

46975

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TIBiS₂ TEK KRİSTALİNİN BÜYÜTÜLMESİ
VE
KARAKTERİZASYONU

Mehmet ÖZER

F.B.E. Fizik Anabilim Dalında
hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof.Dr.Durul ÖREN

İSTANBUL, 1995

YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DİJİTALİZASYON MERKEZİ

İÇİNDEKİLER

Teşekkür	iii
Özet	v
Abstract	vi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİ	4
2.1 Kristal Büyütme	4
2.1.1 Ampulün Hazırlanması	4
2.1.2 Bridgman-Stockbarger Metodu ile Tek Kristal Büyütme	5
2.2 Yapı Analizi	6
2.2.1 Heksagonal ve Rombohedral Sistemlerinin Tanımlanması	6
2.2.2 Rombohedral - Heksagonal Dönüşüm	8
2.2.3 $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ Uzay Grubu	13
2.2.4 X-ışınları Toz Metodu	15
2.3 Elektriksel Özellikler	17
2.3.1 Özdirencin Sıcaklıkla Değişimi	17
2.3.2 Metal - Yarıiletken Kontaklar	22
2.3.3 Dört - Nokta Kontak Metodu	26
2.4 Optik Özellikler	27
2.4.1 Makroskopik Tanım	29
2.4.2 Mikroskopik Tanım	31
3. DENEY	36
3.1 TLBiS ₂ Tek Kristalinin Büyütülmesi	36
3.2 X-ışınları ölçümleri	38
3.3 Elektriksel Ölçümler	41
3.3.1 Deney Seti	41
3.3.2 Örnek Hazırlama	42
3.3.3 Elektriksel Ölçümlerin Değerlendirilmesi	43
3.4 Optik Ölçümler	49
4. SONUÇ	58
Kaynaklar	59
Ekler	63
Özgeçmiş	

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımı yaptığım Selanik Üniversitesi (Aristotle University of Thessaloniki) Fizik Bölümüne davet ettikleri ve bu tez araştırmasını üstlendikleri için, ve özellikle araştırmalarım boyunca bana gösterdikleri destek, yardım, verimli yorumlar ve sıcak dostluklarından dolayı sayın hocalarım Assos.Prof.E.K.Polychroniadis'e, Ass.Prof.K.M.Paraskevopoulos'a, Assos.Prof.A.N.Anagnostopoulos'a ve Assos.Prof.S.Kokkou'ya en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Selanik'te kaldığım dokuz ay boyunca bana ev sahipliği yapan Elektron Mikroskop Laboratuvarındaki tüm arkadaşlarıma, gösterdikleri yakınlıktan, her türlü yardımdan ve dostluklarından dolayı tüm kalbimle teşekkür ederim.

Benim için çok değerli olan bu imkanı sağlayan tez danışmanım Prof.Dr.D.Ören'e, Balkan Fizik Birliği Başkanı Prof.Dr.G.Akdeniz'e, Prof.Dr.Y.Skarlatos'a ve Prof.Dr.M.Arık'a gösterdikleri her türlü destekten dolayı en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin Türkçe yazımında bilgilerinden yararlandığım sayın hocam Prof.Dr.E.Çingir'ya ve tezimin yazımı sırasında büyük emeği olduğuna inandığım sevgili arkadaşım Yrd.Doç.Dr.I.Karabay'a çok teşekkür ederim.

Bu tezin hazırlanması süresince desteğinden dolayı Balkan Fizik Birliğine ve Boğaziçi Üniversitesi Türk-Balkan Fizik Araştırma ve Uygulama Merkezine teşekkürlerimi sunarım.

Anne ve Babama



ÖZET

$TIB^VC_2^{VI}$ (B = Bi, Sb, C = S, Se, Te), üç elementli yarıiletken bileşik ailesi PbS, PbSe ve PbTe bileşikleri ile benzer elektron yapısına sahiptir. Bu ailenin fiziksel ve yapısal özelliklerinin incelenmesi yaklaşık kırk yıldır sürmektedir.

Bu araştırma özellikle $TiBiS_2$ bileşiği üzerinde odaklanmıştır. $TiBiS_2$ bileşiği yukarıda tanımlanan kristal ailesinin bir üyesidir. Aynı zamanda periyodik cetvelde Talyumun Kurşun'dan önce ve Bizmut'un Kurşun'dan sonra gelmesi nedeniyle Kurşun sülfür (PbS) ile benzer elektron yapısına sahiptir. Bu çalışmada $TiBiS_2$ bileşiğinin külçe (bulk) özellikleri incelenmiştir. $TiBiS_2$ tek kristali modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger metodu ile stoikometrik eriyikten başlangıç elementlerinin doğrudan reaksiyonları ile büyütülebilir. X-ışınları toz difraksiyon çalışmaları $TiBiS_2$ 'nin [111] doğrultusunda hafifçe bozulmuş kübik kristale çok yakın rombohedral bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir.

Büyütülen tabakasal yapıya sahip $TiBiS_2$ bileşiklerinin hepsinden elektrik ve optik ölçümler için örnekler hazırlanmıştır. Elde edilen her tek kristalden üç örnek alınmıştır. Bunlardan biri tabakalara paralel elektriksel iletkenlik ölçümleri, diğeri tabakalara dik elektriksel iletkenlik ölçümleri ve üçüncüsü ise optik ölçümler için düşünülmüştür. 10 ila 350 K arasındaki bölgede elektriksel iletkenliğin ve anizotropinin sıcaklığa bağlılığı çalışılmıştır. Enfraruj (IR) yansıma spektrumundan taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak elektron etkin kütlesi hesaplanmıştır. Enfraruj (IR) yansıma ölçümleri bir spektrofotometre (Bruker FS113V) yardımıyla 400 - 5500 cm^{-1} spektral bölgede oda sıcaklığında kaydedilmiştir.

ABSTRACT

Semiconductive ternary compounds of type $TIB^VC_2^{VI}$ (B = Bi, Sb, C = S, Se, or Te) are isoelectron analogous of PbS, PbSe, and PbTe compounds. The investigation concerning the structural and physical properties of this family span nearly 40 years.

In particular this research focuses on $TiBiS_2$, the compound of $TiBiS_2$ belongs to the family that described above. It is also an isoelectronic analogue of PbS as Ti precedes an Bi follows Pb in the periodic table. In this work, we worked on $TiBiS_2$ bulk materials. The single crystals of $TiBiS_2$ were grown by the modified Bridgman-Stockbarger method from the stoichiometric melt prepared by direct reaction of the starting elements. Preliminary x-ray powder diffraction studies was found that $TiBiS_2$ has a rhombohedrally distorted cubic lattice.

Samples of each of the grown layered $TiBiS_2$ compounds were prepared for electrical measurements and optical measurements. From each crystal we prepared three samples, one of them for electrical conductivity measurements parallel to the layers, the other one for electrical conductivity measurements perpendicular to the layers, and the third one for optical measurements. The temperature dependence of the electrical conductivity and anisotropy were studied in the temperature range 10 -350 K. From the reflectivity spectra in IR the electron effective mass dependence on carrier concentration was calculated. The IR reflectivity measurements were performed on a Bruker FS113V spectrophotometer in the spectral region $400-5500\text{ cm}^{-1}$. The reflection spectra were recorded at room temperature.

1. GİRİŞ

Son yirmi yıl içerisinde, evimizde kullandığımız en basit elektronik cihazdan, uzay teknolojisinde kullanılan karmaşık devrelere kadar uzanan çok geniş spektrumda alınan başarılı yol, geçmişi yaklaşık yarım yüzyıl öncesine dayanan yarıiletken malzemeler üzerinde yapılan temel araştırmalara dayanmaktadır. Yarıiletken malzemeler üzerinde yapılan araştırmalarda, IV grup elementlerinden Silisyum ve Germanyum başlangıçta en çok ilgi çeken ve dikkate alınan yarıiletken malzemeler olmuşlardır. Silisyum ve Germanyum'dan sonra araştırma altına alınan yarıiletken malzemeler, III. grup ve V. grup elementlerinin bir araya gelmesiyle oluşan ve III-V (üç-beş) bileşikleri diye adlandırılan, InSb[31] ve GaAs gibi iki elementli bileşiklerdir. Ve daha sonra ZnS ve CdS gibi II-VI (iki-altı) bileşikleri, ve SiC gibi IV-IV (dört-dört) bileşikleri bu tarihsel gelişme içerisinde araştırılmış ve araştırılmaktadırlar.

Bütün yarıiletkenler aynı özellikleri göstermezler. Valans bandının en üst noktası ile iletkenlik bandının en alt noktası arasındaki bölge olarak tanımlanan yasak enerji aralığı yaklaşık 0.5 eV veya daha küçük olan yarıiletkenlere dar yasak enerji aralıklı yarıiletkenler (Narrow band-gap semiconductors) adı verilir[41]. Bu büyüklüğü diğer yarıiletken malzemelerle kıyaslayacak olursak, örneğin oda sıcaklığında Silisyum'un yasak enerji aralığı yaklaşık 1.1 eV'dur. Dar yasak enerji aralıklı yarıiletkenler sıcaklık, dış magnetik alanlar ve gerilme gibi dış etkilere karşı hassastırlar. Dış etkilere gösterdikleri hassasiyetten dolayı bu malzemeler gelecekte çok çeşitli algılayıcıların yapılmasında yer alacak güçlü adaylardandırlar. Temel kullanım alanı olan enfraruj algılayıcı ve yayıcı yapımından başka, dar yasak enerji aralıklı yarıiletkenler magnetorezistive, Hall effect, termoelektrik ve yarıiletken çekme cihazlarında uygulama alanına veya potansiyeline sahiptirler. Bu grubun en önemli kullanım alanı olan enfraruj (IR) dedektörlerinin askeri ve barış amaçlı çok geniş kullanım alanları vardır. Örneğin, askeri amaçlı olarak gece görüş (mermi nişanlama) ve algılama cihazlarında, barış amaçlı olarak ise uzaklık ölçümlerinde ve korunma sistemlerinde kullanılırlar.

Dar yasak enerji aralıklı yarıiletkenler çok uzun zamandan beri kullanılmaktadırlar. Tarihteki bunlara ait ilk kayıtlar, Mısır'lı kadınların Galen (Galena-PbS)'i göz kalemi olarak kullanmalarındadır. Galen daha sonra ilk kristal dedektörlerde kristal olarak kullanıldı. PbS, PbSe ve PbTe bileşiklerini de içeren IV-VI kurşun tuz ailesinin bir üyesidir. Bunlar enfraruj dedektörlerinin yapımında kullanılmaktadırlar, fakat günümüzde başlıca kullanım alanları laserlerdir[30].

Son yıllarda yarıiletken karakterizasyonu gösteren üç elementli bileşikler üzerinde yapılan araştırmalarda, bu materyallerin pratik uygulamalarla ilgili olarak aşırı derecede ümit verici gözükme ve diğer yandan yarıiletken özelliklerinin yeterli araştırılmamasından dolayı artan bir ilgi vardır. Bu gibi kompleks bileşikler daha ileride farklı özelliklere sahip yarıiletken malzeme araştırmalarına yol göstereceklerdir. Yalıtkan alt tabakalar üzerinde ince tabaka formunda olan üç elementli bileşiklerin özellikleri, mikrofilm elektronik parçalarının daha hızlı büyütülmesinden dolayı bilhassa önemlidir[51].

$TIB^VC_2^{VI}$ ($B = Bi, Sb, C = S, Se, Te$), üç elementli yarıiletken bileşik ailesi PbS , $PbSe$ ve $PbTe$ bileşikleriyle benzer elektron yapısına sahiptir. Bu ailenin fiziksel ve yapısal özelliklerinin incelenmesi yaklaşık kırk yıldır sürmektedir. Bu zaman boyunca gösterdikleri foto hassasiyetten dolayı bu bileşiklerin bazıları enerji dönüştürücü (güneş hücreleri), foto hedefler, enterüptör ve anahtarlama hızlı cevap verme, ve kesici gibi ilginç uygulama alanlarında kullanılmak üzere teklif edildiler[20,21]. Bunlardan başka, bu materyallerin yüksek termoelektrik etkileri bunların soğutma (cooling) uygulamalarında kullanılmasına olanak vermektedir[54]. Bunlar aynı zamanda metalik olmayan süperiletkenler olarak tanımlanmaktadır[22]. Bu materyallerin en ilginç özellikleri enfraruj akustik ve optik materyaller olarak sınıflandırılmalarıdır. Bu yüzden singal devreleri, sapırtıcı (deflector), modulatör ve düzenleyici filtre (tuned filter) gibi aygıtların yapımında kullanılırlar.

Bu materyallerin her ne kadar muhtelif uygulamaları önerilmiş ise de bu materyallerle ilgili yayınlar çok azdır. Bu materyallerin bazılarının yapısal özellikleri incelenmiştir. Yapısal özellikleri çalışılan kristaller $TiBiTe_2$ [23,42,43], $TiBiS_2$ [15,27,36], $TiBiSe_2$ [28,32,45,49], $TiSbSe_2$ [55] ve $TiSbS_2$ [15,45,58]'dir. Aynı zamanda $TiSbS_2$ [7,11,16], $TiBiSe_2$ [16,29,32,33,34] ve $TiBiTe_2$ [2,13,52]'nin bazı elektriksel özellikleri de araştırılmıştır. $TiSbS_2$ 'nin fotoiletkenlik[12,57], UV[46] ve IR[47] bölgelerinde yansıma gibi optik özellikleri de araştırılmıştır. Bunlara ek olarak, $TiBiTe_2$ 'nin enfraruj bölgedeki özellikleri çalışılmıştır[37]. Bu bölgedeki optik ölçümlerden taşıyıcı etkin kütlesi[39], saçılma mekanizması[38] ve maddenin yasak enerji aralığı[40] gibi temel elektronik özellikler bulunmuştur.

Bu araştırma özellikle $TiBiS_2$ bileşiği üzerinde odaklanmıştır. $TiBiS_2$ bileşiği yukarıda tanımlanan kristal ailesinin bir üyesidir. Aynı zamanda periyodik cetvelde Talyumun Kurşun'dan önce ve Bizmut'un Kurşun'dan sonra gelmesi nedeniyle Kurşun sülfür (PbS) ile benzer elektron yapısına sahiptir. Bu çalışmada $TiBiS_2$ bileşiğinin külçe (bulk) özellikleri incelenmiştir. $TiBiS_2$ tek kristali modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger metodu ile stoikometrik eriyikten başlangıç elementlerinin doğrudan reaksiyonları ile büyütülebilir. X-ışınları toz difraksiyon çalışmaları $TiBiS_2$ 'nin [111] doğrultusunda hafifçe

bozulmuş kübik kristale çok yakın rombohedral bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda yukarıda tanımlanan bileşik ailesi değişik kristal yapılara sahiptir. Kübik, rombohedral, heksagonal, ortorombik, ve monoklinik yapılar oda sıcaklığında ve üstünde yayımlanmıştır[22,28,45].

Büyütülen tabakasal yapıya sahip $TlBiS_2$ bileşiklerinin hepsinden elektrik ve optik ölçümler için örnekler hazırlanmıştır. Elde edilen her tek kristalden üç örnek alınmıştır. Bunlardan biri tabakalara paralel elektriksel iletkenlik ölçümleri, diğeri tabakalara dik elektriksel iletkenlik ölçümleri ve üçüncüsü ise optik ölçümler için düşünülmüştür. 10 ila 350 K arasındaki bölgede elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı ve anizotropi katsayısı incelenmiştir. Enfraruj (IR) yansıma spektrumundan taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak elektron etkin kütlesi hesaplanmıştır. Enfraruj (IR) yansıma ölçümleri bir spektrofotometre (Bruker FS113V) yardımıyla $400 - 5500 \text{ cm}^{-1}$ spektral bölgede oda sıcaklığında kaydedilmiştir.

2. TEORİ

2.1 KRİSTAL BÜYÜTME

Bu bölümde Bridgman-Stockbarger metodu tartışılmaktadır. Tartışma, eridikten sonra kristalleşebilen bileşiklerle sınırlandırılmıştır. Özellikle erime noktasında düşük buhar basıncına sahip olan bileşikler için bu kristal büyüme tekniği yeterli sonuç vermektedir. Birinci kısımda, kristal büyütmeye pota olarak kullanılan malzemeler ve bu potaların kristal büyümesi öncesinde hazırlanması, ve ikinci kısımda da kristal büyüme anlatılmaktadır.

2.1.1 AMPULÜN HAZIRLANMASI

Kırılğan maddelerin çoğu, örneğin oksitler, sülfidler, boritler, karbitler, nitröz asidi tuzları, ve flüor bileşikleri, pota malzemesi olarak kullanılabilir. Bu malzemelere örnek olarak Al_2O_3 , MgO , BeO , ZrO_2 , ThO_2 , CaO , CeS_2 , SiC , TiC , BN , AlN , ve CaF_2 verilebilir. Bu malzemeleri gerekli olan yüksek saflık derecesinde bulmak kolay değildir. Pratikte sadece silica cam veya karbon, yeteri derecede yüksek saflıkta bulduklarından ve kolayca şekillendirilebildiklerinden dolayı kullanıldılar.

Silica cam, yüksek saflık derecesinde piyasadan kolayca bulunabilen bir yarıiletkenidir. Silica cam, saf ve buharlaşabilen klor grubundan bir elemanla meydana gelmiş tuzların veya organik silisyum bileşiklerinin alev altında oksitlendirilmesi ile hazırlanan sentetik bir maddedir. Silica cam Mg , Ca , Ba , Sr , Al , Si , bir çok geçiş elementleri, birçok oksit ve flüor bileşikleri haricinde olan element ve bileşiklerle reaksiyona girmez. Silica cam bu malzemeler ile yüksek sıcaklıklara çıktığında daha hızlı reaksiyona girer. Silica cam, uygun oksipropan yanıcı kullanıldığında aynen cam gibi kolayca şekillendirilebilir ve ampul kapatılabilir. Silica cam $1200^{\circ}C$ 'ye kadar olan sıcaklıklarda kullanılabilir.

Silica cam piyasadan alındığında, genellikle yüzeyde bulunan tozlarla, gres yağı ile ve inorganik kimyasal maddelerle kirlenmiş durumdadır. Bunlar uygun temizleme yöntemleriyle temizlenmelidir. Yüzeyde yapışmış olan toz ve gres yağını temizlemenin en kolay yöntemi sıcak su ve deterjan ile fırçalamaktır. Yüzeyin içine işlemiş inorganik kimyasal maddeler ve yüzeye yapışmış olan deterjan, HF içeren asitler ile yıkanarak temizlenebilir. $HF-HNO_3$ ve $HF-HN_4F$ asit eriyikleri yeterli derecede etkili sonuç verir. Yüzeyde oluşan asit izleri tekrar tekrar deiyonize su ile yıkanarak temizlenmelidir.

Bu aşamada ampul içinde kalan su kolayca dışarı atılmadığından, ampul genellikle etil eter (sülfirik eter), aseton veya alkol gibi saf uçucu organik çözücüler ile yıkanarak kurutulur. En son aşama olarak ampul, vakumlanarak veya yüksek sıcaklıkta fırınlanarak organik çözücülerin neden olduğu izlerden arındırılır[26].

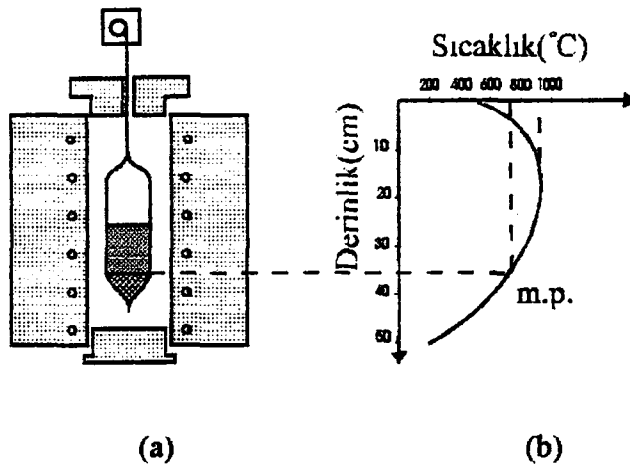
2.1.2 BRIDGMAN-STOCKBARGER METODU İLE TEK KRİSTAL BÜYÜTME

Bridgman-Stockbarger metodunun basit olarak tanımı, silica cam ampulün içinde bulunan bileşiğin tamamen erimesi ve sonra tek bir noktadan kristalleşmeye başlaması olarak verilir[8].

Kristal büyütmede kullanılan silica cam ampulün alt kısmı konik bir yapıya sahiptir ve içine büyütülecek bileşik konduktan sonra ampul üst kısmından vakum altında kapatılır. Kristal büyütme süreci, ampulün alt kısmında bulunan tek noktayı, bileşiğin erime sıcaklığını geçerek soğumaya başlaması ile başlar. Kristal büyütme süresince:

- (a) katı - sıvı ara yüzeyinin yatay olmasına,
- (b) tüm sistemin titreşimlerden korunmasına,
- (c) hava akımının olmamasına ve fırın sıcaklığının yatay bir düzlem boyunca sabit olmasına özel olarak dikkat edilmesi gerekir[49].

Ampul, şekil.2.1'de şematik olarak gösterilen sıcaklık dağılımı içinden yukarıdan aşağı doğru indirilir. Genelde fırın, üst kısmı bileşiğin erime sıcaklığının 50°C üzerinde ve alt kısmı bileşiğin erime sıcaklığının 50°C altında olacak şekilde muhafaza edilir. Silica cam ampulün alt kısmında bulunan konik uç ampulün soğuma



Şekil.2.1 (a) Ampulün ve fırının şematik olarak gösterimi
(b) Fırının sıcaklık gradyenti (m.p: erime noktası)

bölgesine giren ilk kısmıdır. Bu noktasal son, kristal büyütmenin tek bir noktadan başlamasına yardım eder. Bu teknikte konik veya armut biçimindeki ampul tabanı en çok kullanılan biçimlerdir. Silica cam ile reaksiyon vermeyen, erime sıcaklığı 1200°C'nin altında olan ve 1 Atmosfer basınçtan büyük buhar basıncına sahip materyaller bu yöntem ile silica cam ampul içinde büyütülebilirler.

Santimetrede 25°C civarındaki bir sıcaklık gradyenti genellikle yeterli sonuç verir, fakat özel durumlarda daha keskin bir gradyent tavsiye edilebilir. Ampülü taşımak ve sıcaklık gradyentinden geçirmek için çeşitli metotlar kullanılabilir. Örneğin, bir saat mekanizması ile büyütme hızı kolayca kontrol edilebilir, birçok çalışmada 0.1 ila 10 cm/saat arasında değişen indirme hızları kullanılmıştır. Genellikle düşük hızlarda daha iyi kalitede kristaller elde edilebilir, fakat büyütülen kristale bağlı olarak bu hız değişebilir. 1 cm/saat civarındaki hızlar en çok kullanılan hızlardır.

Birçok yarıiletken bileşik bu metod ile büyütülmüştür. Bunlara örnek olarak PbS, PbSe, PbTe, SnS, ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe, Bi₂Te₃, Mg₂Sn, TlBiS₂, TlBiSe₂, TlBiTe₂ v.b. verilebilir.

2.2 YAPI ANALİZİ

Bu bölümde ilk olarak heksagonal ve rombohedral sistemler hakkında bilgi verilmekte; ve bu iki sistemin birbirine nasıl dönüştürüleceği gösterilmektedir. Sonra, TlBiS₂ bileşiğinin ait olduğu uzay grubu $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ tanımlanmaktadır. Bu bölümün sonunda x-ışınları çalışmalarında kullanılan metot çok kısa olarak anlatılmaktadır.

2.2.1 HEKSAGONAL VE ROMBOHEDRAL SİSTEMLERİNİN TANIMLANMASI

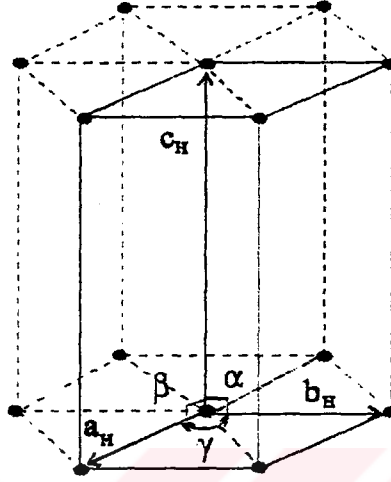
14 örgü veya kristal sınıfı, yedi kristal sistemi içinde gruplandırılır. Herbir örgünün kendine özel şekil ve simetride bir birim hücresi vardır. Bu yedi sistem: triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, heksagonal, ve rombohedral olarak adlandırılır. TlBiS₂ gibi rombohedral kristaller, rombohedral birim hücre veya heksagonal birim hücre ile tanımlanabilir. Aşağıda bu iki kristal sistemi tanımlanmaktadır.

Heksagonal sistem : Heksagonal sistemde birim hücre aşağıdaki ilişkilerle karakterize edilir:

$$a = b \neq c;$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ.$$

a , b , ve c örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve α , a ile c ; β , b ile c ; ve γ , a ile b arasında kalan açılardır (Şekil.2.2).

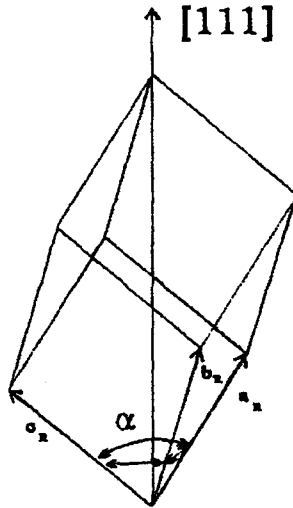


Şekil.2.2 Heksagonal birim hücre.

Rombohedral sistem : Rombohedral sistemde birim hücre aşağıdaki ilişkilerle karakterize edilir:

$$a = b = c; \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ.$$

Eğer kübik bir birim hücreyi alıp, onu bir köşegeni boyunca uzatır veya



Şekil.2.3 Rombohedral birim hücre

sıkıştırırsak rombohedral birim hücre elde edilir. Bu değişim sadece köşeler arasındaki açıları etkiler, örgü öteleme vektörlerinin a, b ve c uzunlukları aynı kalır (Şekil.2.3).

2.2.2 ROMBOHEDRAL - HEKSAGONAL DÖNÜŞÜM

Kristallerle çalışırken, aynı kristali tanımlamak için birden fazla birim hücre seçimi yapılabilir. Bu işlem sırasında bir birim hücreyle ilgili bilgileri diğer birim hücre bilgilerine dönüştürmek gereklidir[59]. Her ne kadar bir birim hücrenin seçimi alışıla gelmiş olsada, diğer kristallerle karşılaştırma yapabilmek için değişik bir birim hücre seçiminin yapılması yararlıdır. Örneğin bir primitif birim hücreden, primitif olmayan bir birim hücreye dönüşüm veya bunun tersi de mümkündür. Bu yüzden aşağıdaki bilgilerin dönüştürülmesi gereklidir:

- Gerçek örgü öteleme vektörleri,
- Yüzey indisleri veya paralel düzlem setleri,
- Ters örgü öteleme vektörleri,
- Zon eksen sembolleri,
- Birim hücre içerisindeki koordinatların durumları.

Eğer gerçek örgüde sırasıyla a_1, b_1, c_1 ve a_2, b_2, c_2 öteleme vektörleriyle tanımlanan birim hücrenin iki seçeneği varsa, ikinci setin öteleme vektörleri birinci setinkiler cinsinden veya bunun tersi de yazılabilir:

$$\begin{aligned}
 a_2 &= s_{11} a_1 + s_{12} b_1 + s_{13} c_1 & a_1 &= t_{11} a_2 + t_{12} b_2 + t_{13} c_2 \\
 b_2 &= s_{21} a_1 + s_{22} b_1 + s_{23} c_1 & b_1 &= t_{21} a_2 + t_{22} b_2 + t_{23} c_2 \\
 c_2 &= s_{31} a_1 + s_{32} b_1 + s_{33} c_1 & c_1 &= t_{31} a_2 + t_{32} b_2 + t_{33} c_2
 \end{aligned} \quad (2.1)$$

Burada s_{ik} ve t_{ik} ($i = 1, 2, 3; k = 1, 2, 3$) aşağıda tanımlandığı şekil de ikinci dereceden tensörlerdir:

$$\begin{aligned}
 s_{1i} t_{k1} + s_{2i} t_{k2} + s_{3i} t_{k3} &= 0 \text{ (eğer } i = k \text{ ise) veya } 1 \text{ (eğer } i \neq k \text{ ise)} \\
 s_{i1} t_{1k} + s_{i2} t_{2k} + s_{i3} t_{3k} &= 0 \text{ (eğer } i \neq k \text{ ise) veya } 1 \text{ (eğer } i = k \text{ ise)}
 \end{aligned}$$

Yukarıda verilen dönüşüm denklemleri, yüzey indisleri ve paralel düzlem setlerine uygulandığında bu miller indisleri diğer setin miller indisleri cinsinden yazılabilir:

$$\begin{aligned}
h_2 &= s_{11} h_1 + s_{12} k_1 + s_{13} l_1 & h_1 &= t_{11} h_2 + t_{12} k_2 + t_{13} l_2 \\
k_2 &= s_{21} h_1 + s_{22} k_1 + s_{23} l_1 & k_1 &= t_{21} h_2 + t_{22} k_2 + t_{23} l_2 \\
l_2 &= s_{31} h_1 + s_{32} k_1 + s_{33} l_1 & l_1 &= t_{31} h_2 + t_{32} k_2 + t_{33} l_2
\end{aligned} \quad \text{ve} \quad (2.2)$$

Yukarıda tanımlanan gerçek örgü vektörlerine karşılık gelen ters örgü vektörleri de, diğer setin ters örgü vektörleri cinsinden yazılabilmelidir:

$$\begin{aligned}
a_2^* &= t_{11} a_1^* + t_{21} b_1^* + t_{31} c_1^* & a_1^* &= s_{11} a_2^* + s_{21} b_2^* + s_{31} c_2^* \\
b_2^* &= t_{12} a_1^* + t_{22} b_1^* + t_{32} c_1^* & b_1^* &= s_{12} a_2^* + s_{22} b_2^* + s_{32} c_2^* \\
c_2^* &= t_{13} a_1^* + t_{23} b_1^* + t_{33} c_1^* & c_1^* &= s_{13} a_2^* + s_{23} b_2^* + s_{33} c_2^*
\end{aligned} \quad \text{ve} \quad (2.3)$$

Bu dönüşümler sırasında katsayıların yer değiştirilmesi yeterli değildir; aynı zaman da her bir denklem setindeki satır ve sütunların katsayılarının da ayrıca değiştirilmesi gerekir.

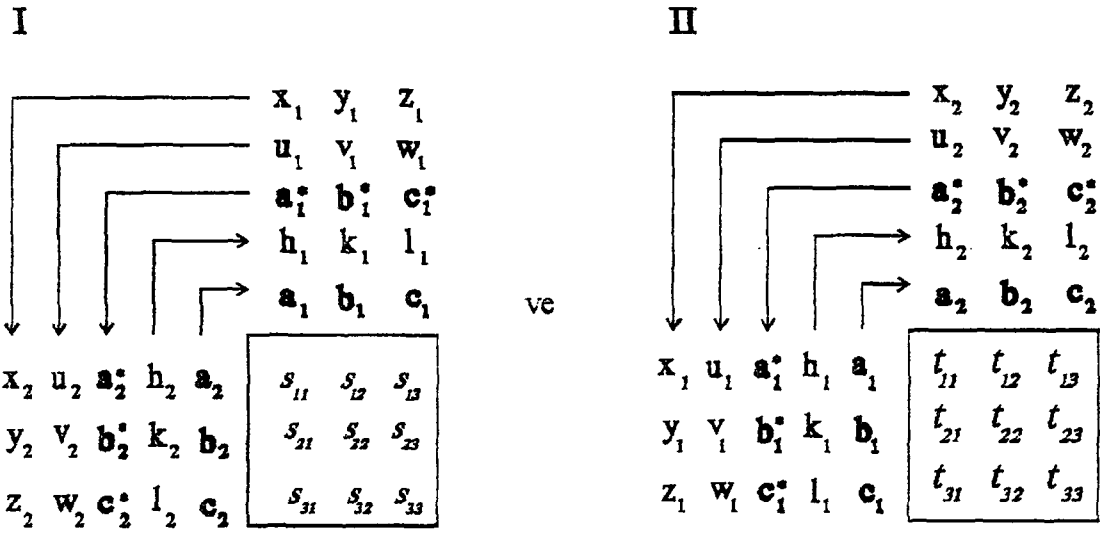
Gerçek örgü vektörlerinin veya miller indislerinin dönüşüm katsayıları pratikte tekrar tekrar yazılmaz. Bu katsayıları bir kare matris formunda yazmak daha kullanışlıdır:

$$\begin{array}{c}
\begin{array}{c} \xrightarrow{1} \\ \boxed{\begin{array}{ccc} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{array}} \\ \xleftarrow{2} \end{array}
\end{array}
\quad \text{ve} \quad
\begin{array}{c}
\begin{array}{c} \xrightarrow{2} \\ \boxed{\begin{array}{ccc} t_{11} & t_{12} & t_{13} \\ t_{21} & t_{22} & t_{23} \\ t_{31} & t_{32} & t_{33} \end{array}} \\ \xleftarrow{1} \end{array}
\end{array}$$

$2 \rightarrow 1$ sembolünün anlamı ikinci birim hücre indislerinin veya öteleme vektörlerinin birinci birim hücre cinsinden tanımlanmasıdır ve tersi de $1 \rightarrow 2$ sembolüyle gösterilmiştir. Bu matrisler içinde belirtilen katsayılar, aşağıdaki şekilde sıralanırlar:

$$s_{11} \ s_{12} \ s_{13} \ - \ s_{21} \ s_{22} \ s_{23} \ - \ s_{31} \ s_{32} \ s_{33} \quad \text{ve} \quad t_{11} \ t_{12} \ t_{13} \ - \ t_{21} \ t_{22} \ t_{23} \ - \ t_{31} \ t_{32} \ t_{33}$$

Dönüşüm katsayıları aşağıdaki biçimde kullanılırsa gerçek örgü öteleme vektörleri, miller indisleri, ters örgü öteleme vektörleri, zon eksen sembolleri ve koordinatlar kolayca birbirine dönüştürülebilirler:

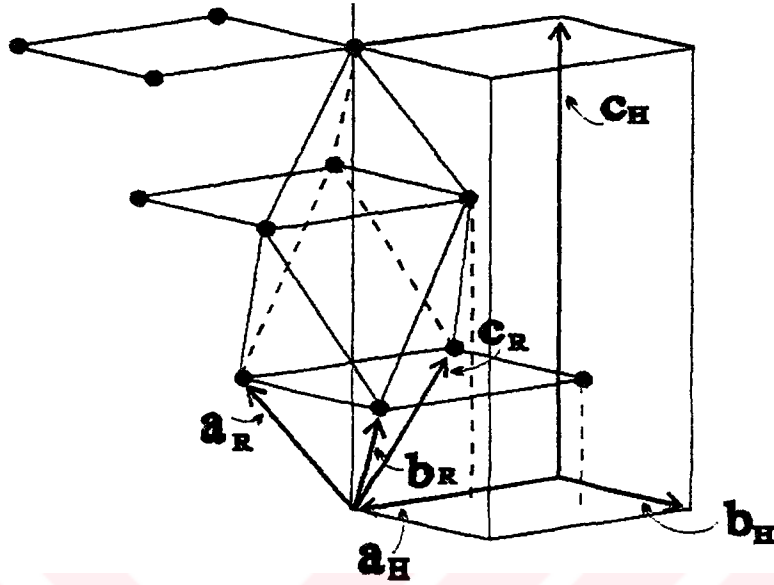


Eğer I ve II matrisleri soldan sağa doğru (\rightarrow yönünde) okunursa a, b, c gerçek örgü öteleme vektörlerinin veya h, k, l müller indislerinin sırasıyla $2 \rightarrow 1$ ve $1 \rightarrow 2$ dönüşümü elde edilir. a^*, b^*, c^* ters örgü vektörleri, u, v, w zon eksen terimleri veya x, y, z koordinatlarının dönüşüm katsayıları bulunmak isteniyorsa I ve II matrisleri için sağdan aşağı (\downarrow yönünde) okunduğunda sırasıyla $1 \rightarrow 2$ ve $2 \rightarrow 1$ dönüşümleri elde edilir.

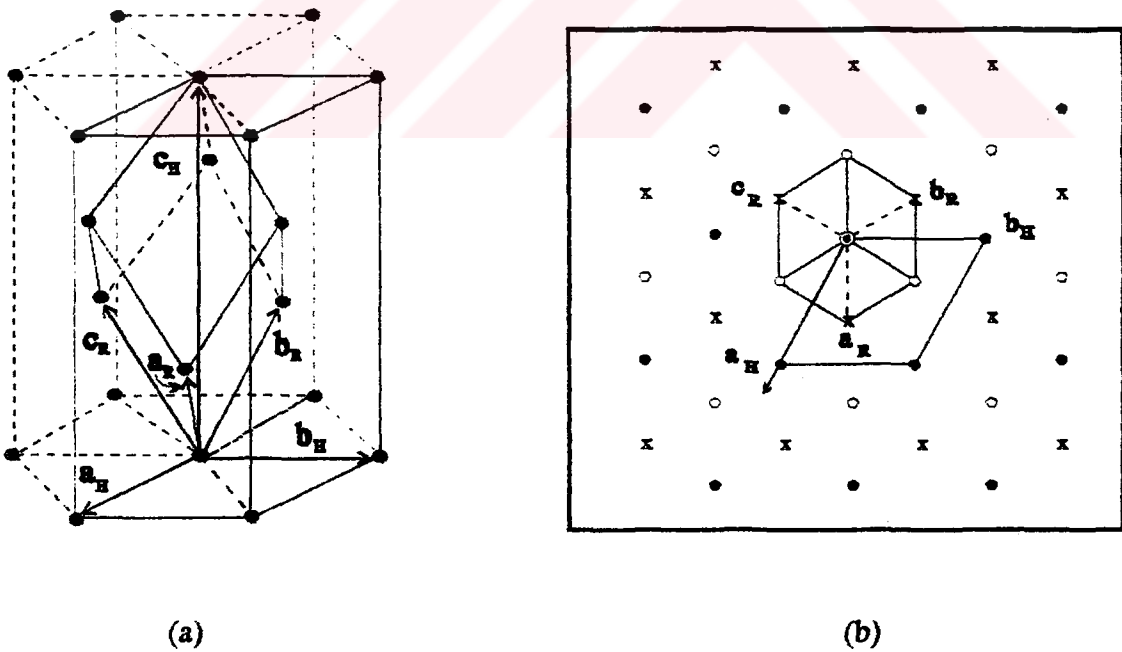
Verilen bu genel tanımlardan sonra rombohedral ve heksagonal sistemler arasındaki ilişkiler ve dönüşüm matrisleri incelenmektedir. Primitif rombohedral birim hücre heksagonal c_H eksenine dik olan ve aralarında $1/3 c_H$ kayma mesafesi olan tabakalar cinsinden tanımlanabilir. Her tabaka bir önceki tabakaya göre heksagonal birim hücre tabanının uzun köşegeninin $1/3$ 'ü ile ötelenmiştir[10]. Primitif rombohedral birim hücre ile buna karşılık gelen heksagonal birim hücre arasındaki tabakasal ilişki şekil.2.4'te gösterilmiştir.

Primitif rombohedral birim hücre ile buna karşılık gelen üç-kat heksagonal birim hücre arasındaki ilişki şekil.2.5'deki bakılan pozisyonu* ile göz önüne alınacaktır.

* Rombohedral birim hücre eksenleri heksagonal eksenlere göre iki ayrı yolla tanımlanabilir. Mümkün olan bu iki yol bir birinin aynısıdır ve düzlemlere dik konumda 180° döndürülmesi ile biri diğerine dönüştürülebilir.



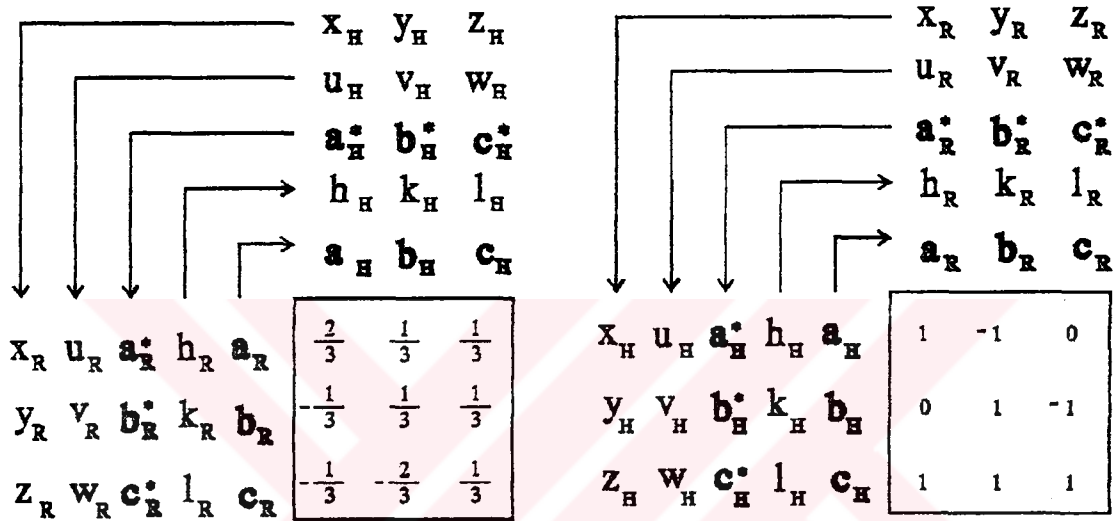
Şekil.2.4 Rombohedral primitif birim hücre ile heksagonal birim hücre arasındaki tabakasal ilişki.



Şekil.2.5 (a) Rombohedral primitif hücre ile primitif olmayan heksagonal birim hücre. (b) Bu yapının düzlemde gösterilişi (----rombohedral hücrenin alt kenarları, _____ rombohedral hücrenin üst kenarları) • = 0 , x = 1 ve o = 2 seviyesini temsil etmektedir.

Şekil.2.5'den rombohedral ve heksagonal gerçek örgü vektörleri arasındaki vektörel ilişki ve tablo.2.1'de tanımlanan dönüşüm matrislerinin formu bulunabilir.

Tablo.2.1 Birim hücre dönüşümleri (Rombohedral - Heksagonal)



Eğer heksagonal sistemde tanımlanan $(h_H k_H l_H)$ düzlem indisleri, aynı düzlemi $(h_R k_R l_R)$ indisleriyle rombohedral sistemde tanımlayan indisler cinsinden yazılmak istenirse, tablo.2.1'den bu denklemler kolayca yazılabilir:

$$\begin{aligned} h_H &= h_R - k_R \\ k_H &= k_R - l_R \\ l_H &= h_R + k_R + l_R \end{aligned} \quad (2.4)$$

Aynı zamanda bunun tersi olan, rombohedral sistemde tanımlanan $(h_R k_R l_R)$ düzlem indisleri, aynı düzlemi $(h_H k_H l_H)$ indisleriyle heksagonal sistemde tanımlayan indisler cinsinden tablo.2.1'i kullanarak yazmak da mümkündür:

$$\begin{aligned} h_R &= 1/3 (2h_H + k_H + l_H) \\ k_R &= 1/3 (-h_H + k_H + l_H) \\ l_R &= 1/3 (-h_H - 2k_H + l_H) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Rombohedral hücrenin parametreleri, heksagonal hücre parametreleri cinsinden veya tersi de yazılabilir:

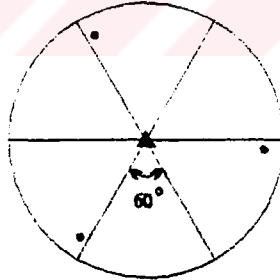
$$a_R = \frac{1}{3} \sqrt{3a_H^2 + c_H^2}, \quad (2.6)$$

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2\sqrt{3 + (c_H / a_H)^2}}$$

Bu denklemler, birbirine paralel düzlemler arası uzaklık formülünün çözümünden çok daha kolay işlem olanağı sağlarlar[14].

2.2.3 $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ UZAY GRUBU

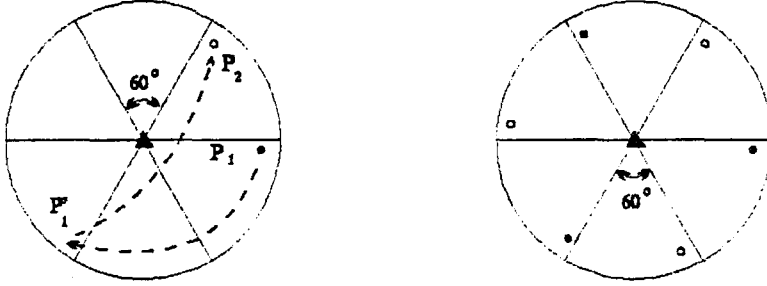
Nokta grubu 3 : 3 sembolüyle gösterilen nokta grubunun temel dönme eksenini üç katlı dönme (3-fold) simetrisine sahiptir. Bu nokta grubunda yüzeyin her hangi bir noktasından başladığımızda dönme eksenini etrafında birbirinin aynı olan üç nokta elde edilir. Bu nokta grubunun stereografik gösterimi şekil.2.6'da verilmiştir. Genel anlamda üç yüzeye sahiptir. Şüphesiz kristal bir çok yüzeye sahip olabilir, fakat bütün yüzeyler üç gruptan birine ait olmalıdır. Bu kristal sınıfı, trigonal (Rombohedral) sisteme aittir ve bir tek üç katlı dönme eksenine sahiptir.



Şekil.2.6 Nokta grubu 3 (üç katlı dönme)

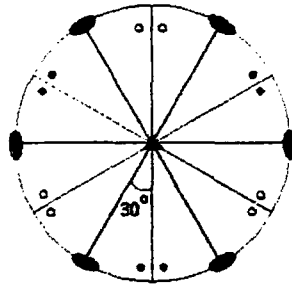
Nokta grubu $\bar{3}$: hkl miller indisleriyle tanımlanan her hangi bir nokta, ilk önce üç katlı dönme eksen etrafında $2\pi/3$ radyan kadar döndürülür ve bu konumun orijine göre tersi olan nokta elde edilir. Elde edilen bu noktadan itibaren aynı işlem başlangıç hkl noktası elde edilene kadar devam eder. Şekil.2.7'de gösterilen P_1 noktasından başladığımızda , içi dolu daire olarak gösterilen ve cismin üst yüzeyini temsil eden bu nokta sözü edilen eksen etrafında 120° döndürülür ve P_1' noktasına gelinir. Daha sonra

P_1 'nin orijine göre tersi olan P_2 noktası elde edilir. P_2 noktası cismin alt yüzeyini temsil etmek amacıyla içi boş daire şeklinde gösterilmiştir.



Şekil.2.7 Nokta grubu $\bar{3}$ (dönme ve inversiyon simetrisi)

Nokta grubu $\bar{3}m : \bar{3}$ simetri sisteminde genel bir (hkl) düzleminden başlanan noktanın operasyonu sonucu, $\bar{3}$ kristal sınıfı için altı tane nokta elde edilir. Bu elde edilen noktalar arasına simetri eksenine paralel bir ayna düzlemi yerleştirilirse, her nokta aynada yeni bir nokta üretir. $\bar{3}$ operasyonu ile elde edilen simetrinin yansımalarından, benzer altı nokta daha bulunur. Burada sadece üç ayna düzlemi vardır. Bu kristal grubunda üç katlı dönme eksenine ek olarak, ayna düzlemlerinden gelen iki katlı (2-fold) dönme veya yansıma simetrisi vardır(Şekil.2.8).

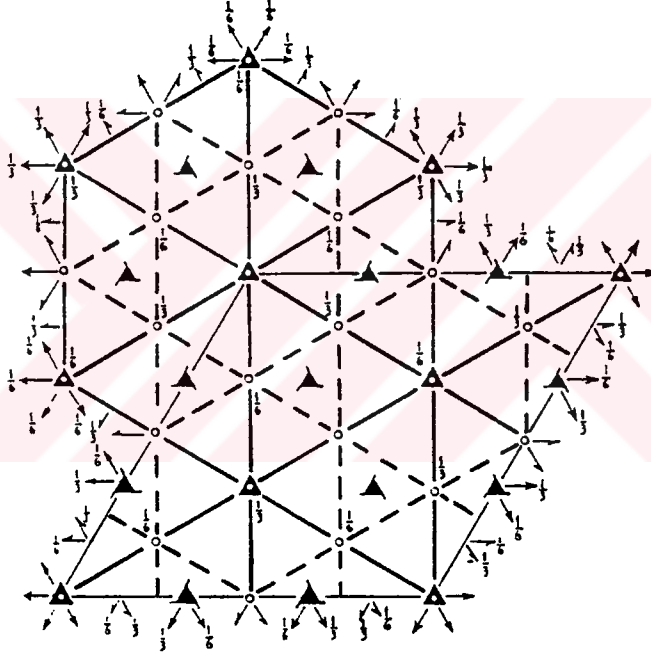


Şekil.2.8 nokta grubu $\bar{3}m$

R sembolüyle tanımlanan uzay grubu : Bu uzay grubu 3 veya $\bar{3}$ dönme eksenlerinden birine sahiptir. Bu uzay grubu ile heksagonal veya rombohedral kristal sistemleri karakterize edilir. Heksagonal sistemde bu kristal grubu, primitif heksagonal

hücre için P sembolüyle gösterilir. Diğer yandan, rombohedral sistem için R sembolü kullanılır.

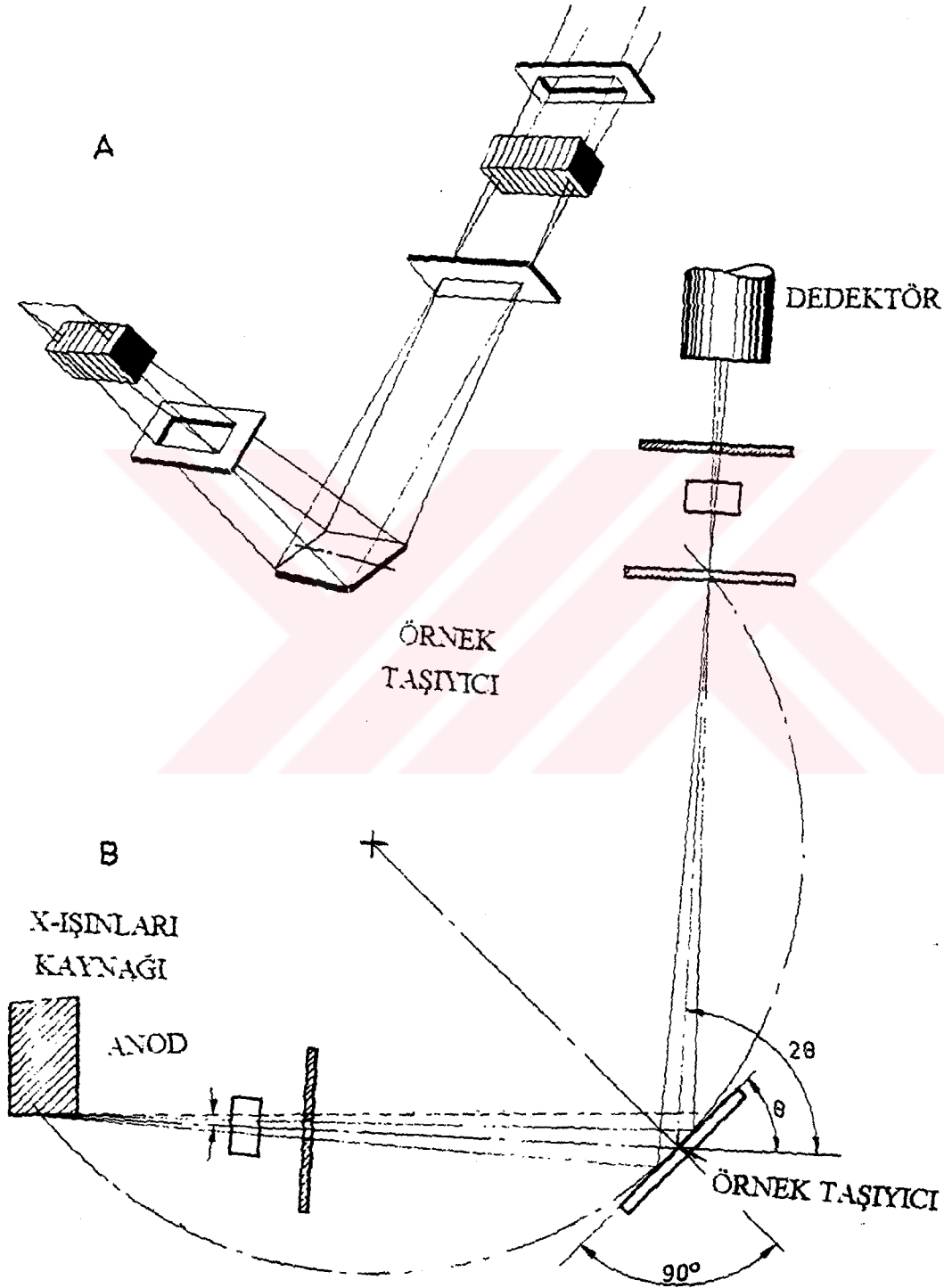
Uzay grubu $R\bar{3}m$: $R\bar{3}m$ uzay grubu uluslar arası gösterim de no 166 ile tanımlanır ve aynı zamanda $R\bar{3}2/m$ sembolü ile de gösterilebilir. Bu uzay grubu Schoenflies gösterimde D_{3d}^5 sembolüyle tanımlanmıştır[59]. $\bar{3}m$ nokta grubuna dönme, öteleme, burulma ve kayma simetrilerinin eklenmesiyle şekil.2.9'da gösterilen $R\bar{3}m$ uzay grubu elde edilir.



Şekil.2.9 $R\bar{3}m$ uzay grubu

2.2.4 X-IŞINLARI TOZ METODU

Yapısı bilinmeyen bir materyal x-ışınları yardımıyla analiz edilebilir. Yarıiletkenlerle yapılan ölçümlerde difraktometre, çift kristal spektrometre, Laue metodu, topografi ve x-ışını mikroprob analizleri çok kullanılan uygulamalardır. Difraksiyon en çok kullanılan x-ışınları yöntemidir[44]. TlBiS₂ bileşiğinin analizinde x-ışınları toz metodu kullanılmıştır. Bu metodla incelenecek kristal, ince toz haline getirilir ve bu toz kristallerle



Şekil.2.10 Gonyometrenin şematik gösterimi. Toz taşıyıcı gelen ışına göre θ açısı kadar döndürüldüğünde, dedektör gelen ışına göre 2θ açısı ile döndürülür. Böylece, dedektör maksimum yansıma demetinin sayımını alır.

$\sim 0.4 \times 2 \times 4 \text{ cm}^3$ ebatındaki taşıyıcı toz ezilmeden doldurulur. Örnek taşıyıcı, eksenini etrafında dönebilmektedir. Şekil.2.10'da ölçümlerde kullanılan gonyometrenin şematik gösterimi verilmektedir. Tozun her parçacığı x-ışınlarına göre herhangi bir şekilde yönelmiş bir kristaldir. Taşıyıcı eksen etrafında

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.7)$$

ile tanımlanan θ Bragg açısı ile döndürülür. Aynı anda şekilde görülen dedektör 2θ açısı ile döner. (2.7) denkleminin sağlandığı açıda dedektör yansımaya uğrayan x-ışınlarının sayımını yapar. 2θ açısı $0^\circ - 90^\circ$ arasındaki bölgede ölçümler kaydedilir. Böylece tozun hepsi birden, gerçekte bir eksen tarafından değil fakat mümkün olan bütün eksenler etrafında döndürülen bir tek kristale denk olur. Elde edilen, sayım - 2θ arasındaki ilişkiden ve bulunan d paralel düzlemler arası uzaklıklardan yararlanarak modifiye edilmiş en küçük kareler yöntemiyle, kristalin bilinmeyen örgü parametreleri hesaplanabilir.

2.3 ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER

TlBiS₂ dar yasak enerji aralıklı bir yarıiletkenidir ve bu tip yarıiletkenler metallere çok yakın davranış gösterirler. Bu bölümde, ilk olarak metallerde özdirençin sıcaklıkla değişimi anlatılmaktadır. Daha sonra yarıiletken-metal kavşakları ve elektriksel iletkenlik ölçümlerinde kullanılan dört nokta kontak metodu verilmektedir.

2.3.1 ÖZDİRENÇİN SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ

Metallerde elektrik iletiminde

$$I = \frac{V}{R} \quad (2.8)$$

ohm kanunu geçerlidir. Burada I akım, V potansiyel farkı ve R iletkenin direncidir. Bu kanun, temelde iletkenlik mekanizmasının fiziği ile ilgili olmayan iletkenin kesiti ve uzunluğundan bağımsız bir formda ifade edilebilir. Uzunluğu L ve kesiti A olan bir iletken için temel elektriksel fizik denklemleri

$$J = \frac{I}{A}, \quad \mathcal{E} = \frac{V}{L}, \quad R = \frac{L\rho}{A}, \quad (2.9)$$

ile verilir. Burada J akım yoğunluğu, \mathcal{E} elektrik alan ve ρ elektriksel özdirençtir. Özdirençin tersi iletkenlik olarak adlandırılır ve σ sembolü ile gösterilir:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.10)$$

Burada ρ ohm m boyutunda olduğundan, σ iletkenliği (ohm m)⁻¹ boyutundadır. (2.9) ve (2.10) denklemleri (2.8) denkleminde geliştirilirse

$$J = \sigma \cdot \mathcal{E} \quad (2.11)$$

denklemini elde edilir. Bu ohm kanununun bir başka gösterimidir. Metallerde iletkenliği sağlayan taşıyıcılar elektronlardır ve bunların mikroskopik özellikleri cinsinden iletkenlik tanımlanabilir.

Elektrik alan etkisindeki bir elektronun üzerine $-e\mathcal{E}$ kuvveti etkir. Ayrıca hareketsiz ortam ile elektronun çarpışmasından dolayı bir sürtünme kuvvetide elektrona etkimektedir. Bu sürtünme kuvveti hız ile orantılıdır ve $-m^*v/\tau$ şeklinde gösterilebilir. Burada v elektronun hızı ve τ çarpışma zamanı olarak adlandırılan bir sabittir. Newton'un ikinci kanunu kullanılarak

$$m^* \frac{dv}{dt} = -e\mathcal{E} - m^* \frac{v}{\tau} \quad (2.12)$$

hareket denklemini elde edilebilir. Burada m^* elektronun etkin kütesidir. Sürtünme veya akışkanlık kuvvetlerinin doğal bir sonucu olarak çarpışma etkisi, ivmeyi kararlı durum olan $dv/dt=0$ durumuna indirgemeye yönelir. Bu durumda (2.12)'nin uygun çözümü

$$v = -\frac{e\tau}{m^*} \mathcal{E} \quad (2.13)$$

olarak elde edilir. Bu elektronun kararlı durum hızıdır ve sürüklenme hızı olarak adlandırılır. Bu hız, elektronun yükü negatif olduğundan \mathcal{E} elektrik alanı ile zıt yöndedir.

J akım yoğunluğu, her bir elektronun hızı (2.13) denklemini ile verilen sürüklenme hızına eşit ve birim hacim başına yük (-ne) olduğundan, kolayca hesaplanabilir. Böylece birim zaman başına birim alandan geçen yük miktarı

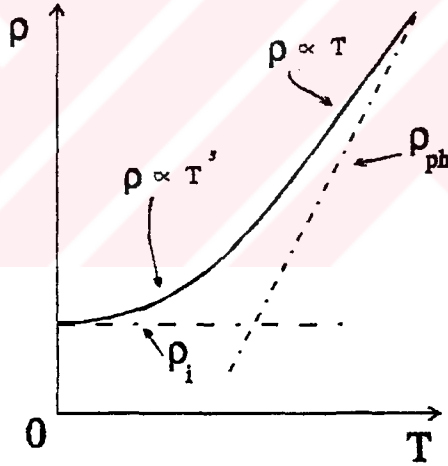
$$J = (-ne)v_d = (-ne)\left(-\frac{e\tau}{m^*}\mathcal{E}\right) = \frac{ne^2\tau}{m^*}\mathcal{E}. \quad (2.14)$$

ile verilir. Akım, uygulanan alan ile paraleldir. (2.14) denklemi, (2.11) denklemiyle verilen ohm kanunu ile karşılaştırıldığında iletkenlik için

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*}\tau \quad (2.15)$$

denklemi bulunur.

Metallerin elektriksel iletkenliği metalin sıcaklığı ile karakteristik olarak değişir. Bu değişim genellikle $\rho - T$ davranışı ile verilir. Şekil.2.11 metaller için tipik $\rho - T$ değişimini gösterir[18].



Şekil.2.11 Metallerde elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlılığının şematik gösterimi.

Yüksek sıcaklıklarda özdirenç sıcaklıkla doğru orantılıdır ve düşük sıcaklıklara doğru inildikçe bu davranış sıcaklığın beşinci kuvvetiyle değişir. Düşük sıcaklıklarda ise özdirenç sıcaklıktan bağımsızdır.

$\rho = \sigma^{-1}$ ifadesinde (2.15) denkleminin kullanılmasıyla

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2}\frac{1}{\tau} \quad (2.16)$$

denklemini elde edilir. Burada $1/\tau$ birim zaman boyunca saçılmaya uğrayan elektron olasılığıdır. Eğer $\tau = 10^{-14}$ s ise elektron bir saniyede 10^{14} çarpışmaya uğrar. Fakat elektron sadece kristal örgünün mükemmel bir yapıya sahip olmamasından çarpışmaya uğramaktadır. Mükemmel bir kristal örgüden sapmaları iki sınıfa ayırabiliriz:

a) İyonların termal eksitasyonundan dolayı, bunların denge konumları etrafındaki titreşimleri (fononlar),

b) Yabancı atomların neden olduğu kirlilikler ve kristal kusurları gibi tüm statik kusurlar.

Bu iki mekanizma birbirinden bağımsız varsayıldığından, elektronların kirlilik ve fononlar tarafından saçılma olasılıkları toplam şeklinde yazılabilir:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_i} \quad (2.17)$$

Burada toplamdaki ilk terim fononlardan dolayı, ikinci terim ise kirliliklerden dolayı olan olasılıklara karşılık gelmektedir. Birinci terim sıcaklığa bağımlıdır fakat ikinci terim sıcaklıktan bağımsızdır. (2.17) denkleminde (2.16) ifadesi yerleştirilirse özdirenç

$$\rho = \rho_i + \rho_{ph}(T) = \frac{m^*}{ne^2} \cdot \frac{1}{\tau_i} + \frac{m^*}{ne^2} \cdot \frac{1}{\tau_{ph}} \quad (2.18)$$

olarak bulunur. Burada ρ iki terime ayrılmıştır: artık (residual) özdirenç olarak bilinen (T sıcaklığından bağımsız) kirlilikler ile olan saçılmadan dolayı ρ_i terimi ve T sıcaklığına bağlı olup ideal özdirenç olarak bilinen fononlardan olan saçılmadan dolayı $\rho_{ph}(T)$ terimidir.

$\rho_{ph}(T)$ terimi saf bir örneğin özdirencidir.

Çok düşük sıcaklıklarda osilasyon genlikleri çok küçük olduğundan fononlarla olan saçılma ihmal edilebilir. Bu durumda $\tau_{ph} \rightarrow \infty$, $\rho_{ph} \rightarrow 0$ ve böylece $\rho = \rho_i = \text{sabittir}$. Bu varsayım şekil.2.11 ile uyusmaktadır. T sıcaklığı arttırıldığında, fononlarla saçılma çok daha etkin olmaya başlar ve $\rho_{ph}(T)$ artar. T yeterince büyük değerlere ulaştığında özdirencin fononlardan dolayı gelen terimi baskın olmakta ve $\rho \cong \rho_{ph}(T)$ ile ifade edilmektedir. ρ özdirencinin, sıcaklıkla bağımlı ve bağımsız olarak iki ayrı terim şeklinde ifade edilmesi Matthiessen kuralı olarak bilinir.

Gazların kinetik teorisinden τ_i ve τ_{ph} için yaklaşık ifadeler çıkarılabilir. Bu işlemler sırasındaki tüm çarpışmalar esnek çarpışma olarak göz önüne alınacaktır. İlk olarak kirliliklerle elektronların çarpışmaları anlatılacaktır. τ_i için,

$$\tau_i = \frac{l_i}{v_r} \quad (2.19)$$

denklemini yazılabilir. Burada l_i elektronların çarpışma yaptığı ard arda gelen iki kirlilik arasındaki ortalama serbest yol ve v_r elektronların gelişi güzel olan hızlarıdır. Kirliliğin meydana getirdiği saçılma etki kesiti s_i ile verilir. Bu alan elektronun hareket doğrultusuna diktir ve gazların kinetik teorisinden

$$l_i s_i n_i = 1$$

veya

$$l_i = \frac{1}{n_i s_i} \quad (2.20)$$

şeklinde ifade edilir. s_i 'nin kirlilik atomunun gerçek geometrik alanına yakın bir büyüklüğe sahip olduğu beklenebilir. Bu değer yaklaşık $s_i \cong 1 \text{Å}^2$ 'dir. (2.19) ve (2.20) denklemleri (2.18) denklemine uygulanırsa ρ_i ifadesi elde edilebilir. Buradan ρ_i 'nin n_i kirlilik konsantrasyonuyla orantılı olduğu görülebilir. τ_{ph} 'in hesaplanması çok daha zordur; fakat (2.19) ve (2.20) denklemlerinden yaklaşım ile l_{ph} 'in

$$l_{ph} = \frac{1}{n_{iyon} s_{iyon}} \quad (2.21)$$

olduğu kabul edilebilir. Burada n_{iyon} kristal örgüdeki metal iyonlarının konsantrasyonunu ve s_{iyon} iyon başına saçılma tesir kesitini tanımlar. Burada s_{iyon} 'nun, iyonun geometrik saçılma tesir kesiti ile ilişkili olmadığı söylenmelidir. Denge durumundan sapma mesafesi x olarak kabul edilirse ortalama saçılma tesir kesiti

$$s_{iyon} \cong \pi \langle x^2 \rangle \quad (2.22)$$

ile verilebilir. Burada $\langle x^2 \rangle$, x^2 'nin ortalamasıdır. $\langle x^2 \rangle$ 'nin değeri yaklaşık olarak bulunabilir. İyon, harmonik osilatör hareketi yaptığından, potansiyel enerjisinin ortalaması toplam enerjinin yarısına eşittir. Bu tanım

$$\frac{1}{2}k\langle x^2 \rangle = \langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{kT} - 1} \quad (2.23)$$

şeklinde formalize edilebilir. Burada kuantum osilatörünün enerjisi kullanılmıştır ve ω frekansı Einstein yada Debye frekansı olarak kabul edilebilir[35]. Burada bu iki frekans arasındaki fark önemsenmeyecektir. Bu denklem, $\theta = \hbar\omega/k$ kısaltması ile daha kullanışlı ve anlaşılır bir formda yazılabilir. θ Debye sıcaklığı olarak adlandırılır. Bulunan bu denklemler sırasıyla (2.18) denkleminde yerleştirilirse, $\rho_{ph}(T)$ için

$$\rho_{ph}(T) = \left(\frac{\pi\hbar}{k\theta M} \right) \frac{1}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \quad (2.24)$$

ifadesi bulunur. Burada M iyonun kütlesidir. $T \gg \theta$ bölgesinde (2.24) denklemini

$$\rho_{ph} \cong \frac{\pi\hbar^2}{k\theta M} \frac{T}{\theta} \quad (2.25)$$

şeklinde bir yaklaşımla yazılabilir. Bu denklemden kolayca görüldüğü gibi ρ_{ph} sıcaklık ile doğru orantılıdır.

Düşük sıcaklık bölgesinde ($T \ll \theta$), (2.24) denkleminde ρ_{ph} 'in sıcaklıkla eksponansiyel olarak azaldığı ($\rho \approx e^{-\theta/T}$) görülmektedir.

2.3.2 METAL - YARIİLETKEN KONTAKLAR

Materyallerin özdirençlerinin ölçümlerini yapabilmek için, genellikle elektrod adı verilen kontakların yapılması gereklidir. Bu elektrodlar, eğer akıma karşı direnç göstermezlerse ideal (omik kontak) olarak adlandırılırlar.

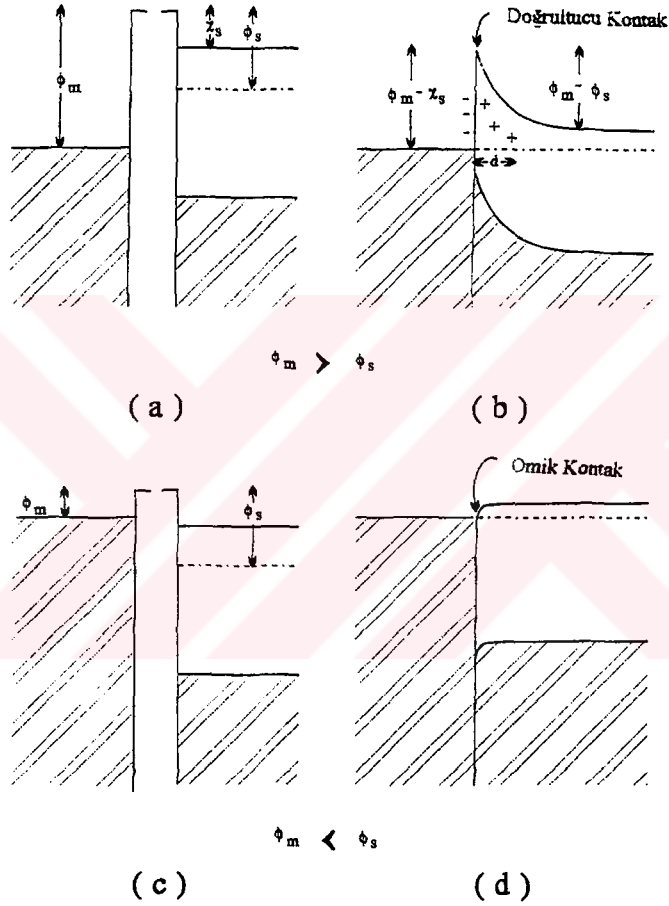
Metal - yarıiletken kontaklarda engellerin yaratılmasına neden olan faktörler üç ana grupta özetlenebilir:

- (1) Metal - yarıiletken arasındaki iş fonksiyonlarının birbirine uygun olmaması,
- (2) Yarıiletkenlerde mevcut yüzey durumlarının, asal (intrinsic) yüzey engeli göstermesi,

(3) Kontaklarda kullanılan metal ve yarıiletkenden başka üçüncü bir materyalin ince tabaka halinde örneğin okside olmuş bir tabakanın mevcut olması engel yaratır.

İlk önce metal ve yarıiletkenin iş fonksiyonlarının uygun olmamasından dolayı olan engeller anlatılmaktadır. Şekil.2.12, n-tipi bir yarıiletken için enerji seviye diagramını

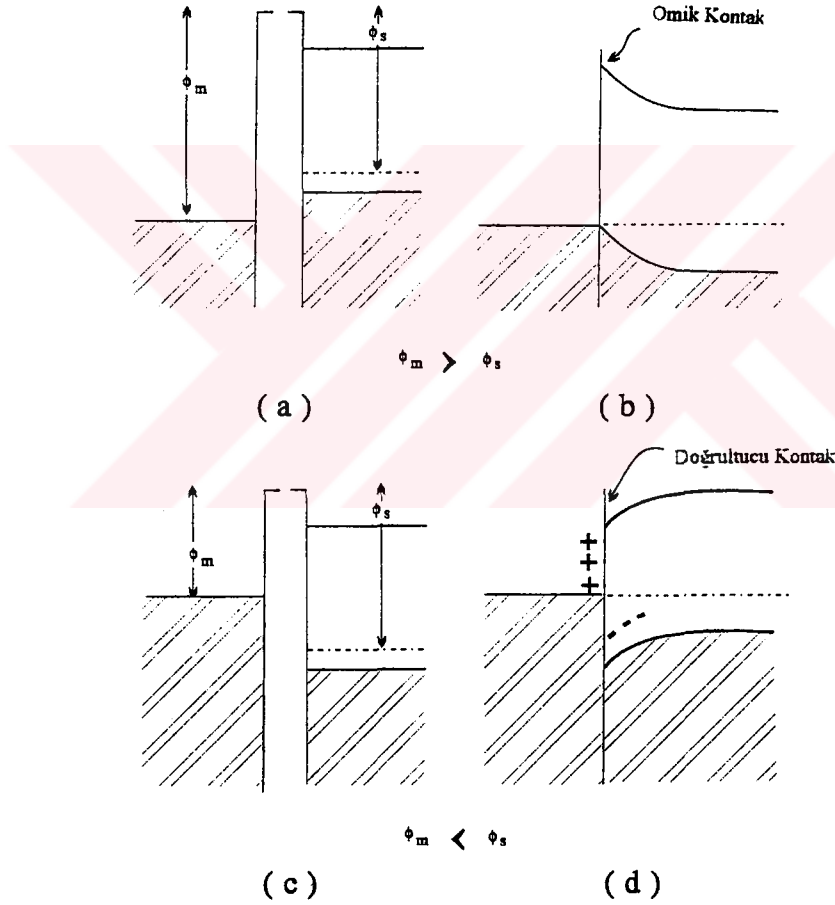
göstermektedir. Şekil.2.12a'da kontak yapılmadan önceki durum için metal ve yarıiletkenin enerji seviye diagramları verilmektedir. Burada sırasıyla ϕ_m ve ϕ_s , metal ve yarıiletkenin iş fonksiyonlarıdır ve χ_s yarıiletkenin elektron afinite'sidir. Burada metalin iş fonksiyonu yarıiletkeninkinden daha büyüktür.



Şekil.2.12 n-tipi yarıiletken ve metal arasındaki kontak enerji seviyelerinin gösterimi. (a) ve (b) metalin iş fonksiyonunun yarıiletkenden büyük olduğu kontak öncesi ve sonrası durumlar; (c) ve (d) metalin iş fonksiyonunun yarıiletkeninkinden küçük olduğu kontak öncesi ve sonrası durumlar.

Metal ve yarıiletken kontak durumuna getirildiğinde, başlangıçta yarıiletkenin fermi enerjisinin metalinkinden daha yüksek olması sebebiyle, elektronlar yarıiletkenden metale doğru akarlar. Bu elektron akışı iki tarafın da fermi enerjilerinin aynı seviyeye gelmesine kadar devam eder. Sonuç olarak, şekil.2.12b'de görüldüğü gibi kontak

bölgesinde negatif yüklerden dolayı bir engel oluşur ve yarıiletken içinde kontakdan d mesafesine kadar dağılan pozitif yüklerin (iyonize donörler) bulunduğu arınma bölgesi meydana gelir. Bu kontak çeşidine schottky veya doğrultucu kontak adı verilir. Şekil.2.12c ve şekil.2.12d'de kontak öncesi ve sonrası enerji diagramları, $\phi_s > \phi_m$ durumu için gösterilmiştir. Bu durumda kontak oluşturduğumuzda engel oluşmaz. Metalin fermi enerjisi, yarıiletkeninkinden daha büyük olduğundan elektronlar metalden yarıiletkene doğru geçerler ve yarıiletken üzerinde yüzey yükü oluşur. Doğrultucu özelliği



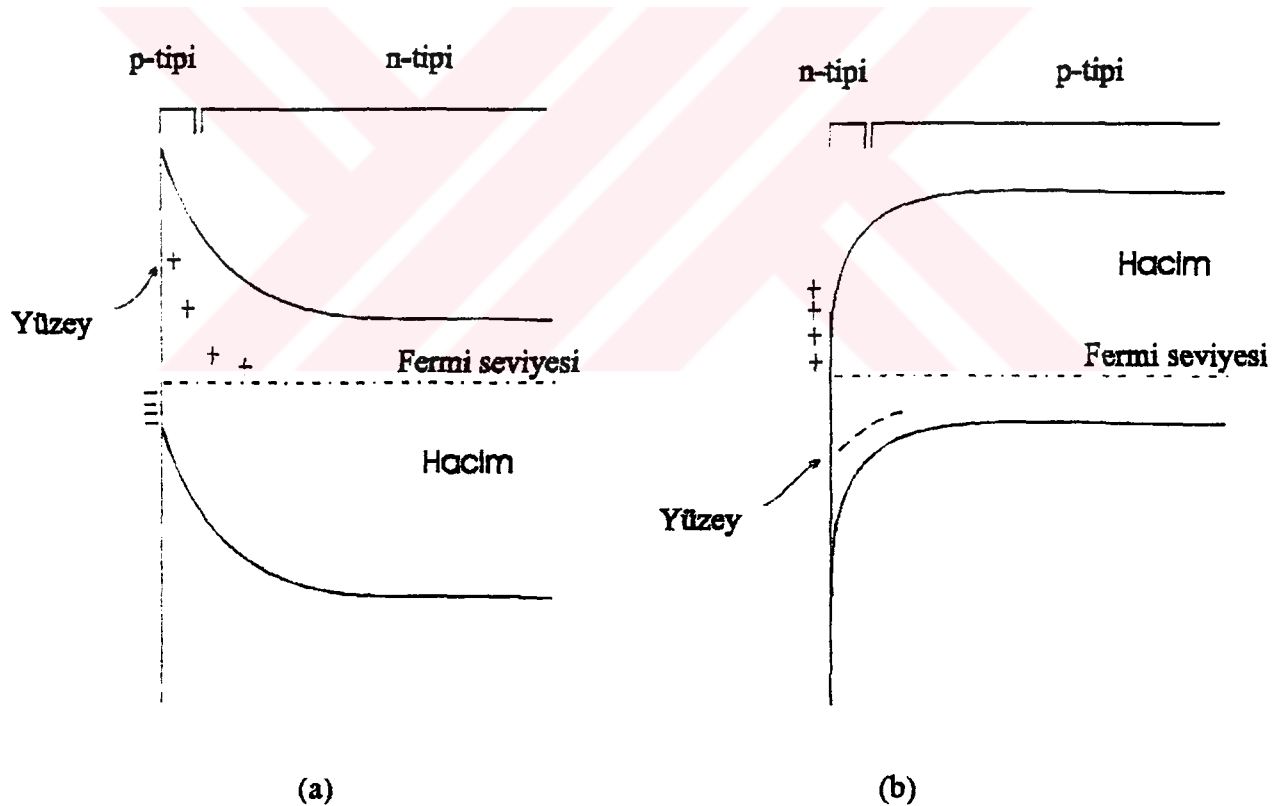
Şekil.2.13 p-tipi yarıiletken ve metal arasındaki kontak enerji seviyelerinin gösterimi. (a) ve (b) metalin iş fonksiyonunun yarıiletkenden büyük olduğu kontak öncesi ve sonrası durumlar; (c) ve (d) metalin iş fonksiyonunun yarıiletkeninkinden küçük olduğu kontak öncesi ve sonrası durumlar.

gözlenmediği ve kontakta geçen akım ile voltaj arasında ohm kanunu geçerli olduğundan genellikle bu tip kontaklara omik kontak adı verilir.

Özel bir durum olarak, n-tipi yarıiletken ile metalin aynı iş fonksiyonlarına sahip olmalarında elde edilecek olan kontak doğal kontak olarak adlandırılır ve omik davranış gösterirler.

Şekil.2.13'de benzer enerji seviye şemaları p-tipi bir yarıiletken ve metal için gösterilmiştir. Bu durumda, metalin iş fonksiyonu yarıiletkeninkinden daha büyük ise omik kontak ve tersi durumunda ise doğrultucu kontak elde edilir.

Metal - yarıiletken kontakta bir engelin oluşması için ikinci bir neden yarıiletkendeki yüzey durumlarıdır. Bu tür yüzey durumları olduğunda, yüzey ve hacim arasında dengenin oluşması, asal bir yüzey engeli oluşmasına sebep olur. Bu durumda kontak engeli, kullanılan metalin iş fonksiyonundan bağımsızdır.



Şekil.2.14 Yüzey durumlarının oluşturduğu engeller: (a) n-tipi, (b) p-tipi yarıiletken için.

Şekil.2.14a ve şekil.2.14b'de, sırasıyla yüzey durumlarına sahip n-tipi ve p-tipi yarıiletken için tipik enerji seviye şemaları gösterilmektedir. Yüzey etkileri çok büyük olduğundan, yüzeye yakın bölgelerde, zıt iletkenlik tipi gösteren inversiyon tabakaları

meydana gelir. Bu tür yüzey engellerinin omik olmayan davranışı, denge elektron ve boşluk yoğunluklarının sapmalarından meydana gelir. Eğer, rekombinasyon ve generasyon hızları, akımın geçmesi süresince denge durumu yoğunluklarını sağlıyorsa, bu kontaklar omik davranış gösterirler[9].

2.3.3 DÖRT - NOKTA KONTAK METODU

Yarıiletken endüstrisinde özdirenç ölçümleri için en çok kullanılan metot dört nokta tekniğidir[44]. Şekil.2.15'de dört nokta kontak metodu şematik olarak gösterilmiştir. Bu metodla hesaplanan direnç, voltaj düşmesi ölçümlerinde kullanılan iki elektrod arasında kalan bölgenin direncidir[48]. Bu yöntemde akımın geçtiği kontak dirençlerinin voltaj düşmesi ölçümlerini etkilememesi için, voltaj elektrodları akım kontaklarının iç kısmına uygulanır. Böylece kontak dirençleri ölçümleri etkilemez. Özdirenç,

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad \text{veya} \quad \rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{A}{L} \quad (2.26)$$

ile verilir. Burada A örneğin kesiti, L uzunluğu, I dış iki elektrodta geçen akım ve V iç iki elektrod arasındaki voltaj düşmesidir.



Şekil.2.15 Dört - nokta kontak metodu

2.4 OPTİK ÖZELLİKLER

Bu bölümde, çok sayıda serbest elektron içeren yarıiletkenlerdeki serbest taşıyıcıların etkin kütlesi m_s^* ile malzemenin spektrumun enfraruj bölgesindeki optik özellikleri arasındaki ilişki anlatılmaktadır. İlk kısım, olayın makroskobik, ikinci kısım ise mikroskobik tanımını içermektedir.

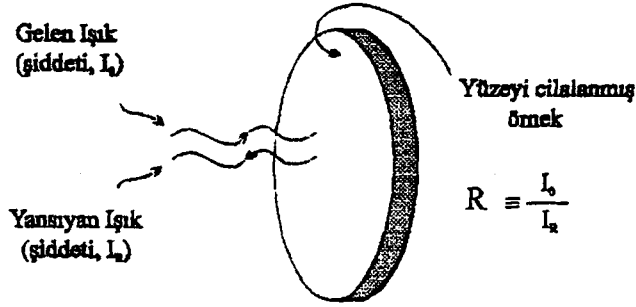
Serbest taşıyıcıların etkin kütlesi ile malzemenin söz konusu bölgedeki optik özellikleri arasındaki ilişki ilk olarak 1957 yılında Spitzer ve Fan tarafından, tanımlanıp uygulanmıştır ve bunlar m_s^* değerlerini, dalga boyuna bağlı olarak normal yansıma ölçümlerinden elde etmişlerdir.

Bu ölçümlerden öncelikle m_s^* , elektronik band yapısına bağlı olduğundan bu konuda bilgi vermektedir[17]. Aynı zamanda, yarıiletkenlerde m_s^* , elektriksel iletkenlik mekanizmasını esas olarak belirleyen iletkenlik taşıyıcılarının etkin kütlesi m_c^* 'a eşdeğerdir. böylelikle m_c^* 'in elektriksel ölçümlerden bağımsız olarak ölçülmesi, elektriksel iletkenlik çalışmalarında kolaylık sağlar.

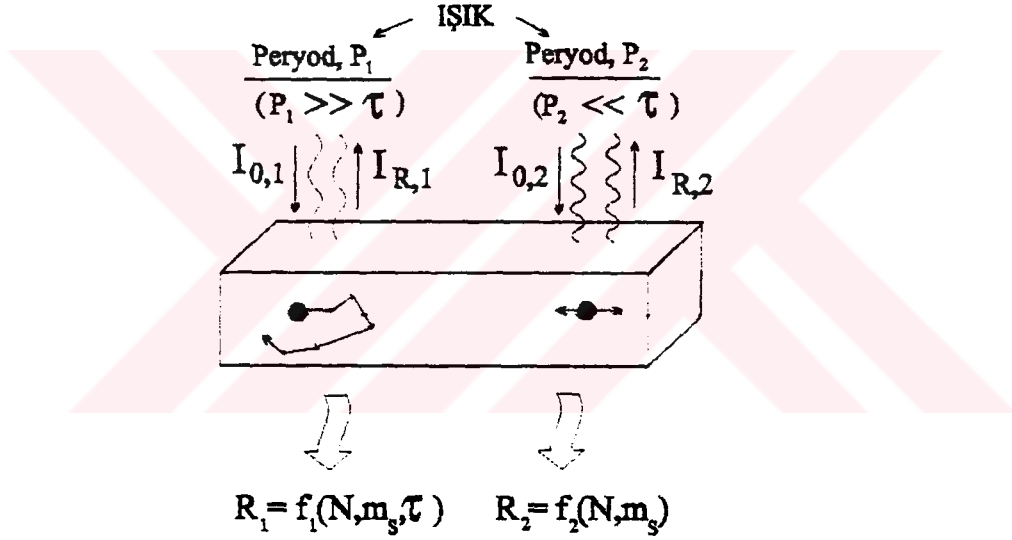
m_s^* deneysel olarak, dalga boyuna bağlı enfraruj bölgedeki yansıma ölçümlerinden belirlenir. Şekil.2.16'da gösterildiği gibi, yansıma katsayısı (R),

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (2.27)$$

ile belirtilir. Burada I_R ve I_0 sırasıyla gelen ve yansıyan monokromatik ışık şiddetleridir. Şekil.2.17 ise m_s^* ile R arasındaki ilişkinin kolayca anlaşılmasını sağlar. Yarıiletken üzerine ışık düştüğü zaman, uygulanan elektrik alan, serbest taşıyıcıların hareket etmesine neden olur. Bu hareket, taşıyıcıların ivmelenmesine ve aynı zamanda ışığın tekrar (reradiation) ışınmasına neden olur. Klasik tanımlamada yansıyan ışını arttıran faktör bu yeniden ışınmadır. Taşıyıcı konsantrasyonu N ve etkin kütle m_s^* gibi fiziksel karakteristikler saçılma mekanizmasına bağlı olduğundan, R'nin taşıyıcı saçılma mekanizmasına bağlılığı beklenmektedir. Şekil.2.17'de taşıyıcı saçılmasının, gelen ışığın periyoduna bağlılığı gösterilmektedir. Bu şeklin sol tarafında gösterilen durum, P_1 periyodunun, ortalama saçılma zaman τ 'ya göre çok büyük olduğu duruma karşılık gelmektedir. Bu durumda, P_1 periyodu süresince taşıyıcıların karakteristik hareketi, çeşitli saçılma olaylarıyla etkilenmektedir. Böylelikle, beklenen fonksiyonel bağıntının,



Şekil.2.16 Yarıiletkenlerde serbest taşıyıcı etkin kütleini tayin etmek için kullanılan yöntem. Gelen ışık yüzeye diktir.



Şekil.2.17 Serbest taşıyıcı ile ışığın etkileşmesi.

$$R_1 = f_1(N, m_s, \tau) \quad (2.28)$$

şeklinde olması beklenir. Şekilde sağ tarafta gösterilen $P_2 \ll \tau$ durumda ise, saçılma etkisi oldukça farklıdır. Bu durumda, saçılma mekanizması yalnızca taşıyıcının periyodik hareketine neden olur ve R_2 'nin τ 'dan bağımsız olması beklenir, böylelikle fonksiyon

$$R_2 = f_2(N, m_s) \quad (2.29)$$

formunda tanımlanır. m_s^* 'in saçılma mekanizmasından bağımsız olarak hesaplanabilmesini belirttiğinden, bu fonksiyonel bağıntı özellikle kullanışlıdır.

Bu fonksiyonlar; Maxwell denklemleri, optik sabitler ve dispersiyon bağıntılarıyla formüle edilebilir.

2.4.1 MAKROSKOPİK TANIM

Katılarda, elektromanyetik dalganın makroskopik davranışı Maxwell denklemleriyle tanımlanmıştır. ϵ dielektrik sabiti ve σ iletkenliğine sahip magnetik olmayan kübik kristaller için, cgs birim sisteminde, bu ilişkiler

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0 & \nabla \cdot \mathbf{H} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} & \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{1}{c} \left(\epsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + 4\pi\sigma \mathbf{E} \right) \end{aligned} \quad (2.30)$$

ile verilir. Burada E elektrik alan ve H magnetik alan şiddetidir ve c ise ışık hızıdır. Bu denklemlerden,

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{1}{c^2} \left(\epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + 4\pi\sigma \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) \quad (2.31)$$

dalga bağıntısı elde edilir. Bu diferansiyel denkleminin çözümü,

$$\tilde{\mathbf{E}} = \tilde{\mathbf{E}}_0 e^{-i\omega[t-(x/v)]} \quad (2.32)$$

ile tanımlanır ki bu $+x$ yönünde hareket eden düzlem dalga denklemdir. Bu denklem $\tilde{\mathbf{E}}_0$ genliği, ω açısal frekansı ve v faz hızı ile karakterize edilmiştir. (2.32), (2.31)'in çözümünü,

$$\frac{c^2}{v^2} = \epsilon + i \frac{2\sigma}{\nu} \quad (2.33)$$

şartı ile sağlamaktadır. Burada ν radyasyonun frekansıdır. Eğer, malzemenin ε ve σ değerleri biliniyorsa, elektromagnetik dalganın yapısı (2.32) ve (2.33) denklemleriyle özelleştirilebilir.

Katı içindeki elektromagnetik dalganın davranışı, genellikle ε ve σ 'dan ziyade kompleks dielektrik sabiti $\tilde{\varepsilon}$ veya kompleks kırılma indisi \tilde{N} ile tarif edilir. Bu parametrelerle tanımlanan bağıntılar, (2.33) denklemini esas alınarak yazılabilir. Bunlar

$$\tilde{\varepsilon} \equiv \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \equiv \left(\frac{c}{\nu}\right)^2 \quad (2.34)$$

$$\tilde{N} \equiv n + ik \equiv \frac{c}{\nu} \quad (2.35)$$

dir. Burada ε_1 ve ε_2 , $\tilde{\varepsilon}$ 'nin reel ve sanal kısımlarını, n kırılma indisini ve k 'da absorpsiyonu göstermektedir.

Bu büyüklükler arasındaki pekçok kullanışlı ilişkiler

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = \varepsilon \quad (2.36)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk = \frac{2\sigma}{\nu} \quad (2.37)$$

(2.33), (2.34) ve (2.35) denklemlerinin çeşitli şekilde düzenlenmeleriyle bulunabilir. Bu son bağıntılar

$$n^2 = \frac{\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}}{2}$$

$$k^2 = \frac{-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}}{2} \quad (2.38)$$

şeklinde düzenlenebilir. Eğer ε ve σ biliniyorsa, bu son dört denklemden ($\varepsilon_1, \varepsilon_2$) ve (n, k) çiftleri belirlenebilir. Böylelikle, (2.32) denkleminin verilen elektromagnetik dalganın karakterizasyonu, bu çiftlerden her hangi biriyle bulunabilir.

Optik ölçümlerden, n ve k 'yı direk olarak ölçmek genellikle mümkün olmamasına karşılık R ve absorpsiyon katsayısı α 'nın ölçülmesi mümkündür. R 'nin n ve k 'ya bağlılığı

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.39)$$

ile verilir. Böylece malzemenin yansıtması (ϵ, σ) , (n, k) veya (ϵ_1, ϵ_2) çiftlerinden herhangi birinin bilinmesiyle hesaplanabilir.

2.4.2 MİKROSKOPİK TANIM

Elektromagnetik radyasyon, katı ile bir çok yolla etkileşebilir. Bu etkileşimler dispersiyon mekanizmasına bağlıdır. Yarıiletkenlerde elektromagnetik etkileşim başlıca üç yolla olur: (1) bağlı elektronlar; elektriksel iletkenliğe katkıda bulunmazlar, (2) serbest taşıyıcılar; elektriksel iletkenliğe katkıda bulunan elektronlar veya boşluklardır, (3) İyonlar; kristalin, iyonik yüklerinin elektromagnetik dalgalarla etkileşmeleridir. Bu etkileşim örgü dispersiyonu olarak adlandırılır.

Verilen dispersiyon mekanizması ile beraber $\tilde{\epsilon}$ teorik bağıntısı, buna karşılık gelen elektriksel polarizasyon \tilde{P} ifadesinden elde edilebilir. Elektriksel polarizasyon, elektriksel dipolün birim hacme oranı ile tarif edilir:

$$\tilde{P} = Nq\tilde{x} \quad (2.40)$$

Burada N etkileşen dipollerin konsantrasyonu, q bunların yükü ve \tilde{x} ise elektrik alan altındaki yerdeğiştirmedir. Dielektrik sabiti, \tilde{P} 'ye

$$\tilde{\epsilon} = 1 + 4\pi\tilde{\chi}$$

denklemleriyle bağlıdır. Burada $\tilde{\chi}$ elektrik süseptibilite

$$\tilde{\chi} = \frac{\tilde{P}}{E} \quad (2.41)$$

denklemleri ile tanımlanır.

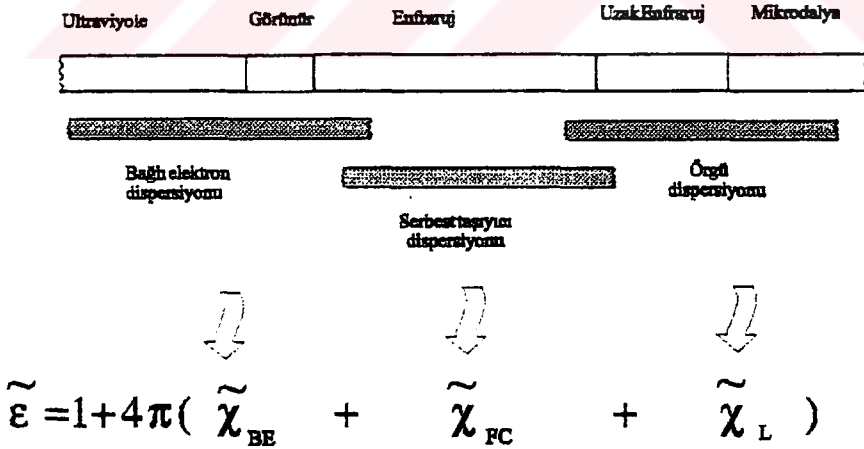
Eğer bu üç mekanizma eş zamanlı ve birbirinden bağımsız olarak katkıda bulunuyorsa, bunların süseptibiliteleri toplanabilir ve dielektrik sabiti

$$\tilde{\epsilon} = 1 + 4\pi \left(\tilde{\chi}_{BE} + \tilde{\chi}_{FC} + \tilde{\chi}_L \right) \quad (2.42)$$

ile tanımlanır. Alt indisler sırasıyla bağlı elektron, serbest taşıyıcı ve örgü dispersiyonuna karşılık gelmektedir.

Şekil.2.18'de, bir yarıiletken için spektrumdaki tipik baskın bölgeleri gösterilmektedir. Böylelikle uygun bir spektral bölge seçildiğinde, diğerlerinden bağımsız olarak tek bir dispersiyon mekanizması ile çalışılabilir.

m_s 'i belirlemek için, enfraruj bölgede optik dispersiyon ölçümlerinden faydalanılır. Bu spektral bölgede, genellikle serbest taşıyıcı dispersiyonu baskındır. Serbest taşıyıcı dispersiyonunun klasik davranışı, buna karşılık gelen ve şekil.2.19'da gösterilen P kutuplanmasından çıkartılabilir. Bu modele göre, \tilde{E} elektrik alanı ile etkileşmesinin bir sonucu olarak m_s kütlesine ve e yüküne sahip taşıyıcılar, \tilde{x}



Şekil.2.18 Yarıiletkenler için spektrumdaki tipik baskın bölgeler

kadar yerdeğiştirirler. Bu harekette taşıyıcının hızı ile orantılı olan ve $m_s \gamma$ katsayısına sahip söndürme kuvveti de vardır. Bu hareketi tanımlayan hareket denklemi

$$m_s^* \frac{d^2 \tilde{x}}{dt^2} + m_s^* \gamma \frac{d\tilde{x}}{dt} = e \tilde{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.43)$$

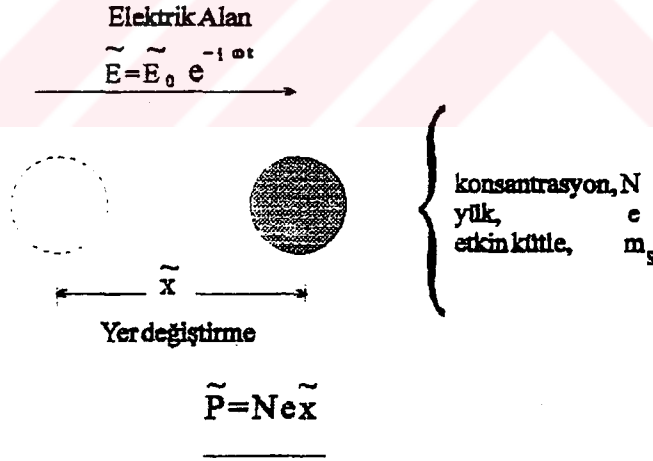
dir ve bunun çözümü

$$\tilde{x} = - \frac{e \tilde{E}}{m_s^* \omega(\omega + i\gamma)} \quad (2.44)$$

ile verilir. Bu sonuç ve (2.40) bağıntısı kullanılarak,

$$\tilde{P}_{FC} = - \frac{Ne^2}{m_s^*} \cdot \frac{\tilde{E}}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (2.45)$$

elde edilir.



Şekil.2.19 Serbest taşıyıcı dispersiyonun klasik teori modeli

\tilde{x}_{FC} 'ye karşılık gelen tanım (2.42) denkleminde yerleştirilerek, $\tilde{\epsilon}$ için genel bir bağıntı elde edilebilir. Pek çok yarıiletken için, bu genel bağıntı m_s ölçümlerinin yapıldığı spektral bölgeye uygulandığında, basitleşir. Bu basitleşme, örgü kutuplanmasının ihmal edilmesiyle ve bağı elektron katkısının

$$1 + 4\pi\chi_{BE} \equiv \varepsilon_{\infty} \quad (2.46)$$

alınmasından dolayı kaynaklanmaktadır. Bu bağıntıyla tarif edilen optik dielektrik sabiti ε_{∞} reel ve enerjiden bağımsızdır. Böylece bu durum için toplam dispersiyon

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} - \frac{4\pi Ne^2}{m_s^*} \cdot \frac{1}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (2.47)$$

ile tanımlanabilir. Bu bağıntı CGS birim sistemindedir. SI'ya dönüştürüldüğünde

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} - \frac{Ne^2}{m_s^* \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (2.48)$$

şekline gelir. Burada ε_0 boş uzayın dielektrik sabitidir. (2.34) denkleminde hesaba katılmasıyla[37]

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \\ \varepsilon &= \varepsilon_{\infty} - \frac{Ne^2}{m_s^* \varepsilon_0} \frac{(\omega - i\gamma)}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} = \varepsilon_{\infty} - \frac{Ne^2}{m_s^* \varepsilon_0} \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{Ne^2}{m_s^* \varepsilon_0} \frac{\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \end{aligned} \quad (2.49)$$

elde edilir.

(2.49) denkeleminde açıkça görüldüğü gibi

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{\infty} - \frac{Ne^2}{m_s^* \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (2.50)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{Ne^2}{m_s^* \varepsilon_0} \cdot \frac{\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (2.51)$$

dir. Bu denklemlerde

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m_s^* \varepsilon_0 \varepsilon_{\infty}} \quad (2.52)$$

kısaltması yapıldığında ϵ_1 ve ϵ_2 için

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 = \epsilon_\infty - \frac{\epsilon_\infty \omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (2.53)$$

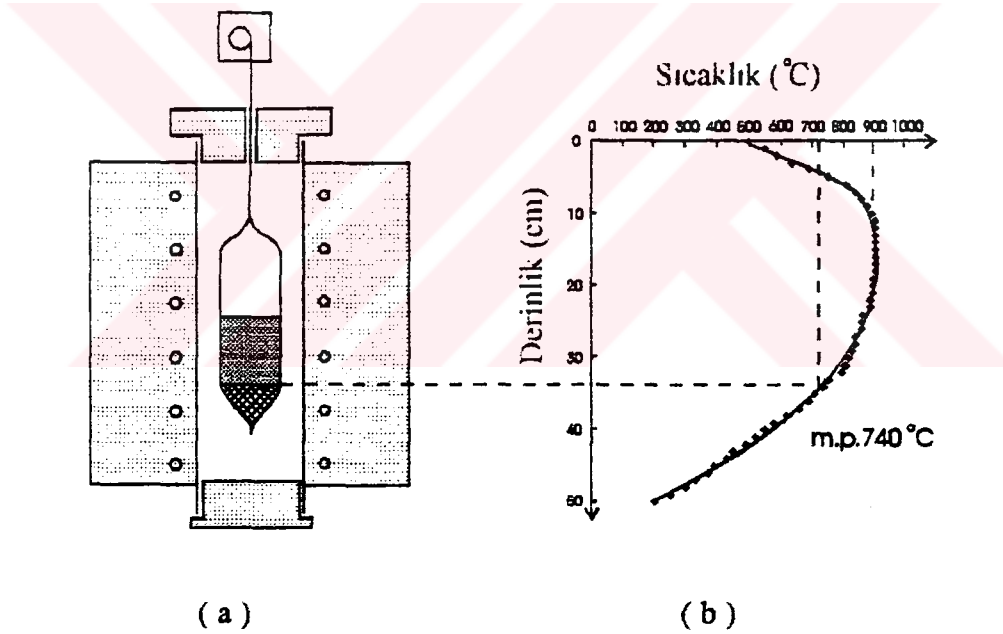
$$\epsilon_2 = 2nk = \frac{\omega_p^2 \gamma \epsilon_\infty}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (2.54)$$

denklemleri bulunur. (2.52) denklemi ile tanımlanan ω_p plazma frekansı olarak adlandırılır.

3. DENEY

3.1 $TlBiS_2$ TEK KRİSTALİNİN BÜYÜTÜLMESİ

$TlBiS_2$ tek kristalli Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülebilir. $TlBiS_2$ bileşiği, PbS ile benzer elektron yapısına sahiptir ve $2Pb^{+2} \rightarrow Tl^+ + Bi^{+3}$ şeması ile Tl ve Bi, PbS içine girebilir[27]. %99.999 saflıktaki elementler çok hassas tartularak, tam stoikometrik oranlarda bir silica cam ampulün içine yerleştirilip, ampul 10^{-5} Torr'dan daha iyi bir vakum altında kapatıldı. Silica cam ampul, bu işlemlerden önce, %25 HNO_3 - %25 HCl içeren asit eriyi ile yıkandı, asitin neden olduğu izler sırasıyla deiyonize su, etil eter, aseton ve alkol ile temizlendi.



Şekil.3.1 a) Silica cam ampul ve fırının şematik gösterimi
b) Fırının sıcaklık dağılımı

Ampul, yaklaşık olarak 6 cm uzunluğunda ve 1 cm çapındadır, ve soğuma bölgesine ilk giren konik yapıda bir alt kısma sahiptir. Bu konik uç, kristal büyütmenin tek bir noktadan başlamasına olanak sağlar. Silica cam ampul düşey konumda olan bir fırının içine şekil.3.1'de şematik olarak gösterildiği gibi yerleştirildi. Fırının sıcaklık dağılımı tablo.E.1'de verilmiştir. Reaksiyonun tamamlanması ve elementlerin homojen olarak

dağılması için, ampul fırının maksimum sıcaklığı olan 900°C sıcaklıkta 48 saat bekletildi. Daha sonra ampul 0.1 cm/saat mekanik hızla, erime sıcaklığı civarında 1°C/saat sıcaklık gradyentine sahip olan bir düşey fırının içinden aşağı doğru, ampul 50°C sıcaklık kazanana kadar hareket ettirildi.

İki külçe $TiBiS_2$ tek kristali büyütüldü, bunlardan bir tanesi (külçe A) 1 cm çapında ve 2 cm uzunluğunda (Şekil.3.2), diğeri ise (külçe B) 1 cm çapında ve yaklaşık 4 cm uzunluğundadır. Kristaller mükemmel dilimsel düzlem tabakalara sahiptir. Bu tabakalar, rombohedral kristal yapıda (111) düzlemleridir. X-ışınları toz difraksiyon çalışmalarından, $TiBiS_2$ bileşiminin kübik yapıya çok yakın rombohedral bir yapıya sahip olduğu, hesaplar sonucunda bulunmuştur.



Şekil.3.2 Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülen $TiBiS_2$ tek kristali (külçe A).

3.2 X-IŞINLARI ÖLÇÜMLERİ

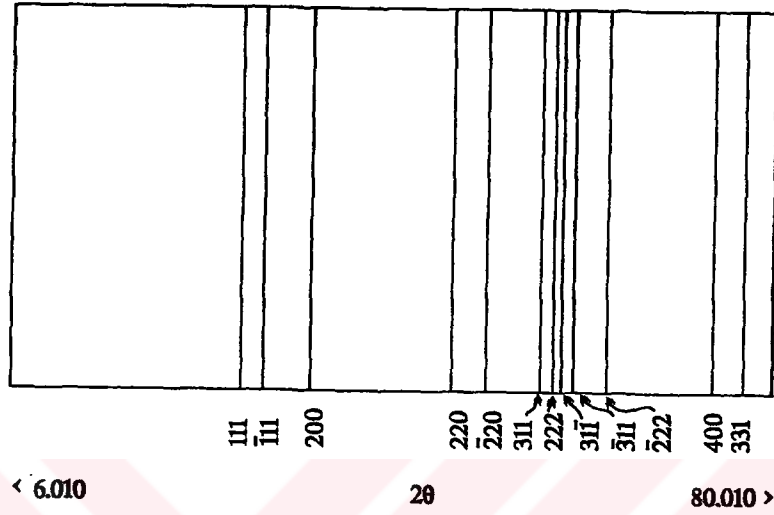
Büyütülen TlBiS_2 tek kristalinin x-ışınları analizi bir difraktometre yardımı ile yapıldı. X-ışınları difraksiyon paterni Bragg açısı (2θ) $6^\circ - 80^\circ$ arasındaki bölgede oda sıcaklığında kaydedildi. Deneyler sırasında kullanılan gonyometre Philips PW 1050/25'dir. TlBiS_2 bileşiğinden alınan x-ışınları difraksiyon paterni şematik olarak şekil.3.3'de gösterilmiştir. Düzlemler arası uzaklık (d_{exp}) değerleri tablo.3.1'de verilmiştir. TlBiS_2 bileşiği için, TlBiTe_2 [43] ve TlBiSe_2 [49]'ye benzer olan, kübik yapıya çok yakın rombohedral bir yapı tespit edilmiştir.

Tablo.3.1 X-ışınları analiz bilgileri, deneysel ve teorik (d_{hkl}) değerleri.

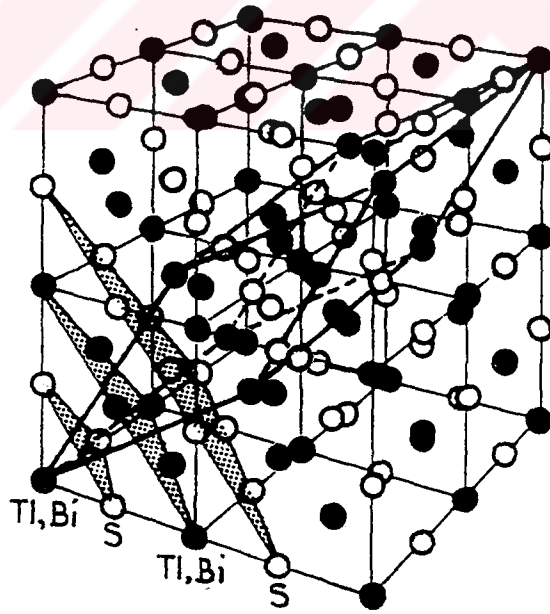
2θ (derece)	hkl	d_{exp} (Å)	d_{cal} (Å)
28.32	111	3.656	3.655
30.66	$\bar{1}11$	3.384	3.381
34.90	200	2.983	2.982
48.68	220	2.170	2.171
51.68	$\bar{2}20$	2.052	2.052
57.28	311	1.866	1.866
58.62	222	1.827	1.827
60.00	$31\bar{1}$	1.789	1.789
61.27	$\bar{3}11$	1.754	1.755
63.90	$\bar{2}22$	1.690	1.691
73.73	400	1.491	1.491
77.21	331	1.433	1.433

Deneysel olarak bulunan düzlemler arası uzaklık (d_{exp}) değerleri ve modifiye edilmiş en düşük kareler yöntemi ile örgü parametreleri a_0 ve rombohedral açı α hesaplanmıştır. Elde edilen bu parametrelerden yararlanarak, her bir hkl yansımasına karşılık gelmesi gereken düzlemler arası uzaklık (d_{cal}) (Tablo.3.1) hesaplanarak daha önce belirtilen (d_{exp}) değerleri ile kıyaslanmıştır. Tablo.3.1'den (d_{exp}) ve (d_{cal}) değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir.

X-ışınları toz metodu verileri bu örgünün kübik yapıya çok yakın $a_0 = 5.985 \text{ Å}$, $\alpha = 86^\circ 35'$ örgü parametreleriyle belirlenen primitif olmayan rombohedral bir yapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır; ve bu da A.Yu.Malevskii (1966) [27] tarafından verilen veriler ($a_0 = 5.985 \text{ Å}$, $\alpha = 86^\circ 40'$) ile uyushmaktadır. Bu rombohedral yapı, örgü öteleme vektörlerinin uzunluklarını değiştirmeksizin, kübik [111] doğrultusundan çok az bir çekme ile elde edilebilir. Toubektsis ve Polychroniadis (1987) [49] hali hazırda TlBiSe_2 için



Şekil.3.3 TlBiS₂ bileşiğinin x-ışınları difraksiyon paterni (şematik).



Şekil.3.4 Düzensiz TlBiS₂ kristali için önerilen yapı. Rombohedral birim hücre kalın çizgilerle belirtilmiştir. Kubik yapıya çok yakın olan primitif olmayan birim hücre ile birim hücre arasındaki geometrik ilişki görülmektedir. Düzenli atom tabakaları rombohedral [111] doğrultusuna dik olarak dizilmişlerdir (Toubeksis ve Polychroniadis [49] den uyarlanmıştır).

TiBiTe₂ yapısını kullandıkları gibi, TiBiS₂'ninde TiBiSe₂[49] ve TiBiTe₂[43] ile benzer yapıda olduğu söylenebilir. Şekil.3.4 düzensiz TiBiS₂ kristalinin önerilen yapısının TiBiSe₂ ve TiBiTe₂'ye benzer olduğunu göstermektedir. Şekil.3.4'te görülen primitif olmayan birim hücre ile ona karşılık gelen birim hücre arasındaki geometri bağıntılarından rombohedral birim hücre örgü parametreleri hesaplanabilir. Bu rombohedral örgü parametreleri $a_o' = 7.634 \text{ \AA}$, $\alpha' = 33^\circ 9'$ dir. Bu rombohedral örgüye karşılık gelen heksagonal tanımlama aşağıdaki bağıntılar yardımıyla kolayca bulunabilir[42]:

$$a_H = 2a_R \sin\left(\frac{1}{2}\alpha\right), \quad c_H = a_R \sqrt{3} \sqrt{3 - 4\sin^2\left(\frac{1}{2}\alpha\right)} \quad (3.1)$$

burada a_H ve c_H heksagonal örgü parametreleridir.

Bulunan rombohedral birim hücre parametre değerlerinin (a_o' , α') bu bağıntılarda yerine konmasıyla, heksagonal birim hücre parametreleri $a_H' = 4.356 \text{ \AA}$, $c_H' = 18.03 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değerler daha önce Palatnik et.al.(1972) [36] tarafından verilen, ince film çalışmalarından buldukları parametrelerle ($a_H' = 4.18 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ve $c_H' = 20.40 \pm 0.02 \text{ \AA}$) uyushmaktadır. Tablo.3.2'de diğer araştırmacıların çalışmalarında ve bu çalışmada bulunan, TiBiS₂ kristaline ait heksagonal ve rombohedral örgü parametreleri gösterilmektedir.

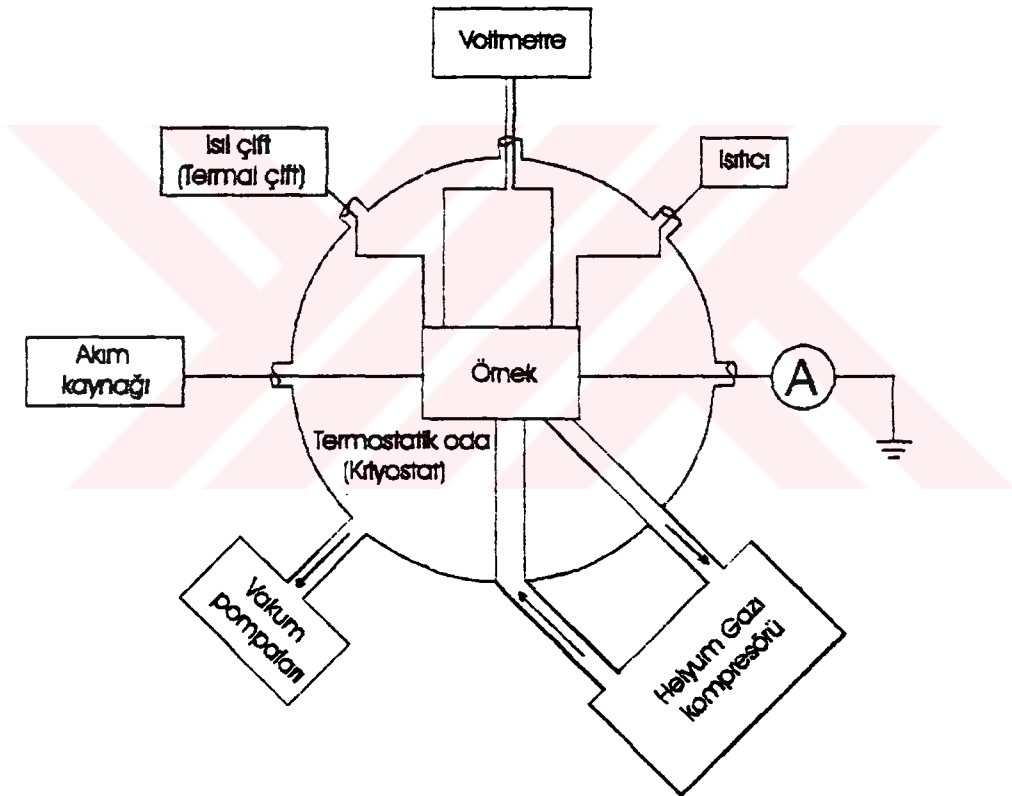
Tablo.3.2 Farklı araştırmacılar tarafından verilen TiBiS₂ bileşiğinin heksagonal ve rombohedral birim hücre parametreleri. (a_o, α) rombohedral primitif olmayan, (a_o', α') rombohedral primitif ve (a_H', c_H') heksagonal primitif birim hücre parametreleridir.

	Rombohedral primitif olmayan birim hücre	Rombohedral primitif birim hücre	Heksagonal primitif birim hücre
A.Yu.Malevskii[27] (külçe)	$a_o = 5.985 \text{ \AA}$ $\alpha = 86^\circ 40'$		
L.S.Palatnik et al.[36] (ince film)			$a_H' = 4.18 \mp 0.02 \text{ \AA}$ $c_H' = 20.40 \mp 0.02 \text{ \AA}$
M.Julien-Pouzol et al.[24] (külçe)			$a_H' = 4.12 \text{ \AA}$ $c_H' = 21.90 \text{ \AA}$
Bu çalışmadan bulunan (külçe tek kristal)	$a_o = 5.985 \text{ \AA}$ $\alpha = 86^\circ 35'$	$a_o' = 7.634 \text{ \AA}$ $\alpha' = 33^\circ 9'$	$a_H' = 4.36 \text{ \AA}$ $c_H' = 18.03 \text{ \AA}$

3.3 ELEKTRİKSEL ÖLÇÜMLER

3.3.1 DENEY SETİ

Büyütülen $TiBiS_2$ örneklerinin elektriksel ölçümlerinde kullanılan termostatik oda (kriyostat) (Air Products DISPLEX DF 202S) ve ölçüm düzeneği şekil.3.5’de blok diagram olarak gösterilmektedir.



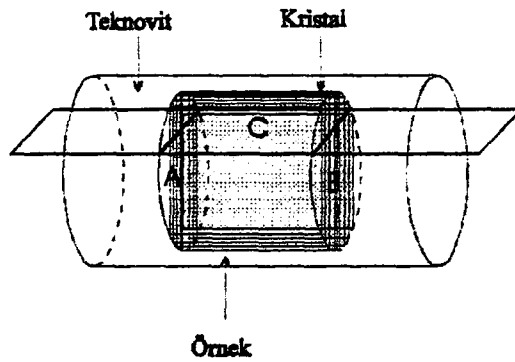
Şekil.3.5 Elektriksel ölçümlerde kullanılan deney düzeneğinin blok gösterimi

Bütün sıcaklıklarda ölçümler boyunca vakum 10^{-4} Torr civarında tutulmuştur. Kullanılan vakum sistemi Edwards model EDM2’dir. İletkenlik ölçümleri için Keithley model 225 akım kaynağı kullanılmıştır. Örnek üzerindeki voltaj düşmesi bir Fluke - Philips (T-M Alliance 45 Dual Display) multimetresi ile ölçülmüştür.

3.3.2 ÖRNEK HAZIRLAMA

Elde edilen her kristalden üç örnek hazırlanmıştır. Bunlardan biri; tabakalara paralel elektriksel iletkenlik ölçümleri, diğeri; tabakalara dik elektriksel iletkenlik ölçümleri, ve üçüncüsü ise optik ölçümler için düşünülmüştür. Tabakalara paralel elektriksel iletkenlik ölçümleri için hazırlanan örnekler $\sim 1 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$, tabakalara dik elektriksel iletkenlik ölçümleri için hazırlanan örnekler $\sim 0.5 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ ebatlarındadır. Bu malzemelerin yüksek iletkenlik gösterdikleri gözlenmiştir[50]. Bu yüzden ölçümlerde kullanılan tel kablo ve kavşak dirençlerinin etkisini azaltmak için koaksiyel kablo ve iyi bilinen dört-nokta probu kullanılmıştır. Her ölçüm çeşidi için kullanılan örnekler değişik tekniklerle hazırlanmıştır.

Tabakalara paralel elektriksel iletkenlik ölçümlerinde kullanılan örneklerin hazırlanışı: Kristaller çok iyi izolasyon özelliğine sahip, iki bileşenli sentetik reçine olan, Teknovit içerisine gömüldü. Daha sonra, kristaller dönen bir disk yardımı ile her iki yanından birbirine paralel iki düzlem (A ve B düzlemleri) elde edilecek şekilde kesildi (Şekil.3.6). Bu elde edilen boş yüzeylere akım uygulaması için kullanılacak olan elektrodlar yerleştirildi. Aynı zamanda, kristaller döner disk yardımı ile şekil.3.6'da gösterilen, tabaka düzlemlerine dik olan C düzlemi (külçe) boyunca da kesildi. Bu elde edilen C düzlemine voltaj düşmesi ölçümlerinde kullanılacak olan elektrodlar hazırlandı.

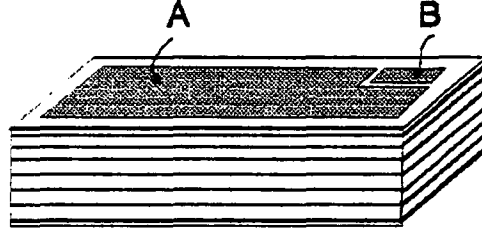


Şekil.3.6 İki bileşenli reçine (Teknovit) içine gömülen kristal. Örnek A, B, ve C yüzeylerinden kesildikten sonra, elde edilen bu yüzeylere kontaklar uygulandı.

Tabakalara dik elektriksel iletkenlik ölçümlerinde kullanılan örneklerin hazırlanışı: Örnek hazırlamak için, her iki yüzeyinde de birbirine paralel dilimsel düzlem tabakalara sahip olan küçük, kare şeklinde tek kristaller seçildi. Her bir yüzeye iki elektrod hazırlanarak, yüzeylerdeki büyük elektrodlar (A) akım uygulamaları için, ve diğ

elektrodlar (B) voltaj ölçümleri için kullanıldı(Şekil.3.7). Daha sonra, kristaller tekno vit içerisine gömüldü.

Bu tip kristallerde gümüş kontak malzemesinin (silver paint-Elecolit Co.) düşük direnç ile omik kontak oluşturduğu bulundu. Elektrod olarak kalın bakır teller seçildi ve bunlar kristallere gümüş kontak malzemesi ile uygulandı.



Şekil.3.7 Tabakalara dik öziletkenlik ölçümlerinde kullanılan örnek. A elektrodu akım uygulaması ve B elektrodu voltaj düşmesi ölçümleri içindir.

3.3.3 ELEKTRİKSEL ÖLÇÜMLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

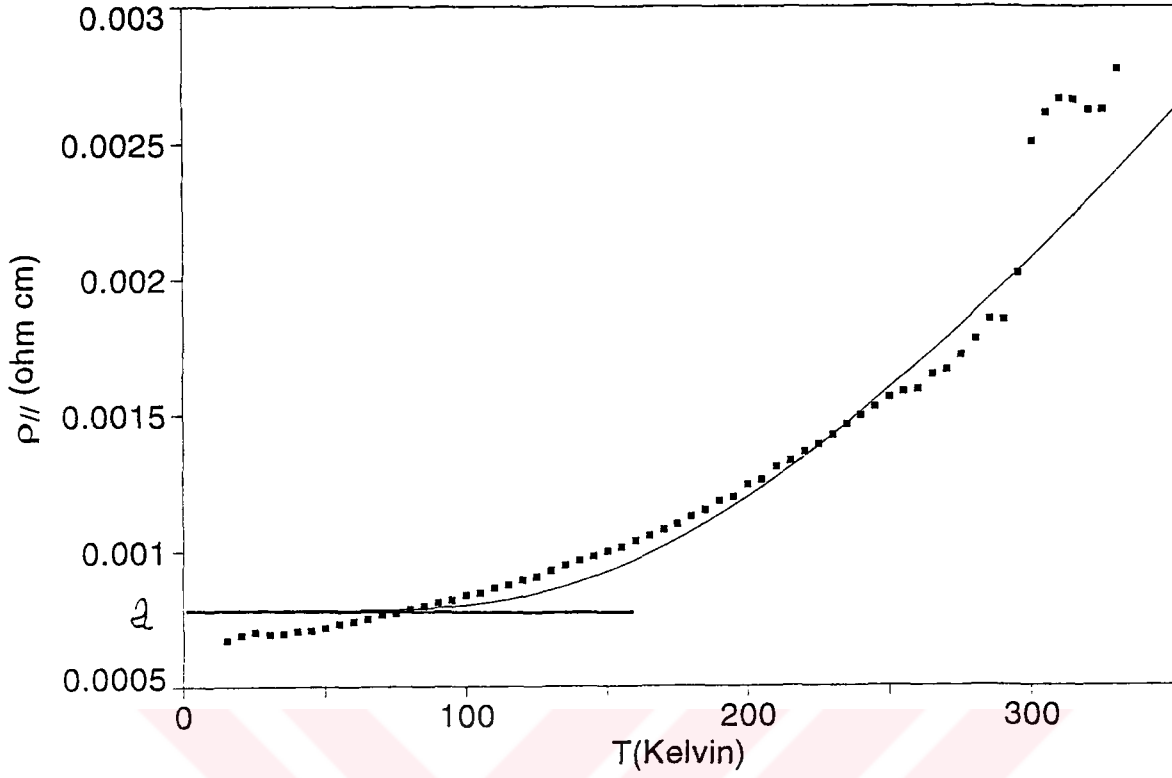
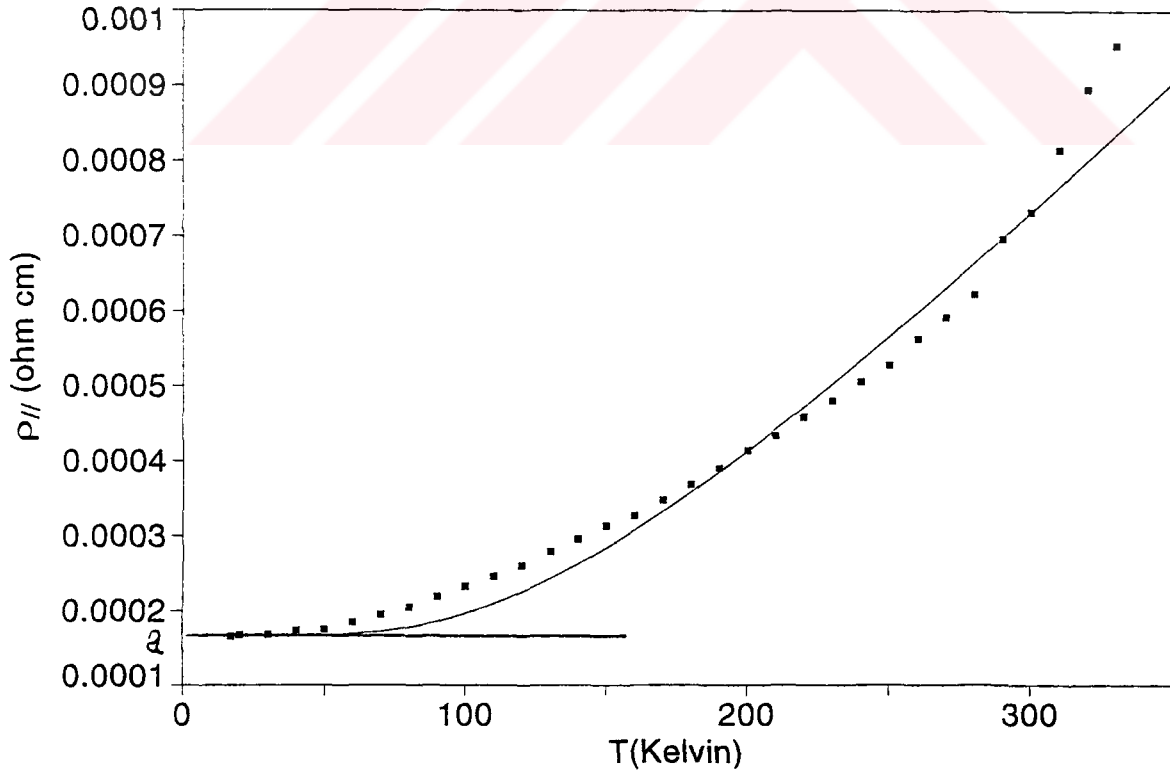
Örneklerin öz dirençleri 10 - 350 K arasında ölçülmüştür. Muhtemel termoelektrik elektromotor kuvveti (EMF) etkilerinden kurtulmak için voltaj düşmesi, uygulanan akımın her iki polaritesi için de ölçülmüştür. Bu veriler tablo.E.2'de külçe A için ve tablo.E.3'de külçe B için verilmiştir.

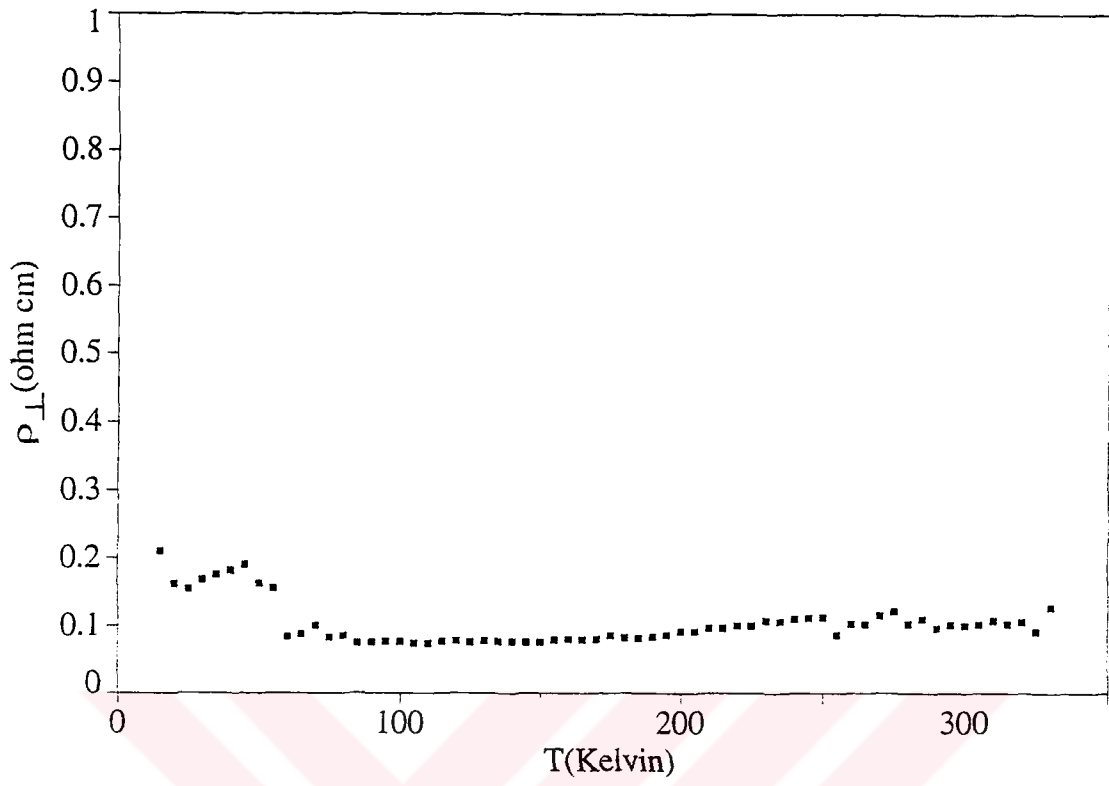
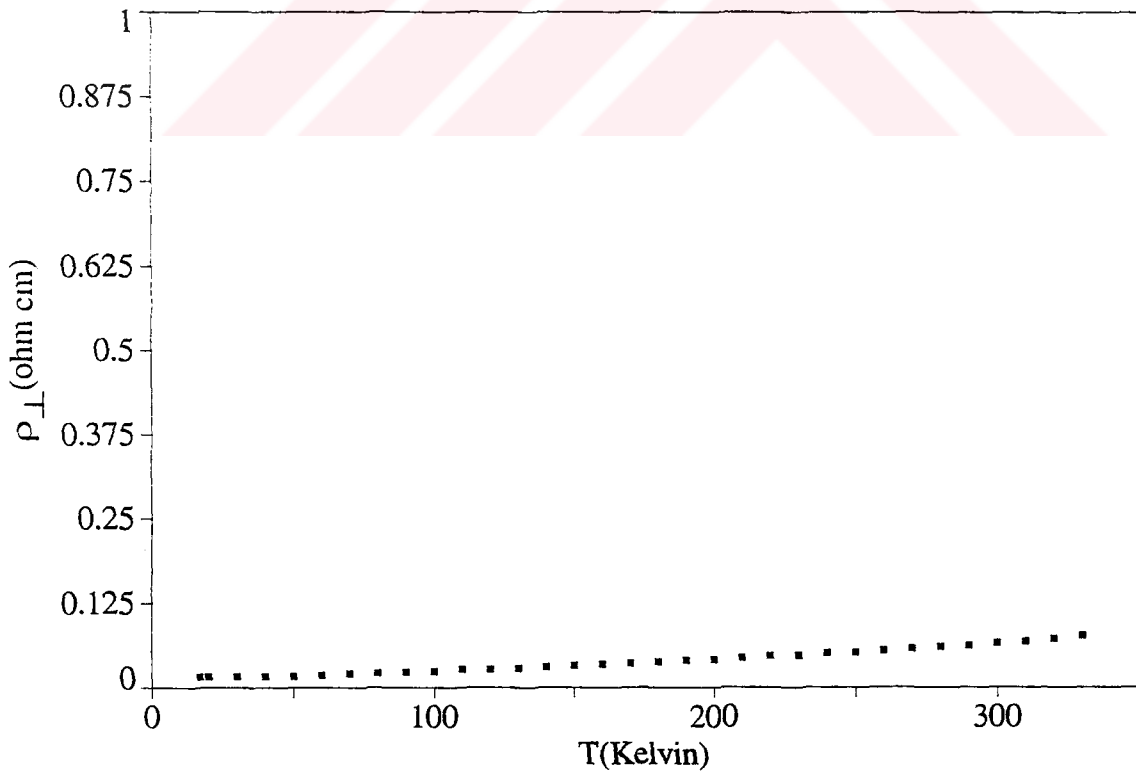
Bu tabloların ilk sütununda sıcaklık, ikinci ve üçüncü sütunlarında da sırasıyla bu sıcaklıklara karşılık gelen tabakalara dik (ρ_{\perp}) ve paralel (ρ_{\parallel}) öz dirençler gösterilmiştir. Son sütunda ise bunlara karşılık gelen α anizotropi

$$\alpha = \frac{\rho_{\perp}}{\rho_{\parallel}} = \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} \quad (3.2)$$

oranının tabi logaritması verilmiştir.

Şekil.3.8 ile şekil.3.9'da $\rho_{\parallel} - T$ grafikleri, ve şekil.3.10 ile şekil.3.11'de ise $\rho_{\perp} - T$ grafikleri gösterilmiştir. Şekil.3.8 ve şekil.3.9'dan sıcaklığın artmasıyla ρ_{\parallel} 'in davranışının her iki külçe içinde aynı olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda A ve B külçeleri için sırasıyla ρ_{\parallel} 'in $\sim 6 \cdot 10^{-4}$ ve $\sim 10^{-4}$ ohm cm'ye eşit bir "a" sabit değerine yaklaştığı görülmektedir. Yüksek sıcaklık aralığında ρ_{\parallel} 'in

Şekil.3.8 $TlBiS_2$ (külçe A)Şekil.3.9 $TlBiS_2$ (külçe B)

Şekil.3.10 TlBiS₂ (külçe A)Şekil.3.11 TlBiS₂ (külçe B)

$$\rho_{//} \propto \frac{b}{c} \left(\frac{1}{e^{-c/T} - 1} \right) \quad (3.3)$$

eksponansiyel davranışa uyduğu gözlenmektedir. Bu demektir ki $\rho_{//}$ 'in sıcaklığa bağımlılığı

$$\rho(T) = a + \frac{b}{c} \left(\frac{1}{e^{-c/T} - 1} \right) \quad (3.4)$$

şeklinde dir. Bu son bağıntı (2.18) ve (2.24)'te verilen bağıntularla aynıdır. (3.4) denklemindeki a, b, ve c'nin sırasıyla ρ_i , $\pi\hbar / kM_{ion}$ ve θ_D olması halinde söz konusu bağıntı teorik olarak önceden tahmin edilen davranışa karşılık gelmektedir. Şekil.3.8 ve şekil.3.9'da görülen verilerin en iyi eğri oturtması (fit) ile tablo.3.3'de verilen değerler bulunmuştur.

Tablo.3.3

	külçe A	külçe B
ρ_i	$7.8 \cdot 10^{-4}$ ohm cm	$1.7 \cdot 10^{-4}$ ohm cm
θ_D	630 K	403 K

Her iki külçe için elde edilen safsızlık öz direnci ρ_i , birbirinin beş katından fazla değildir ki bu da safsızlıkların homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Ancak Debye sıcaklığı θ_D değerleri % 20'den daha fazla sapmamaktadır ve 500 K civarında θ_D değeri iyi bir ölçüm değeridir. Bu değer tabakasal yapıya sahip bileşikler için çok yüksek değildir [1,25]. Literatürde yaklaşık olarak θ_D Debye sıcaklığı 100 K olarak belirtilmiştir. Bazakutsa et.al.(1979)[6], termal iletkenlik ölçümlerini kullanarak ve tabakasal bileşiklerin gösterdiği iki boyutlu davranışı göz önüne almadan θ_D için bu değeri elde etmişlerdir. Diğer yandan (2.18) ve (2.24) bağıntıları yoluyla tahmin edilen θ_D sadece kaba bir tahmindir. Bundan başka, tabakasal bileşiklerde θ_D 'nin sıcaklığa kuvvetli olarak bağlı olduğu bilinmektedir. Yüksek sıcaklıklardaki θ_D değeri, düşük sıcaklıklardaki değerinin üç-dört katından daha fazla olabilir[56]. Bu durum θ_D değerleri arasındaki farkı açıklamaktadır.

Şekil.3.10 ve şekil.3.11'den ρ_{\perp} 'in sıcaklığa çok zayıf bağlı olduğu ve ρ_{\perp} 'in her zaman $\rho_{//}$ 'den daha büyük bir değerde olduğu kolaylıkla görülmektedir. Bunların oranı

olan α 'nın ortalama değeri ~ 100 'dür. Bu durumun, arka arkaya gelen tabakalar arasında örgü düzenini bozarak potansiyel engeli oluşturan kayma, dönme, ve diğer etkileri içeren tabakasal kristallerde gözlenmesi olağandır[19,42]. Bu yüzden özdirencin dik bileşeni artmaktadır. Düşük sıcaklıklarda serbest taşıyıcılar potansiyel engellerini aşmak için gerekli olan yeterli enerjiye sahip olmadıklarından gözlenen iletkenlik tünelleme yoluyla oluşur, buna karşılık yüksek sıcaklıklarda sahip oldukları ısısal aktivasyonla bu engelleri aşarlar. Şekil.3.12 ve şekil.3.13'de $\ln\alpha - 1/T$ grafikleri sırasıyla A ve B külçeleri için verilmiştir. Düşük sıcaklıklarda ($1/T$ nin yüksek değerleri için) α anizotropisi sıcaklıktan bağımsızdır. Bu bölgede iletkenlik tünelleme mekanizması ile sağlanmaktadır[3,4]. Yüksek sıcaklıklarda ($1/T$ nin düşük değerleri için) α oranı sıcaklığa bağımlıdır; bu da iletkenliğin ısısal aktivasyonla gerçekleştiğini gösterir. Anizotropi katsayısı α ,

$$\alpha = A \cdot e^{H/kT} \quad (3.5)$$

ile verilebilir[19]. Burada H engel yüksekliği, k Boltzmann sabiti, T sıcaklık ve A ise bozuk tabakaların konsantrasyonunu belirleyen bir sabittir. (3.5) eşitliğinin her iki tarafının logaritmasını alarak

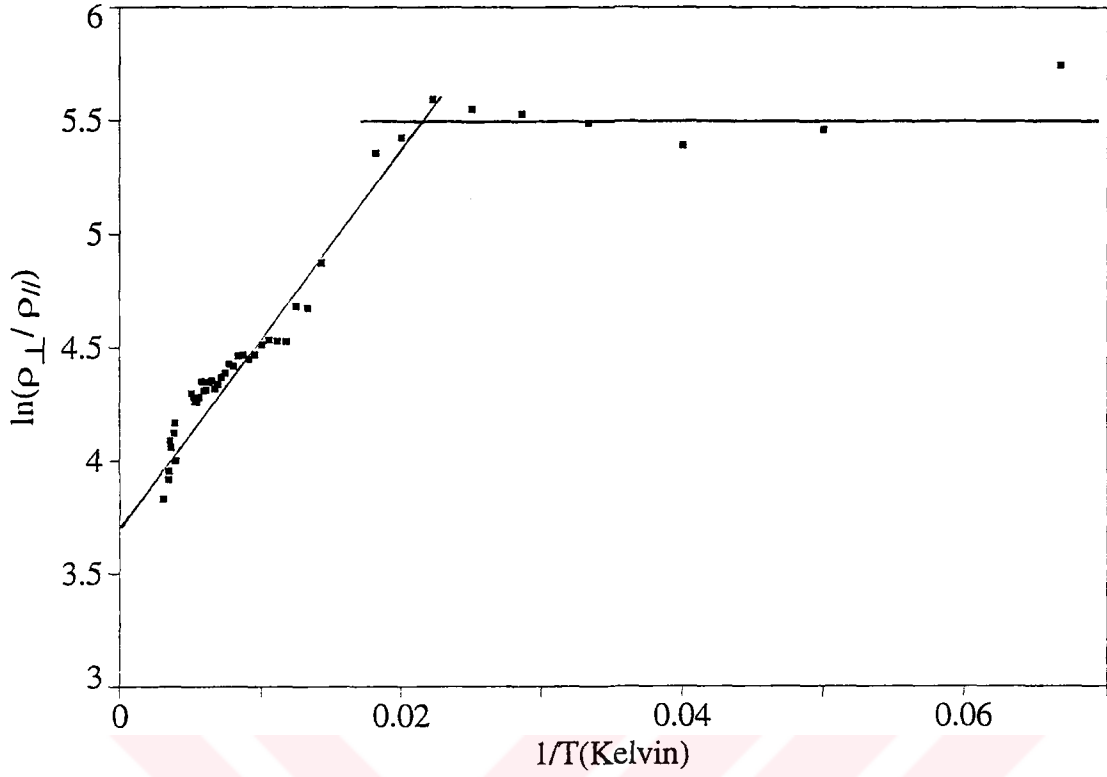
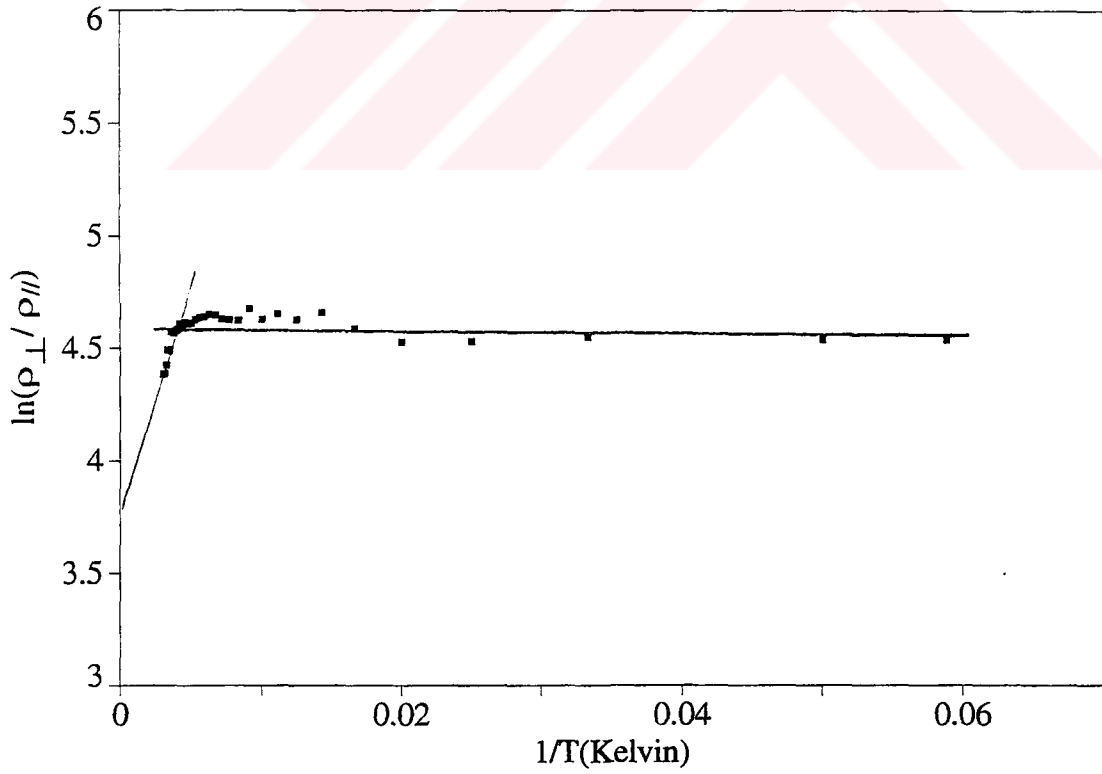
$$y = c_1 + c_2 \cdot x \quad (3.6)$$

şekline çevirebiliriz. Burada $y = \ln\alpha$, $c_1 = \text{sabit} = \ln A$, $c_2 = H/k$ ve $x = 1/T$ 'dir.

Şekil.3.12 ve şekil.3.13 verilerine oturtulan eğrilerden, sırasıyla A ve B külçeleri için " c_2 " nin 81.4 ve 180.9 olduğu bulunmuştur. Bu değerlerden A ve B külçeleri için sırasıyla engel yükseklikleri ~ 7 ve ~ 16 meV olarak hesaplanmıştır.

Tabakasal yapıya sahip bileşikler elektriksel iletkenlikte kuvvetli anizotropi gösterirler ki bu da düşük sıcaklıklarda hemen hemen sıcaklıktan bağımsızdır. Anagnostopoulos ve Ploss (1982)[4], $ZnIn_2S_4$ stoikometrik sapmalara sahip tabaka paketlerinin hegzagonal c-eksenine dik olduğunu göstermişler ve bunları kompozisyon hataları (composition faults) olarak tanımlamışlardır. Eğer kompozisyon hatalarının potansiyel engellerini arttırdığı kabul edilirse, bu hatalar gözlenen anizotropiyi açıklayabilir. Aynı zamanda, arka arkaya gelen tabakalar arasındaki kayma ve dönme etkilerine sahip diğer kristallerde de benzer etkiler oluşmaktadır[5].

Eğer L kalınlığındaki tabakasal bir kristalde hegzagonal c-eksenine dik olan istatistiksel olarak dağılmış A engelleri varsa, anizotropi α

Şekil.3.12 TlBiS₂ (külçe A)Şekil.3.13 TlBiS₂ (külçe B)

$$\alpha = \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} = \frac{6\mu_{\perp} A \hbar}{v_{th} e L l_0} (2m/H)^{-1/2} \exp[2(2mH)^{1/2} l_0 / \hbar] \quad (3.7)$$

ile tanımlanabilir. Burada v_{th} termal hız (10^4 m/s), A / L engel konsantrasyonu, l_0 potansiyel engellerinin genişliği ve H bunların (3.6) yardımıyla hesaplanan engel yüksekliğidir ve μ_{\perp} ise c-eksenine dik olan serbest elektron mobilitesidir ve Vinokurova et.al.(1988)[53] tarafından $TiBiS_2$ için ~ 0.145 $m^2 / V s$ olarak bulunmuştur. α 'nın düşük sıcaklıklarda şekil.3.12 ve şekil.3.13'ten (A ve B külçeleri için sırasıyla $\ln \alpha \sim 5.5$ ve ~ 4.6) bulunan değerlerinden, A ve B külçeleri için sırasıyla engel genişliği 70 \AA ve 30 \AA olarak hesaplanmıştır. Bu değerler heksagonal c örgü sabiti büyüklüğündedir ve her bir engelin sadece iki veya üç bozulmuş tabaka içerdiğini göstermektedir.

3.4 OPTİK ÖLÇÜMLER

Büyütülen $TiBiS_2$ kristallerinden optik ölçümler için örnek hazırlanarak enfraruj (IR) bölgede incelendi. Enfraruj bölgede yansıma spektrumundan, elektronun etkin kütesinin taşıyıcı konsantrasyonuna bağlılığı hesaplanmıştır. Enfraruj yansıma ölçümleri Bruker FS113V spektrofotometre yardımı ile 400 ila 5500 cm^{-1} spektral bölgede gerçekleştirilmiştir.

Mükemmel dilimsel düzlem tabakaların oluşturduğu ayna yüzeyli tek kristal örnekler, tek kristal külçelerden kesilmiş ve incelenmiştir. Bu düzlemler heksagonal c-eksenine dik konumda bulunmaktadır. Dolayısıyla $\vec{E} \perp \vec{c}$ koşulu sağlanmıştır. Yansıma spektrumu oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Kalın örnekler dik konumda gelen ışığın yansıma katsayısı R , kırılma indisi n ve söndürme katsayısı (absorbans) k 'ya (2.39) denklemi ile bağlıdır[17].

Aynı zamanda n ve k 'da ϵ^* dielektrik fonksiyonunun (ϵ_1) reel ve (ϵ_2) sanal kısımlarına

$$\epsilon^* \equiv \epsilon_1 + i\epsilon_2 = n^2 - k^2 + 2ink \quad (3.8)$$

bağıntısı ile bağlıdır. Metaller ve yarıiletkenler için plazma yansıma spektrumunun analizi genellikle Drude klasik dielektrik fonksiyonu[37,38]

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty - \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (3.9)$$

kullanılarak yapılır. Burada (ε_1) ve (ε_2) , (2.53) ve (2.54) denklemleriyle verilmiştir.

Plazmon modunun iki parametresi, rezonans plazma frekansı (2.52) ve

$$\gamma = \tau^{-1} \equiv -\frac{\omega\varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty} \quad (3.10)$$

ile verilen sönüm katsayısı γ (veya relaksasyon zamanı τ)'dır.

(3.8), (2.53) ve (2.54) eşitliklerinin (2.39) 'a yerleştirilmesinden R için

$$R = \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \sqrt{2(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}) + 1}}{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \sqrt{2(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}) + 1}} \quad (3.11)$$

denklemini elde edilir.

Şekil.3.14'te TlBiS₂ (külçe A) için oda sıcaklığında yansımanın dalga sayısına bağımlılığı gösterilmektedir. ε_∞ , ω_p ve γ değerleri deneysel spektrumun analizi ile elde edilir[37]. Bulunan bu parametrelerle m_s^*/N oranının hesaplanabileceği aşikardır. (2.52) denklemini kullanarak elektronun etkin kütesinin taşıyıcı konsantrasyonuna bağımlılığı hesaplanmıştır(Tablo.3.4).

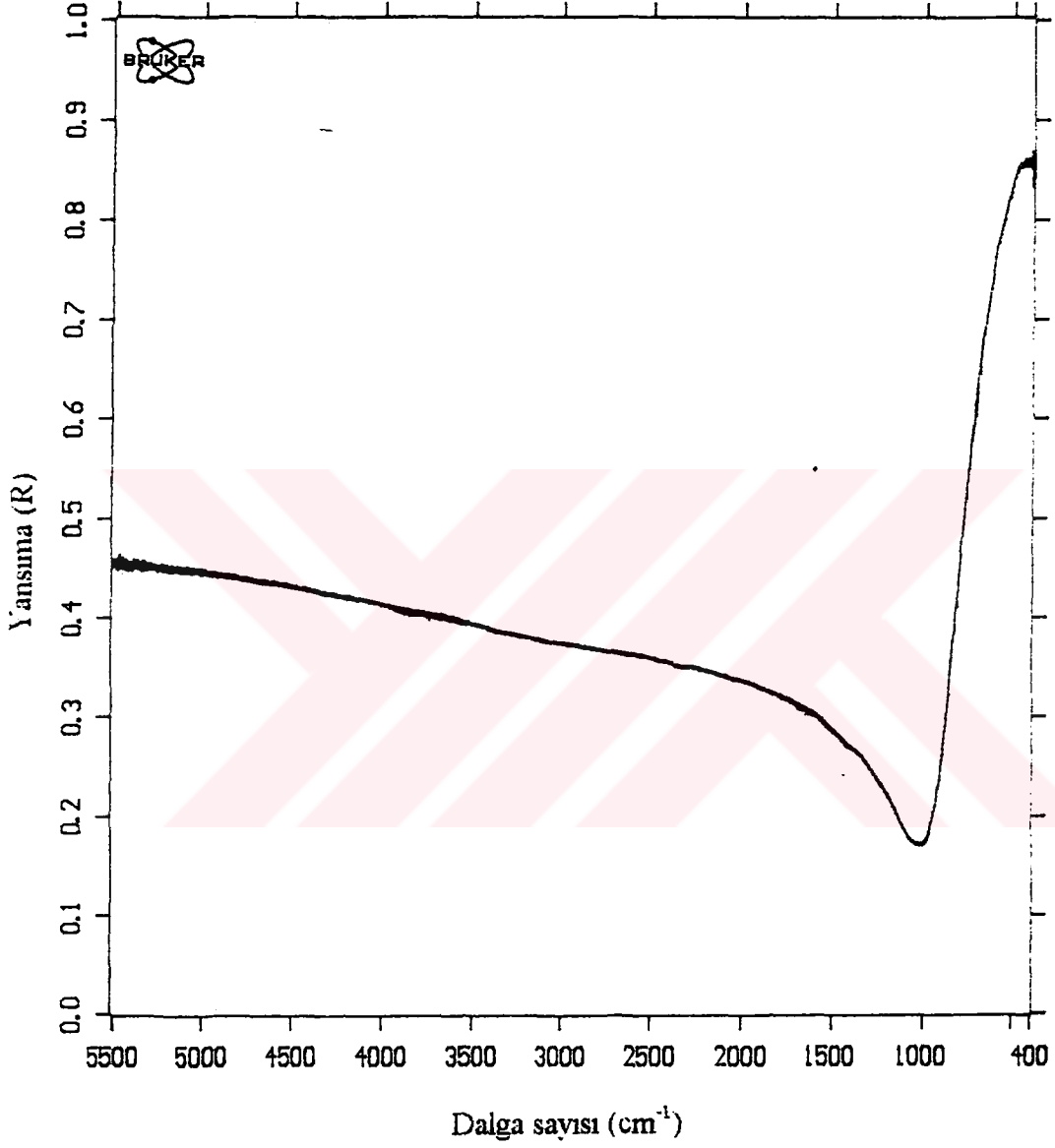
Aynı zamanda minimumun küçük dalga boyu bölgesinde n ile k arasındaki bağıntı

$$n^2 \gg k^2 \quad (3.12)$$

ile verilir. Bu durumun (2.39) ve (3.8) denklemlerine yerleştirilmesiyle

$$\varepsilon_1 \approx n^2 \quad (3.13)$$

$$R \approx \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (3.14)$$



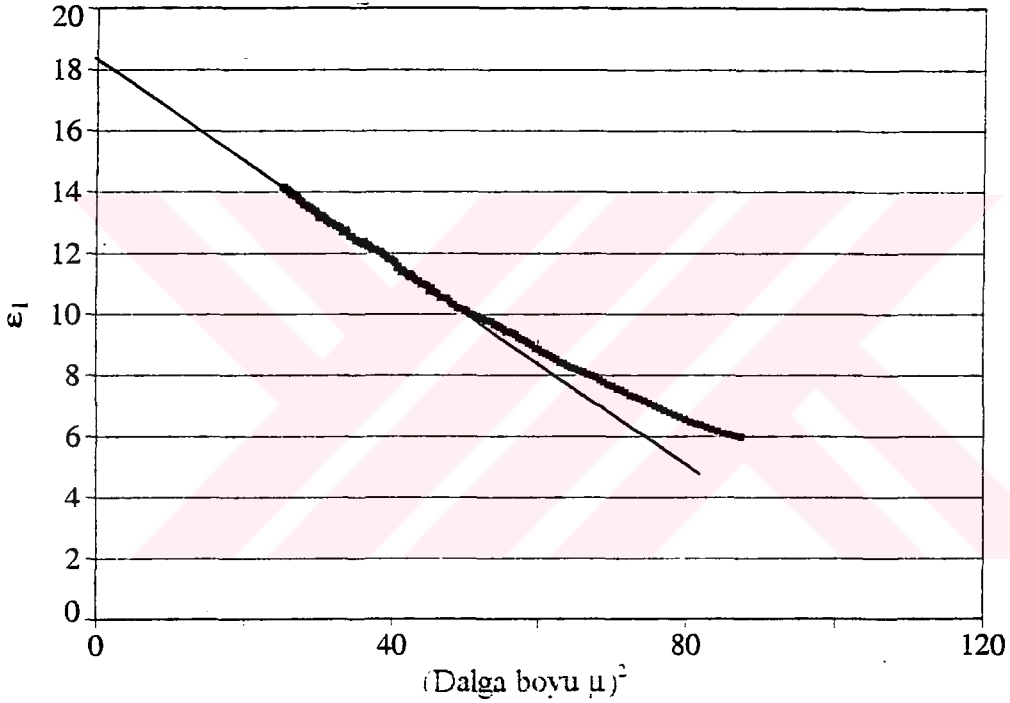
Şekil.3.14 TlBiS₂ (külçe A) için yansımanın dalga sayısına bağımlılığı.

eşitlikleri bulunur. (3.13) ve (3.14) bağıntıları cebirsel işlemler sonucunda

$$\varepsilon_1 \approx \frac{(1 + \sqrt{R})^2}{(1 - \sqrt{R})^2} \quad (3.15)$$

şeklinde yazılabilir.

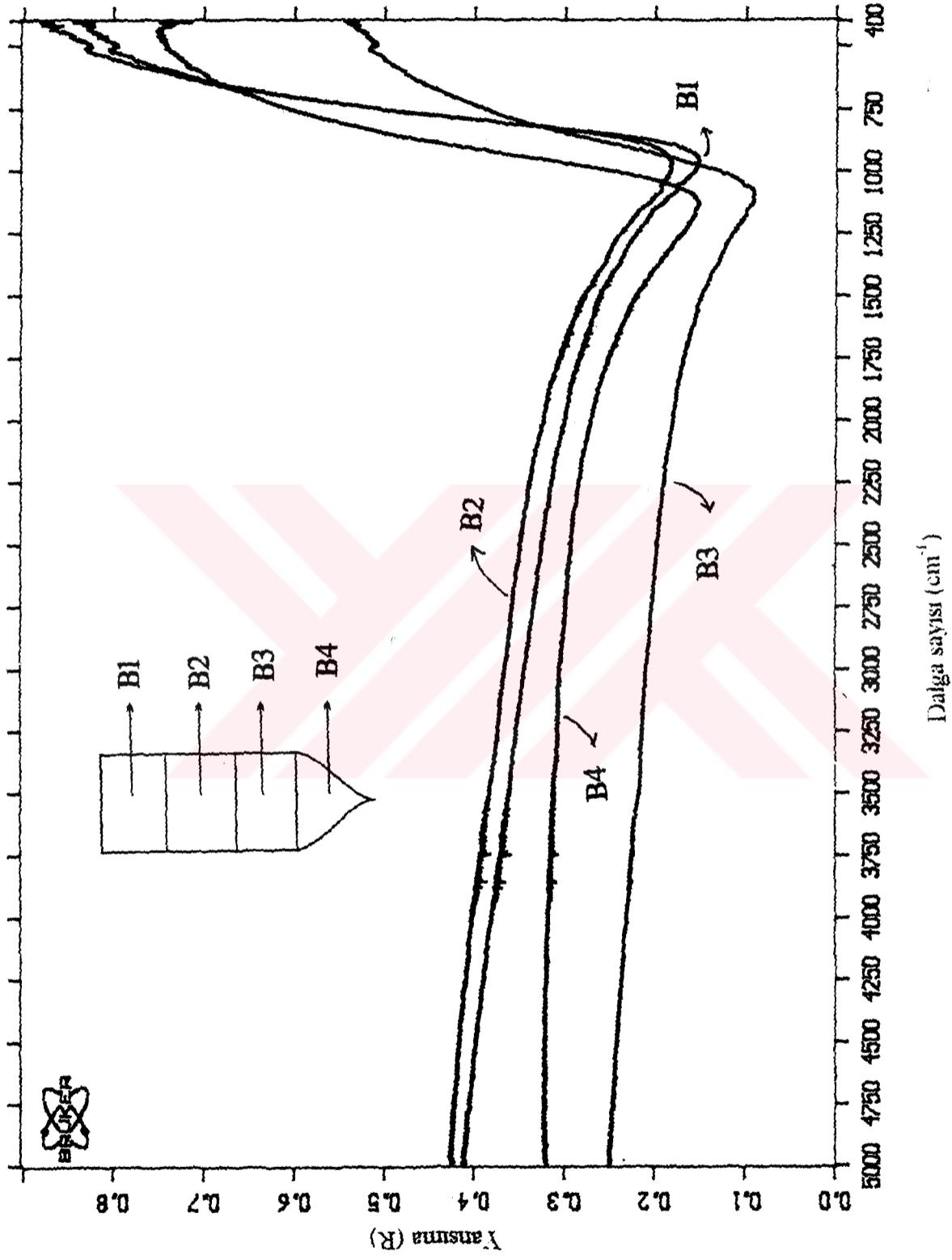
Eğrinin minimumunun küçük dalga boyu tarafındaki yansımalarından ϵ_1 değerleri (3.15)'in kullanılmasıyla hesaplanmış ve λ^2 'ye bağımlılığı şekil.3.15'te gösterilmiştir. Şekil.3.15'ten bunların λ^2 ile az çok doğrusal olarak değiştiği ve $\lambda^2 = 0$ olduğu noktanın ϵ_∞ 'u belirlediği görülebilir. Bu değer (ϵ_∞) şekil.3.15'ten bulunmuş ve tablo.3.4'te verilmiştir. Bu değerinin bulunmasındaki amaç daha önce doğrudan yansıma spektrumunun analizinden bulunan ϵ_∞ değeriyle uyuştuğunu göstermektir.



Şekil.3.15 Oda sıcaklığında dielektrik sabitinin reel kısmı. Bu değerler (3.15) denkleminde külçe A'nın yansıma spektrum minimumunun küçük dalga boyu tarafındaki yansımaların kullanılmasıyla bulunmuştur.

TEK KRİSTAL KALİTESİ

Kaliteli bir tek kristalin büyütülmesi herşeyden önce üretimde kullanılan elementlerin saflıklarına bağlıdır. Aynı zamanda, kristal büyütme süresince geçen zaman boyunca, sıcaklık dağılımı ve diğer büyütme durumları kristalin kalitesini etkiler. Kristal yapının kalitesi, taşıyıcı konsantrasyonunu direkt olarak etkiler. Bu etki elektriksel ve optik ölçümler sonunda bulunan sonuçlarda açık olarak gözlenebilir.

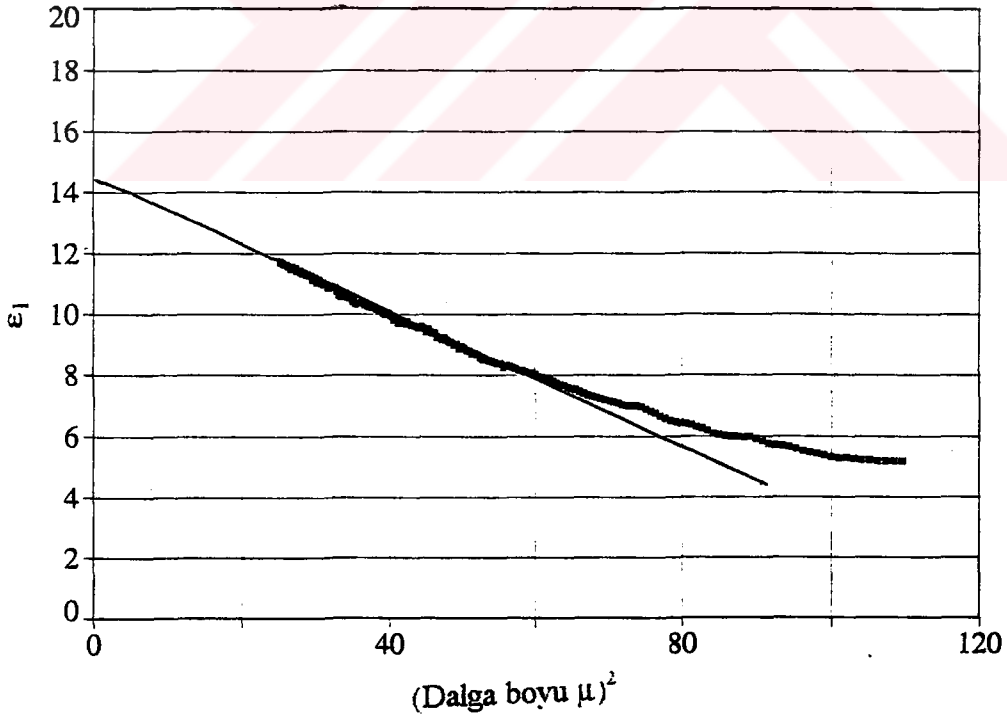


Şekil.3.16 Külçe B'nin farklı bölgelerinden alınan örnekler için enfraruj bölgedeki yansımaların dalga sayısına bağımlılığı.

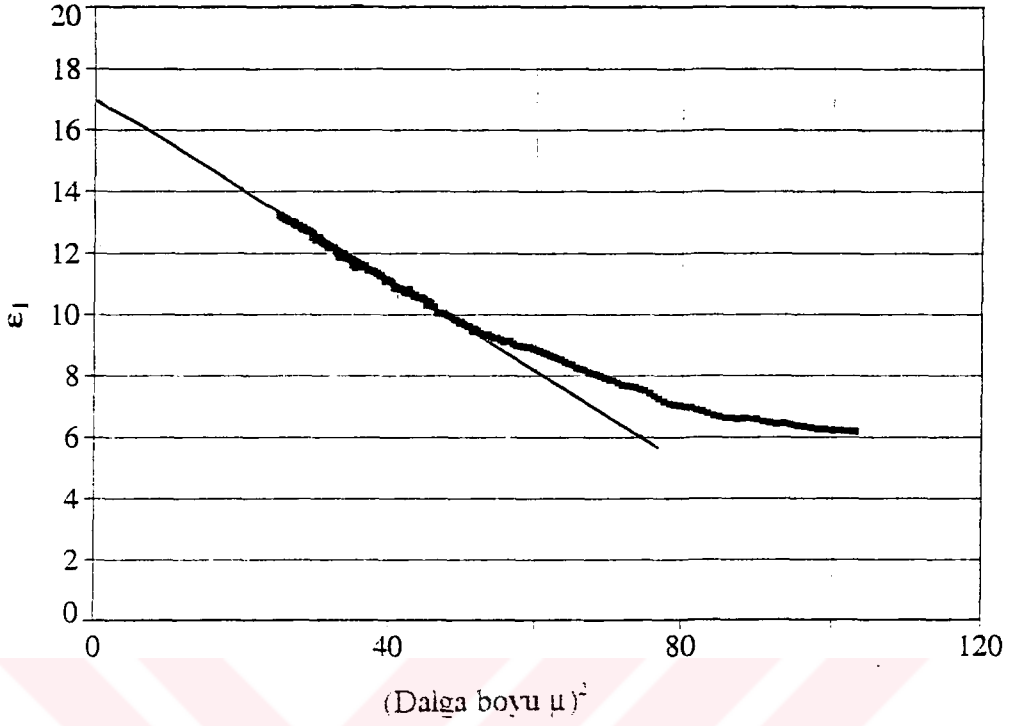
Külçe A mükemmel denebilecek bir tek kristalleşmeye sahipken, külçe B kristal boyunca mükemmellikte bir gradyente sahiptir. Bu noktada, $TiBiS_2$ (külçe B) tek kristalinden külçe boyunca farklı bölgelerden enfraruj yansımaları için örnekler alındı.

Tablo.3.4

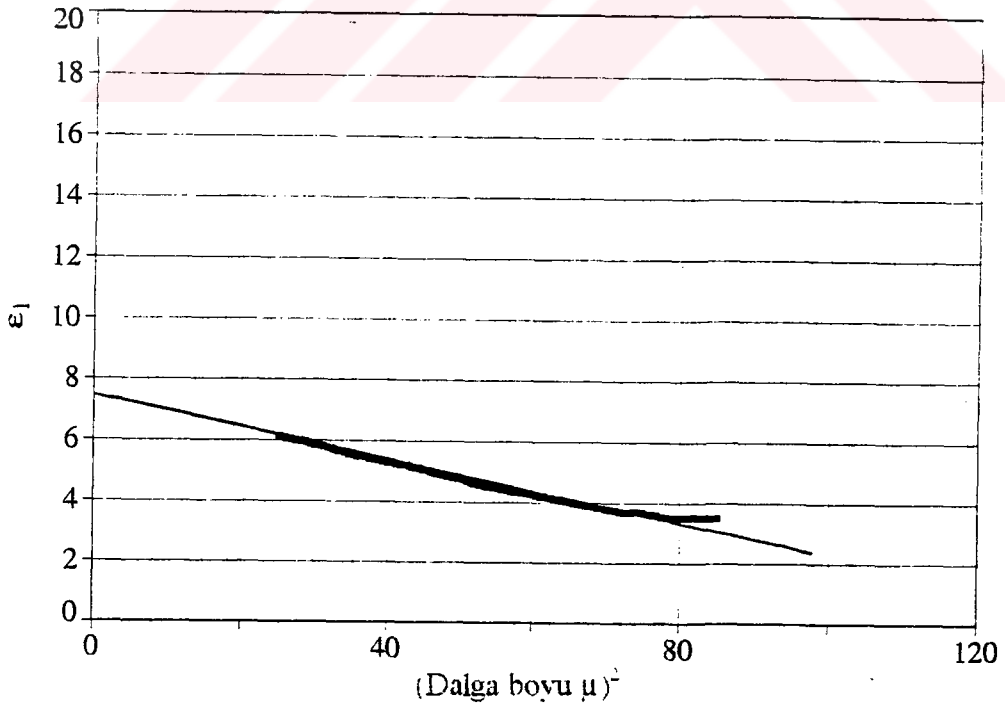
	ϵ_{∞} grafikten	ϵ_{∞} eğri oturtmadan	ω_D (cm^{-1})	γ (cm^{-1})	m_s^* / N ($kg\ cm^3$)
külçe A	18.1	15.5	908	232	$6.37 \cdot 10^{-51}$
külçe B1	14.2	14.3	873.1	222	$7.47 \cdot 10^{-51}$
külçe B2	17	16	869.1	218	$6.74 \cdot 10^{-51}$
külçe B3	7.5	15	948	427	$6.04 \cdot 10^{-51}$
külçe B4	13.5	15	1028	300	$5.14 \cdot 10^{-51}$



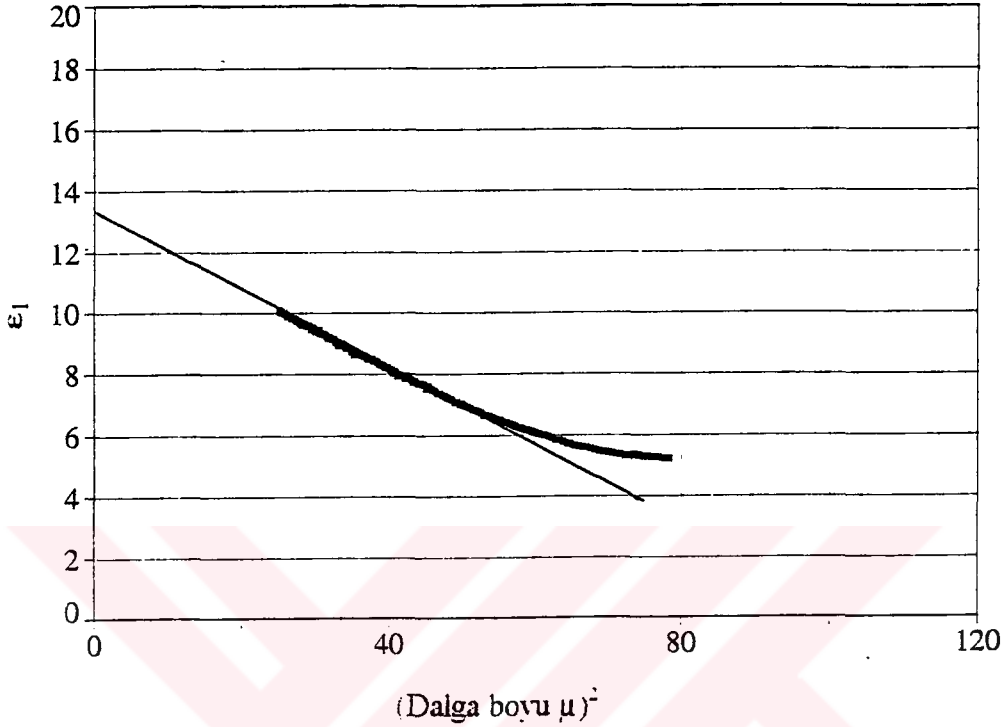
Şekil.3.17 Oda sıcaklığında dielektrik sabitinin reel kısmı. Bu değerler (3.15) denkleminde külçe B1'in yansıma spektrum minimumunun küçük dalga boyu tarafındaki yansımaların kullanılmasıyla bulunmuştur.



Şekil.3.18 Oda sıcaklığında dielektrik sabitinin reel kısmı. Bu değerler (3.15) denkleminde külçe B2'nin yansımaya spektrum minimumununun küçük dalga boyu tarafındaki yansımaların kullanılmasıyla bulunmuştur.



Şekil.3.19 Oda sıcaklığında dielektrik sabitinin reel kısmı. Bu değerler (3.15) denkleminde külçe B3'ün yansımaya spektrum minimumununun küçük dalga boyu tarafındaki yansımaların kullanılmasıyla bulunmuştur.



Şekil.3.20 Oda sıcaklığında dielektrik sabitinin reel kısmı. Bu değerler (3.15) denkleminde külçe B4'ün yansıma spektrum minimumununun küçük dalga boyu tarafındaki yansımaların kullanılmasıyla bulunmuştur.

Şekil.3.16'da TlBiS_2 (külçe B) için oda sıcaklığında yansımanın dalga sayısına bağımlılığı gösterilmektedir. Şekil.3.16'dan kolayca görülebileceği gibi, plazma minimumu 964 cm^{-1} 'den (grafik B1) 1129 cm^{-1} 'e (grafik B4) doğru bir kayma(shift) sergilemektedir. ϵ_∞ , ω_p ve γ değerleri daha önce külçe A için kullanılan analiz yöntemiyle, her bir grafik için elde edilmiştir(Tablo.3.4). Bulunan bu değerler ile elektronun etkin kütlelerinin taşıyıcı konsantrasyonuna bağlılığı her bir örnek için hesaplanmıştır(Tablo.3.4).

B1, B2, B3 ve B4 eğrilerinin minimumlarının küçük dalga boyu tarafındaki yansımalarından, ϵ_1 değeri (3.15) bağıntısının yardımıyla hesaplanmış ve λ^2 'ye bağımlılıkları sırasıyla şekil.3.17, şekil.3.18, şekil.3.19 ve şekil.3.20'de gösterilmiştir. ϵ_∞ değerleri λ^2 'nin sıfır olduğu noktadan her bir eğri için bulunmuş ve tablo.3.4'te gösterilmiştir.

Vinokurova et.al.(1988)[53] TlBiS_2 'nin elektron etkin kütlelerini elektrozistans kuantum osilasyonları (Shubnikov-Dehaas effect) araştırmalarından $m_s^* \approx 0.25 m_0$ (m_0 serbest elektron kütlesi) olarak bulmuşlardır. Bu değer kullanılmasıyla, A ve B (B1, B2, B3 ve B4) külçelerinin taşıyıcı konsantrasyonları hesaplandı. Bunlar sırasıyla A, B1, B2,

B3 ve B4 külçeleri için: $N \approx 3.58 \cdot 10^{19}$, $3.05 \cdot 10^{19}$, $3.38 \cdot 10^{19}$, $3.77 \cdot 10^{19}$, $4.43 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ olarak bulundu. Bulunan bu değerler Vinokurova et.al.(1988)[53]'nin bulduğu ($N \approx 2-3.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) değerlerle uyusmaktadır.

Bulunan taşıyıcı konsantrasyonlarından kolayca görüldüğü gibi, taşıyıcı konsantrasyonu B1($N \approx 3.05 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)'den B4($N \approx 4.43 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)'de doğru, düzenli artış göstermektedir. Külçe B'nin üst kısmı alt kısmından daha az taşıyıcıya sahiptir. Bunun nedeni külçe B'nin üst kısmının, alt kısmına göre daha iyi bir kristalleşmeye sahip olmasıdır. Kristalleşmenin ilk başladığı bölgede, silica cam ampulün şeklinden dolayı, kristalleşmek için yeterli hacim yoktur ve bu yüzden çeşitli kristal hataları ortaya çıkar. Bu kristal hataları da taşıyıcı konsantrasyonunu artırır. Ampulün üst kısmına doğru gidildikçe kristalleşmek için yeterli hacim vardır ve alt kısma göre kristal hataları azalmıştır. Taşıyıcı konsantrasyonunda gözlenen azalma bu yüzdendir.

4. SONUÇ

Sunulan bu çalışmada tabakasal özelliğe sahip olan TlBiS_2 bileşiğinin tek kristal büyütme ve karakterizasyonu incelenmiştir. Bu çalışma sırasıyla tek kristal büyütme, büyütülen kristallerin sırasıyla x-ışınları analizi, elektrik ve optik özelliklerini içermektedir:

a) TlBiS_2 tek kristalleri modifiye edilmiş Bridgman-Stockbarger metodu ile stoikometrik eriyikten başlangıç elementlerinin doğrudan reaksiyonları ile büyütülmüştür. Büyütülen tek kristaller, elektrik ve optik ölçümler için çok uygun olan ayna yüzeylerine sahiptirler.

b) Elde edilen bileşiklerin x-ışını analizi $6-80^\circ$ (2θ) aralığında düşey gonyometre (Philips PW1050/25)'ye sahip toz difraktometresi ile yapılmıştır. Bütün kristallerde mükemmel düzgün tabakasal yüzeyler elde edilmiştir. Bunlar rombohedral (111) düzlemleridir. X-ışını toz verileri kübik örgüye çok yakın ve primitif olmayan rombohedral, hücre parametreleri $a_0 = 5.985 \text{ \AA}$, $\alpha = 86^\circ 35'$ 'ya sahip olan yapıyı doğrulamaktadır. Primitif olmayan hücre ile buna karşılık gelen birim hücre arasındaki geometrik bağıntılardan rombohedral birim hücre parametreleri $a_0' = 7.634 \text{ \AA}$, $\alpha' = 33^\circ 9'$ olarak hesaplanmıştır.

c) Kristallerin optik ölçümleri, enfraruj bölgedeki yansıma davranışlarına göre yapılmıştır. Bu amaç için Bruker FS113V spektrofotometre kullanılmıştır. Deneysel verilerin analizinde eğri oturtma yöntemiyle, ϵ_∞ , ω_p ve γ parametreleri hesaplanmıştır. Bütün külçeler için bu parametrelerle elektronun etkin kütlesi, taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak bulunmuştur. Aynı zamanda külçelerden biri kullanılarak tek kristal kalitesini belirlemek için külçenin uzunluğu boyunca farklı bölgelerde enfraruj yansıma ölçümleri yapılmıştır.

d) Kristallerin, elektriksel davranışları, dar yasak enerji aralıklı yarıiletkenlerde beklendiği gibi, metalik bulunmuştur. Örneklerin özdirenç (ρ) ölçümleri $10-350 \text{ K}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Debye sıcaklığı (θ_D) 500 K civarında hesaplanmıştır. Ölçümler sonucunda, TlBiS_2 tabakasal düzlemlerine dik ve paralel öziletkenliğin sıcaklığa bağlı olarak yüksek anizotropi gösterdiği gözlenmiştir. Bu davranış tabakasal yapıya sahip olan bileşiklerde, ard arda büyütülen tabakalar arasında oluşan potansiyel engellerinden kaynaklanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Abdullaev, G. , Guseinov, D. , Kerimov, I.G. , ve Nani, R.K. , 1974. Band-band transitions in CdIn_2S_4 , *Sov.Phys.Semic.* , **8**, 785.
- [2] Akhmedova, F.I. , Sorokina, I.G. , ve Giniyatullin, R.S. , 1968. Electrical properties of TlBiTe_3 , *Izv.V.U.Z. Fiz.* , **11**, 138.
- [3] Anagnostopoulos, A.N. . Manolikas, C. , Papadopoulos, D. , ve Spyridelis, J. , 1982. Composition faults in ZnIn_2S_4 (III) layered crystals and their influence on the anisotropic conductivity of this compound, *phys.stat.sol.(a)*, **72**, 731.
- [4] Anagnostopoulos, A.N. . ve Ploss, B. , 1982. Influence of composition faults on the anisotropic conductivity of layered semiconductors, *phys.stat.sol.(a)*, **73**, 91.
- [5] Anagnostopoulos, A.N. . ve Kriakos, D.S. , 1986. Electrical behaviour of extended twins present in layered GeSe , *J.Appl.Phys.* , **59**(8), 2859.
- [6] Bazakutsa, V.A. , Vasil'eva, M.P. , Ustimenko, V.N. , ve Mokhir, L.M. , 1979. Lattice thermal conductivity and chemical bond in the hypovalent two-cation semiconductors A^1SbC_2 ve TlB^5C_2 . *J.Eng.Phys.(USA)*, **37**, no.4. 1191.
- [7] Bohac. P. . Broenniman. E. . ve Gaumann. A. . 1974. On the ternary compound TlSbS_2 and its photoelectric properties. *Mat. Res. Bull.*, **9**, 1033.
- [8] Brice, J.C. . *The Growth of Crystals from the Melt*, 1965. North-Holland Publishing Company.
- [9] Bube, Richard H. , *Photoconductivity of solids*, 1960. John Wiley&Sons Inc.New York London.
- [10] Buerger, Martin J. , *Elementary Crystallography*, 1967. John Wiley&Sons Inc, dördüncü baskı, sayfa 94.
- [11] Cermak. K. , ve Juska. G. . 1985. Drift mobility of holes in TlSbS_2 , *Phys.Stat. Sol(a)*, **91**, 219.
- [12] Chinik, B.S. , Botgros, I.V. , ve Stepanov, G.I. , 1976. Photoconductivity of TlSbS_2 singel crystals, *Sov.Phys.Semicond.* , **10**, 575.
- [13] Coquillat, D. , Pradel, A. , Brun, G. , ve Tedenac, J.C. , 1984. Growth and physical properties of TlBiTe_2 crystals, *Phys.Stat.Sol(a)*, **82**, 295.
- [14] Cullity, B.D. , *Elements of X-Ray Diffraction*, 1967. Addison -Wesley Publishing Company Inc, üçüncü baskı, sayfa 462.
- [15] Dembovskii, S.A. , Lisovskii, L.G. , ve Bunin, V.M. , 1968. On the compounds TlSbS_2 and TlBiS_2 , *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **4**, no.1, 140.

- [16] Dembovskii, S.A. , Lisovskii, L.G. , Bunin, V.M. , ve Kanishcheva, A.S. , 1969. The compounds $TiBiSe_2$, $TiSbS_2$, $TiBiS_2$, *Izv.Akad.Nauk SSSR Neorg. Mater.* , 5, 2023.
- [17] Dixon, Jack R. , *Optical Properties of Solids*, 1969. Plenum Press, sayfa 61.
- [18] *Solid State Physics*, G.I.Epifanov, Mir Publishers Moscow (1979).
- [19] Fivaz, R.C. , ve Schmid, Ph.E. , *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, cilt.4, "Optical and Electrical Properties", 1976. D.Reidel Publishig Company, sayfa 343.
- [20] Gitsu, D.V. , Grincheshen, I.N. , ve Popovich, N.S. , 1982. The electric and photoelectric properties of $TiSbSe_2$ crystals in the region of impurity condition. *Phys.Stat.Sol.(a)*, 72, K113.
- [21] Grincheshen, I.N. , ve Popovich, N.S. , 1985. Characteristic features of photoelectric properties of barrier structures made of $TiSbSe_2$ crystals. *Sov.Phys.Semicond.*, 19, 143.
- [22] Hein, R.A. , ve Swiggard, E.M. , 1970. Superconducting in $TiBiTe_2$: A low carrier density (III-IV) VI_2 compound, *Phys.Rev.Letters*, 24, 53.
- [23] Hockings, E.F. , ve White, J.G. , 1961. The crystal structures of $TiSbTe_2$ and $TiBiTe_2$, *Acta Cryst.*, 14, 328.
- [24] Julien-Pouzol, M. , ve Guittard, M. , 1975. Sur le compose $Tl_4Bi_2S_5$ etle diagramme de phase $Tl_2S-Bi_2S_3$, *Bull.Soc.Chim.France*, n.5-6, 1037.
- [25] Kambas, K. , Anagnostopoulos, A. . Ves, S. , Ploss, B. , ve Spyridelis, J. , 1985. Optical absorption edge investigation of $CdIn_2S_4$ and $\beta-In_2S_3$ compounds, *phys.stat.sol.(b)* 127, 201.
- [26] Lawson, W.D. , ve Nielsen, S. , *The Art and Science of Growing Crystals*, 1966. John Wiley and Sons, New York, üçüncü baskı.
- [27] Malevskii, A.Yu. , 1966. Isomorphic inclusion of thallium in galenite, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 169, no.6, 1324.
- [28] Man, L.I. , ve Semiletov, S.A. , 1963. Structure of thin films of $TiBiSe_2$, *Sov.Phys.Cryst.*, 7, 686.
- [29] Marin, R.M. , Abdelhady, D. , Tedenac, J.C. , Maurin, M. , ve Brun, G. , 1987. Preparation and characterization of the compound $TiBiSe_2$, *Mat.Res.Bull.*,22, 149.
- [30] Melngailis, L. , *Physics of Narrow Gap Semiconductors*, 1978. Polish Scientific Publishers, Warszawa, sayfa 459.

- [31] Mitsas, C.L. , M.Sc.Thesis, 1987. Fabrication of InSb thin films by UHV evaporation and their characterization, Illinois Institute of Technology.
- [32] Mitsas, C.L. , Polychroniadis, E.K. , ve Siapkak, D.I. , 1992. The influence of the growth parameters on the structural and electronic properties of TlBiSe₂ thin films, *Materials Science and Engineering*, **B14**, 347.
- [33] Mitsas, C.L. , ve Siapkak, D.I. , 1992. Phonon and electronic properties of TlBiSe₂ thin films, *Solid State Communications*, **83**, no.11, 857.
- [34] Mitsas, C.L. , Siapkak, D.I. , Polychroniadis, E.K. , Valassiades, O. , ve Paraskevopoulos, K.M. , 1993. Growth, Electrical and Optical properties of TlBiSe₂ single crystals, *Phys.Stat.Sol.(a)*, **136**, 483.
- [35] Omar, M.Ali , *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*, 1975, Addison-Wesley Publishing Company Inc, sayfa 149.
- [36] Palatnik, L.S. , Zozulya, L.I. , ve Voinova, L.G. , 1972. Investigation of the structure and some properties of TlBiS₂, *Sov.Phys.Cryst.*, **16**, 862.
- [37] Paraskevopoulos, K.M. , PhD.Thesis, 1983. Study of semiconducting properties of TlBiTe₂ single crystals, Aristotle University of Thessaloniki.
- [38] Paraskevopoulos, K.M. , Siapkak D.I. , ve Economou, E.N. , 1984. Infrared reflectivity plasma spectra of TlBiTe₂ single crystals, *Phys.Stat.Sol.(b)*, **124**, 229.
- [39] Paraskevopoulos, K.M. , 1985. Electron effective mass dependence on carrier concentration in TlBiTe₂ monocrystals, *Phys.Stat.Sol.(b)*, **127**, K45.
- [40] Paraskevopoulos, K.M. , 1987. Energy gap dependence on temperature in TlBiTe₂ crystals, *J.Mat.Sci.Letters*, **6**, 1422.
- [41] Patterson, J.D. , 1994. Narrow gap semiconductors, *Condensed Matter News*, **3**, no.1, 4.
- [42] Polychroniadis, E.K. , PhD.Thesis, 1980. Structural defects in TlBiTe₂ single crystals, Aristotle University of Thessaloniki.
- [43] Polychroniadis, E.K. , ve Stoemenos, J. , 1982. Defects on TlBiTe₂ single crystals, *J.Mat.Sci.*, **17**, 2077.
- [44] Runyan, W.R. , *Semiconductor Measurements and Instrumentation*, 1975, Texas Instruments Electronics Series.
- [45] Semiletov, S.A. , ve Man, L.I. , 1960. Electron diffraction study of the structure of thin films of TlBiSe₂ and TlSbS₂, *Sov.Phys.Cryst.*, **4**, 385.

- [46] Sobolev, V.V. , Vorobev, V.G. , Popov, Y.V. , Gitsu, D.V. , ve Kantser, C.T. , 1974. Reflection spectra of crystals of the $TIB^V C_2^{VI}$ group, *Izv.Akad.Nauk SSSR Neorg.Mater.* , *10*, 1810.
- [47] Stepanov, G.I. , Botgros, I.V. , Chinik, B.S. , Kogalnichanu, N.F. ve Cheben, A.G. , 1975. Infrared optical properties of $TlSbS_2$ and $TlSbSe_2$ single crystals, *Sov.Phys.Semicond.* , *17*, 97.
- [48] Terence, George , *Electrical Resistance of Metals*, 1965, Plenum Press.
- [49] Toubektsis, S.N. , ve Polychroniadis, E.K. , 1987. Growth and structural considerations on single $TlBiSe_2$ crystals, *J.Cryst.Growth*, *84*, 316.
- [50] Toubektsis, S.N. , Kalomiros, J.A. , Giobliakis, L.V. , Paraskevopoulos, K.M. , Anagnostopoulos, A.N. , ve Polychroniadis, E.K. , 1987. On the growth and characterization of the system $TlBiSe_2$ - $TlBiTe_2$, *phys.stat.sol.(a)* *101*, 355.
- [51] Tsytko, A.S. , Dembovskii, S.A. . Ezhik, I.I. , ve Bazakutsa, V.A. , 1969. Certain properties of thin layers of $TlBiX_2$, where $X=S$, Se or Te , *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Fizika*, *12*, no.6, 154.
- [52] Valassiades, O. , Polychroniadis, E.K. , Stoemenos, J. , ve Economou, E.N. , 1981. On the disordered nature of single crystalline $TlBiTe_2$ and its influence on its electrical properties, *Phys. Stat.Sol.(a)*, *65*, 215.
- [53] Vinokurova, L.I. , Ivanov, Y.Yu. , Klimova, L.S. , Koditsa, D.D. , ve Popovich, N.S. , 1988. The Shubnikov-Dehaas effect in type $A^3B^5C_2^6$ type semiconductor compounds, *Sov.Phys.-Lebedev Inst.Rep.(USA)* no.7, 49.
- [54] Voinova, L.G. , Dembovskii, S.A. , ve Bazakutsa, V.A. , 1968. Thermoelectric efficiency of thin $A^{III}B^V C_2^{VI}$ chalcogenide layers, *Izv.Vyssh.Uched.Zavednii Fiz.*, *12*, 152.
- [55] Wacker, K. , ve Buck, P. , 1980. Synthesis, crystal growth and characterization of Tl_3BX_4 compounds ($B = V, Nb, Ta$; $X = S, Se$), *Mat.Res.Bull.*, *15*, 1105.
- [56] Wakabayashi, N. , ve Nicklow, R.M. , *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, "Electrons and Phonons in Layered Crystal Structures", 1979, D.Reidel Publishig Company, cilt.3, 447.
- [57] Zhitar, V.F. , Popovich, N.S. , Gitsu, D.V. , ve Radavtsan, S.I. , 1974. Photoconductivity spectra of $TlSbS_2$ single crystals, *Sov.Phys.Semicond.*, *8*, 644.
- [58] Zozulya, L.P. , Voinova, L.G. , ve Bazakutsa, V.A. , 1973. The structure and some electro-Physical properties of $TlSbS_2$ films, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zavednii Fiz.*, *16*, 37.
- [59] *International Tables for X-Ray Crystallography*, 1952 , cilt.1, sayfa 15-21.

EKLER



Tablo.E.1
Fırının sıcaklık dağılımı

Derinlik (cm)	Sıcaklık (°C)	Derinlik (cm)	Sıcaklık (°C)
0	500	24	865
1	550	25	860
2	590	26	860
3	610	27	840
4	690	28	840
5	760	29	830
6	810	30	820
7	840	31	810
8	860	32	800
9	880	33	780
10	895	34	755
11	905	35	740
12	905	36	710
13	905	37	690
14	905	38	660
15	905	39	620
16	905	40	580
17	905	41	550
18	905	42	520
19	900	43	490
20	900	44	450
21	900	45	430
22	890	46	390
23	890	47	370

Tablo.E. 2
TIBiS₂ (kölçe A)

T (Kelvin)	ρ_{\perp} (ohm cm)	$\rho_{//}$ (ohm cm)	$\ln\alpha$
15	0.21	0.000672	5.744604
20	0.161875	0.00069	5.457888
25	0.15375	0.000702	5.38915
30	0.1675	0.000693	5.487709
35	0.175	0.000696	5.527192
40	0.18125	0.000705	5.549435
45	0.19	0.000708	5.592335
50	0.1625	0.000717	5.423357
55	0.155	0.000732	5.3554
60	0.08375	0.000741	4.727591
65	0.0875	0.00075	4.759321
70	0.1	0.000765	4.87305
75	0.0825	0.000771	4.672865
80	0.085	0.000786	4.68345
85	0.07375	0.000798	4.526328
90	0.075	0.00081	4.528209
95	0.07625	0.000819	4.533689
100	0.07625	0.000837	4.511949
105	0.07375	0.000846	4.467917
110	0.07375	0.000864	4.446864
115	0.07625	0.000876	4.466407
120	0.0775	0.000894	4.462327
125	0.075	0.000906	4.416204
130	0.0775	0.000927	4.42608
135	0.07625	0.000948	4.387418
140	0.07625	0.000966	4.368609
145	0.075	0.000981	4.336671
150	0.075	0.000999	4.318489
155	0.07875	0.001014	4.352375
160	0.08	0.001038	4.344731
165	0.07875	0.001056	4.31179
170	0.08	0.001077	4.307847
175	0.085	0.001098	4.349161
180	0.08125	0.001125	4.279748

Tablo.E.2
 TlBiS₂ (külçe A)devam ediyor

T (Kelvin)	ρ_{\perp} (ohm cm)	$\rho_{//}$ (ohm cm)	$\ln\alpha$
185	0.08125	0.001149	4.258639
190	0.08375	0.001182	4.260628
195	0.08625	0.001197	4.277432
200	0.09125	0.001242	4.29688
205	0.09125	0.00126	4.282491
210	0.09625	0.001308	4.29845
215	0.09625	0.001329	4.282522
220	0.1	0.001362	4.296216
225	0.1	0.001389	4.276586
230	0.1075	0.001422	4.325427
235	0.10625	0.001461	4.286674
240	0.11	0.001494	4.299023
245	0.11125	0.001524	4.290441
250	0.1125	0.00156	4.278267
255	0.08625	0.001581	3.999192
260	0.1025	0.00159	4.166129
265	0.10125	0.001644	4.12046
270	0.115	0.001662	4.23691
275	0.12125	0.001716	4.257859
280	0.1025	0.001773	4.05719
285	0.11	0.001848	4.086376
290	0.09625	0.001848	3.952845
295	0.10125	0.002019	3.91499
300	0.1	0.002505	3.686881
305	0.10125	0.00261	3.658242
310	0.1075	0.002661	3.698789
315	0.1025	0.002658	3.652289
320	0.105	0.002619	3.691168
325	0.09125	0.002622	3.549666
330	0.1275	0.002769	3.82963

Tablo.E.3
TlBiS₂ (kölçe B)

T (Kelvin)	ρ_{\perp} (ohm cm)	$\rho_{//}$ (ohm cm)	$\ln\alpha$
17	0.0154	0.000165	4.537314
20	0.01562	0.000167	4.537939
30	0.01584	0.000168	4.548564
40	0.01606	0.000173	4.529351
50	0.01606	0.000174	4.52611
60	0.01804	0.000184	4.585751
70	0.02046	0.000194	4.658047
80	0.0209	0.000205	4.625715
90	0.02288	0.000218	4.652377
100	0.02376	0.000232	4.627675
110	0.0264	0.000246	4.67655
120	0.0264	0.00026	4.620919
130	0.02838	0.000278	4.624246
140	0.03014	0.000295	4.627481
150	0.03256	0.000313	4.645436
160	0.0341	0.000326	4.649389
170	0.03586	0.000347	4.639495
180	0.03784	0.000367	4.634909
190	0.03982	0.00039	4.626459
200	0.04158	0.000414	4.609509
210	0.04334	0.000433	4.605805
220	0.0462	0.000458	4.612911
230	0.04774	0.00048	4.600129
240	0.0506	0.000505	4.606901
250	0.05148	0.000527	4.58163
260	0.05456	0.000562	4.575666
270	0.05676	0.000591	4.565406
280	0.06006	0.000622	4.570863
290	0.06182	0.000696	4.486902
300	0.06534	0.000732	4.491067
310	0.06798	0.000815	4.423704
320	0.07194	0.000896	4.386205
330	0.07634	0.000954	4.382289

ÖZGEÇMİŞ

Adı : Mehmet
Soyadı : Özer
Doğum tarihi : 12 Eylül 1969
Doğum yeri : İstanbul
Anne ve baba adı : Ayten, Necdet.

YÜKSEKÖĞRETİM BODRUM
MANTASYON MERKEZİ

Eğitim

1976 - 1981 : Fikret Yüzath İlkokulu
1981 - 1984 : Bahçelievler Ortaokulu
1984 - 1987 : Bahçelievler Lisesi
1987 - 1991 : Lisans
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fizik Bölümü
1991 - 1993 : Yüksek Lisans (Ders alma)
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fizik Bölümü
1994 : Yüksek Lisans
Aristotle University of Thessaloniki
Physics Department
Solid State of Physics Section
Yüksek Lisans tez çalışması
(15 Mart - 23 Aralık 1994 Thessaloniki)

Katıldığı konferanslar

- 1- 13.Ulusal Fizik Kongresi (30 Eylül - 2 Ekim 1992 Eskişehir)
- 2- 8th International Bodrum School of Physics on Highlights in Condensed Matter Physics (2 - 12 Eylül 1993 Bodrum)
- 3- 14.Ulusal Fizik Kongresi (25 - 27 Ekim 1993 Lefkoşa)
- 4- BPU-2 (12 - 14 Eylül 1994 İzmir)
Single Crystal Growth of TlBiS₂ (poster)
M.Özer ve E.K.Polychroniadis