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

# FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> İNCE FİLMİNİN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MURAT DALKILIÇ

DENİZLİ, OCAK - 2019

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



# FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN Bi2Te3 İNCE FİLMİNİN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MURAT DALKILIÇ

DENİZLİ, OCAK - 2019

# **KABUL VE ONAY SAYFASI**

Murat DALKILIÇ tarafından hazırlanan "FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN Bi2Te3 İNCE FİLMİNİN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 08.01.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dah Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman Prof. Dr. Koray YILMAZ

Üye Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Üye Dr. Öğr. Ü. İbrahim KIRBAŞ Vincenes Ollhunt

Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

**Murat DALKILIÇ** 

M. Dilleter

# ÖZET

# FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN Bi2Te3 İNCE FİLMİNİN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI YÜKSEK LISANS TEZİ MURAT DALKILIÇ PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK ANABİLİM DALI (TEZ DANIŞMANI:PROF. DR. KORAY YILMAZ)

# DENİZLİ, OCAK - 2019

Yapılan çalışmada periyodik cetvelin V-VI grubuna ait Bi ve Te elementlerinin sinterlenmesi ile  $Bi_2Te_3$  bileşiği elde edilmiş ve daha sonra fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile ince filmler cam tabanlar üzerine büyütülmüştür. Soğuk ve 250°C'de alttaşlar üzerine 0,5 µm kalınlığında üretilen filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmıştır.

Termal buharlaştırma işlemi, 10<sup>-5</sup> torr basınç altında, tungsten potaya yerleştirilmiş toz halindeki kaynak bileşiğin eritilmesi ile gerçekleştirilmiştir. X-Işını kırınımı (XRD) ve EDS özellikli taramalı elektron mikroskopu (SEM) ölçümlerinden filmlerin yapısal, yüzey özellikleri ve film stokiometrisi (element ölçüsü) belirlenmiştir.

Filmlerin iletim özellikleri (özdirenç, iletkenlik), taşıyıcı mobiliteleri ve yoğunluklarını tespit edebilmek için (20-400) K aralığında Hall Etkisi ölçümleri yapılmıştır. Soğuk alttaş üzerine üretilen ince filmin özdirenci  $1,32x10^{-2}-1,84x10^{-1}$  ( $\Omega$ .cm) aralığındayken; 250°C de üretilen yarıiletken ince filmin özdirenci  $5,03x10^{-2}-5,36x10^{-1}$  ( $\Omega$ .cm) aralığında ölçülmüştür. Hall ölçümü sonucunda filmlerin taşıyıcı yoğunluklarının  $10^{18}-10^{19}$  (cm<sup>-3</sup>) mertebesinde ve mobilitelerinin ise 16,8-36,5 (cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) aralığında olduğu tespit edilmiştir. 250°C alttaş üzerine üretilen filmin Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR) ölçümünden alınan sonuca göre yasak enerji aralığı yaklaşık 0,19 eV iken, soğuk alttaş üzerine üretilen filmin yasak enerji aralığı arttıkça az da olsa azaldığı gözlenmiştir.

**ANAHTAR KELİMELER:** İnce Film, Elektriksel Özellikler, Optik Özellikler, Yapısal Özellikler, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Yarıiletken.

## ABSTRACT

### INVESTIGATION of PROPERTIES of Bi2Te3 THIN FILM PRODUCED by PHYSICAL VAPOR DEPOSITION TECHNIQUE MSC THESIS MURAT DALKILIÇ PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE PHYSICS

#### (SUPERVISOR: PROF. DR. KORAY YILMAZ)

## DENİZLİ, JANUARY 2019

In this study,  $Bi_2Te_3$  compound which belongs to V-VI group of the periodic table was obtained by sinterization of Bi and Te elements, then the thin films were grown on glass substrates by physical vapor deposition (PVD) method. Structural, electrical and optical properties of the films produced at 0,5 µm thickness on cold and 250°C preheated substrates were investigated.

Thermal evaporation was performed at a pressure of 10<sup>-5</sup> torr by melting the source powder placed in the tungsten crucible. The structural, surface properties and film stoichiometry of the films were determined from X-ray diffraction (XRD) and EDS equipped scanning electron microscopy (SEM) measurements.

In order to determine the conduction characteristics (resistivity, conductivity), carrier mobility and density of the films, Hall Effect measurements were carried out at (20-400) K. The thin film resistivity produced on the cold substrate was in the range of  $1.32 \times 10^{-2} - 1.84 \times 10^{-1}$  ( $\Omega$ .cm), whereas thin film produced at 250°C the resistivity was to be in the range of  $5.03 \times 10^{-2} - 5.36 \times 10^{-1}$  ( $\Omega$ .cm). As a result of Hall measurement, it was determined that the carrier densities of the films were in the range of  $10^{18}-10^{19}$  (cm<sup>-3</sup>) and the mobilities were in the range of 16.8-36.5 (cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>). According to the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) measurement, the energy band gap is around 0.19 eV for the film produced on  $250^{\circ}$ C substrate, while for the film on cold substrate it is about 0.21 eV. The energy band gap of the films has been observed to decrease slightly as the substrate temperature increases.

**KEYWORDS:** Thin Film, Electrical Properties, Optical Properties, Structural Properties, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Semiconductor.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET	i	
ABSTRACT	ii	
İÇİNDEKİLERii		
ŞEKİL LİSTESİ	v	
TABLO LİSTESİ	vi	
SEMBOL LİSTESİ	vii	
ÖNSÖZ	viii	
1. GİRİŞ	1	
1.1 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> Hakkındaki Önceki Çalışmalar	2	
2. TEORİK BİLGİ	5	
2.1 Yariiletkenler	5	
2.2 Katkılı Yarıiletkenler	7	
2.2.1 N-tipi Yariiletkenler	8	
2.2.2 P-tipi Yarıiletkenler	9	
2.3 Taşıyıcı Yoğunluğu	10	
2.4 Yarı İletkenlerde İletim Mekanizmaları	12	
2.4.1 Sürüklenme Akım Yoğunluğu	12	
2.4.2 Taşıyıcı Difüzyonu	14	
2.4.3 Saçılma Mekanizmaları	16	
2.5 Hall Etkisi	18	
2.6 Optik Soğurma	20	
3. DENEYSEL YÖNTEM	25	
3.1 Polikristal Bileşiğin Sentezlenmesi	25	
3.2 İnce Film Üretimi	27	
3.2.1 Alttaşların Temizlenmesi	27	
3.2.2 Termal Buharlaştırma Yöntemi ile İnce Film Depolama	28	
3.2.3 Metal Kontak Büyütme İşlemleri	30	
3.3 Yapısal Karakterizasyon	31	
3.3.1 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi	31	
3.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) ve Enerji Dağılım		
Spektrometresi	33	
3.4 Elektriksel Karakterizasyon	34	
3.4.1 Hall Etkisi Ölçümleri	34	
3.5 Optik Karakterizasyon	37	
3.5.1 Optik Soğurma Ölçümleri	37	
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	38	
4.1 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> Polikristalinin Yapısal Analizi	38	
4.2 Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilen Filmlerin Analizi	42	
4.2.1 Yapısal Karakterizasyon	42	
4.2.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri	42	
4.2.1.2 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri	44	
4.2.2 Elektriksel Karakterizasyon	45	
4.2.2.1 Hall Etkisi Ölçümleri	45	
4.2.3 Optik Soğurma Ölçümleri	50	
5. SONUÇLAR	52	

6.	KAYNAKLAR	55
7.	ÖZGEÇMİŞ	58

# ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Katılarda enerji bantları	6
Şekil 2.2: As katkılanmış Si kristali	8
Şekil 2.3: B katkılanmış Si kristali	9
Şekil 2.4: Elektron yoğunluğu ile mesafe ilişkisi.	.15
Şekil 2.5: Hall etkisinin şematik gösterimi	.19
Şekil 2.6: (a) $hv = Eg$ (b) $hv > Eg$ (c) $hv < Eg$ için optik soğurma olayı	.20
Şekil 2.7: Fotonların x kalınlıklı yarıiletkende soğurulması	.21
Şekil 2.8: Dolaylı ve doğrudan bant geçişleri	.22
Şekil 2.9: Tipik bir soğurma spektrum örneği.	.24
Şekil 3.1: Protherm marka yatay fırın.	.26
Şekil 3.2: 1100°C sıcaklığında fırın içerisindeki kuvars tüp	.26
Şekil 3.3: Külçe halinde elde edilen Bi2Te3 bileşiği.	.27
Şekil 3.4: Toz haline getirilen Bi2Te3 bileşiği	.27
Şekil 3.5: Termal buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi	.28
Şekil 3.6: Termal buh. sistemi içerisindeki kaynak malzeme ve pota	.29
Şekil 3.7: Örn. tutucu üzerine yerleş. olan cam alttaşlar ve kalınlık ölçer	.29
Şekil 3.8: Van-der Pauw geometrisi	.30
Şekil 3.9: Üzerine bakır maske yerleştirilmiş ince film	.30
Şekil 3.10: İndiyum omik kontak büyütülmüş ince film	.31
Şekil 3.11: X-ışını kırınımının meydana gelişi ve yol farkı	.32
Şekil 3.12: Taramalı Elektron Mikroskobu şematik gösterimi	.33
Şekil 3.13: Direnç ölçüm sisteminin gösterimi	.34
Şekil 3.14: Hall voltajı ölçümlerinin şematik gösterimi	.36
Şekil 3.15: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi şematik gösterimi	.37
Şekil 4.1: Toz halindeki Bi2Te3 bileşiğinin SEM görüntüsü	.38
Şekil 4.2: Toz halinde elde edilen Bi2Te3 bileşiğinin SEM görüntüsü	.39
Şekil 4.3: Toz halindeki Bi2Te3 bileşiğinin EDS sonucu	. 39
Şekil 4.4: Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> toz bileşiğinin XRD analizi	.40
Şekil 4.5: Soğuk alttaş üzerine üretilen Bi2Te3 ince filmin SEM görüntüsü	.42
Şekil 4.6: 250°C alttaş sıc. üretilen Bi2Te3 ince filmin SEM görüntüsü	.43
Şekil 4.7: Soğuk ve 250°C alttaş sıc. ince filmlerin XRD analizleri	.44
Şekil 4.8: Soğuk ve 250°C alttaş sıc. filmlerin elektriksel ilet. sıc. göre değ	.45
Şekil 4.9: Soğuk ve 250°C alttaş sıc. filmlerin sıcaklığa bağlı mobilite değ	.48
Şekil 4.10: Soğuk alttaş üzerine büyütülen ince filmin sıc. bağlı mobilitesi	.49
Şekil 4.11: 250°C alttaş üzerine büyütülen ince filmin sıc. bağlı mobilitesi	.49
Şekil 4.12: 250°C ve soğuk alttaş üzerine üretilen ince filmlerin optik soğ.	
spektrumu	.51

# TABLO LÍSTESÍ

# <u>Sayfa</u>

Tablo 2.1 : Oda sıc. maddelerin özdirenç, yasak enerji aralığı ve taşıy	yıcı yoğ5
Tablo 4.1: Oluşan pikler ve bu piklere karşılık gelen düzlemler	41
Tablo 4.2: Soğuk ve 250°C alttaş sıc. Üretilen filmlerin ölçülen elek	.değ 47
Tablo 4.3: Mobilite ile sıcaklık arasındaki ilişki	

# SEMBOL LÍSTESÍ

$\sigma$	: İletkenlik
μ	: Mobilite
τ	: Ortalama serbest zaman
ρ	: Özdirenç
α	: Soğurma katsayısı
Å	: Angstrom
Bi	: Bizmut
E	: Elektrik alan
$E_F$	: Fermi enerji seviyesi
Eg	: Yasak enerji aralığı
EDS	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
h	: Planck sabiti
$J_{\text{difuzyon}}$	: Difüzyon akım yoğunluğu
$J_{\text{sürüklenme}}$	: Sürüklenme akım yoğunluğu
k	: Boltzman sabiti
me*	: Elektronun etkin kütlesi
$m_p^*$	: Boşluğun etkin kütlesi
n	: Elektron yoğunluğu
р	: Boşluk yoğunluğu
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
R <sub>H</sub>	: Hall katsayısı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Si	: Silisyum
Те	: Tellür
$\mathbf{V}_{d}$	: Ortalama sürüklenme hızı
$V_{\rm H}$	: Hall voltajı
XRD	: X-ışını kırınımı

# ÖNSÖZ

Hazırlamış olduğum tezin, ileride bu konuda çalışacak ve araştırma yapacak arkadaşlara yararlı olmasını dilerim. Yüksek lisans çalışmam boyunca benden ümidini kesmeyen, her türlü desteğini ve sabrını gösteren saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Koray YILMAZ'a en içten dileklerimle teşekkür ederim. Üniversite hayatım ve yüksek lisans çalışmalarım boyunca yanımda olan manevi babam saygıdeğer hocam Öğr. Gör. Dr. Tayfun DEMİRTÜRK'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve daima ilerlemem için maddi manevi her koşulda her türlü yardımlarını gösteren ve bana inanan çok kıymetli aileme teşekkür ederim.

# 1. GİRİŞ

Son yıllarda yapılan yeni teknolojik çalışmalarla birlikte günümüzde ince film ve yarıiletken teknolojisi giderek gelişme göstermektedir. Yarıiletkenler yapıları gereği ne iletken ne de yalıtkan özelliği gösteren değerlik elektron sayısı dört olan yapılardır. Bu yapılar farklı koşullar altında örneğin sıcaklık, basınç, ışık, manyetik alan vb. gibi farklı özellikler gösteren yapılardır. Bu malzemelerin amacı hayatımızı kolaylaştırmak olduğu gibi kullanım alanlarına göre gerek maddi gerek boyut, büyüklük olarak hayatımızda önemli yer tutarlar. Bu malzemeler gündelik hayatımızda diyotlar, transistörler, entegre devreler, güneş pilleri gibi kullanım alanlarına sahip olsalar da farklı spesifik özelliklere sahip yarıiletkenler sağlık, sanayi veya iletişim sektöründe de kullanım alanlarına sahiptirler. Doğada temel halde yarıiletken olarak bulunan elementlere Ge ve Si örneklerini verebiliriz.

Yarıiletkenler taşıdıkları yük yoğunluklarına göre n-tipi ve p-tipi olmak üzere 2 sınıfa ayrılırlar. N-tipi yarıiletkenlerde iletimi sağlayan fazlalık elektronları iken ptipi yarıiletkenlerde iletimi sağlayan, boş elektron durumlarına karşı gelen pozitif yüklü boşluklardır. Yarıiletkenlerden ince film teknolojisine geçildiğinde; yarıiletken elementlerden veya bileşiklerden oluşturulan ince filmler yarıiletken ince film olarak adlandırılır ve karakteristik olarak yarıiletken özelliği gösterirler.

Yarıiletken ince filmler 1950 yılından beri farklı yöntemlerle elde edilmiş olup araştırılıp geliştirilmeye başlanmıştır. 1950' li yıllardan günümüze gelen çalışmalarla birlikte ince film teknolojisi mikroelektronik ve optoelektronik endüstrilerinin temelini oluşturmuştur. Teknolojinin ilerlemesiyle ve yeni üretilen cihazlarla birlikte üretilen ince filmlerin optik, elektriksel ve yapısal özellikleri incelenmeye başlanmıştır. Bu çalışmalar günümüzde kullandığımız elektronik cihazların gelişmesinde önemli bir yer almaktadır.

### 1.1 Bi2Te3 Hakkındaki Önceki Çalışmalar

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bileşiğinin 1980'li yıllarda keşfedilmesiyle birlikte çeşitli metotlarla ince filmleri oluşturulmuştur. Oluşturulan Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ince filmlerinin özelliklerine bakıldığında bu malzemenin termoelektrik bir malzeme olduğu belirlenmiş ve termoelektrik uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonraki yıllarda üretilen ince filmlere katkılama yapılarak filmlerin yapısal, elektriksel, optik ve termoelektrik özellikleri araştırılarak filmlerin kullanım alanları genişletilmiş ve daha verimli hale getirilmiştir.

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> yarıiletken filmi Seeback katsayısı ve güç (power) faktörü gibi karakteristik özellikleri sayesinde ve teknolojinin ilerlemesiyle birlikte termoelektrik malzemelerde kullanılmaya başlanmıştır. Bu malzemeler; peltierler, güneş pilleri, termoelektrik soğutucular gibi alanlarda kullanıma oldukça elverişlidirler.

2003 yılında Santosh Golia ve arkadaşları yaptıkları çalışmada elektrokimyasal yolla ürettikleri Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ince filmlerinin yapısal ve optik özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan fotovoltaik uygulamalar sonucunda filmin optik enerji bant aralığının 0,13 eV olduğu bulunmuştur. Ayrıca yapılan XRD analizlerinden Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bileşiğinin pik verdiği (015) düzlemini gözlemlemişlerdir (Santosh G. ve diğ. 2003).

2004 yılında J. Dheepa ve arkadaşları yaptıkları çalışmada periyodik cetvelin V-VI grubu bileşikleri arasında Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bileşiğinin oda sıcaklığında termoelektrik malzeme olarak kullanılabileceğini yani termoelektrik jeneratörlerde veya soğutucular gibi elektronik cihazlarda; termal sensörler, lazer diyotlar, termopiller vb. gibi kullanılabileceğini bulmuşlardır. Film üretildikten sonra yapılan ölçümlerde 760-1160-2485Å kalınlıklarda üretilen ince filmlerin aktivasyon enerjileri sırasıyla 1,225-1,200-1,175 eV olduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjisinin film kalınlığına bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir (Dheepa J. ve diğ. 2004).

J. Dheepa ve arkadaşları 2005 yılında yaptıkları başka bir çalışmada termal büyütme yöntemi ile büyütülen Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ince filmin optik özelliklerini araştırmışlardır. Farklı kalınlıklarda üretilen ince filmlerin bant aralıklarına bakılmış, 760Å için bant aralığı 1,25eV, 1160Å için 1,18eV ve 2485Å içinde 0,95 eV olarak bulunmuştur. Filmin bant aralığının film kalınlığıyla değiştiği gözlemlenmiştir (Dheepa J. ve diğ. 2005).

2005 yılında J.Dheepa ve arkadaşları termal buharlaştırma yöntemi ile Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ince filmleri üretmiş ve bu filmlerin dielektrik özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada farklı kalınlıklarda üretilen Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ince filmlerinin yapısal özellikleri incelendiğinde her bir kalınlıktaki filmin (015) düzleminde pik verdiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca filmin kalınlığına göre yapıdaki Bi ve Te element oranlarının değiştiğini tespit etmişlerdir (Dheepa J. ve diğ. 2005).

2007 yılında R. Sathyamoorth ve J.Dheepa yaptıkları çalışmada termal buharlaştırma yöntemi ile farklı kalınlıklarda ürettikleri Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ince filmlerinin yapısal özelliklerini araştırmışlardır. Farklı kalınlıklarda üretilen ince filmlerin XRD analizlerinde en baskın piklerin (015) ve (0111) düzleminde ve yapının hekzagonal yapıda olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca üretilen filmin bağlanma enerjisini 1,72 eV olarak bulmuşlardır (Sathyamoorthy ve Dheepa 2007).

2015 yılında Jyun-Min Lin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada gümüş katkılı BiTe filminin tavlamaya bağlı iletkenliğini, Seeback koefekt etkisini ve güç (power) faktörü parametrelerini incelemişlerdir. Tavlama sıcaklığı arttıkça bu özelliklerin de arttığı gözlenmiştir (Jyun-Min Lin ve diğ. 2015).

2015 yılında Liu Shuai ve arkadaşları sputtering (püskürtme) yöntemi ile ürettikleri Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ince filmlerinin tavlama etkisi ile elementel oran kontrolünü yapmışlardır. Tavlanmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlanan filmlerin XRD analizlerinden (015) düzleminde Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> piklerini gözlemişlerdir. Ayrıca tavlama sıcaklığı arttıkça ince film yapısı içine giren Te oranın azaldığı, Bi oranının arttığını tespit etmişlerdir (Liu Shuai ve diğ. 2015).

E.I. Rogacheva ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları çalışmada fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden biri olan termal büyütme yöntemi ile üretilen Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bileşiğinde yapıya %62,8 oranında Te atomları girdiğinde bileşiğin n-tipi olduğu ve bu bileşiğin yüksek değerde termoelektrik power faktörünün olduğunu görmüşlerdir. Yapının polikristal bir yapıya sahip olduğu ve SEM ölçümlerinde hekzagonal yapıda olduğu bulunmuştur (Rogacheva E.I. ve diğ. 2016).

C. Sudarshan ve arkadaşları 2017 yılında fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden e-demeti (e-beam) büyütme tekniği ile yaptıkları çalışmada üretilen Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bileşiğinin 100K-300K aralığında tavlama sıcaklıklarına göre yapısal, elektriksel ve termoelektrik özelliklerini araştırmışlardır. Farklı tavlama sıcaklıklarına bağlı olarak Raman spektroskopisiyle yasak enerji aralıkları ölçülmüştür. Tavlama yapılmayan filmin hkl düzlemlerine bakıldığında (015) düzleminde pik verdiği görülmüştür ve yasak enerji aralığı 0,116eV olarak bulunmuştur (Sudarshan C. ve diğ. 2017).

# 2. TEORİK BİLGİ

### 2.1 Yarıiletkenler

Yarıiletkenleri tanımlamanın birkaç yolu vardır. Tarihsel olarak, yarıiletken terimi, malzemeyi yalıtkanlardan çok daha yüksek bir iletkenliğe sahip olarak göstermek için kullanılmıştır, ancak oda sıcaklığında ölçülen metallerden çok daha düşük bir iletkenlik göstermektedir. Metallerin, yarı metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların tipik iletkenlikleri Tablo 2.1'de listelenmiştir.

Katı madde	İletkenlik $\sigma$ (ohm.cm) <sup>-1</sup>	Yasak enerji aralığı E <sub>g</sub> (eV)	Taşıyıcı yoğunluğu n(cm <sup>-3</sup> )
Metal	10 <sup>5</sup> -10 <sup>10</sup>	-	10 <sup>22</sup>
Yarı metal	10 <sup>2</sup> -10 <sup>5</sup>	$E_g \leq 0$	10 <sup>17</sup> -10 <sup>21</sup>
Yarıiletken	10 <sup>-9</sup> -10 <sup>2</sup>	$0 < E_g < 4$	< 10 <sup>17</sup>
Yalıtkan	<10-9	$E_g \ge 4$	≪1

Tablo 2.1 : Oda sıcaklığında maddelerin özdirenç, yasak enerji aralığı ve taşıyıcı yoğunlukları.

Yarıiletkenlerle metalleri birbirinden ayıran şey, iletkenliğin sıcaklık bağımlılığıdır. Metaller ve yarı metaller (süper iletkenler hariç) düşük sıcaklıklarda bile metalik iletkenliklerini korurken, yarıiletkenler çok düşük sıcaklıklarda yalıtkanlara dönüşür. Bu anlamda yarıiletkenler ve yalıtkanlar, bir başka sınıf oluşturan metallerden ve yarı metallerden farklılık gösteren bir malzeme sınıfıdır (Holger T. 1999).

Katılar genel olarak yalıtkanlar, yarıiletkenler ve iletkenler olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Enerji bant teorisinde valans bandı tam dolu ve iletim bandı boş olan katılara yalıtkan adı verilir. Yalıtkanlarda valans bandı ile iletim bandı arasındaki yasak enerji aralığının çok büyük olması sebebiyle oda sıcaklığında elektronlar valans bandından iletim bandına geçemezler. Valans bandı ile iletim bandının üst üste bindiği katılara iletken adı verilir ve tüm metaller bu gruba girerler. Valans bandı ile iletim bandı arasında yalıtkanlardaki çok büyük genişlik olmayan katılara yarıiletken adı verilir. Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmiştir (Gölcür D. 2012).



Şekil 2.1: Katılarda enerji bantları

Yarıiletkenlerin en belirgin ve önemli olan özelliklerinden biri T=0 K' de yalıtkan özellik göstermeleridir. Isıl uyarılma ile erime noktalarından düşük sıcaklıklarda elektriksel iletkenlik gösterirler. Bu sebeple yarıiletken katılarda sıcaklığın artması ile birlikte valans bandındaki elektronlar iletim bandına geçeceklerdir. Valans bandındaki elektronların iletim bandına geçeceklerdir. Valans bandındaki elektronların iletim bandına geçmesi ile birlikte valans bandında oluşan yüklü boşluklar iletkenliğe katkıda bulunurlar. Yarıiletkenleri iletkenlerden ayıran en önemli özellik iletkenliğin yarıiletkenlerde sıcaklık ve safsızlık yoğunluğu (katkı) artışı ile artmasıdır. İletkenlerde ise sıcaklık arttıkça özdirenç artmaktadır (Gölcür D. 2012).

Bir maddenin direnci ile iletkenliği birbirleriyle ters orantılıdır. Katı malzemelerin dirençleri birbirleriyle karşılaştırılırken özdirenç ( $\rho$ ) terimi kullanılır. Direnç, iletkenin (L) boyu ile doğru, (A) kesit alanı ile ters orantılı olup aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$R = \rho \frac{L}{A} \Longrightarrow \rho = R \frac{A}{L} \Longrightarrow \Omega \frac{cm^2}{cm} \Longrightarrow \Omega.cm$$
(2.1)

(2.1) ifadesinden de görüleceği gibi direnç ile özdirenç birbirleriyle doğru orantılıdır. Bir malzemenin direnci ne kadar büyük ise özdirenci de o kadar büyüktür.

### 2.2 Katkılı Yarıiletkenler

Yariiletken malzemenin sıcaklığı T=0 K'den arttırılmaya başlandığında valans bandında bulunan elektronlar, yasak enerji aralığını aşıp iletim bandına geçebilecek enerjiyi almış olurlar. Bu durumda iletim bandında elektronlar bulunurken valans bandında ise iletim bandına geçen elektronların yerinde geriye boşluklar (holler) oluşmuş olur. Bu şekilde oluşan elektron ve boşluklara elektron-boşluk çifti adı verilir. Uyarılma sonucunda valans bandında oluşan boş enerji seviyeleri yani boşluklar ve iletim bandında oluşan serbest elektronlar yarıiletken malzemenin iletkenliğine birlikte katkıda bulunurlar (Gölcür D. 2012).

Yarıiletken malzemelerde uyarılma sonucunda oluşan elektron ve boşlukların yoğunlukları birbirine eşittir. Elektron ve boşluk yoğunluğunun birbirine eşit olduğu yarıiletkenlere saf yarıiletken adı verilir. Yarıiletken malzemelerin optik, elektriksel ve yapısal özellikleri, saf yarıiletken malzemeye bazı katkı atomları eklenerek önemli ölçüde değiştirilebilir. Bu şekilde katkı atomları eklenerek oluşturulan yarıiletken malzemelere katkılı yarıiletkenler adı verilir.

Yarıiletken malzemelerin valans bandındaki boşlukların ve iletim bandındaki elektronların sayıları sınırlı olduğu için ne iyi bir iletken ne de iyi bir yalıtkan özelliği gösterirler. Saf halde bulunan silisyum ve germanyum elementlerinin yapısındaki elektron veya boşluk sayısını değiştirerek iletkenliği değiştirilebilir.

Yariiletken malzemelere katkılama işlemi sonucunda çoğunluk taşıyıcıları elektronlar ya da boşluklar olur. Bu katkılanan atomlara safsızlık atomları adı verilir. Katkılanan safsızlık atomları ya elektron verici (donör) ya da elektron alıcı (akseptör) olarak görev yapar. Bu işlem sonucunda yarıiletkenler n-tipi veya p-tipi olarak iki gruba ayrılırlar.

#### 2.2.1 N-tipi Yarıiletkenler

Doğada yarıiletken olarak bulunan silisyum veya germanyum kristaline safsızlık atomları katkılanması sonucu elektronların iletimi sağladığı malzemelere ntipi yarıiletken adı verilir. Safsızlık atomları olarak valans bandında beş elektron olan periyodik tablonun 5.grup elementlerinden (As, P, Sb, N) birinin katkılanması sonucu n-tipi yarıiletken malzeme elde edilir. Valans bandında 5 elektron bulunan herhangi bir safsızlık atomu belirli oranda katkı maddesi olarak katkılandığında silisyum atomlarının 4 valans elektronu ile kovalent bağ yapması sonucunda 1 valans elektronu açıkta kalır ve ayrılır. Bu açıkta kalan elektron herhangi bir atoma bağlı olmadığı için iletkenliği arttırır. Katkı sonucunda oluşturulan bu elektron valans bandında boşluk oluşturmaz (Şekil2.2).



Şekil 2.2: As katkılanmış Si kristali

Bu durumda As atomu elektron verici (donör) atomdur. Elektron verici atomların yarıiletken içerisinde bulundukları enerji seviyesine donör enerji seviyesi adı verilir. Elektron verici atomun iyonlaşma enerjisinin hesabı yapılırken Bohr atom modeli kullanılır. Hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisi;

$$E_{H} = \frac{e^{4}m_{e}^{*}}{8\varepsilon_{0}^{2}\hbar^{2}} = 13,6\,\text{eV}$$
(2.2)

ifadesiyle verilir. Donör enerji seviyesi ise;

$$E_D = \left(\frac{1}{\varepsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e}\right) E_H$$
(2.3)

ile verilir. Bu bağıntıda  $m_e^*$  elektronun etkin kütlesini,  $m_e$  elektronun kütlesini  $\varepsilon_r$  ise yarıiletkenin bağıl dielektrik sabitini göstermektedir.

n-tipi yarıiletkenlerde elektron verici (donör) atomlarının iyonlaşma enerjileri iletim bandına yakın olduğu için oda sıcaklığında elektron verici atomlarının neredeyse tamamı iyonlaşır. İletim bandındaki elektronların yoğunluğu valans bandındaki boşlukların yoğunluğundan fazladır. Bundan dolayı n-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk akım taşıyıcıları elektronlar iken azınlık akım taşıyıcıları boşluklardır (Özkan 2010, Gölcür 2012).

### 2.2.2 P-tipi Yarıiletkenler

Valans bandında üç elektron bulunan periyodik tablonun 3.grup elementlerinden (In, Ga, Al, B) herhangi birisinin safsızlık atomu olarak silisyum veya germanyum kristaline katkılanması sonucu p-tipi yarıiletken elde edilir. Belirli oranda valans elektronu üç olan safsızlık atomu silisyum kristaline katkılandığında üç valans elektronu silisyum atomları ile kendi aralarında kovalent bağ yapar. Bu katkılama sonucu silisyum atomuna bağlanan safsızlık atomunun bağ yapması sonucunda bir tane silisyum atomuna elektron gelmez doğal olarak o bölgede kovalent bağ oluşumu gerçekleşmez ve bir boşluk (hole) oluşur. Bu boşluk bir başka bağdan kapılan elektron tarafından doldurulur ve boşluk elektronun yerine geçer. Böylece boşluk kristal içerisinde hareket eder. Buna karşılık iletim bandına bir elektron çıkmaz (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: B katkılanmış Si kristali

Bu durumda B atomu elektron alıcı (akseptör) atomdur. Elektron alıcı atomların yarıiletken içerisinde bulundukları enerji seviyesine akseptör enerji seviyesi adı verilir. Elektron alıcı atomun iyonlaşma enerjisi, elektron verici atomun iyonlaşma enerjisine benzer olarak;

$$E_{A} = \left(\frac{1}{\varepsilon_{r}}\right)^{2} \left(\frac{m_{h}^{*}}{m_{h}}\right) E_{H}$$
(2.4)

bağıntısıyla verilir. Bu bağıntıda  $m_h^*$  boşluğun etkin kütlesini,  $m_h$  elektronun kütlesi ve  $E_H$  hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisidir. P-tipi yarıiletkenlerde elektron alıcı atomlarının iyonlaşma enerjileri valans bandının üst sınırına yakın olduğu için elektron alıcı atomları çok küçük bir enerji ile iyonlaşırlar. Elektron alıcı atomları, elektron verici atomlarından farklı olarak elektron alarak iyonlaştıklarından dolayı valans bandında boşluklar bırakırlar. Yeterli ısıl enerji temin eden valans bandındaki elektron iletim bandına geçer bu durumda valans bandındaki boşluk sayısı iletim bandındaki elektron sayısından fazla olur. Bundan dolayı p-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk akım taşıyıcıları boşluklar iken azınlık akım taşıyıcıları elektronlardır.

### 2.3 Taşıyıcı Yoğunluğu

Yarıiletken malzemelerde iletime katılan elektron veya boşlukların yoğunluğu sıcaklığa bağlıdır. Çoğunluk taşıyıcıların yoğunluğunu belirlemek için istatiksel sonuçlardan yararlanılır. Bir katı içinde, sistem T sıcaklığında olduğunda elektronun E enerji seviyesini işgal etme olasılığı Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu f(E);

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}$$
(2.5)

ile verilir. Burada *E<sub>F</sub>* Fermi enerji seviyesi, *k* Boltzman sabiti ve *T* mutlak sıcaklıktır.

Yüksek enerjili durumların işgal edilmesi, sıcaklık arttığı için artmaktadır. Sıcaklığın gözardı edilip,  $E=E_F$  olduğu enerji seviyesinde Fermi enerji seviyesinin işgal edilme olasılığı 1/2' ye eşittir. ( $E-E_F$ )>>kT olduğu durumlarda fonksiyon Maxwell-Boltzman dağılım fonksiyonuna;

$$f(E) = e^{-\frac{E-E_F}{kT}}$$
(2.6)

dönüşür. Bu fonksiyona göre iletim bandındaki elektronların yoğunluğu;

$$n = \int_{E_C}^{E_{C1}} f(E)g_e(E)dE$$
(2.7)

ifadesiyle bulunur. Burada (E, E+dE) bölgesindeki durumların sayısı  $g_e(E)dE'$  ye eşittir.  $g_e(E)$  elektron durum yoğunluğunu gösterirken,  $f(E)g_e(E)dE$  ise bu enerji seviyesinde bulunan elektronların sayısını gösterir.  $E_C$  iletim bandının taban enerji seviyesini gösterirken  $E_{Cl}$  iletim bandının üst enerji seviyesini göstermektedir.

İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu;

$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2}$$
(2.8)

bağıntısı ile verilir.  $E < E_g$  durumlarda  $g_e(E)$  sıfıra giderken,  $E_g < E$  durumlarında  $g_e(E)$  sınırlıdır. (2.8) denklemini (2.5) denkleminde yerine yazarsak, iletim bandındaki elektron yoğunluğu;

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{\hbar^2}\right)^{3/2} e^{\frac{E_F - E_C}{kT}} = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}}$$
(2.9)

olarak bulunur.  $N_C$  iletim bandındaki etkin durum yoğunluğunu,  $m_e^*$  elektronun etkin kütlesini, *h* Planck sabitini göstermektedir. Bu denkleme göre iletim bandındaki elektron yoğunluğu sıcaklığa bağlıdır. Üstel olmayan terim üstel olan terime göre sıcaklıkla daha yavaş değişir (Nag 1980; Omar, 1975).

Valans bandındaki boşluk yoğunluğu ise;

$$p = \int_{-\infty}^{E_{v}} (1 - f(E)) g_{v}(E) dE$$
(2.10)

olarak verilir. Denklemdeki  $g_v(E)$  valans bandındaki boşluk durum yoğunluğunu,  $E_v$  valans bandının üst enerji seviyesini göstermektedir. Bu durumların işgal edilme olasılığı (1-f(E))'ye sahip olduğu için (E,E+dE) bölgesinde bulunan boşlukların sayısı

 $(1-f(E))g_v(E)dE'$  ye eşittir. Böylece yarıiletkenlerde valans bandındaki boşluk yoğunluğu;

$$p = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{\frac{E_v - E_F}{kT}} = N_V e^{\frac{E_v - E_F}{kT}}$$
(2.11)

olarak bulunur.  $N_v$  valans bandındaki etkin durum doğunluğu, *h* Planck sabiti ve  $m_h^*$  ise boşluğun etkin kütlesidir (McKelvey 1966, Omar 1975, Çağlar 2001).

## 2.4 Yarı İletkenlerde İletim Mekanizmaları

Yarıiletken bir malzemede, malzemenin elektriksel özelliklerini anlamak için yüklü parçacıkların hareketi önemlidir. Yarıiletken malzeme içerisindeki elektron ve boşlukların net hareketi, yarıiletken içerisindeki akımı oluşturacaktır. Bu akımı oluşturan elektron veya boşlukların hareketi, iletim veya taşınım olarak adlandırılır. Yarıiletken malzemelerde akım mekanizması olarak iki temel mekanizma vardır. Bunlar; elektrik alandan kaynaklanan parçacıkların sürüklenmesi ve taşıyıcı yoğunluk değişimine göre difüzyon akımıdır (Neamen 2003).

#### 2.4.1 Sürüklenme Akım Yoğunluğu

Bir yarıiletken malzemeye elektrik alan uygulandığında, elektronlar ve boşluklar üzerinde net hızlanma ve net harekete neden olan bir kuvvet meydana getirir. Elektrik alana bağlı olarak yüklerin net hareketine sürüklenme ve yüklerin oluşturduğu harekete sürüklenme akımı adı verilir. Ortalama sürüklenme hızında hareket eden pozitif yük yoğunluğu varsa sürüklenme akım yoğunluğu;

$$J_{sürüklenme} = \rho v_d \tag{2.12}$$

ifadesi ile verilir. Burada  $v_d$  ortalama sürüklenme hızı ve  $\rho$  hacim yük yoğunluğudur. Şayet hacim yük yoğunluğu pozitif boşluklardan kaynaklanıyorsa sürüklenme akım yoğunluğu;

$$J_{(p)siiriiklenme} = (ep)v_{dp}$$
(2.13)

şeklinde yazılır.  $J_{(p)s\"uruklenme}$  boşluklardan meydana gelen sürüklenme akım yoğunluğunu, *e* yük miktarını, *p* boşluk yoğunlunu ve  $v_{dp}$  boşlukların ortalama sürüklenme hızını temsil eder (Takanoğlu Bulut D. 2017).

Elektrik alan altında pozitif boşluğun hareket denklemi;

$$F = m_p^* a = eE \tag{2.14}$$

ifadesiyle verilir. *a* boşlukların ivmesi, *E* elektrik alan ve  $m_p^*$  boşlukların etkin kütleleridir. Yarıiletkene etki eden elektrik alan sabit ise, parçacıkların hızı zamanla doğrusal artar. Ayrıca yarıiletken içerisindeki yüklü parçacıklar, safsızlık atomları ve termal olarak titreşen kristalin örgü atomlarıyla çarpışmaktadır. Bu durumdan kaynaklanan çarpışmalar ve saçılmalar, parçacığın hız özelliklerini değiştirir (Neamen 2003).

Elektrik alandan dolayı ivme kazanan boşlukların hızları arttığı gibi yüklü parçacık kristal içerisindeki bir atomla çarpıştığında enerjisinin çoğunluğu veya tamamını kaybeder. Enerjisini kaybeden parçacıklar, var olan elektrik alandan dolayı tekrar hızlanarak enerji kazanır ve saçılma olayı gerçekleşene kadar kristalin diğer atomlarıyla çarpışmaya devam ederler. Deşiklerin ortalama hızları;

$$v_{dp} = \mu_p E \tag{2.15}$$

İfadesi ile yazılır.  $\mu_p$  boşlukların mobilitesi ve orantı faktörüdür. Elektrik alandan dolayı parçacığın nasıl hareket edeceğini açıklayan ifade olan mobilite, yarıiletken yapılar için önemli bir karakteristik özelliktir. Boşlukların sürüklenme akım yoğunluğu mobilite cinsinden;

$$J_{(p)siiriiklenme} = (ep)v_{dp} = ep\mu_p E$$
(2.16)

olarak yazılabilir. Buradaki sürüklenme akımı var olan ve uygulanan elektrik alan ile aynı yöndedir. Benzer şekilde elektronlara bağlı sürüklenme akım yoğunluğunu;

$$J_{(p)s "ur"uklenme} = (-en)v_{dn} = (-en)(-\mu_n E) = en\mu_p E$$
(2.17)

şeklindedir. Bu ifadede  $v_{dn}$  elektronların ortalama hızı, *n* ise elektronların yoğunluğunu temsil eder. Elektron yükü negatif olduğu için, elektronun net hareketi ile elektrik alan birbirine ters yönlüdür.

Yarıiletken malzemede hem elektronlar hemde boşluklar sürüklenme akımına katkıda bulunduğu durumlarda, toplam sürüklenme akım yoğunluğu, elektron ve boşlukların sürüklenme akım yoğunlukların toplamı;

$$J_{siiriiklenme} = e(\mu_n n + \mu_p p)E$$
(2.18)

şeklinde yazılır (Takanoğlu Bulut D. 2017).

### 2.4.2 Taşıyıcı Difüzyonu

Yüksek yoğunluklu bölgeden düşük yoğunluklu bölgeye geçme eğilimli olan taşıyıcılar bu bölgelerden geçiş yaparken hareketlerinden dolayı bir akım oluştururlar. Bu akıma difüzyon akımı adı verilir.

Şekil 2.4 de görüleceği gibi x yönünde değişen bir elektron yoğunluğu olduğunu düşünürsek sabit sıcaklıkta yarıiletken içerisindeki elektronların ortalama termal enerjisi x yönünde değişmezken elektron yoğunluğu n(x), x yönünde değişir. Elektronların ortalama serbest yolu;

$$l = v_{th} \tau_c \tag{2.19}$$

bağıntısı ile verilir. Buradaki  $v_{th}$  elektronların termal hızı, l elektronların ortalama sebest yolu ve  $\tau_c$  elektronların ortalama serbest zamanını gösterir. -l konumunda bulunan elektronların sağa veya sol tarafa hareket etme şansları eşittir ve sol tarafa ortalama serbest yol uzağındadırlar. Elektronların bir kısmı ortalama serbest zaman boyunca *x*=0 düzlemi boyunca ilerleyecektir. Elektronların ortalama elektron akış hızı;

$$F_{1} = \frac{\frac{1}{2}n(-l)l}{\tau_{c}} = \frac{1}{2}n(-l)v_{th}$$
(2.20)

ile verilir. Burada  $F_1$ , x=-l konumundan x=0 düzlemini geçen elektronların birim alan başına ortalama elektron akış hızıdır. Birbirine benzer olarak x=l konumundan x=0düzlemini geçen elektronların birim alan başına ortalama elektron akış hızı;

$$F_2 = \frac{1}{2}n(-l)v_{th}$$
(2.21)

şeklinde yazılır. Bu durumda x=-l konumundan x=l konumuna doğru olan elektronların net akış oranı *F*;

$$F = F_1 - F_2 = \frac{1}{2} v_{th} \left[ n(-l) - n(l) \right]$$
(2.22)

denklemi ile ifade edilir (Sze 2002, Takanoğlu Bulut D. 2017).



Şekil 2.4: Elektron yoğunluğu ile mesafe ilişkisi (Sze 2002, Takanoğlu Bulut D. 2017).

Elektron yoğunluğunu, x=-l konumundan x=l konumuna kadar (2.20) ve (2.21) eşitlikliklerini kullanarak Taylor serisine açılırsa;

ifadesi elde edilir. Denklemde  $D_n$  ifadesi difüzyon katsayısı olarak adlandırılır. Her bir elektron (-q) yükü taşıdığı için, taşıyıcıların akışı net bir akım oluşturur;

$$J_n = -qF = qD_n \frac{dn}{dx}$$
(2.24)

ve bu akım difüzyon akımı olarak adlandırılır (Takanoğlu Bulut D. 2017).

#### 2.4.3 Saçılma Mekanizmaları

Titreşimlerin olmadığı mükemmel periyodikliğe sahip ideal kristalde, teorik olarak taşıyıcıların saçılması mümkün değildir. Ancak uygulamaya geçildiğinde, mükemmel periyodiklikten uzaklaşmalar krsital içerisinde saçılmalara neden olabilir. Bu saçılmalar; iyonize edilmiş ve iyonize edilmemiş safsızlıkların varlığına bağlı olarak sınıflandırılabilir (Wolf 1971, Takanoğlu Bulut D. 2017).

İdeal olmayan bir kristal ele alındığında aynı anda birden fazla saçılma mekanizması olması mümkündür ve bu saçılma mekanizmaları sıcaklık ve safsızlık yoğunluğuna bağlı olarak değişim gösterir. Saf yarıiletkenlerde; kirliliklerden veya akustik fononlardan kaynaklanan ve kirliliklerden veya optik fononlardan kaynaklanan olmak üzere iki saçılma mekanizması vardır.

(a) Örgü Saçılmaları: Taşıyıcıların kristal örgüden saçılması, örgü atomlarının saçılma kesiti ile orantılıdır. Sadece örgü saçılması nedeni ile oluşan ortalama serbest yol;

$$I_{L} = \frac{h^{4}}{16\pi^{3}} \frac{c_{11}}{kT(m_{n,p}\varepsilon_{D})^{2}} = \frac{A_{L}}{T}$$
(2.25)

ifadesi ile verilir. Denklemdeki  $A_L$  orantı sabiti, T sıcaklık,  $c_{11}$  yarıiletken malzemenin ortalama boylamsal elastik sabiti,  $m_{n,p}$  elektron ve boşlukların kütleleri ve  $\varepsilon_D$ deformasyon potansiyelini temsil eder. Bu durumda ilgili özdirenç;

$$\rho_{L} = \frac{12\sqrt{2}\pi^{\frac{7}{2}}}{q^{2}h^{4}} \frac{m_{n,p}^{\frac{5}{2}} \varepsilon_{D} \left(kT\right)^{\frac{3}{2}}}{c_{11}C_{B}}$$
(2.26)

ifadesi ile verilir. Orantı sabiti titreşen atomların örgü frekansına ve kütlesine bağlı değildir. Örgü titreşimleri (akustik fononlar) nedeniyle taşıyıcı mobilitesi;

$$\mu_{L} = \frac{\pi^{-\frac{7}{2}}}{12\sqrt{2}} \frac{qh_{4}c_{11}}{m_{n,p}^{\frac{5}{2}}\varepsilon_{D}(kT)^{\frac{3}{2}}} = \frac{q\tau_{c}}{m_{n,p}} \Longrightarrow \mu_{L} \sim m_{n,p}T$$
(2.27)

şeklinde yazılabilir. Örgü mobilitesi kristal yönelimine bağlıdır.

(b) İyonize Saçılmalar: Saçılma özellikleri farklı olan iki tür örgü kusuru yarıiletken malzemedeki taşıyıcıların saçılmasını etkiliyebilir. Yüklü safsızlık iyonları yarıiletken malzemenin mobilitesini;

$$\mu_{I} = \frac{2^{\frac{7}{2}} (\varepsilon_{s} \varepsilon_{0})^{2} (kT)^{\frac{3}{2}}}{\pi^{\frac{3}{2}} q^{3} m_{n,p}^{-\frac{1}{2}} C_{B}} \frac{1}{\ln \left\{ \left[ 1 + 9(\varepsilon_{s} \varepsilon_{0} d_{I} kT)^{2} \right] \right\}}}{q^{4}}$$
(2.28)

olarak etkiler. Yalnızca yarıiletken malzemedeki kirlilik dağılımına bağlı özdirenç;

$$\rho_{1} = \frac{\pi^{\frac{3}{2}} q^{3} m_{n,p}^{-\frac{1}{2}} C_{B}}{2^{\frac{7}{2}} (\varepsilon_{s} \varepsilon_{0})^{2} (kT)^{\frac{3}{2}}} ln \frac{1 + 9(\varepsilon_{s} \varepsilon_{0} d_{I} kT)^{2}}{q^{4}}$$
(2.29)

şeklinde yazılır. Denklemdeki  $\varepsilon_s$  alçak frekans dielektrik sabiti ve  $d_l$  komşu saçılma merkezleri arasındaki ortalama mesafedir. Bu tür saçılmalarda, yük taşıyıcılarının çok iyi bir şekilde elastik olduğu ve saçılma merkezlerinin sonsuz kütlelere sahip olduğu kabul edilir.

(c) İyonize Olmayan Saçılmalar: Bu saçılma mekanizması nötr bir atomun lokalize gerilme alanının, çevredeki taşıyıcıların yolunu bozmasından meydana gelen saçılmalardır. Mobil taşıyıcıların nötr atomun çekirdeğine çok yaklaşmaları gerektiğinden, bu tür saçılmalar, saçılma mekanizmalarında ikincil öneme sahip olarak kabul edilir (Takanoğlu Bulut D. 2017). Nötr saçılma merkezleri, mobiliteleri;

$$\mu_N = \frac{2\pi^3 q^3 m_{n,p}}{5\varepsilon_S \varepsilon_0 N_N h^3} \tag{2.30}$$

ve özdirenci;

$$\rho_N = \frac{5\varepsilon_S \varepsilon_0 N_N h^3}{2\pi^3 q^4 C_B m_{n,p}}$$
(2.31)

şeklinde etkiler. Denklemdeki  $N_N$  nötr saçılma merkezlerinin yoğunlunu temsil eder.

(d) Optik Saçılmalar: Bu saçılma, iyonik kristallerde görülen saçılmadır. Negatif ve pozitif iyonların zıt yönlerde (optik titreşim modlarında) hareket ettiği örgü titreşimlerine bağlıdır.

(e) Kirlilik Saçılmaları: Kirlilik (safsızlık atomları) yoğunluğunun yüksek olduğu bir yarıiletkende, kirlilik saçılmasından kaynaklanan mobilite;

$$\mu_{D} = \frac{32}{3\pi} \frac{kThq}{(\varepsilon_{D}I_{S})^{2}} \left(\frac{1-P}{1-2P}\right)^{2} \frac{1}{m_{n,p}N_{d}}$$
(2.32)

şeklinde ifade edilir. Burada, *h* Planck sabiti, *q* elektron yükü, *P* Poisson oranı, *Is* kristalografik kayma mesafesi ve  $\varepsilon_D$  deformasyon potansiyelidir. Kirlilik saçılmalarından kaynaklanan mobilite, yarıiletken numunenin taşıyıcı yoğunluğuna bağlıdır. Deformasyon potansiyeli, taşıyıcı yoğunluğundan bağımsızdır. Bu tür saçılmalardan kaynaklanan mobilite, numune de bulunan kirlilik yoğunluğu ile ters, sıcaklık ile doğru orantılıdır (Wolf 1971, Takanoğlu Bulut D. 2017).

### 2.5 Hall Etkisi

Hall ölçümleri, yarıiletken malzemenin iletkenlik türünü doğrudan belirleyebildiği için yük taşıyıcısı olarak boşlukların varlığını göstermek için en güvenilir yöntemdir. Şekil 2.5 de çoğunluk akım taşıyıcılarının boşluklar olduğu yani p-tipi bir malzeme üzerine x ekseni boyunca uygulanan elektrik alan ve z ekseni boyunca uygulanan manyetik alan gösterilmektedir (Sze 2002). Bu durumda manyetik alana bağlı olarak Lorentz kuvveti;

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B} = -qv_x B_z \hat{y} \tag{2.33}$$

ile verilir. Bu Lorentz kuvveti, x yönünde hareket eden boşluklara doğru bir kuvvet uygulayacaktır. Yukarı doğru yönlendirilmiş elektrik akımı, malzemenin üst kısmında boşlukların birikmesine neden olur ve bu durum aşağı doğru yönelen  $E_y$  elektrik alanının oluşmasına sebep olur. Sistem kararlı durumdayken y yönünde net bir akım akışı olmadığı için, y ekseni boyunca oluşan elektrik alan Lorentz kuvvetini dengeler. Bu denge durumu;

$$qE_{y} = qv_{x}B_{z} \quad \text{ya da} \quad E_{y} = v_{x}B_{z} \tag{2.34}$$

şeklinde yazılabilir.



Şekil 2.5: Hall etkisinin şematik gösterimi (Sze 2002, Takanoğlu Bulut D. 2017).

Sistem tarafından oluşan elektrik alan Lorentz kuvvetine eşit olduğu durumda boşluklar x ekseni boyunca sürüklenirken y ekseni boyunca bir kuvvetle karşılaşmazlar. Oluşan bu alana Hall alanı denir. Hall alanından dolayı oluşan y yönündeki Hall voltajı;

$$V_H = E_y w \tag{2.35}$$

buradaki w malzemenin y yönündeki genişliğidir (Sze 2002). Hall alanı ise;

$$E_{y} = \left(\frac{J_{p}}{qp}\right)B_{z} = R_{H}J_{p}B_{z}$$
(2.36)

ifadesi ile verilebilir. Buradaki  $J_p$  boşluk akım yoğunluğu ve  $R_H$  Hall katsayısıdır. Hall katsayısı çoğunluk akım taşıyıcıları boşluklar olan yani p-tipi bir yarıiletken için;

$$R_H = \frac{1}{qp} \tag{2.37}$$

şeklindedir. Bu denklemde *p* boşluk yoğunluğunu temsil eder ve pozitif bir değerdir. Aynı şekilde çoğunluk akım taşıyıcıları elektronlar olan n-tipi malzemeler içinde Hall katsayısı yazılabilir fakat n-tipi malzemelerde elektronların yükünden dolayı Hall katsayısı negatif değere sahiptir.

Şekil 2.5'deki ölçümler yapılıp akım ve manyetik alan değerleri bilindiğinde boşluk yoğunluğu;

$$p = \frac{1}{qR_{H}} = \frac{J_{p}B_{z}}{qE_{y}} = \frac{(I/A)B_{z}}{q(V_{H}/w)} = \frac{IB_{z}w}{qV_{H}A}$$
(2.38)

şeklinde yazılabilir. Hall etkisi ölçümlerinden malzemenin taşıyıcı yoğunluğu, mobilitesi ve iletkenlik tipi doğrudan elde edilebilir (Sze 2002).

#### 2.6 Optik Soğurma

Yarıiletken bir malzemenin yasak enerji aralığını ölçmek için kullanılan en yaygın yöntem optik soğurma yöntemidir. Belirli dalga boylarında numune üzerine gönderilen fotonların numune üzerinden geçtikten sonra tekrar toplanmasıyla malzemenin fotonlara karşı davranışı incelenir. Gönderilen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından büyük ise fotonlar soğurulurken, gönderilen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından düşük ise fotonlar iletilir (Takanoğlu Bulut D. 2017, Sze 2002).



Şekil 2.6: (a) hv=Eg (b) hv>Eg (c) hv<Eg için optik soğurma olayı (Sze 2002, Takanoğlu Bulut D. 2017).

Şekil 2.6' da yarıiletken bir malzemedeki geçişler gösterilmiştir. Şekilde, hv gönderilen fotonun enerjisi ve  $E_g$  yasak enerji aralığıdır. Gönderilen fotonların enerjisi ile yasak enerji aralığının birbirine eşit olduğu durumda fotonlar elektron-boşluk çiftleri oluşturmak için soğurulurlar (a). Fotonun enerjisi yasak enerji aralığından büyük ise yine elektron-boşluk çifti oluşturulur ve aradaki enerji farkından dolayı

açığa çıkan enerji ısı enerjisi olarak dağıtılır (b). Şekil 2.6'daki (a) ve (b) geçişleri bantdan banda geçişler olarak tanımlanır. Diğer yandan yasak enerji aralığından daha küçük foton enerji değerleri için foton, kimyasal kirlilikler veya fiziksel kusurlardan dolayı yasak enerji aralığında bulunan tuzak seviyeleri varsa foton bu tuzaklarda soğurulur (c). Bu durum ikincil geçişler olarak adlandırılır (Sze 2002, Takanoğlu Bulut D. 2017).

Belirli kalınlıktaki yarıiletken bir numuneye ışın gönderildiğinde, gönderilen ışın ile malzeme tarafından soğurulan ışın arasında fark olacaktır. Bu iki ışın arasındaki ilişki Lambert-Beer yasası;

$$I_0 = Ie^{-\alpha x} \tag{2.39}$$

ile verilir.  $I_0$  gönderilen ışın, I numuneyi geçen ışın ve  $\alpha$  yarıiletken malzemenin soğurma katsayısıdır (Şekil 2.7).





Optik soğurma, dolaylı bant ve doğrudan bant geçişleri olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşir. Bu geçişler, Şekil 2.8' de gösterilmekdir. Dolaylı veya doğrudan bant yapıları arasındaki fark, yarıiletken malzemenin Brillouin bölgesinde, iletim bandının minimum bölgesi ile valans bandının maksimum bölgeleri ile ilgilidir.



Şekil 2.8: Dolaylı ve doğrudan bant geçişleri (Fox 2001, Takanoğlu Bulut D. 2017).

Doğrudan bant yapısı durumunda, valans bandının maksimumu ile iletim bandının minumumu aynı k değerine sahiptir. Yani iletkenlik bant kenarının en minimum noktası ile valans bandının maksimum noktası enerji-momentum uzayında k=0 değerinde bulunmaktadır. Doğrudan bant geçişleri için  $E_i$  elektronun ilk,  $E_f$ elektronun son enerjisi olmak üzere enerjinin korunumu yasasında;

$$E_f = hv - \left| E_i \right| \tag{2.40}$$

ifadesi yazılır. Ayrıca;

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$$
 ve  $E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}$  (2.41)

olduğundan dolayı *E<sub>i</sub>* ve *E<sub>f</sub>* değerleri yerine yazıldığında;

$$hv - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$
(2.42)

ifadesi elde edilir.

Doğrudan bant geçişlerinde momentum korunur ve elektronlar dalga vektörlerini değiştirmezler. Bu tür bant geçişleri için soğurma katsayısı  $\alpha$ ;

$$\alpha(hv) = A^*(hv - E_g)^n \tag{2.43}$$

ifadesini sağlar.  $A^*$  ise bir sabit olup;

$$A^{*} \approx \frac{q^{2} \left( 2 \frac{m_{e}^{*} m_{h}^{*}}{m_{e} + m_{h}} \right)}{nch^{2} m_{e}^{*}}$$
(2.44)

şeklinde yazılabilir. Burada *n* parametresi, izinli doğrudan geçişler için 1/2 ve dolaylı doğrudan geçişler için 2 değerini alan bir sabittir. İzinsiz doğrudan geçişler için ise n=3/2 değerini alır (Pankove 1971).

Dolaylı bant yapısına sahip yarıiletkenlerde ise, iletim bandının minumum değeri *k* değerinin sıfırdan farklı olduğu bölgelerde genellikle bölgenin kenarında veya yakınlarında bulunmaktadır (Takanoğlu Bulut D. 2017, Fox 2001).

Valans bandında bulunan bir elektronunun momentumunu koruyarak iletim bandına geçiş yapabilmesi bir fotonun soğurulması ve hemen sonrasında bir fononun salınması veya saçılması gerekmektedir. Bu süreçte foton iletim bandına doğru geçebilmesi için elektrona gerekli enerjiyi sağlarken, fonon iletim bandına geçen elektronun momentum korunumu sağlamaktadır (Takanoğlu Bulut D. 2017, Pankove1971, Ilıcan 2005).

Fonon salınımı için;

$$hv_e = E_f - E_i + E_p \tag{2.45}$$

Fonon soğurulması için;

$$hv_a = E_f - E_i - E_p \tag{2.46}$$

eşitlikleri kullanılır.

Fonon soğurmalı geçişler yani  $hv > E_g - E_p$  durumu için soğurma katsayısı;

$$\alpha_{a}(hv) = \frac{A(hv - E_{g} - E_{p})^{n}}{e^{\frac{E_{p}}{kT}} - 1}$$
(2.47)

ile verilirken, fonon salınımlı geçişler yani  $hv > E_g + E_p$  durumu için soğurma katsayısı;

$$\alpha_{e}(hv) = \frac{A(hv - E_{g} + E_{p})^{n}}{1 - e^{-\frac{E_{p}}{kT}}}$$
(2.48)

ifadesi ile verilir. Fonon salınımının ve fonon soğurulmasının aynı anda meydana gelmesi durumunda;

$$\alpha_e(hv) = \alpha_a(hv) + \alpha_e(hv) \tag{2.49}$$

ifadesi kullanılır (Pankove 1971, Takanoğlu Bulut D. 2017).

Düşük sıcaklıklarda fonon yoğunluğu küçük olacağından dolayı fonon soğurulma katsayısıda küçük olacaktır. Fonon salınımı ve fonon soğurulma katsayıları sıcaklığa bağlıdır.  $(ahv)^n$  ifadesinin hv ifadesine göre grafiği çizilip incelendiğinde, grafiğin lineer olduğu kısma karşılık gelen doğrunun hv eksenini kestiği nokta ölçümü yapılan numunenin yasak enerji aralığını verecektir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9: Tipik bir soğurma spektrum örneği.

# 3. DENEYSEL YÖNTEM

### 3.1 Polikristal Bileşiğin Sentezlenmesi

Optik, elektriksel ve yapısal özellikleri araştırılacak olan  $Bi_2Te_3$  yarıiletken ince filminin oluşturulması için öncelikle  $Bi_2Te_3$  polikristalinin elde edilmesi gereklidir. Bu yüzden toz halinde %99,99 saflıkta bulunan Bi ve Te elementleri sinterleme işlemi için kullanılmıştır.

Sinterleme işlemi için; yarıçapı 10 mm, uzunluğu 90 mm ve kalınlığı 1 mm olan kuvars tüp kullanılmıştır. Sinterleme işleminde kullanılan kuvars tüp, erime sıcaklığının ve termal iletkenliğinin yüksek olmasından dolayı önemlidir. Polikristalin oluşturulmasından önce kuvars tüp; içerisinde bulunabilecek olan yağ, toz, kimyasal ve metalik kirlerden arındırmak için temizleme işleminden geçirilmiştir. Tüp temizleme işleminde ilk olarak, yağ ve toz tabakasını temizlemek amacıyla kuvars tüp deterjan ve sıcak su yardımı ile yıkanmıştır. Daha sonra kimyasal kirlerinden arındırmak için, 4 saat %40'lık HNO<sub>3</sub> (nitrik asit) çözeltisi içerisinde bekletilmiş ve hemen ardından tekrar deterjan ile temizlenip saf su ile durulanmıştır. Durulama işleminden sonra 30 dakika boyunca izopropil alkolde bekleyen tüp, son olarak içerisindeki olası kirlilikleri çıkartmak için 10<sup>-5</sup> Torr basınç altında ısıtılmıştır (Karabulut 2003, Takanoğlu Bulut D. 2017).

Stokiyometrik olarak; %38 oranında Bi, %62 oranında Te elementi kullanılarak elde edilecek olan Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bileşiği için 6,00g Bi elementine karşılık 9,83g Te elementi kullanılmıştır. Atomik ağırlıklarına göre hassas terazi ile tartılan elementler, kirliliklerden arındırılmış kuvars tüp içine yerleştirilmiştir. Sinterleme işlemine başlamadan önce tüp içerisinde kalan hava, 10<sup>-5</sup> Torr vakum altında boşaltılarak tüpün ağzı cam işleme ocağında kapatılmıştır.

Sinterleme işlemi için hazır hale getirilen tüp ağzı kapatıldıktan sonra, Protherm marka yatay fırın (Şekil 3.1) içerisine konularak içerisinde bulunan Bi ve Te elementlerinin reaksiyona girmesi için kontrollü olarak 1100°C'ye ısıtılmış (Şekil 3.2) ve oluşan polikristalin homojenliğinin sağlanması için aralıklarla çalkalanmıştır. Daha sonra kuvars tüp yine kontrollü olarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bileşiği, kuvars tüpün kırılması ile tüp içerisinden külçe halinde çıkartılmış (Şekil 3.3) ve daha sonra külçe halinde bulunan bileşik, agat havan yardımı ile dövülerek toz haline getirilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.1: Protherm marka yatay firin.



Şekil 3.2: 1100°C sıcaklığında fırın içerisindeki kuvars tüp.



Şekil 3.3: Külçe halinde elde edilen Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bileşiği.



Şekil 3.4: Toz haline getirilen Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bileşiği.

## 3.2 İnce Film Üretimi

### 3.2.1 Alttaşların Temizlenmesi

Büyütülecek olan ince filmlerin kalitesi için büyütme yapılacak olan alttaşların temizliği çok önemlidir. Bu nedenle cam alttaşların üzerlerinde olabilecek muhtemel kirlilikler için, 10x12 mm<sup>2</sup> boyutlarında kesilen cam alttaşlar ilk önce 80-100°C sıcaklığında bulunan deterjan karışımı içerisinde temizlenmiştir. Daha sonra cam alttaşlar saf su yardımı ile durulanmış ve ultrasonik temizleyici içerisinde çalkalanmıştır. Çalkalama işleminden sonra cam alttaşlar %30'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (hidrojen peroksit) çözeltisi içinde kaynatılmıştır (Yılmaz 2004, Takanoğlu Bulut D. 2017). Ardından cam alttaşlar üzerindeki metalik kirliliklerden arındırmak için %40'lık HNO<sub>3</sub> (nitrik asit) içerisinde 1 saat bekletilmiştir. Son olarak cam alttaşların üzerinde

olabilecek kalıntılardan arındırmak amacıyla ultrasonik temizleyici içerisinde sıcak saf su yardımı ile çalkalanmıştır. Durulanan cam alttaşlar, büyütme işlemi için azot gazı (N<sub>2</sub>) yardımı ile kurutulmuştur.

### 3.2.2 Termal Buharlaştırma Yöntemi ile İnce Film Depolama

Periyodik tablonun V-VI grubu bileşiklerinden olan Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> toz haline getirildikten sonra ince film depolama işlemi, Vaksis PVD-Handy serisi fiziksel buhar biriktirme sistemi ile yapılmıştır. Bu sistemde, 10<sup>-5</sup> Torr vakum sağlayabilecek nitelikte bir adet turbo pompa (1), üç adet numune potası (2), büyütme sırasında malzemenin kalınlığını ölçebilen bir adet kalınlık ölçer (3), örnek tutucu (4), büyütme işlemi sırasında istenilen zaman aralığında büyütme yapılabilmesi için bir adet kesici (5) ve alttaşları istenilen sıcaklığa getirmek için bir adet kızılötesi ısıtıcı vardır (6) (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: Termal buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi.

Film büyütme işlemine geçildiğinde ilk olarak filmi büyütülecek olan malzeme potaya, temizlenenen cam alttaşlar örnek tutucuya yerleştirilmiş ve sistem kapatılıp vakuma alınmıştır. Sistem vakumu 5x10<sup>-5</sup> Torr değerine gelene kadar beklenmiş ve büyütme işlemine başlanmıştır. Kesici kapalı konumda iken numunenin konulduğu

pota üzerinden geçen akım, yavaş yavaş arttırılmış ve malzemenin büyüme hızı kalınlık ölçer yardımı ile takip edilmiştir. Buharlaşma hızı yaklaşık 10-20 Å /s değerine ulaştığında kesici açılarak örnek tutucu üzerinde bulunan cam alttaşlar üzerine kaynak malzemeden buharlaşan atomlar kaplanmıştır. Filmler  $0,5 \,\mu m$  kalınlığa ulaştıktan sonra kesici kapatılarak büyütme işlemi sona erdirilmiştir. Bu işlemler hem soğuk alttaşlar hem de 250°C alttaş sıcaklığındaki filmler için tekrarlanmıştır.



Şekil 3.6: Termal buharlaştırma sistemi içerisindeki kaynak malzeme ve pota.



Şekil 3.7: Örnek tutucu üzerine yerleştirilmiş olan cam alttaşlar ve kalınlık ölçer.

# 3.2.3 Metal Kontak Büyütme İşlemleri

Büyütme işlemi yapılan Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ince filmlerinin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin incelenebilmesi için Van-der Pauw geometrilerinde (Şekil 3.8) ince bakır levhalardan maskeler filmlerin üzerine dikkatlice yerleştirilip (Şekil 3.9) 10<sup>-5</sup> Torr vakum altında filmler üzerine indiyum (In) buharlaştırılarak omik kontaklar film üzerine büyütülmüştür (Şekil 3.10). Kontakların omikliği I-V ölçümleri ile test edilmiştir.



Şekil 3.8: Van-der Pauw geometrisi.



Şekil 3.9: Üzerine bakır maske yerleştirilmiş ince film.



Şekil 3.10: İndiyum omik kontak büyütülmüş ince film.

## 3.3 Yapısal Karakterizasyon

### 3.3.1 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

X-ışını kırınımı; X-ışınları kullanılarak, malzemenin atomik boyutta yapısal özelliklerini araştırmak için kullanılan temel yöntemlerden biridir. Bu yöntem malzemeye zarar vermeden malzemenin yapısı, yapısal kusurları, tanecik boyutu, örgü parametreleri, taneciklerin yönelimi vb. hakkında bilgi veren bir yöntemdir. Monokromatik bir X-ışını kristal üzerine geldiğinde, kristal içindeki atom düzlemlerine belirli bir açı ile çarparak yansımaya uğrar ve bu olaya kırınım adı verilir. Ancak buradaki yansıma olayı ışığın bir düzlemden yansıması olayına benzer bir durum değildir. Bu kırınımın oluşması için gerekli koşullar ilk kez William Lawrance Bragg tarafından kanıtlanmıştır. Bragg, kırınım olayının, kristal içerisinden geçen dalgalarda bile gerçekleştiğini keşfetmiştir. Bragg Kanuna göre; kristal örgüden Xışınları saçıldığında; X-ışınının geliş ile saçılma açısının birbirine eşit olduğu ve yol uzunluk farkı ile X-ışınlarının dalga boylarının eşit olması durumuna karşılık gelen noktalarda saçılım yoğunluğu tepeleri gözleneceği ifade edilir. Yani Bragg Kanuna göre;

$$2d\sin\theta = n\lambda\tag{3.1}$$

dır. Gönderilen X-ışının dalga boyu biliniyorsa, kristal yapı hakkında bilgi sahibi olunabilir veya kristal yapı biliniyorsa kristale gelen X-ışınlarının dalga boyları hesaplanabilir. Burada;  $\lambda$ , X-ışınlarının dalga boyu,  $\theta$  X-ışınlarının atomik düzleme çarpma açısı ve *d* atomik düzlemler arası uzaklıktır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11: X-ışını kırınımının meydana gelişi ve yol farkı.

X-ışını kırınımı kullanılarak ince filmlerde büyütülen atomların tanecik büyüklüklerini Scherrer formülü;

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$$
(3.2)

kullanılarak hesaplamak mümkündür. Burada; *D* kristal büyüklüğü,  $\lambda$  kullanılan Xışını kaynağının dalga boyu,  $\beta$  radyan cinsinden kırınım değerinin yarı maksimum genişliği,  $\theta$  Bragg kırınım açısı ve *K* tanecik boyutu hesaplanan film ile ilgili bir sabittir (Scherrer P. 1918, Gölcür D. 2012).

# 3.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi

Manfred von Ardenne öncülüğünde geliştirilen taramalı elektron mikroskobu, çok küçük bir alana odaklanan çok yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Yüzeyden yayılan ikincil elektronlarla yapılan ölçüm, yüzeyin topografik (engebeli) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü, yüksek voltaj yardımı ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasındaki etkilerin uygun algılayıcılarla toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Taramalı elektron mikroskobu sisteminde katottan yayılan elektronlar, anota çarparak yüksek enerjilere doğru hızlanırlarken ışınlanmış alanda atomlara ait karakteristik X-ışınları yayılır. Bu X-ışınları analiz edilerek numunedeki atomların yoğunlukları belirlenebilir. Bu teknik enerji dağılım spektroskopisi (EDS) olarak adlandırılır (Şekil 3.12) (Ohring 1992, Takanoğlu Bulut D. 2017).



Şekil 3.12: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) şematik gösterimi.

### 3.4 Elektriksel Karakterizasyon

### 3.4.1 Hall Etkisi Ölçümleri

Elde edilen numunelerin Hall ölçümleri, Van-der Pauw geometresine göre indiyum kontak büyütülmüş filmlerde gerçekleştirilmiştir. Hall ölçümlerinde alınan verilere göre numunenin; taşıyıcı yoğunluğu, serbest taşıyıcı tipi, özdirenç ve mobilitesi gibi nicelikleri belirlenmiştir. Ölçümler 10<sup>-5</sup> torr vakum, 1,2 teslalık manyetik alan altında ve 20-400 K sıcaklık aralığında yapılmıştır.

Hall ölçümlerinin temel prensibi Lorentz kuvvetidir. Numune üzerine manyetik alan uygulanmadan önce numunenin direnç ölçümleri yapılır. Ardışık iki kontak üzerinden sabit akım uygulanırken diğer iki kontak üzerinden ise voltaj değerleri okunur. Daha sonra akım ters çevrilerek işlem tekrarlanır (Şekil 3.13).



Şekil 3.13: Direnç ölçüm sisteminin gösterimi (Takanoğlu Bulut D. 2017). Her bir kontak için direnç ölçümleri alınmıştır.

$$R_{21,34} = \frac{V_{34}}{I_{21}} \qquad \qquad R_{12,43} = \frac{V_{43}}{I_{12}} \qquad (3.2)$$

$$R_{32,41} = \frac{V_{41}}{I_{32}} \qquad \qquad R_{23,14} = \frac{V_{14}}{I_{23}} \tag{3.3}$$

$$R_{43,12} = \frac{V_{12}}{I_{43}} \qquad \qquad R_{34,13} = \frac{V_{13}}{I_{34}} \qquad (3.4)$$

$$R_{14,23} = \frac{V_{21}}{I_{14}} \qquad \qquad R_{41,32} = \frac{V_{32}}{I_{41}} \tag{3.5}$$

buradan karşılık teoremine göre;

$$R_{21,34} + R_{12,43} = R_{43,12} + R_{34,21} \tag{3.6}$$

$$R_{32,41} + R_{23,14} = R_{14,23} + R_{41,32}$$
(3.7)

olmalıdır. Dört kontak için, akımın düz geçirildiği durumlarda dört, akımın ters çevrilip aynı kontaklardan geçirildiği durumlarda dört olmak üzere her bir sıcaklık değeri için sekiz ölçüm alınmıştır. Bu durumda numunenin yüzey özdirenci;

$$R_A = R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21}$$
(3.8)

$$R_B = R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32}$$
(3.9)

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \left( \frac{R_A + R_B}{2} \right) f\left( \frac{R_A}{R_B} \right)$$
(3.10)

denklemleri ile hesaplanır. (3.10) denklemindeki  $\rho$  özdirenç, *t* numune kalınlığı,  $f(R_A/R_B)$  düzeltme faktörü ve  $R_A$ ,  $R_B$  değerleri Van-der Pauw geometrisine göre karakteristik dirençtir (Karabulut 2003, Takanoğlu Bulut D. 2017).

Direnç değerleri ölçüldükten sonra manyetik alan uygulanan numunenin Hall voltajı ölçümleri yapılmıştır. Hall voltajı ölçümleri, numunenin çapraz kontakları arasında, manyetik alan altında numuneye akım verilirken yapılır. Çapraz kontaklar arasında voltaj okuması yapıldıktan sonra aynı işlem akım-gerilim uçları değiştirilmeden, akım ve manyetik alan ters çevrilerek tekrar yapılır (Şekil 3.14).



Şekil 3.14: Hall voltajı ölçümlerinin şematik gösterimi.

Direnç ölçüm sisteminde olduğu gibi her bir kontak için dört, akım ve manyetik alanın ters çevrildiği durumlarda da dört olmak üzere her bir sıcaklıkta toplamda sekiz ölçüm alınmıştır. Yapılan ölçümler sonucu Hall voltajı;

$$V_{C} = V_{24}(+B) - V_{24}(-B) \qquad V_{D} = V_{42}(+B) - V_{42}(-B)$$
(3.11)

$$V_E = V_{13}(+B) - V_{13}(-B) \qquad V_F = V_{31}(+B) - V_{31}(-B)$$
(3.12)

$$V_{H} = \frac{V_{C} + V_{D} + V_{E} + V_{F}}{8}$$
(3.13)

şeklinde hesaplanır (Gölcür D. 2012). Ölçüm sonucundaki Hall voltajı numunenin iletkenlik tipini belirler. Eğer Hall voltajının değeri pozitif ise numune p-tipi, negatif ise n-tipidir. Numuneye ait pozitif taşıyıcıların yoğunluğu;

$$p_{s} = \frac{8 \times 10^{-8} IB}{q \left( V_{c} + V_{D} + V_{E} + V_{F} \right)}$$
(3.14)

negatif taşıyıcıların yoğunluğu ise;

$$n_{s} = \left| \frac{8 \times 10^{-8} IB}{q \left( V_{C} + V_{D} + V_{E} + V_{F} \right)} \right|$$
(3.15)

şeklinde ifade edilir.

### 3.5 Optik Karakterizasyon

### 3.5.1 Optik Soğurma Ölçümleri

Spektrometrelerin en genel işlevi, tek renkli gönderilen ışığı spektral bileşenlerine bölerek gelen sinyali dalga boyunun bir fonksiyonu olarak sayısallaştırmak ve bu gelen sinyalleri görüntülemektir. Bu işlemde ışık kaynağından gönderilen ışık demeti bir yarıktan geçerek dikdörtgen şeklindeki bir monokromatör üzerine düşürülür ve monokromatör üzerine gelen tek renkli ışık demeti spektral olarak dalga boylarına ayrılır. Dalga boylarına ayrılan ışık, tekrar bir yarıktan geçerek numune üzerine odaklanır. Numune üzerinden geçen her bir dalga boyundaki ışık malzemenin cinsine ve gelen dalga boyuna göre gelen ışığı soğurur ya da doğrudan geçirir. Numune üzerinden geçen ışık dedektöre ulaşarak elektrik sinyallerine dönüşür ve bir bilgisayar yardımı ile görüntülenir (Takanoğlu Bulut D. 2017).



Şekil 3.15: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi(FTIR) şematik gösterimi.

Üretilen numunelerin optik soğurma ölçümleri oda sıcaklığında Perkin Elmer marka Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometresi (FTIR) yardımı ile yapılmıştır. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi, ışın kaynağı, monokromatör ve dedektör olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır (Şekil 3.15). Spektrometrenin ölçüm aralığı 450-4000 *cm*<sup>-1</sup> dalga boyları arasındadır. Soğurma ölçümleri yapılan numuneler üzerine tek renkli ışık odaklanmış ve dedektör yardımı ile numune üzerinden geçen ışık toplanarak, numunelere ait soğurma ölçümleri yapılmıştır.

## 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, termal buharlaştırma yöntemi ile soğuk ve 250°C alttaş sıcaklığında üretilen Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ince filmlerinin deneysel ölçüm sonuçları verilmiştir. Toz halindeki Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bileşiğinden üretilen ince filmlerin yapısal özelliklerini belirlemek için, XRD ölçümleri, yüzey özellikleri için SEM ölçümleri, elementel kompozisyon için EDS ölçümleri, elektriksel özellikleri için sıcaklığa bağlı Hall ölçümleri ve optik özellikleri için ise FTIR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi) soğurma ölçümleri yapılmıştır.

### 4.1 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Polikristalinin Yapısal Analizi

Üretilen malzemenin mikro yapısını incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. İnce film üretiminde kaynak malzeme olarak kullanılan Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bileşiğinin analizi, ZEISS Supra 40VP marka, EDS üniteli taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Kaynak Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bileşiğinin 15kV hızlandırma gerilimi altında SEM görüntüleri Şekil 4.1 ve 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.1: Toz halindeki Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bileşiğinin (113X) büyütmedeki SEM görüntüsü.



Şekil 4.2: Toz halinde elde edilen Bi2Te3 bileşiğinin (500X) büyütmedeki SEM görüntüsü.

İnce film üretiminde kaynak malzeme olarak kullanılan  $Bi_2Te_3$  bileşiğinin Bi ve Te elementlerinin yüzdece ağırlık oranları sırası ile %39,37 ve %60,63 yüzdece atomik ağırlıkları ise %28,39 Bi ve %71,61 Te olarak bulunmuştur. Yapılan analizler sonucu üretilen malzemenin yapısında herhangi bir kirlilik olmadığı görülmüştür. Bu elementel analiz sonuçları, elde edilmek istenen  $Bi_2Te_3$  bileğişinin ± %5 cihaz hata payı sınırları içinde yaklaşık stokiyometrik oranlarda elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.3: Toz halindeki Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bileşiğinin EDS sonucu.

Kaynak malzemenin X-ışını kırınım deseni  $\lambda$ = 1,54 Å dalga boylu X-ışını demeti kullanılarak 5°-80° aralığında elde edilmiştir. Şekil 4.4'de toz kaynak malzemeye ait XRD analizleri gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> toz bileşiğinin XRD analizi (ICDD veritabanı #00-015-0863).

Polikristal malzemenin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, pik şiddetlerinin büyük ve genişliklerin dar olduğu görülmüştür. Bu durum üretilen polikristal bileşiğin kristal yapısının iyi olduğu anlamına gelmektedir. Oluşan pikler ve bu piklere karşılık gelen düzlemler Tablo 4.1'de gösterilmiştir. Hücre parametreleri ise a=b=4,3852 Å ve c=30,4830 Å ( $\alpha$ = $\beta$ =90°,  $\gamma$ =120°) olarak bulunmuştur. XRD datasının analizi sonucunda, üretilen malzemenin hekzagonal yapıda olduğu ve büyümenin baskın pik olan (015) doğrultusunda yöneldiği görülmektedir ve bu sonuçlar literatürle uyumludur (Rogacheva E.I. ve diğ. 2016).

$2\theta$ (derece)	Pike karşılık gelen düzlem
8,70	(003)
17,42	(006)
23,72	(101)
27,58	(015)
33,24	(018)
37,39	(1010)
44,53	(0015)
44,95	(116)
45,47	(1013)
50,39	(205)
62,27	(1115)
65,82	(0120)
66,90	(125)

**Tablo 4.1:** Oluşan pikler ve bu piklere karşılık gelen düzlemler.

# 4.2 Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilen Filmlerin Analizi

## 4.2.1 Yapısal Karakterizasyon

### 4.2.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Üretilen filmlerin yüzey özelliklerini belirlemek ve mikro yapılarını araştırmak için uygun bir yöntem olan taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Soğuk alttaş ve 250°C alttaş sıcaklığında termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.5: Soğuk alttaş üzerine üretilen Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ince filmin SEM görüntüsü (100KX).



Şekil 4.6: 250°C alttaş sıcaklığında üretilen Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ince filmin SEM görüntüsü (100KX).

SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, alttaş sıcaklığının artması ile birlikte filmlerin kristal yapısının daha düzenli bir hale geldiği ve tanecik şekillenmesinin küresel yapılarda olduğu gözlenmektedir.

2007 yılında A. Bailini ve arkadaşları darbeli lazer biriktirme yöntemi ile farklı alttaş sıcaklığında filmler üretmişlerdir. 30°C ve 150°C alttaş sıcaklığında üretilen filmlerin SEM görüntülerini incelemişler ve analizleri sonucunda küçük düzensiz kütlelerin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Daha yüksek alttaş sıcaklığındaki filmlerin SEM görüntülerini incelediklerinde; 350°C de yüzey birkaç mikrometre boyutundaki kristallerle daha düzgün bir yapıdayken, 250°C de filmin yüzeyinde 100-200 nm büyüklüğündeki taneciklerin oluştuğunu rapor etmişlerdir (Bailini A. Ve diğ. 2007).

Ayrıca üretilen filmlerin EDS ölçümlerine bakıldığında; soğuk alttaş üzerine üretilen filmin yapısında atomik ağırlık olarak %68,96 Te elementine karşılık %31,04 Bi elementi ölçülmüştür. Bu sonuç soğuk alttaş üzerine üretilen filmlerin stokiyometrisinin hata sınırları dahilinde yaklaşık olarak Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> olduğunu göstermektedir. 250°C alttaş sıcaklığında üretilen filmde malzemenin stokiyometrisinin istenen oranlarda olmadığı, Te oranının arttığı ve Bi oranının oldukça azaldığı EDS ölçümlerinin sağlıklı sonuç vermediği gözlenmiştir. Bunun

nedeni 250°C sıcaklığındaki alttaş üzerine büyütülen filmlerde ağır olan Bi elementinin belli bölgelerde birikerek yapıya istenen oranda girmemesidir.

#### 4.2.1.2 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri

Termal buharlaştırma yöntemi ile soğuk ve 250°C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.7'de verilmiştir. Hem soğuk hemde 250°C alttaş sıcaklığındaki numunelerde en baskın pik yaklaşık olarak 20=27,58°'de gözlenmiş ve (015) düzlemine karşılık geldiği tespit edilmiştir (ICDD Database 00-015-0863). Gözlenen piklerin aynı açıda ve düzlemde olup alttaş sıcaklığının artması ile şiddetinin arttığı görülmektedir. Bu da alttaş sıcaklığı arttıkça kristalleşmenin tercih edilen düzlemde iyileştiğini göstermektedir. Yapılan literatür incelemelerinde bu çalışmada gözlenen pikin Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bileşiğine ait tercih edilen kristalleşme yönelimi olduğu ve bulduğumuz sonucun önceki çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür (Santosh G. ve diğ. 2003, Dheepa J. ve diğ. 2005, Sathyamoorthy R. ve Dheepa J. 2007, Liu Shuai ve diğ. 2015, Sudarshan C. ve diğ. 2017).



Şekil 4.7: Soğuk ve 250°C alttaş sıcaklığındaki ince filmlerin XRD analizleri.

### 4.2.2 Elektriksel Karakterizasyon

### 4.2.2.1 Hall Etkisi Ölçümleri

Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ince filmlerinin elektriksel iletkenlik ve iletim mekanizmaları (20-400) K sıcaklıkları arasında incelenmiştir. Şekil 4.8'de soğuk ve 250°C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmlerin sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimleri verilmiştir. Üretilen ince filmlerin elektriksel iletkenlikleri sıcaklığa üstel bir şekilde bağlı olup filmler klasik yarıiletken davranışı göstermektedir. Soğuk alttaş üzerine üretilen ince filmin, 250°C alttaş sıcaklığında üretilen ince filme göre sıcaklığa bağlı iletkenliğinin çok az da olsa daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeninin 250°C de büyütülen filmin yapısının tellür bakımından zengin olup bizmut elementinin yapıya istenen oranda girmemesi ile taşıyıcı sayısındaki azalma olarak düşünülebilir.



Şekil 4.8: Soğuk ve 250°C alttaş sıcaklığındaki filmlerin elektriksel iletkinliğinin sıcaklığa göre değişimi.

Soğuk alttaş üzerine üretilen ince filmin oda sıcaklığındaki özdirenci  $8,9x10^{-2}\Omega.cm$ iken 250°C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmin özdirenci  $2,02x10^{-1}\Omega.cm$  olarak bulunmuştur.

Üretilen ince filmlerin iletkenliğinin sıcaklığa bağımlılığı;

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(-\frac{E_a}{kT}\right)} \tag{4.1}$$

ifadesi kullanılarak analiz edilmiştir. Şekil 4.8' de görüldüğü üzere grafik üç farklı lineer bölgeye sahiptir. Verilen grafiğe göre üç farklı lineer bölgenin üç farklı aktivasyon enerjisine karşılık geldiği görülmektedir.

- Soğuk ve 250°C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmlerin düşük sıcaklık bölgesindeki (35-130) K aktivasyon enerjileri sırası ile 0,37 ve 0,84 meV olarak tespit edilmiş bu sıcaklık bölgesindeki ortalama bir sıcaklık için kT değerinin 7,1 meV değerine karşılık geldiği saptanmıştır. Her iki film için elde edilen aktivasyon enerjisi kT değerinden küçük olduğu için buradaki akım mekanizmasının tünelleme veya değişken erişimli sıçrama (variable range hopping) akım mekanizması olduğu düşünülmektedir.
- Ara sıcaklık bölgesinde (135-240) K filmlerin aktivasyon enerjileri soğuk alttaş için 9,30 meV ve 250°C alttaş sıcaklığındaki filmin 6,92 meV olarak tespit edilmiş, bu sıcaklık bölgesindeki ortalama bir sıcaklık için kT değerinin 16,15 meV değerine karşılık geldiği saptanmıştır. Tespit edilen aktivasyon enerjileri kT değerinden küçük olduğu için buradaki akım mekanizmasının da tünelleme veya değişken erişimli sıçrama (VRH) akım mekanizması olduğu düşünülmektedir.
- Yüksek sıcaklık bölgesinde (250-350) K ise iletkenlik sıcaklık ile birlikte hızlı bir artış gösterdiğinden bu bölgedeki filmlerin aktivasyon enerjileri 65,54 ve 45,50 meV olarak tespit edilmiş ve alınan ortalama sıcaklık değeri için kT değerinin 25,85 meV değerine karşılık geldiği saptanmıştır. Bu bölgedeki aktivasyon enerjilerinin kT değerinden büyük olmasından dolayı akım mekanizmasının ısıl uyarım (termal aktivasyon) olduğu düşünülmektedir.

Üretilen filmlerin Hall etkisi ölçümleri 20-400 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Soğuk ve 250°C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmlerin oda sıcaklığındaki bazı elektriksel ölçümleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Numune	$ ho_{295K}$ ( $\Omega.cm$ )	V <sub>H 295K</sub> (V)	$\frac{\mu_{H295K}}{(cm^2V^{-1}s^{-1})}$	$n_{H295K}$ (cm <sup>-3</sup> )
Soğuk Alttaş	8,90x10 <sup>-2</sup>	-7,90x10 <sup>-7</sup>	1,68x10 <sup>1</sup>	1,90x10 <sup>19</sup>
250°C	2,02x10 <sup>-1</sup>	-3,90x10 <sup>-6</sup>	3,65x10 <sup>1</sup>	3,85x10 <sup>18</sup>

**Tablo 4.2:** Soğuk ve 250°C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmlerin ölçülen elektriksel değerleri. Üretilen ince filmlerin sıcaklığa bağlı taşıyıcı yoğunluğunun bağımlılığı;

$$n = n_0 e^{\left(-E_a/kT\right)} \tag{4.2}$$

ifadesine göre analiz edilmiştir. Taşıyıcı yoğunluğu soğuk alttaş üzerine büyütülen ince filmde 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>, 250°C alttaş üzerine büyütülen ince filmde 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> olarak bulunmuştur. Üretilen ince filmin yapısında Bi atomlarının yapıya tam girmediği ve filmin belirli bölgelerinde topaklanmalar oluşturduğu EDS analizlerinde gözlenmiştir. Taşıyıcı yoğunluğundaki bir miktar azalmanın, film yüzeyine yakın tabakalarda Te atomlarının yoğunlaşması ve Bi atomlarının yapıya tam olarak girmeyerek alt tabakalarda belli bölgelerde birikmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.9' da soğuk ve 250°C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmlerin sıcaklığa bağlı mobilite değişimi karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Mobilitenin sıcaklığa bağlı ilişkisi  $\mu \sim T^{\pm n}$ şeklindedir. Buradaki *n* değeri yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerinde safsızlık ve fonon saçılmasına bağlı olan bir sabittir (Tablo 4.3).

Mobilite sıcaklık arasındaki ilişki	<i>n</i> değerine karşılık gelen akım mekanizması
$\mu$ ~ $T$ $^{-1/2}$	Optik fononlar
$\mu \sim T^{1/2}$	Nötral donör safsızlık atomları
$\mu \sim T^{-3/2}$	İyonize safsızlık atomları
$\mu \sim T^{-3/2}$	Akustik fononlar

Tablo 4.3: Mobilite ile sıcaklık arasındaki ilişki.



Şekil 4.9: Soğuk ve 250°C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmlerin sıcaklığa bağlı mobilite değişimi.

Alttaş sıcaklığının artması ile birlikte üretilen filmin mobilitesinin arttığı görülmüştür. Soğuk alttaş sıcaklığında üretilen ince filmin mobilitesi oda sıcaklığında 1,68x10<sup>1</sup> (cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>), 250°C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmin mobilitesi ise 3,65x10<sup>1</sup> (cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) olarak bulunmuştur. Soğuk alttaş üzerine üretilen filmin sıcaklığa bağlı mobilite değişimi Şekil 4.10'da, 250°C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmin sıcaklığa



Şekil 4.10: Soğuk alttaş üzerine büyütülen ince filmin sıcaklığa bağlı mobilitesi.



Şekil 4.11: 250°C alttaş üzerine büyütülen ince filmin sıcaklığa bağlı mobilitesi.

Şekil 4.10'da soğuk alttaş üzerine üretilen ince filmin 70-320 K sıcaklık aralığında mobilite sıcaklığa  $\mu \alpha T^{0.92}$  şeklinde bağlıdır. Bu sıcaklık aralığındaki saçılma mekanizmasının nötral donör safsızlık atomlarından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Şekil 4.11'de 250°C alttaş sıcaklığı üzerine üretilen ince filmin, 56-102 K sıcaklık aralığında mobilite sıcaklığa  $\mu \alpha T^{1,25}$ , 120-207 K sıcaklık aralığında  $\mu \alpha T^{1,07}$ , 294-403 K aralığında ise  $\mu \alpha T^{2,92}$  şeklinde bağlıdır. Düşük ve ara sıcaklık bölgelerindeki saçılma mekanizmalarının yine nötral donör, yüksek sıcaklık bölgesinde ise sıcaklığın artmasına bağlı olarak iyonize olmuş safsızlıklardan kaynaklı olduğu değerlendirilmiştir.

### 4.2.3 Optik Soğurma Ölçümleri

Soğuk ve 250°C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmlerin optik soğurma ölçümleri 450-4000 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında yapılmıştır. Soğurma katsayısı ve foton enerjisi arasındaki ilişki;

$$\alpha(hv) = A^*(hv - E_{\rho})^n \tag{4.3}$$

ifadesi ile verilir. Burada hv foton enerjisi,  $\alpha$  soğurma katsayısı,  $E_g$  yasak enerji aralığı, v gönderilen fotonun frekansı,  $A^*$  geçiş olasılığına bağlı bir sabit ve n doğrudan geçişler için 1/2, dolaylı geçişler için 2 değerini alan bir sabittir (Pankove 1971, Takanoğlu Bulut D. 2017). Bu ifadeye göre, (hv) ye karşı çizilen  $(\alpha hv)^2$  grafiğinin lineer olduğu bölgenin enerji eksenini kestiği yer  $(E_g)$  yasak enerji aralığını verir. Şekil 4.12'de soğuk alttaş ve 250°C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmlerin optik soğurma spektrumları karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Filmlerin soğurma katsayısı 10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup> boyutundadır. Soğuk alttaş üzerine üretilen ince filmin yasak enerji aralığı yaklaşık olarak 0,19 eV bulunurken, 250°C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmin yasak enerji aralığı yaklaşık olarak 0,21 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 4.12: 250°C ve soğuk alttaş üzerine üretilen ince filmlerin optik soğurma spektrumu

### **5. SONUÇLAR**

Bu çalışmada termal buharlaştırma yöntemi ile soğuk ve 250°C alttaş sıcaklıklarında üretilmiş, periyodik tablonun V-VI grubuna ait olan Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmıştır.

Üretilen ince filmlerin yapısal özellikleri, XRD ve SEM-EDS ölçümleri ile incelenmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri sıcaklığa bağlı Hall etkisi ölçümleriyle analiz edilirken, optik özellikleri (FTIR) optik soğurma ölçümleri ile araştırılmıştır.

İnce film üretiminde kullanılan Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bileşiğinin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, toz halindeki kaynak malzemenin hekzagonal yapıda olduğu ve tercih edilen kristalleşmenin (015) doğrultusunda yöneldiği gözlenmiş ve hücre parametreleri a=b=4,3852 Å ve c=30,4830 Å olarak bulunmuştur. Sinterlenerek üretilen Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bileşiğindeki elementlerin atomik ağırlık oranlarını tespit edebilmek için EDS üniteli taramalı elektron mikroskobu kullanılmış ve bileşikteki yüzdece atomik ağırlık dağılımı %71,61 Te elementine karşılık %28,39 Bi elementi şeklinde bulunmuştur.

Termal buharlaştırma metodu ile büyütülen ince filmlerin yüzey analizleri taramalı elektron mikroskobu ile yapılmış olup, elde edilen görüntülerin analizinden alttaş sıcaklığının artması ile üretilen filmlerdeki kristal yapının daha düzenli ve küresel tanecikli bir hal aldığı gözlenmiştir. Filmlerin XRD analizlerine bakıldığında kırınım desenlerinin alttaş sıcaklığı arttıkça şiddetlerinin arttığı ve film için tercih edilen kristalleşme yöneliminin kaynak bileşikteki gibi (015) düzleminde olduğu belirlenmiştir.

EDS ölçümleri sonucunda soğuk alttaş üzerine üretilen ince filmin yapısında atomik ağırlık olarak %68,96 oranında Te elementi %31,04 oranında Bi elementi bulunmuştur. 250°C alttaş sıcaklığında üretilen filmde malzemenin içindeki bizmut'un tabana yakın tabakalarda belirli bölgelerde topaklanmalar (segregasyon) oluşturduğu gözlenmiş, bu nedenle EDS ölçümlerinde Bi oranı yüzdece düşmüş, tellür oranı filmin yüzeye yakın tabakalarında ise aşırı artmıştır.

Üretilen filmlerin iletkenliğinin sıcaklığa bağlı olarak üstel bir şekilde artıp klasik yarıiletken davranışı sergilediği belirlenmiştir. Alttaş sıcaklığına bağlı olarak

filmlerin özdirençleri oda sıcaklığında soğuk alttaş için  $8,9 \times 10^{-2}$  ( $\Omega$ .cm), 250°C alttaş sıcaklığındaki film için  $2,02 \times 10^{-1}$  ( $\Omega$ .cm) olarak bulunmuştur. Ayrıca sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümlerinden filmlerin farklı sıcaklık bölgelerinde üç farklı aktivasyon enerjisine sahip olduğu tespit edilmiştir. Soğuk alttaş sıcaklığında üretilen ince filmin düşük sıcaklık bölgesindeki aktivasyon enerjisi 0,37 meV iken, 250°C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmin düşük sıcaklık bölgesindeki aktivasyon enerjisi 0,37 meV iken, 250°C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmin düşük sıcaklık bölgesindeki aktivasyon enerjisi 0,37 meV iken, 250°C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmin düşük sıcaklık bölgesindeki aktivasyon enerjisi 0,84 meV olarak bulunmuştur. Ara sıcaklık bölgesinde ise aktivasyon enerjileri sırası ile 9,30 ve 6,92 meV olarak bulunmuştur. Son olarak yüksek sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjileri soğuk ve 250° alttaş sıcaklığında sırasıyla 65,54 ve 45,50 meV olarak bulunmuştur. Bu değerlerin ortalama sıcaklıklardaki kT değerleriyle karşılaştırılması sonucunda her iki film içinde yüksek sıcaklık bölgesinde akım mekanizmasının ısıl uyarılma (termal aktivasyon), düşük ve geçiş sıcaklığı bölgelerinde ise tünelleme veya değişken erişimli sıçrama (VRH) olduğu değerlendirilmiştir.

20-400 K sıcaklık aralığında yapılan Hall etkisi ölçümlerinde, üretilen filmlerin n-tipi iletkenliğe sahip oldukları belirlenmiştir. Oda sıcaklığında farklı alttaş sıcaklıkları için filmlerin mobiliteleri soğuk alttaş için 1,68x10<sup>1</sup> (cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>), 250°C alttaş sıcaklığı için ise 3,65x10<sup>1</sup> (cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) olarak bulunmuştur. Alttaş sıcaklığının artması ile birlikte üretilen filmler oda sıcaklığında karşılaştırıldığında mobilitenin arttığı, taşıyıcı yoğunluğunun ise muhtemelen Bi elementinin yapıya tam girmemesinden kaynaklı olarak az miktarda azaldığı belirlenmiştir. Filmlerin saçılma mekanizmaları incelendiğinde, soğuk alttaş üzerine üretilen ince filmin (70-320) K sıcaklık aralığında mobilitesinin sıcaklığa bağımlılığından, saçılma mekanizmasının nötral donör safsızlık atomlarından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. 250°C alttaş sıcaklığı üzerine üretilen ince film için ise; düşük (56-102) K ve ara sıcaklık (120-207) K bölgelerindeki saçılmanın yine nötral donör safsızlıklardan, fakat (294-403) K aralığında yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklığın artmasına bağlı olarak iyonize olmuş safsızlıklardan kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

Filmlerin optik soğurma ölçümleri oda sıcaklığında FTIR ile 450-4000 cm<sup>-1</sup> dalga boyları arasında yapılmış olup yasak enerji aralıkları tespit edilmiştir. Optik soğurma ölçümlerinden yola çıkılarak filmlerin doğrudan bant geçişine sahip olduğu gözlenmiş ve soğuk alttaş üzerine büyütülen ince filmin yasak enerji aralığı 0,19 meV iken, 250°C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmin yasak enerji aralığı 0,21 meV olarak tespit edilmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

Bailini, A., Donati F., Zamboni M., Russo V., Passoni M., Casari C.S., Li Bassi A., Bottani C.E., "Pulsed laser deposition of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric films",*Applied Surface Science*, 254, 1249–1254, (2007).

Çağlar, Y., "CdZnSSe Yarı İletken Filmlerinin Bazı Elektriksel ve Optik Özellikleri", Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, (2001).

Dheepa J., Sathyamoorthy R., Subbarayan A., "Optical properties of thermally evaporated Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films", *Journal of Crystal Growth*, 274, 100–105, (2005).

Dheepa J., Sathyamoorthy R., Velumani S., Subbarayan A., Natarajan K., Sebastian P.J., " Electrical resistivity of thermally evaporated bismuth telluride thin films", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 81, 305–312, (2004).

Dheepa J., Sathyamoothy R., Subbarayan A., Velumani S., Sebastian P.J., Perez R., "Dielectric properties of vacuum deposited Bi2Te3 thin films", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 88, 187–198, (2005).

Fox, M., Optical Properties of Solids, Oxford University Press, (2001).

Gölcür D., "CdInTe İnce Filmlerinin Elektriksel ve Optik Özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2012).

Holger, T. *Grahn Introduction to Semiconductor Physics*, Singapore; London: World Scientific, Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik Berlin, Germany, (1999).

Ilıcan, S., Çağlar, Y. ve Çağlar, M., "ZnO Yarı İletken Fiilmlerinin Yasak Enerji Aralıkları", *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(1), 48-55s, (2005).

Jyun-Min Lin, Ying-Chung Chen, Chi-Pi Lin, Heng-Chieh Chien, Chih-YuWen, Jui-Yang Chang, Zheng-You Zhan, "Annealing effects on the thermoelectric properties of silver-doped bismuth telluride thin films" *Microelectronic Engineering*, 148, 51–54, (2015).

Karabulut, O., "Structural, Elektrical and Optical Characterization of N-an Si Implanted GaSe Single Crystal Grow by Brigman Method", Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2003). Kasap, S.O.i Principles of Elektronic Materials and Devices, McGraw-Hill, (2006).

Liu Shuai, Liu Fei, Zhu Xiaoqi, Bai Yu, Ma Dayan, Ma Fei, Xu Kewei," Elemental Ratio Controlled Semiconductor Type of Bismuth Telluride Alloy Thin Films", *Rare Metal Materials and Engineering*, 44(12): 3041-3044, (2015).

Mckelvey, J.P., *Solid Stateand Semiconductor Physics*, Harper & Row Pres, New York, (1960).

Nag, B.R., *Electron Transport in Compound Semiconductors*, Springer-Verlay, Berlin, (1980).

Neamen, D., Semiconductor Physics and Devices Basic Principles, McGraw-Hill, (2003).

Neamen, D.A., Semiconductor Physics and Devices, Irwin Book Team, (1997).

Ohring, M., *The Materials Science of Thin Films*, New Jersey, Academic Press, 265-268, (1992).

Omar, M., *A Elementary Solid Sta*. Rustresistantpotatoes, United Kingdom Patent, Node Physics, Addison-Wesley Publishing Company Inc, Menlo Park California, (1975).

Özkan, M., "Termiyonik Vakum Ark (TVA) Tekniği ile II-VI Grubu Bazı Yarı İletken Bileşiklerin İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, (2010).

Pankove, J.I., Optical Process in Semiconductors, New Jersey, Princeton Press, (1971).

Rogacheva E.I., Budnik A.V., Dobrotvorskaya ., Fedorov A.G., Krivonogov S.I., Mateychenko P.V., Nashchekina O.N., Sipatov A.Yu., "Growth and structure of thermally evaporated Bi2Te3 thin films", *Thin Solid Films*, 612, 128–134, (2016).

Rogacheva E.I., Budnik A.V., Dobrotvorskaya M.V., Fedorov A.G., Krivonogov S.I., Mateychenko P.V., Nashchekina O.N., Sipatov A.Yu., "Growth and structure of thermally evaporated Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films", *Thin Solid Films*, 612, 128–134, (2016).

Santosh Golia, Arora M., Sharma R.K., Rastogi A.C., "Electrochemically deposited bismuth telluride thin films", *Current Applied Physics*, 3, 195–197, (2003).

Sathyamoorthy R., Dheepa J., "Structural characterization of thermally evaporated Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 111–117, (2007).

Scherrer, P., Nach. Ges. Wiss Göttingen, 98, (1918).

Sudarshan C., Jayakumar S., Vaideki K., Sudakar C., "Effect of vacuum annealing on structural, electrical and thermal properties of e-beam evaporated Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films", *Thin Solid Films*, 629, (28–38), (2017).

Sze, S.M.i Semiconductor Devices Physics and Technology, John Willey and Sons, (2002).

Takanoğlu Bulut, D., "Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> İnce Filmlerinin Büyütülmesi, Schottky Diyot ve n-CdS/p- Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Aygıtlarının Üretimi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2017).

Wolf, H.F., Semiconductors, California, John Willey and Sons, (1971).

Yılmaz, K., "Investigation of InSe Thin Film Based Devices", Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2004).

# 7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	:	Murat DALKILIÇ
Doğum Yeri ve Tarihi	:	İstanbul, 10/08/1993
Lisans Üniversite	:	Pamukkale Üniversitesi
Elektronik posta	:	mdalkilic121@gmail.com
İletişim Adresi	:	Mimar Sinan mah. 2235 sok. Ezgi sitesi

A blok kat:7 daire:16 Merkez/Aydın