$\exp\left(-\pi \cdot \frac{R_A}{R_S}\right) + \exp\left(-\pi \cdot \frac{R_B}{R_S}\right) = 1$$
(3.27)

Hesaplanan plaka direnci yardımıyla, plakanın özdirenci de

$$\rho = \frac{A}{L} R_S \quad \Omega.m \tag{3.28}$$

bağıntısıyla hesaplanır.

3.4. Katıların Optik Özellikleri [23]

Optik metotlar, katıların elektronik bant yapısını belirlemek için çok kullanışlıdırlar. Katıların bant yapısıyla ilgili olan dielektrik sabitini hesaplanmasında optik yansıma, geçirgenlik ve kırılma indisi deneyleri önemlidir. Dielektrik sabiti optik iletkenlikle ilgilidir. "Optik iletkenlik" terimi, değişen bir elektrik alan varlığında elektrik iletkenliği anlamına gelir. Buradaki "optik" terimi sadece görünür bölgeyi değil, tüm frekens değerlerini kapsar. Dielektrik sabiti ile optik iletkenlik arasındaki ilişkiyi yazabilmek için; elektrik alanın ω açısal frekansla salınım yaptığı kabul edilir:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t} \tag{3.29}$$

Bu dalga, iletkenliği $\sigma(\omega)$ ve dielektrik sabiti $\varepsilon(\omega)$ olan bir ortamda yayılır. Her ikiside ω 'nın bir fonksiyonudur. *L* indisi ile gösterilen dielektrik sabiti, örgü dielektrik sabiti olup; iletkenlik elektronlarını içermez.

Elektik akımı ve elektrik deplasmanı elektrik alana bağlıdır:

$$\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega) \mathbf{E}(\omega) \tag{3.30}$$

$$\mathbf{D}(\omega) = \varepsilon_L(\omega)\mathbf{E}(\omega) . \tag{3.31}$$

Genel olarak iletkenlik ve dielektrik fonksiyonları tansörlerdir. Burada ortamın isotropik olduğu kabul edilirse $\sigma(\omega)$ ve $\varepsilon_L(\omega)$ skaler olur. Böylece **D** ve **j** ise **E**'ye paralel olur.

Bir katının optik özellikleri, dielektrik sabiti ve iletkenliğine bağlıdır ve Maxwell denklemlerinde görülebilir:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}$$
(3.32)

Bu denklem CGS sisteminde yazılmıştır. Bu denklemin sağ tarafındaki ilk terim, iyon çekirdeğiyle ikinci terim ise iletkenlik elektronlarıyla etkileşimi ifade eder. Denklem (3.29) kullanılarak eşitlik tekrar düzenlenirse

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \varepsilon_{\mathrm{L}} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \sigma \mathbf{E} = \frac{1}{c} \left(\varepsilon_{\mathrm{L}} + \frac{4\pi i \sigma}{\omega} \right) \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \frac{1}{c} \varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$
(3.33)

elde edilir. Buradaki ε komplex dielektrik sabitidir:

$$\varepsilon = \varepsilon_L + \frac{4\pi i \sigma}{\omega} \,. \tag{3.34}$$

Bu temsilde iletkenlik elektronları dielektrik ortamın bir parçası olarak kabul edilirler. Bu düşünce akla yatkındır çünkü alternatif elektrik alan varlığında iletkenlik elektronları öteleme hareketi yapmadan denge konumları etrafında salınım yaparlar. Bu, elektronların serbestçe hareket ettiği DC iletkenlikteki σ ve denge konumlarında bağlı olan yüklerden kaynaklanan ε_L değerlerinden farklıdır.

Dielektrik sabiti doğrudan optik özelliklerle ilgilidir. Ortamın komleks kırılma indisi *N* olarak tanımlanır:

$$N = \sqrt{\varepsilon} = n + ik \tag{3.35}$$

burada n kırılma indisi ve k sönüm katsayısıdır. Optik deneylerinde genellikle n ve k doğrudan ölçülmez. Ölçülebilir nicelikler yansıma R ve soğurma katsayısı α değerleridir. Bunların n ve k ya bağlı ifadeleri

$$R = \left|\frac{1-N}{1+N}\right|^2 = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2}$$
(3.36)

$$\alpha = \frac{2\omega}{c}k\tag{3.37}$$

ile verilir. Denklem (3.36) dik yansıma için geçerlidir.

• Serbest Elektronların Optik Özellikleri

Saçılmaya uğrayan serbest elektronların momentuma bağlı hareket denklemini kullanalım:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e\mathbf{E} - \frac{\mathbf{p}}{\tau} \tag{3.38}$$

Bu denklemin kararlı çözümü

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t} \tag{3.39}$$

olur. Çözüm fonksiyonunu denklem (3.38) de kullanırsak

$$-i\omega\mathbf{p}(\omega) = -e\mathbf{E}(\omega) - \frac{\mathbf{p}(\omega)}{\tau}$$
(3.40)

Akım yoğunluğu $\mathbf{j} = -en\mathbf{p}/m$ eşitliğinden yararlanılarak

$$\boldsymbol{j}(\omega) = \frac{ne^2 \mathbf{p}(\omega)}{m} = \frac{ne^2 \tau}{m} \frac{\mathbf{E}(\omega)}{1 - i\omega t}$$
(3.41)

Şeklinde bulunur. Bu yüzden iletkenlik frekansa bağlıdır:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega t} . \tag{3.42}$$

Burada $\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}$, Drude modelindeki dc iletkenliktir. İletkenlik böylece karmaşık sayı ile ifade edilir:

$$\operatorname{Re}\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2}; \quad \operatorname{Im}\sigma = \frac{\sigma_0 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$
(3.43)

Gerçek kısım akımı (direncin joule ısısını (aynı fazda)) ve sanal kısım ise indüktans akımını ($\pi/2$ fazda) ifade eder.

Böylece dielektrik fonksiyonu aşağıdaki şekilde yazılır:

$$\varepsilon = \left(\varepsilon_L - \frac{4\pi\sigma_0\tau}{1+\omega^2\tau^2}\right) + \frac{4\pi i\sigma_0}{\omega(1+\omega^2\tau^2)}$$
(3.44)

Bu ve (3.35), (3.36), (3.37) denklemleri serbest elektron gazın optik özelliklerini belirler. Şimdi iki frekans aralığını inceleyelim:

a) <u>Düşük frekans bölgesi $\omega \tau \ll 1$ </u>: Bu frekans aralığında, bulunan dielektrik sabitinin gerçek kısmını ihmal edebiliriz. Böylece dielektrik sabiti

$$\varepsilon \approx i \frac{4\pi\sigma_0}{\omega} \tag{3.45}$$

olur. Denklem (3.35) kullanarak

$$n \approx k = \sqrt{\frac{\mathrm{Im}\varepsilon}{2}} = \sqrt{\frac{2\pi\sigma_0}{\omega}}$$
(3.46)

bulunur.

b) <u>Yüksek frekans bölgesi $\omega \tau \gg 1$ </u>: Bu bölge görünür ve morötesi aralıkları kapsar. Denklem (3.44) gerçek dielektrik sabitini gösterir

$$\varepsilon = \varepsilon_L - \frac{4\pi\sigma_0}{\omega^2\tau} = \varepsilon_L - \frac{4\pi ne^2}{\omega^2 m} = \varepsilon_L \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)$$
(3.47)

Burada ω_p plasma frekansıdır:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{\varepsilon_L m}.\tag{3.48}$$

Şekil 3.16 yansımanın frekansa nasıl bağlı olduğunu göstermektedir. Yansıma R, $\omega = \omega_p$ de keskin bir düşüş gösterir. Buraya Plazma yansıma kenarı adı verilir. Denklem (3.48)'de görüleceği gibi ω_p frekansı, elektron yoğunluğu n ile orantılıdır. Metallerde elektron yoğunlukları üst görünür veya morötesi bölgeye karşılık gelir (Tablo 3.1).



Şekil 3.16 Plazma yansıma kenarı [23].

	Li	Na	K	Rb
$\omega_p (10^{16} \text{s}^{-1})$	1.22	0.89	0.593	0.55
λ_p (Å)	1550	2100	3150	3400

Tablo 3.1 Bazı metallerin plazma frekansı ve dalgaboyları [23].

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Kristal Büyütme ve X-Işınları Kırınım Deseni Analizi

TlBi_(1-x)Sb_xTe₂ kristalleri, x = 0.10, 0.20, 0.30 stoyikometrilerde, Bridgman tekniği kullanılarak büyültülmüştür. Kullanılan fırının sıcaklık profili şekil 4.1'de gösterilmektedir. Kullanılan motorun hızına bağlı olarak kristal çekme (büyütme) hızı değiştirilebilir. Ticari olarak satılan Tl, Te ve Bi elementleri 99.999% saflık oranında ve Sb ise %99'dan daha iyi saflıkta (>99%) kullanılmıştır. Büyütülen kristallarin uygun stoyikometrileri tablo 4.1'de verilmiştir. Malzemeler dibinde konik uç olan kuartz ampullere konmuş ve yaklaşık 10⁻⁵ Torr altında oksijen kaynağı ile kapatılmıştır. Her ampul fırının en yüksek sıcaklığında 2 gün tutulmuş ve daha sonra oda sıcaklığına kadar yaklaşık 0.75 mm/saat hız ile çekilmiştir.



Şekil 4.1 Fırının sıcaklık profili.

TlBi _(1-x) Sb _x Te ₂	Tl	Bi	Sb	Te	
Atom kütlesi (gr)	204,38330	208,98037	121,75700	127,60000	
Ergime sıcaklığı (°C)	303,5	271,3	630,7	449,5	
	2,00%				-
	Tl	Bi	Sb	Те	Toplam
$TlBi_{0.90}Sb_{0.10}Te_2$	4,0877	3,7616	0,2435	5,1040	13,1968
$TlBi_{0.80}Sb_{0.20}Te_2$	4,0877	3,3437	0,4870	5,1040	13,0224
$TlBi_{0.70}Sb_{0.30}Te_2$	4,0877	2,9257	0,7305	5,1040	12,8479

Tablo 4.1 Malzemelerin stoyikometrileri.

Büyütülen malzemelerin yapısı X-ışını Kırınımı yöntemiyle incelenmiştir (XRD - Rigaku Dmax 2200 - Cu K α ; 1,54 Å). Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4'de büyütülen kristallere ait x-ışınları difraktogramları sırasıyla görülmektedir.



Şekil 4.2 Tl
Bi_{0.90}Sb_{0.10}Te_2, x ekseni 20 ve y ekseni sayım.



Şekil 4.3 TlBi_{0.80}Sb_{0.20}Te_2, x ekseni 20 ve y ekseni sayım.



Şekil 4.4 TIBi_{0.70}Sb_{0.30}Te_2, x ekseni 20 ve y ekseni sayım.

Büyütülen kristaller TlBiTe₂ - TlSbTe₂ sistemine ait olup her iki bileşikte aynı uzay grubundandır: $R\overline{3}m$ (rombohedral). Bu kristallerin yapısı kübik sistemin [111] doğrultusu boyunca hafifçe çekilmesi veya sıkıştırılmasıyla elde edilebilir. K.M. Paraskevopoulos ve diğerleri tarafından bu kristallerin x = 0.40, 0.50, 0.60, 0.80 ve 1.00 stoyikometrileri incelenmiştir [10]. Ek-A'da bu kristallerin x-ışınları kırınım desenleri verilmiştir. Son üç şekilde verilen malzemelere ait x-ışınları kırınım desenindeki piklerin hkl indisleri kaynak [10]'da verilen değerleri ile karşılaştırılarak bulunmuştur (Tablo 4.2). Bu sistemde daha büyük olan bizmut atomları diğerine göre daha küçük olan antimon atomları ile yerdeğiştirmektedir. Bunun sonucu olarak büyütülen kristallerin örgü sabitlerinin (doğal olarak d_{hkl} değerlerinde) hafif kayması (shift) beklenir. Tablodaki değerlerden görüldüğü gibi bu kayma x = 0.40, 0.50, 0.60, 0.80 ve 1.0 değerleri için net fakat bu çalışmada büyütülen kristaller için açık gözükmemektedir. Özellikle x = 0.10 ve 0.20 bileşiklerindeki kaymanın ters yönde olduğu dikkat çekicidir. Sonuç olarak malzemelerin istenilen stoikometrilerde büyütülemediği ve farklı stoyikometrik oranlarda Tl, Bi, Sb ve Te bileşiklerinin bulunduğu söylenebilir.

		x (Sb yüzdesi) için gözlemlenmiş d mesafesi						
hkl	0.1	0.2	0.3	0.4 [10]	0.6 [10]	0.8 [10]	1.0 [10]	
-114	3,22			3,20	3,19	3,19	3,16	
018	2,32	2,32		2,31	2,31	2,31	2,30	
-2 1 0	2,25	2,26		2,23	2,22	2,21	2,19	
0 0 12	1,92		1,93	1,92	1,93	2,01	1,93	
024	1,86		1,85	1,83	1,83	1,82	1,80	
-2 2 8	1,61	1,67	1,68	1,61	1,60	1,60	1,59	
-1 2 12		1,52		1,46		1,45	1,45	
-2 3 4		1,47		1,42			1,40	

Tablo 4.2 Büyütülen kristallerin hkl indisleri ve d mesafeleri.

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri

Büyütülen kristallerin SEM incelemeleri SEM-Philips XL 30 SFEG model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.5'de 25 kV çalışma gerilimi altında kristal yüzeylerinin genel görünümü SEM fotoğraflarıyla gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi kristaller parlak siyah (gri ton) olup tabakasal yapıya sahiptirler. Bezner yapı aynı kristal ailesinin diğer üyelerinde $(0.4 \le x \le 1.0)$ de gözlenmiştir [10].

Şekil 4.6'da bir önceki şekilde gösterilen yüzeylerden alınan Enerji Dağılım EDX spektumları verilmiştir. Büyütülen kristallerin stoyikometrileri bu spektrumlardan bulunmuştur. Tablo 4.3'de numunelerdeki elementlerin kütle ve atomik yüzde oranları verilmektedir. Tablodan görüldüğü gibi kristaller istenilen stoyikometrilerde büyütülememiştir.

Büyütülen bileşikteki elementlerinin SEM analitik haritalaması (SEM-EDS Mapping) yapılmıştır. Şekil 4.7'de TlBi_{0.70}Sb_{0.30}Te₂ kristalinin analitik haritası örnek olarak gösterilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi elementler külçe içinde çok yüksek oranda homojen dağılmakla birlikte ara ara farklılıklar göstermektedir. Diğer stoyikometrilerilerdeki bileşiklerde de aynı sonuç gözlenmiştir.

Tablo 4.3 Malzemelerdeki elementlerin kütle ve atomik yüzde oranları.

Teori

	Talyum	Bizmut	Antimon	Tellür	%
x=0,1	30,97	28,50	1,85	38,68	100
x=0,2	31,39	25,68	3,74	39,19	100
x=0,3	31,82	22,77	5,69	39,73	100

Teori

	Talyum	Bizmut	Antimon	Tellür	%
x=0,1	25,00	22,50	2,50	50,00	100
x=0,2	25,00	20,00	5,00	50,00	100
x=0,3	25,00	17,50	7,50	50,00	100

SEM Kütle Yüzdesi

Talyum	Bizmut	Antimon	Tellür	%
26,42	36,29	1,26	36,03	100
26,92	36,55	1,85	34,68	100
28,67	33,47	3,12	34,75	100

SEM Atomik Yüzde

Talyum	Bizmut	Antimon	Tellür	%
21,70	29,15	1,74	47,40	100
22,19	29,46	2,56	45,79	100
23,44	26,77	4,28	45,51	100



Şekil 4.5TlBi_(1-x)Sb_xTe₂ kristallerinin SEM fotoğrafı a) x=0.10, b) x=0,20 c) x=0.30.



Şekil 4.6 Yukarıdaki verilen bölgelerin EDX spektrumları a) x=0.10, b) x=0,20 c) x=0.30.



Şekil 4.7 TIBi_{0.70}Sb_{0.30}Te₂ kristalinin analitik haritalaması.

4.3. Optik Özellikler

Bu çalışmada büyütülen kristaller yarıiletken malzemelerdir [10]. Bu malzemelerde beklendiği üzere belirli dalga boylarında dik gelen fotonlar o maddenin yapısal özelliklerine bağlı olarak spesifik bir dalga boyu aralığında geçirgen (transparent) özellik gösterirler. Bu bölge plazma kenarı (plazma edge) olarak adlandırılır ve şekil 4.8'de görüldüğü gibi aynı kristal ailesinin diğer üyelerinde ($0.4 \le x \le 1.0$) de gözlenmiştir. Plazma kenarı bu kristallerde kızılötesi spektral bölgededir.

Denklem (3.36)'da yansıma-dalgaboyu ilişkisi verilmiştir. Bu denklemdeki büyüklükler yerine konursa yansımanın yüksek frekans dielektrik sabiti ε_{∞} , plazma frekansı ω_p ve sönüm sabiti γ değerlerine bağlı olduğu görülür. Deneysel olarak elde edilen ölçüm değerlerine oturtulan en iyi eğri ile yukarıda verilen üç parametrenin bulunması mümkündür [24-25].

TlBi_(1-x)Sb_xTe₂ (x = 0.10, 0.20, 0.30) kristallerinin optik özellikleri kızılötesi (IR) bölgede incelenmiştir. Kızılötesi yansıma ölçümleri Bruker FS113V spektrometre yardımı ile yaklaşık 100-4500 cm⁻¹ aralığında doğal (parlatılmamış) pürüzlü yüzeylerde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9'da bu kristallerin oda sıcaklığında ölçülen tipik yansıma-dalgasayısı spektrumları gösterilmektedir. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi Bi katkısı arttıkça (Sb katkısı azaldıkça) plazma minumumu (ki bu plazma kenarıyla ilişkilidir) düzleşmektedir. TlBi_(1-x)Sb_xTe₂ (x = 0.10, 0.20, 0.30) kristallerinin spektrumlarıda bu gözlemi doğrulamaktadır fakat daha önce X-ışını kırınımlarında gözlemlenen ters yönde sapma burada da gözlenmiştir.

Microsoft Excel-Solver programı kullanılarak bu yansıma spektrumlarından ε_{∞} , ω_p ve γ parametreleri bulunabilir [25]. Şekil 4.10'da TlBi_{0.9}Sb_{0.1}Te₂ kristalinin yansıma-dalga sayısı spektrumuna Excel-Solver programı yardımıyla 100-2000 cm⁻¹ aralığında en iyi eğrinin oturtulduktan sonraki halini gösterilmektedir.



Şekil 4.8 TlBi $_{(1-x)}$ Sb $_x$ Te $_2$ (0.4 $\leq x \leq 1.0$) kristallerinin yansıma spektrumları [10].



Şekil 4.9 TlBi_(1-x)Sb_xTe₂ (x=0.1, 0.2, 0.3) kristallerinin yansıma spektrumları.



Şekil 4.10 TlBi_{0.9}Sb_{0.1}Te₂ için Excel-Solver yardımıyla en iyi eğri (düz çizgi) oturtulmuş yansıma spektrumu.

Bu yansıma spektrumun analizi sonucunda elde edilen değerler aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 4.4). Bulunan sonuçlar ve aynı kristal ailesinin diğer üyelerinden $(0.4 \le x \le 1.0)$ elde edilen optik parametreler (Tablo 4.5) ile karşılaştırıldığında kabul sınırlarının çok çok üstünde olduğu görülmektedir. Her ne kadar yüzey şekli yansıma ölçümlerini etkilese bile sonuç olarak büyütme işleminde istenilen stoyikometrelerde kristal elde edilemediği ve kristal içinde diğer fazda bileşikler bulunduğu anlaşılmaktadır.

	ω_p	γ	${\cal E}_{\infty}$
	(cm^{-1})	(cm^{-1})	
$TlBi_{0.9}Sb_{0.1}Te_2$	1932	2711	26,67
TlBi _{0.8} Sb _{0.2} Te ₂	2671	13475	11,47
$TlBi_{0.7}Sb_{0.3}Te_2$	3617	10028	13,38

Tablo 4.4 Yansıma spektrumunun analizinden elde edilen parametrelerin değerleri.

Tablo 4.5 $TlBi_{(1-x)}Sb_xTe_2$ (0.4 $\leq x \leq 1.0$) kristallerinin optik parametreleri [10].

x	ωp	γp	γ0	ε_{∞}
0.4	702.5	577.5	515.6	78.4
0.5	389.2	286.3	286.3	47.6
0.6	329.0	323.1	248.1	14.4
0.8	206.3	221.7	168.8	13.2
1.0	553.7	253.0	202.3	19.0

5. SONUÇLAR

Bu çalışma da TlBi_(1-x)Sb_xTe₂ ($0.1 \le x \le 0.3$) bileşikleri Bridgman tekniği kullanılarak büyültülmüş ve bazı fiziksel özellikleri incelenmiştir.

Büyütülen malzemelerin yapısını tanımlamak için X-ışını Kırınım yöntemi kullanılmış ve kristallere ait x-ışınları difraktogramları çekilmiştir. Sonuç olarak malzemelerin istenilen stoikometrilerde büyütülemediği ve farklı stoyikometrik oranlarda Tl, Bi, Sb ve Te bileşiklerinin bulunduğu sonucuna varılmıştır.

Yüzey Taramalı Elektron Mikroskobu yardımı ile de bileşikteki elementlerin atomik oranları elde edilmiş ve bileşiklerin stoyikometrik değerlerden saptığı gözlenmiştir.

Kristallerin elektriksel iletkenlikleri sabit akım (80 mA) altında oda sıcaklığında ölçülmüştür. İletkenlikleri 900 Ω^{-1} cm⁻¹ ölçülmüştür. Bu değer literatürdeki değer (1-2 Ω^{-1} cm⁻¹) ile uyuşmamaktadır.

Kristallerinin optik ölçümleri kızılötesi (IR) bölgede incelenmiştir. Bu kristallerin kızılötesi yansıma analizleri yaklaşık 100-4500 cm⁻¹ spektral bölgede yapılmıştır. Bu çalışmada büyütülen kristallerin yansıma spektrumlarında bu ailenin diğer üyelerine nazaran plazma kenarı açık gözlenememiştir. Microsoft Excel-Solver programı kullanılarak bu yansıma spektrumlarından yüksek frekans dielektrik sabiti ε_{∞} , plazma frekansı ω_p ve sönüm sabiti γ parametreleri bulunmuştur. Bulunan sonuçlar ve aynı kristal ailesinin diğer üyelerinden ile karşılaştırıldığında kabul sınırlarının çok çok üstünde olduğu görülmektedir. Sonuç olarak büyütme işleminde istenilen stoyikometrelerde kristal elde edilemediği ve kristal içinde diğer fazda bileşikler bulunduğu anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] E.F. Hockings, J.G. White, The crystal of TlSbTe₂ and TlBiTe₂, 328, 1960.

[2] D.Coquillat, A. Pradel, G. Brun, J.C. Tedenac, Growth and Physical Properties of TlBiTe₂ Crystals, 295, 1984.

[3] E.K. Polychroniadis, J. Stoemenos, Crystal Growth and Specimen Preparation For Tem On Bulk TlBiTe₂, 388, 1981

[4] K.M. Paraskevopoulos, D. Sıapkas, N.A. Economou, Infrared Reflectivity Plazma Spectra of TlBiTe₂ Single Crystals, 229, 1984

[5] D.V. Gitsu, G.M. Dyntu, N.S. Popovich, Reactions in the Cross Section TlBiTe₂-TlSbTe₂, 1977

[6] K. Kurosaki, A. Kosuga, H. Muta, S.Yamanaka, Thermoelectric Properties of Thallium Compounds with Extremely Low Thermal Conductivity, 1502, 2005.

[7] K. Hoang, S.D. Mahanti, Atomic and Electronic Structures of Thallium-Based III-V-VI₂ Ternary Chalcogenides, 2008.

[8] B. Yan, C.X. Liu, H.J. Zhang, Theoretical Prediction of Topolojical Insulators in Thallium-Based III-V-VI₂ Ternary Chalcogenides, 2010.

[9] S.V. Eremeev, Y.M. Koroteev, E.V. Chulkov, Ternary Thallium-Based Semimetal Chalcogenides $TI-V-VI_2$ as a New Class of Three-Dimensional Topological Insulators, 594, 2010.

[10] K.M. Paraskevopoulos, E. Hatzikraniotis, E.S. Vinga, M.Ozer, A. Anagnostopoulos, E.K. Polychroniadis, n-p Transformation in $TlBi_{(1-x)}Sb_xTe_2$ System, 65, 2009.

[11] G. Müller, J. Friedrich, Crystal Growth Bulk: Methods, Elsevier, 2005.

[12] Czochralski process, http://en.wikipedia.org/wiki/Czochralski_process

[13] How Silicon Chips Are Made, http://pcplus.techradar.com/2009/05/21/how-silicon-chips-are-made/

[14] W.D. Lawson, S. Nielsen, The Art and Science of Growing Crystals, John Wiley and Sons. New York, 1966.

[15] M. Özer, Yıldız Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, "TlBiS₂ Tek Kristallerinin Büyütülmesi ve Karakterizazyonu", 1995.

[16] Au - Gold Single Crystal & Substrate, http://www.mtixtl.com/augoldsinglecrystalandsubstrate.aspx

[17] Aytekin Hitit, Malzeme Karakterizasyon Teknikleri, Taramalı Elektron
Mikroskobu Ders Notları, http://www2.aku.edu.tr/~hitit/dersler/bahar/ malzeme
%20karakterizasyon%20teknikleri/taramali%2elektron%20mikroskobu[6].pdf

[18] Energy-dispersive X-ray spectroscopy, http://en.wikipedia.org/wiki/Energydispersive_X-ray_spectroscopy

[19] William D. Callister, Materials Science and Engineering: An Introduction, Wiley & Sons, 2007.

[20] Selim Kara, X-Işınları ve Bragg Kırınımı Ders Notları,
http://skara.trakya.edu.tr/X-%C4%B1%C5%9F%C4%B1nlar%C4%B1%20Bragg
%20Compton.ppt

[21] Ercüment Akat, Katıhal Fiziği Temelleri, Papatya Yayıncılık Eğitim, 2010.

[22] W.R. Runyan, T.J. Shaffner, Semiconductor Measurements and Instrumentation, McGraw Hill, 1998.

[23] Evgeny Y. Tsymbal, Introduction to Solid State Physics Ders Notları, physics.unl.edu/.../Section%2013_Optical_Properties_of_Solids.pdf

[24] K.M. Paraskevopoulos, S.D. Siapkas, N.A. Economou, "Infrared Reflectivity Plasma Spectra of TlBiTe₂ Single-Crystals", Physica Status Solidi B-Basic Research, 124, 1984.

[25] Y. Eyidoğan, İstanbul Kültür Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, "Tl₂Te₃
 (Dithallium Tritelluride) Bileşiğinin Fiziksel Özellikleri", 2010.

$\mathbf{E}\mathbf{K} - \mathbf{A}$

Aşağıdaki bilgiler K.M. Paraskevopoulos ve diğerleri tarafından yayınlanmış [10] makalesinin basılmamış çalışmalarıdır.



TlBi _{0.6} Sb _{0.4} Te ₂					
hkl	20	d(Å)	I/Io	Ι	
-114	27,80	3,20	1,0000	19,00	
018	38,85	2,31	0,3711	7,05	
-210	40,30	2,23	0,1868	3,55	
0 0 12	47,25	1,92	0,1605	3,05	
024	49,60	1,83	0,1000	1,90	
-2 2 8	57,20	1,61	0,0895	1,70	
-1 2 12	63,70	1,46	0,0974	1,85	
-234	65,65	1,42	0,0700	1,30	



TlBi _{0.4} Sb _{0.6} Te ₂				
hkl	20	d(Å)	I/Io	Ι
-114	27,90	3,19	1,0000	16,55
018	38,90	2,31	0,3414	5,65
-210	40,50	2,22	0,1511	2,50
0012	47,00	1,93	0,1571	2,60
024	49,70	1,83	0,0816	1,35
-2 2 8	57,50	1,60	0,0816	1,35



TlBi _{0.2} Sb _{0.8} Te ₂					
hkl	20	d(Å)	I/Io	Ι	
-114	27,90	3,19	1,0000	15,20	
018	38,90	2,31	0,3257	4,95	
-210	40,70	2,21	0,1645	2,5	
0 0 12	47,00	2,01	0,1447	2,2	
024	50,00	1,82	0,0724	1,1	
-2 2 8	57,50	1,60	0,0691	1,05	
-1 2 12	63,80	1,45	0,0724	1,1	



		TISbTe ₂		
hkl	20	d(Å)	I/Io	Ι
-114	28,15	3,16	1,0000	18,35
018	39,10	2,30	0,2888	5,30
-210	41,05	2,19	0,1798	3,30
0012	47,00	1,93	0,1117	2,05
024	50,50	1,80	0,0790	1,45
-2 2 8	57,90	1,59	0,0654	1,20
-1 2 12	64,05	1,45	0,0708	1,30
-234	66,80	1,40	0,0600	1,10