

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bizmut Tek Kristallerinin Büyütülmesi

Doktora Tezi

Hasan Akbaş

81
F. 12.14
YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ FİZİK BÖLÜMÜ

BİZMUT TEK KRİSTALLERİNİN BÜYÜTÜLMESİ
ve
BAZI KRİSTAL ÖZELİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI
(Doktora Tezi)

H a s a n A K B A Ş

Sözlü Savunma Tarihi : 28-1-1983

Tez Yöneticisi : Prf. Bedi ILGİM

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Yani SKARLATOS

: Doç. Dr. Etem KİŞİOĞLU

İ S T A N B U L 1 9 8 3

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANESİ

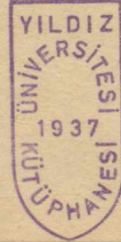
Kayıt numarası: 41014

Demirbaş numarası: 39181

Kot numarası: R 210
19

Ek:

MÜHÜR



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ

D.B. No 39181

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ FİZİK BÖLÜMÜ

Comp.

BİZMUT TEK KRİSTALLERİNİN BÜYÜTÜLMESİ
ve
AZI KRİSTAL ÖZELİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

(Doktora Tezi)



H a s a n A K B A Ş

Sözlü Savunma Tarihi : 28-1-1983

Tez Yöneticisi : Prf. Bedi ILGİM

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Yani SKARLATOS

: Doç. Dr. Etem KİŞİOĞLU

İ S T A N B U L 1 9 8 3

Ö Z E T

" Bizmut tek kristallerinin, büyüülmesi, yönelmesi ve bazı kristal özelliklerinin araştırılması " konulu Doktora çalışmasının ön aşamasında Bizmut tek kristallerini büyütmek için bir kristal büyüme fırını yapılmış ve amaca elvermesini sağlamak üzere çeşitli düzenekler etüd edilmiştir. Fırında büyüülen onaltı Bizmut tek kristalinde kristal büyüme eksenini ve kristal trigonal eksenini arasında kalan kristal yönelme açısı (θ) ölçülmüştür. θ yönelme açısı ve kristal çekme hızı arasında bir ilişki araştırılmıştır fakat böyle bir ilişki bulunamamıştır. Buna karşılık tanımlanan B katsayısı ile söz konusu açı arasında böyle bir ilişki bulunmuştur: Büyüülen kristallerde $0.5 < B < 1$ için θ açısı B ile azalmış, $1 < B < 2$ değerleri için $\theta = 90^\circ$ sabit değerinde kalmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, Bizmut elektron ve hole Fermi enerjilerinin hesaplanmasında başkaları tarafından kullanılmış olan iki band modelinin, $139-350^\circ\text{K}$ sıcaklık aralığında geçerliliği ve küçük olması nedeniyle ölçülemiyen V_{33} tensör parametresinin değeri araştırılmıştır. Bu amaç için büyüülen bir kristalin mutlak Seebeck katsayıları ölçülmüştür. Elde edilen deney sonuçlarından ve literatürde bulunan dört taşıyıcı tensör bileşeni yardımıyla, iki band modelinin $139-200^\circ\text{K}$ sıcaklık aralığında geçerli olduğu; 295°K sıcaklığında %33 oranında ve daha yüksek sıcaklıklarda daha büyük oranda geçerliliğini kaybettiği bulunmuştur. Bu arada iki band modelinin geçerliliği kadar geçerli olması beklenen V_{33} tensör bileşeni de hesaplanmıştır.

Hesaplanan elektron ve hole Fermi enerjilerinin sıcaklıkla artma miktarları bulunmuş ve bu artma miktarlarının karşılaştırılmasından Bizmut 1.Brillouin zonunda elektron paket sayısının hole paket sayısından daha çok olacağı gerçeğine ulaşılmıştır.

ABSTRAC

This work on the Growth, Orientation, and Investigation of Certain Properties of Bismuth Single Crystals started with the design and construction of a crystal growing furnace after having explored several different setups. The angle of orientation θ between the crystal growth axis and the trigonal axis for 16 single crystal grown in the above furnace has been measured in order to find a relation between this angle and crystal pulling speed. Although no such relation is apperent; the orientation angle seems to be related to a certain B coefficient defined in the text, with a steady reduction in the angle for B between 0.5 and 1 and $\theta=90^\circ$ for B between 1 and 2 .

The second part of the thesis involves the verification of the two band model advaced by others for the calculation of the electron and hole Fermi energies in Bismuth between 139°K and 350°K and the measurment of the so far unmeasured V_{33} tensor element. For this purpose the absulte Seebeck coefficients of the manufactured crystals have been measured. From the results of these measurment and four carrier tensor elements obtained from the literature, it has been determined that two band model is valid between 139 and 200°K , while it loses validity 33% at 295°K and more at higher temperature. Meanwhile, the V_{33} tensor element has been calculated assuming the two band model to be valid.

Having found the increases of the hole and electron Fermi. energies with temperature, a comparison of these values show the electron packing number to be greater than hole packing number in the first Brillouin zone.



İÇİNDEKİLER

I. GİRİŞ	1
II. GENEL BİLGİLER	3
1. Bizmutun Kristal Yapısı	3
2. Bizmutun Brillouin Zonu	12
3. Fermi Yüzeyi ve İki Band Modeli	17
1. Elipsoid veya Paraboloid Band Modeli	19
2. Ters ve Etkin Kütle Tensörleri ile Etkin Kütle Durum Yoğunluğu	20
3. Mobilite Tensörleri	22
4. Paraboloid Olmayan Modeller	25
III. BRİDGMAN YÖNTEMİYLE TEK KRİSTALLERİN BÜYÜTÜLMESİ VE BÜYÜTÜLEN KRİSTALLERİN YÖNELMESİ	27
1. Bridgman Yöntemiyle Tek Kristallerin Büyütülmesi	27
1. Fırın	27
2. Pota	29
3. Potayı Hareket Ettiren Düzenekler	32
2. Deneysel Çalışma	33
1. Deney Düzeneği	33
1. Fırın	33
2. Pota, Pota Tutucusu ve Taşıyıcı Çubuk	38

3.Pota İndirme Düzeni	40
4.Fırın İçi Atmosferi	40
2.Kristallerin Büyütülmesi	41
1.Fırının Temizlenmesi	41
2.Potanın Temizlenmesi	41
3.Malzemenin Temizlenmesi	44
4.Büyütme İşlemi ve Ölçüler	44
3.Kristallerin Temizlenmesi ve Dilinimlenmesi	46
4.Kristal Yönelme Açısı θ 'nın Ölçülmesi	54
5.Kristallerin Yönelmesi ve Sonuç	56
IV.BİZMUT TEK KRİSTALLERİN SEEBECK KATSAYILARI	62
1.Seebeck Katsayıları, Elektriksel İletkenlik ve Taşıyıcıların Fermi Enerjileri	62
1.Boltzmann Denklemi	63
2.Elektriksel İletkenlik ve Seebeck Katsayıları	65
3.Seebeck ve Peltier Katsayıları Arasındaki İlişki	67
4.Paraboloid İki Band Modeli İçin Elektron ve Hollerin Fermi Enerjilerinin Hesaplanması	68
2.Deneysel Çalışma	71
1.Seebeck Katsayısının Ölçülmesi	72
2.Örneklerin Hazırlanması	74
3.Deney Düzeneği	76
4.Deney Sonuçları	81
3.Elektron ve Hollerin Kısmi Seebeck Katsayılarının ve Fermi Enerjilerin Hesabı	84
KAYNAKLAR.....	105

I.GİRİŞ

İletken katıları, enerji band modellerine göre üç grupta sınıflandırmak mümkündür. Bunlar, metaller, yarımetaller ve yarıiletkenlerdir. Yarımetallerde valans ve iletkenlik enerji bandları küçük bir bölgede çakışmıştır. Bu nedenle yarımetallerde 0°K sıcaklığında elektriksel iletkenlik gösterirler. Saf yarımetal kristallerde elektrik akımı yarıiletkenlerde olduğu gibi, elektron ve hollerle sağlanır. Ancak yarımetallerde elektron ve hole taşıyıcı yoğunluğu birbirine eşit, fakat küçüktür. Bunlarda elektriksel iletkenlikler küçük buna karşılık Hall, magnetorezistivite ve Seebeck katsayıları büyüktür. Bu son özelliklerden dolayı, katıların iletkenlik özelliklerini anlamada yarımetal tek kristaller üzerinde yapılan çalışmaların önemi çok büyüktür.

Beşinci grup elementlerinden Bizmut, Antimon ve Arsenik birer yarımetaldir. Bu üç elementin kristal yapısı romboedraldır. Romboedral yapının sonucu olarak yarımetallerde fiziksel özellikler anizotropiktir. Yarımetal Bizmutun kristal yapısı ve enerji band modeli geniş olarak II. bölümde anlatılacaktır.

Yarımetal Bizmut elementinin kaliteli tek kristallerini lâboratuvarlarda büyütmek kolaydır. Bu kristallerin büyütülmesinde genellikle iki yöntem kullanılır. Birinci yöntemde, istenilen yönde tek kristal büyütmek için tohum (çekirdek) kristal kullanılır. İkinci yöntemde tohum kristal kullanılmaz, buna en iyi örnek Bridgman kristal büyütmeye yöntemidir.

Bazı elementlerin tek kristalleri büyümede tercihli yönelme gösterirler. Bizmut bunlardan biridir. Tohum kristal kullanmaksızın büyütülen Bizmut tek kris-

tallerinde, kristal büyüme eksenini ile trigonal eksen arasındaki açının 90° veya 90° ye yakın olduğu deneysel çalışmalardan bilinmektedir. (40)

Çalışmamızın birinci kısmında Bridgman yöntemiyle Bizmut tek kristallerini büyütmek için bir kristal büyütmeye sistemi yapılmıştır. Sistemde büyütülen tek kristallerin yönelmesi, kristal büyütmeye koşullarına bağlı olarak incelenmiştir. Kristallerin büyütülmesi ve büyütülen kristallerin yönelmeleri geniş olarak III. bölümde verilecektir.

Bizmut tek kristallerde Seebeck katsayıları anizotropiktir. Bizmutun mutlak Seebeck katsayıları değişik sıcaklık aralıklarında çeşitli araştırmacılar tarafından ölçülmüştür. Bu çalışmada büyütülen bir Bizmut tek kristalinden uygun iki örnek çıkarılmış ve bu örnek kristallerin mutlak Seebeck katsayıları $139-350^\circ\text{K}$ sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Ölçülen mutlak Seebeck katsayılarından elektron ve hollerin kısmi Seebeck katsayıları ve Fermi enerjileri hesaplanmıştır. Fermi enerjilerin hesaplanmasında iki band modeli kullanılmıştır.

Bu çalışmada, $139-350^\circ\text{K}$ sıcaklık aralığında Bizmut için iki band modelinin geçerliliği araştırılmıştır.

Seebeck katsayılarıyla ilgili kuramsal bilgi, tarafımızdan yapılan deneysel çalışma ile elde edilen deney verilerinden iki band modeline göre Fermi enerjilerinin hesabı ve çalışılan sıcaklık aralığında iki band modelinin geçerliliği IV. bölümde, geniş olarak anlatılacaktır.

II. GENEL BİLGİLER

II.1. BİZMUTUN KRİSTAL YAPISI

Yarımetallerde, iletkenlik ve valans bandları çok küçük bir bölgede üst üste binerler. V.gurup elementlerinden olan Antimon, Arsenik ve Bizmut birer yarımetaldir. Bunların elektron düzeni s^2p^3 dir, yani tamamen dolmamış dış kabuklarında beş elektron vardır.

Her üç elementin kristal yapısı romboedral ve nokta grubu $\bar{3}m$ dir. $\bar{3}m$ nokta grubunda var olan simetri elemanları⁽¹⁾;

1° - bir adet üç-katlı dönme eksenini

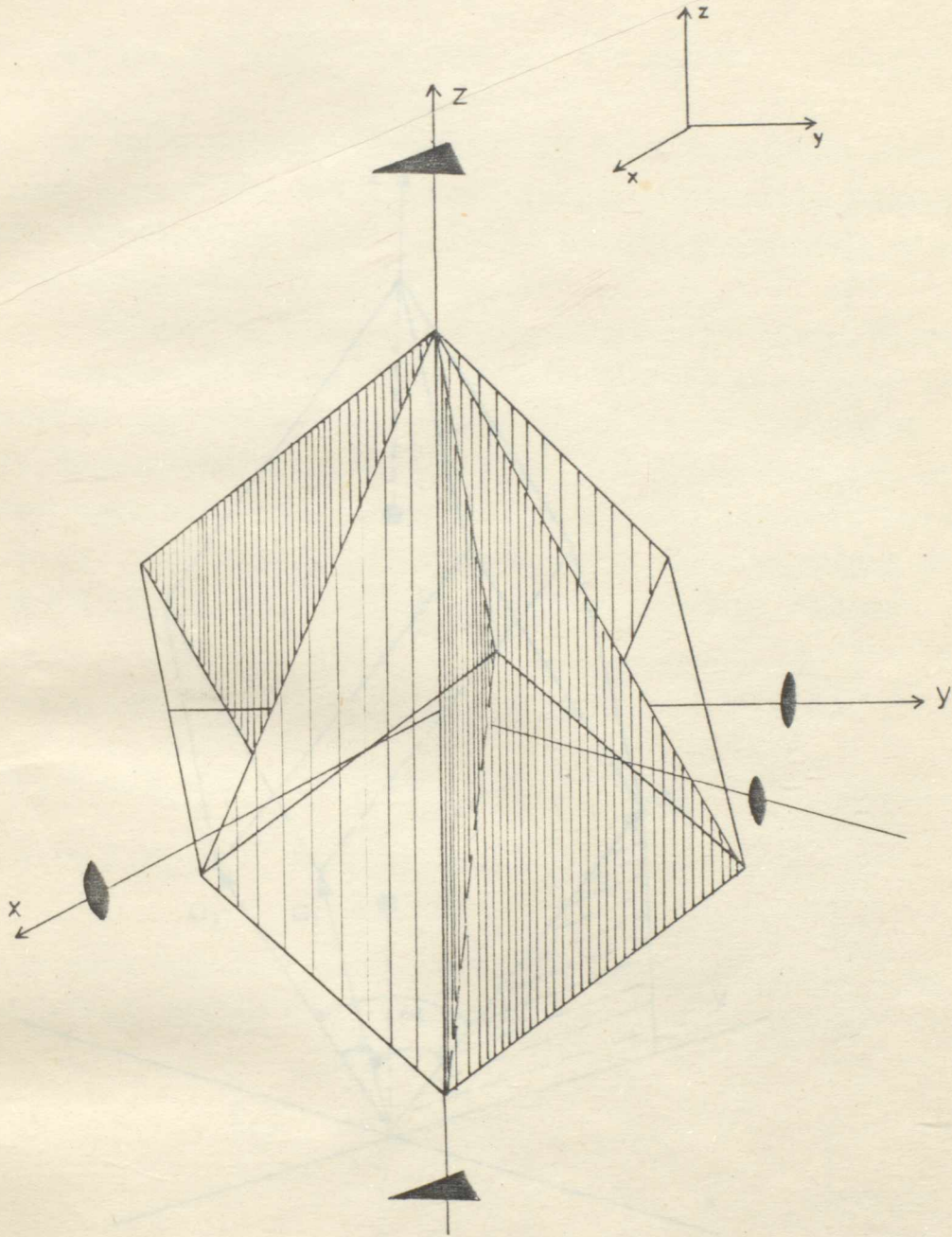
2° - üç-katlı dönme eksenini ihtiva eden üç adet yansıtma düzlemi

3° - üç-katlı dönme eksenine dik ve yansıtma düzlemleri arasındaki açıları ortalayan üç adet iki-katlı dönme eksenini

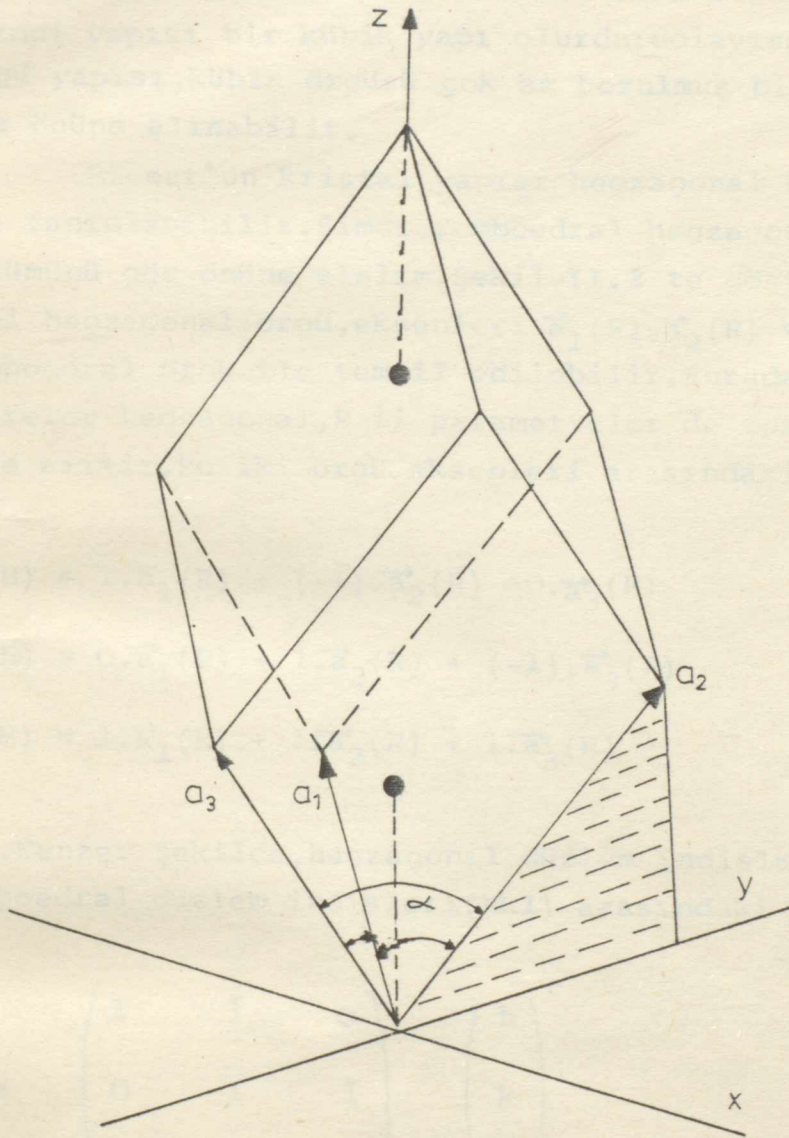
4° - bir adet simetri merkezi

dir (Şekil-II.1). Buna göre karteziyen koordinat sisteminde z eksenini üç-katlı dönme eksenini ile ve x eksenini iki-katlı bir dönme eksenini ile çakışır.

Romboedral kristal bir yapıya sahip olan Bizmut üç farklı birim hücreyle tanımlanabilir. Birim hücrede iki atom vardır. Romboedral birim hücrede bu iki atomun yerini Şekil-II.2 de gösterilmiştir. Şekil-II.2 de x, y, z eksenlerine sırasıyla binary, bisectrix ve trigonal eksenler denir. $|\vec{a}_1|$, $|\vec{a}_2|$, $|\vec{a}_3|$ örgü vektörleri ve bu vektörler arasındaki α_1 , α_2 ve α_3 açıları birbirine eşittir. Birim hücrede birinci atom (u, u, u) ve ikinci atom (-u, -u, -u) da oturmuştur. Bu parametrelerin değeri, Bizmut için;



Şekil-II.1. Romboedral $\bar{3}m$ nokta gurubu



Şekil-II.2. Bizmutun romoedral birim hücresi.

$$\alpha = 57^{\circ}14' ; a(A^{\circ}) = 4.736 ; u = 0.237 \quad (II.1)$$

dir. α ve u parametreleri 60° ve 0.25 değerinde olsa, Bizmut yapısı bir kübik yapı olurdu; dolayısıyla Bizmutun örgü yapısı, kübik örgüsü çok az bozulmuş bir yapı olarak göz önüne alınabilir.

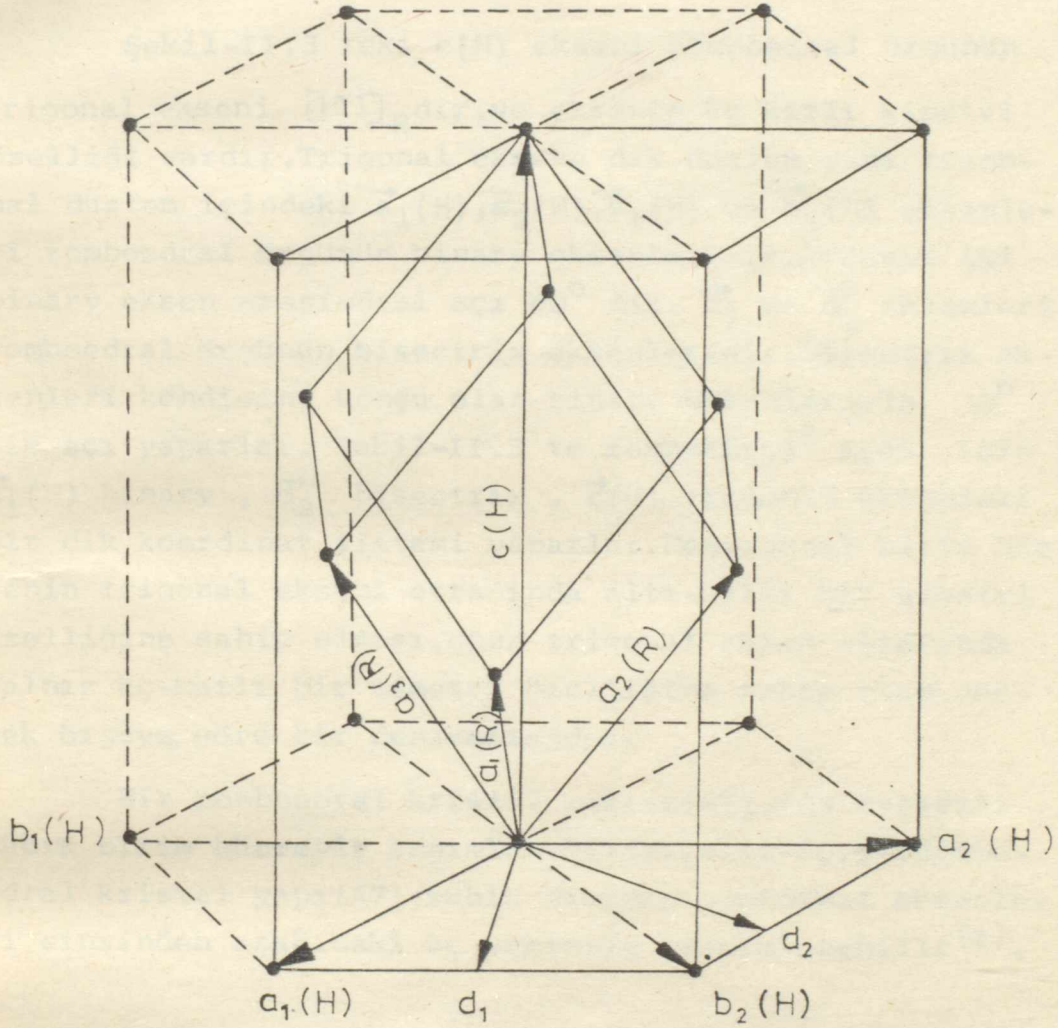
Bizmut'un kristal yapısı hegzagonal birim hücre ile tanımlanabilir. Şimdi romboedral-hegzagonal örgü dönüşümünü göz önüne alalım. Şekil-II.3 te gösterildiği gibi hegzagonal örgü, eksenleri $\vec{a}_1(R)$, $\vec{a}_2(R)$ ve $\vec{a}_3(R)$ olan romboedral örgü ile temsil edilebilir. Burada H li parametreler hegzagonal, R li parametreler de romboedral örgüye aittir. Bu iki örgü eksenleri arasındaki ilişki

$$\begin{aligned} \vec{a}_1(H) &= 1.\vec{a}_1(R) + (-1).\vec{a}_2(R) + 0.\vec{a}_3(R) \\ \vec{a}_2(H) &= 0.\vec{a}_1(R) + 1.\vec{a}_2(R) + (-1).\vec{a}_3(R) \\ \vec{a}_3(H) &= 1.\vec{a}_1(R) + 1.\vec{a}_2(R) + 1.\vec{a}_3(R) \end{aligned} \quad (II.2)$$

dir. Benzer şekilde, hegzagonal düzlem indisleri (HKL) ve romboedral düzlem indisleri (hkl) arasındaki ilişki

$$\begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad (II.3)$$

dir. Benzer bir dönüşüm matrisi hegzagonal $[UVW]$ ve romboedral $[uvw]$ doğrultuları arasında da vardır. Bu bağıntı, matris gösterimi ile aşağıdaki gibi ifade edilebilir.



Şekil-II.3. Romboedral hegzagonal dönüşümü.

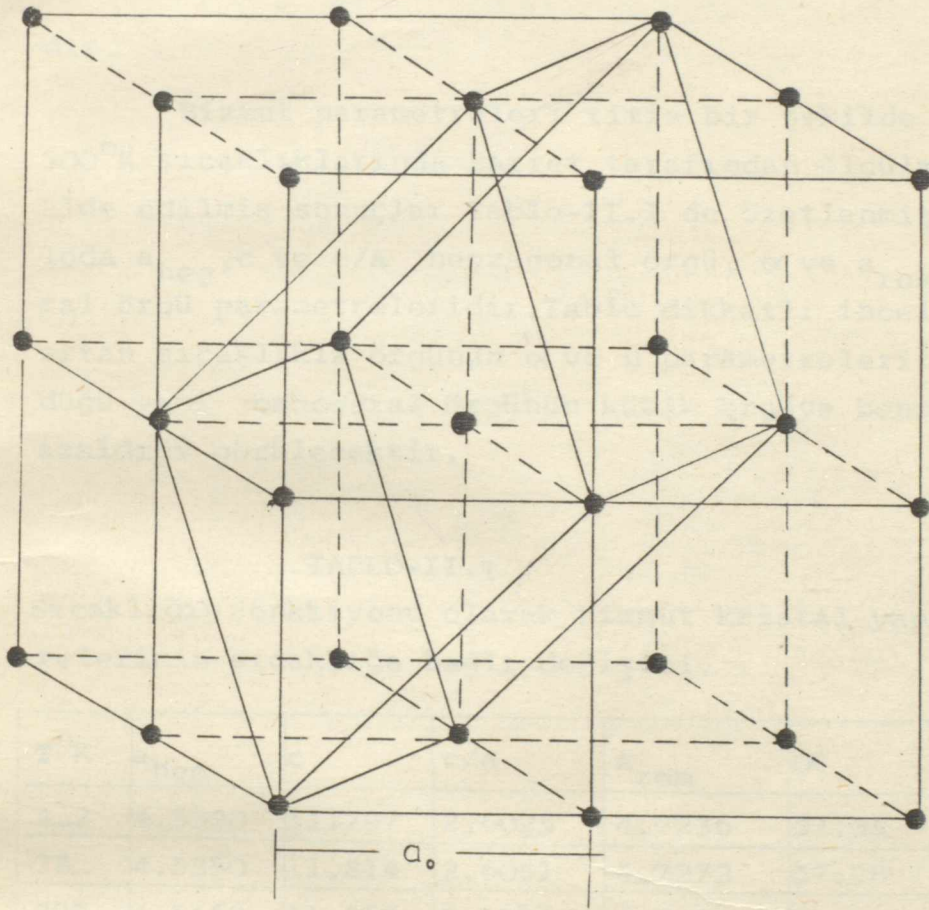
$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U \\ V \\ W \end{pmatrix} \quad (\text{II.4})$$

Şekil-II.3 teki $c(H)$ eksenli romboedral örgünün trigonal eksenli $[111]_R$ dir, ve eksenin üç katlı simetri özelliği vardır. Trigonal eksene dik düzlem yani trigonal düzlem içindeki $\vec{a}_1(H), \vec{a}_2(H), \vec{b}_1(H)$ ve $\vec{b}_2(H)$ eksenleri romboedral örgünün binary eksenleridir. Ardaşık iki binary eksen arasındaki açı 60° dir. $\vec{d}_1$ ve $\vec{d}_2$ eksenleri romboedral örgünün bisectrix eksenleridir. Bisectrix eksenleri kendisine komşu olan binary eksenleriyle 30° lik açı yaparlar. Şekil-II.3 te romboedral örgü için $\vec{a}_1(H)$ binary, $\vec{d}_2$ bisectrix, $\vec{c}(H)$ trigonal eksenleri bir dik koordinat sistemi yaparlar. Negzagonal birim hücrenin trigonal eksenli etrafında altı-katlı bir simetri özelliğine sahip olması, onun trigonal eksen etrafında yalnız üç-katlı bir simetri özelliğine sahip olan gerçek örgüye göre bir dezavantajdır.

Bir romboedral kristal yapısı (A7), yüz merkezli kübik birim hücreyle tanımlanabilir (Şekil-II.4). Romboedral kristal yapısı (A7), kübik örgünün koordinat eksenleri cinsinden aşağıdaki üç vektörle tanımlanabilir⁽²⁾.

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= a_0(\epsilon\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) = a_0(\epsilon, 1, 1) \\ \vec{a}_2 &= a_0(\vec{i} + \epsilon\vec{j} + \vec{k}) = a_0\{1, \epsilon, 1\} \\ \vec{a}_3 &= a_0(\vec{i} + \vec{j} + \epsilon\vec{k}) = a_0\{1, 1, \epsilon\} \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

Yukardaki ifadede $\{ \}$ karteziyen koordinat sistemini göstermektedir. α ve ϵ arasındaki ilişki,



Şekil-II.4. Romboedral yüz merkezli kübik dönüşümü.

$$\cos\alpha = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 / |\vec{a}_1| |\vec{a}_2| = (1 + 2\epsilon) / (2 + \epsilon^2)$$

veya

$$\epsilon = \frac{1 - (1 + \cos\alpha - 2\cos^2\alpha)^{1/2}}{\cos\alpha}$$

dır.

Bizmut parametreleri titiz bir şekilde 4.2 ; 78 ; 300°K sıcaklıklarında Barret tarafından ölçülmüştür⁽³⁾. Elde edilmiş sonuçlar Tablo-II.1 de özetlenmiştir. tabloda a_{heg} , c ve c/a hegzagonal örgü, α ve a_{rom} romboedral örgü parametreleridir. Tablo dikkatli incelenirse, artan sıcaklıkla örgünün α ve u parametrelerinin küçüldüğü yani romboedral örgünün kübik örgüye benzerliğinin azaldığı görülecektir.

TABLO-II.1

Sıcaklığın fonksiyonu olarak Bizmut kristal yapı parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

T°K	a_{heg}	c	c/a	a_{rom}	α	u
4.2	4.5330	11.797	2.6025	4.7236	57.35	0.23407
78	4.5350	11.814	2.6051	4.7273	57.28	0.23400
298	4.5460	11.862	2.6093	4.7458	57.23	0.2338

Arsenik, Antimon ve Bizmut elementleri birim hücreye sahip Arsenik tipi kafes yapısında kristalleşirler. Bu tip kafeste her atom altı komşu atomla irtibatlıdır. Bu atomlardan üçü aynı düzlemde (tabakada), diğer üç atom da bir sonraki tabakada bulunur. Sonuç olarak böyle bir kafes bir tabaka yapısına sahiptir. Trigonal eksen, tabakalara diktir. Aynı tabakadaki atomlar birbirine kovalant bağlarla bağlıdır. Tabakalar arası bağlar aynı tabakadaki

bağlardan daha zayıftır.ve bu bağların kökeni Van der Waals kuvvetleridir.Arsenik,Antimon ve Bizmut için aynı tabakadaki atomlar arası en kısa mesafe $X-X$,bitişik iki tabaka arasındaki en kısa mesafe $X-X'$ ve bu iki mesafe farkı $(X-X')-(X-X)$ ve bu üç elementin x ve z eksenlerine paralel α_x ve α_z lineer genleşme katsayıları Tablo-II.2 de verilmiştir⁽⁴⁾.Bu tablodan görüldüğü gibi

TABLO-II.2

Arsenik,Antimon veBizmutun atomlar arası mesafeleri ve üç elementin termal genleşme katsayıları.Mesafeler A° , lineer genleşme katsayıları derece⁻¹ birimindedir.

	As	Sb	Bi
$X-X$	2.51	2.91	3.10
$X-X'$	3.15	3.36	3.47
$(X-X')-(X-X)$	0.64	0.45	0.37
$\alpha_x \cdot 10^6$	0	8	12
$\alpha_z \cdot 10^6$	47	16	16

x ve z eksenlerine paralel lineer genleşme katsayıları arasında en büyük fark Arseniktedir.ve bu fark hemen hemen Antimon ve Bizmuttakinden üç defa daha büyüktür. Bundan başka Arsenikte x eksenine paralel termal genleşme katsayısı sıfırdır;halbuki aynı katsayı Antimon ve Bizmutta oldukça büyüktür. α_x/α_z oranı Sb için 1/2 ve Bi için 3/4 tür.Bu veriler bize,Arsenikte tabaka içindeki bağın tabakalar arası bağdan çok kuvvetli olduğunu ve bu farkın As'ten Bi'ta doğru azaldığını gösterir.

Bizmut tek kristalleri bu tabakalara paralel olarak yani (111) düzleminde çok güzel dilimlenirler yani cleave olurlar.Ayrıca (11 $\bar{1}$) düzlemi de iyi bir dilimlenme düzlemidir.Bizmutta (111) düzleminde bir dilimlenme

inin olması için gerekli olan normal gerilim (kuvvet) $(11\bar{1})$ düzlemi için gerekli olanın yarısına eşittir⁽⁵⁾. Sıvı azot sıcaklığında dilimlenen Bizmut tek kristallerinin dilinim yüzeyleri x-ışınları Laue yöntemiyle incelenmiş ve dilinim yüzeylerinin (111) olduğu saptanmıştır. Ayrıca bu Laue desenleri, dilimlenen kristallerin deforme olmadıklarını göstermiştir⁽⁶⁾.

II.2. BİZMUTUN BRILLOUİN ZONU

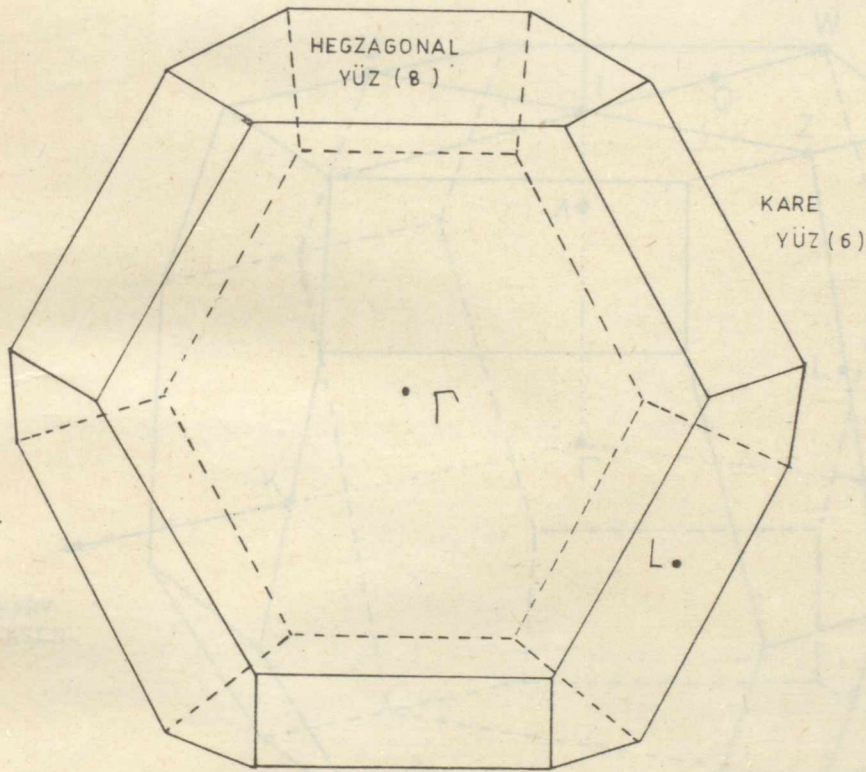
Romboedral örgü, yüz-merkezli kübik örgüden elde edilebilir. Yüz merkezli kübik örgü cisim köşegeni boyunca, yüz merkezli kübik örgünün $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ birim vektörleri arasındaki α açısı 60° oluncaya kadar çekilirse romboedral örgü elde edilir. Çekme doğrultusu romboedral örgüde trigonal eksenidir ve daha önce söylediğimiz gibi üç katlı simetriye sahiptir. Romboedral örgüde trigonal eksen üç binary eksene dik üç ayna düzlemin ara kesiti ile çıkarılır.

Brillouin zon, $\vec{k}$ uzayında ters örgü vektörleri üzerinde kurulmuş soyut bir hacimdir. $\vec{g}_i$ ters örgü vektörleri

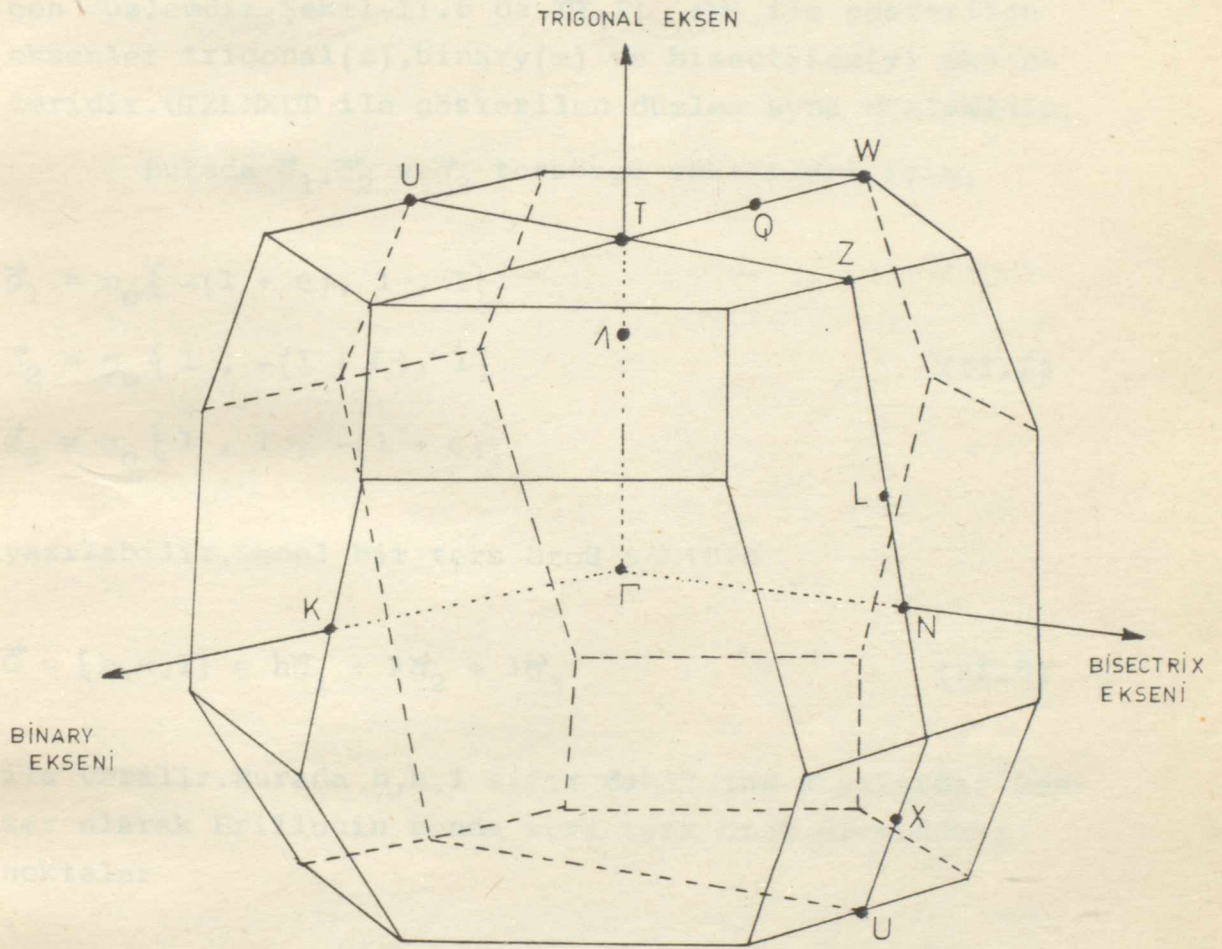
$$\vec{g}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (i \neq j \text{ ise } \delta_{ij} = 0 \text{ ve } i=j \text{ ise } \delta_{ij}=1) \quad (\text{II.6})$$

ile tanımlanır.

Kesim II.1 de romboedral yapı ve yüz merkezli kübik yapı arasındaki ilişki II.5 bağıntısıyla verilmiştir. Benzer ilişki bunların Brillouin zonları arasında da vardır. Romboedral yapının Brillouin zonu, yüz merkezli kübik yapının Brillouin zonunu (Şekil-II.5) trigonal eksen boyunca sıkıştırmakla elde edilebilir (Şekil-II.6). Brillouin zonun simetri elemanları kristal örgünün si-



Şekil-II.5.Yüz-merkezli kübik örgünün Brillouin zonu



Şekil-II.6. Bizmutun Brillouin zonu.

metri elemanlarıyla aynıdır. Yüz merkezli kübik örgünün Brillouin zonunda sekiz düzgün hegzagonal ve altı kare yüz vardır (Şekil-II.5). A7 yapısı Brillouin zonunda trigonal düzleme paralel olan yani T yi içeren iki yüz (düzlem) düzgün hegzagonal, diğer altı hegzagonal düzlem bozulmuş hegzagonal ve altı kare düzlem de artık dikdörtgen düzlemdir. Şekil-II.6 da TT, TL, TN ile gösterilen eksenler trigonal(z), binary(x) ve bisectrix(y) eksenleridir. UTZLNXT ile gösterilen düzlem ayna düzlemidir.

Burada $\vec{g}_1, \vec{g}_2$ ve $\vec{g}_3$ tersörgü vektörleri için,

$$\begin{aligned}\vec{g}_1 &= g_0 \{ -(1 + \epsilon), 1, 1 \} \\ \vec{g}_2 &= g_0 \{ 1, -(1 + \epsilon), 1 \} \\ \vec{g}_3 &= g_0 \{ 1, 1, -(1 + \epsilon) \}\end{aligned}\tag{II.7}$$

yazılabilir. Genel bir ters örgü vektörü

$$\vec{G} = \{h, k, l\} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3\tag{II.8}$$

ile verilir. Burada h, k, l sıfır dahil tam sayılardır. Benzer olarak Brillouin zonda veya ters örgü uzayındaki noktalar

$$\{a, b, c\} = a\vec{g}_1 + b\vec{g}_2 + c\vec{g}_3\tag{II.9}$$

şeklinde ifade edilir. Şekil-II.6 da gösterilmiş olan Bizmut Brillouin zonunda bazı simetri noktalarının koordinatları aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned}
\Gamma &= [0,0,0] & W &= [\gamma, 1-\gamma, \frac{1}{2}] \\
X &= [0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}] & U &= [\frac{1}{2}\gamma + \frac{1}{4}, 1-\gamma, \frac{1}{2}\gamma + \frac{1}{4}] \quad (\text{II.10}) \\
L &= [0, \frac{1}{2}, 0] & K &= [0, \frac{3}{4} - \frac{1}{2}\gamma, \frac{1}{2}\gamma + \frac{1}{4}] \\
T &= [\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]
\end{aligned}$$

Burada,

$$\gamma = (1 + \frac{1}{2}\epsilon^2) / (2 + \epsilon)^2 \quad (\text{II.11})$$

ile tanımlanır. Bizmut için $\gamma = 0.240123$ dir. II.9 bağıntısını kullanarak, bu noktaların koordinatları ters örgü uzayında yeniden yazılabilir.

$$\begin{aligned}
\Gamma &= g_0\{0,0,0\} \\
X &= g_0\{1, -0.0208, -0.0208\} \\
L &= g_0\{0.5, -0.5208, 0.5\} \quad (\text{II.12}) \\
T &= g_0\{0.4792, 0.4792, 0.4792\} \\
W &= g_0\{0.4792, -0.0514, 0.4792\}
\end{aligned}$$

Bizmut Brillouin zonun bazı ilginç yüzeyleri arasındaki açılar yukarıda verilmiş olan bağıntılardan hesaplanabilir. Örneğin ;

T (hegzagonal) ile X (dikdörtgen)	$123^{\circ}35'$
L (pseudo-hegzagonal) ile X (dikdörtgen)	$124^{\circ}43'$

T (hegzagonal) ile L (pseudohegzagonal)	108°22'
Bitişik iki pseudohegzagonal	110°33'

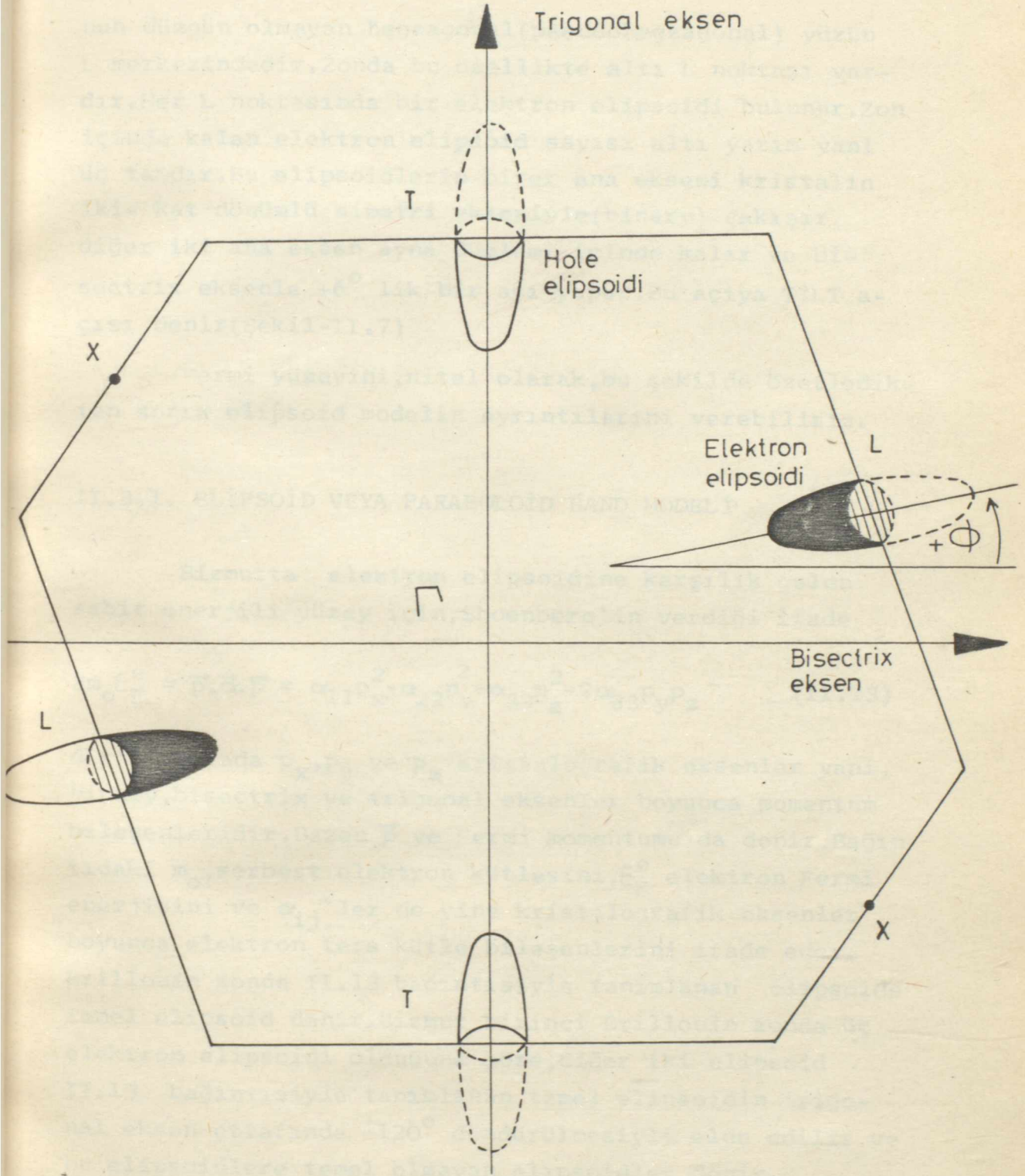
A7 kristal yapısı az bozulmuş bir yüzey-merkezli kübik yapı olduğuna göre, kübik kristalin standart projesiyonu, kabaca A7 yapısının simetri düzlemleri ve doğrultularını tanımlamakta kullanılabilir.

II.3. BİZMUTUN FERMİ YÜZEYİ VE İKİ BAND MODELİ

Yarımetallerde Fermi yüzeyleri çok iyi bir şekilde elipsoidlerle temsil edilebilir. Bunlarda taşıyıcı yoğunluğu küçük olduğu için, bu elipsoidler Brillouin zon hacminin ancak küçük bir kısmını doldururlar. Yarımetal cinsine göre taşıyıcı yoğunluğu küçüldükçe elipsoidlerin boyutları da küçülür. Örneğin, Antimonda her bir bandın taşıyıcı yoğunluğu $4.2 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ve elipsoid boyutları $17 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$; $4.3 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$ ve $3.8 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$ dir. Bizmutta taşıyıcı yoğunluğu $2.7 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ve elipsoid boyutu $8.5 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$; $5.2 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ ve $6.8 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ dir (7).

Bizmutta valans band maksimumu Brillouin zonun düzgün hegzagonal yüzün T merkezindedir. T noktasına göre simetrik olan iki T noktası vardır. Her bir T noktasında birer hole elipsoidi vardır. Bu elipsoidlerin merkezi T noktasındadır ve dönüm eksenleri de trigonal eksenlerdir. Elipsoidlerin yarısı zon içinde diğer yarısı zon dışında kalır, dolayısıyla Bizmutun Brillouin zonunda bir tam hole elipsoidi vardır. Hole elipsoidin xy düzlemiyle ara kesidi Şekil-II.7 de gösterildiği gibi bir dairedir.

Bizmutta iletkenlik band minimumu Brillouin zo-



Şekil-II.7. Bizmut Brillouin zonun yz düzleminde dik kesiti.

nun düzgün olmayan hegzagonal(pseudohegzagonal) yüzün L merkezindedir.Zonda bu özellikte altı L noktası vardır.Her L noktasında bir elektron elipsoidi bulunur.Zon içinde kalan elektron elipsoid sayısı altı yarım yani üç tamdır.Bu elipsoidlerin birer ana eksen kristalin iki- kat dönümlü simetri eksenleriyle(binary) çakışır, diğer iki ana eksen ayna düzlemi içinde kalır ve bisectrix eksenle $+6^{\circ}$ lik bir açı yapar.Bu açığa TILT açısı denir(Şekil-II.7)

Fermi yüzeyini,nitel olarak,bu şekilde özetledikten sonra elipsoid modelin ayrıntılarını verebiliriz.

II.3.1. ELİPSOİD VEYA PARABOLOİD BAND MODELİ

Bizmutta elektron elipsoidine karşılık gelen sabit enerjili yüzey için,Shoenberg'in verdiği ifade

$$2m_0\xi_F^e = \vec{p} \cdot \vec{\alpha} \cdot \vec{p} = \alpha_{11}p_x^2 + \alpha_{22}p_y^2 + \alpha_{33}p_z^2 + 2\alpha_{23}p_y p_z \quad (II.13)$$

dir(8).Burada p_x, p_y ve p_z kristalografik eksenler yani, binary,bisectrix ve trigonal eksenler boyunca momentum bileşenleridir.Bazen $\vec{p}$ ye Fermi momentumu da denir.Bağıntıdaki m_0 ,serbest elektron kütesini, ξ_F^e elektron Fermi enerjisini ve α_{ij} 'ler de yine kristalografik eksenler boyunca elektron ters kütle bileşenlerini ifade eder.Brillouin zonda II.13 bağıntısıyla tanımlanan elipsoide temel elipsoid denir.Bizmut birinci Brillouin zonda üç elektron elipsoidi olduğuna göre,diğer iki elipsoid II.13 bağıntısıyla tanımlanan temel elipsoidin trigonal eksen etrafında $\pm 120^{\circ}$ döndürülmesiyle elde edilir ve bu elipsoidlere temel olmayan elipsoidler denir.

Aynı şekilde hole elipsoid denklemi için

$$2m_0 \xi_F^h = \beta_{11} p_x^2 + \beta_{22} p_y^2 + \beta_{33} p_z^2 \quad (II.14)$$

bağıntısı geçerlidir. Burada β_{ij} 'ler elipsoid eksenleri veya kristalografik eksenler boyunca ters kütle tensör bileşenleridir. ξ_F^h de hole Fermi enerjisidir.

II.3.2. TERS VE ETKİN KÜTLE TENSÖRLERİ İLE ETKİN KÜTLE DURUM YOĞUNLUĞU

Elektron ters kütle tensörü elipsoid ana eksenlerine göre

$$\overline{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{pmatrix} \quad (II.15)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ her elektron elipsoidinde ana eksenler boyunca ters kütle tensör bileşenleridir.

θ tilt açısı göz önüne alınırsa, elektron ters kütle tensörü x(binary), y(bisectrix) ve z(trigonal) koordinat sisteminde

$$\overline{\alpha}_{ij} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ 0 & \alpha_{23} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \quad (II.16)$$

şeklinde yazılabilir.

İki ayrı koordinat sisteminde ifade edilmiş ters kütle tensör bileşenleri arasında

$$\begin{aligned}
 \alpha_{11} &= \alpha_1 \\
 \alpha_{22} &= \alpha_2 \cos^2 \theta + \alpha_3 \sin^2 \theta \\
 \alpha_{33} &= \alpha_2 \sin^2 \theta + \alpha_3 \cos^2 \theta \\
 \alpha_{23} &= (\alpha_3 - \alpha_2) \cos \theta \sin \theta
 \end{aligned} \tag{II.17}$$

ilişkisi vardır.

Hale elipsoid eksenleri kristalografik eksenlerle çakıştığı gibi binary ve bisectrix eksenler doğrultusundaki ters kütle tensör bileşenleri birbirine eşittir.

Ters kütle tensörü ve etkin kütle tensörü arasında

$$\bar{\alpha} = m_o m_e^{\times -1} \quad ; \quad \bar{\beta} = m_o m_h^{\times -1} \tag{II.18}$$

bağıntısı vardır. Bizmut için ,

$$m^{\times} = \begin{pmatrix} m_o \alpha_{11}^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & m_o \alpha_{33} / \Delta & -m_o \alpha_{23} / \Delta \\ 0 & -m_o \alpha_{23} / \Delta & m_o \alpha_{22} / \Delta \end{pmatrix} \tag{II.19}$$

yazılabilir⁽⁹⁾. Burada

$$\Delta = \alpha_{22} \alpha_{33} - \alpha_{23}^2 > 0 \quad (\text{II.19})$$

olarak tanımlanmıştır. Etkin kütle tensörünün bileşenleri için

$$\begin{aligned} m_1 &= \frac{m_{11}}{m_0} = \frac{1}{\alpha_{11}} \\ m_2 &= \frac{m_{22}}{m_0} = \frac{\alpha_{33}}{\Delta} \\ m_3 &= \frac{m_{33}}{m_0} = \frac{\alpha_{23}}{\Delta} \\ m_4 &= \frac{m_{23}}{m_0} = \frac{-\alpha_{23}}{\Delta} \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

bağıntıları geçerlidir.

Elektron etkin kütle durum yoğunluğu m_e^* , etkin kütle tensör bileşenleri m_1, m_2 ve m_3 cinsinden

$$m_e^* = (m_1 m_2 m_3)^{1/3} \quad (\text{II.21})$$

şeklinde tanımlanmıştır.⁽¹⁰⁾ Benzer şekilde hole etkin kütle durum yoğunluğu için

$$m_h^* = (m_1^2 m_3)^{1/3} \quad (\text{II.22})$$

bağıntısı geçerlidir.

II.3.3. MOBİLİTE TENSÖRLERİ

Bütün yarımetallerde olduğu gibi Bizmutta da elektron ve hollerin etkin kütleleri çok küçüktür. Küçük etkin kütlelerin sonucu olarak da, elektron ve hollerin mobiliteleri büyüktür. Ayrıca Bizmutta elektronların mobiliteleri hollerinkinden büyüktür. Dolayısıyla bütün transport özelliklerinde elektronlar hollere göre etkin-

dir. Hem Hall, hem de Seebeck katsayıları negatiftir.

Gerek hole gerek elektron elipsoidinde, elipsoid eksenleri doğrultusundaki mobilite tensör bileşenleri birbirinden farklıdır. Hole mobilitesi için mobilite tensörü

$$V = \begin{pmatrix} V_{11} & 0 & 0 \\ 0 & V_{11} & 0 \\ 0 & 0 & V_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{II.23})$$

şeklinde dir. Yani binary ve bisectrix eksenler doğrultusundaki hole tensör bileşenleri birbirine eşit, trigonal eksen doğrultusundaki bileşen bunlardan farklıdır.

Elektron mobilitesi tensörel yazılışla aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\bar{\mu}_i = \begin{pmatrix} \mu_1 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_2 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3 \end{pmatrix} \quad i=1,2,3 \quad (\text{II.24})$$

Burada μ_1 , μ_2 ve μ_3 her bir elipsoidte ana eksenler boyunca mobilite tensör bileşenlerini ifade eder.

θ tilt açısı göz önüne alınırsa, elektron mobilite tensörü x (binary), y (bisectrix) ve z (trigonal) kristalografik koordinat sisteminde tensörel yazılışla aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\mu_{ij} = \begin{pmatrix} \mu_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{22} & -\mu_{23} \\ 0 & -\mu_{23} & \mu_{33} \end{pmatrix} \quad i, j=1,2,3 \quad (\text{II.25})$$

μ_{ij} ve μ_i arasındaki ilişki

$$R = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \sin\theta \\ 0 & -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (\text{II.26})$$

dönüşüm matrisiyle kurulabilir. Bu matriste θ tilt açısıdır ($0 \leq \theta \leq 90^\circ$). Buna göre mobilite tensör bileşenleri arasındaki ilişki

$$\mu_{ij} = R_{ip} R_{jq} \mu_{pq}^* \quad (\text{II.27})$$

dir. Burada R_{ip} ve R_{jq} değerleri II.26 matrisinden elde edilebilir. δ_{pq} Kronecker deltası olmak üzere

$$\mu_{pq}^* = \mu_p \delta_{pq}$$

dir. Buna göre II.27 bağıntısından

$$\mu_{11} = \mu_1$$

$$\mu_{22} = \mu_2 \cos^2 \theta + \mu_3 \sin^2 \theta$$

$$\mu_{33} = \mu_2 \sin^2 \theta + \mu_3 \cos^2 \theta$$

(II.28)

$$\mu_{23} = \frac{1}{2} (\mu_3 - \mu_2) \sin 2\theta$$

veya

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_{11} \\ \mu_2 &= \frac{1}{2} (\mu_{33} + \mu_{22} - \sqrt{(\mu_{33} - \mu_{22})^2 + 4\mu_{23}^2}) \\ \mu_3 &= \frac{1}{2} (\mu_{33} + \mu_{22} + \sqrt{(\mu_{33} - \mu_{22})^2 + 4\mu_{23}^2}) \end{aligned} \quad (II.29)$$

elde edilir.

θ tilt açısının kristalografik koordinat sisteminde mobilite tensör bileşenleri cinsinden değeri

$$\theta = \frac{1}{2} \operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{2\mu_{23}}{\mu_{22} - \mu_{33}} \right) \quad (II.30)$$

dir. Bizmutta $\mu_{23} < 0$ ve $(\mu_{22} - \mu_{33}) < 0$ olduğundan; II.30 bağıntısı θ nın pozitif olacağını gösterir.

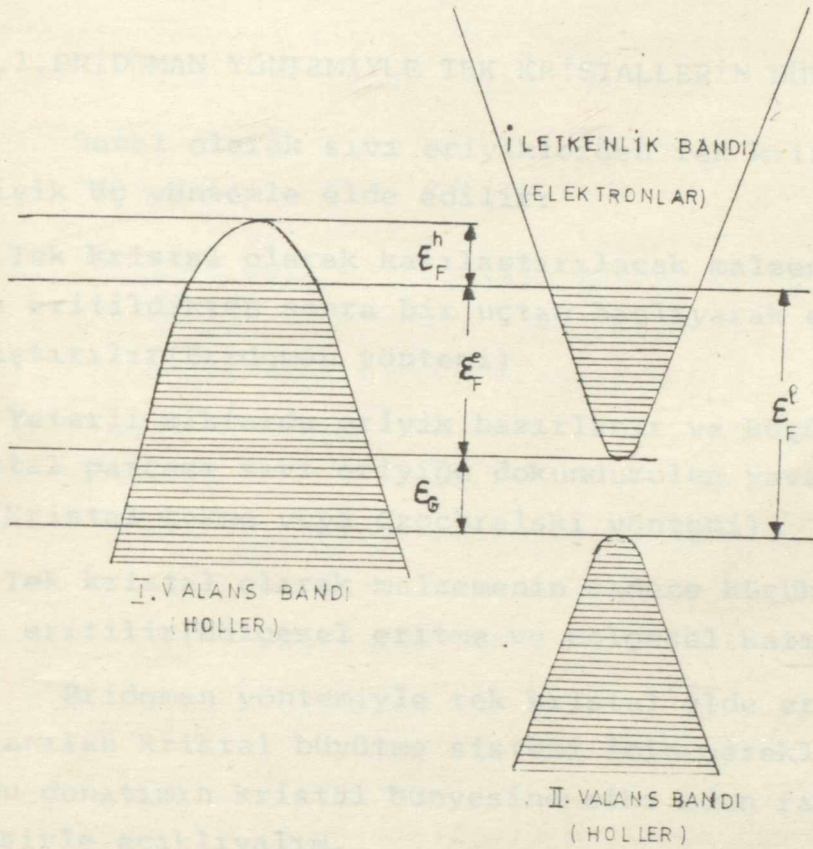
II.3.4. PARABOLOİD OLMAYAN MODELLER

Paraboloid modelde Bizmutun elipsoid Fermi yüzeyini tanımlıyan matematiksel ifade de etkin kütle tensörü m^* sabit alınmıştır. Keyes ve arkadaşları ⁽ⁿ⁾ ilk defa 1956 senesinde infrared siklotron rezonans deney verilerinden etkin kütle tensörü m^* ın sabit olmayacağını ortaya atmışlardır. Buna göre etkin kütle tensörü için,

$$m^*(\xi) = m \left(1 + \frac{2\xi}{\xi_g} \right) \quad (II.31)$$

bağıntısı verilmiştir. Burada ξ_g ikinci ve birinci valans band arasındaki yasak enerji aralığıdır. Bu modelde bir iletkenlik iki valans yani toplam üç enerji bandı

söz konusudur. Böyle bir band modeli Şekil-II.8 de gösterilmiştir.



Şekil-II.8. Yarımetallerde üç band modeli⁽¹²⁾. Burada ϵ_F^e elektronların; ϵ_F^h ağır (birinci valans bandındaki) hollerin; ϵ_F^l hafif (ikinci valans bandındaki) hollerin Fermi enerjileridir.

Bu bilgiler çerçevesinde Lax kendi adıyla anılan veya elipsoidal non-parabolic (ENP) modeli önermiştir⁽¹³⁾. Cohen 1961 senesinde ENP modelden pek farklı olmayan non-ellipsoidal non-parabolic (NENP) modeli geliştirmiştir⁽¹⁴⁾. Yine 1979 da Heremans ve Hansen pseudoparabolic modeli önermişlerdir⁽¹⁵⁾.

III. BRİDGMAN YÖNTEMİYLE TEK KRİSTALLERİN BÜYÜTÜLMESİ VE BÜYÜTÜLEN KRİSTALLERİN YÖNELMESİ

III.1. BRİDGMAN YÖNTEMİYLE TEK KRİSTALLERİN BÜYÜTÜLMESİ

Genel olarak sıvı eriyiklerden tek kristaller, değişik üç yöntemle elde edilir:

- 1°- Tek kristal olarak katılaştırılacak malzemenin tamamı eritildikten sonra bir uçtan başlayarak eriyik katılaştırılır (Bridgman yöntemi)
- 2°- Yeterli miktarda eriyik hazırlanır ve küçük bir kristal parçası sıvı eriyiğe dokundurularak yavaşça çekilir (Kristal çekme veya Czochralski yöntemi)
- 3°- Tek kristal olarak malzemenin sadece küçük bir bölgesi eritilir (bölgesel eritme ve bölgesel katılaştırma)

Bridgman yöntemiyle tek kristal elde etmekte kullanılan kristal büyütmeye sistemi için gerekli donatım ve bu donatımın kristal bünyesine etki eden faktörlerini sırasıyla açıklayalım.

III.1.1. FIRIN

Fırın genellikle sabit ve eksenî düşeydir. Fırın içinde uygun bir sıcaklık gradyenti vardır. Fırının maksimum sıcaklığı ve sıcaklık gradyenti, büyütülecek malzemenin cinsine göre seçilir.

Bridgman yönteminde fırın genellikle bir dirençten elektrik akımı geçirilmekle yani Joule ısısıyla ısıtılır. Maksimum sıcaklıkta (çalışma sıcaklığı) erimiyen bir tübün (borunun) dışına yani çevresine direnç

teli sarılır.Çalışma sıcaklığında sarımların birbirine değmemesi,yani kısa devrenin olmaması için sarımların üzeri genellikle alumina çimentosu veya sırla(seramik tozuyla) sıvanır.Bu sıva tellerin oksitlenmesini önler. Bu sıvanın çevresi ısı iletkenliği çok küçük ve fırının çalışma sıcaklığına dayanabilen bir madde ile doldurulur.Kristal büyütmede sabit ve tekrarlanabilir bir sıcaklık gradyentinin elde edilmesinde en büyük etken çevre ile fırın arasındaki iyi bir ısı izolasyonudur. Oksitlenme ve tekrar kristalleşmeden dolayı sargı telleri çok kırılğan olacağından tellerin mekanik gerilimlerden korunması yani koruma şartlarının sağlanması çok önemlidir.Bu,uygun boyutlarda ve cinste sargı teli seçmekle sağlanır.

Tübün iç çapı,içinden geçirilecek potanın genişliğine göre seçilir.Direnç tellerinin sarım şekli,kullanılacak sıcaklık gradyentine göre değişir.Sarımlar eşit aralıklı ise fırının orta kısmı sıcak alt ve üst uçlar daha az sıcak olacaktır.Daha büyük bir sıcaklık gradyenti istendiğinde tübün kenarlarından ortaya doğru sıklaşan bir sargı şekli uygulanır ve gerekirse tübün altına ve üstüne soğutucu eklenir.

Fırın sıcaklığını kontrol etmek için,fırının orta bölgesine termoelektrik çiftle orantılı çalışan sıcaklık kontrol aleti kullanılır.Böyle bir aletle sıcaklık $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ duyarlılıkla kontrol edilebilir.

Üstü açık pota kullanıldığında,fırının üstü ve altı kapatılır.Kapalı bir fırının içi ya bir asal gazla doldurulur veya vakum edilir.Açık pota yerine kapalı pota kullanılıyorsa fırının yalnız altını kapatmak yani fırın içinde meydana gelebilecek hava akımlarını yok etmek yeterlidir.

III.1.2.POTA

Kalıp dediğimiz potanın,kristali büyütülecek malzemeye uygun olması gerekir.Pota,kristali büyütülecek madde ve kristal büyütme ortamıyla kesinlikle tepkimeye girmemelidir.Yüksek sıcaklıklarda eriyen kristal malzemeler ve çok tepkisel(reaktif) olanlar için uygun pota bulmak çok zordur.

Pota malzemesi kristal büyütme ortamını kirletmemelidir.Potanın yüzey geometrisi çok düzgün olmalıdır.Yüzey kabalığı ve bölgesel çukur veya oyuklar kristal çekirdeklenme davranışını önemli derecede değiştirir.Çukur ve yarıklardaki yüzey pislikleri veya pota temizliğinden buralarda kalmış kimyasal çözelti ve organik çözücüler kristale geçebilir.

Potanın termal genleşme katsayısı büyütülecek malzemenin termal genleşme katsayısından küçük olmalıdır.Böyle bir pota,kristalde meydana gelebilecek ısıl gerilimleri önemli derecede önleyecektir.Ayrıca potanın ısı iletkenlik katsayısı kristalleştirilecek malzemenin ısı iletkenlik katsayısından küçük seçilir.Böyle bir potada,istenmeyen çekirdeklenme merkezlerinin sayısı az olur.

Çalışma gücünde,kristal çekme hızında,ve en az şiddete indirilmiş olan mekaniksel titreşimlerde meydana gelen bir değişme,pota içinde sıvı-katı arayüzeyine yani kristalin büyüme hızına ve dolayısıyla kristalin yapısına etki eder.Ancak bunların etkisi giderilebilir.Fakat ısı konveksiyonları da buna benzer bir etki yaparlar.ve bunların giderilmesi daha zordur.Isı konveksiyonun kristaldeki bu olumsuz etkisi potaya orta şid-

dette bir magnetik alanın uygulanmasıyle iyi bir şekilde giderilebilir.

Uygulamada ergime sıcaklığı düşük maddeler için pota malzemesi olarak pyrex(yumuşama sıcaklığı 600°C), vycor(yumuşama sıcaklığı 1000°C),silika cam(yumuşama sıcaklığı 1200°C) kullanılır.Daha yüksek sıcaklıklarda alumina,seramik,soy metaller ve grafit gibi maddeler pota malzemesi olarak kullanılır.

Daha önce söylediğimiz gibi üstü açık veya kapalı(ampul) potalar kullanılabilir.Buharlaşıma basıncı yüksek olan malzemeler için kapalı potalar kullanılır.

Bridgman kristal büyütme yönteminde çekirdek kristal kullanılmadığı için pota ucunun önemi çok büyüktür.İstenen çekirdeklenmeyi başlatmak ve katı-sıvı ara yüzeyini kontrol altına almak için pota ucuna özel şekiller verilir(Şekil-III.1).

Cok saf metaller kristalleşmeye başlamadan önce nadiren bir kaç derece aşırı soğutulabilir.Çok az aşırı soğutulmuş bir eriyik,ince uzun bir borunun içinde ise,borunun en ucundaki eriyik ilk önce maksimum aşırı soğuma sıcaklığına ulaşır ve kendisiyle temasta olan pota duvarı veya diğer çekirdeklenme kaynakları üzerinde çekirdeklenmeye başlar.Bu ilk çekirdeklenme bölgelerinde ortaya çıkan çekirdeklerin her biri büyük bir olasılıkla birbirinden farklı yönleredoğru yöneleceklerdir.Büyüyen bu çekirdekler birer kristalcik olur ve bunlardan biri bulunduğu konumdan dolayı diğer kristalciklere göre daha rahat büyür,diğerlerini sindirir ve böylece bir tek kristalcik büyük eriyik için çekirdek kristal olarak iş görür.Ucu konik ve dar bir potada daha az sayıda ilk çekirdeklenme olacağından Bridgman yöntemi ile kristal büyütmede Şekil-III.1 deki pota uçları kullanılır.



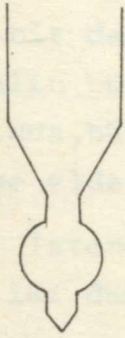
a) KONİK



b) KILCAL



c) KONİK KILCAL



d) KABARCIKLI KONİK KILCAL

Şekil-III.1. Pota şekilleri

Kaliteli tek kristal elde etmenin birinci koşulu kristal büyütme malzemesi ve potanın çok temiz olmasıdır. Pota temizliği aşağıdaki gibi yapılmalıdır.

- 1°- Kullanılan kimyasal çözeltiler en yüksek saflıkta olmalıdır
- 2°- Mümkünse ultrasonik temizleyici kullanılmalıdır
- 3°- Pota ayrı kaplardaki organik çözücüler içinde çalkalanmalı ve son çalkalama su ile yapılmalıdır
- 4°- Temizlenmiş potalar elle tutulmamalıdır

Pota fırın içinde istenilen düşük hızda düşey

hareket eden bir metal destek üzerinde oturtulur veya düşük hız sistemine bağlı bir tele fırının içine sarkıtılır.

III.1.3. POTAYI HAREKET ETTİREN DÜZENEKLER

Büyütülen kristalin niteliği potanın hareket hızına doğrudan doğruya bağlıdır. Kristal büyütmede potanın hızı sabit ve kristalin büyüme hızından küçük olmalıdır. Daha önce söylediğimiz gibi pota hızındaki herhangi bir değişme sıvı-katı arayüzeyine ve dolayısıyla kristalin büyüme hızına etki eder. Kristalin büyütülmesi sırasında, büyüme hızında meydana gelen herhangi bir değişme elde edilecek kristalin yapısını bozacaktır.

İstenen hızda potayı hareket ettirmek için genellikle iki düzenek kullanılır.

Şekil-III.2. Vida-somun düzenneği

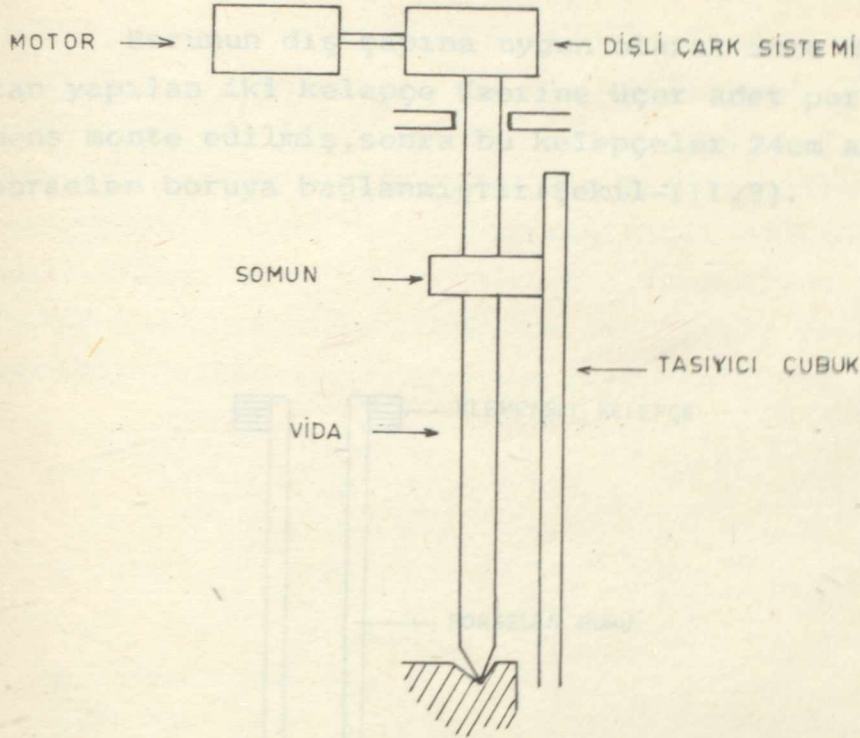
a) Yüzen şamandıra düzenneği

Böyle bir düzenek deneysel çalışmalar bölümünde ayrıntılı bir şekilde anlatılacaktır.

b) Vida-somun düzenneği

Bu düzenekte potayı taşıyan çubuk hareketli bir somuna tuturulur. Hareketli somun da düşey bir vidaya takılmıştır. Vidanın alt ucu sabit bir yuvaya oturtulur, üst uç dişli çark sistemine bağlanır. Dişli çark sistemi de uygun bir motorla döndürülür ve potanın istenen yavaş hareketi sağlanır. Vida, dişli çark ve motor bağlantısı bu vida somun düzenneğinde mekanik titreşimlere neden olmayacak şekilde yapılmalıdır. Böyle bir vida-somun düzenneğin blok diagramı Şekil-III.2 de gösterilmiştir.

10. aşam için çok uzun olduğundan, boru üstten kesilmiş ve 1-32cm l.k kısmı fırın ısıtıcı gövdesi olarak kullanılmıştır.



Şekil-III.2.Vida-somun düzeneği

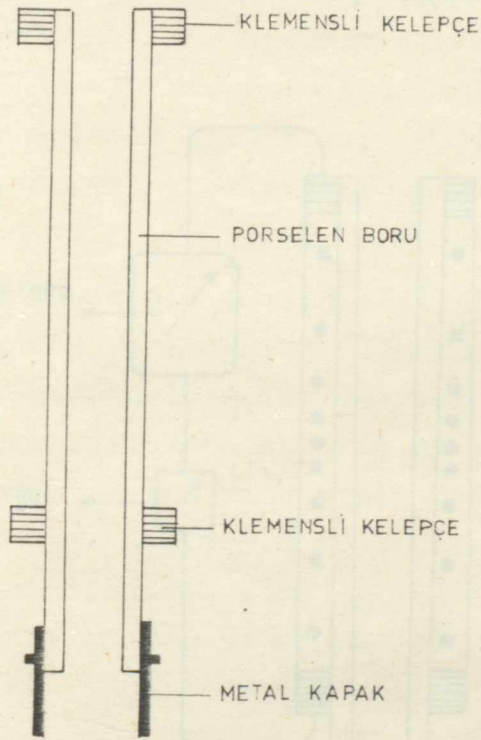
III.2.DENEYSEL ÇALIŞMA

III.2.1.DENEY DÜZENEGİ

III.2.1.1.FIRIN

İç çapı $r = 29.4\text{mm}$ dış çapı $R = 38.2\text{mm}$ uzunluğu $L = 46\text{cm}$ ve iki ucunda metal kapakları olan porselenden yapılmış bir yüksek gerilim sigortasının porselen borusu fırın ısıtıcı gövdesi olarak kullanılmıştır. Bu boru, amaç için çok uzun olduğundan, boru üstten kesilmiş ve $L = 32\text{cm}$ lık kısmı fırın ısıtıcı gövdesi olarak kullanılmıştır.

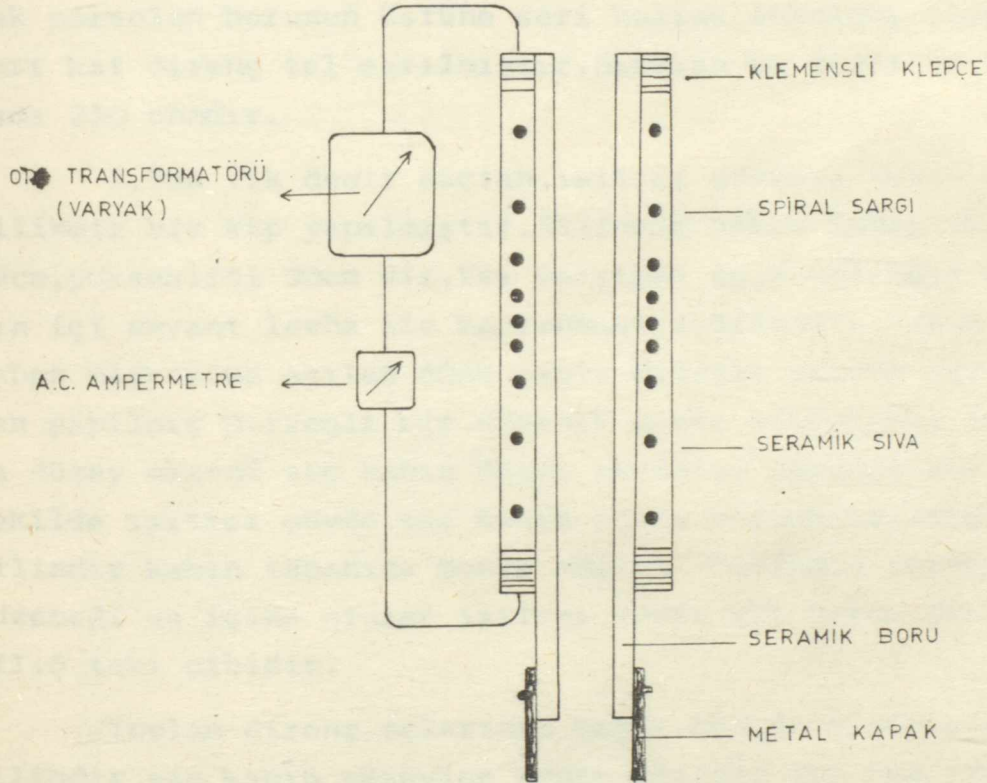
Borunun dış çapına uygun olarak ince demir saç -
tan yapılan iki kelepçe üzerine üçer adet porselen kle-
mens monte edilmiş, sonra bu kelepçeler 24cm aralıkla
porselen boruya bağlanmıştır (Şekil-III.3).



Şekil-III.3. Fırın ısıtıcı gövdesi

Çapı 0.2mm ve öz direnci $18 \cdot 10^{-6}$ Ohm.cm olan di-
renç teli çapı 4mm olan bir çelik tel üzerine sarılmış,
sonra sargının içinden çelik tel çıkarılmıştır. Bu şe-
kilde elde edilen spiral direnç porselen borunun iki
kelepçe arasında kalan 24cm lik kısmın üstüne ortada
sık kenarlarda seyrek olarak sarılmıştır. Sargı telin

uçları borunun iki ucundaki klemenslere bağlanmıştır. Spiral tellerin kaymamasını ve oksitlenmesini önlemek için, tellerin üzeri tamamen kapanıncaya kadar seramik tozundan(sır tozundan) yapılmış bir harçla(bulamaçla) sıvanmıştır. Sargı tel uçlarının bağlı olduğu klemenslere beşer dakika süreyle sırasıyla 5,10,20,40,80,150 voltluk alternatif gerilimler uygulanmış ve elde edilen Joule ısısıyla sıva kurutulmuştur(Şekil-III.4). Sonra



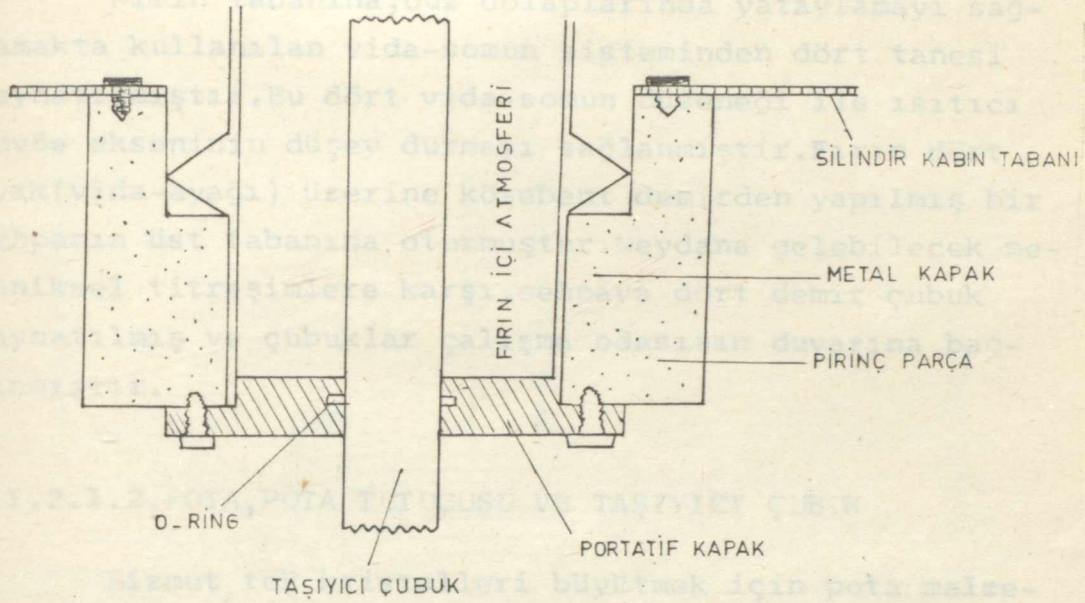
Şekil-III.4.Fırının kurutulması

amyant bir levhadan 24cm boyunda 1cm eninde ince şeritler kesilmiş ve bunlar birer santimetre aralıkla seramik sıvanın üzerine silindir boyunca düzgün bir şekilde yer-

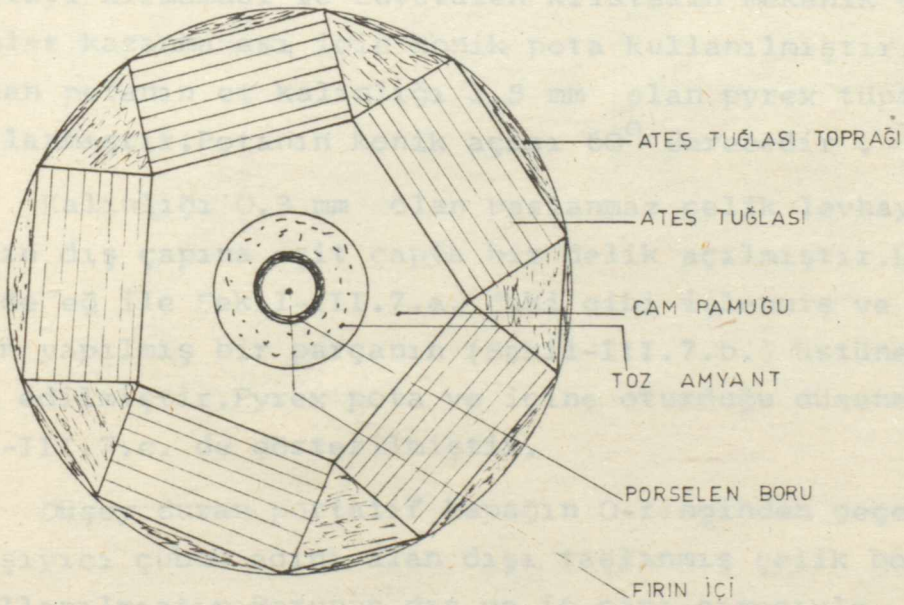
leştirilmiş ve ortadaki 18cm lik bir kısım(bölge) üzerine birinci sargıda olduğu gibi ortada sık,kenarlara doğru seyrekleşen ikinci bir sargı sarılmıştır.Bu sargı tel uçları iki uçtaki birer klemense bağlanmıştır.Sıvama,kurutma ve amyanlama birinci sargıda olduğu gibi aynen tekrarlanmıştır.İkinci sargının ortasında 10cm lik bir kısım üzerine üçüncü sarma,bağlama,sıvama ,kurutma ve amyant şeritlerle kaplama tekrarlanmıştır.Aynı şekilde üçüncü sargının ortasında 6.5cm lik bir kısım üzerine benzer işlemler bir kez daha tekrarlanmıştır.Sonuç olarak porselen borunun üstüne seri haline sokulmuş olan dört kat direnç tel sarılmıştır.Sarılan bu direncin toplamı 250 ohmdır.

1.5mm lik demir saçtan,ısıtıcı gövdeyi içine alan silindir bir kap yapılmıştır.Silindir kabın taban çapı 29cm,yüksekliği 30cm dir.Isı yalıtımı için silindir kabın içi amyant levha ile kaplanmıştır.Silindir kabın taban merkezine açılan 60mm çaplı deliğin üstüne piringten yapılmış O-ringli bir düzene monte edilmiştir.Sonra düşey ekseni saç kabın düşey eksenine paralel olacak şekilde ısıtıcı gövde saç kabın içine yerleştirilmiştir.Silindir kabın tabanına monte edilen O-ringli piring düzeneği ve içine oturan ısıtıcı gövde alt kısmı Şekil-III.5 teki gibidir.

Toplam direnç uçlarının bağlı olduğu klemensler silindir saç kabın yüzeyine monte edilmiş iki taş fişe bakır tellerle bağlanmıştır.Teller çevreye karşı seramik borularla yalıtılmıştır.Isı yalıtımı için ısıtıcı gövdenin etrafı,arada 2-3cm boşluk kalacak kadar amyant levhayla çevrilmiş; boşluk,çok ince amyant tozla doldurulmuştur.Amyant levha ve saç kap arası ateş tuğlasiyle ,kalan boşluklar ateş tuğlası tozu ve cam pamuğu ile doldurulmuştur(Şekil-III.6).



Şekil-III.5. Fırının tabanına monte edilen O-ringli düzenek.



Şekil-III.6. Kristal büyütme fırınının dik kesiti.

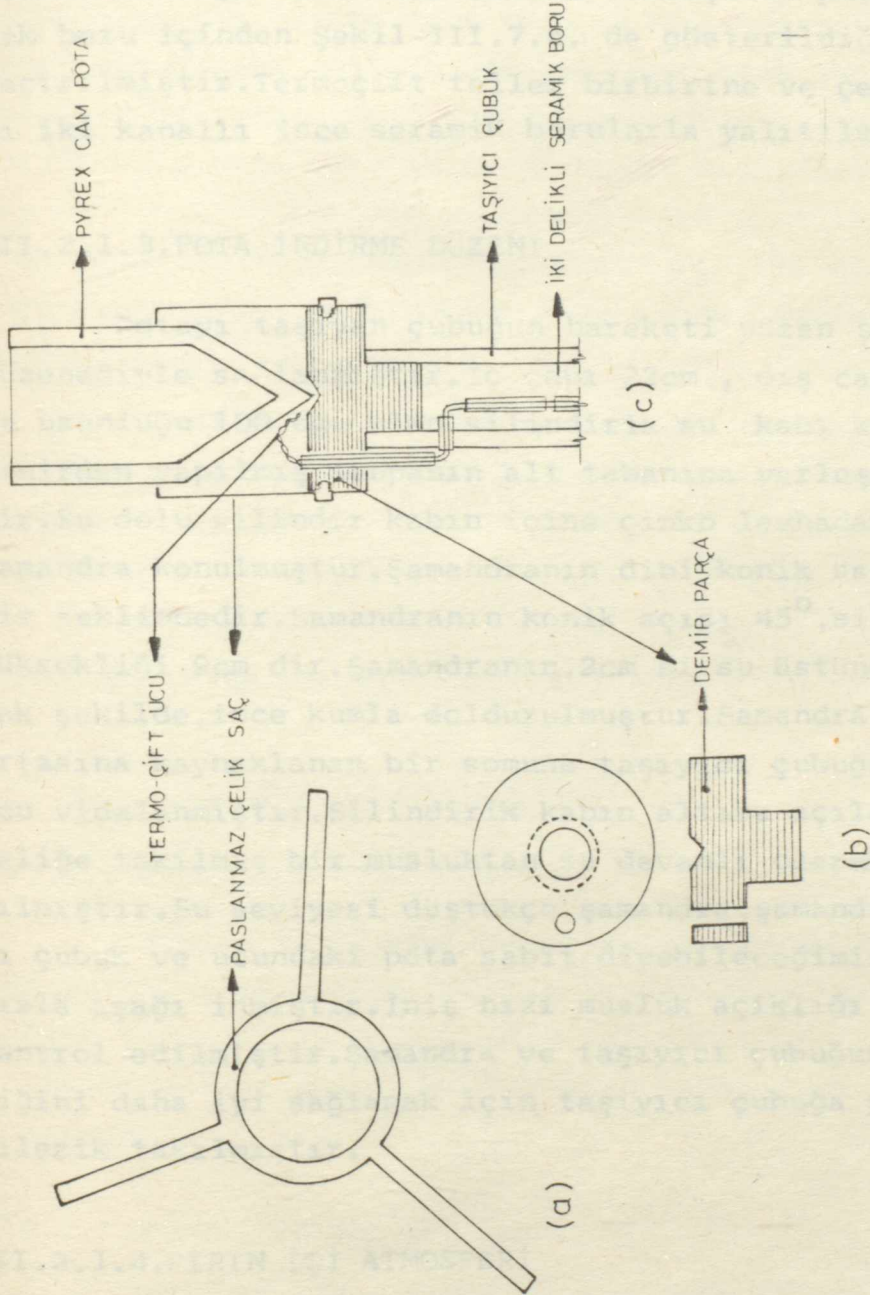
Fırın tabanına, buz dolaplarında yataylamayı sağlamakta kullanılan vida-somun sisteminden dört tanesi kaynatılmıştır. Bu dört vida-somun düzeneği ile ısıtıcı gövde ekseninin düşey durması sağlanmıştır. Fırın dört ayak (vida-ayağı) üzerine köşebent demirden yapılmış bir sehpanın üst tabanına oturmuştur. Meydana gelebilecek mekaniksel titreşimlere karşı, sehpayı dört demir çubuk kaynatılmış ve çubuklar çalışma odasının duvarına bağlanmıştır.

III.2.1.2. POTA, POTA TUTUCUSU VE TAŞIYICI ÇUBUK

Bizmut tek kristalleri büyütmek için pota malzemesi olarak iletkenlik katsayısı $1.13 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ve lineer genleşme katsayısı $32 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olan pyrex kullanılmıştır. Pyrex pota 700°K çalışma sıcaklığına kadar güvenle kullanılabilir. Bizmut katılaşıırken hacimce %3.32 kadar genleştiğinden, kristal büyütmeye katılan Bizmutun potayı kırmaması ve büyütülen kristalin mekanik gerilimler kazanmaması için konik pota kullanılmıştır. Kullanılan potanın et kalınlığı 1.5 mm olan pyrex tüpten hazırlanmıştır. Potanın konik açısı 60° derecedir.

Kalınlığı 0.3 mm olan paslanmaz çelik levhaya potanın dış çapına eşit çapta bir delik açılmıştır. Levha elde eğ ile Şekil-III.7.a. daki gibi işlenmiş ve demirden yapılmış bir parçanın (Şekil-III.7.b.) üstüne monte edilmiştir. Pyrex pota ve içine oturduğu düzenek Şekil-III.7.c. de gösterilmiştir.

Düşey duran portatif kapağın O-ringinden geçen ve taşıyıcı çubuk adını alan dışı taşlanmış çelik boru kullanılmıştır. Borunun dış ve iç çapı sırasıyla 15 mm ve 8 mm dir. Bu taşıyıcı çubuğun üst ucuna, po-



Şekil-III.7.Pota tutucusu, pota ve taşıyıcı çubuk düzeneği.

tayı taşıyan düzenek monte edilmiştir. Taşıyıcı çubuk fırının içine kadar uzanmaktadır. Pyrex potanın dibindeki sıcaklığı ölçecek alumel-cromel termocifti paslanmaz çelik boru içinden Şekil-III.7.c. de gösterildiği tarzda geçirilmiştir. Termocift teller birbirine ve çevreye karşı iki kanallı ince seramik borularla yalıtılmıştır.

III.2.1.3. POTA İNDİRME DÜZENİ

Potayı taşıyan çubuğun hareketi yüzen şamandra düzeneğiyle sağlanmıştır. İç çapı 22cm , dış çapı 23.5 cm ve uzunluğu 100 cm olan silindirik su kabı köşebent demirden yapılmış sehpanın alt tabanına yerleştirilmiştir. Su dolu silindir kabın içine çinko levhadan yapılmış şamandra konulmuştur. Şamandranın dibi konik üstü silindir şeklindedir. Şamandranın konik açısı 45° , silindir yüksekliği 9cm dir. Şamandranın, 2cm si su üstünde kalacak şekilde, ince kumla doldurulmuştur. Şamandra kapağın ortasına kaynaklanan bir somuna taşıyıcı çubuğun alt ucu vidalanmıştır. Silindirik kabın altına açılan bir deliğe takılmış bir musluktan su devamlı olarak damlatılmıştır. Su seviyesi düştükçe şamandra, şamandraya bağlı çubuk ve ucundaki pota sabit diyebileceğimiz bir hızla aşağı inmiştir. İniş hızı musluk açıklığı ile kontrol edilmiştir. Şamandra ve taşıyıcı çubuğun düşeyliğini daha iyi sağlamak için taşıyıcı çubuğa yatay bir bilezik takılmıştır.

III.2.1.4. FIRIN İÇİ ATMOSFERİ

Bu çalışmada üstü açık bir pota kullanılmıştır. Böyle bir potanın içinde erimiş metali ortamın oksijeninden korumak gerekir. Bu koruma iki şekilde olabilir.

Birinci durumda ortam yani fırının içinde $\sim 10^{-6}$ mm Hg basıncı mertebesinde vakum meydana getirilir⁽¹⁶⁾. Bu çalışmada daha az alet edevat gerektiren ikinci durum benimsenmiş ve gaz olarak azot gazı kullanılmıştır. O-ringli portatif kapağa açılmış bir delikten azot gazı bağlanmıştır. Gaz çıkışı için piringten yapılmış uygun bir parça, fırının yani seramik borunun üst ucuna gaz sızdırmıyacak şekilde takılmıştır. Erimiş Bizmut'un üstünden geçen ve fırından dışarı çıkan gazın zehirli olması nedeniyle, çıkan gaz önce yıkanmış ve sonra lastik bir hortumla dışarıya atılmıştır.

Fırın altına ve üstüne takılan piring parçalarının üzerine dış çapı 8mm olan bakır borudan bir kaç tur sarılmış ve boruların içinden sürekli olarak su geçirilmiş yani fırın alttan ve üstten soğutulmuştur.

Kullanılan kristal büyütme fırının blok diagramı Şekil-III.8 de ve fotoğrafı Şekil-III.9 da verilmiştir.

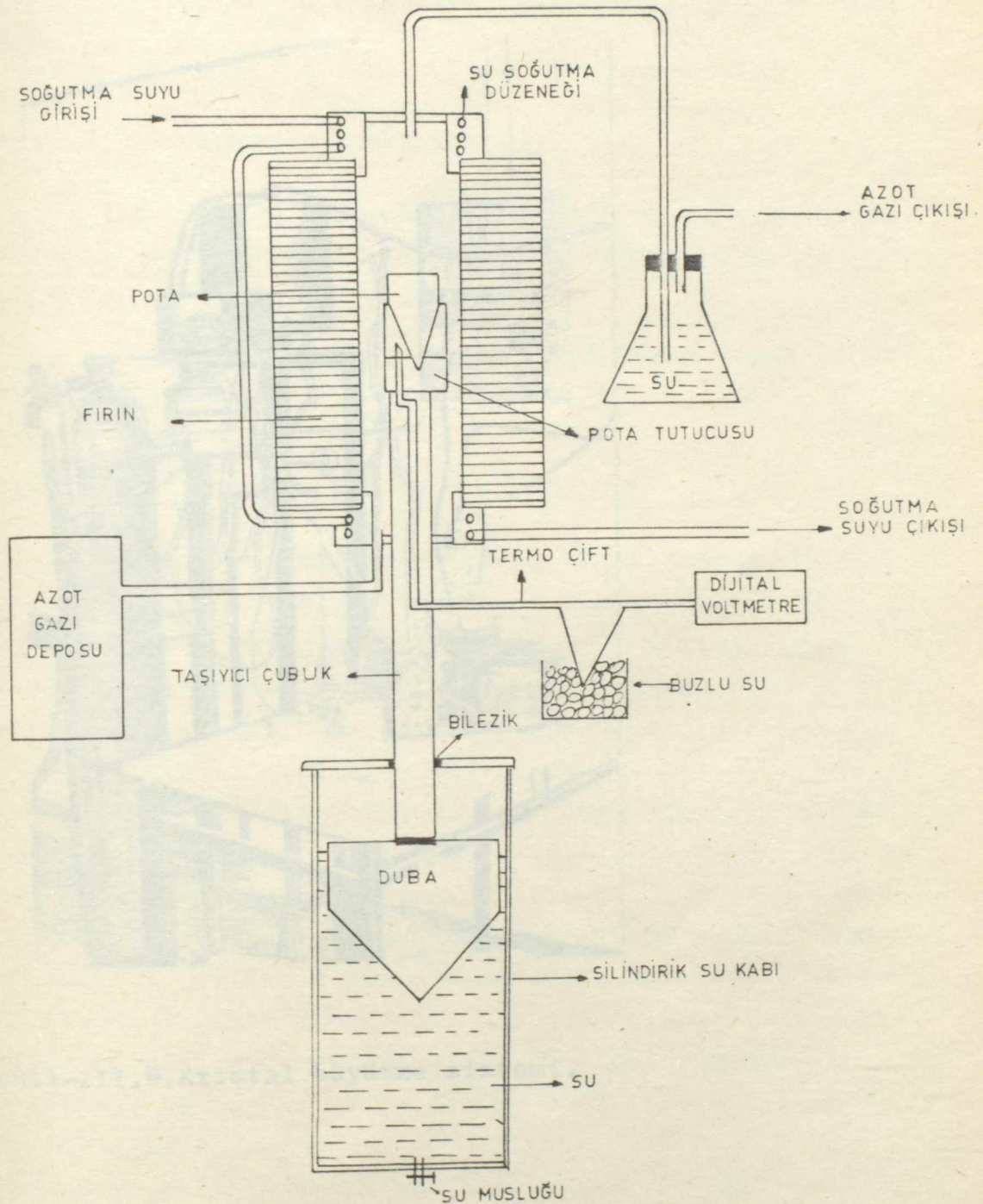
III.2.2. KRİSTALLERİN BÜYÜTÜLMESİ

III.2.2.1. FIRININ TEMİZLENMESİ

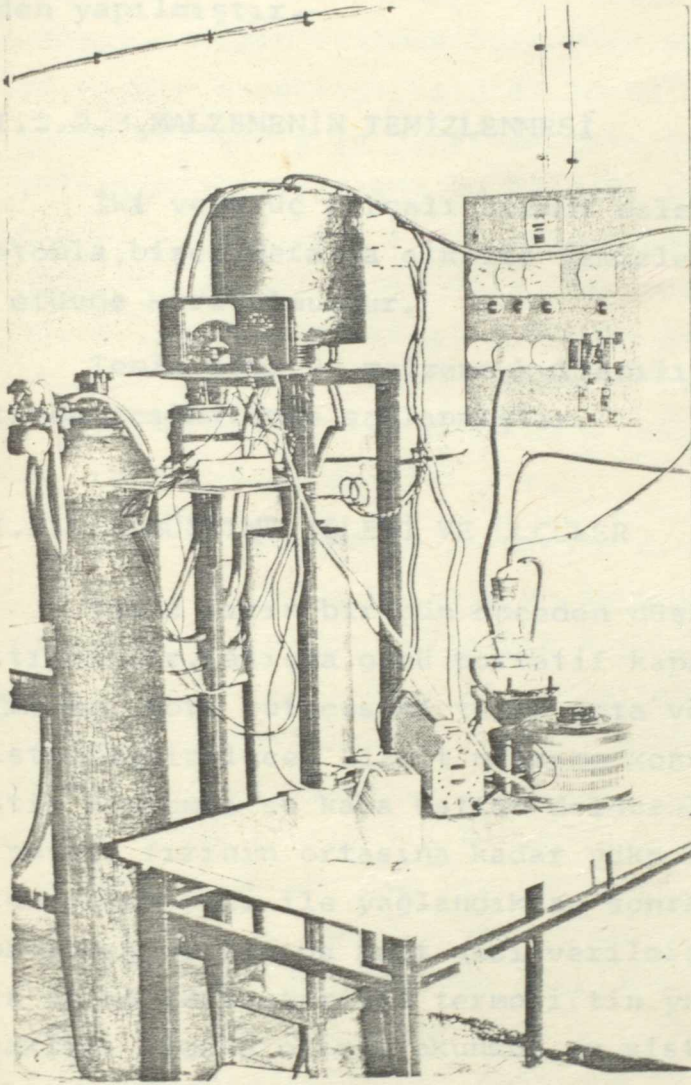
Kristal büyütmede önce fırının içinde kalan bütün parçalar aseton ve alkolle temizlenmiştir. Bu temizlikten sonra, fırın 350°C kadar ısıtılmış ve daha iyi temizlenmesi için içinden bir saat kadar azot gazı geçirilmiştir.

III.2.2.2. POTANIN TEMİZLENMESİ

Pota bir gün derişik nitrik asit içinde tutulmuş sonra saf su içinde yedi sekiz defa çalkalanmış ve arkasından üç ayrı kapta saf (hiç kullanılmamış) asetonla arkasından da saf alkolle dört defa yıkanmış ve etüvde ku-



Şekil-III.8.Kristal büyütme sistemimizin blok diagramı.



Şekil-III.9. Kristal büyütme sistemi.

rutulmuştur. Bütün bu temizleme işlemleri potaya el değmeden yapılmıştır.

III.2.2.3. MALZEMENİN TEMİZLENMESİ

İki veya üç parçalı Bizmut malzeme üç ayrı kapta asetonla, birer defa da alkolle temizlendikten sonra 70°C da etüvde kurutulmuştur.

Temiz pota ve malzeme, kullanılıncaya kadar vakum altında desikatörde saklanmıştır.

III.2.2.4. BÜYÜTME İŞLEMİ VE ÖLÇÜLER

Temiz fırın bir gün önceden düşük akımda (0.25A) ısıtılmıştır. Çalışma günü portatif kapak açılmış el değmeden pota tutucusuna temiz pota ve potanın içine kristalleştirilecek Bizmut malzeme konulmuştur. Sonra lastik hortumla su kaba üstten doldurulmuş, yükselen duba potayı fırının ortasına kadar yükseltmiştir. O-ring üstten vakum yağı ile yağlandıktan sonra portatif kapak kapatılmış ve fırına azot gazı verilmiştir. Bu durumda pota ucuna yerleştirilen termoçiftin yardımıyla potanın sıcaklığı 100°C olarak okunmuş ve sisteme soğutma suyu bağlanmıştır. Fırından geçen akım artırılmış ve takriben iki saatte fırının sıcaklığı 275°C ye çıkarılmıştır. Fırına seri bağlanmış bir reostayla fırından geçen akım ayarlanmış ve fırın 275°C de ısı dengesine getirilmiştir. Potadaki Bizmutun tamamen erimesi için, bizmut malzeme bu sıcaklıkta iki saat ısıtılmıştır. Bu iki saatlik süre deneme ile bulunmuştur. Ayrıca pota, altı sıcak üstü daha az sıcak bir sıcaklık bölgesinde yani fırının ortası üzerindeki bir bölgede ısıtıldığında ergimiş Bizmutun pota dibini daha iyi doldurduğu da deneme ile bu-

lunmuştur. Fırın orta bölgesi (en sıcak bölge) üstünde malzemeyi tamamen eritmek için pota ucu sıcaklığı Bizmutun ergime sıcaklığı üstünde $30-40^{\circ}\text{C}$ ye yani $300-310^{\circ}$ ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta fırın ısı dengesi-ne getirilmiştir. Malzeme bu bölgede iki saat kadar tutulduktan sonra ,pota fırın orta bölgesinin altına yani pota ucu sıcaklığının pota üstü sıcaklığından küçük olduğu bölgeye indirilmiştir. Erimiş malzemede var olan oksitlerin yüzerek yüzeye çıkmasını sağlamak için potayı taşıyan çelik boru dışarıdan zaman zaman bir iki dakika kadar sallandırılmıştır.

Son sallamadan 10-15 dakika sonra fırın ısı dengesi son kez kontrol edilmiş ve taşıyıcı çubuğun konumu deney süresince sabit kalan bir A noktasına göre işaretlenmiş ve sonra musluktan su damlatılmıştır. Bundan sonra sıcaklık gradyenti içinde hareket eden potanın sıcaklığı ucundaki termoçift (Şekil-III.7.c.) yardımıyla her beş dakikada okunmuştur. Belli bir süre sonra termoçift 200°C yi gösterdiğinde çubuğun yeni konumu A noktasına göre tespit edilmiş ve çubuğun yani potanın aşağıya inme miktarı (yol) mm mertebesinde ölçülmüştür. Bu yol ve geçen zamandan kristal çekme hızı hesaplanmıştır. 200°C den sonra kristallerin bir kısmında su musluğu kapatılmış ve kristal bu sıcaklıkta 10-15 saat tavlanmıştır. Kristallerin bir kısmı hiç tavlanmamış, yalnız ısıtma akımı kesilmiş ve musluk biraz daha açılmış ve kristaller 1.5-2 saatte fırından çıkarılmıştır. Büyütülen onsekiz kristalden on altısında %99.6 ikisinde %99.9999 saf-lıkta Bizmut kullanılmıştır.

Değişik hızlarda ve değişik sıcaklık gradyentlerinde tek kristaller büyütülmüştür. Sıcaklık gradyentini değiştirmek için ısı dengesine gelmiş olan fırının, ısı-

tıcı akımı düşürülmüş yada pota fırının ortasına göre değişik konumlarda hareket ettirilmiştir.

Termoelektrik çiftte buzun erime sıcaklığı (0°C) referans sıcaklığı olarak kullanılmıştır. Sıcaklık farkından dolayı termoelektrik çiftin iki ucu arasında meydana gelen E.M.K ler 0.1 mV ta duyarlı sayısal voltmetreden okunmuştur. Sıcaklık okumada kullanılan voltmetrenin duyarlılığından gelen bağıl hata $\pm 1^{\circ}\text{C}$ kadardır.

Büyütülen kristallerden üçünde, kristalin çekilmesi sırasında termoelektrik çiftin iki ucu arasında voltmetreden zamana bağlı olarak okunmuş olan E.M.K. ler ve standart tablodan bu E.M.K. lere karşılık gelen sıcaklıklar her kristal için Tablo-III.1, Tablo-III.2 ve Tablo-III.3 te verilmiştir.

Tablo-III.1 , Tablo-III.2 ve Tablo-III.3 teki değerlerden bu üç kristal için soğuma eğrileri çizilmiştir. Bu eğriler Şekil-III.10 , Şekil-III.11 ve Şekil-III.12 de gösterilmiştir.

III.2.3. KRİSTALLERİN TEMİZLENMESİ VE DİLİNİMLENMESİ

Büyütülen kristaller deforme olmadan potadan; potanın ağzı bir lastik üzerine vurulmakla çıkarılmıştır. Potadan çıkan kristallerin özellikle üst yüzeylerinin parlak olmadığı gözlenmiştir. Kristalleri temizlemek için

6 birim derişik nitrik asit

6 birim asetik asit

6 birim su

dan meydana gelen bir temizleme çözeltisi⁽⁶⁾ hazırlanmış ve kullanılmıştır. Kristaller bu çözelti içinde, kristal

TABLO-III.1.

Kristal II nin büyütülmesi sırasında zamana bağlı olarak termoelektrik çiftte okunan E.M.K. ler ve bunlara karşılık gelen sıcaklıklar.

Zaman (dakika)	Sıcaklık E.M.K. (mV)	Sıcaklık (°C)
0	11.1	273
5	11.0	271
10	10.9	268
15	10.7	263
20	10.5	258
25	10.4	256
30	10.2	251
35	10.0	247
40	9.9	244
45	9.7	239
50	9.5	234
55	9.3	229
60	9.1	224
65	8.9	219
70	8.7	214
75	8.5	209
80	8.3	204
85	8.1	199
90	7.9	194

TABLO-III.2.

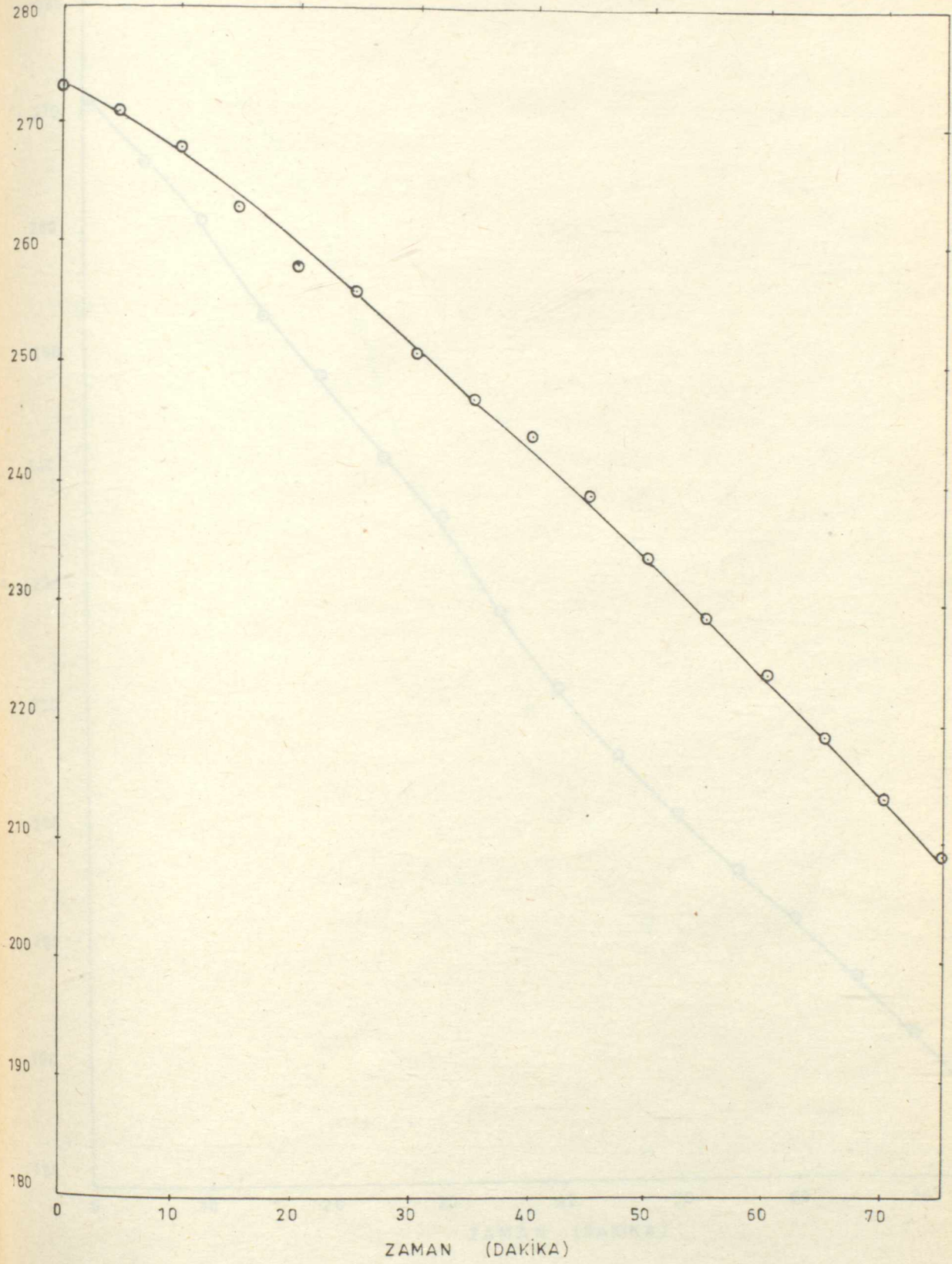
Kristal IV ün büyütülmesi sırasında zamana bağlı olarak termoelektrik çiftte okunan E.M.K. ler ve bunlara karşılık gelen sıcaklıklar.

Zaman (dakika)	Sıcaklık E.M.K. (mV)	Sıcaklık (°C)
0	11.1	273
5	10.9	268
10	10.7	263
15	10.5	258
20	10.3	254
25	10.1	249
30	9.9	244
35	9.6	236
40	9.4	232
45	9.1	224
50	8.9	219
55	8.6	212
60	8.4	207
65	8.1	199
70	7.9	194
75	7.7	189
80	7.4	182
85	7.2	177
90	7.0	172

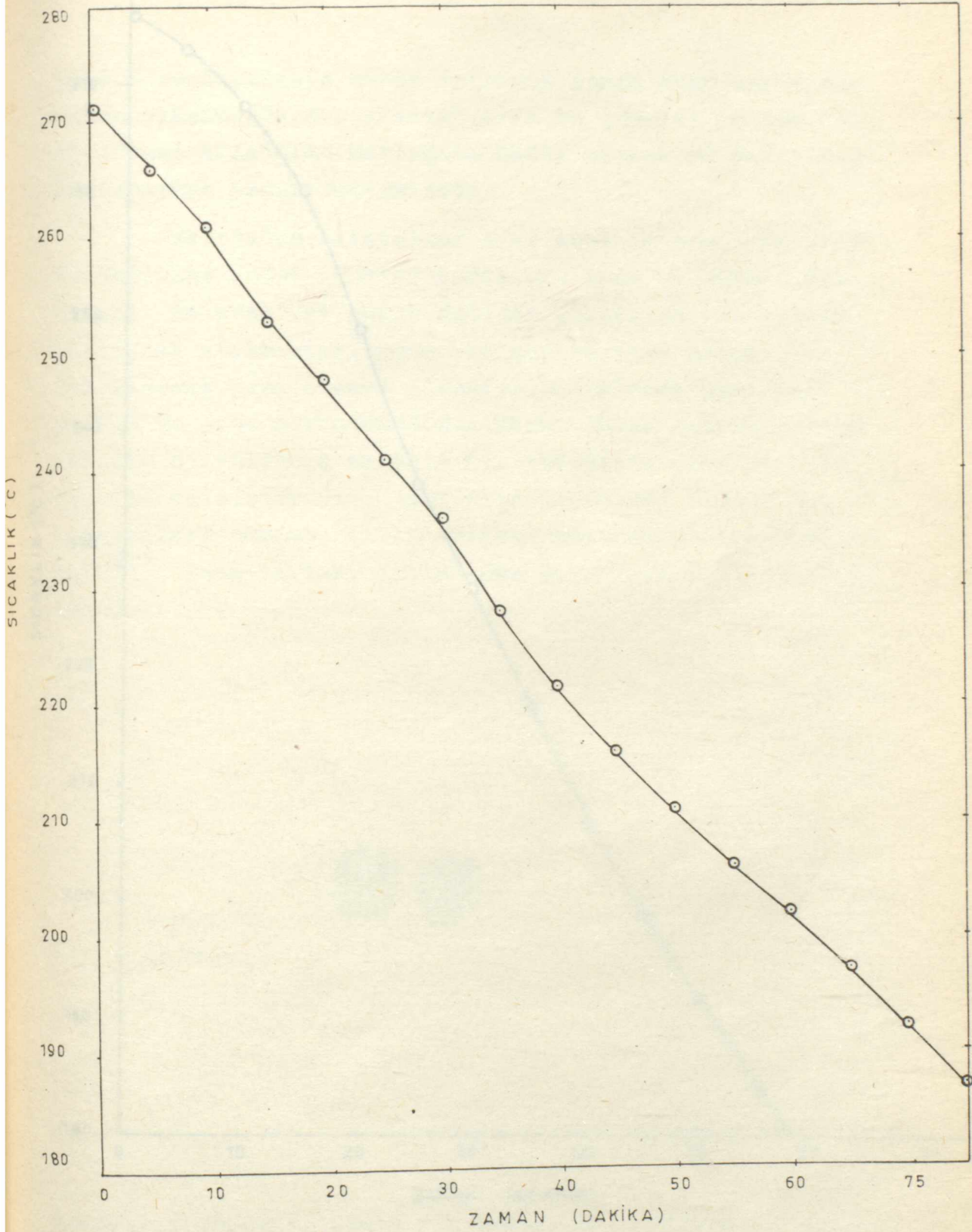
TABLO-III.3.

Kristal XI in büyütülmesi sırasında zamana bağlı olarak termoelektrik çifte okunan E.M.K. ler ve bunlara karşılık gelen sıcaklıklar.

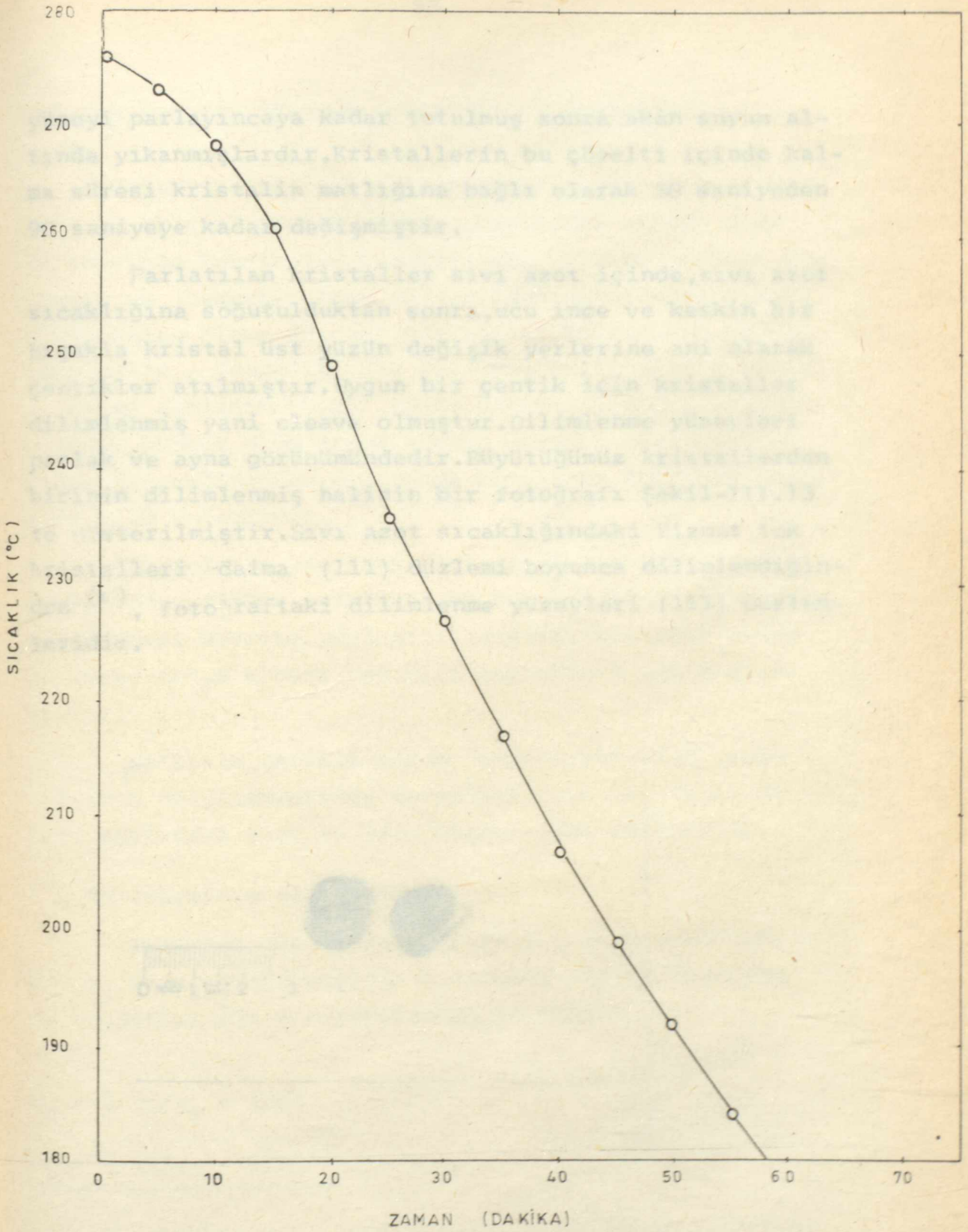
Zaman (dakika)	Sıcaklık E.M.K. (mV)	Sıcaklık (°C)
0	11.2	276
5	11.1	273
10	10.9	268
15	10.6	261
20	10.1	249
25	9.6	236
30	9.2	227
35	8.8	217
40	8.4	207
45	8.1	199
50	7.8	192
55	7.5	184
60	7.1	174



Şekil-III.10.Kristal II nin soğuma eğrisi



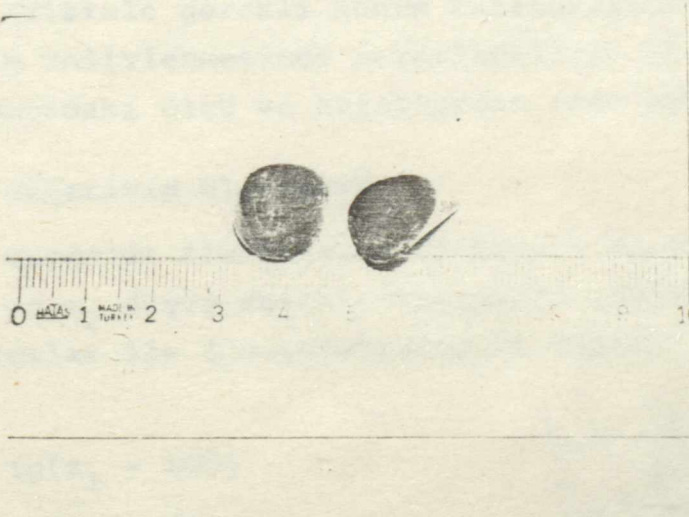
Şekil-III.11.Kristal IV ün soğuma eğrisi



Şekil-III.12.Kristal XI in soğuma eğrisi.

yüzeyi parlayıncaya kadar tutulmuş sonra akan suyun altında yıkanmışlardır. Kristallerin bu çözelti içinde kalma süresi kristalin matlığına bağlı olarak 30 saniyeden 90 saniyeye kadar değişmiştir.

Parlatılan kristaller sıvı azot içinde, sıvı azot sıcaklığına soğutulduktan sonra, ucu ince ve keskin bir bıçakla kristal üst yüzün değişik yerlerine ani olarak çentikler atılmıştır. Uygun bir çentik için kristaller dilimlenmiş yani cleave olmuştur. Dilimlenme yüzeyleri parlak ve ayna görünümündedir. Büyüttüğümüz kristallerden birinin dilimlenmiş halinin bir fotoğrafı Şekil-III.13 te gösterilmiştir. Sıvı azot sıcaklığındaki Bizmut tek kristalleri daima (111) düzlemi boyunca dilimlendiğinden ⁽⁶⁾, fotoğraftaki dilimlenme yüzeyleri (111) düzlemleridir.



Şekil-III.13. Dilimlenmiş bir kristalin fotoğrafı

III.2.4.KRİSTAL YÖNELME AÇISI γ 'NİN ÖLÇÜLMESİ

Büyüttüğümüz kristallerde (111) dilimlenme düzlemi ve kristal büyüme eksenini arasındaki açının elde edilmesinde,Takeometre-Teodolit adı verilen jeodezi aletinden ve jeodezik ölçme yönteminden yararlanılmıştır. Oluşturulan ölçme düzeneğinde açılar,Zeiss-Jena O20-A Takeometre - Teodoliti ile ölçülmüştür.Bu aletle yatay ve düşey açıların $\pm 0.25^\circ$ (grad dakikası) doğrulukla ölçülmesi mümkün olup gerek aletin gerekse oluşturulan ölçme düzeneğinin bu çalışmada arzulanan doğruluk derecesi için yeterlidir.

Ölçmelerin yapılması için teodolit aleti optik merkezinden 2750mm uzaklıkta üç hareket serbestili gözlem sehpaı üzerine yerleştirilmiştir.Kristalin yatay ve düşey konum alması teodolit gözlemleri ile sağlanmıştır.

Kristale gerekli konum kazandırıldıktan sonra γ açısının belirlenmesinde yararlanılacak Δh ve ΔL değerleri aşağıdaki ölçü ve hesaplardan elde edilmiştir.

1^o- Δh değerinin ölçülmesi

Teodolit ile kristal üzerine 1 ve 2 noktalarına ait z_1 ve z_2 düşey açıları kontrollu olarak ölçülmüş ve bu açılar ile L mesafesinden Δh değeri

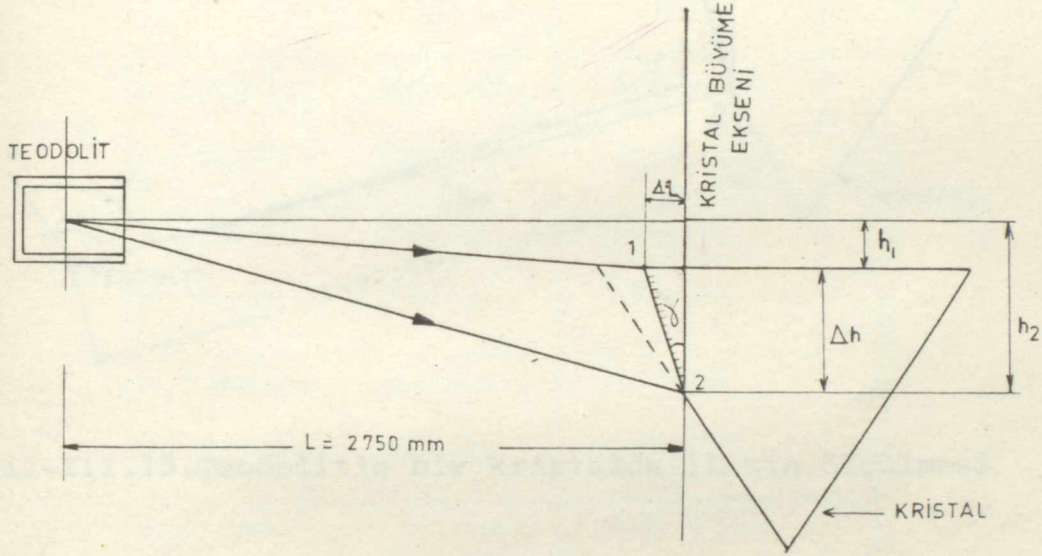
$$h_1 = L \operatorname{tg}(z_1 - 100)$$

$$h_2 = L \operatorname{tg}(z_2 - 100)$$

$$\begin{aligned} h_1 &= L \operatorname{tg}(z_1 - 100) \\ h_2 &= L \operatorname{tg}(z_2 - 100) \end{aligned}$$

$$h_2 - h_1 = L [\operatorname{tg}(z_2 - 100) - \operatorname{tg}(z_1 - 100)] = \Delta h \quad (\text{III.1})$$

bağıntısından ayrı ayrı her kristal için hesaplanmıştır (Şekil-III.14).



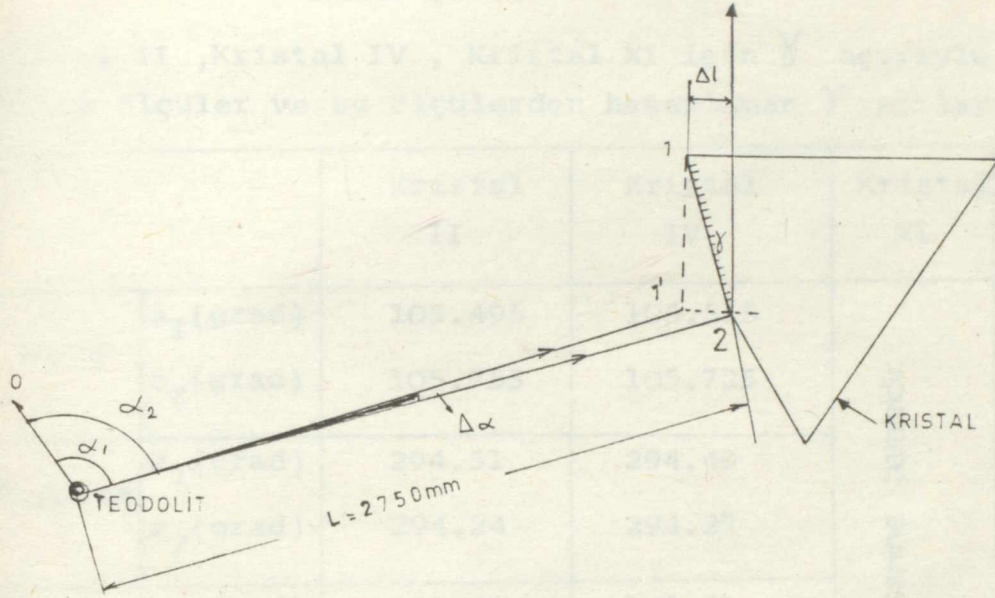
Şekil-III.14. Teodolitle bir kristalde Δh nin ölçülmesi

2°- ΔL değerinin ölçülmesi

Kristal üzerinde ΔL büyüklüğü ise teodolitin 1 ve 2 noktalarına uygulanması sırasında ölçülen α_1 ve α_2 yatay açıların farkı olan $\Delta\alpha$ ve L değerlerinden

$$\Delta L = \frac{\pi \cdot L \cdot \Delta\alpha}{180^\circ} \quad (\text{III.2})$$

bağıntısıyla hesaplanabilir (Şekil-III.15).



Şekil-III.15. Teodolitle bir kristalde ΔL nin ölçülmesi

Her kristal için bulunan ΔL ve Δh değerlerinden ve

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{\Delta L}{\Delta h} \quad (\text{III.3})$$

bağıntısından γ açısı derece duyarlıkla belirlenmiştir.

Büyüttüğümüz kristallerden kristal II ,kristal IV ,ve kristal XI için γ açısıyla ilgili ölçüler ve III.1 , III.2 , III.3 bağıntılarıyla hesaplanan γ açıları Tablo-III.4 te verilmiştir.

III.2.5. KRİSTALLERİN YÖNELMESİ VE SONUÇ

Kristal büyütme sistemimizde nota dibinde katılaştırılacak erimiş malzemenin çok küçük bir miktarı ,

TABLO-III.4

Kristal II ,Kristal IV , Kristal XI için γ açısıyla ilgili ölçüler ve bu ölçülerden hesaplanan γ açıları.

		Kristal II	Kristal IV	Kristal XI
I.Durum	z_1 (grad)	105.495	105.515	Bu kristalin (111) düzlemi kristal büyüme eksenine paraleldir.
	z_2 (grad)	105.755	105.725	
II.Durum	z_1 (grad)	294.51	294.49	
	z_2 (grad)	294.24	294.27	
400-II. Durum	z_1 (grad)	105.49	105.51	
	z_2 (grad)	105.76	105.73	
Ortalama	z_1 (grad)	105.4925	105.5125	
	z_2 (grad)	105.7575	105.7275	
I.Durum	α_1 (grad)	113.85	113.86	
	α_2 (grad)	113.72	113.625	
	α (grad)	0.13	0.235	
II.Durum	α_1 (grad)	313.845	313.855	
	α_2 (grad)	313.715	313.62	
	α (grad)	0.13	0.235	
Ortalama	α (grad)	0.13	0.235	
Δh (mm)		11.53	9.561	
Δl (mm)		5.615	10.141	
γ (derece)		26	47.3	0

kendisinin üzerinde bulunan katılaşmamış eriyik için kristalin büyümesinde çekirdek(tohum) kristal olarak davranacaktır. Eriyiğinin tamamı katılaştırıldığında elde edilecek tek kristalin yönelmesi çekirdek kristalin yönelmesinde olmalıdır. Buna göre ilk katılaştırma yani soğuma eğrisinin başlangıcı kristal büyütme sistemimizde çekirdek kristalin ilk 20 dakikada oluşacağını düşünerek, sistemimizde büyütülen her kristal için

$$B = \frac{271(^{\circ}\text{C}) - T(^{\circ}\text{C})}{20\text{dak}} \quad (\text{III.4})$$

şeklinde bir B parametresi tanımlanmıştır. Burada T her kristalin çekilmesi sırasında 271°C yi göstermesinden 20 dakika sonra, termoelektrik çiftten okunan sıcaklıktır.

Aynı potada büyütülen kristallerin yönelmesine etkin olabilecek etkenler olarak

- 1^o - Kullanılan malzemenin saflığı ve miktarı
- 2^o - Potanın fırın içindeki iniş hızı
- 3^o - B parametresi

düşünülmüştür. Çalışmamızda büyütülen 18 kristalden 16 sında aynı miktarda (17g) ve aynı saflıkta (%99.6) malzeme kullanılmış , yönelme yalnız bu 16 kristal için incelenmiştir. Bu 16 kristalden her birinde potanın fırın içindeki iniş hızı v, B parametresi ve γ açısı belirlenmiş ve bunların hepsi Tablo-III.5 te gösterilmiştir. Bu tabloda kristal trigonal ve kristal büyüme eksenleri arasında kalan ve

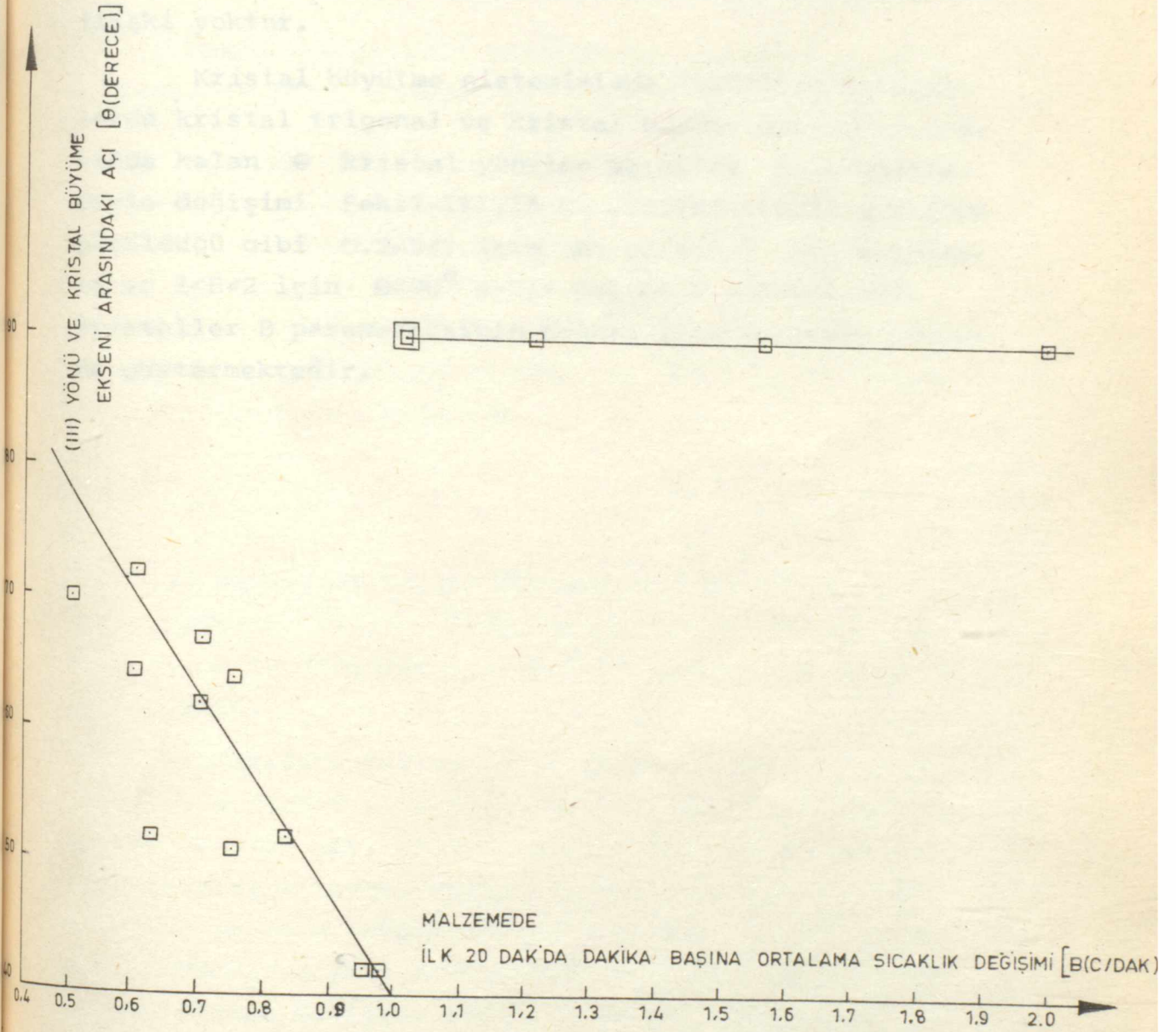
$$\theta = 90^{\circ} - \gamma$$

bağıntısıyla tanımlanan θ açı değerleri de her kristal

TABLO-III.5.

Büyütülen 16 kristal için kristal çekme hızı, B parametresi ve kristal yönelme açıları .

Kristal No.	v (mm/h)	B ($^{\circ}\text{C}/\text{dak}$)	γ (derece)	$90^{\circ}-\gamma=\theta$
I	14.8	0.6	18	72
II	19.4	0.75	26.1	63.9
III	14.6	1.2	0	90
IV	23.4	0.95	47.3	42.7
V	21	1.0	0	90
VI	27.5	0.83	38.5	51.5
VII	15	0.63	38	52
VIII	111.5	0.975	48	42
IX	17	0.6	25.5	64.5
X	18	1.55	0	90
XI	15.6	1.975	0	90
XII	17.5	1.0	0	90
XIII	16.5	0.7	33	67
XIV	19	0.7	27.8	62.2
XV	14.5	0.50	19.9	70.1
XVI	20	0.75	38.8	51.2



Şekil-III.16. θ nın B ye bağlı değişimi.

için verilmiştir.

Tablo-III.5 ten görüldüğü gibi γ veya θ yönelme açıları ve v kristal çekme hızları arasında düzgün bir ilişki yoktur.

Kristal büyütme sistemimizde büyütülen kristallerde kristal trigonal ve kristal büyüme eksenleri arasında kalan θ kristal yönelme açısının B parametresiyle değişimi Şekil-III.16 da verilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi $0.5 < B < 1$ için θ açısı B ile azalmakta ve $1 < B < 2$ için $\theta = 90^\circ$ sabit değerini almakta yani kristaller B parametresinin değeri için tercihli yönelme göstermektedir.

IV.BİZMUT TEK KRİSTALLERİNİN SEEBECK KATSAYILARI

IV.1.SEEBECK KATSAYILARI ELEKTRİKSEL İLETKENLİK VE TAŞIYICILARIN FERMİ ENERJİLERİ

Seebeck 1821 de Bizmut-Antimon termoçiftinde bugün kendi adı ile anılan olayı bulmuştur.Olay bir kristale dışardan bir sıcaklık gradyenti uygulandığında kristalin iki ucu arasında bir elektromotor kuvvetin oluşması yani kristal boyunca bir elektrik alanın ortaya çıkmasıdır.Bu alanın şiddeti ve kristale uygulanan sıcaklık gradyenti arasında

$$\vec{E} = S \vec{\nabla}_T T \quad (IV.1)$$

ilişkisi vardır.Bu ilişki Boltzmann denkleminde çıkarılabilir.Kesim IV.1.1. de Boltzmann denkleminin,kesim IV.1.2. de bu denklemden IV.1 bağıntısının çıkarılışı verilmiştir.

Yukarıdaki bağıntıda S,mutlak Seebeck katsayısı tensörüdür.Bizmut yarımetalinde Seebeck olayı diğer fiziksel olaylar gibi anizotropiktir.Anizotropikliğin nedeni kristal trigonal eksen ve ona dik doğrultudaki elektron ve hole mobilite tensör bileşenlerinin farklı olmasındandır.Bizmut kristalinde herhangi bir doğrultudaki elektron mobilite tensör bileşeni aynı doğrultudaki hole mobilite tensör bileşeninden her zaman büyüktür.Yani kristalde iletim mekanizmasına elektronlar hakimdir.Bunun sonucu olarak bu kristallerde Seebeck katsayıları negatiftir.

Kesim IV.1.3. te mutlak Seebeck katsayısı ve

Peltier katsayısı arasındaki ilişki ve kesim IV.1.4. te iki band modeline göre mutlak Seebeck katsayılarından elektron ve hollerin Fermi enerjilerinin hesaplanması açıklanmıştır.

IV.1.1.BOLTZMANN DENKLEMİ

Kristallerde iletim mekanizması Boltzmann denklemiyle açıklanabilir. Bir t zamanında, $d^3\vec{r}$ hacim elemanı içinde bulunan serbest taşıyıcıların sayısı için

$$dN = \frac{1}{4\pi^3} f(\vec{k}, \vec{r}, t) d^3\vec{k} d^3\vec{r} \quad (IV.2)$$

bağıntısı geçerlidir. Bağıntıdaki $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$ ye taşıyıcıların genel dağılım fonksiyonu denir, burada $\vec{k}$ serbest taşıyıcıların dalga vektörünü göstermektedir.

Dışardan kristale elektrik alan uygulanır veya kristal üzerinde bir sıcaklık gradyenti oluşturulursa, kristal içindeki serbest yük taşıyıcıları, elektrik alan ve sıcaklık gradyentinden gelen kuvvetlerin etkisinde ivmelenirler. Aynı zamanda dış alandan kazanılan enerjinin bir kısmını çarpışmalar yolu ile kristal örgüye aktarırlar.

Kararlı duruma ulaşıldığında, genel dağılım fonksiyonun zamana göre türevi sıfırdır.

Bir katı içinde serbest yük taşıyıcıları δt zaman aralığı içinde $\vec{F}$ dış kuvvetinin etkisinde kalırsa, serbest taşıyıcıların konumu($\vec{r}$) ve dalga($\vec{k}$) vektörleri

$$\vec{k} + \frac{d\vec{k}}{dt} \delta t$$

$$\vec{r} + \vec{v} \delta t$$

olur. Buna göre dış kuvvetlerin etkisiyle f genel dağılım fonksiyonundaki değişme

$$\delta f^{(e)} = f(\vec{k} + \frac{d\vec{k}}{dt}\delta t, \vec{r} + \vec{v}\delta t, t + \delta t) - f(\vec{k}, \vec{r}, t) \quad (IV.3)$$

dir. İki veya daha fazla değişkenli bir fonksiyon için Taylor açılımı⁽¹⁷⁾ kullanılırsa

$$f(\vec{k} + \frac{d\vec{k}}{dt}\delta t, \vec{r} + \vec{v}\delta t, t + \delta t) = f(\vec{k}, \vec{r}, t) + (\frac{d\vec{k}}{dt}\vec{\nabla}_{\vec{k}}f + \vec{v}\vec{\nabla}_{\vec{r}}f)\delta t + (\frac{\partial f}{\partial t})\delta t \quad (IV.4)$$

elde edilir. Bu son iki bağıntıdan

$$\delta f^{(e)} = (\vec{k}\vec{\nabla}_{\vec{k}}f + \vec{v}\vec{\nabla}_{\vec{r}}f)\delta t + (\partial f/\partial t)\delta t \quad (IV.5)$$

bulunur. Kararlı durumda $\partial f/\partial t = 0$ dir. Bu olayda dış kuvvetlerin etkisiyle f dağılım fonksiyonunda meydana gelen değişme, çarpışma süreçlerinin f de meydana getirdiği değişme ile dengelenir. Yani

$$\delta f^{(e)} = \delta f^{(c)} = (\frac{\partial \vec{k}}{\partial t} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}}f + \vec{v}\vec{\nabla}_{\vec{r}}f)\delta t \quad (IV.6)$$

dir. $\delta t \rightarrow 0$ limit durumunda

$$\frac{\delta f^{(c)}}{\delta t} = \frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}}f + \vec{v}\vec{\nabla}_{\vec{r}}f = \frac{\vec{F}}{\hbar} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}}f + \vec{v}\vec{\nabla}_{\vec{r}}f \quad (IV.11)$$

veya

$$\frac{\delta f^{(c)}}{\delta t} = \frac{e\vec{E}}{\hbar} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}}f + \vec{v}\vec{\nabla}_{\vec{r}}f \quad (IV.7)$$

elde edilir.

Denge durumunda $\frac{\delta f^{(c)}}{\delta t} = 0$, dağılım fonksiyonu f ve denge dağılım fonksiyonu f_0 arasında

$$\frac{\partial f^c}{\partial t} = - \frac{(f - f_0)}{\tau(\epsilon)} \quad (\text{IV.8})$$

bağıntısı geçerlidir⁽¹⁸⁾, burada τ relaksasyon zamanıdır.
IV.7 yerine

$$\frac{e\vec{E}\vec{\nabla}_k f}{\hbar} + \vec{v} \vec{\nabla}_r f = - \frac{f - f_0}{\tau} \quad (\text{IV.9})$$

yazılabilir.

IV.1.2.ELEKTRİKSEL İLETKENLİK VE SEEBECK KATSAYISI

Kristale uygulanan elektiksel alan küçükse, genel dağılım fonksiyonu f , denge dağılım fonksiyonu f_0 ra eşit alınabilir:

$$\vec{\nabla}_k f \approx \vec{\nabla}_k f_0$$

ve

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_k f_0 &= \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \vec{\nabla}_k \epsilon \\ \vec{\nabla}_k f &= \hbar \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \vec{v} \end{aligned} \quad (\text{IV.10})$$

yazılabilir. Yine kristale uygulanan sıcaklık gradyenti küçük ve üniformsa

$$\vec{v} \vec{\nabla}_r f \approx \vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial T} \vec{\nabla}_r T \quad (\text{IV.11})$$

yaklaşımı geçerlidir. IV.10 ve IV.11 bağıntıları IV.9 da kullanılır ve uygun düzenleme yapılırsa

$$f = f_0 - e\tau \vec{v} \vec{E} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} - \tau \vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial T} \vec{\nabla}_r T \quad (\text{IV.12})$$

yaklaşımı elde edilir. Buna göre katının $\vec{J}$ akım yoğunluğu için

$$\vec{J} = \int e f \vec{v}_K dN \quad (\text{IV.13})$$

bağıntısı geçerlidir. Birim hacimdeki ($d^3\vec{r}=1$) akım yoğunluğu göz önüne alınır ve denge durumunda

$$\int \vec{v}_K f_0 dN \equiv 0 \quad (\text{IV.14})$$

olduğu düşünülürse ; IV.14 , IV.12 ve IV.2 den

$$\vec{J} = \frac{e^2 \tau}{4 \pi^3} \int \vec{v} (\vec{v} \cdot \vec{E}) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\vec{k} + \frac{e \tau}{4 \pi^3} \int \vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial T} \vec{v}_F T d\vec{k} \quad (\text{IV.15})$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntıda birinci integral öz iletkenliği (σ) verir, ve $\vec{v}_F T = 0$ için

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} = \frac{e^2 \tau}{4 \pi^3} \int \vec{v} \cdot \vec{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\vec{k} \vec{E}$$

veya

$$\sigma = \frac{e^2 \tau}{4 \pi^3} \int \vec{v} \cdot \vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\vec{k} = \frac{e^2 \tau}{4 \pi^3} \int \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}} \right)^2 \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\vec{k} \quad (\text{IV.16})$$

bağıntısı elde edilir. IV.15 bağıntısında $\vec{E} = 0$ için

$$\vec{J} = \frac{e \tau}{4 \pi^3} \int \vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial T} \vec{v}_F T d\vec{k} \quad (\text{IV.17})$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı kristalde termoelektrik gücün varlığını gösterir. IV.17 bağıntısı

$$\vec{J} = \left(\frac{e \tau}{4 \pi^3} \int \vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial T} d\vec{k} \right) \vec{v}_F T \quad (\text{IV.18})$$

şeklinde yazılabilir. Bu elektrik akıma karşılık gelen bir elektrik alan olacağına göre IV.18 bağıntısı

$$\vec{E} = S_0 \vec{\nabla}_T T \quad (IV.19)$$

şeklinde yazılabilir. Bağıntıdaki S_0 ra kristalin mutlak Seebeck katsayısı denir.

IV.1.3. SEEBECK VE PELTIER KATSAYILARI ARASINDAKİ İLİŞKİ

İki ayrı kristalin eklem yerinden bir I elektrik akımı geçerse eklemdeki ısı soğurulması (veya açığa çıkması) için

$$q = - I^2 R_j - \Pi_{ab} I_{ab} \quad (IV.20)$$

bağıntısı geçerlidir. Burada

$$I^2 R_j = \text{Joule ısısı}$$

$$\Pi_{ab} I_{ab} = \text{Peltier ısısı}$$

ve

$$R_j = \text{eklem direnci}$$

$$\Pi_{ab} = \text{Peltier katsayısı}$$

dır. Peltier katsayısı ve Seebeck katsayısı S_{ab} arasındaki ilişki

$$\Pi_{ab} = T S_{ab} \quad (IV.21)$$

dir⁽¹⁹⁾.

IV.1.4. PARABOLOİD İKİ BAND MODELİ İÇİN ELEKTRON VE HOLLERİN FERMİ ENERJİLERİNİN HESAPLANMASI

Bir kristalin mutlak yani toplam Seebeck katsayısı için

$$S = \frac{\sigma_e S_e + \sigma_h S_h}{\sigma_e + \sigma_h} \quad (\text{IV.22})$$

bağıntısı vardır⁽¹⁸⁾. Burada S_e elektronların ve S_h hollerin Seebeck katsayılarıdır. Yönden bağımsız olan bu katsayılarla sırasıyla elektronların ve hollerin kısmi Seebeck katsayıları denir. σ_e ve σ_h de elektron ve hollere ait iletkenlik tensörleridir.

Yarımetallerde Seebeck katsayısı yöne bağımlıdır. Bunun nedeni, birbirine eşit olmayan elektron ve hole mobilitelerinin yöne bağlı değişmesindendir. Bizmut kristalinde trigonal eksene paralel ve dik doğrultudaki mutlak Seebeck katsayıları, o doğrultudaki iletkenlikler cinsinden IV.22 bağıntısını kullanarak

$$S_{\parallel} = \frac{(\sigma_e)_{\parallel} S_e + (\sigma_h)_{\parallel} S_h}{(\sigma_e)_{\parallel} + (\sigma_h)_{\parallel}} \quad (\text{IV.23})$$

$$S_{\perp} = \frac{(\sigma_e)_{\perp} S_e + (\sigma_h)_{\perp} S_h}{(\sigma_e)_{\perp} + (\sigma_h)_{\perp}}$$

şeklinde yazılabilir⁽²⁰⁾. Burada $(\sigma_e)_{\parallel}, (\sigma_e)_{\perp}$ trigonal eksene paralel ve dik doğrultuda elektronlara ait elektriksel iletkenlik tensör bileşenleridir.

Genel olarak bir kristalde elektron ve hole akım yoğunluğu veya birim zamanda elektronlar veya holler tarafından iletilen yük yoğunlukları için

$$\begin{aligned} \vec{J}_e &= eN \vec{v}_e \\ \vec{J}_h &= eP \vec{v}_h \end{aligned} \quad (\text{IV.24})$$

bağıntısı geçerlidir. Burada N ve P sırasıyla birim hacimdeki elektron ve hollerin sayıları, $\vec{v}_e$ ve $\vec{v}_h$ ortalama vektör hızlarıdır. Ayrıca elektron ve hollerin ortalama hızları ile kristale uygulanan $\vec{E}$ elektrik alanı arasında

$$\begin{aligned}\vec{v}_e &= \mu \vec{E} \\ \vec{v}_h &= \nu \vec{E}\end{aligned}\quad (\text{IV.25})$$

ilişkisi vardır⁽²¹⁾. Burada μ ve ν sırasıyla elektronların ve hollerin mobiliteleridir. Kristale bir $\vec{E}$ elektrik alanı uygulandığında kristalde meydana gelen toplam akım yoğunluğu $\vec{J}$ için

$$\vec{J} = e(N \mu + P \nu) \vec{E} = \sigma \vec{E} \quad (\text{IV.26})$$

bağıntısı geçerlidir. Bu bağıntıdan elektriksel iletkenlik için

$$\sigma = e(N \mu + P \nu) \quad (\text{IV.27})$$

yazılabilir.

Bizmut gibi anizotropik bir kristalde trigonal eksene paralel ve ona dik doğrultudaki iletkenlik tensörleri için ($N=P$):

$$\begin{aligned}\sigma_{\parallel} &= eN(\mu_{\parallel} + \nu_{\parallel}) = (\sigma_e)_{\parallel} + (\sigma_h)_{\parallel} \\ \sigma_{\perp} &= eN(\mu_{\perp} + \nu_{\perp}) = (\sigma_e)_{\perp} + (\sigma_h)_{\perp}\end{aligned}\quad (\text{IV.28})$$

bağıntısı geçerlidir. Kısaca iletkenlik tensör bileşenleri ve mobilite tensör bileşenleri arasında

$$\begin{aligned}
 (\sigma_e)_{\parallel} &= eN(\mu)_{\parallel} \\
 (\sigma_e)_{\perp} &= eN(\mu)_{\perp} \\
 (\sigma_h)_{\parallel} &= eN(\nu)_{\parallel} \\
 (\sigma_h)_{\perp} &= eN(\nu)_{\perp}
 \end{aligned} \tag{IV.29}$$

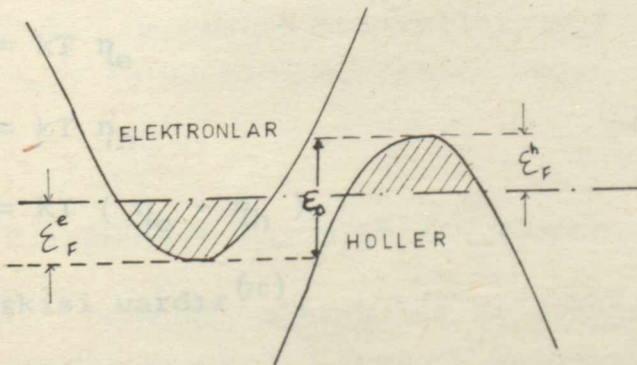
ilişkisi vardır. Bu ilişki IV.23 te kullanılırsa, trigonal eksene paralel ve dik doğrultulardaki mutlak Seebeck katsayıları

$$S_{\parallel} = \frac{(\mu/\nu)_{\parallel} S_e + S_h}{(\mu/\nu)_{\parallel} + 1} \tag{IV.30}$$

$$S_{\perp} = \frac{(\mu/\nu)_{\perp} S_e + S_h}{(\mu/\nu)_{\perp} + 1} \tag{IV.31}$$

şeklinde ifade edilir.

Yarımetallerde iki band modeli basitçe, şematik olarak Şekil-IV.1 deki gibi gösterilebilir. Bu şekilde



Şekil-IV.1. Yarı metallerin iki band modeli

ξ_F^e ile elektronların ve ξ_F^h ile hollerin enerjileri ve ξ_0 ile de band çakışması enerjisi ifade edilmiştir.

Relaksasyon zamanı yönden bağımsızsa yani

$$\tau = \tau_0 \varepsilon^{-s}$$

şeklinde yalnız enerjiye bağımlı ise ^(20,22), iki band modelinde elektron ve hollerin kısmi Seebeck katsayıları için

$$S_e = \frac{k}{e} \left[\frac{(\frac{5}{2} + s) F_{3/2} + s(\eta_e)}{(\frac{3}{2} + s) F_{1/2} + s(\eta_e)} \right] - \eta_e$$

$$S_h = \frac{k}{e} \left[\frac{(\frac{5}{2} + s) F_{1/2} + s(\eta_h)}{(\frac{3}{2} + s) F_{1/2} + s(\eta_h)} \right] - \eta_h$$

(IV.32)

bağıntıları yazılabilir ^(20,22,23). Bu bağıntıdaki $F_n(\eta)$ Fermi integralini ifade etmektedir. Bağıntıdaki η_i lerle ξ_F^e , ξ_F^h ve ξ_0 arasında

$$\xi_F^e = kT \eta_e$$

$$\xi_F^h = kT \eta_h$$

(IV.33)

$$\xi_0 = kT (\eta_e + \eta_h)$$

ilişkisi vardır ⁽²⁰⁾.

IV.2.DENEYSEL ÇALIŞMA

Bizmutun mutlak Seebeck katsayıları trigonal eksen ve ona dik (çoğu kez binary eksen) doğrultusunda

pek çok araştırmacı tarafından değişik sıcaklık aralıklarında ölçülmüştür. Yapılan bu deneysel çalışmalar Tablo-IV.1. de özetlenmiştir.

TABLO-IV.1.

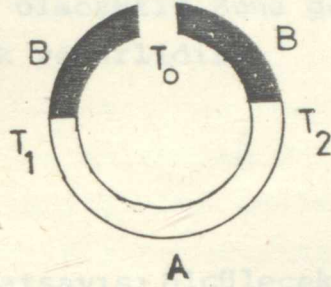
Bizmutun mutlak Seebeck katsayıları ile ilgili yapılmış deneysel çalışmalar.

Sıcaklık aralığı ($^{\circ}\text{K}$)	Kaynak
0.04 - 3	Uher ve Partt ⁽²⁴⁾
1.8 - 100	Boxus ve Issi ⁽²⁵⁾
80 - 300	Gallo ve arkadaşları ⁽²³⁾
300 - 540	İvanov ve Levitskiy ⁽²⁶⁾

Tarafımızdan yapılan çalışmada, $139. - 350^{\circ}\text{K}$ sıcaklık aralığında, büyüttüğümüz Bizmut tek kristallerinde trigonal eksen ve ona dik doğrultudaki mutlak Seebeck katsayıları ölçülmüştür. Kullanılan ölçü yöntemi IV.2.1. de, örnek kristaller IV.2.2. de, deneydüzeneği IV.2.3. te ve elde edilen sonuçlar IV.2.4. te verilmiştir.

IV.2.1. SEEBECK KATSAYISININ ÖLÇÜLMESİ

Deneysel olarak bir kristalin Seebeck katsayısı bir başka kristalin Seebeck katsayısına göre ölçülebilir. Şekil-IV.2 deki gibi, A ve B kristallerinden meydana gelen bir sistemin eklem(junction) yeri birbirinden farklı iki sıcaklıkta ise devrenin iki açık ucu arasında bir elektromotor kuvvet oluşur. Bu elektromotor kuv-



Şekil-IV.2.

vet ve iki kristalin Seebeck katsayıları arasındaki ilişki IV.19 bağıntısından çıkarılabilir. Üstünde sıcaklık gradyenti bulunan homogen bir kristal için

$$\vec{E} = S \vec{\nabla}_T T \quad (IV.19)$$

veya

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{l} = \int S dT \quad (IV.34)$$

bağıntıları geçerlidir. Burada $\oint$, adı geçen kristallerin iki ucu arasında oluşan elektromotor kuvvettir. Şekil-IV.2 deki devre boyunca elektromotor kuvvet için

$$\Delta \oint = \int_0^1 S_B dT + \int_1^2 S_A dT + \int_2^0 S_B dT$$

veya

$$\begin{aligned} \Delta \oint &= \int_2^1 S_B dT + \int_1^2 S_A dT = \int_{T_1}^{T_2} (S_A - S_B) dT = \int_{T_1}^{T_2} S_{AB} dT \\ &= S_{AB} (T_2 - T_1) \end{aligned} \quad (IV.35)$$

bağıntısı geçerli olacaktır. Buna göre S_{AB} yi ölçmek için $\Delta\phi$ ve ΔT yi ölçmek yeterlidir;

$$S_{AB} = \frac{\Delta\phi}{\Delta T} \quad (IV.36)$$

Seebeck katsayısı ölçülecek kristalin şekli düzgün dikdörtgen prizma veya silindir çubuk şeklinde seçilir. Kristal örneğin alt ucu T_1 ve üst ucu T_2 sıcaklığında tutulur. T_1 ve T_2 sıcaklıkları kristalin alt ve üst uçlarına tutturulan termoelektrik çiftlerle ; sıcaklık gradyentinin kristalde meydana getirdiği elektromotor kuvvet ise termoelektrik çiftin aynı olan uçlarından ölçülür.

Bu yöntemle yapılan ölçülere , örnek ve termoelektrik çift arasındaki kontakt iyi değilse hata girer.

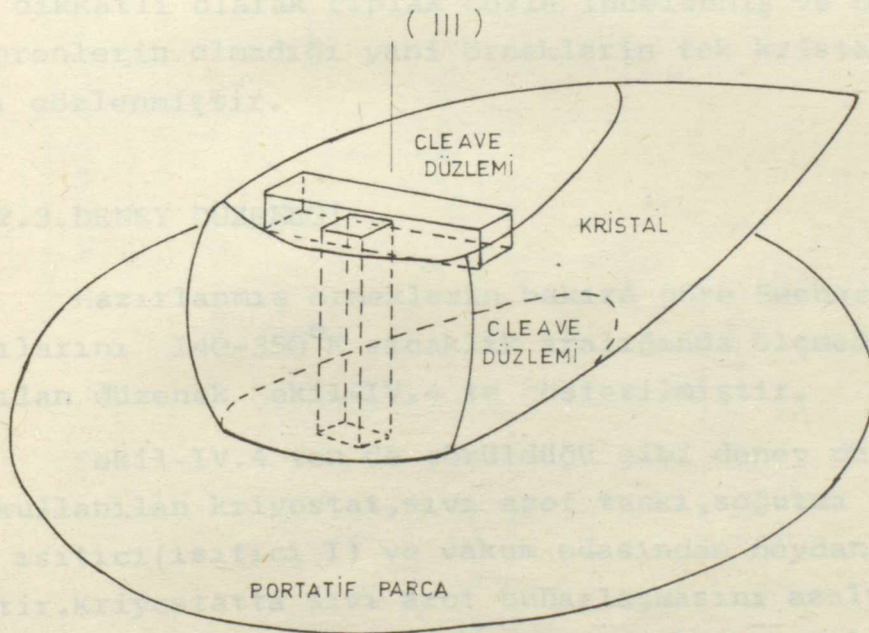
Isısal kontaklardan gelebilecek hatalar , örneğe küçük delikler açmak ve termoçiftleri içine yerleştirmekle , örneğin kristal yapısını bozmayacak şekilde termoelektrik çiftleri örneğe lehimlemekle ve mümkün olduğu kadar ince termoelektrik çiftler kullanmakla giderilebilir.

IV.2.2.ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI

Seebeck katsayısının ölçülmesinde elde edilen deneysel verilerin yorum ve güvenirliği , denek kristalin yani örneğin hazırlanma koşullarına bağlıdır. Örnek kristallerin hazırlanması iki aşamalı bir iştir. Birinci aşama kristalin büyütülmesi ; ikinci aşama ise büyütül-

müş kristalden istenilen özelliklerde örneklerin hazırlanmasıdır.

Bu çalışmada yeterince saf(%99.9999) Bizmut maleden Bölüm-III te anlatılan yöntemle büyütölmüş ve iki taraftan yarılmış(cleave edilmiş) bir tek kristal kullanılmıştır.Seçilmiş bu kristalde yarılma(cleave)düzlemlerin pürüzsüzlüğü ve birbirine paralelliğı gözlenmiştir.Bu gözlemler kristalin tek kristal olduğunu kanıtlamıştır.Bu kristalden Seebeck katsayılarının ölçümünde kullanılacak iki örneğın hazırlanmasında ark kesicisi (MR Servomet SMD) kullanılmıştır.Kesme,ark kesicisinin tel kesicisi ile yapılmıştır.



Şekil-IV.3.Aynı kristalden Seebeck katsayılarının ölçülmesinde kullanılacak iki örneğın çıkarılışını gösteren şekil.

Kristal, bir cleave düzleminden kesicinin portatif bir parçasına plastik bir yapıştırıcı ile yapıştırılmış ve kuruması için 15-20 saat kadar bekletilmiştir. Seebeck katsayılarının ölçülmesinde kullanılan iki örnek, portatif kapağa yapışmış bu kristalden Şekil-IV.3 te gösterildiği gibi ark kesicisi ile çıkarılmıştır. Bu örneklerin birinde cleave yani (111) düzlemi örnek taban düzlemiyle diğerinde yan yüzle çakışır veya başka bir deyimle trigonal eksen örneğin birinde prizma taban düzlemine dik diğerinde ona paraleldir.

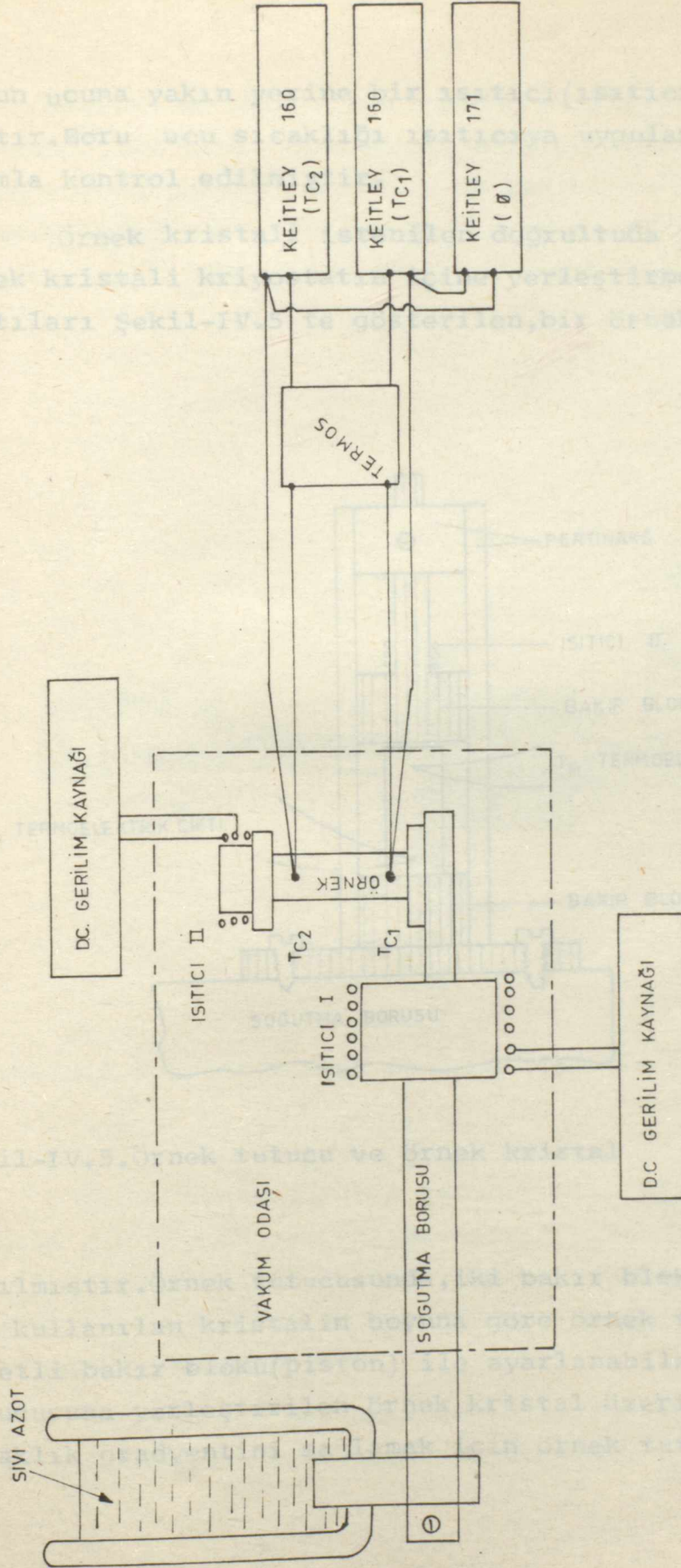
Hazırlanan örnekler daha sonra altı birim nitrik asit, altı birim asetik asit ve bir birim saf sudan meydana gelen bir çözeltide ⁽⁶⁾ dağlanmış ve temizlenmiş yani parlatılmıştır. Temizlenen bu iki örnek ayrı ayrı çok dikkatli olarak çıplak gözle incelenmiş ve örneklerde grenlerin olmadığı yani örneklerin tek kristal oldukları gözlenmiştir.

IV.2.3.DENEY DÜZENEGİ

Hazırlanmış örneklerin bakıra göre Seebeck katsayılarını 140-350°K sıcaklık aralığında ölçmede kullanılan düzenek Şekil-IV.4 te gösterilmiştir.

Şekil-IV.4 ten de görüldüğü gibi deney düzeneğinde kullanılan kriyostat, sıvı azot tankı, soğutma borusu, bir ısıtıcı (ısıtıcı I) ve vakum odasından meydana gelmiştir. Kriyostatta sıvı azot buharlaşmasını azaltmak için azot tankı et kalınlığı büyük olan paslanmaz çelikten ve vakum odasından ısı kaçaklarını minimuma düşürmek için vakum odasında et kalınlığı büyük olan pirinçten yapılmıştır.

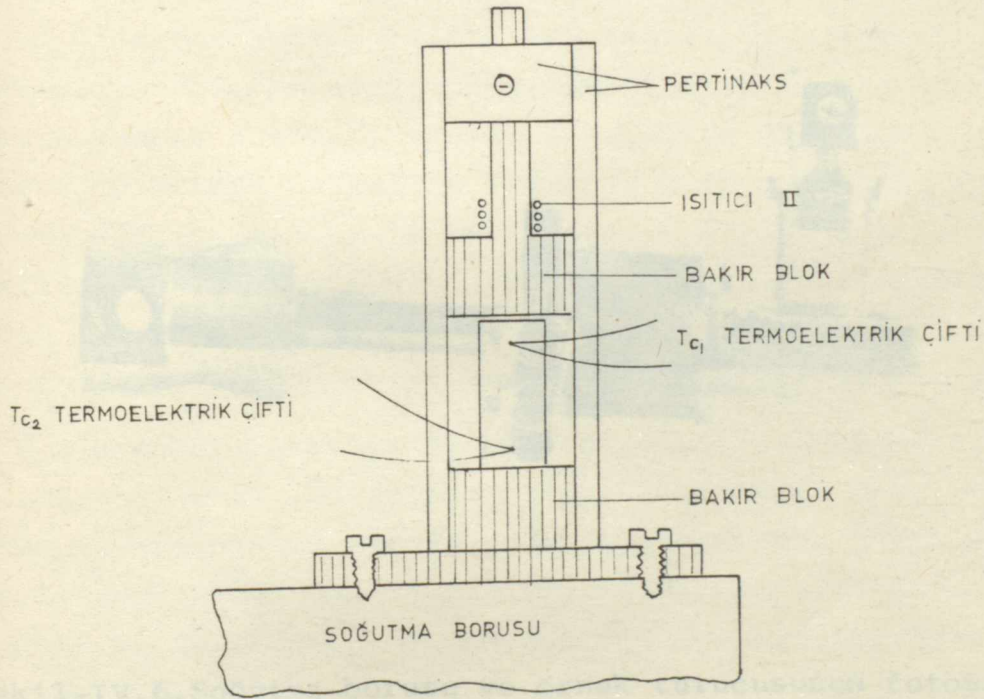
Kriyostat soğutma borusu bakırdan yapılmıştır. Bo-



Şekil-IV.4. Ölçü sisteminin blok diyagramı

runun ucuna yakın yerine bir ısıtıcı (ısıtıcı I) sarılmıştır. Boru ucu sıcaklığı ısıtıcıya uygulanan doğru akımla kontrol edilmiştir.

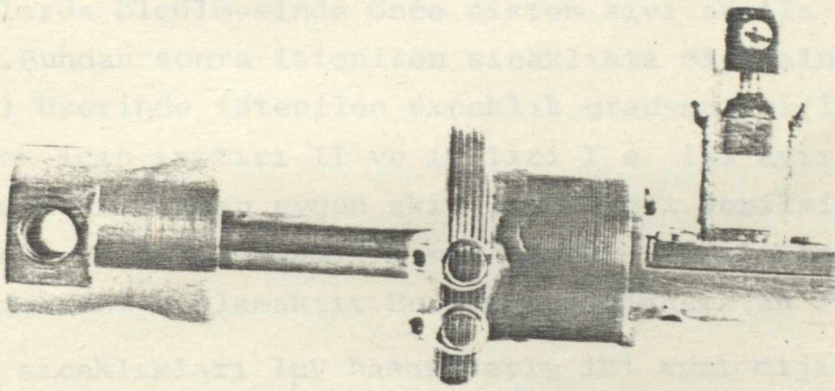
Örnek kristali istenilen doğrultuda tutmak ve örnek kristali kriyostatın içine yerleştirmek için ayrıntıları Şekil-IV.5 te gösterilen, bir örnek tutucu kul-



Şekil-IV.5. Örnek tutucu ve örnek kristal

lanılmıştır. Örnek tutucusunda, iki bakır blok arası uzaklık kullanılan kristalin boyuna göre örnek tutucunun hareketli bakır bloku (piston) ile ayarlanabilmektedir. Örnek tutucusuna yerleştirilen örnek kristal üzerine istenilen sıcaklık gradyentini sağlamak için örnek tutucunun üst

bakır blokuna on ohmluk bir direnç sarılmıştır. Örnek tutucusunda, iki bakır blok arası uzaklık kullanılan kristalin boyuna göre, hareketli olan üst bakır blok (piston) la ayarlanabilmektedir. Soğutma borusuna takılmış örnek tutucusunun bir fotoğrafı Şekil-IV.6 da gösterilmiştir.



Şekil-IV.6. Soğutma borusu ve örnek tutucusunun fotoğrafı

Örnek kristal örnek tutucusunun iki bakır bloku arasına dik olarak yerleştirilmiştir. Örnek ve temasta olduğu iki bakır blok arasındaki ısısal iletkenlik, bunların temas yüzeylerine sürülmüş olan heat sink compound malzemesiyle sağlanmıştır.

Örneğin iki ucundaki sıcaklıkları ve meydana gelen termoelektrik gücü ölçmede termoelektrik çift olarak

ince bakır-constantan telleri kullanılmıştır. Termoelektrik çiftleri örneğe tutturmadan önce gümüş boyası daha sonrapastasız lehim kullanılmıştır. Oda sıcaklığı altındaki deneme ölçülerinde lehimle daha iyi sonuç alınmış ve esas ölçülerde termoelektrik çiftler örneklerle lehimleme ile tuturulmuştur. Lehimlemede mümkün olduğu kadar az lehim kullanılmış ve termoelektrik çift-örnek kontakt yerinde kristalin kristal yapısına zarar verilmemiş veya çok az verilmiştir.

Seebeck katsayısının oda sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda ölçülmesinde önce sistem sıvı azotla soğutulmuştur. Bundan sonra istenilen sıcaklıkta ölçü almak ve kristal üzerinde istenilen sıcaklık gradyentini (10°C) elde etmek için ısıtıcı II ve ısıtıcı I e iki ayrı doğru gerilim kaynağından uygun akım şiddetleri verilmiştir. Deneyin en zor ve en önemli kısmı örnek kristal üzerinde ısı dengesini sağlamaktır. Bu denge sağlandıktan sonra T_{c1} ve T_{c2} sıcaklıkları $1\mu\text{V}$ hassasiyetle iki ayrı dijital (sayısal) voltmetre ile dolaylı olarak, kristalde meydana gelen termoelektrik güç doğrudan doğruya üçüncü bir dijital (sayısal) voltmetreden okunmuştur. Oda sıcaklığı üstündeki ölçmelerde T_{c1} sıcaklığı T_{c2} ye göre düşük (soğuk) tutulmuştur.

Termoelektrik güç ölçüleri $140-350^{\circ}\text{K}$ sıcaklık aralığında çeşitli sıcaklıklarda ölçülmüştür. Termoelektrik çiftlerin özdeş olmamalarından gelebilecek hataları gidermek için örneğin bir T_0 sıcaklığında Seebeck katsayısı şu şekilde ölçülmüştür. Örnek T_{c1} sıcaklığı sabit tutulmuş buna karşılık birbirine yakın en az üç T_{c2i} sıcaklıkları için termoelektrik güçler ölçülmüştür ($\emptyset_i$). Her ölçüden önce örneğin termal dengeye gelmesi sağlanmıştır. $\emptyset = f(T_i)$ doğrusunun eğimi en küçük kareler

yöntemi ile bir HP25 elektronik hesap makinası programlanarak hesaplanmıştır. T_o , ölçme sıcaklığı T_{cl} ve T_{c2i} termočiftlerinden okunan sıcaklıklar yardımıyla

$$T_o = \frac{\frac{(T_{c2i})_{\max} + (T_{c2i})_{\min}}{2} + T_{cl}}{2} \quad (IV.37)$$

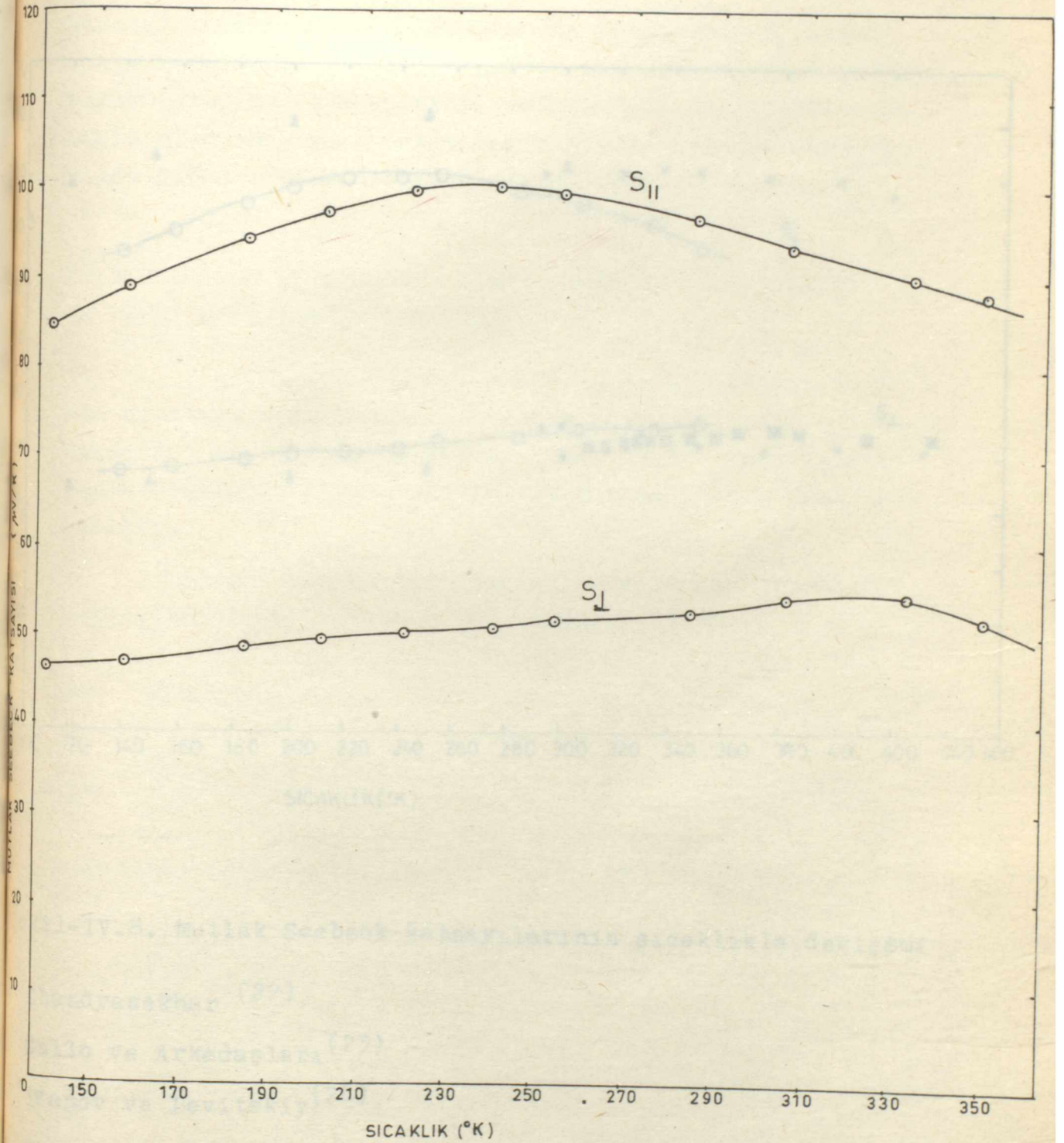
formülünü kullanarak hesaplanmıştır. Adı geçen doğrunun eğimi T_o ölçme sıcaklığında örneğin bakıra göre Seebeck katsayısını verir.

IV.2.4.DENEY SONUÇLARI

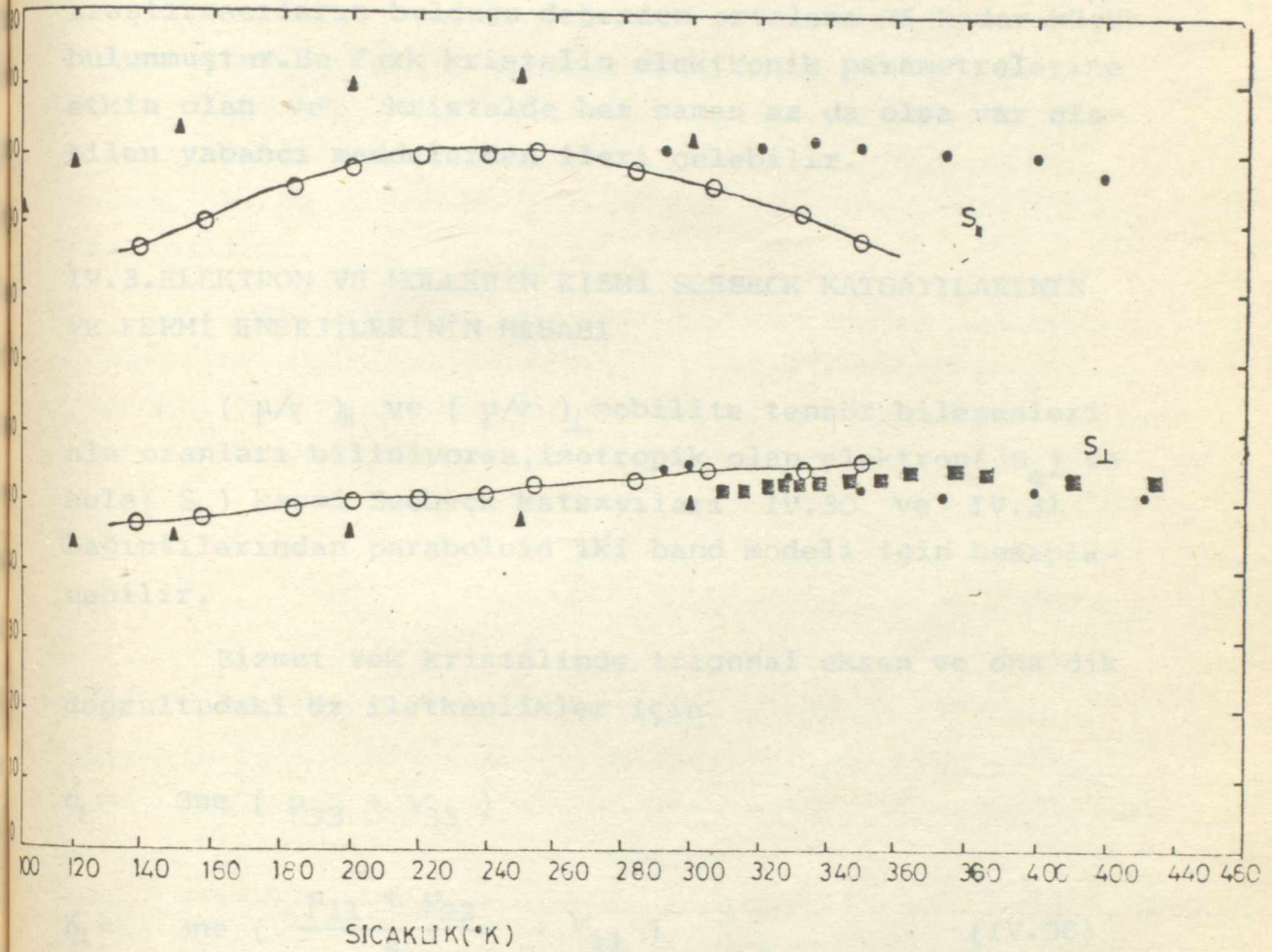
Deneyde aynı Bizmut tek kristalinden ark kesici- siyle dikdörtgen prizma şeklinde çıkarılan iki örnek kristal kullanılmıştır. Birinci örnekte trigonal eksen prizma taban düzlemine dik; ikinci örnekte ise trigonal eksen prizma taban düzlemine paraleldir. Birinci örnekte Bizmut kristalinin trigonal eksenine paralel ($S_{\parallel}$) ve ikinci örnekte dik Seebeck ($S_{\perp}$) katsayıları 139-350°K sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Bizmutun mutlak Seebeck katsayıları $S_{\parallel}$ ve $S_{\perp}$, bakırın ölçü alınan sıcaklıktaki mutlak Seebeck katsayısı çıkarılmakla bulunmuştur. Bulunan Seebeck katsayılarının sıcaklıkla değişimi Şekil-IV.7 de verilmiştir.

Bu çalışmada ve daha önce bu sıcaklık aralığında başka araştırmacılar^(22,23,26) tarafından ölçülmüş mutlak Seebeck katsayılarının sıcaklıkla değişimi Şekil-IV.8 de verilmiştir.

Bu çalışmada trigonal eksene dik doğrultuda ölçülen Seebeck katsayısı $S_{\perp}$ başka araştırmacıların bulduğu değerlerle iyi bir uyum içindedir. Trigonal eksene



Şekil-IV.7. Bizmut tek kristalinde trigonal eksene dik(S_I) ve paralel(S_{II}) mutlak Seebeck katsayıları nın sıcaklıkla değişimi.



Şekil-IV.8. Mutlak Seebeck katsayılarının sıcaklıkla değişimi

- Chandrasekhar (22)
- Gallo ve Arkadaşları (23)
- Ivanov ve Levitskiy (26)
- Bu çalışma

paralel doğrultuda ölçülen Seebeck katsayısı $S_{\parallel}$ başka araştırmacıların bulduğu değerden ortalama %5 kadar küçük bulunmuştur. Bu fark kristalin elektronik parametrelerine etkin olan ve kristalde her zaman az da olsa var olabilen yabancı maddelerden ileri gelebilir.

IV.3.ELEKTRON VE HOLLERİN KİSMİ SEEBECK KATSAYILARININ VE FERMİ ENERJİLERİNİN HESABI

$(\mu/v)_{\parallel}$ ve $(\mu/v)_{\perp}$ mobilite tensör bileşenlerinin oranları biliniyorsa, izotropik olan elektron (S_e) ve hole (S_h) kısmi Seebeck katsayıları IV.30 ve IV.31 bağıntılarından paraboloid iki band modeli için hesaplanabilir.

Bizmut tek kristalinde trigonal eksen ve ona dik doğrultudaki öz iletkenlikler için

$$\sigma_{\parallel} = 3ne (\mu_{33} + v_{33})$$

$$\sigma_{\perp} = 3ne \left(\frac{\mu_{11} + \mu_{22}}{2} + v_{11} \right) \quad (IV.38)$$

bağıntısı geçerlidir.⁽²⁷⁾ Bu ve IV.28 bağıntısından

$$\left(\frac{\sigma_e}{\sigma_h} \right)_{\parallel} = \frac{\mu_{33}}{v_{33}} = \left(\frac{\mu}{v} \right)_{\parallel} = L_{\parallel} \quad (IV.39)$$

$$\left(\frac{\sigma_e}{\sigma_h} \right)_{\perp} = \frac{\mu_{11} + \mu_{22}}{2v_{11}} = \left(\frac{\mu}{v} \right)_{\perp} = L_{\perp}$$

bağıntıları yazılabilir.

Pek çok araştırmacı, galvonomagnetik ölçülerden

Bizmut kristalinin V_{11} , μ_{11} , μ_{22} , μ_{33} mobilite tensör bileşenlerini hesaplamıştır^(28,29,30). Trigonal eksen doğrultusunda hole mobilite tensör bileşeni (V_{33}) çok küçük olduğundan 77°K üzerindeki sıcaklıklarda yeterli duyarlılıkta ölçülememektedir⁽²⁹⁾. Literatürde V_{33} için yalnız B.Abeles ve Meiboom'un 300° deki ölçümüne⁽²⁸⁾ raslanmıştır.

Bu çalışmada, S_e ve S_h nin mutlak Seebeck katsayılarından hesaplanmasında J-P Michenaud ve J-P İssi'nin buldukları ve Tablo-IV.1 de özetlenen elektron ve hole tensör bileşen değerleri kullanılmıştır⁽²⁹⁾.

TABLO-IV.1

Bizmut kristalinde İssi⁽²⁹⁾ ve arkadaşlarının ölçtüğü mobilite tensör bileşenleri ve taşıyıcı yoğunluğu. Taşıyıcı yoğunluğu 10^{17} cm^{-3} , mobilite tensör bileşenleri $10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ biriminde verilmiştir.

T(°K)	N = P	μ_{11}	μ_{22}	μ_{33}	$V_1 = V_2$
77	4.55	64	111.75	38.48	10
100	5.67	41	82.98	23.58	6.7
120	7.03	27	56.97	16.74	4.6
140	8.47	20	42.90	11.78	3.5
180	11.9	11	28.71	6.87	2.0
220	15.6	7.1	17.43	4.03	1.2
260	20	4.6	12.04	2.54	0.95
300	24.5	3.2	8.24	1.76	0.6

Tablo-IV.1 deki μ_{11} , μ_{22} , μ_{33} , $V_1 = V_2$ tensörlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri log-log grafiğinden hesaplanmış ve her biri için bulunan bağıntılar aşağıda verilmiştir.

$$\mu_{11} = C_0 T^{-\alpha} \approx 10^{10.39} T^{-2.37}$$

$$\mu_{22} = C_0 T^{-\alpha} \approx 10^{8.55} T^{-2.27}$$

$$\mu_{33} = C_0 T^{-\alpha} \approx 10^{10.56} T^{-2.54}$$

$$140 \geq T \geq 350^\circ K \quad (IV.40)$$

$$V_1 = V_2 = C_0 T^{-\alpha} \approx 10^{9.57} T^{-2.34}$$

Bu bağıntılardan ve Tablo-IV.1 den, Bizmut tek kristal örneklerde termoelektrik güç ölçülerin alındığı sıcaklıklarda mobilite tensör bileşenleri ve birim hacimdeki taşıyıcıların değerleri hesaplanmış; bunlardan μ_{33} , $L_{\perp} = (\mu_{\perp})_{\perp}$ ve N değerleri Tablo-IV.2 de verilmiştir.

Tablo-IV.2 parametre $L_{\perp}$ nin sıcaklıkla pek değişmediğini gösterir. S_e ve S_h nin hesaplanmasında

$$\frac{dL_{\perp}}{dT} = 0 \quad (IV.41)$$

kabul edilmiş ve $L_{\perp}$ için Tablo-IV.2 deki değerlerin aritmetik ortalaması yani

$$L_{\perp} = 2.813$$

kullanılmıştır. Antimon tek kristallerinde galvonomagnetik ölçüm verileriyle yapılmış hesaplar

TABLO-IV.2

Termoelektrik güç ölçülerinin alındığı sıcaklıklarda N , μ_{33} , $L_{\perp} = (\mu/v)_{\perp}$ parametrelerinin değerleri. N taşıyıcı yoğunluğu 10^{17} cm^{-3} , μ_{33} tensör bileşeni $10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ve $L_{\perp}$ birimsizdir.

$T(^{\circ}\text{K})$	$N = P$	μ_{33}	$L_{\perp} = (\mu/v)_{\perp} = \frac{\mu_{11} + \mu_{22}}{2 v_1}$
139	8.4	12.96	2.848
157.7	9.9	9.40	2.826
183.4	12.2	6.40	2.818
201.1	13.8	5.10	2.829
220.3	15.6	4.00	2.790
239.7	17.8	3.24	2.871
253.9	19.3	2.80	2.737
284.5	22.8	2.10	2.751
305.2	25.2	1.75	2.830
332.9	27.6	1.40	2.838
350	29.7	1.24	2.810

$$\frac{dL_{\perp}}{dT} = 0$$

(IV.42)

$$\frac{dL_{\parallel}}{dT} = 0$$

olduğunu gösterir^(31,32). Bazı araştırmacıların^(22,23) yaptığı gibi bu çalışmada Bizmut için

$$\frac{dL_{\parallel}}{dT} = 0$$

bağıntısının geçerliliği kabul edilmiştir.

Yukarıda belirtildiği gibi V_{33} için kesin bir değer bilinmediğinden $L_{\parallel}$ li hesaplamak zordur. Dolayısıyla $L_{\parallel}$ için bir değer bulmak üzere aşağıda açıklanan yol tarafımızdan izlenmiştir:

Saunders ve Sümengen⁽³³⁾ 77°K sıcaklığındaki galvonomagnetik ölçümlerden

$$\rho_{33} = 36 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$v_{33} = 2.6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

veya

$$L_{\parallel} = 13.85$$

değeri bulunmuştur. 80°K sıcaklığında Abeles ve Meiboom⁽²⁸⁾ ölçümlerinden

$$L_{\parallel} = 10$$

bulunmuştur. Ayrıca Issi ve arkadaşlarının⁽²⁹⁾ 77°K sı-

caklığında bulunduğ

$$\mu_{33} = 38.48 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

değeri ile, Saunders ve Sümengen'nin aynı sıcaklıkta bulunduğ

$$\nu_{33} = 2.6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

değerden;

$$L_{\parallel} = 14.8$$

yazılabilir.

Abeles ve Meiboom⁽²⁸⁾'un 80°K ve 300°K sıcaklığındaki verileri $L_{\parallel}$ ve $L_{\perp}$ in sıcaklıkla önemsiz derecede azaldığını göstermiştir. Aynı durum Tablo-IV.2 deki $L_{\perp}$ ler için de geçerlidir. Buna göre 77°K den büyük sıcaklıklarda

$$L \leq 14.8$$

olmalıdır.

Abeles ve Meiboom'un 80°K ve 300°K sıcaklıklardaki verilerden hesaplanan $L_{\perp}$ ler, 77°K sıcaklığında Saunders ve Sümengen'nin verileriyle hesaplanan değerden küçüktür. Tablo-IV.2 den hesaplanan ortalama $L_{\perp}$, Saunders ve Sümengen'nin değerine oldukça yakındır. Bu bilgilerin ışığında S_e ve S_h nin hesaplanmasında

$$L_{\parallel} = 14.8$$

$$L_{\parallel} = 13.85$$

$$L_{\parallel} = 12.50$$

üç ayrı değişken kullanılmıştır. Her $L_{||}$ değeri ve $L_{\perp}=2.813$ için, kısmi Seebeck katsayıları S_e ve S_h nin sıcaklığa bağlılığı hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil-IV.9, Şekil-IV.10 ve Şekil-IV.11 de verilmiştir.

Şekil-IV.9 , Şekil-IV.10 ve Şekil-IV.11 incelendiğinde kısmi Seebeck katsayıları S_e ve S_h nin 230°K sıcaklığı civarında bir maksimumdan geçtiği ve bir T_A sıcaklığında ise kesiştikleri görülür. Bu özellikler Tablo-IV.3 te özetlenmiştir.

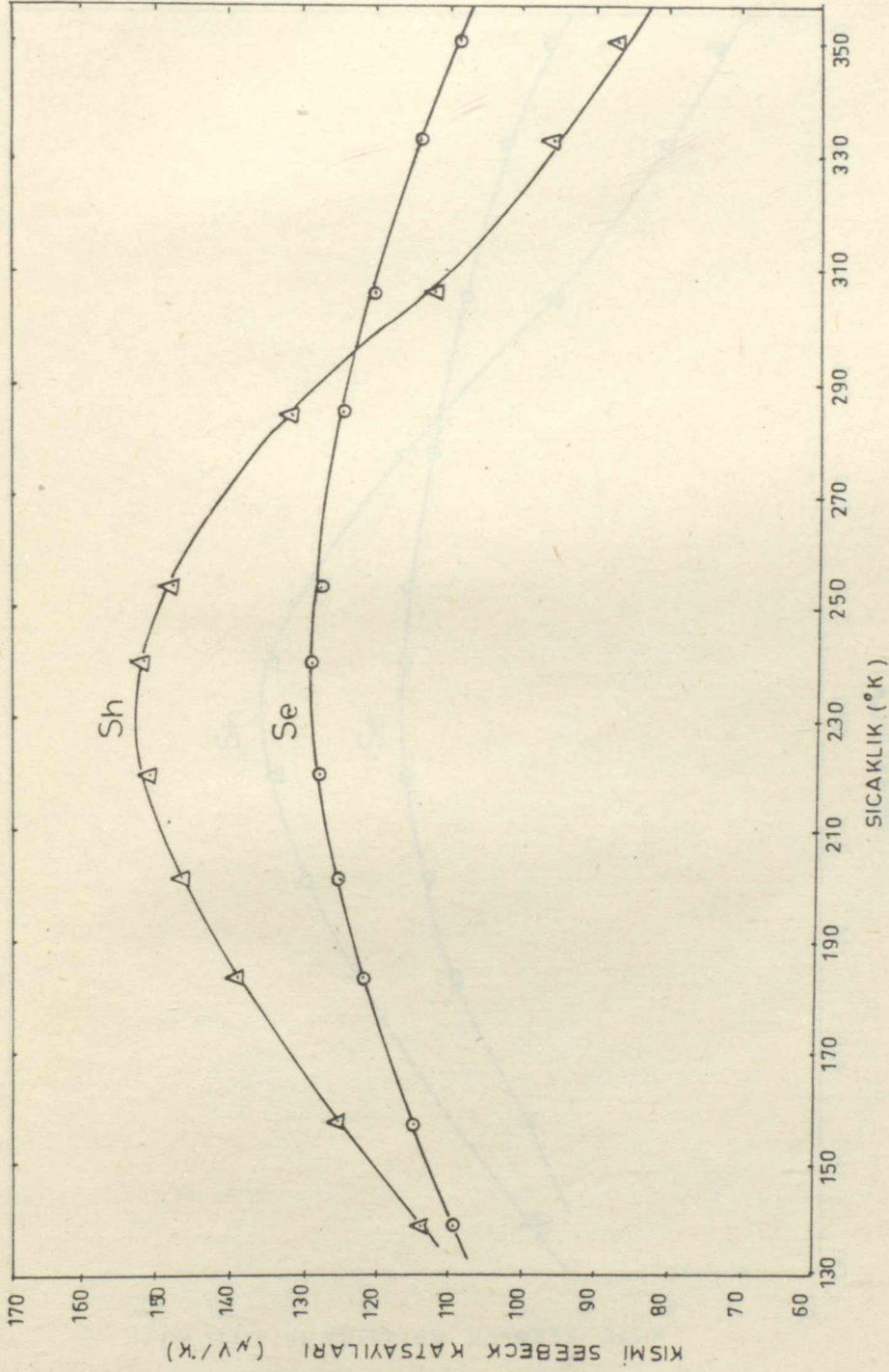
TABLO-IV.3

	$L_{ }=14.8$	$L_{ }=13.8$	$L_{ }=12.5$
$\max S_e (\mu\text{V}/^{\circ}\text{K})$	111.5	117	129
$\max S_h (\mu\text{V}/^{\circ}\text{K})$	131.5	136	153
$S_e=S_h=S_A (\mu\text{V}/^{\circ}\text{K})$	101	112	123
$T_A (^{\circ}\text{K})$	287	283	296

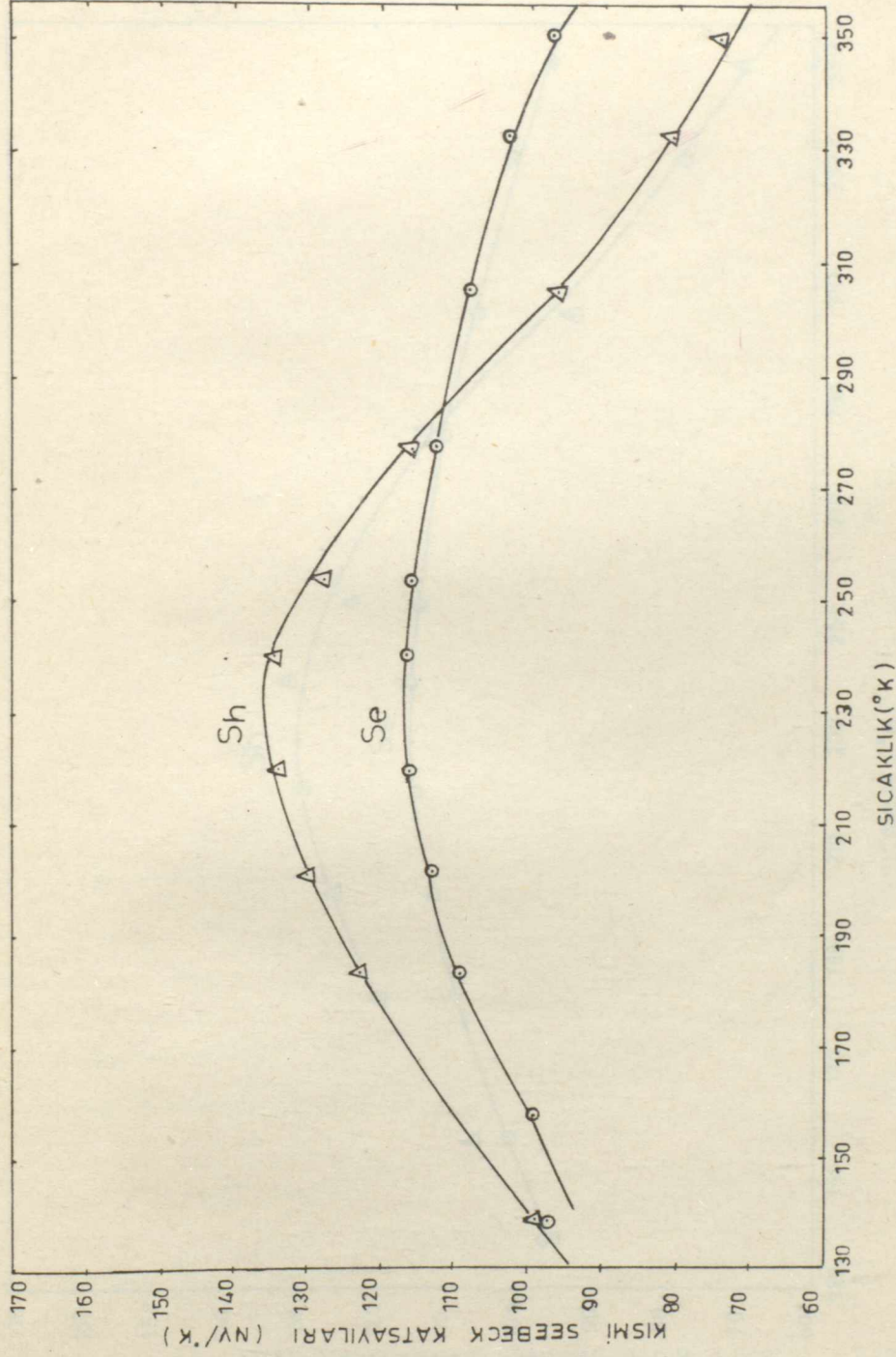
Bulunan S_e ve S_h değerleri için IV.30 ve IV.31 bağıntılarından Fermi integral tablosu yardımıyla elektronların ξ_F^e ve hollerin ξ_F^h Fermi enerjileri ile ξ_0 band çakışması enerjisi hesaplanmıştır*. ξ_F^e , ξ_F^h ve ξ_0 un sıcaklıkla değişimi ise Şekil-IV.12 , Şekil-IV.13 ve Şekil-IV.14 te verilmiştir.

$139-200^{\circ}\text{K}$ sıcaklık aralığında elektron Fermi enerjisi ξ_F^e yaklaşık olarak Şekil-IV.12 de 0.032 eV ;

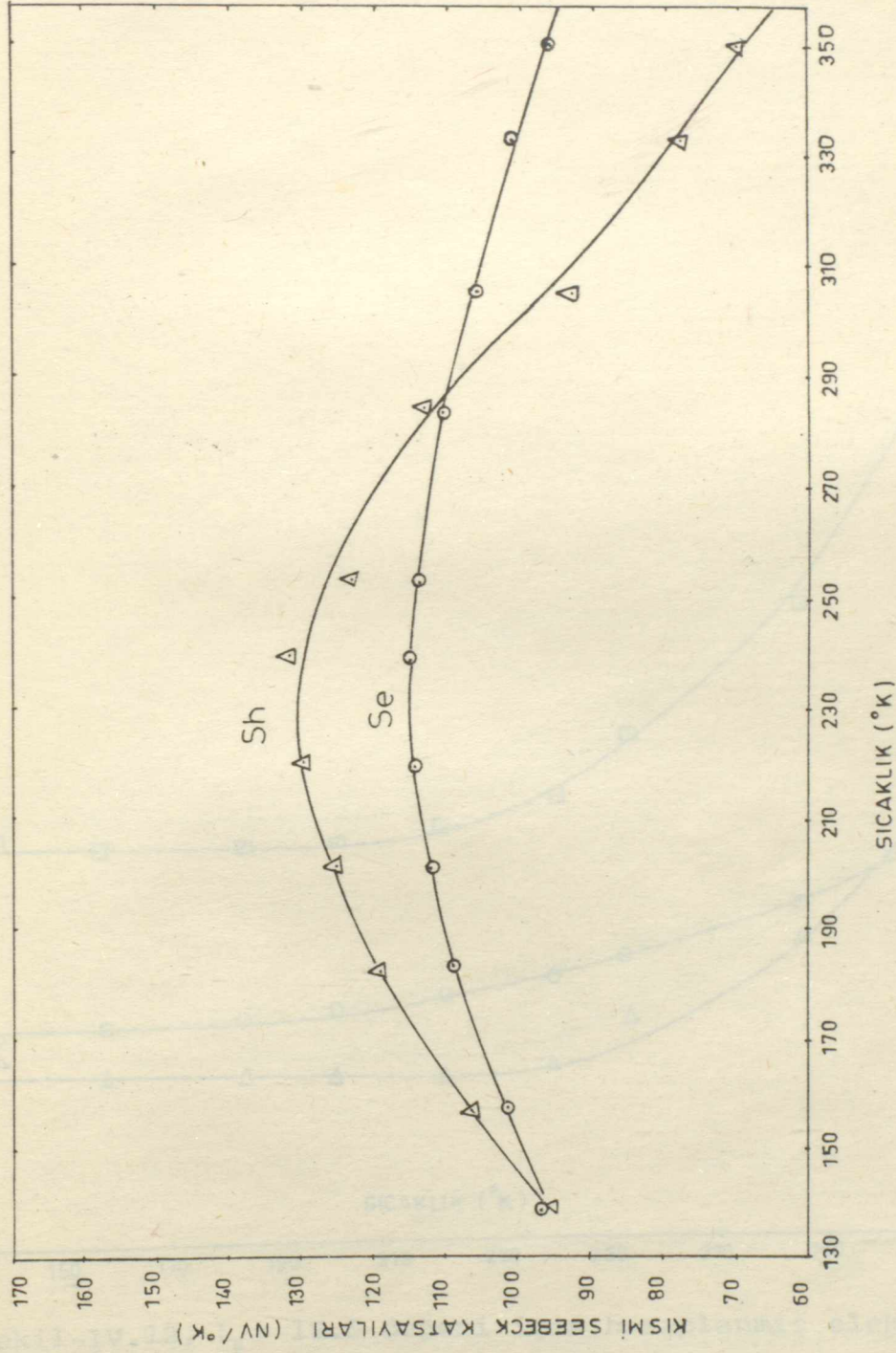
* Hesaplar akustik mode saçılması (saf örgü saçılması) yani $s = -1/2$ için yapılmıştır.



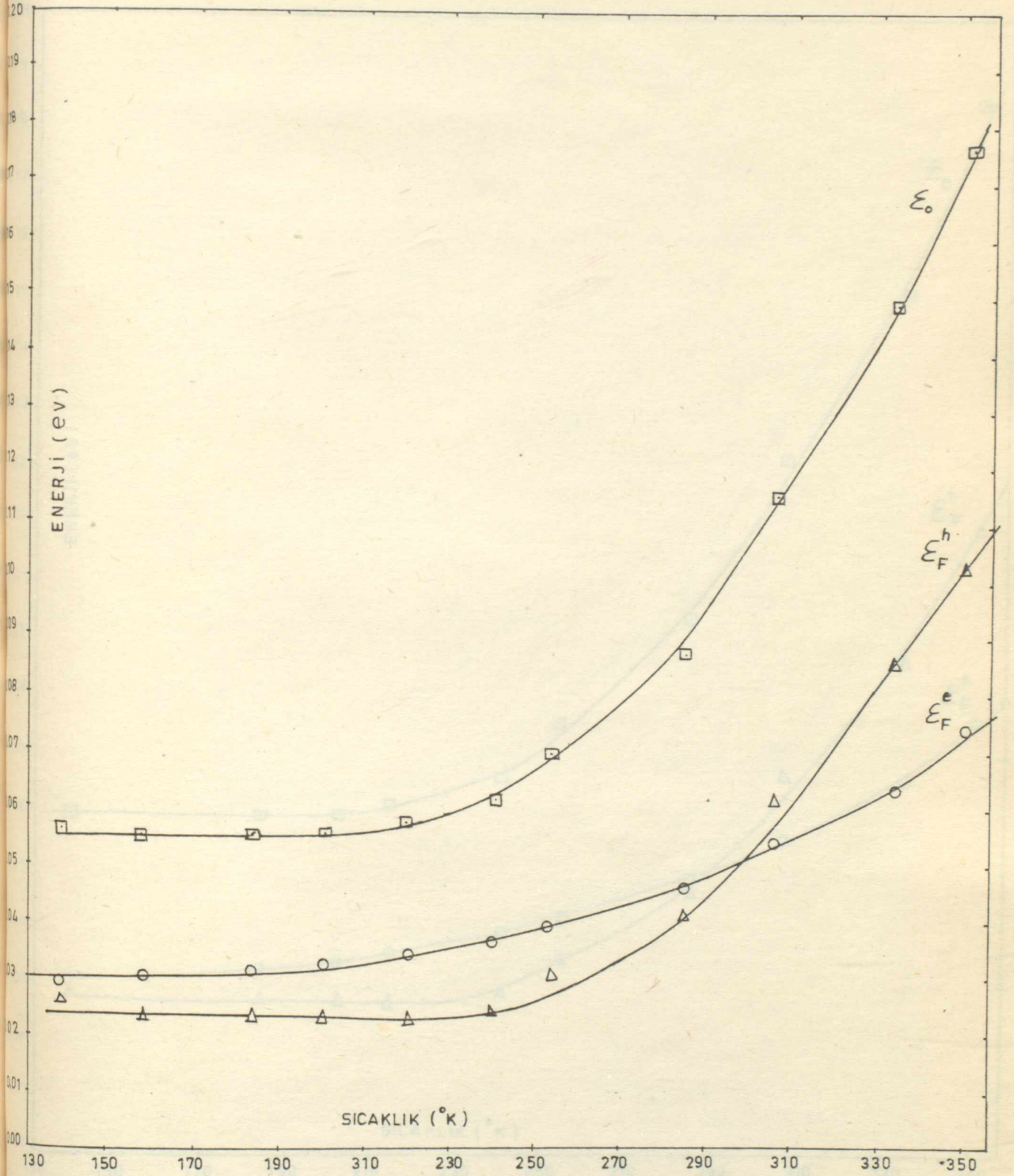
Şekil-IV.9. $L_I = 2.813$; $L_{II} = 12.5$ değerleri için kısmi Seebeck katsayıları S_e ve S_h nin sıcaklıkla değişimi.



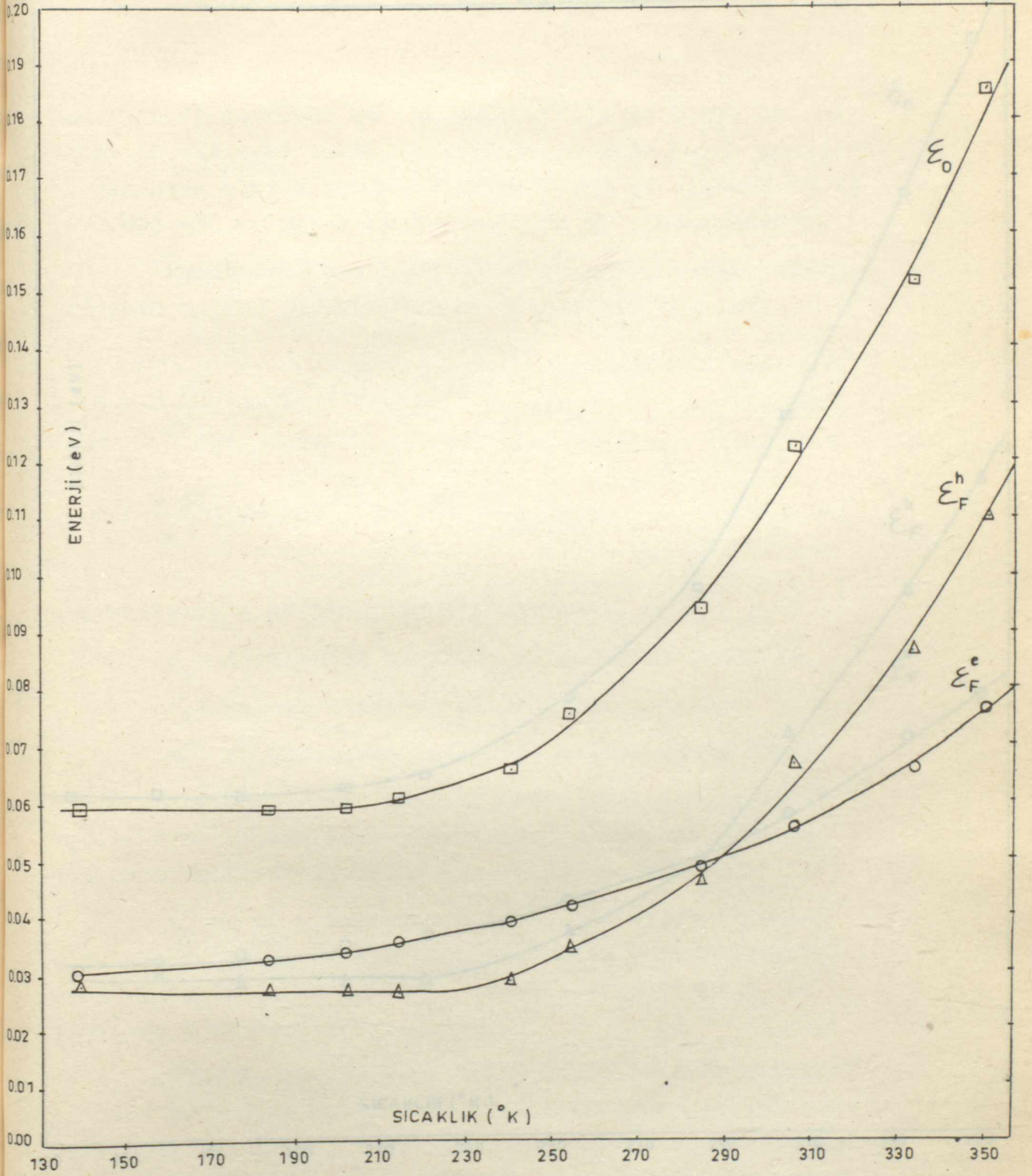
Şekil-IV.10. $L_1 = 2.813$; $L_{II} = 13.85$ değerleri için kısmi Seebeck katsayıları S_e ve S_h nin sıcaklıkla değişimi.



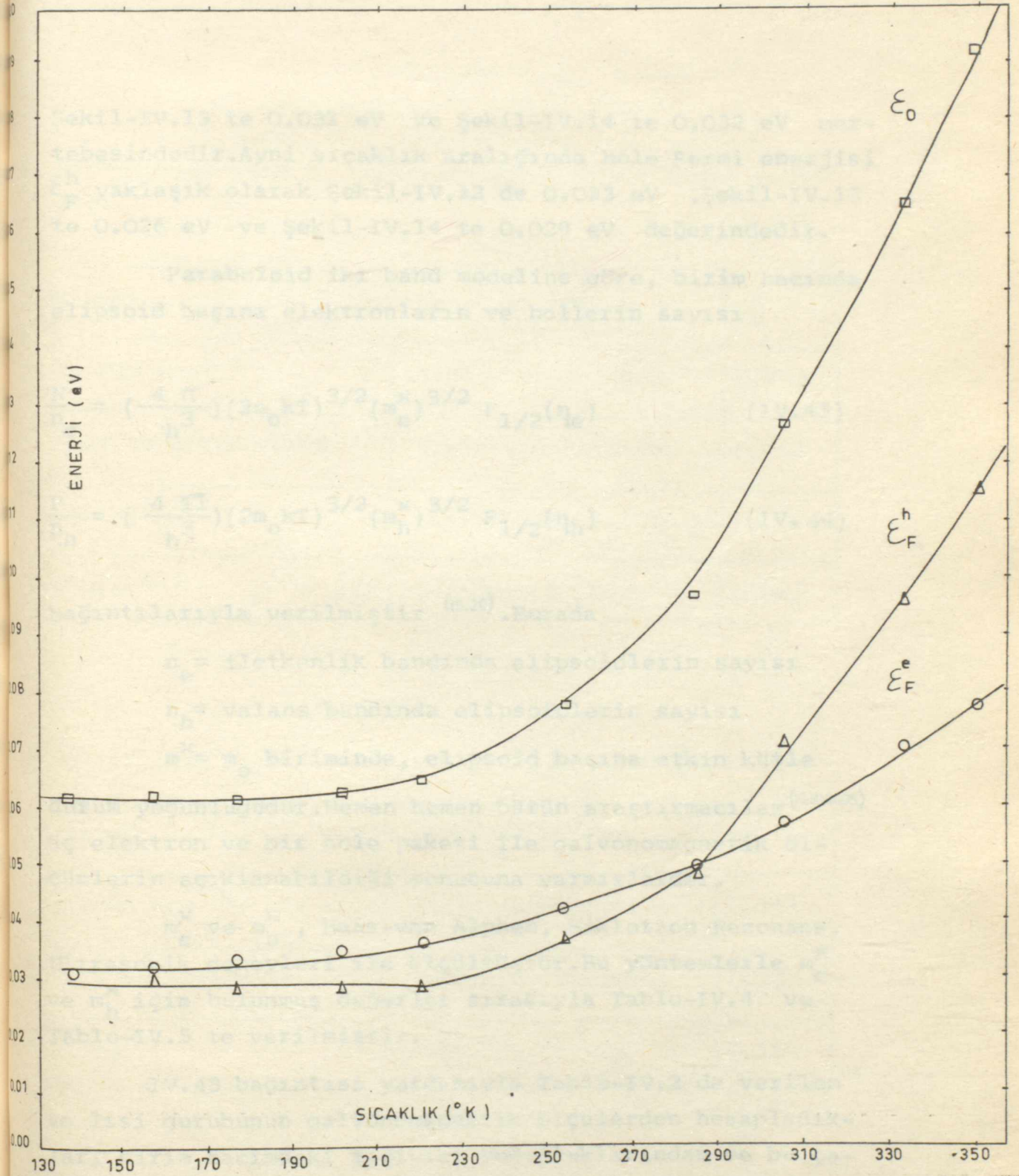
Şekil-IV.11. $L_1 = 2.813$; $L_{II} = 14.8$ değerleri için kısmi Seebeck katsayıları S_e ve S_h nin sıcaklıkla değişimi.



Sekil-IV.12. $L_{II} = 12.5$ değeri için hesaplanmış elektronların ξ_F^e , hollerin ξ_F^h Fermi enerjileri ve ξ_0 band çakışmasının sıcaklıkla değişimi.



Şekil-IV.13. $L_{II} = 13.85$ değeri için hesaplanmış elektronların ϵ_F^e , hollerin ϵ_F^h Fermi enerjileri ve ϵ_0 band çakışmasının sıcaklıkla değişimi.



Şekil-IV.14. $L_{II} = 14.80$ değeri için hesaplanmış elektronların ϵ_F^e , hollerin ϵ_F^h Fermi enerjileri ve ϵ_0 band çakışmasının sıcaklıkla değişimi.

Şekil-IV.13 te 0.031 eV ve Şekil-IV.14 te 0.032 eV mertebesinde dir. Aynı sıcaklık aralığında hole Fermi enerjisi ξ_F^h yaklaşık olarak Şekil-IV.12 de 0.023 eV , Şekil-IV.13 te 0.026 eV ve Şekil-IV.14 te 0.029 eV değerindedir.

Paraboloid iki band modeline göre, birim hacimde elipsoid başına elektronların ve hollerin sayısı

$$\frac{N}{n_e} = \left(\frac{4\pi}{h^3} \right) (2m_o kT)^{3/2} (m_e^*)^{3/2} F_{1/2}(\eta_e) \quad (IV.43)$$

$$\frac{P}{n_h} = \left(\frac{4\pi}{h^3} \right) (2m_o kT)^{3/2} (m_h^*)^{3/2} F_{1/2}(\eta_h) \quad (IV.44)$$

bağıntılarıyla verilmiştir ^(10,20). Burada

n_e = iletkenlik bandında elipsoidlerin sayısı

n_h = valans bandında elipsoidlerin sayısı

$m^* = m_o$ biriminde, elipsoid başına etkin kütle

durum yoğunluğudur. Hemen hemen bütün araştırmacılar ^(10,30,34,35) üç elektron ve bir hole paketi ile galvonomagnetik ölçümlerin açıklanabildiği sonucuna varmışlardır.

m_e^* ve m_h^* , Haas-van Alphen, Siklotron Rezonans, Ultrasonik deneyleri ile ölçülmüştür. Bu yöntemlerle m_e^* ve m_h^* için bulunmuş değerler sırasıyla Tablo-IV.4 ve Tablo-IV.5 te verilmiştir.

IV.43 bağıntısı yardımıyla Tablo-IV.2 de verilen ve ısı gurubunun galvonomagnetik ölçülerden hesapladıkları birim hacimdeki taşıyıcı yoğunluklarından ve bu çalışmada elde edilen termoelektrik güç ölçülerinin verdiği ξ_F^e enerjilerinden elektronlar için etkin kütle durum yoğunluğu hesaplanmıştır. $L_{||} = 12.5$ değeri için bulu-

TABLO-IV.4.

Elektronlar için m_0 biriminde etkin kütle durum yoğunluğu.

Kaynak	Deneyisel yöntem	m_e^*
Yi-Han Kao ⁽¹⁰⁾	Siklotron Rezonans	0.052
Galt ve arkadaşları ⁽³⁶⁾	Siklotron Rezonans	0.052
Renker ⁽³⁷⁾	Ultrasonik Osilasyon	0.051
Aubrey ⁽³⁸⁾	Hass-van Alphen	0.042

TABLO-IV.5.

Holler için m_0 biriminde etkin kütle durum yoğunluğu.

Kaynak	Deneyisel yöntem	m_h^*
Yi-Han Kao ⁽¹⁰⁾	Siklotron Rezonans	0.151
Galt ve arkadaşları ⁽³⁶⁾	Siklotron Rezonans	0.162
Brand ⁽³⁹⁾	Haas-van Alphen	0.115

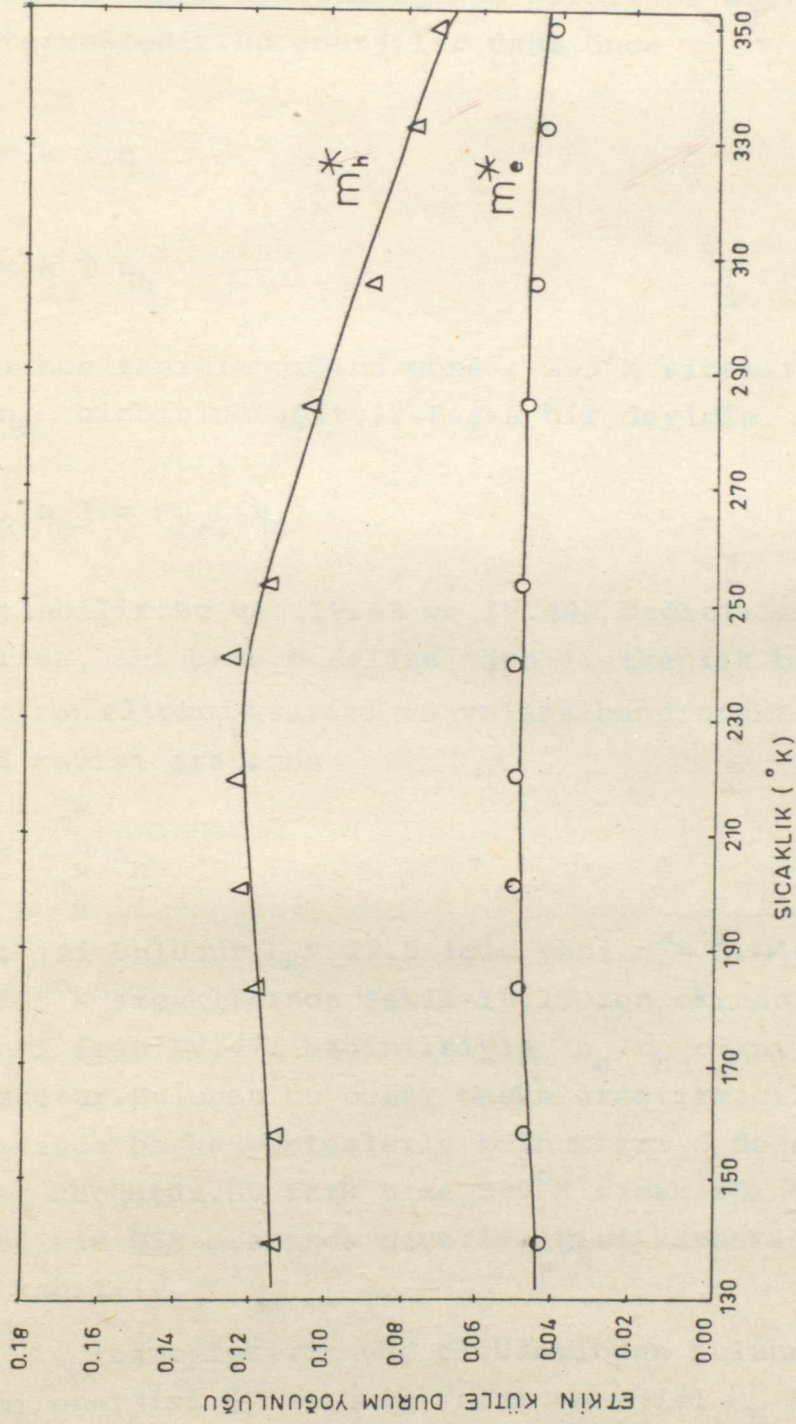
nan etkin kütle durum yoğunluğu m_e^* nin sıcaklıkla değişimi Şekil-IV.15 te verilmiştir. Şekil-IV.15 te m_e^* nin hemen hemen sıcaklıkla değişmediği ve $m_e^* = 0.0465m_0$ sabit değerde kaldığı gözlenmiştir.

Benzer şekilde $L_{||} = 13.85$ ve $L_{||} = 14.8$ değerleri için sırasıyla $m_e^* = 0.0458m_0$ ve $m_e^* = 0.0452m_0$ bulunmuştur. Termoelektrik güç ölçülerinden bulunan bu üç m_e^* değeri arasından $m_e^* = 0.0465m_0$ olanı, siklotron rezonans ile bulunan $m_e^* = 0.0515m_0$ değerine en yakındır. Bu çalışmada termoelektrik güç ölçülerinden $L_{||} = 12.5$ için bulunan m_e^* ve siklotron rezonans ölçülerinden bulunmuş m_e^* arasında %10 luk bir fark vardır. Bizim bulduğumuz etkin kütle durum yoğunluğu m_e^* ın sıcaklıktan bağımsız olması ve siklotron rezonans yöntemiyle bulunan m_e^* la oldukça iyi bir uyum içinde olması gerçeği elektronlar için iki band modelinin geçerliliğine bir kanıttır. IV.43 ve IV.44 bağıntılarından; $n_e = 3$ ve $n_h = 1$ için

$$m_h^* = m_e^* \left[\frac{3 F_{1/2}(\eta_e)}{F_{1/2}(\eta_h)} \right]^{2/3} \quad (IV.45)$$

bağıntısı yazılabilir. $L_{||} = 12.5$ yani $m_e^* = 0.0465m_0$ sabit değeri ve ξ_F^e ile ξ_F^h enerjileri için hole etkin kütle durum yoğunluğu hesaplanmış ve sıcaklıkla değişimi Şekil-IV.15 te gösterilmiştir. Şekil-IV.15 te $m_h^* \sim 235^\circ K$ kadar hemen hemen sıcaklıkla değişmemiş ve $m_h^* = 0.118m_0$ sabit değerde kalmıştır. $\sim 235^\circ K$ den sonra hole etkin kütle durum yoğunluğu m_h^* sıcaklıkla azalmıştır.

Hole etkin kütle durum yoğunluğu m_h^* nin $\sim 235^\circ K$ den büyük sıcaklıklarda azalması, ikinci valans bandının ⁽¹²⁾ bu sıcaklıklarda iletim mekanizması üzerinde etkin olacağının bir kanıtıdır ⁽²³⁾.



Şekil-IV.15. Elipsoid başına etkin kütle durum yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi.

Elektron Fermi enerjisi ξ_F^e ve hole fermi enerjisi ξ_F^h nin sıcaklıkla değişimini gösteren Şekil-IV.12, ξ_F^e ve ξ_F^h nin 295°K sıcaklığında birbirine eşit olacağını göstermektedir. Bu enerjiler daha önce

$$\xi_F^e = k T \eta_e \quad (IV.33)$$

$$\xi_F^h = k T \eta_h$$

şeklinde tanımlandığına göre ; 295°K sıcaklığında η_e ve η_h birbirine eşittir. Başka bir deyimle

$$F_{1/2}(\eta_e) = F_{1/2}(\eta_h) \quad (IV.46)$$

yazılabilir. Bu ve IV.43 ve IV.44 bağıntıları kullanılırsa, iki band modeline göre iletkenlik bandındaki elektron elipsoid sayısı ve valans bandındaki hole elipsoid sayısı arasında

$$n_e = \frac{m_h^*}{m_e^*} n_h \quad (IV.47)$$

ilişkisi bulunur. $L_{||} = 12.5$ için yani $m_e^* = 0.0465 m_0$ değerinde 295°K sıcaklığında Şekil-IV.15 ten okunan $m_h^* = 0.098 m_0$ değeri için IV.47 bağıntısıyla n_e/n_h oranı 2 olarak bulunmuştur. Bulunan bu değer başka araştırmacıların 4°K civarında başka yöntemlerle buldukları 3 değerinden %33 kadar küçüktür. Bu fark bize 295°K sıcaklığında iki band modelinin %33 oranında geçerliliğini kaybettiğine dair bir kanıttır.

Termoelektrik güç ölçülerinden bulunan elektron Fermi enerjisi ξ_F^e ve hole Fermi enerjisi ξ_F^h nin sıcaklıkla değişimleri daha önce Şekil-IV.12 de gösterilmiş -

ti. Bu şekilden, farklı sıcaklıklarda elektron ve hole Fermi enerjilerinin sıcaklıkla değişimi miktarları yani $d\xi_F^e/dT$ ve $d\xi_F^h/dT$ hesaplanmış ve bulgular Tablo-IV.6 da verilmiştir. Tablodan

$$\frac{d\xi_F^h}{dT} > \frac{d\xi_F^e}{dT} \quad (\text{IV.48})$$

olduğu bulunmuştur.

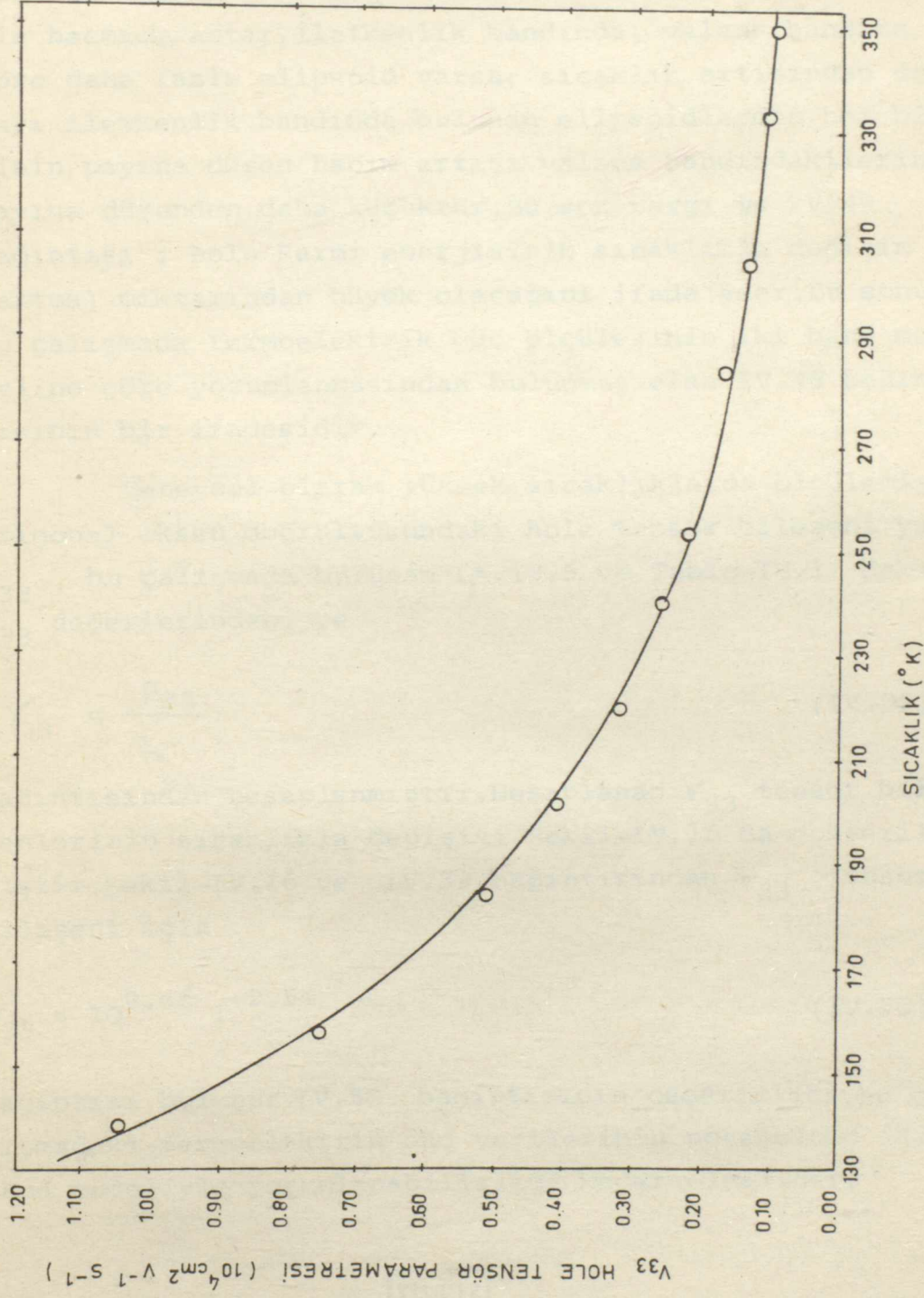
TABLO-IV.6

Hole ve elektron Fermi enerjilerinin sıcaklıkla artma miktarları

Sıcaklık (°K)	$\frac{d\xi_F^h}{dT}$	$\frac{d\xi_F^e}{dT}$	$\frac{d\xi_o}{dT}$
250	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$
270	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$6.5 \cdot 10^{-4}$
290	$6.7 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$9.7 \cdot 10^{-4}$
310	$9.7 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$13.5 \cdot 10^{-4}$
330	$10.5 \cdot 10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$15.0 \cdot 10^{-4}$
350	$11.6 \cdot 10^{-4}$	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$17.6 \cdot 10^{-4}$

Paraboloid iki band modelinde bir elipsoidin hacmi için

$$v = \frac{\frac{4}{3} \pi (2m_o \xi_F)^{3/2}}{D^{1/2}} \quad (\text{IV.49})$$



Şekil-IV.16. Trigonal eksen doğrultusundaki hole tensör bileşeni V_{33} 'ün sıcaklıkla değişimi.

bağıntısı geçerlidir⁽³¹⁾. Sıcaklık arttıkça iletkenlik ve valans band kenarları uzaklaşır, taşıyıcı yoğunluğu artar, iletkenlik ve valans bandında bulunan elipsoidlerin hacmi de artar. İletkenlik bandında, valans bandına göre daha fazla elipsoid varsa; sıcaklık artışından dolayı iletkenlik bandında bulunan elipsoidlerden her birinin payına düşen hacim artışı valans bandındakilerin payına düşenden daha küçüktür. Bu son vargı ve IV.49 bağıntısı ; hole Fermi enerjisinin sıcaklıkla değişim (artma) miktarından büyük olacağını ifade eder. Bu sonuç bu çalışmada termoelektrik güç ölçülerinin iki band modeline göre yorumlanmasından bulunmuş olan IV.48 bağıntısının bir ifadesidir.

Deneysel olarak yüksek sıcaklıklarda ölçülemiyen trigonal eksen doğrultusundaki hole tensör bileşeni yani V_{33} , bu çalışmada bulunan $L_{\parallel} = 12.5$ ve Tablo-IV.1 deki μ_{33} değerlerinden, ve

$$V_{33} = \frac{\mu_{33}}{L_{\parallel}} \quad (IV.39)$$

bağıntısından hesaplanmıştır. Hesaplanan V_{33} tensör bileşenlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil-IV.16 da gösterilmiştir. Şekil-IV.16 ve IV.39 bağıntısından V_{33} tensör bileşeni için

$$V_{33} = 10^{9.46} T^{-2.54} \quad (IV.50)$$

bağıntısı bulunur. IV.50 bağıntısının geçerliliği, bu çalışmadaki termoelektrik güç verilerinin paraboloid iki band modeliyle yorumlanabilirliği kadar olmalıdır.



KAYNAKLAR

- 1- M.H.Batthey,1972, Crystallography ,Whitsable Litho-Ltd.,p.37
- 2- Falicov,L.M.,Golin,1965,Phys.Rev.,Vol.137,No 3A,
p. A871
- 3- D.Schiferl and C.S.Barret,1969,J.Appl.Cryst.,Vol.2,
p.30
- 4- D-C.Mackie,1974, Crystalline Solids ,p.305
- 5- C.S.Barret,1952, Structure of Metals ,Mc-Graw Hill,
New York
- 6- L.C.Lovell and J.H.Wernick,1959,J.App.Phys.,Vol.30,
No.2,p.234
- 7- G.A.Saunders,1973,Contemp.Phys.,Vol.4,No.2,p.158
- 8- Shoenberg,D.,1952,Proc.Roy.Soc.245,1
- 9- R.D.Brown,R.L.Hartman and S.H.Koening,1968,Phys.Rev.,
Vol 172,p.600
- 10- Yi-Han Kao,1963,Phys.Rev.,Vol.129,No.3,p.1127
- 11- Keyes R.J.,Zwerdling,Kolm,and Lax,1956,Phys.Rev.,
Vol.104,p.1804
- 12- J-P,İssi,1979,Aust.J.Phys.,Vol.32,p.588
- 13- Lax,and Movroides J.G.,1960, Advances in Solide
State Phys.(Academic:New York)
- 14- Cohen M.H.;1961,Phys.Rev.,No. 121;p.387
- 15- Heremans J.,and Hansen O.P.1979,J.Phys.C.,Vol.12,p.
p.3483
- 16- S.Mivra,and Y.Saeki,1978,Acta Metallurgica,Vol.26,
p.93
- 17- İ.S.Sokolnikoff,1939, Advanced Calculus ,Mac Grow-
Hill,New York p.317
- 18- T.C.Harman and J.M.Honing,1967, Thermoelectric and
Thermomagnetic Effects and Applications ,Mac Grow -
Hill ,New York .

- 19- R.R.Heikes and R.W.Ure,1961, Thermoelectricity ,inter-
science Pub.4
- 20- Ö.Öktü,1967,Ph.D.Thesis(University of Durham) p.134
- 21- C.Kittel,1957,intr. to Sol.State Phys.Sec.Ed. , p.240
- 22- B.S.Chandrasekhar,1959,J.Phys.Chem.Solids.,Vol.11,
p.268
- 23- C.F.Gallo,B.S.Chandrasekhar,and P.H.Sutter,1963,J..
Appl.Phys.,Vol.34,p.146
- 24- Uher C.,and Pratt W.P,1978,J.Phys.F8,1979
- 25- Boxus and İssi,1977,J.Phys.C,Vol.10,L397
- 26- G.A.İvanov and Y.T.Levitskiy,1967,Fiz.metal
metalloved,Vol.24,No.2,p.253
- 27- J. .Aubrey,1971,J.Phys.F.Metal,Vol.1,p.496
- 28- B.Abeles and S.Meiboom,1956,Phys.Rev.,Vol.101,p.544
- 29- J-P Michenaud and J-P İssi,1972,J.Phys.C:Solids
State Phys,Vol.5,p.3070
- 30- R.Hartman,1969,Phys.Rev.,Vol.181,p.1070
- 31- G.A.Saunders and Ö.Öktü,1968,J.Phys.Chem.Solids,
Vol.29,p.327
- 32- Ö.Öktü and G.A.Saunders,1967,Proc.Phys.Soc.,Vol.91,
p.156
- 33- G.A.Saunders and Z.Sümengen,1972 a,J.Phys.F.Metal
Phys.Vol.2,p.972
- 34- G.A.Saunders,1973,Contempt.Phys.,Vol.14,No.2,p.149
- 35- A.L.Jain and S.H.Koenig,1962,Phys.Rev.,Vol.127,No.2
p.442
- 36- J.K.Galt,W.A.Yanger,F.R.Merrit,B.B.Cetlin,and A.D.Bra
Brailsford,1959,Phys.Rev.,Vol.114,p.1396
- 37- D.H.Renker,1959,Phys.Rev.Vol.115,p.303
- 38- J.E.Aubrey,1961,J.Phys.Chem.Solids.,Vol.19,p.321
- 39- N.B.Brant,1960,Soviet Phys-JTP,Vol.11,p.975
- 40 -V.N.Vigdorovich,G.A.Ukhlinov,N.Yu,V.V.Marychev,1976,
The Bulletin of the Bismuth Institute,No.11

T E Ş E K K Ü R

Bana bu çalışma imkanını sağlıyan, çalışma süresince ilgi ve yardımlarını esirgemiyen tez yöneticisi, Sayın Prof. Bedi İlgım'a teşekkürü bir borç bilirim.

Zonguldak'taki deneysel düzeneğin kurulmasında ve çalışmanın her aşamasında yardımını gördüğüm Sayın Doç. Dr. Yani Skarlatos'a teşekkür ederim.

Bizmut tek kristallerinde termoelektrik güçlerin ölçümünde ve ölçü verilerinin değerlendirilmesinde vaktini ayıran ve yardımlarını esirgemiyen Sayın Doç. Dr. Özcan Oktü'ye, örneklerin hazırlanmasında yardımcı olan Sayın Dr. Hüseyin Çelik'e ve çalışmamın bu kısmını araştırma lâboratuvarında yapmama izin veren Hacettepe Üniversitesi Katı-Hal Fiziği yetkililerine teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmamda kolaylık gösteren Sayın Doç. Dr. Etem Kişioğlu'na, seminerleriyle katkıda bulunan Sayın Doç. Dr. Turgay Atalay'a, çalışma süresince beni manen destekliyen ve anlayış gösteren eşime de teşekkür ederim.

