

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOR, SELENYUM ve KURŞUN KATKILI YARIİLETKEN ALAŞIMLARIN
ÜRETİMİ ve YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

TUBA AKGÜN SANDIKÇI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. EMEK MÖRÖYDOR DERUN**

i

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR, SELENYUM ve KURŞUN KATKILI YARIİLETKEN ALAŞIMLARIN
ÜRETİMİ ve YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

Tuba AKGÜN SANDIKÇI tarafından hazırlanan tez çalışması tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd.Doç. Dr.Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd.Doç. Dr.Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof.Dr. Ahmet KARAARSLAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd.Doç. Dr.Nurcan TUĞRUL
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, 2012-2013 Bahar Dönemi Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi için hazırlanmış olup “Bor, Selenyum ve Kurşun Katkılı Yarıiletken Alaşımların Üretimi ve Yapısal Özelliklerinin Karakterizasyonu” konusu işlenmiştir.

Beni tez danışmanım Yrd.Doç.Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN ile çalışmaya yönlendiren, çalışmamı yürütürken laboratuvar imkanlarından sağlayan saygıdeğer hocam Prof.Dr. Sabriye PİŞKİN’e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Beni yüksek lisans öğrencisi olarak kabul eden, bilgi ve tecrübesi ile çalışmalarımaya yön veren, sonsuz anlayış ve sabır gösteren, hiçbir konuda yardım ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım ve çok değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN’a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr. Mehmet Burçin PİŞKİN’e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Analizlerin gerçekleştirilmesi konusunda bana yardımcı olan Sayın Arş.Gör. Dr. Azmi Seyhun KIPÇAK’a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım ve analizlerin gerçekleştirilmesi konusunda bana yardımcı olan Teknisyen Cem ÇAKMAK’a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım ve bana yardımcı olan arkadaşım ve meslektaşım Özge ERTEM’e teşekkür ederim.

Çalışmalarımı gerçekleştirebilmem için verdiği destek ve gösterdiği sonsuz anlayış için yöneticim Suna Ayşe İLHAN’a, maddi ve manevi yardımları ile önerilerinden dolayı başta Dr. Esra Müjde YILMAZ olmak üzere tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım ve sabır ve desteğini esirgemeyen, sıkıntılara ortak olan, lisans döneminden bu yana güvenini ve sevgisini hiç eksik etmeyen sevgili eşim ve meslektaşım Abdullah SANDIKÇI’ya, hayatım boyunca hep doğru adımları atmamı sağlayan, hep doğru yönü gösteren hayat pusulam, yaşam koçum, bana benden çok inanan ve beni benden iyi tanıyan sevgili annem Yüksel EROL’a, tez çalışmalarım da dâhil olmak yardımlarını hiç eksik etmeyen, hayatımın en güzel renkleri, sevgili kardeşlerim Ece AKGÜN ve Başak AKGÜN ile ablam Leyla AYDIN’a sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Mayıs, 2013

Tuba AKGÜN SANDIKÇI

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.	1
1.2 Tezin Amacı.....	3
1.3 Hipotez.....	3
BÖLÜM 2	
YARIİLETKENLER	5
2.1 Yarıiletkenlerin Tarihi	5
2.2 Yarıiletkenler Hakkında Temel Bilgiler	7
2.3 Bantlar ve enerji Düzeyleri Arası Elektron Geçişleri.....	8
2.4 Yarıiletken Malzemelerin Sınıflandırılması.....	10
2.4.1 Katkısız Yarıiletkenler	11
2.4.2 Katkılı Yarıiletkenler	12
2.4.2.1 N-tipi Yarıiletkenler	12
2.4.2.2 P-tipi Yarıiletkenler.....	13
2.5 Yarıiletken Alaşımlar.....	14

BÖLÜM 3

DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR	16
3.1 100 - 700 K Sıcaklık Aralığında Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 Tek Kristallerinin Termoelektrik Özellikleri	17
3.2 % 20 Bi_2Te_3 - % 80 Sb_2Te_3 Tek Kristal ve Sıcak-Preslenmiş Alaşımı Üzerine Fazla Te Katkısının Etkisi.....	17
3.3 Sb_2Te_3 ve Bi_2Te_3 İçerikli Bileşiklerin Termoelektrik, Yapısal ve Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi.....	18
3.4 Bi_2Te_3 Tek Kristal Nanoplakalarının Solvotermal Yöntem ile Üretimi.....	19
3.5 Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 Filmleri ve Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 İkili Filmlerinin Termoelektrik Özellikleri.....	20
3.6 Hızlı Katılaştırılmış Sb_2Te_3 ve Ağırlıkça %25 Bi_2Te_3 İçeren p-tipi Alaşımların Mikroyapısal ve Termoelektrik Özellikleri.....	21
3.7 İkili Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 İnce Filmlerinin Oda Sıcaklığında MBE Yöntemi ile Üretimi, Termoelektrik Özellikleri ve Yapısal Karakterizasyonu	22

BÖLÜM 4

KRİSTAL BÜYÜTME YÖNTEMİ İLE YARIİLETKEN ALAŞIM ÜRETİMİ	24
4.1 Eriyikten Kristal Büyütme Yöntemleri	26
4.1.1 Czochralski Yöntemi	26
4.1.2 Bridgman Yöntemi.....	28
4.2 İnce Film Kristal Büyütme Yöntemleri.....	30
4.2.1 Kimyasal Buhar Biriktirme	31
4.2.2 Moleküler Demet Epitaksi.....	32
4.2.3 Sıvı Faz Epitaksi.....	33

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
5.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Yarıiletken Elementlerin ve Alaşımların Genel Özellikleri	34
5.1.1 Bizmut..	34
5.1.2 Antimon.....	35
5.1.3 Tellür.....	36
5.1.4 Bor.....	37
5.1.5 Selenyum.....	38
5.1.6 Kurşun	38
5.1.7 Bi_2Te_3 Alaşımı	39
5.1.8 Sb_2Te_3 Alaşımı	39
5.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar ve Üretim Yöntemi	40
5.2.1 Ön Hazırlık	40
5.2.2 Kristal Büyütme Sistemi	41
5.2.3 Hazırlanan Alaşımların Bileşimleri.....	43
5.3 Kullanılan Analiz Yöntemleri	44
5.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	44

5.3.2	Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetri (DTA-TG)	46	
5.3.2.1	Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	46	
5.3.2.2	Termogravimetri (TG).....	48	
5.3.3	X-Işını Kırınımı (XRD).....	49	
5.4	Üretilen Alaşımların Analiz Sonuçları	50	
5.4.1	Üretilen Alaşımların Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri	50	
5.4.2	Üretilen Alaşımların Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetri (DTA-TG) Cihazıyla Yapılan Analizleri	59	
5.4.3	Üretilen Alaşımların X-Işınları Kırınım (XRD) Cihazıyla Yapılan Analizleri.....	67	
BÖLÜM 6			
SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....			72
KAYNAKLAR.....			74
ÖZGEÇMİŞ.....			77

SİMGE LİSTESİ

A	Pik altında kalan alan
E_g	Yasak enerji aralığı
k	Isıl iletkenlik
K	Reaksiyon sabiti
T_0	Örnek sıcaklığı
T_r	Referans maddesinin sıcaklığı
Z	Termoelektriksel verim
ΔE	Potansiyel farkı
ΔH	Entalpi değişimi
ΔT	Sıcaklık farkı
α	Seebeck katsayısı
θ	Gelen x-ışını demeti ile düzlem arasındaki açı
λ	Dalga boyu
ρ	Özdirenç
σ	Elektriksel iletkenlik

KISALTMA LİSTESİ

CVD	Kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapor Deposition)
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EDX	X-ışını spektrometresi
FESEM	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
GIXRD	Sıyırma açısında yüksek enerjili X-ışını kırınımı (Grazing Incidence X-Ray Diffractometer)
LPE	Sıvı Faz Epitaksi (Liquid Phase Epitaxy)
MBE	Moleküler demet epitaksi (Molecular Beam Epitaxy)
MOCVD	Metal-organik kimyasal buhar biriktirme (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition)
OM	Optik Mikroskop
RF	Radyofrekans
SAED	Seçilmiş alan elektron kırınımı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TG	Termogravimetri
UHV	Ultra yüksek vakum (Ultra High Vacuum)
XRD	X-ışını kırınımı (X-Ray Diffractometer)

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Metal, yarıiletken, süper iletken maddelerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi	8
Şekil 2.2	Katıların elektriksel olarak sınıflandırılması	9
Şekil 2.3	Yarıiletkenlerin periyodik tabloda gösterilişi	11
Şekil 2.4	Silikona katılan antimonun kristal yapıda yer alışı.....	13
Şekil 2.5	Silikona katılan borun kristal yapıda yer alışı	14
Şekil 4.1	Czochralski yöntemi ile Si tek kristalleri üretiminin şematik gösterimi	27
Şekil 4.2	Silikon külçe ve silikon yongalar.....	28
Şekil 4.3	Bridgman dikey büyütme sisteminin şematik gösterimi	29
Şekil 5.1	Bizmut elementi.....	34
Şekil 5.2	Antimon elementi	35
Şekil 5.3	Tellür elementi.....	36
Şekil 5.4	Bor elementi.....	37
Şekil 5.5	Selenyum elementi	38
Şekil 5.6	Kurşun elementi.....	38
Şekil 5.7	Ön bileşenler ile doldurulmuş kuvars tüpler.....	40
Şekil 5.8	Asetilen oksijen kaynağı ile kapatılmakta olan kuvars tüpler.....	41
Şekil 5.9	Tüp fırın	41
Şekil 5.10	Kristal büyütme sistemi	42
Şekil 5.11	Isıtma Ünitesi	42
Şekil 5.12	Üretimin ardından kırılan kuvars tüp ve elde edilen yarıiletken alaşım	43
Şekil 5.13	Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü.....	44
Şekil 5.14	Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim	45
Şekil 5.15	Bir numunenin kimyasal tepkimesinin DTA analiz örneği	47
Şekil 5.16	Bir malzemenin bozunma ısısına kadar ısıtıldığı termogramı	47
Şekil 5.17	X-ışınlarının bir kristalin düzlemlerinden kırınımı	50
Şekil 5.18	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃] alaşımına ait SEM görüntüsü (x500)	51
Şekil 5.19	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃] alaşımına ait SEM görüntüsü (x2000)	51
Şekil 5.20	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %3 B] alaşımına ait SEM görüntüsü (x500)	52
Şekil 5.21	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %3 B] alaşımına ait SEM görüntüsü (x2000)	52
Şekil 5.22	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %3 Se] alaşımına ait SEM görüntüsü (x500)....	53
Şekil 5.23	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %3 Se] alaşımına ait SEM görüntüsü (x2000)..	53
Şekil 5.24	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %3 Pb] alaşımına ait SEM görüntüsü (x500) ..	54
Şekil 5.25	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %3 Pb] alaşımına ait SEM görüntüsü (x2000) .	54

Şekil 5.26	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %4 Te] alaşımına ait SEM görüntüsü (x500)....	55
Şekil 5.27	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %4 Te] alaşımına ait SEM görüntüsü (x2000)..	55
Şekil 5.28	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %4 Te + %3 B] alaşımına ait SEM görüntüsü (x500)	56
Şekil 5.29	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %4 Te + %3 B] alaşımına ait SEM görüntüsü (x2000)	56
Şekil 5.30	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %4 Te + %3 Se] alaşımına ait SEM görüntüsü (x500)	57
Şekil 5.31	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %4 Te + %3 Se] alaşımına ait SEM görüntüsü (x2000)	57
Şekil 5.32	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %4 Te + %3 Pb] alaşımına ait SEM görüntüsü (x500)	58
Şekil 5.33	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %4 Te + %3 Pb] alaşımına ait SEM görüntüsü (x2000)	58
Şekil 5.34	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃] alaşımına ait DTA-TG eğrisi	59
Şekil 5.35	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %3 B] alaşımına ait DTA-TG eğrisi.....	60
Şekil 5.36	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %3 Se] alaşımına ait DTA-TG eğrisi.....	61
Şekil 5.37	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %3 Pb] alaşımına ait DTA-TG eğrisi	62
Şekil 5.38	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %4 Te] alaşımına ait DTA-TG eğrisi.....	63
Şekil 5.39	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %4 Te + %3 B] alaşımına ait DTA-TG eğrisi.....	64
Şekil 5.40	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %4 Te + %3 Se] alaşımına ait DTA-TG eğrisi ...	65
Şekil 5.41	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %4 Te + %3 Pb] alaşımına ait DTA-TG eğrisi...	66
Şekil 5.42	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃] alaşımına ait X-ışınları kırınım diyagramı	67
Şekil 5.43	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %3 B] alaşımına ait X-ışınları kırınım diyagramı.....	68
Şekil 5.44	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %3 Se] alaşımına ait X-ışınları kırınım diyagramı.....	68
Şekil 5.45	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %3 Pb] alaşımına ait X-ışınları kırınım diyagramı.....	69
Şekil 5.46	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %4 Te] alaşımına ait X-ışınları kırınım diyagramı.....	69
Şekil 5.47	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %4 Te + %3 B] alaşımına ait X-ışınları kırınım diyagramı.....	70
Şekil 5.48	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %4 Te + %3 Se] alaşımına ait X-ışınları kırınım diyagramı.....	70
Şekil 5.49	[%75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %4 Te + %3 Pb] alaşımına numunesine ait X-ışınları kırınım diyagramı	71

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 5.1 Bizmut elementinin fiziksel özellikleri	34
Çizelge 5.2 Bizmut elementinin iletkenlik özellikleri	35
Çizelge 5.3 Antimon elementinin fiziksel özellikleri	35
Çizelge 5.4 Antimon elementinin iletkenlik özellikleri	36
Çizelge 5.5 Tellür elementinin fiziksel özellikleri	36
Çizelge 5.6 Tellür elementinin iletkenlik özellikleri	37
Çizelge 5.7 Bor elementinin fiziksel özellikleri	37
Çizelge 5.8 Selenyum elementinin fiziksel özellikleri.....	38
Çizelge 5.9 Kurşun elementinin fiziksel özellikleri	39
Çizelge5.10 Bi_2Te_3 alaşımının fiziksel özellikleri	39
Çizelge5.11 Sb_2Te_3 alaşımının fiziksel özellikleri	39
Çizelge 5.12 Hazırlanan numuneler ve katkı oranları	43

**BOR, SELENYUM ve KURŞUN KATKILI YARIİLETKEN ALAŞIMLARIN
ÜRETİMİ ve YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

Tuba AKGÜN SANDIKÇI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Yarıiletkenler elektronik cihazlarda kullanılan önemli malzemelerden biridir. Güneş pilleri, bilgisayar işlemcileri, cep telefonları, dijital müzik çalarlar, lazerler gibi pek çok ticari ya da bilimsel cihazda kullanılırlar.

Günümüzde çevreye daha az zarar veren ve daha verimli olan termoelektrik soğutucular ilgi çeken araştırma konuları arasındadır. Termoelektrik soğutucularda kullanılmak üzere geliştirilen alaşımlarda en çok kullanılan yarıiletken elementler bizmut, tellür, selenyum, antimon gibi elementlerdir. Yarıiletkenlerin iletkenliği genellikle katkı atomlarının etkisi ve alaşımlama ile iyileştirilebilir.

Bu yüksek lisans çalışmasında, yarıiletken alaşımların üretiminde katkı malzemesi olarak kullanılan, geniş kullanım alanına sahip bor, selenyum ve kurşun elementleri kullanılmış ve bu katkıların üretilen yarıiletken alaşımların özelliklerine etkileri araştırılmıştır.

DeneySEL çalışmalarda, farklı stokiyometrik oranlarda üretilen Sb_2Te_3 ve Bi_2Te_3 alaşım örnekleri ile katkılar kuvars tüplerde vakumlanarak döner tüp fırında devamlı hareketli olarak eritilmiştir. Tüp fırından çıkartılan numuneler kristal büyütme sistemine yerleştirilerek yarıiletken alaşım üretimleri gerçekleştirilmiştir. Sentez sonrası üretilen numunelerin yapısal ve termal analizleri X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetri (DTA-TG) cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında [%75 Sb₂Te₃ + %25 Bi₂Te₃] ve [%75 Sb₂Te₃ + %25 Bi₂Te₃ + %Te] içeren alaşımlar üretilmiş, bu alaşımlara %1, %3 ve %5 oranında B, Se ve Pb katkıları eklenmiş ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. Üretilen bu alaşımlar yeni termoelektrik soğutucu çalışmalarında kullanılabilir, kullanılan katkıların termoelektrik soğutucu verimini ne yönde etkileyeceği araştırılabilecektir.

Anahtar Kelimeler: Yarıiletken, Sb₂Te₃, Bi₂Te₃, katkı

**PRODUCTION OF BORON, SELENIUM AND LEAD DOPED
SEMICONDUCTIVE ALLOYS AND THEIR STRUCTURAL CHARACTERIZATION**

Tuba AKGÜN SANDIKÇI

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Semiconductors are one of the most used materials in electronic devices. They are used in many commercial and scientific devices such as solar cells, central processing units, mobile phones, digital music players and lasers.

Nowadays, thermoelectric coolers, that are less harmful for the environment and more efficient, are one of the interesting research subjects. The most used semiconductor elements in alloys developed in the purpose of using in thermoelectric coolers are elements such as bismuth, tellurium, selenium, antimony. The conductivity of most semiconductors at room temperature is changeable with dopant atoms and alloying.

In this master thesis, boron, selenium and lead were employed, that are commonly used as dopants in alloy manufacturing and dopant atoms' effects on the properties of semiconductor materials were investigated.

In experimental study, Sb_2Te_3 and Bi_2Te_3 alloy samples with different stoichiometric ratios and dopants were vacuumed in quartz tubes, then melted in continuously moving rotary tube furnace. Samples taken out from the furnace were placed in the crystal growth system and semiconductor alloy production was carried out. Structural and thermal analysis of obtained semiconductor samples were examined by X-Ray Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Differential Thermal Analysis-Thermogravimetry (DTA-TG).

Finally, semiconductor alloys containing [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3] and [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4Te] were produced, dopants of B, Se and Pb were added to these alloys in the ratio of %1, %3 and %5 and structural properties of these alloys were investigated. Produced alloys can be used in researchs for thermoelectric coolers and it can be investigated how the dopants will effect the thermoelectrical performance of these coolers.

Keywords: Semiconductor, Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , dopant

1.1 Literatür Özeti

Yarıiletkenler, kullanıldıkları alanların önemi ve çeşitliliği nedeni ile günümüz teknolojisinde önemli bir yere sahiptir. Yarıiletken teknolojsi günden güne gelişmekte, yapılan bilimsel çalışmalar yarıiletkenlerin kullanım alanlarının genişlemesini sağlamaktadır.

Yarıiletkenlik terimi ilk defa 1782 yılında kullanılmış olup yarıiletken davranışı 1930'lu yıllara kadar açıklanamamıştır. Yarıiletkenler elektrik iletkenliği bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında kalan malzemelerdir. Yarıiletkenlerin önemi hem iletken hem yalıtkan gibi davranabilme özelliklerinden ileri gelmektedir. Yarıiletkenler genellikle yalıtkan halde olup ısı, ışık, manyetik etki ve elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında iletken hale geçerler.

Yarıiletkenlerin özdirenci tipik metallere tipik yalıtkanların özdirenci arasındadır ve bu aralık yaklaşık olarak $10^{-3} - 10^7 \Omega\text{cm}$ 'dir. Yarıiletkenlerin direnç katsayıları genellikle negatiftir. Bununla beraber metallere, yarıiletkenlere ve yalıtkanlara arasındaki fark katı maddelerin elektron bant yapıları ile açıklanmaktadır. Valans bandı ve iletkenlik bandı arasında yer alan, yasak enerji aralığı olarak tanımlanan, enerji aralığı " E_g " yarıiletkenlerde yaklaşık olarak 0-4 eV'tur. Farklı yarıiletken alaşımların üretimi ve yarıiletkenlerin farklı element veya bileşiklerle katkılanması ile yasak enerji aralığı değiştirilebilmekte ve yarıiletkenlerin iletkenliğinin arttırılabilmektedir. Dolayısıyla yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri iyileştirilebilmekte ve uygulama alanı genişletilebilmektedir.

Yarıiletkenler, mikroelektronik teknolojisinin önemli yapıtaşlarıdır. Mikroelektroniklerin kullanıldığı bilişim teknolojisi günümüzde araba endüstrisinden daha büyük bir endüstriye sahiptir. Yarıiletkenler sensörlerde, güneş panellerinde, haberleşme uygulamalarında vb. birçok elektronik ve optoelektronik cihazda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yarıiletken dendiğinde ilk akla gelen element silikondur. Silikon günümüzün bilgi taşıyıcısı olarak düşünülebilir. Silikon mikroelektronikler olmasaydı şu an kullandığımız bilgisayar, internet, cep telefonları ve benzeri birçok teknolojik cihaz mahrum kalırdık. Ancak, silikonun yanı sıra birçok yarıiletken bulunmaktadır. Aslında, doğada bulunan çinko-sülfür (ZnS), bakır-oksit (Cu_2O) ve galenit (PbS) gibi birçok mineral yarıiletkenlerdir. Yarıiletken ailesi, laboratuvar ortamında sentezlenen yarıiletkenler de dahil edildiğinde, uygulama alanı en geniş malzeme sınıfını oluşturmaktadır [1].

Yarıiletkenler farklı parametrelere göre sınıflandırılabilir. Yu ve Cardona [1] de yarıiletken malzemeleri;

- Elementer yarıiletkenler: Si, Ge vb
- İkili Bileşikler: III-V bileşikleri (GaAs), II-VI bileşikleri (ZnS), IV-VI bileşikleri (PbS, PbTe, Sns)
- Oksitler: CuO, Cu_2O
- Katmanlı Yarıiletkenler: PbI_2 , GaSe (Katmanlı kristal yapılarından dolayı böyle adlandırılmışlardır)
- Organik Yarıiletkenler: poliaketilen $[(\text{CH}_2)_n]$, polidiaketilen
- Manyetik Yarıiletkenler: Evropiyum (Eu), Mangan (Mn), $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ gibi alaşımlar şeklinde sınıflandırmışlardır [1].

Yarıiletken türleri alaşımlanarak çeşitlendirilmektedir. Yarıiletken alaşım oluşturmanın amacı yasak enerji aralığının değiştirilmesine olanak sağlar. Bu sayede, spesifik optik ve elektronik özellikler elde etmektir. Alaşımların çok çeşitliliği, yarıiletkenlerin elektriksel özelliklerinin de çok çeşitli olmasını sağlar. Kısaca; Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 , GaAs-Al-As, AlAs-GaAs-InAs, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ ikili, üçlü ve dörtlü alaşımları yarıiletken alaşımlara örnek gösterilebilir.

1.2 Tezin Amacı

Termoelektrik jeneratörlerde kullanımı açısından en verimli yarıiletken alaşımların Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 olduğu bilinmektedir. Bu alaşımların termoelektriksel verimlerini iyileştirmek, yapısal özelliklerini geliştirmek amacıyla yapılan birçok bilimsel çalışma bulunmaktadır. Bu yüksek lisans çalışmasında farklı miktarlarda katkıların Sb_2Te_3 – Bi_2Te_3 alaşımının yapısal özellikleri üzerindeki etkisi inlenmiştir. Yarıiletken alaşımların üretiminde katkı malzemesi olarak bor, selenyum ve kurşun elementleri kullanılmıştır.

Farklı stokiyometrik oranlarda üretilen Sb_2Te_3 ve Bi_2Te_3 alaşım örnekleri ile katkılar kuvars tüplerde vakumlanarak döner tüp fırında devamlı hareketli olarak eritilmiştir. Tüp fırından çıkartılan numuneler kristal büyütme sistemine yerleştirilerek yarıiletken alaşım üretimleri gerçekleştirilmiştir. Alaşım üretimi "Bridgman" yönteminin çalışma prensibine dayanan kristal büyütme sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sentez sonrası üretilen numunelerin yapısal ve termal analizleri X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetri (DTA-TG) cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

1.3 Hipotez

Yarıiletkenlerin davranış ve özelliklerinin anlaşılması; bu malzemelerin üretimi, işlenmesi ve karakterizasyonu arasındaki ilişkilerin anlaşılmasıyla daha da kolaylaşmıştır [2]. Yarıiletken malzemelerde istenilen özelliklere sahip kristallerin üretimi ve bu kristallerin karakterizasyonu büyük öneme sahiptir. Çünkü üretilen yarı iletken malzemenin çalışma özelliklerini ve kalitesini üretim aşamasında kazanılan özellikler belirlemektedir. Yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri iletkenlik ve voltaj ölçümü gibi yöntemler ile belirlenebilmektedir. Yapısal analizleri X-Işını Kırınım (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) cihazları kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir.

Günümüzde enerji krizini önlemek için yeni elektrik üretim kaynakları üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan çalışmalar termoelektrik soğutucuların günümüzde kullanılan soğutuculara göre daha verimli ve çevre dostu olduğunu göstermektedir [3]. Termoelektrik soğutucularda kullanılan termoelementlerin mekanik sertliği yeterince

yüksek olmalı, ısıl etkilere dayanıklı olmalı ve kimyasal stabilitesi yüksek olmalıdır [4]. Yarıiletkenler diğer malzemelere göre daha iyi termoelektrik özelliklere sahip olduklarından, termoelektrik jeneratörlerde kullanımı da günümüzün ilgi çeken çalışmaları arasındadır [3].

Yarıiletkenlerin termoelektrik özelliklerinin incelendiği birçok bilimsel çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalara göre oda sıcaklığında en iyi yarı iletkenlerin Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 olduğu saptanmıştır. Bu nedenle, farklı oranlarda Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 içeren alaşımların hazırlanması, bu alaşımlara farklı tipte ve miktarda katkıları eklenmesi, üretim yöntemi ve parametrelerinin değiştirilmesi ile tüm bu değişiklikler sonucu elde edilen ürünlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi günümüzün ilgi çekici ve önemli araştırma konularından olduğu için tez çalışması sonucunda elde edilecek veriler gelecek çalışmalara ışık tutacaktır.

YARIİLETKENLER

Yarıiletken terimi, elektrik akımı elektronlar veya delikler ile taşınan, tamamen saf haldeyken elektriksel iletkenliği sıcaklıkla üssel olarak artan ve elektriksel olarak aktif safsızlıklarla katkılanarak düşük olan gerçek değer üzerindeki farklı değerlere yükseltilebilen malzemeler için kullanılır [5].

2.1 Yarıiletkenlerin Tarihi

Yarıiletkenlerin kendi içinde temel bir sınıfa ait oldukları anlaşılmadan önce, elektriksel malzemeler iletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere ikiye ayrılmaktaydı. İletken ve yalıtkan isimleri sırasıyla elektrik akımının dolaşmasına olanak sağlama veya buna engel olma becerilerinden gelmektedir. Buna rağmen, her iki gruba da tamamen ait olmayan ve gerçekte zayıf iletken veya zayıf yalıtkan olan malzemelerin varlığı bilinmekteydi. Yüzyıldan uzun süren itinalı çalışmalarla, elektriksel malzemelere ilaveten, yarıiletkenler denen bir temel sınıfın daha bulunduğu kanıtlandı [6].

“Yarıiletkenlik” terimi ilk kez Alessandro Volta tarafından 1782 yılında kullanılmıştır. Yarıiletken etkisi ile ilgili ilk yazılı belge Michael Faraday’a aittir. Michael Faraday gümüş sülfidin direncinin, metallerde gözlenenin tersine, sıcaklıkla azaldığını fark etmiştir [7]. Faraday 1833 yılındaki makalesinde, bu gözlemden “Elektrikte Deneysel Araştırmalar” olarak bahsetmiştir. Bu bulgu, direnci sıcaklık ile artan metallere ve elektrolitlerin bilinen özelliklerinden ayrılmaktadır [8].

Kronolojik sıraya göre, yarıiletken araştırmalarına önemli katkıda bulunan bir sonraki bilimadamı Fransız fizikçi Edmond Becquerel’dir [8]. Becquerel 1839 yılında bir yarıiletken ile bir elektrodun birleşme yerindeki ışıl gerilimsel (fotovoltaik) etkiyi

keşfetmiştir [7]. Becquerel gümüş klorür kaplı platin elektrotların içindeki ışıl gerilimi (fotovoltaj) gözlemlemiştir. Deneyinde, AgCl kaplı platin bir elektrot, sulu bir nitrik oksit elektrolit çözeltisi içine daldırılmıştır. AgCl kaplı elektrotlarda indirgeyici (katodik) bir ışıl akım üretilmiştir ve bu kayıtlara geçen ilk ışıl gerilimsel cihazdır.

1870'li yıllarda selenyumun bir yarıiletken olduğu anlaşılmıştır ve bilimadamları metal-yarıiletken arayüzündeki akım düzeltmeyi (doğru akıma çevirme) fark etmişlerdir [8]

Katılardaki ışıl iletkenlik Willoughby Smith tarafından 1873 yılında yüksek dirence sahip güvenilir direnç elemanları gerektiren denizaltı kablolarını test etme çalışmaları sırasında keşfedilmiştir. Smith selenyum direnç elemanlarını deneye tabi tutmuş ve ışılın bunların dirençlerini önemli ölçüde arttırdığını gözlemlemiştir [7].

Yarıiletkenlerle ilgili en önemli gözlemler 1870-1885 yılları arasındaki dönemde yapılmıştır. Ancak bu tarihlerde yarıiletkenler hala her hangi bir cihazda kullanılamamıştı. Kablosuz iletişim, bu malzemelerin kullanıldığı ilk alandır [8].

Bir teknik inceleme makalesinde 1885 yılında yarıiletkenlerin dört temel özelliğinin fark edildiği bildirilmiştir. Bu özellikler, direncin negatif sıcaklık katsayısı, doğru akıma çevirme, ışıl iletkenlik ve ışıl gerilimdir. Ancak tüm bu özellikler aynı malzeme ortaya çıkmamıştır. Bunun nedeni de 19. yüzyılda yarıiletkenlerin elektriği ileten ve iletmeyen malzemelerden ayrı bir malzeme sınıfı olarak görülmemiş olmasıdır. Bilimadamları selenyum, gümüş sülfid, galen ve benzeri yarıiletkenlerin aslında aynı malzeme sınıfına ait olduklarını fark edememişlerdir. Bu malzemeleri genel kanunların istisnaları olarak kabul etmişlerdir [8]

Hertz'in 1888 yılında elektromanyetik dalgaların varlığını ispatlamasından sonra birçok bilimadamı bu yeni keşfedilmiş dalgalarla ilgili yapılan deneylere dâhil olmuşlardır. Bunların arasında Bose, kablosuz dalgaların alınmasında yarıiletkenlerin kullanılmasını öneren ilk kişi olmuştur. Yaptığı çalışmalar sonucu kablosuz dalgaları bulan ve ilk yarıiletken diot dedektör olan, galenli dedektörü bulmuştur. Bu cihaz "Hertz dalgası, ışıl dalgası ve diğer radyasyon" gibi her tür radyasyonu tespit edebilmektedir [8].

Braun da 1898 yılında kablosuz telgrafçılık alanında deneyler yapmaya başlamıştır. Braun kablosuz sinyallerin alınmasında yarıiletkenleri kullanmış ve 1901'de yarıiletkenleri bu alanda kullanmanın avantajlarını fark etmiştir [8].

Yarıiletkenlerin anlaşılmasının sağlanmasındaki ilerleme başlarda yavaştı. Bunun iki nedeni vardı. Öncelikle, tek kristaller tanınmıyordu ve kesin sonuçlar elde edilmesinde önemli olan malzemelerin saflığı standartların çok altındaydı. İkinci olarak, yarıiletken davranışının açıklanması kuantum mekaniğine dayanmaktadır ve kuantum mekaniği 1930'lara kadar geliştirilmemişti [6].

Selenyum, tellür ve silikonun yarıiletken olduğu 1907 yılında "Hall Etkisi" sayesinde ilk defa sistematik olarak ortaya çıkarılmıştır [8]. Edwin Herbert Hall 1878 yılında katılardaki yük taşıyıcılarının manyetik alan içinde saptıklarını keşfetmiştir. Bu olgu daha sonra yarıiletkenlerin özellikleri ile ilgili çalışmalarda kullanılmıştır [7]. 1898 yılında, elektronun J. J. Thomson tarafından keşfedilmesiyle Hall etkisi yarıiletkenlerde elektrik iletimi sürecinin anlaşılmasında kilit nokta olmuştur [6].

Alan Wilson 1931 yılında "boş ve dolu enerji bantları" fikrine dayanan katıların bant teorisini geliştirmiştir. Wilson ayrıca yarıiletkenlerin iletkenliğinin safsızlıklardan kaynaklandığını doğrulamıştır. Aynı yılda Heisenberg "delik" kavramını geliştirmiştir. 1938 yılında Walter Schottky ve Neville F. Mott potansiyel bariyer ve metal-yarıiletken birleşme yerindeki doğru akım modellerini geliştirmişlerdir. Bir yıl sonra Schottky bu modeli delik yükünün varlığını da içerecek şekilde iyileştirmiştir [7].

Russel Ohl radyo dalgalarının algılanması ile ilgili çalışmaları sırasında dedektör ibresindeki sorunların yarıiletkenlerin kötü kalitesinden kaynaklandığını fark etmiştir. Bu nedenle silikону kuvars tüplerde eritmiş ve ardından soğumaya bırakmıştır. Elde edilen malzeme hala polikristalindir ancak elektriksel testler özelliklerinin çok daha bir örnek olduğunu göstermiştir [7].

Yarıiletkenlerin gelişimi günümüzde hala devam etmekte, elektriksel özelliklerinin iyileştirilmesi, günümüzün popüler çalışmalarından olan nano boyutta üretimi ve kullanımı ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır.

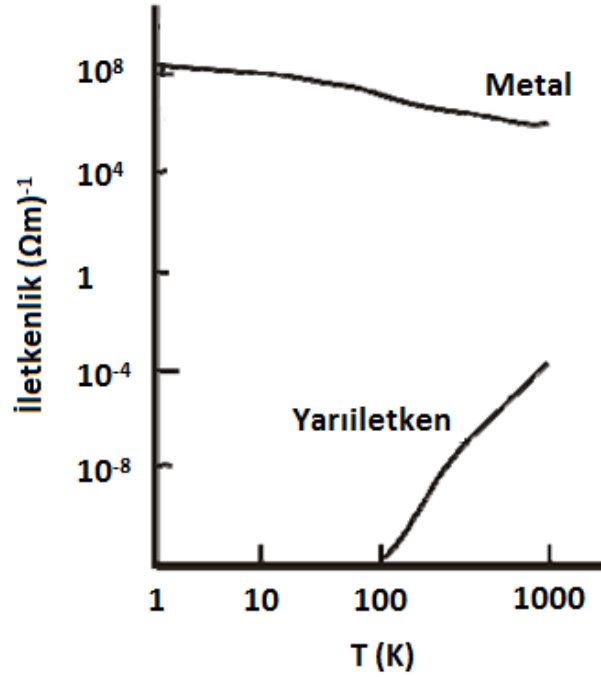
2.2 Yarıiletkenler Hakkında Temel Bilgiler

Bir malzeme elektriksel bakımdan öz direncine göre metal, yarıiletken veya iletken olarak sınıflandırılabilir. Öz direnç, malzemenin birim kesidinin zıt yüzeyleri arasındaki akıma karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanmaktadır. Öz direncin tersi, iletkenliktir.

İletkenlik genellikle $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, özdirenç Ωcm ile belirtilir. Eğer oda sıcaklığında özdirenç $10^{-6} - 10^{-3} \Omega\text{cm}$ aralığında ise, malzemenin metal olduğu, özdirenç 10^{12} 'den büyükse yalıtkan olduğu söylenir. Yarıiletkenler $10^{-3} - 10^7 \Omega\text{cm}$ arasında özdirence sahiptir. Ancak bu aralıkta özdirence sahip olan her malzeme yarıiletken değildir [6].

Metaller ve yarıiletkenler arasındaki fark, iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde daha net görülmektedir [3]. Elektriksel iletkenlik sıcaklığa çok bağlıdır. Sıcaklığın yükselmesiyle, metallerin iletkenliği azalırken, saf yarıiletkenlerin ve yalıtkanlarınki artar (Şekil 2.1) [9].

Silikon (Si) en çok bilinen yarıiletkendir. Ancak, silikonun yanı sıra birçok yarıiletken bulunmaktadır. Aslında, doğada bulunan çinko-sülfür (ZnS), bakır-oksit (Cu_2O) ve galenit (PbS) gibi birçok mineral yarıiletkendir. Laboratuvar ortamında sentezlenen yarıiletkenlerle beraber, yarıiletken ailesi bilinen en çok yönlü malzeme sınıfını oluşturmaktadır [1].

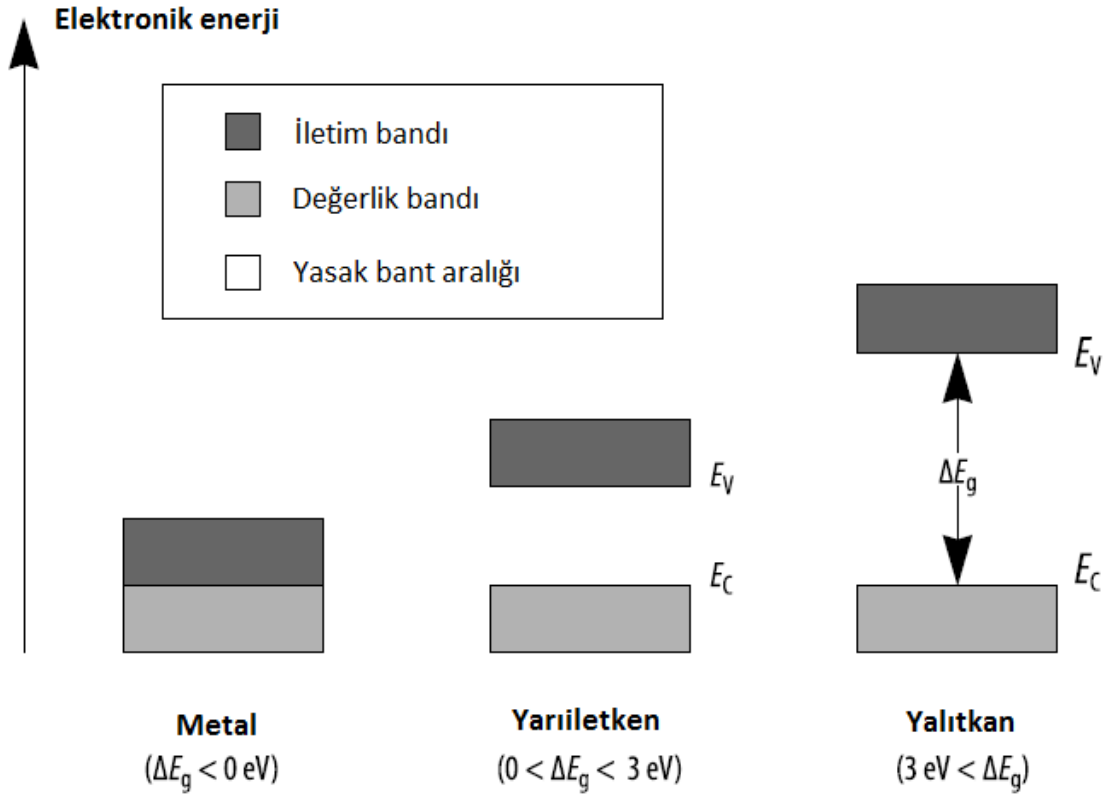


Şekil 2.1 Metal, yarıiletken, süper iletken maddelerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi [10]

2.3 Bantlar ve enerji Düzeyleri Arası Elektron Geçişleri

Bir metalin atomları birbirine yakın enerjileri olan birçok boş seviyeye sahiptir. Çok sayıda hareketli elektrik yükü taşıyıcısı, voltaj gibi bir elektriksel potansiyel farkı

uygulandığında, malzemeyi boydan boya geçebilmektedir. Yarıiletkenlerde veya yalıtkanlarda, değerlik bandı elektronlarla tamamen doludur ve iletim olmaz. Komşu atomlarda da benzer enerjiye sahip boş seviyeler bulunmaz. Mutlak sıfır noktasında, iletim bandı tamamen boştur ve elektriği iletebilecek elektron bulunmamaktadır. Yarıiletkenlerde sıcaklığın artmasıyla değerlik bandındaki elektronlar yasak bant aralığını geçerek iletim bandına ulaşmaları için gereken yeterli kinetik enerjiyi kazanmış olur. Böylece, bu yükseltilmiş elektronlar hareket edebilir ve elektriği iletebilir. Bu nedenle, yasak bant aralığı daha dar olan yarıiletkenlerde elektronların iletim bandına geçişi daha kolaydır.



Şekil 2.2 Katıların elektriksel olarak sınıflandırılması [9]

Katıların, kristalin katılarda bant teorisine dayanarak;

- Yasak bant aralığı 3.0 eV'un üzerinde olan yalıtkanlar,
- Yasak bant aralığı 0,01 ile 3,0 eV aralığında olan yarıiletkenler,
- Yasak bant aralığı bulunmayan veya 0,001 eV'un altında olan iletkenler (yani saf metaller ve birçok alaşım)

şeklinde üç farklı sınıfa ayırmak mümkündür (Şekil 2.2) [9].

Farklı kaynaklarda bant aralığı değerleri değişebilmektedir. Yu ve Cardona [1] de, yarıiletkenleri enerji boşluğu 0 ile yaklaşık 4 elektron volt (eV) arasında olan malzemeler olarak tanımlamışlardır. Bant boşluğu 0 olan malzemeler metaller veya yarımetaller iken, enerji boşluğu 3 eV'den büyük olan malzemeler genellikle yarıiletken olarak bilinmektedir. Bu tanımın dışında kalan istisnalar bulunmaktadır. Bu istisnalara örnek olarak bir yarıiletken olup enerji boşluğu 6 eV'tan büyük olan elmas verilebilir [1].

2.4 Yarıiletken Malzemelerin Sınıflandırılması

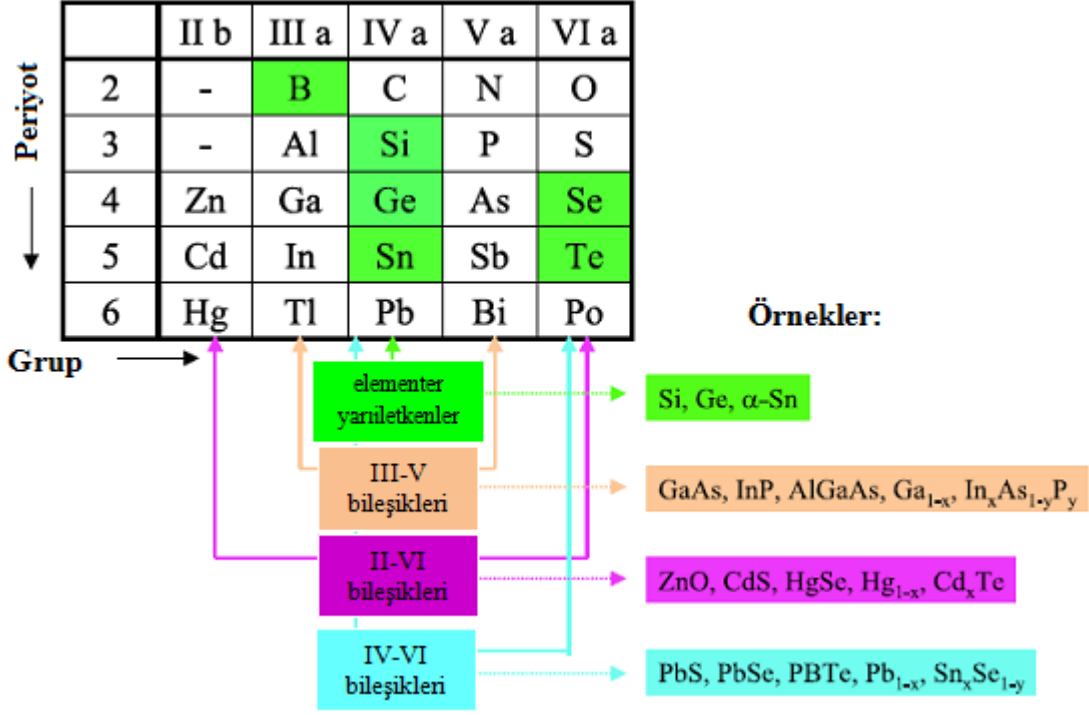
Yarıiletken malzemeler farklı kaynaklarda farklı kriterlere göre sınıflandırılmaktadır. Bu kriterler;

- Periyodik tablodaki elementlerin gruplandırılması
- Yasak bant aralığının büyüklüğü
- Yapı

şeklinde özetlenebilmektedir [2].

Periyodik tablodaki elementlerin gruplandırılmasına göre sınıflandırıldığında, temel olarak elementer yarıiletkenler ve bileşik yarıiletkenlerden bahsedilmektedir. Bu iki grup Şekil 2.3'de gösterilmiştir.

IV A grubundaki elementer yarıiletkenler elmas, Si ve Ge'dir. Gri kalay yarıiletkenidir; Pb metaldir. IV A grubunda bulunan elementlerin kendi aralarında oluşturdukları tek yarıiletken bileşik SiC'dir. III-V ve II-VI grupları arasında oluşturulan yarıiletkenler benzer kristal yapıya sahiptir. 15 tane III-V, 18 tane II-VI ve 4 tane I-VII grubu yarıiletken bileşiği mevcuttur [12].



Şekil 2.3 Yarıiletkenlerin periyodik tabloda gösterilişi [11]

Bu kriterlerin dışındaki bir sınıflandırma şekli ise yarıiletkenin katkılı veya katkısız oluşudur. Sıcaklığın yarıiletkenin iletkenliğini önemli derecede etkilediği bilinmektedir. Aslında, tipik bir yarıiletkenin iletkenliği sıcaklık ile o derece kontrol edilebilir ki; yeteri kadar düşük sıcaklıklarda yalıtkan ve yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda metal gibi davranabilir. Safsızlıkların da yarıiletkenlerin iletkenliği üzerinde etkisi vardır. Önemli ölçüde safsızlık içermeyen yarıiletkenler “katkısız”, safsızlıklarla katkılanmış yarıiletkenler “katkılı” olarak adlandırılmaktadır. Her iki davranış da mikroelektronik cihazların kullanımında önemli kullanıma sahiptir [13].

2.4.1 Katkısız Yarıiletkenler

Katkısız bir yarıiletken safsızlık içermez ve iletim bandında yer alan elektronların sayısı (n) ile değerlik bandında bulunan deliklerin (p) sayısı eşittir [13]. Bu durumda, ısı olarak aktive edilen elektron valans bandından iletim bandına geçer. Böylece iletim bandında bir serbest elektron ve valans bandında bir serbest boşluk oluşur ve elektronlarla boşlukların yoğunlukları eşittir [2].

2.4.2 Katkılı Yarıiletkenler

Yük taşıyıcılarının valans ve iletim bantlarında bulunma durumu yapıya kasıtlı olarak katılan veya kazara giren safsızlıklardan etkilenmektedir. Bu safsızlıklar yarıiletken kristal yapısına katılmış yabancı atomlardır. Bazı safsızlıklar istenen özelliklerde malzemeler ve cihazlar üretmek için kasıtlı olarak katılmaktadır. Bu durumda malzeme “katkılı” olarak adlandırılır ve safsızlıkların kafes için yerleştirilmesi prosesine de “katılama” denir [2].

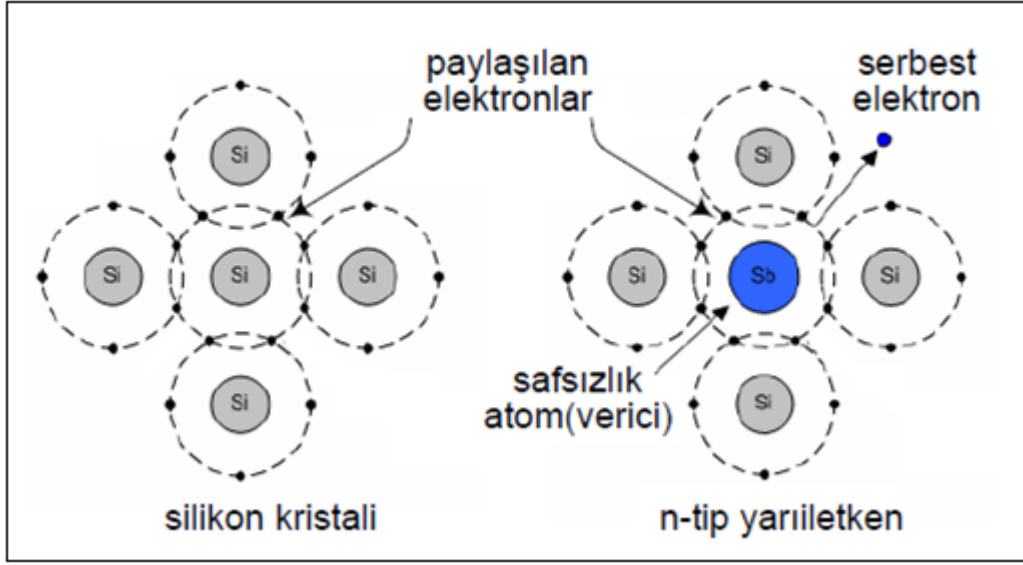
İletim bandına elektron bağışlayan safsızlıklar “verici”, valans bandı için delik sağlayanlar da “alıcı” olarak adlandırılmaktadır. Eğer kristaldeki safsızlık atomları malzeme veya cihazın kullanımında zararlı ise bu atomlar nokta bozukluğu sayılır. Ancak malzeme içine iletkenliği kontrol etmek için kasıtlı olarak katılmışsa “alıcı” veya “verici” olarak adlandırılmaktadır [2].

2.4.2.1 N-tipi Yarıiletkenler

Vericiler katıldıkları malzemenin atomlarından daha yüksek değeriğe sahip safsızlıklardır. Verici bir safsızlık iyonlaştığında, iletim bandına bir elektron bağışlanır. Bu da hareketli elektron sayısında artışa sebep olur ve bu malzeme “n-tipi yarıiletken” olarak adlandırılır. Verici merkezler pozitif yüklenirken, iletim bandına bağışlanan elektronlar iletim prosesinde görev alır. Yeterince düşük sıcaklıklarda elektronlar bu pozitif yüklü verici merkezler tarafından tutulabilir ve merkezler nötr hale gelir [2].

Silisyum kristali, Si atomlarının birbiriyle kovalant bağ yaparak, her Si atomunun dört komşusu olacak şekilde oluşmaktadır. Silisyum kristalindeki bir Si atomunun yerine periyodik tablodaki V. grup elementlerinden fosfor (P) atomunu koyduğumuzda, fosforun, beş dış kabuk elektronundan dördü kovalant bağda kullanılır ve beşinci elektron çok küçük bir enerjiyle (0,04 eV) fosfora bağlı kalır. Bu elektron gerekli enerjiyi ortamdan temin ettiğinde iletim bandına geçer. Bu enerji, silisyumun yasak enerji aralığı olan 1,1 eV'den çok daha küçüktür. Fosforun bu şekilde beşinci elektronunu vermesi sonucu iletim bandında elektron artışı olacak, valans bandında delik artışı olmayacaktır. Bu şekilde yarıiletken fosfor ile katılarak elektron yoğunluğu delik yoğunluğuna göre artırılmış olmaktadır. Bu tür yarıiletkenlere n-tipi yarıiletken denir.

Fosfor gibi, ortama elektron veren atomlara da verici denir [15]. Şekil 2.4'de Si kristaline katılmış V A grubu elementi olan Sb görülmektedir.

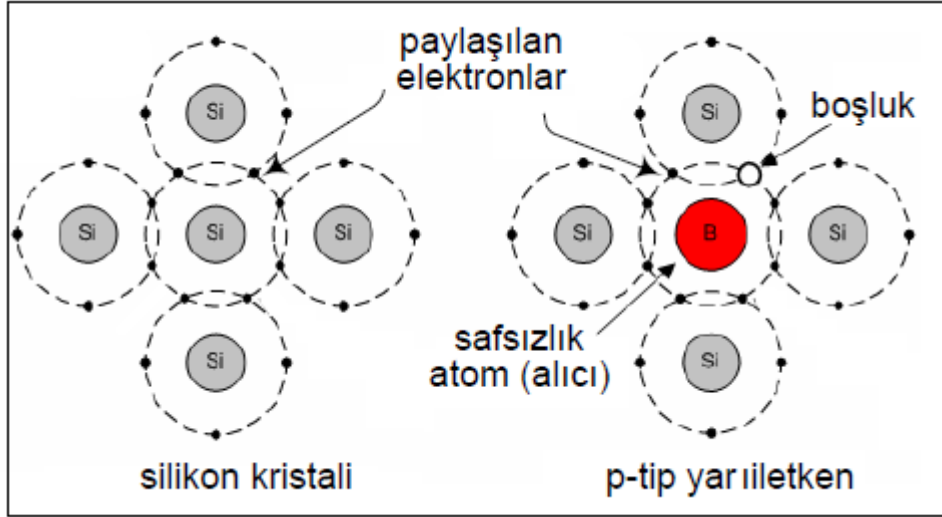


Şekil 2.4 Silikona katılan antimonun kristal yapıda yer alışı [16]

2.4.2.2 P-tipi Yarıiletkenler

Silisyum kristalindeki bir Si atomunun yerine, periyodik tablonun III A elementlerinden bor (B) yerleştiğinde, borun üç dış elektronu olması sonucu, B-Si bağlarından birinde bir boş durum açıkta kalır. Bu eksik elektron valans bandından yani Si-Si kovalent bağından bir elektron alınarak doldurulur ve bunun için gerekli enerji oldukça küçüktür (0,04 eV). Bu durumda bor atomu elektron kabul ettiğinden alıcı adını alır (Şekil 2.5). Valans bandında bu şekilde delik oluşması karşılığında iletim bandına elektron çıkmaz. Buna göre yarıiletkende bu tür katkı yoğunluğunun artırılması ile valans bandında delik yoğunluğu artmış olur. Böyle yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken adı verilir. Burada da iletkenlik katkı miktarına bağlı olarak artış gösterir [15].

Yarıiletkenlerin iletkenliklerinin en düşük olduğu durum katkısız olduklarında görülür. N-tipi veya p-tipi bir yarıiletken katkısız yarıiletkene dönüştürülebilir. Örneğin n-tipi bir yarıiletken alıcı atomla katkılındığında katkısız yarıiletkene, katkılmaya devam edildiğinde ise p-tipine dönüştürülebilir. P-tipi yarıiletkene dönüşmüş aynı yarıiletken verici atom ile katkılındığında sırasıyla tekrar katkısız yarıiletken n-tipi yarıiletken oluşur. Yarıiletken teknolojisinde bu işlem çok önemlidir. Çünkü entegre devrelerde devre elemanlarının büyük ve önemli bir kısmı bu şekilde yapılmaktadır [15].



Şekil 2.5 Silikona katılan borun kristal yapıda yer alışı [16]

2.5 Yarıiletken Alaşımlar

Metallerde ve seramiklerde alaşımlamanın asıl amacı mekanik davranışları düzenlemek iken, yarıiletken alaşımlar oluşturmanın amacı spesifik optik ve elektronik özellikler elde etmektir. Bilindiği gibi yarıiletkenlerin optoelektronik özellikleri temelde enerji boşluğu ve bant yapısına bağlıdır [13]. Yarıiletken alaşımlar sayesinde bu yasak bant aralığının büyüklüğü ve bazı malzeme parametreleri ayarlanabilir ve bu sayede yarıiletken cihazların optimize edilmesi ve bunların uygulamasının artırılması sağlanır [17]. Yarıiletkenlerin alaşımlanması, oluşan malzemenin enerji bant yapısını, minimum yasak bant aralığını, kafes parametrelerini, mekanik katsayıları, optik ve elektronik iletim özelliklerini etkiler. Elektronik uygulamalarda en kritik olan bant aralığı ve yasak bant yapısının alaşımlarda nasıl değiştiğidir [13]

Rockett [13] de yarıiletken alaşımları;

- İkili alaşımlar
- Sahte ikili alaşımlar
- Sahte üçlü, dördü veya daha yüksek bileşenli alaşımlar

şeklinde sınıflandırmaktadır.

İkili alaşımlar, Si, Ge ve elmas gibi iki elementer yarıiletkenin karışımıdır. Sahte ikili alaşımlar genellikle üçlü alaşım sayılmaktadır. Bu alaşımlar iki yarıiletken bileşikğin

karışımıdır. Her iki bileşiğin ikişer bileşeni olup bu iki bileşenden biri iki bileşikte ortaktır. Tipik bir örnek olarak GaAs-AlAs gösterilebilir. Yarıiletken alaşımı oluşturan her iki bileşikte As bulunmaktadır.

Sahte üçlü alaşımlar, ortak bir bileşene sahip üç bileşiğin karışımıdır ve aynı zamanda dördü alaşımların da bir türüdür. Sahte üçlü alaşıma örnek olarak AlAs-GaAs-InAs gösterilebilir. Dördü alaşımlar dört elementi aynı anda değiştirirler. Genellikle $A_{1-x}B_xC_{1-y}D_y$ şeklindedir. Örnek olarak $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}Sb_y$ GaAs, GaSb, InAs ve InSb bileşiklerinin dördü alaşımıdır. Daha karmaşık alaşımlar elde etmek mümkündür [13].

Alaşımları sınıflandırmanın ikinci yolu katılan türlerin değerlikleri ve yapılarıdır. Eş değerlikli yarıiletken alaşımlar GaAs-AlAs örneğinde olduğu gibi değiş tokuş edilen atomların değerliklerinin aynı olduğu alaşımlardır. Eş yapıli yarıiletken alaşımlar aynı yapıya sahip bileşiklerden oluşan alaşımlar [13].

DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Termoelektrik etki bir malzeme içinde bir sıcaklık gradyanı boyunca kurulan elektrik alanın görünümüdür. Isı ve elektrik akımını birbirine dönüştüren malzemelere termoelektrik malzemeler denir.

Bu malzemeler ısı ve elektrik enerjisini birbirine dönüştürebilen termoelektrik cihazlar gibi davranabilme potansiyeline sahiplerdir. Termoelektrik malzemelerin ve cihazların termoelektriksel verimi “Z” olarak adlandırılan boyutsuz bir sayı ile belirlenmektedir.

$$Z = \alpha^2 \sigma / k \quad (3.1)$$

α : Seebeck katsayısı

σ : Elektriksel iletkenlik

k: Isıl iletkenlik

Görüldüğü gibi termoelektrik verimin artması için, Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenliğin artırılması, ısı iletkenliğinin azaltılması gerekmektedir. Termoelektrik performansın geliştirilebilmesi için en etkili yaklaşım ısı iletkenliğinin azaltılmasıdır. İyi bir termoelektrik malzeme, istenen gerilimi oluşturabilmek için büyük Seebeck katsayısına (α), ısıyı tutabilmek için düşük ısı iletkenliğine (k) ve Joule ısısını en düşükte tutabilmek için düşük elektriksel özdirence (ρ) sahip olmalıdır [18].

Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 diğer yarıiletkenlerle karşılaştırıldığında yüksek termoelektrik güce sahiplerdir. Saf yarıiletkenlere kıyasla yüksek elektriksel iletkenliğe ve düşük ısı iletkenliğe sahiplerdir [18]. Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 ve bunların alaşımlarının termoelektrik

özellikleri ile ilgili çok sayıda bilimsel çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

3.1 100-700 K Sıcaklık Aralığında $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ Tek Kristallerinin Termoelektrik Özellikleri

Ivanova ve Granatkina 2000 yılında yazdıkları makalede termoelektrik soğutucular ve jeneratörlerin çok geniş uygulama alanına sahip olduğunu belirtmişler ve özellikle 150 – 600 K sıcaklık aralığında yüksek termoelektrik verime (Z) sahip malzemeler hazırlayarak 2000 yılında bu cihazların etkinliğini artırmanın güncel bir problem olduğuna dikkat çekmişlerdir.

Yaptıkları deneysel çalışmada, $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ tek kristalleri hareketli kroze tekniği ile çekilerek hazırlanmıştır. Uygun miktarlarda, 99.9999% saflıkta Te, Sb, Bi ve Se kuvars ampüllerde eritilmiştir. Büyütülen kristaller 15-20 mm kalınlığında, 200-300 g ağırlığındadır. Ivanova ve Granatkina, 100, 90, 75, 60, 50, 40, 35, 30, 25, 20, 10, ve 0 mol % Bi_2Te_3 içeren katkısız $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ alaşımları ile Bi_2Te_3 oranı % 25 ve 40 mol olan numunelere % 4 ve % 7 mol Bi_2Se_3 eklenmiş katkılı yarıiletken kristaller üretmişlerdir. Ölçüm yapılacak numuneler kesilmiş ve elektrolitik cilalanmıştır. Termoelektrik güç α ve elektriksel iletkenlik σ 100-700 K sıcaklık aralığında yarıılma düzlemi boyunca ölçülmüştür. Ivanova ve Granatkina % 50 mol'den daha fazla Bi_2Te_3 içeriğine sahip numunelerin iletkenliğinin 500 K' den yüksek sıcaklıklarda değiştiği, 300 K üzerindeki sıcaklıklarda % 60 mol'den fazla Sb_2Te_3 içeriğine sahip kristallerin diğer kristallerden daha büyük Z değerine sahip olduğu ve kristallerin Bi_2Se_3 ile katkılanarak düşük-sıcaklık Z değerine ulaşabileceği sonuçlarına varmışlardır [19].

3.2 % 20 Bi_2Te_3 - % 80 Sb_2Te_3 Tek Kristal ve Sıcak-Preslenmiş Alaşımı Üzerine Fazla Te Katkısının Etkisi

Peltier soğutma modüllerinde termoelektrik malzeme olarak kullanılan Bi_2Te_3 -bazlı katı çözeltiler genellikle bölgesel eritme ve Brigman yöntemleri gibi tek yönlü katılaştırma yöntemleriyle hazırlanmışlardır. Mükemmel termoelektrik özelliklerine rağmen, tek yönlü katılaştırılmış malzemeler, rombohedral yapının taban düzlemi boyunca yarıılma kırılması (yapraksı kırılma) nedeniyle zayıf mekanik özelliklere sahiptirler. Böylece p-tipi

Bi_2Te_3 150 Sb_2Te_3 çok kristalli termoelektrik malzemeler hazırlamak için, son yıllarda yeni bir üretim tekniği olarak sıcak presleme ile ilgili metodlar uygulanmıştır.

P-tipi Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 alaşımları için çok iyi bilinmektedir ki, delikler Te bölgelerinin Bi ve Sb atomları tarafından işgali ile oluşan karşıt-yapısal hatalar ile meydana gelir. Bölgesel eritme ve Bridgman yöntemlerinde, genellikle eriyiğe Te fazlası eklenerek karşıt yapısal hataların oluşumunu önlemek suretiyle delik konsantrasyonu düşürülür. Diğer yandan Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 alaşım sisteminde, sadece fazlar değil, fazların bileşimi de proses sıcaklığına ve nominal kompozisyona bağlıdır. Bu yüzden sıcak-preslenmiş Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 alaşımlarındaki fazla tellürün davranışı tek kristal durumundan farklı olacaktır. Çünkü sıcak presleme tek yönlü katılaştırma yöntemlerinden daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

Deneysel çalışmada uygun miktarlarda Bi, Sb ve Te, karbon kaplı kuvars tüplere yerleştirilmiştir. Tüpler 10^{-5} Torr vakum altında kapatılmış ve hareketli fırında 800°C sıcaklıkta 5 saat boyunca homojenize edilmiştir. Külçeler bölgesel eritme fırını kullanılarak 800°C sıcaklıkta 0,1 mm/dak hızla büyütülmüştür.

Bu çalışmada, ağırlıkça % 10'a kadar değişen Te fazlalıkları ile p-tipi % 20 Bi_2Te_3 - % 80 Sb_2Te_3 tek kristalleri ve sıcak preslenmiş alaşımları hazırlanmış; Te fazlasının bu tek kristalli ve sıcak-preslenmiş alaşımların termoelektrik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Fazla Te katkısının etkisini anlamak için, ayrıca denge Seebeck katsayısı ölçülmüş ve % 20 Bi_2Te_3 - % 80 Sb_2Te_3 için mikro-faz diyagramı değerlendirilmiştir. % 20 Bi_2Te_3 - % 80 Sb_2Te_3 tek kristallerinin termoelektrik performans katsayısı fazla Te eklenmesi ile artarken, sıcak preslenmiş % 20 Bi_2Te_3 - % 80 Sb_2Te_3 alaşımları ağırlıkça % 10'a kadar Te eklemelerine karşın $3.2 \times 10^{-3}/\text{K}$ performans katsayısı göstermiştir [20].

3.3 Sb_2Te_3 ve Bi_2Te_3 İçerikli Bileşiklerin Termoelektrik, Yapısal ve Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi

2005 ve 2006 yıllarında Derun ve Pişkin'e ait doktora tezlerinde Te, Nd, Cd katkılı ağırlıkça % 75 mol Sb_2Te_3 ve % 25 mol Bi_2Te_3 içeren alaşımlar üretilmiştir.

Deneysel çalışmada, uygun miktarda tartılan bileşenler tüp içine yerleştirilerek 10^{-3} mmHg basınçla pompalanmış ve tüpler kapatılmıştır. Kapatılan tüpler devamlı hareketli

fırına yerleştirilerek bileşenlerin homojen karışması sağlanmıştır. Fırından çıkartılıp soğumaya bırakılan tüpler 700°C'ye kadar ısıtılmış kristal büyütme cihazına yerleştirilmiştir. Kristal büyütme işlemi n-tipi ve p-tipi yarıiletken alaşım üretimi için sırasıyla 1 cm/saat ve 2 cm/saat hızlara ayarlanan cihazda gerçekleştirilmiş; n-tipi alaşım üretimi için sentez aşaması iki kez tekrarlanmıştır. Sentez aşamasından sona erdikten sonra soğuması beklenen tüpler kırılmış ve üretilen alaşımlar sulu ortamlarda kesilmiş ve yapısal analizleri X-ışını kırınım, Taramalı Elektron Mikroskobu ve Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetri cihazları ile yapılmıştır. Derun ve Pişkin'e ait doktora tezlerinde 20 farklı alaşım üretilmiş ve tüm yapısal ve elektriksel analizler sonucu $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \text{ Z}$ değerine sahip termobatarya üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda üretilen bir adet termoelektrik levhanın yaklaşık 35 lt'lik küçük çaplı soğutma ortamı sağlayabildiği bulunmuştur [3], [4].

3.4 Bi₂Te₃ Tek Kristal Nanoplakalarının Solvotermal Yöntem ile Üretimi

Nano cihazlarda potansiyel kullanıma sahip olmaları nedeni ile düzgün şekilli nano kristallerin yapısal kontrolü, modern bilim ve teknolojinin ilerlemesi için büyük öneme sahiptir.

A'nın bizmut veya antimonu, B'nin kükürt, selenyum veya tellürü temsil ettiği A₂B₃ tipi yarıiletkenler termoelektrik cihazlar, elektronik ve optoelektronik cihazlar, IR spektrometresi, televizyon kameraları gibi bilim ve mühendislik alanlarında önemli uygulamaya sahip olan yarıiletkenler olarak değerlendirilmektedir. A₂B₃ gurubu yarıiletkenlerin kimyasal yolla üretimi ile ilgili birçok çalışma yayınlanmıştır. Yongbin vd., solvotermal yöntem ile Bi₂Te₃ nanoplakalar üretmek için, başlatıcı olarak ince tabakalı yapı ve solvent olarak 210°C sıcaklıkta su-etanol karışımı kullanmışlardır. Bu yöntem ile yüksek kaliteli Bi₂Te₃ nanoplakalar üretebilmek için önemli olan inorganik-yüzey aktif ince yapraklı başlatıcı ile solventin hacimsel oranıdır.

Xu vd.nin [21] de yaptıkları deneysel çalışmada, öncelikle başlatıcı olarak kullanılan ince yapraklı yapıda inorganik yüzey aktif madde olan hekzadekil trimetil-amonyum bizmut tetraklorit (BiCl₄CTA⁺) hazırlanmıştır. Yaklaşık 2 mmol BiCl₄CTA⁺ ince yapraklı kompozit ve 3 mmol Te tozu distile su ve etanol karışımına eklenerek yarım saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Ardından, çözeltiye 8 mmol NaBH₄ eklenerek 15

dakika boyunca karıştırılmıştır. Karışım 24 saatliğine 210°C sıcaklıktaki otoklava yerleştirilmiş ve sonrasında oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Bunun ardından, ürün yıkanmış ve kurutulmuştur.

Ürünün faz bileşimi ve yapısı X-ışını kırınım cihazı ile analiz edilmiştir. Elde edilen Bi_2Te_3 alaşımının morfolojisi ve nanoyapısı Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Seçilmiş Alan Elektron Kırınım (SAED) görüntüleri alınarak incelenmiştir. Çalışmada 60-400 nm uzunluğa, 50 nm kalınlığa sahip tek kristal nanoplakalar üretilmiştir. Bulunan deneysel sonuçlar ile $\text{BiCl}_4\text{CTA}^+$ inorganik yüzey aktif maddesinin tek kristal Bi_2Te_3 nanotabakalar üretmek için önemli rol oynadıkları görülmüştür. Nihai ürünün morfolojisini etkileyen diğer önemli bir etkenin de su/etanol hacim oranı olduğu sonucuna varılmıştır [21].

3.5 Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 Filmleri ve Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 İkili Filmlerinin Termoelektrik Özellikleri

Sb_2Te_3 ve Bi_2Te_3 bilinen iyi termoelektrik malzemelerdir. Eski çalışmalarda, Bi_2Te_3 n-tipi yarıiletken ve Sb_2Te_3 p-tipi yarıiletken olarak anlatılmıştır. Ancak, tellür fazlası yarıiletken tipini değiştirebilmektedir. Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 diğer yarıiletkenlere göre yüksek termoelektrik güce sahiptir. Saf yarıiletkenlerden daha yüksek elektriksel iletkenliğe ve düşük ısıl iletkenliğe sahiptir. Termoelektrik özelliklerini iyileştirebilmek için Sb_2Te_3 ve Bi_2Te_3 tavlanabilir. Verimli cihazlar elde edebilmek için Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 alaşımlarının çok katmanlı olması gerekmektedir.

Bu çalışmada, Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 ve bu alaşımların ikili ince filmleri katı antimon tellürid ve bizmut tellüridin buharlaştırılması ile hazırlanmıştır.

Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 ve Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 ikili filmleri vakumlu ısıl buharlaştırma yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışmada cam substrat kullanılmıştır [18]. Vakumlu ısıl buharlaştırma yöntemi, biriktirmek istenen malzemenin buharlaşana kadar ısıtılmasına dayanmaktadır. Buharlaşan malzeme, üzerinde birikmesi istenen soğuk substrata değdiğinde ince bir film şeklinde yoğunlaşır. Bu işlem yüksek vakum altında yapılarak buharlaşan maddenin başka gazlarla reaksiyona girmeden substrata ulaşması sağlanmaktadır [22], [23].

Pradyumnan ve Swathikrishnan [18] de 1500 ve 1000 Å kalınlığında tek tabakalı Sb_2Te_3 ve Bi_2Te_3 ince filmlerini elde edebilmek için saf antimon tellurid ve bizmut tellurid tozlarını 10^{-6} Torr vakum altında ayrı ayrı buharlaştırmışlardır. İkili filmlerin üretimi için, 1000 Å kalınlığında biriktirilmiş Bi_2Te_3 alaşımı üzerine toplam kalınlık 2000 Å olana kadar Sb_2Te_3 biriktirilmiştir. Bu işlemin birçok kez tekrar edilmesinin ardından, yüksek adezyona ve yüzey özelliklerine sahip iyi kalitede ince filmler gözlenmiştir.

Filmlerin yapısını belirlemek için X-ışını kırınım yöntemi kullanılmıştır. X-ışını kırınım diyagramlarına göre kristal yapıda Sb_2Te_3 , çok kristalli yapıda Bi_2Te_3 film ve çok kristalli yapıda ikili film elde edildiği görülmüştür.

Her bir numunenin iletkenlik araştırmaları standart "Four Probe" yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Akım sabit tutularak 30°C ile 150°C arasında değişen farklı sıcaklık değerlerindeki voltaj ölçülmüş ve sıcaklık - özdirenç ilişki grafiği çizilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla tavlanmamış Sb_2Te_3 filmlerinin özdirencinin azaldığı, tavlanmış Sb_2Te_3 filmlerinin özdirencinin arttığı bulunmuştur. Tavlanmış Sb_2Te_3 ve tavlanmış ikili filmler iletken özellik gösterirken diğer ürünler yarıiletken özellik göstermişlerdir.

Her bir film için Z termoelektrik verim katsayısı hesaplanmış ve üç film için de Z termoelektrik verim katsayısının beklendiği gibi 1'den küçük olduğu görülmüştür. Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 ve ikili film arasında en yüksek termoelektrik verim katsayısı ikili filme aittir. Bu sonuç, ikili filmin diğer ürünlerden daha yüksek termoelektrik performansa sahip olduğunun göstergesidir. Bu nedenle termoelektrik malzemelerde Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 alaşımlarının tekli filmleri yerine bunların ikili alaşımlarını kullanmak termoelektrik performansı arttırmaktadır [18].

3.6 Hızlı Katılaştırılmış Sb_2Te_3 ve Ağırlıkça %25 Bi_2Te_3 İçeren p-tipi Alaşımların Mikroyapısal ve Termoelektrik Özellikleri

Hızlı katılaştırma, yüksek vakum ya da asal gaz atmosferi altında hızlı katılaştırılmış, amorf ya da nanokristal yapıda şeritlerin üretilmesi yöntemidir. Numune uygun bir potada indüksiyonla eritilir ve eriyik, dönmekte olan, su ile soğutulan bir bakır teker üzerine kontrollü olarak dökülür. Hızlı soğutma prosesi yeni alaşımlar üretmek için de kullanılmaktadır. Bazı metaller eriyik içinde birbirlerinden ayrılmaktadır. Bu metallerin

kontrollü şekilde hızlı katılaştırılması yeni bileşimlerin elde edilmesini sağlamaktadır [24], [25].

Moon ve Kim [26] da hızlı katılaştırma ve kıvılcım plazma sinterleme (SPS-spark plasma sintering) proseslerini kullanarak ve ağırlıkça % Te içeren p-tipi Sb_2Te_3 %25 Bi_2Te_3 yarıiletken alaşım üretmişlerdir. Alaşım tozlarının üretimi için, yüksek saflıkta Bi, Te ve Sb granülleri grafit bir krozede 200°C sıcaklıkta, tam sıvılaştırma sıcaklığının altında tekrar eritilmiştir. Eriyik, grafitin altındaki 1,2 MPa basınçta argon gazı ile çalışan püskürtücüye ait, 5 mm çapa sahip delikten püskürtülmektedir.

90 μm 'nin altındaki alaşım tozları klasik bir mekanik eleme tekniği ile seçilmiş ve kıvılcım plazma ile 330°C, 380°C, 430°C ve 480°C sıcaklıkta sinterlenmiştir. SPS prosesinde numune 40°C/dak hızla 110 °C sıcaklığa ısıtılmış, 10 dakika boyunca bu sıcaklıkta sabit tutulmuş, ardından sırayla 60°C/dak ve 5°C/dak hızla ısıtılmıştır. SPS prosesi sırasında uygulanan basınç yaklaşık 50 Mpa 'dır.

Hızlı katılaştırılmış tozların morfolojisi ve sinterlenmiş yığın alaşımların mikroyapılarının analizleri optik mikroskop (OM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiş; püskürtülen tozların ve sinterlenen yığın alaşımların yapıları X-ışını kırınım yöntemi kullanılarak karakterize edilmiş ve püskürtülen tozların homojen Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 karışımı içerdiği görülmüştür. Mikroyapısal analiz sonuçları incelendiğinde, sinterleşme sıcaklığı 330°C'den 430°C'ye yükseltildiğinde tane boyutunun da 10 μm 'den 14 μm 'ye arttığı gözlenmiştir.

Moon ve Kim, farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenmiş Sb_2Te_3 ve ağırlıkça % 25 Bi_2Te_3 içeren yığın alaşımların Seebeck katsayısı ve elektriksel direncini oda sıcaklığında ölçmüşler, sinterleme sıcaklığının artmasıyla Seebeck katsayısının çok az arttığı sonucuna varmışlardır [26].

3.7 İkili Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 İnce Filmlerinin Oda Sıcaklığında MBE Yöntemi ile Üretimi, Termoelektrik Özellikleri ve Yapısal Karakterizasyonu

Oda sıcaklığında termoelektrik uygulamada kullanılması en uygun malzemeler Bi_2Te_3 alaşımına dayalı malzemelerdir. Bunun nedeni 300 K sıcaklıkta yaklaşık 1 değerinde yüksek termoelektrik verime sahip olmalarıdır. Peranio vd.'nin, [27] de belirttiği gibi,

iletim özellikleri birbirine bağlı olduğundan Z değerinin 1'in üzerine çıkarılması son birkaç on yılda gerçekleştirilememiştir. Peranio vd.nin çalışmasında, stökiyometrinin kontrol problemini ortadan kaldıran nano-alaşımlama yöntemi kullanılarak ikili Sb_2Te_3 ve Bi_2Te_3 ince filmleri üretilmiştir. Nano-alaşımlama oda sıcaklığında birbiri ardına tabakaların biriktirilmesini ve ardından bu yığınların faz oluşumunu sağlamak için tavlama kapsamaktadır. Filmlerin kimyasal bileşimleri enerji dağılımlı X-Işını Spektrometresi (EDX), Taramalı Elektron Mikroskopu ve Geçirimli Elektron Mikroskopu (SEM ve TEM) cihazları kullanılarak analiz edilmiştir.

iletim özelliklerinin ve Z değerini artırma sınırlarının anlaşılabilmesi için detaylı yapısal ve kimyasal analizlerin yapılması gerekmektedir. Bi_2Te_3 alaşımına dayalı malzemeler katmanlı kristal yapıya ve yüksek anizotropik iletim özelliklerine sahiptir. Bu nedenle filmlerin yapısı Sıyırma Açısında Yüksek Enerjili X-Işını Kırınımı (Grazing Incidence X-Ray/ GIXRD) ve TEM'de Seçilmiş Alan Elektron Kırınımı (SAED) yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır.

Deneysel çalışmada, Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 ince filmleri MBE yöntemi ile aşağıda belirtilen iki aşamalı nano-alaşımlama yaklaşımına göre üretilmiştir.

- Filmler oda sıcaklığında EPI930 MBE sisteminde Te-M-Te-M-Te (M = Sb veya Bi) sırasıyla elementel olarak biriktirilmişlerdir. Her bir tabakanın kalınlığı 0,2 nm' dir. Bu biriktirme sırasının seçilmesinin nedeni katmanlı Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 yapısına çok yakın olmasıdır. Filmlerin toplam kalınlığı 1 μm civarındadır. Toplam büyüme hızları Sb_2Te_3 için 0,33 $\mu m/sa$, Bi_2Te_3 için 0,43 $\mu m/sa$ 'tir.
- Tavlama 250°C sıcaklıkta 2 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Tavlama esnasında gerçekleşebilecek Te kaybını engellemek için Te fazlası içeren, 10^{-6} mbar basınç altında vakumlanmış kapalı bir ampül kullanılmıştır.

Sb_2Te_3 ve Bi_2Te_3 serilerinin etkisini daha iyi anlayabilmek için Te oranının değiştiği filmler hazırlanmıştır. Filmler {1,1,1}- dizilimine sahip tek kristal yapıda BaF_2 veya 100 nm amorf SiO_2 içeren ticari silikon yongalar üzerinde biriktirilmiştir. Çalışma sonucunda, tavlama yapılan Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 filmlerinde yük taşıyan elemanların hareketliliğinin arttığı ve böylece güç faktörünün arttığı, BaF_2 ve SiO_2 substratları için mikroyapıların ve iletim özelliklerinin çok benzer olduğu saptanmıştır [27].

KRİSTAL BÜYÜTME YÖNTEMİ İLE YARIİLETKEN ALAŞIM ÜRETİMİ

Kristaller, tarih öncesi çağlardan beri güzellikleri ve nadirlikleri ile insan uygarlığını cezp etmiş; ancak cihazlarda büyük çapta uygulanması son 60 yılda gerçekleşmiştir. Kristal büyütme uzun zamandır ilgi çekici bir araştırma alanı olmuştur. Kristal büyütme konusunun sistematik olarak anlaşılması, 19. yüzyılın son çeyreğinde termodinamik işleme dayanan Gibb's faz denge kavramının anlaşılması ile gerçekleşmiş olsa da, kristal büyütme ve/veya kristallendirme prosesi pratikte M.Ö. 1500 yıllarında tuzun ve şekerin kristallendirilmesi işlemlerine dayanmaktadır. Yani kristal büyütme çok eski zamanlardan kalma bilimsel bir faaliyet olarak değerlendirilebilir. Bununla birlikte, kristal büyütme alanı ile ilgili bilimsel yaklaşımlar 1611 yılında, Kepler kristal morfolojisi ile yapısını ilişkilendirdiğinde başlamıştır [28].

Kristallerin endüstriyel üretimi Verneuil'in "Alevle Eritme-Büyütme Yöntemi" ile 1902 yılında başlamıştır. Verneuil kristal büyütme tekniğinin babası sayılabilir [29]. Bu yöntem büyük miktarda, çok eriyen kristallerin ticari anlamda üretiminin başlangıcı olarak kabul edilebilir. Günümüzde, bu yöntem lazer cihazları ve hassas aletlerde kullanılan kristallerin büyütülmesinde kullanılmaktadır. Temel özellikleri, üst noktası erimiş olan ve üzerine eriyik halde kaynak malzeme damlatılan aşı kristalidir. Bu malzeme genellikle bir alev veya plazma arasından damlatılan tozdur [28]. Verneuil'in nükleasyon ve kristal çapı kontrol prensipleri, çok daha sonra geliştirilen Tammann, Stöber, Bridgman, Czochralski, Kyropoulos, Stockbarger vb. eriyikten büyütme yöntemlerine uyarlanmıştır.

Önemli bir kristal büyütme prosesi olan eriyikten kristal çekme yöntemine Czochralski'nin adı verilmiştir. Başka hiçbir yöntemle bu kadar büyük boyutlu tek kristaller üretilmediğinden, Czochralski en popüler yöntem olmuştur [28]._Bu yöntem daha sonra Teal, Little ve Dash tarafından geliştirilmiştir [29].

Kristal büyütme üç boyutlu atomik düzene sahip homojen katı oluşturma amacıyla gerçekleştirilen, katı, sıvı veya gazı tek veya birlikte içeren homojen veya heterojen kimyasal bir prosestir. Ancak, gerçek kristaller, bölgesel düzensizlikler veya dislokasyonlar gibi daha uzun erimli kusurlar nedeniyle asla mükemmel değildir. Üstelik, doğada çoğunlukla polikristalin yapıda bulunurlar. Dolayısıyla, kristal büyütmenin nihai amacı istenen şekle ve boyuta sahip mükemmel tek kristaller üretmek, son kullanıcı için saflıklarını, kalitelerini ve kusursuzluklarını anlamak amacıyla karakterize etmektir [28].

Yarıiletkenlerin elektronik endüstrisinde tercih edilen bir malzeme olmasının sebebi, son derece kapsamlı büyüme teknikleridir. Yarıiletkenlerin endüstriyel uygulamaları, bu tekniklerin gelişmiş kapsamlılığına yol açmıştır. Örneğin, Ge tek kristalleri, büyüme tekniklerinin yıllar içinde mükemmelleştirilmesinin bir sonucu olarak, günümüzde en saf halde elde edilebilen elementer malzemelerden biridir [1].

Çeşitli uygulamalarda kullanılan yarıiletkenlerin çoğu yığın kristal veya ince film olarak üretilmektedir. Yığın kristaller tipik olarak,

- Czochralski çekme tekniği
- Bridgman yönlü katılaştırma

tekniklerinin kullanılması ile tek kristal külçeleri halinde üretilmektedir [2].

Kristallerin eriyikten büyütülmeleri büyük tek kristallerin büyütülmesi yöntemleri arasında en popüler olanıdır. Günümüzde, teknolojik anlamda kristallerin yarısından çoğu bu yöntemle üretilmektedir. Bu yöntem genellikle elementer yarıiletkenler ve metaller, oksitler, halitler ve kalkojenitler vb. kristallerin üretiminde kullanılmaktadır. Eriyikten kristal büyütme, malzemenin bozunmadan, polimorfik değişiklik olmadan erimesini gerektirir. Maddenin ısı bozunması ve eriyikteki kimyasal reaksiyonlar kristal stokiometrisini bozabilmekte; fiziksel ve kimyasal hatalar oluşmasına neden olabilmektedir. Benzer şekilde, eriyik ile pota arasındaki etkileşim veya kristalizasyon

atmosferinde üçüncü bir bileşenin türemesi de eriyikten büyümeyi etkileyebilmektedir. Genellikle, oksitler için oksijen içeren atmosfer, floritler için flor içeren atmosfer, sülfidler için kükürt içeren atmosfer kullanılmaktadır. Eriyikten kristal büyütmede, kristalizasyon helyum, argon ve nitrojen gibi nötr bir atmosferde veya oksijen gibi indirgen bir atmosferde, vakum altında gerçekleştirilebilir [28].

İnce film biriktirme yöntemleri arasında;

- Moleküler Demet Epitaksi (Molecular Beam Epitaxy - MBE)
- Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition - CVD)
- Metal-Organik Kimyasal Buhar Biriktirme-(MOCVD)
- Sıvı Faz Epitaksi (Liquid Phase Epitaxy - LPE)

sayılmaktadır.

Yarı iletkenlerin büyümesindeki ana etki, Moleküler Demet Epitaksi (MBE) ve Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemleri gibi ince film biriktirme teknikleri ile mümkün hale gelen, düşük boyutsal yapılara bağlıdır. Bu iki yöntemden Moleküler Demet Epitaksi (MBE) bir ultra yüksek vakum (UHV) yöntemi iken, kimyasal buhar birikmesi (CVD) yöntemi bir düşük basınç yöntemidir. Epitaksiyal tabakaların büyütülmesi için kullanılan CVD yönteminde metal-organik gazlar kullanıldığında yöntem "Metal-Organik Kimyasal Buhar Biriktirme-(MOCVD)" adını alır. Bu epitaksiyal teknikleri, düzenli örgü ve kuantum kuyuları gibi genellikle istenen özelliklere sahip çeşitli yapıların oluşturulmasında kullanılmaktadır [2].

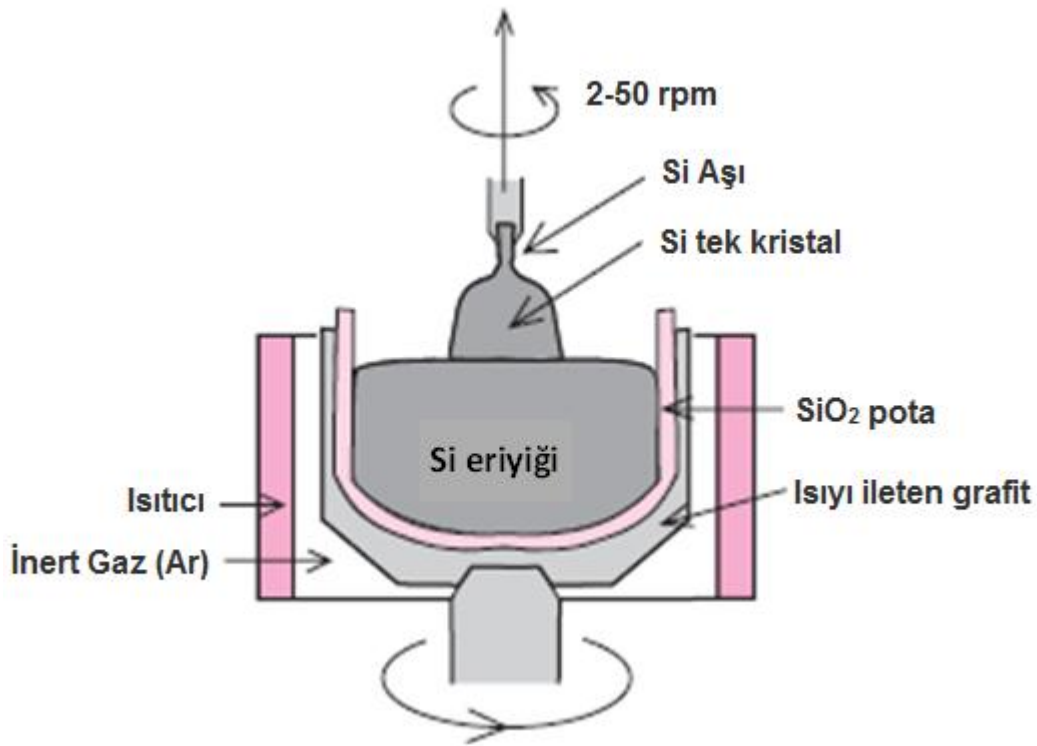
4.1 Eriyikten Kristal Büyütme Yöntemleri

4.1.1 Czochralski Yöntemi

Czochralski yöntemi hammaddenin bir potada eritilmesini gerektirmektedir. Eriyiğin daha soğuk olan tepe bölgesi ile temas halinde, bir tutacak ile tutulan, istenen kristal yönelimine sahip bir aşırı kristali yerleştirilir ve eriyikten yavaş yavaş çekilirken bir yandan da yavaşça döndürülür [1], [2]. Bu da eriyik malzemenin aşırı kristal üzerinde katılarak büyümesi ve aşırı kristal ile aynı kristal yönelimine sahip olması ile sonuçlanmaktadır. Böylece, kristal külçe elde edilmiş olur [2]. Uygun yükseltme ve

dönme hızında kristal stabil olarak büyür. Kristal boyutunu sabit tutabilmek için de katı-sıvı arayüzeyindeki sıcaklığın ayarlanması gerekmektedir. Uygun bir yere yerleştirilen bir pencere sayesinde kristal büyüme prosesi gözlemlenmektedir [30].

Pota, radyofrekans (RF) indüksiyon bobinleri ile ısıtılan bir grafit içine yerleştirilir. Kristal büyümesinin tekbiçimliliğini garantiye almak için büyüyen kristal ve/veya pota dakikada birkaç devir döndürülür. Tipik çekme hızları saatte birkaç santimetre olacak şekildedir. Külçe çapı sıcaklığın, çekme hızının ve döndürme hızının değiştirilmesi ile kontrol edilebilir [2]. Czochralski yöntemi ile kristal büyütme prosesinin şematik gösterimi Şekil 4.1' verilmektedir.



Şekil 4.1 Czochralski yöntemi ile Si tek kristalleri üretiminin şematik gösterimi [1]

Potanın malzemesi ve eriyiği çevreleyen gaz, kristaller içine safsızlıklar katma eğilimi içindedir. Örneğin; Si yığını içinde en çok karşılaşılan safsızlık grafit potadan kaynaklanan karbon ve oksijendir [1].

Si, Ge ve birçok III-V bileşikleri gibi çok çeşitli yarıiletken kristalleri günümüzde bu yöntem ile üretilmektedir [28].



Şekil 4.2 Silikon külçe ve silikon yongalar [31]

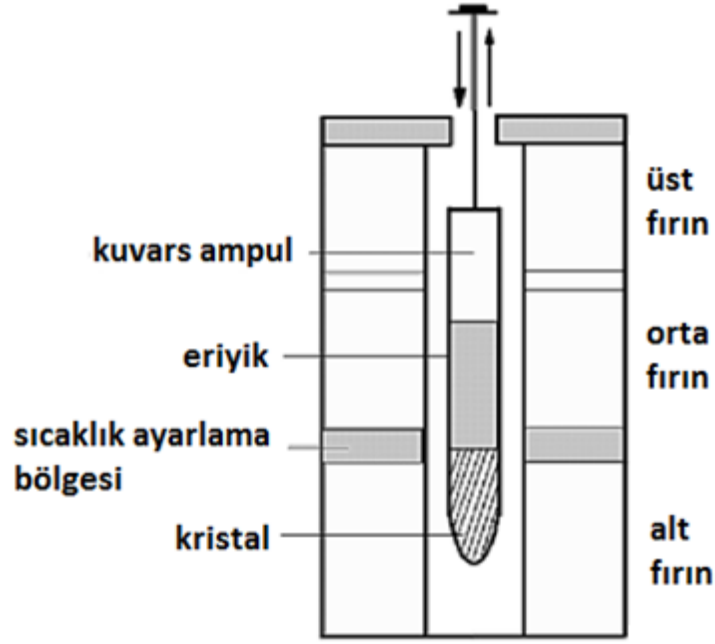
4.1.2 Bridgman Yöntemi

Bridgman yöntemi en eski kristal büyütme yöntemlerinden biridir. Yöntem yatay veya dikey şekilde uygulanabilir. Büyüme sistemleri tek veya çok bölgeli fırınlardan oluşmaktadır [28].

Bridgman yöntemi ile kristal büyütme prensibi, eriyiği fırının sıcak bölgesinden soğuk bölgesine ileterek yönsel katılaştırmaya dayanmaktadır. Ampülün bitiminde bir aşırı kristalinin bulunması spesifik kristalografik dizilime sahip tek kristal oluşumunu garantiler [28].

Dikey Bridgman cihazının çizimi ve sıcaklık dağılımı Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Bu yöntem iki bölgeli bir sıcaklık dağılımı içermektedir. Bir külçe, yüksek sıcaklıklı bölgeden düşük sıcaklıklı bölgeye doğru yavaşça indirilir. Kristal, katı-sıvı arayüzeyinde büyür. İndirme hızı, kuvars tüp içindeki külçenin kesidinin dengelenmesine olanak sağlayacak yeterlilikte yavaş olmalıdır [30].

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi, başlangıç malzemesi ile doldurulmuş kuvars ampul fırının içine yerleştirilir. Fırın, üç bölmeli elektrikli bir ısıtıcıdır. Üst ve orta bölmeler külçenin erime noktasından yüksek sıcaklıklar üretir. Alt bölme sabit sıcaklığı ve bunu takiben kristallendirme sonrası tavlama sıcaklığını üretir. Orta bölmenin sıcaklık gradyan bölgesi tipik olarak $\sim 10-20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 'dir. Fırının üzerinde bulunan ve kuvars ampulü hareket ettiren tutaç, aşağı ve yukarı doğru, yaklaşık 30 cm kadar hareket eder [30].



Şekil 4.3 Bridgman dikey büyütme sisteminin şematik gösterimi [30]

Bridgman yönteminde nükleasyon iki şekilde tamamlanır. Kuvars potanın dibi küçük bir koni şeklinde biter. Orada anında küçük bir tanecik oluşur ve büyümeyi başlatır. Genellikle potanın ucuna büyümeyi başlatması için küçük bir aşı kristali eklenmektedir. Kristal, aşı kristalinin yönlendirmesi ile büyür. Kristalin şekli potanın şekline bağlıdır.

Çalışmalarda hem kapalı hem açık uçlu pota kullanılmaktadır. Kapalı potalar çevresel faktörlere bağlı kirlenmeyi engellemekte ve eriyiği oluşturan parçaların buharlaşmasını azaltmaktadır. Pota malzemeleri eriyiği kirlenmeyecek malzemelerden seçilir. Potanın iç yüzeyinin çok temiz olması gerekmektedir. Bunun nedeni potanın duvarlarındaki nükleasyonu engellemektir. Üretilen kristallerin tekdüzeliğini yükseltmek için genellikle potalar döndürülür. Tek bir fırında farklı özelliklere sahip birçok kristal büyütülebilmektedir [30].

Bridgman tekniği ile kristal büyütme işlemi için bazı hazırlıklar yapılmalıdır. Bu hazırlıklar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Kuvars ampul, organik ve metal safsızlıkların giderilmesi için birkaç saat boyunca kromik asit ve kral suyu içinde tutulur.
- Deiyonize su ile yıkanır, kurutulur ve karbonlanır.

- Bir kaç saat boyunca bir kez daha kral suyunda tutulur, deiyonize su ile yıkanır ve kurutulur. Karbonlanmamış kuvars ampülde büyüyen malzemede bir kayma çizgisi gözlenir. Bunun nedeni kristallerin karbonlanmamış ampüle yapışmalarıdır. Soğutma boyunca gerilmeler meydana gelir çünkü kristal kuvarstan daha çabuk büzülür.
- Yüksek saflıktaki bileşenler belirli bileşimi karşılayacak şekilde tartılır.
- Kuvars ampule doldurulur ve 10^{-5} Torr basınçla havası boşaltılarak ağzı kapatılır.
- Kapatılan kuvars ampüller üç sıcaklık bölgesine sahip dikey fırına yerleştirilir ve kristal büyütme hazırlıkları tamamlanmış olur.

Hazırlıklar tamamlandıktan sonra kristal büyütme şartları seçilir. Örneğin; büyüme arayüzündeki sıcaklık gradyanı $20^{\circ}\text{C}/\text{cm}'\text{e}$, ampülü indirme hızı $1\text{ mm}/\text{h}'\text{e}$ ayarlanır [30]. Yüksek kristal kalitesine sahip tek kristaller büyütebilmek için farklı kristaller için gerekli büyüme hızları optimize edilmelidir. Örneğin; III-V ikili yarıiletkenler için tipik büyüme hızı $0,5\text{-}3\text{ mm}/\text{sa}$ aralığında iken, üçlü kristaller için $0,1\text{-}1\text{ mm}/\text{sa}$ arasındadır. Eriyiğin tamamı katılaştıktan sonra fırın sıcaklığı yavaşça oda sıcaklığına getirilir. Büyüme sonrası soğutma hızı kontrol edilmelidir; aksi takdirde hızlı soğuma termal şoka neden olabilir ve kristalde mekanik çatlaklar oluşabilir [28].

4.2 İnce Film Kristal Büyütme Yöntemleri

Birçok uygulamada cihazlar yığın bir kristalin üzerinde büyüyen ince bir tabakadan üretilmişlerdir. Bu tabakanın kalınlığı yaklaşık $1\ \mu\text{m}$ 'dir veya daha azdır. Düşük kaliteli bir yığın substrat üzerinde yüksek kaliteli ince tabaka büyütme ekonomik olarak mantıklıdır. Bu ince üst tabakanın yüksek kristal özelliklerine sahip olmasını sağlamak için ince tabaka ile substratın kristal yapıları aynı olmasa da benzer olmalıdır ve kafes parametreleri birbirlerine mümkün olduğunca yakın olmalıdır. Bu sayede gerilme engellenebilir. Böyle durumlarda ince tabakayı oluşturan atomlar substrat ile aynı kristalografik dizilime sahip tek kristaller oluşturmaya meyillidir. Meydana gelen film için substrat üzerinde "epitaksiyel" olarak birikmiş denir. Bir filmin yığın tek kristal üzerinde birikmesi, aynı kimyasal yapıya sahiplerse, homo-epitaksi olarak bilinir (örneğin; yığın Si kristali üzerinde biriken Si filmi). Film benzer yapıya ancak farklı

bileşime sahip bir substrat üzerinde birikirse, bu büyütme prosesi “hetero-epitaksi” olarak adlandırılır [1]. “Epitaksi terimi Yunanca’dan gelmektedir ve “üzerine dizili” kelimesinden türetilmiştir. Film büyütme tekniklerinin arasında en önemlileri LPE, MOCVD ve MBE’dir [30].

4.2.1 Kimyasal Buhar Biriktirme

Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition-CVD), gaz halde kaynak malzemelerinin reaksiyonu sonucu oluşan bir katının bulunduğu ve atık gaz üretilen bir yöntemdir [13].

Epitaksiyel filmler katı, sıvı veya gaz fazından büyütülebilirler. Gaz faz epitaksisinde büyüme hızını ve gaz akış miktarını kontrol etmek genellikle daha kolaydır. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yönteminde, gerekli kimyasal elementleri içeren gazlar substrat dolaylarında reaksiyona sokulur. Reaksiyon sonucu üretilen yarıiletken, reaktör içinde substrat üzerine ince film olarak birikmiştir. Substratın sıcaklığı epitaksiyi ve sonrasında oluşan filmin kalitesini belirlemek için genellikle önemli bir faktördür. CVD yöntemi ile Si filmi üretimini gösteren reaksiyon örneği aşağıdaki gibidir.



Bu yöntemle yüksek saflıkta Si üretilebilir çünkü reaksiyon yan ürünü olan H₂ bir gazdır ve ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Bu yöntemin diğer bir avantajı da P ve As gibi katkıların fosfin (PH₃) ve arsin (AsH₃) gibi gazlar şeklinde ortama sokulabilmeleridir. III-V bileşiği yarıiletkenler de CVD ile büyütülebilir. Kaynak olarak trimetil galyum [Ga(CH₃)₃] gibi gaz halde metal-organik bileşikler kullanılır. Örneğin; GaAs filmleri aşağıda verilen reaksiyon ile büyütülebilmektedir.



Metal-organik gazlardan epitaksiyel filmlerin büyümesi yöntemi Metal-Organik Kimyasal Buhar Biriktirme (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition-MOCVD) olarak adlandırılmaktadır [1].

4.2.2 Moleküler Demet Epitaksi

Reaktanlar reaktöre moleküler demetler halinde sokulabilirler. Bir moleküler demet, kaynak malzemenin çok küçük bir püskürtme ağızına sahip bir hücre içerisinde buharlaşana kadar ısıtılması ile elde edilmektedir. Böyle bir hücre efüzyon hücresi veya Knudsen hücresi olarak bilinmektedir. Buhar, püskürtme memesinden geçmek suretiyle hücreden çıkarken molekülleri veya atomları iyi hizalanmış bir demet oluşturur, çünkü hücrenin dışındaki ultra yüksek vakumlu ortam kaçan moleküllerin (veya atomların) çarpışmaksızın, balistik olarak metrelerce dolaşmalarına izin verir. Yarıiletken oluşturmak ve numuneyi katkılanmak için gerekli elementlere sahip birçok moleküler demet, filmin epitaksiyel olarak büyüyeceği substratı hedefler. Bu nedenle bu teknik moleküler demet epitaksi olarak (Molecular Beam Epitaxy- MBE) bilinmektedir [1].

MBE büyütme tekniğinde prensipte, substrata ulaşan reaktanların konsantrasyonunu ve dolayısıyla kristal stokiyo metrisini kontrol etmek zordur. Ancak sistem çalışmaktadır çünkü ultra yüksek vakum ortamı, büyüme sırasında yüzeyi ve film kalitesini görüntüleme de elektronların ve iyonların sonda olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır [1].

Moleküler demet epitaksi sistemi genellikle üç temel bölümden oluşmaktadır. Bu bölümler büyüme haznesi, transfer haznesi ve yükleme/boşaltma haznesidir. Yükleme odası, yongaların yüklenmesi ve boşaltılması için kullanılır ve basıncı bir iyon pompası aracılığı ile 10^{-10} Torr basınca düşürülür. Substrat tarafından adsorblanan gazlar bu yükleme/boşaltma haznesinde, substratlar transfer haznesine geçmeden önce uzaklaştırılır. Transfer haznesinin basıncı da benzer bir şekilde iyon pompası kullanılarak 10^{-10} Torr basınca düşürülür. Transfer haznesi dört kutuplu bir kütle spektrometresi ile donatılmıştır. Kritik büyüme koşullarının yerine getirildiğinden emin olunabilmesi için atık gaz kompozisyonu dört kutuplu kütle spektrometresinde analiz edilir. Moleküler demet epitaksi yönteminin çok önemli bir parçası birikme haznesidir. Bu hazne kaynak fırınlarını, bir soğutma sistemini, bir yonga tutucuyu, substrat ısıtıcıyı, izleme sislerini ve kontrol sistemlerini içerir [30].

4.2.3 Sıvı Faz Epitaksi

“Epitaksi” terimi bir tek kristal tabakanın bir tek kristal substrat üzerinde substrat ile aynı kristal yapıya sahip bir şekilde birikmesi olarak tanımlanabilir.

Sıvı Faz Epitaksi (*Liquid Phase Epitaxy – LPE*) prosesi üç temel adımdan oluşmaktadır.

Bu adımlar;

- Süper doyumluğun oluşturulması
- Çözeltiden katı-sıvı arayüzeyine doğru kütle transferi
- Nükleasyon

şeklinde sıralanabilir [28].

Sıvı faz epitaksi prosesinde dikkatle hazırlanmış bir substrat levhacığı süper doyumlu çözeltiliye sokulmaktadır. Substrat ve süper doyumlu çözeltilinin teması, dengede olmayan bir termodinamik sistem oluşturur. Bu da substrat yüzeyi üzerinde epitaksiyal tabakaların büyümesine neden olur. Sıvı ile substratı temas ettirmek için farklı yaklaşımlar uygulanmıştır. Bu yaklaşımlar;

- eriyiği substratın üzerine devirip kaldırma
- substratı eriyiğin içine daldırma
- eriyiği substrat üzerinde kaydırma

şeklinde sıralanmaktadır [30].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Yarıiletken Elementlerin ve Alaşımların Genel Özellikleri

5.1.1 Bizmut



Şekil 5.1 Bizmut elementi

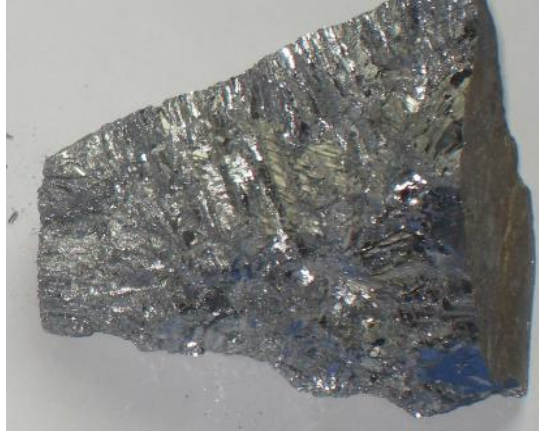
Çizelge 5.1 Bizmut elementinin fiziksel özellikleri [32], [33]

SEMBOL	Bi
ATOM NUMARASI	83
ATOM AĞIRLIĞI (g/mol)	208,98
TEMEL ELEKTRONİK KONFIGÜRASYONU	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
YOĞUNLUK (g/cm ³)	9,807
ERİME NOKTASI (°C)	271,40
KAYNAMA NOKTASI (°C)	1564
SPEŞİFİK ISISI (25°C) (J/g K)	7,289

Çizelge 5.2 Bizmut elementinin iletkenlik özellikleri, [3]

ISIL İLETKENLİK (W/mK)				
173 K	273 K	373 K	573 K	973 K
11	8,2	7,2	-	-
ELEKTRİKSEL İLETKENLİK (nΩm)				
78 K	273 K	298 K	573 K	973 K
350	1070	1300	1290	1550

5.1.2 Antimon



Şekil 5.2 Antimon elementi

Çizelge 5.3 Antimon elementinin fiziksel özellikleri [32], [33]

SEMBOL	Sb
ATOM NUMARASI	51
ATOM AĞIRLIĞI (g/mol)	121,76
TEMEL ELEKTRONİK KONFIGÜRASYONU	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³
YOĞUNLUK (g/cm ³)	6,685
ERİME NOKTASI (°C)	630,63
KAYNAMA NOKTASI (°C)	1587
SPESİFİK ISISI (25°C) (J/ g K)	8,64

Çizelge 5.4 Antimon elementinin iletkenlik özellikleri [3]

ISIL İLETKENLİK (W/mK)				
173 K	273 K	373 K	573 K	973 K
33	25,5	22	19	-
ELEKTRİKSEL İLETKENLİK (nΩm)				
78 K	273 K	373 K	573 K	973 K
80	390	590	-	1140

5.1.3 Tellür



Şekil 5.3 Tellür elementi

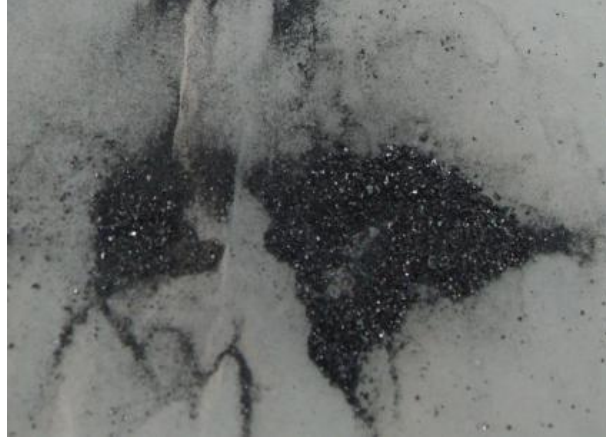
Çizelge 5.5 Tellür elementinin fiziksel özellikleri [32], [33]

SEMBOL	Te
ATOM NUMARASI	52
ATOM AĞIRLIĞI (g/mol)	127,6
TEMEL ELEKTRONİK KONFIGÜRASYONU	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴
YOĞUNLUK (g/cm ³)	6,232
ERİME NOKTASI (°C)	449,51
KAYNAMA NOKTASI (°C)	988
SPESİFİK ISISI (25°C) (J/g K)	9,010

Çizelge 5.6 Tellür elementinin iletkenlik özellikleri [3]

ISIL İLETKENLİK (W/mK)				
173 K	298 K	373 K	573 K	973 K
-	2,35	-	-	-
ELEKTRİKSEL İLETKENLİK (nΩm)				
78 K	298 K	373 K	573 K	973 K
-	5 10 ⁶	-	-	1140

5.1.4 Bor



Şekil 5.4 Bor elementi

Çizelge 5.7 Bor elementinin fiziksel özellikleri [32], [33]

SEMBOL	B
ATOM NUMARASI	5
ATOM AĞIRLIĞI (g/mol)	10,811
TEMEL ELEKTRONİK KONFIGÜRASYONU	1s ² 2s ² 2p
YOĞUNLUK (g/cm ³)	2,37
ERİME NOKTASI (°C)	2075
KAYNAMA NOKTASI (°C)	4000
SPEŞİFİK ISISI (25°C) (J/g K)	1,026

5.1.5 Selenyum

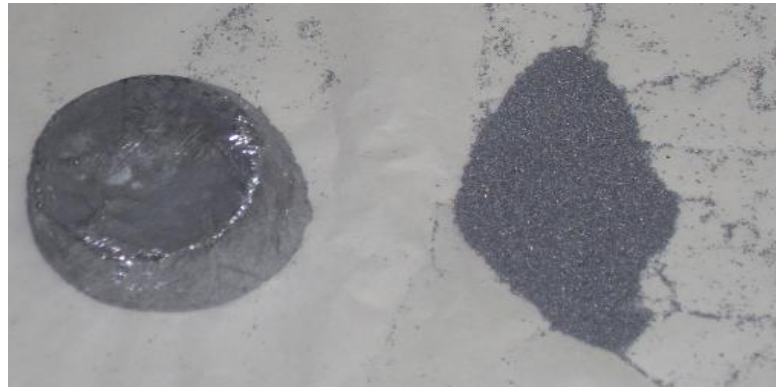


Şekil 5.5 Selenyum elementi [34]

Çizelge 5.8 Selenyum elementinin fiziksel özellikleri [3], [32], [33]

SEMBOL	Se
ATOM NUMARASI	34
ATOM AĞIRLIĞI (g/mol)	78,96
TEMEL ELEKTRONİK KONFIGÜRASYONU	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
YOĞUNLUK (g/cm ³)	4,81
ERİME NOKTASI (°C)	221
KAYNAMA NOKTASI (°C)	685
SPESİFİK ISISI (25°C) (J/g K)	9,752

5.1.6 Kurşun



Şekil 5.6 Kurşun elementi

Çizelge 5.9 Kurşun elementinin fiziksel özellikleri [32], [33]

SEMBOL	Pb
ATOM NUMARASI	82
ATOM AĞIRLIĞI (g/mol)	207,2
TEMEL ELEKTRONİK KONFIGÜRASYONU	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
YOĞUNLUK (g/cm ³)	11,32
ERİME NOKTASI (°C)	327,46
KAYNAMA NOKTASI (°C)	1749
SPESİFİK ISISI (25°C) (J/g K)	7,417

5.1.7 Bi₂Te₃ Alaşımı

Çizelge5.10 Bi₂Te₃ alaşımının fiziksel özellikleri [3]

MOLEKÜL AĞIRLIĞI (g/mol)	800,761
YOĞUNLUK (g/cm ³)	7,74 g/cm ³
ERİME NOKTASI (°C)	580

5.1.8 Sb₂Te₃ Alaşımı

Çizelge5.11 Sb₂Te₃ alaşımının fiziksel özellikleri [3]

MOLEKÜL AĞIRLIĞI (g/mol)	626,32
YOĞUNLUK (g/ml)	6,5
ERİME NOKTASI (°C)	620

5.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar ve Üretim Yöntemi

5.2.1 Ön Hazırlık

Tez çalışmasında öncelikle Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 alaşımlarının üretilmesi hedeflenmiş ve katkı olarak Te ile farklı oranlarda B, Se, Pb kullanılmıştır. Deneysel çalışmada Bridgman kristal büyütme yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla yapılan hazırlık işlemleri ve kullanılan cihazlar aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Bi, Sb, Te, B, Se ve Pb elementleri toz haline getirilerek yapılan stokiyometrik hesaplamalara göre tartımları alınmış ve kuvars tüplere yerleştirilmiştir.



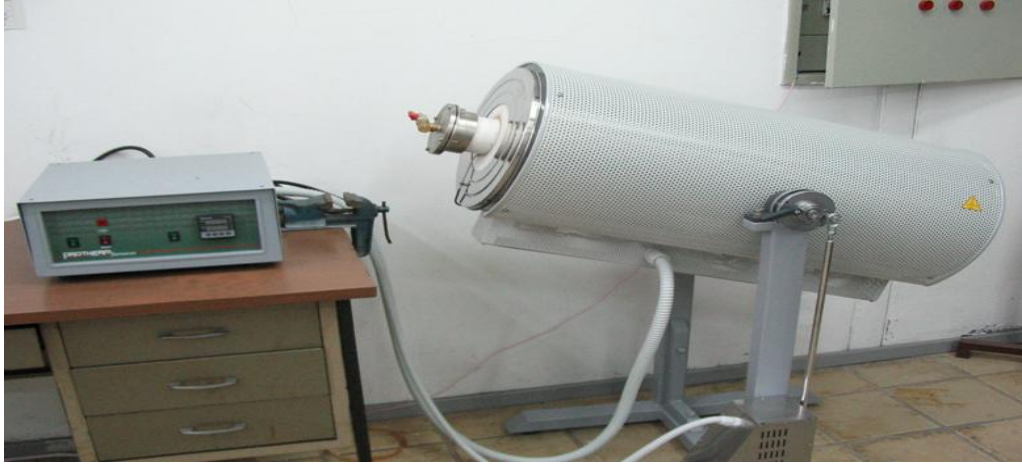
Şekil 5.7 Ön bileşenler ile doldurulmuş kuvars tüpler

Bu tüpler kullanılmadan önce izopropil alkol ve ardından saf su ile yıkanarak etüvde 550 K sıcaklıkta kurutulmuştur. Ön bileşenler ile doldurulmuş olan kuvars tüpler 10^{-4} Torr vakum altında asetilen oksijen kaynağı ile kapatılmıştır.



Şekil 5.8 Asetilen oksijen kaynağı ile kapatılmakta olan kuvars tüpler

Kuvars tüpler kapatıldıktan sonra 600°C sıcaklıkta bulunan tüp fırına yerleştirilmiş ve 20° eğimle hareketli tüp fırında 1 saat boyunca homojenizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Deneilerde kullanılan tüp fırın Şekil 5.9'da gösterilmektedir.



Şekil 5.9 Tüp fırın

5.2.2 Kristal Büyütme Sistemi

Deneilerde kullanılan kristal büyütme sistemi "Bridgman" kristal büyütme sistemi prensibine dayanarak çalışmaktadır.



Şekil 5.10 Kristal büyütme sistemi

Tüp fırından alınan kuvars tüpler kristal büyütme cihazına Şekil 5.10'da gösterildiği gibi yerleştirilmiştir. Cihaz önceden 700°C sıcaklığa ısıtılmış, cihazın hareket hızı 2 cm/saat olarak ayarlanmıştır. Tüpler, alt uçları sıcak bölgenin tam üst sınırında olacak şekilde yerleştirilmiştir. Şekil 5.11'te ısıtma ünitesi gösterilmiştir.



Şekil 5.11 Isıtma ünitesi

Kristal büyütme prosesi tamamlandıktan sonra tüpler soğumaya bırakılmıştır ve ardından tüpler kırılmıştır.



Şekil 5.12 Üretimin ardından kırılan kuvars tüp ve elde edilen yarıiletken alaşım

5.2.3 Hazırlanan Alaşımların Bileşimleri

Deneysel çalışmada çizelge 5.12’de görüldüğü gibi 2 farklı numune hazırlanmış ve bu numunelere ağırlıkça %1, %3 ve % 5 oranlarında B, Se ve Pb katkıları eklenmiştir.

Çizelge 5.12 Hazırlanan numuneler ve katkı oranları

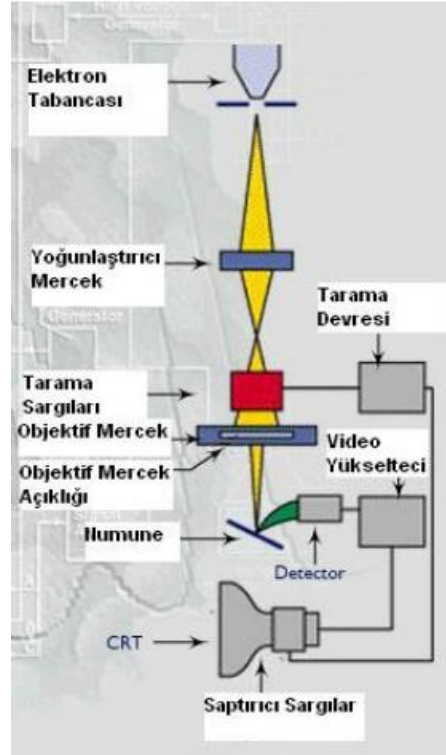
NUMUNE BİLEŞİMİ: %75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + KATKI		NUMUNE BİLEŞİMİ: %75 Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %4 Te + KATKI	
NUMUNE ADI	KATKI TİPİ VE ORANI	NUMUNE ADI	KATKI TİPİ VE ORANI
1 NO.LU NUMUNE	-	2 NO.LU NUMUNE	-
B-3	% 1 B	B-6	% 1 B
B-4	% 3 B	B-7	% 3 B
B-5	% 5 B	B-8	% 5 B
Se-3	% 1 Se	Se-6	% 1 Se
Se-4	% 3 Se	Se-7	% 3 Se
Se-5	% 5 Se	Se-8	% 5 Se
Pb-3	% 1 Pb	Pb-6	% 1 Pb
Pb-4	% 3 Pb	Pb-7	% 3 Pb
Pb-5	% 5 Pb	Pb-8	% 5 Pb

5.3 Kullanılan Analiz Yöntemleri

5.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanarak bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir [35].

Taramalı Elektron Mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 5.13).



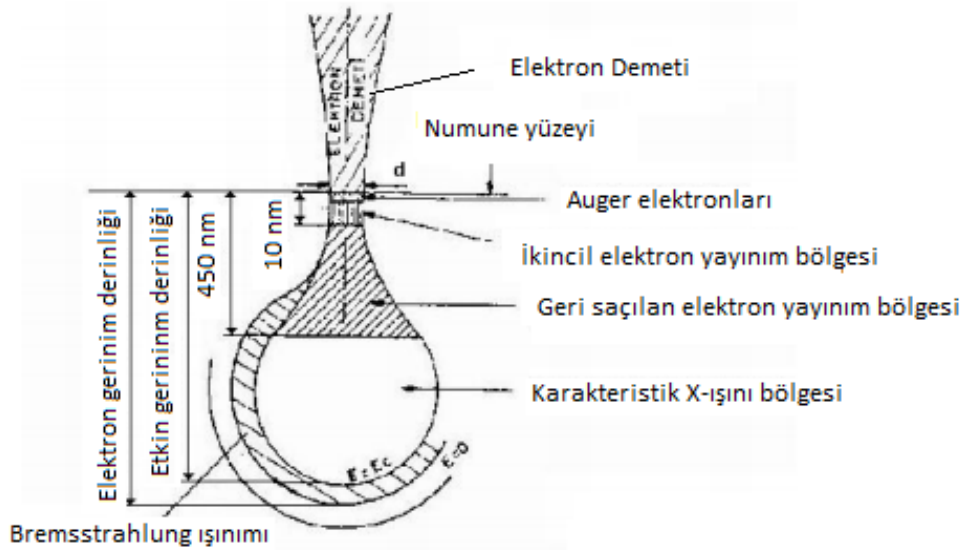
Şekil 5.13 Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü [35]

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta delikler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek

sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır.

Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [35].

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonuçları Şekil 5.14'de şematik olarak gösterilmektedir. Bu girişim hacmi su damlası görünümü olarak tanımlanır. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır [36].



Şekil 5.14 Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim [36]

Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılmış(back scattered) elektronlar olarak tanımlanır ve objektif merceğin altında yer alan özel üç adet silikon dedektörde (A, B, C) toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Böyle bir görüntü geri saçılmış(back scattered) elektron görüntüsü olarak tanımlanır. Geri saçılmış elektron miktarı, numunenin atom numarasıyla orantılıdır [35].

5.3.2 Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetri (DTA-TG)

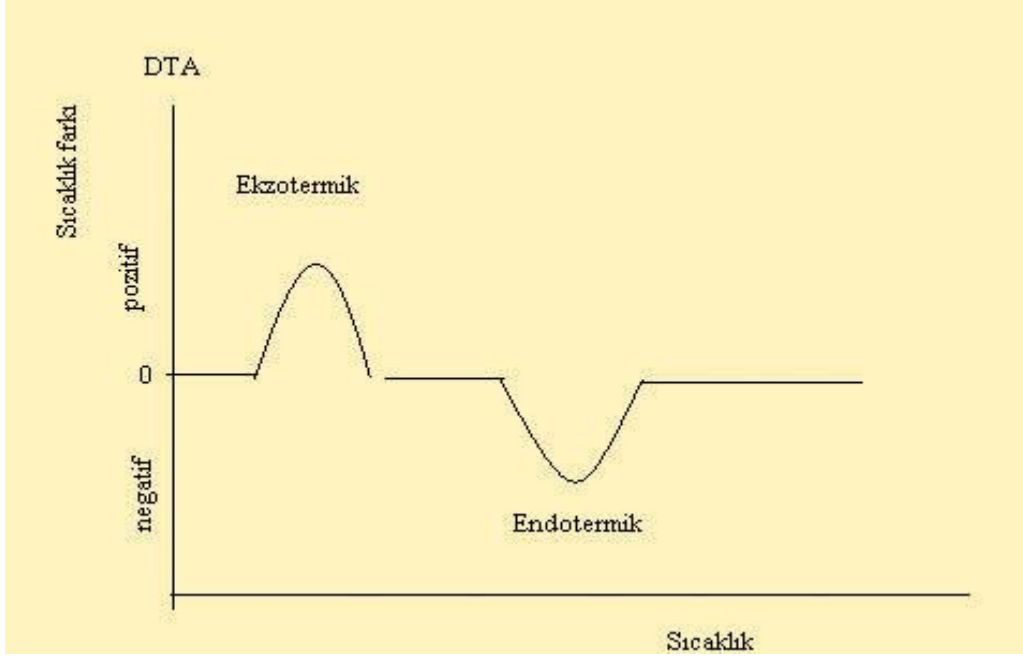
5.3.2.1 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu yöntemde numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde arttırılır. TG'deki gibi sadece kütle kaybına bağımlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise ekdotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir [37].

Örnekteki kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal bir bozunma sonucunda örnek ile referans arasında bir sıcaklık farkı oluşur.

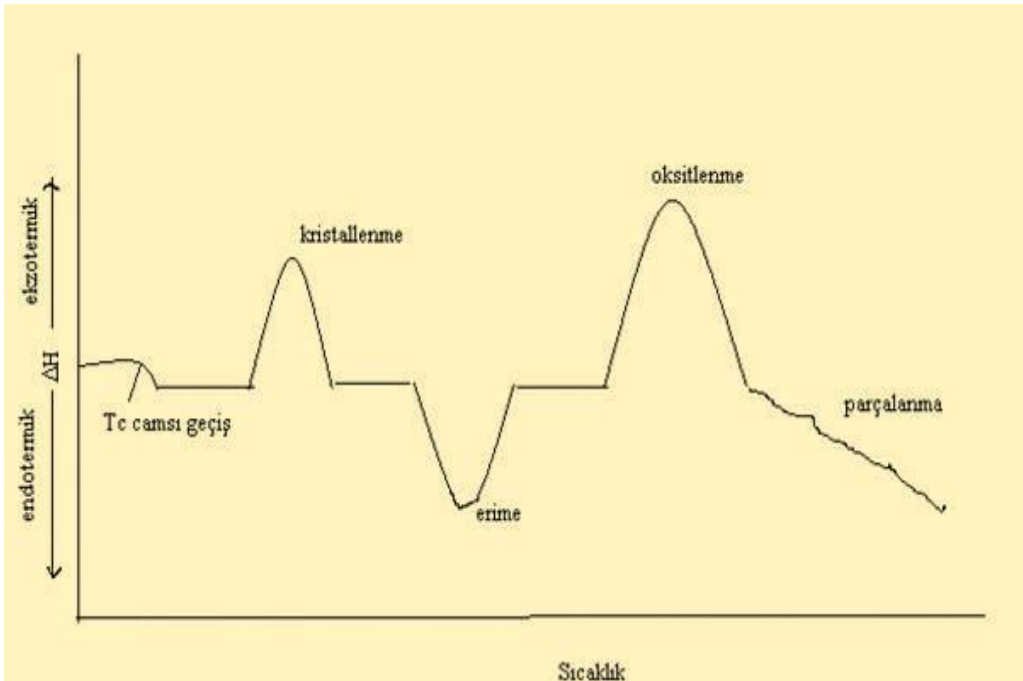
Örneğin sıcaklığı (T_o) ve referans maddesinin sıcaklığı (T_r) arasındaki ΔT farkı sürekli olarak kaydedilir.

Fırında numune ve referans koymak için birbirinden izole edilmiş iki kap bulunur. Kapların çok yakın bir yerine iki adet termal çift yerleştirilir. Numunenin termal çiftinin çıkışı mikrobilgisayara bağlanır. Bilgisayar numune sıcaklığını arttırırken diğer taraftan fırına giren akım şiddetini kontrol eder. Numune ve referans termal çiftleri arasında meydana gelen ΔE potansiyel farkı yükseltılarak ΔT sıcaklık farkına dönüştürülür. Ve böylelikle termogram elde edilir.



Şekil 5.15 Bir numunenin kimyasal tepkimesinin DTA analiz örneği [37]

Diferansiyel termal analiz yöntemi inorganik maddelerin silikatların, killerin, oksitlerin, seramiklerin incelenmesinde; organik maddelerin erime, kaynama ve parçalanma sıcaklıklarının bulunması amacıyla ve polimerlerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişikliklerin incelenmesi amacı ile kullanılmaktadır [37].



Şekil 5.16 Bir malzemenin bozunma ısısına kadar ısıtıldığı termogramı [37]

Yukarıda bir malzemenin bozunma ısısına kadar ısıtıldığı termogramı görünmektedir. Termogramda ilk gözlenen sıcaklık düşmesi (ΔT) polimerlerde çok sık görülen camı geçiş sıcaklığıdır. Amorf ve sert olan polimer bu sıcaklıkta lastik gibi esnek bir hal alır. Bu olayda madde ne ısı alır ne de ısı verir ama polimerin lastik halinin ısınma ısısı, camı halinin ısınma ısısından daha büyük olduğu için taban çizgisi aşağıya düşer. $DH=0$ olduğundan bir pik gözlenmez. Amorf polimerler belli bir sıcaklığa kadar ısıtıldığı zaman içinde mikro kristaller olur. Bunun sonucunda ısı verir yani ekzotermik bir olaydır. İkinci pikte ise oluşan kristaller erimeye başlar ve endotermiktir. Oksitlenme piki ise sadece ortamda oksijen olduğu durumlarda gözlenir. En sondaki aşağı doğru giden çizgi, negatif ΔT değerleri ise yapının endotermik olarak parçalandığını gösterir. Termogramdaki pik altında kalan alan (A), alınan numunenin kütlesine (m), fiziksel ve kimyasal olaydaki entalpi değişimine (ΔH), ısı değişimine ve bir takım sabitlere (K) bağlıdır [37]

Verilen bir örnek için ısıtma hızı ve numunenin parça büyüklüğü sabitse K değeri sabit olur.

$$A = - Km\Delta H \quad (5.1)$$

5.3.2.2 Termogravimetri (TG)

Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenecektir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır.

Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur.

Kullanılan numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Örneğin koyulduğu özel örnek kabı ortamda oluşacak gazları adsorplamamalıdır ve hiç bir şekilde kataliz etkisi taşımamalıdır. Bu örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir. Terazinin örnek

koyulan kısmının dışındaki diğer bütün kısımları fırından izole edilmiştir. Terazi kolları elektromıknatısın kolları arasına yerleştirilmiş bir kola tutturulur. Elektromıknatıstan geçen akım elektrik sinyali olarak kaydedilir.

Sistemdeki fırın 25°C -1600°C arasında, sıcaklığın istenilen sürelerde istenildiği kadar arttırılabilecek şekilde programlanabilir.

Örneğin oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmelidir. Ayrıca fırın içerisinde oluşan parçalanma ürünlerinin fırın içerisinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olur. Bu nedenle de sistemden sürekli inert geçirilerek fırının içi temizlenmelidir. Böylece parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter [37].

5.3.3 X-Işını Kırınımı (XRD)

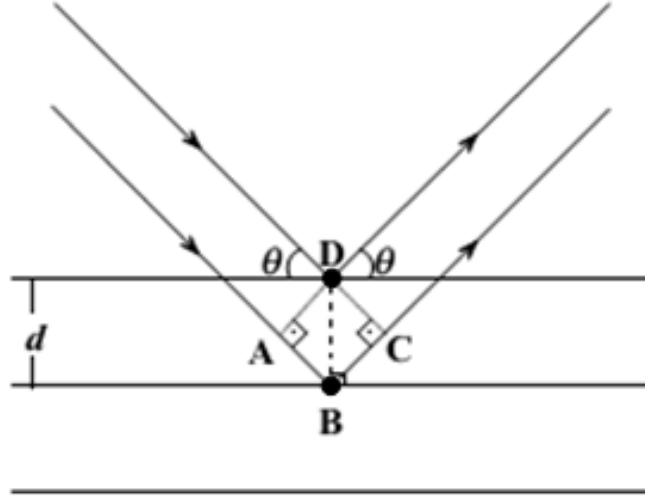
Bir malzemenin atomik yapısını görüntülemek, yüksek çözünürlüğe sahip çeşitli elektron mikroskopları kullanılarak mümkündür. Fakat bilinmeyen yapıları belirtmek veya yapısal parametreleri tayin etmek için kırınım tekniklerini kullanmak gerekir. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği X-ışını kırınımıdır [38]. X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD), kristal yapının, kristal yapıdaki fazların ya da safsızlıklar ile örgü parametrelerinin belirlenmesi gibi oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir [39].

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar [40].

Hızlandırılmış elektron demetinin bakır levhaya çarptırılmasıyla elde edilen karakteristik x-ışını demeti (sıvı, toz kristal ve ince film halindeki) kristal yapılı numune üzerine gönderilerek yansıyan veya geçen ışınlar dedektör yardımıyla incelenir ve her maddeye özgü oluşan kırınım deseni incelenerek yapısal ve kimyasal özellikleri belirlenir [41]. Bilinmeyen madde için elde edilen şekille aynı şekli veren referans kıyaslanarak maddenin ne olduğu saptanır [42].

Bir kristalde kırınım olayı, W. L. Bragg tarafından 1912 yılında açıklanmıştır [42]. X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir [38]. Kırınım olayı, Şekil 5.17'de gösterildiği gibi, aralarındaki uzaklık d olan ve aynı Miller indislerine sahip düzlemlerden yansıyan x-ışınlarının girişimleri sonucu oluşur. Gelen X-ışını demeti ile düzlem arasındaki açı θ olmak üzere, D ve B noktalarından yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $AB+BC=2d\sin\theta$ olur. Burada yansıma sırasında x-ışınlarının esnek olarak saçıldığı varsayılmıştır. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg yasası ile açıklanır (5.1) de gösterilmiştir. Bragg yasasının geçerli olabilmesi için $\lambda \leq 2d$ koşulu gereklidir [42]

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5.2)$$

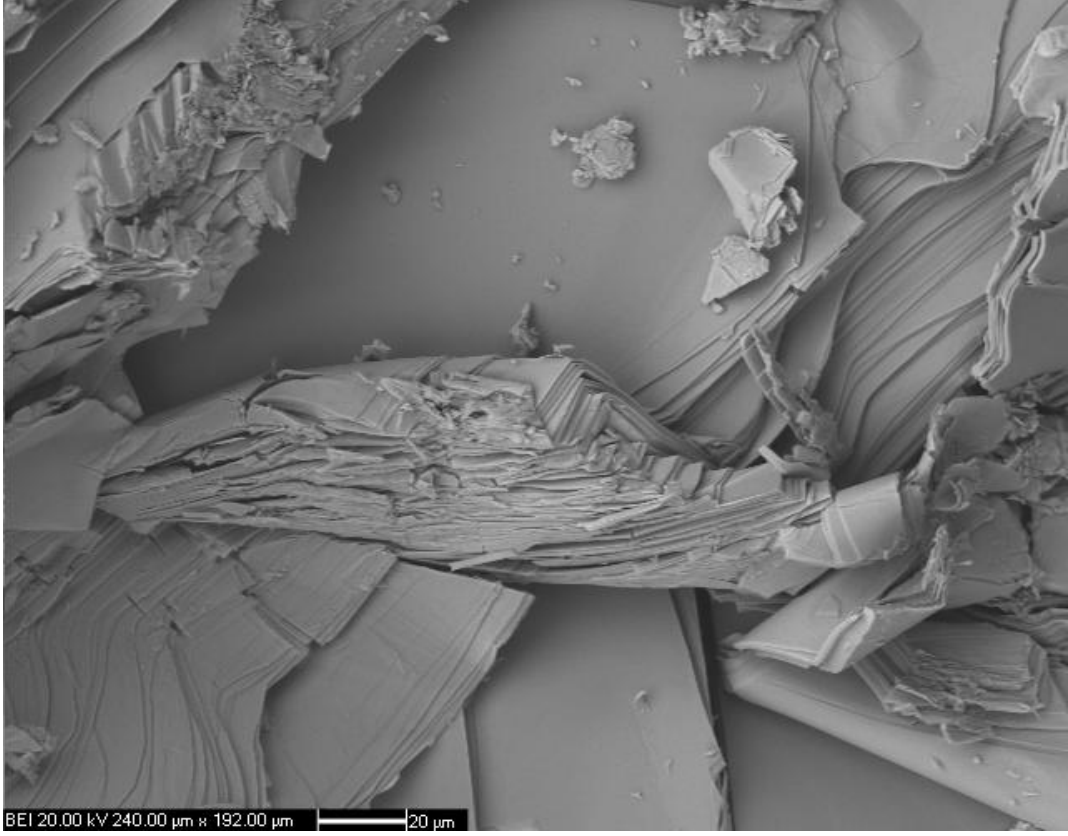


Şekil 5.17 X-ışınlarının bir kristalin düzlemlerinden kırınımı [42]

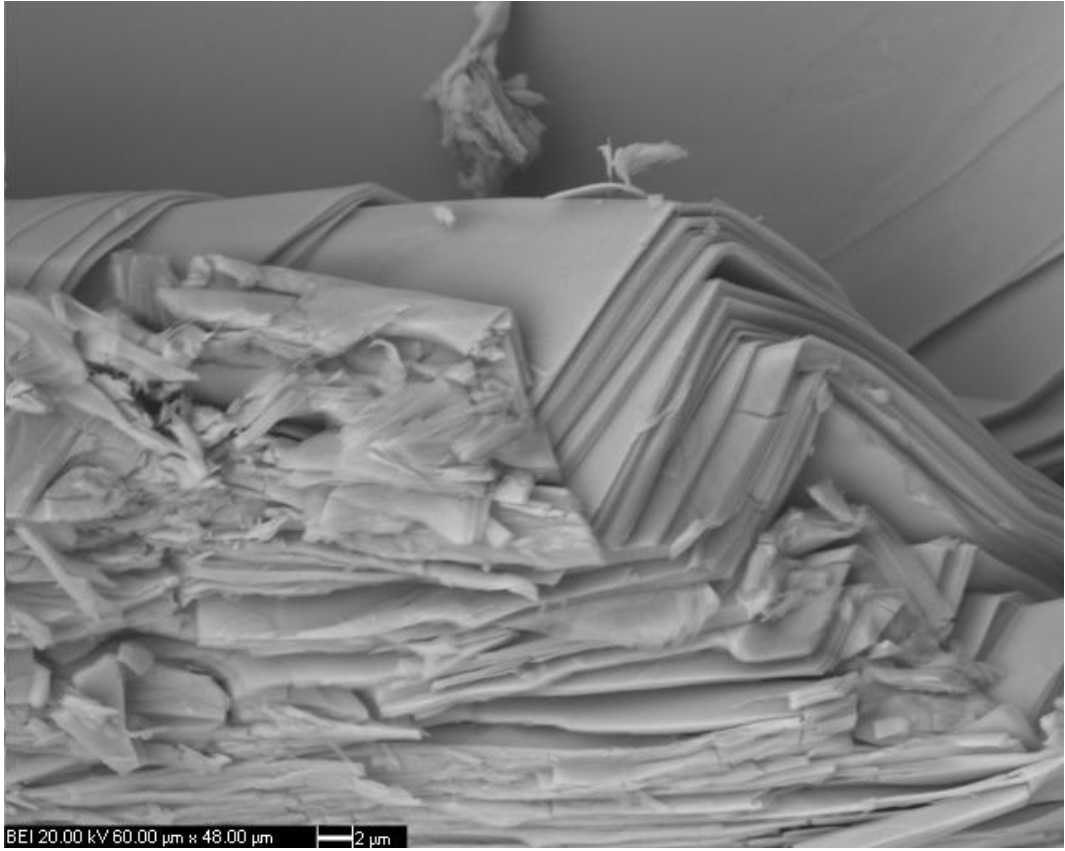
5.4 Üretilen Alaşımların Analiz Sonuçları

5.4.1 Üretilen Alaşımların Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

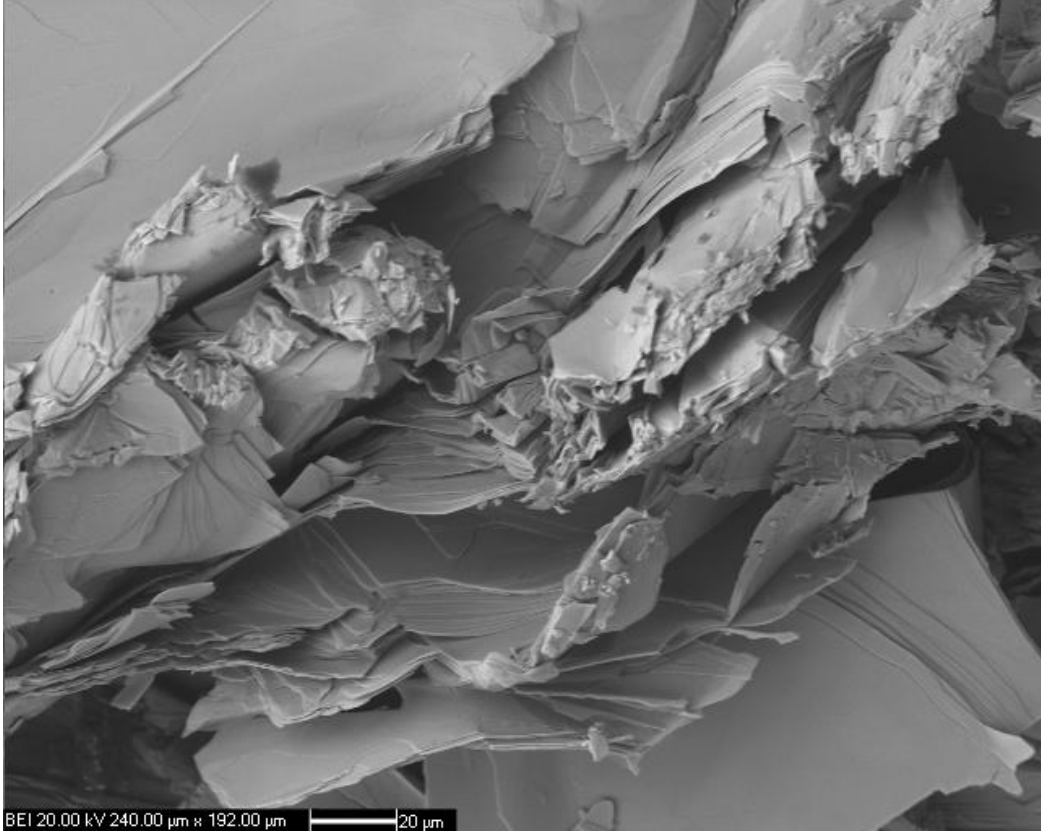
Kristal büyütme cihazı ile üretilen alaşımların mikroyapısı CamScan / Apollo 300 marka SEM cihazı ile incelenmiştir. Çekilen görüntüler Şekil 5.18-5.33'de verilmiştir.



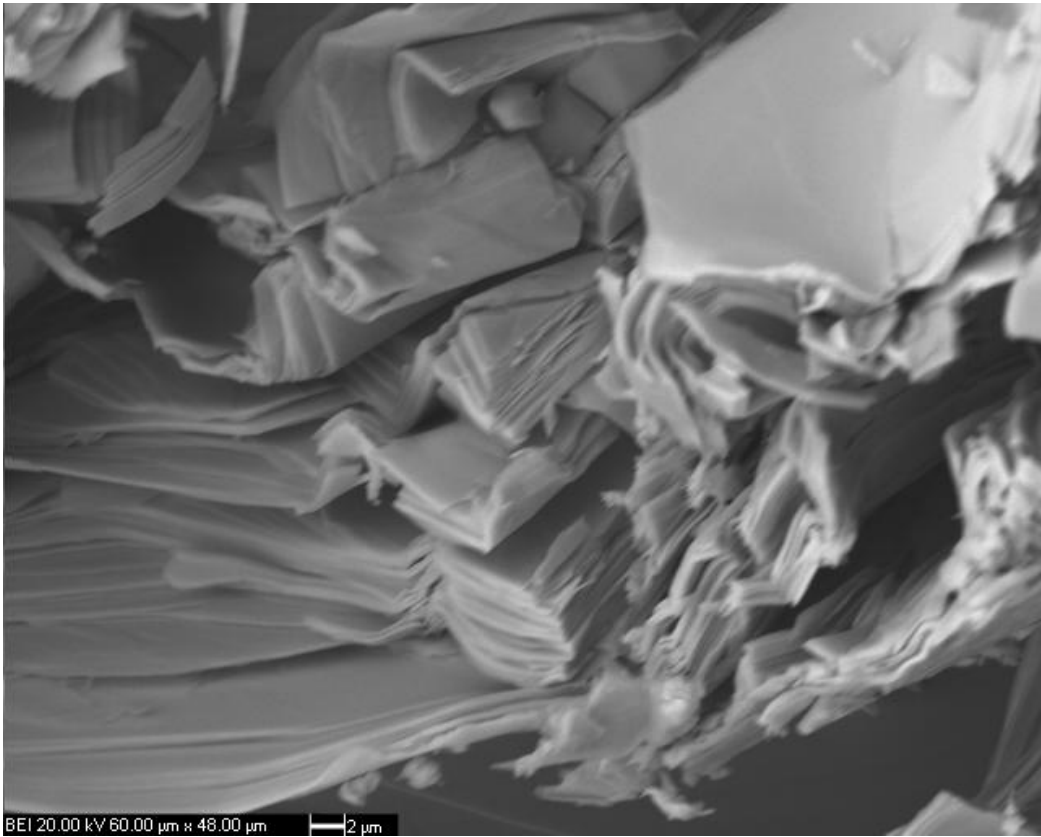
Şekil 5.18 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3] alaşımına ait SEM görüntüsü (x500)



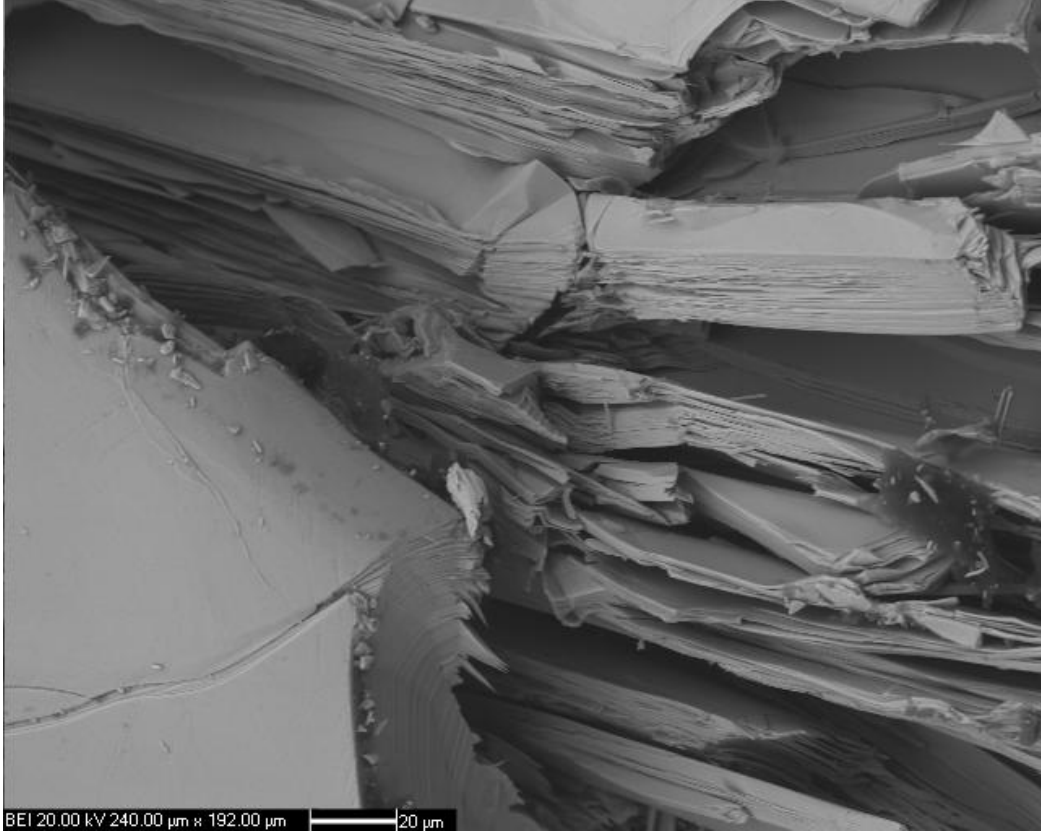
Şekil 5.19 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3] alaşımına ait SEM görüntüsü (x2000)



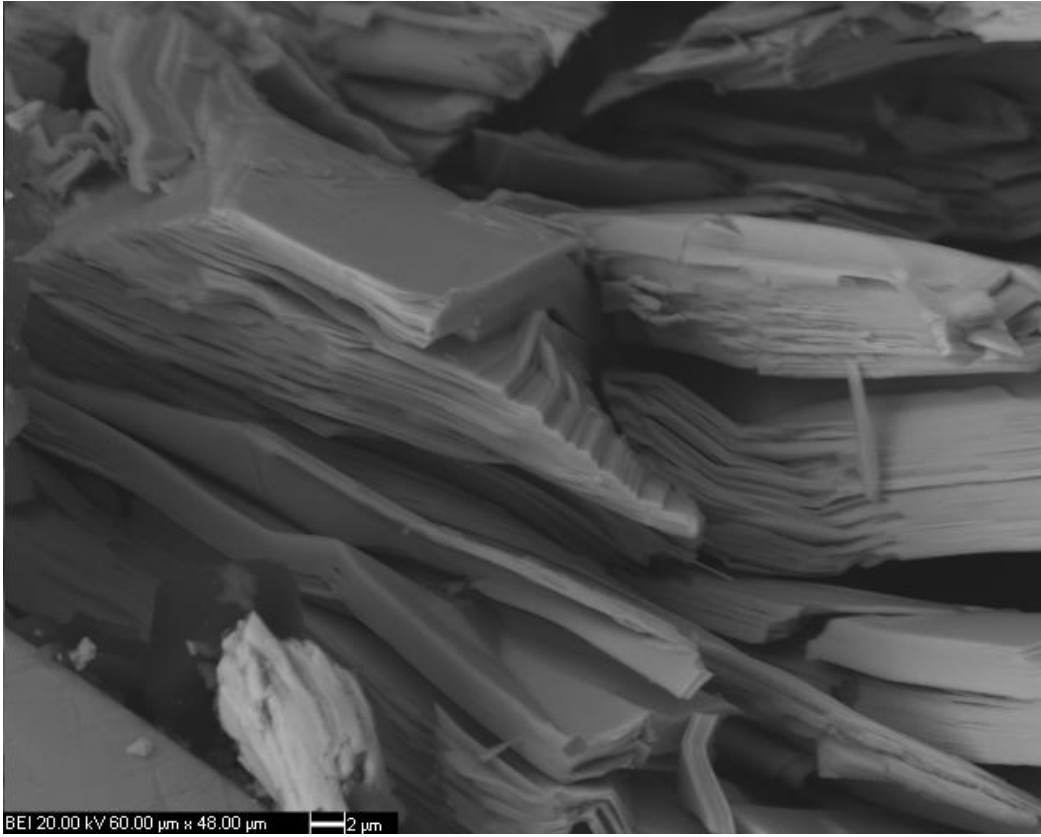
Şekil 5.20 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %3 B] alaşımına ait SEM görüntüsü (x500)



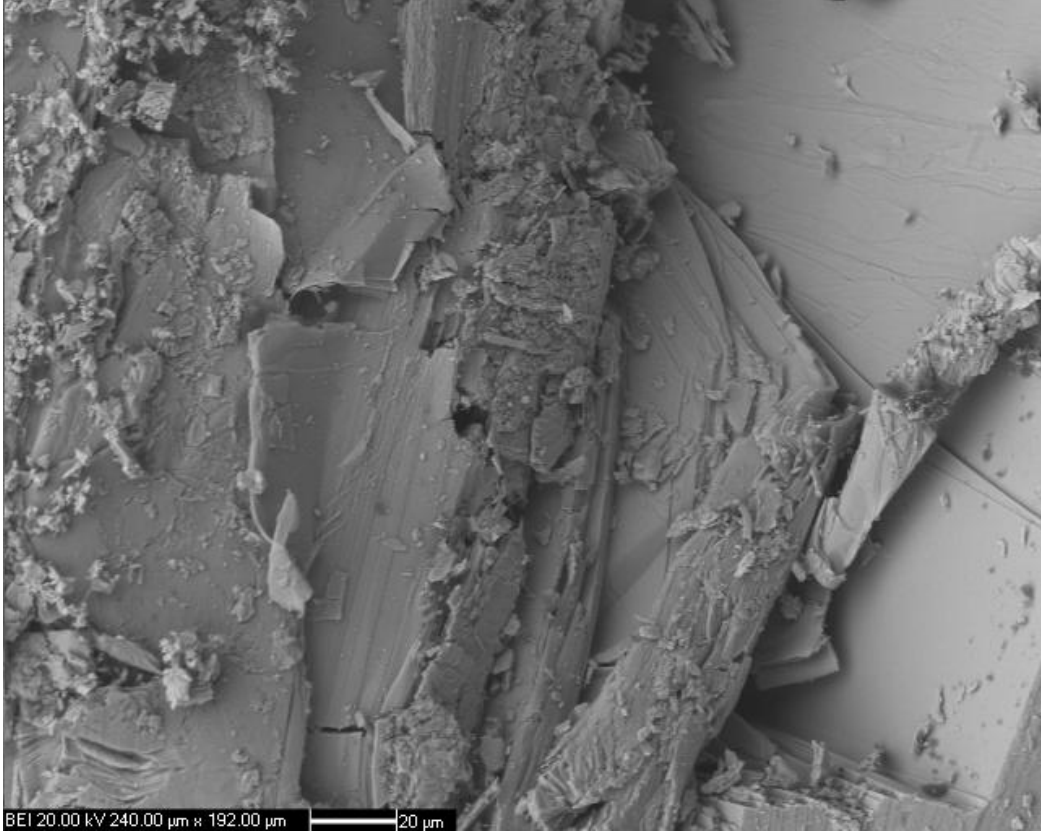
Şekil 5.21 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %3 B] alaşımına ait SEM görüntüsü (x2000)



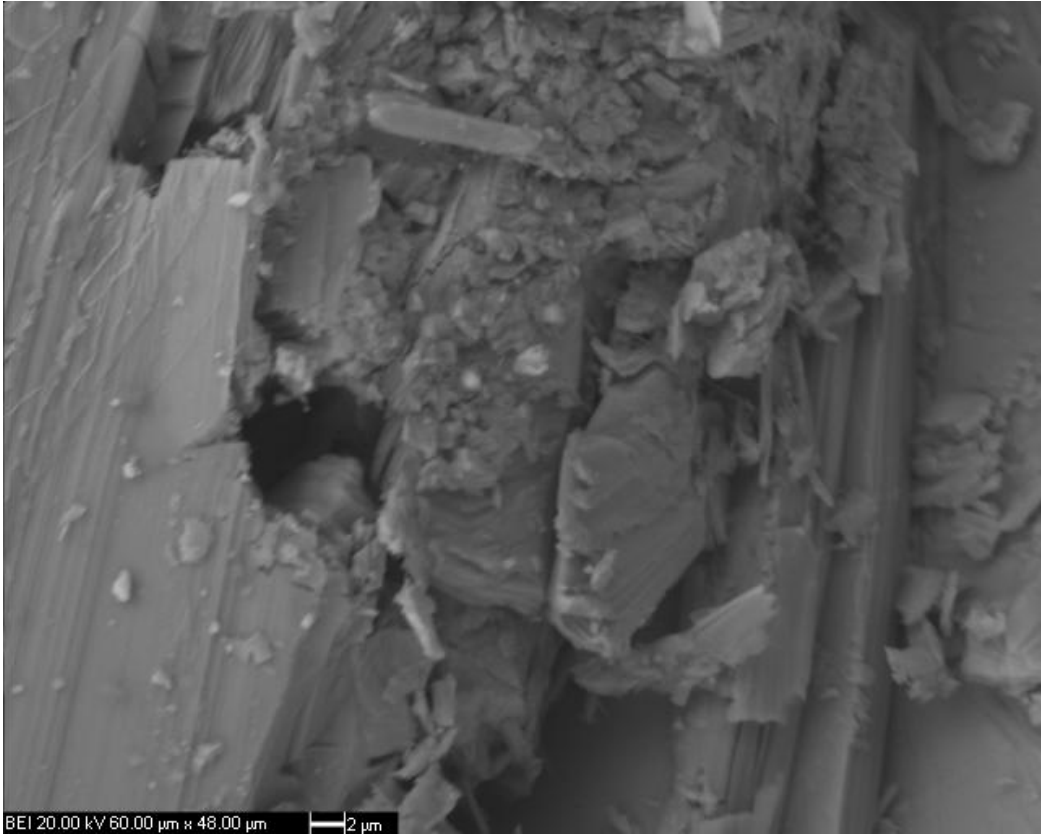
Şekil 5.22 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %3 Se] alaşımına ait SEM görüntüsü (x500)



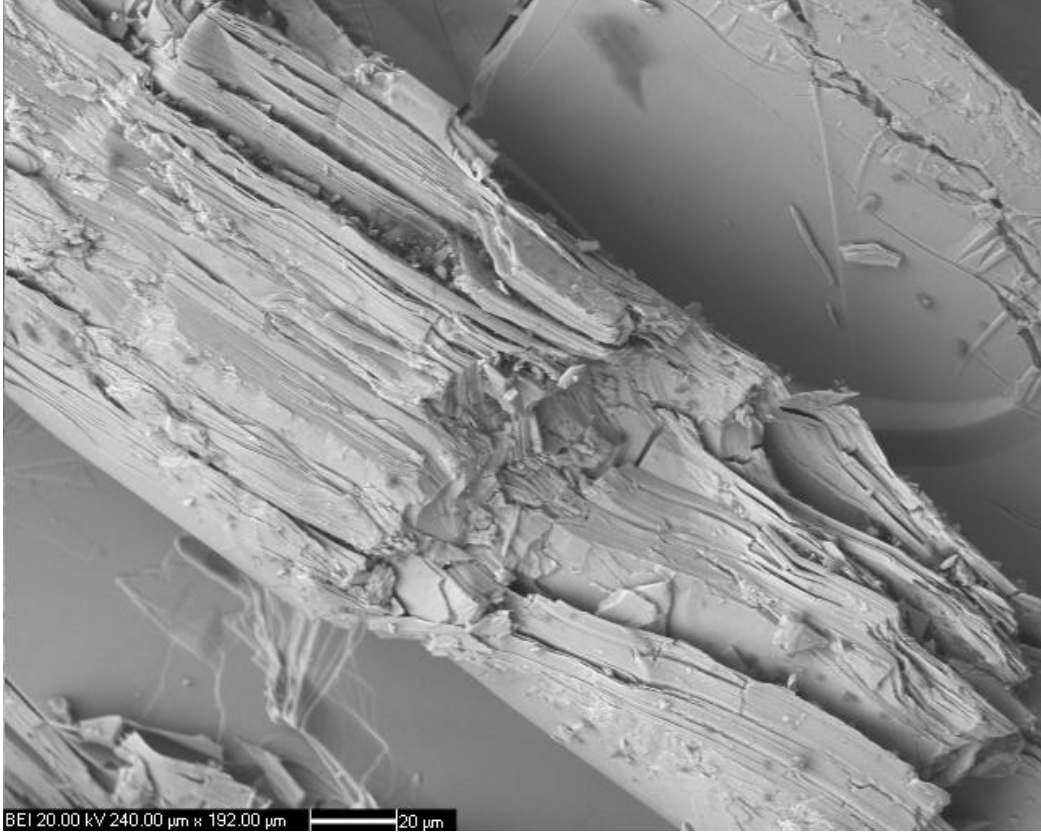
Şekil 5.23 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %3 Se] alaşımına ait SEM görüntüsü (x2000)



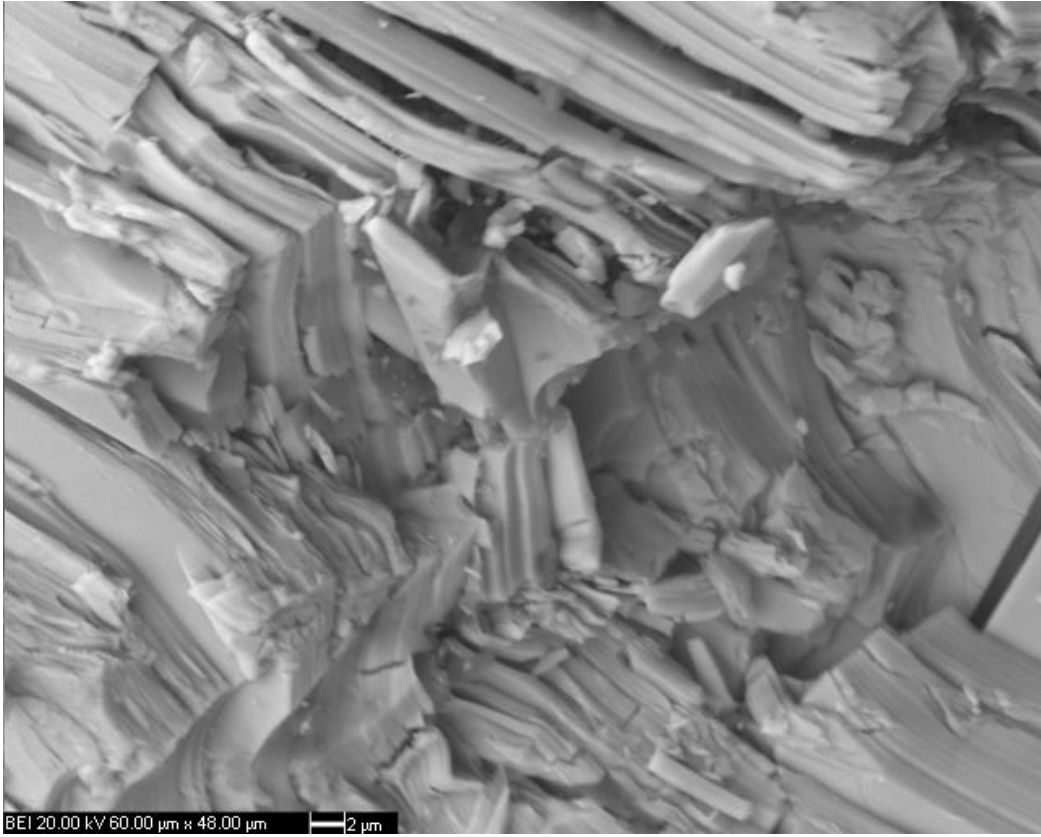
Şekil 5.24 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %3 Pb] alaşımına ait SEM görüntüsü (x500)



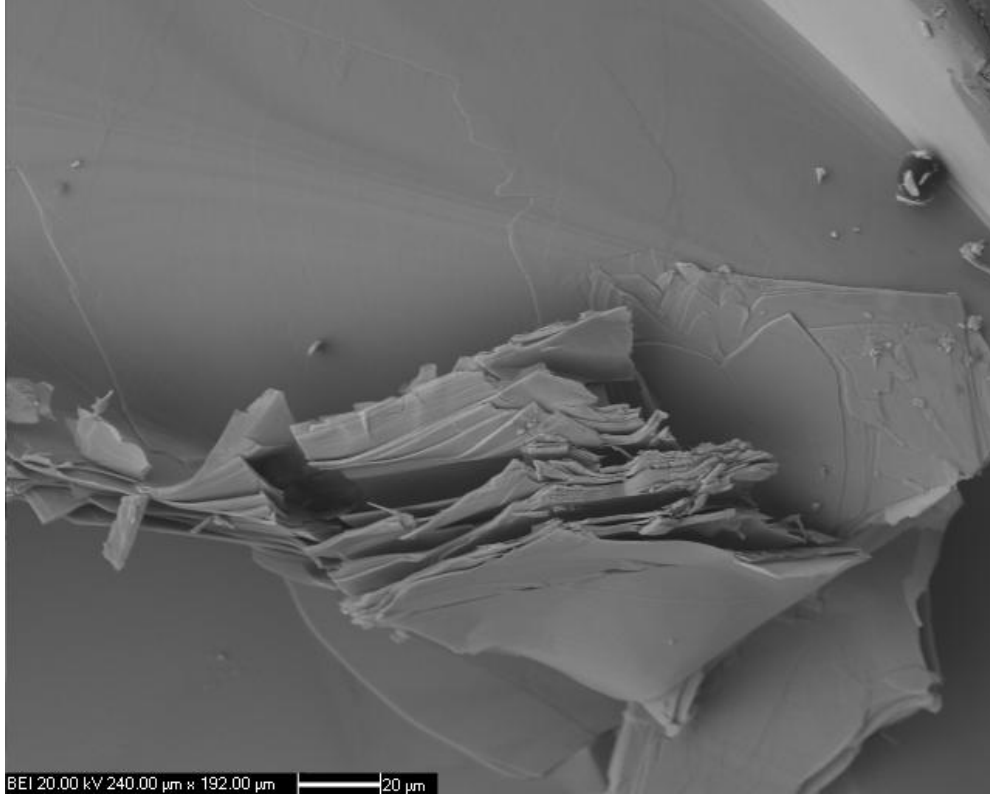
Şekil 5.25 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %3 Pb] alaşımına ait SEM görüntüsü (x2000)



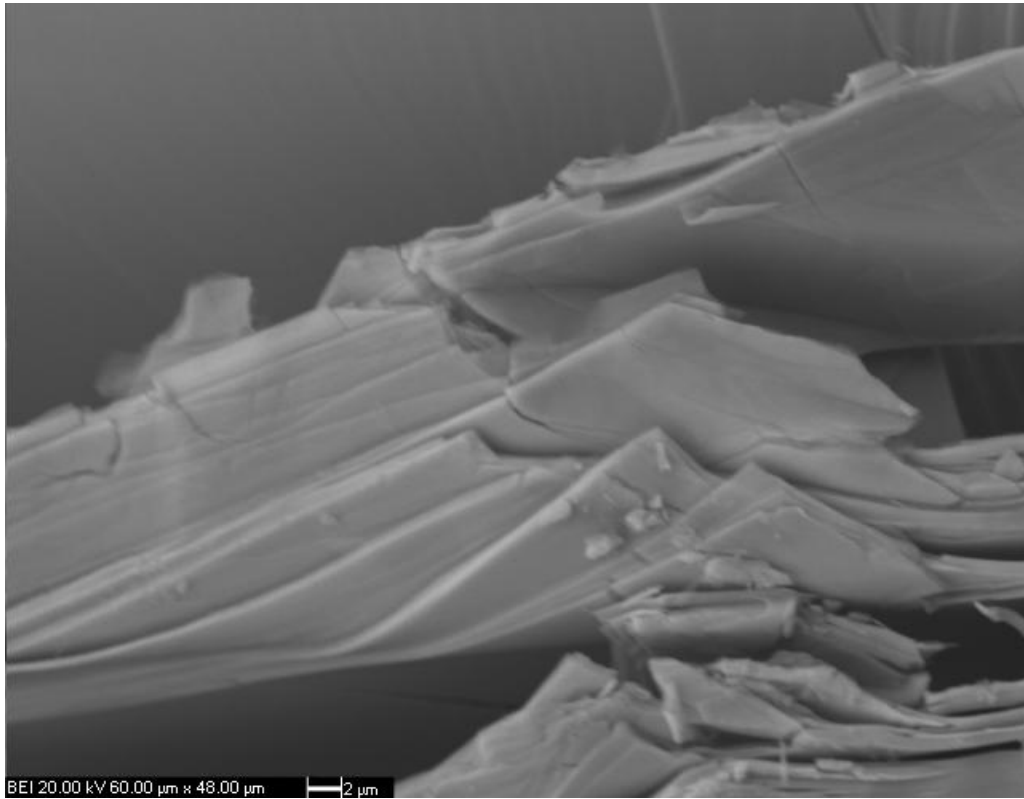
Şekil 5.26 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te] alaşımına ait SEM görüntüsü (x500)



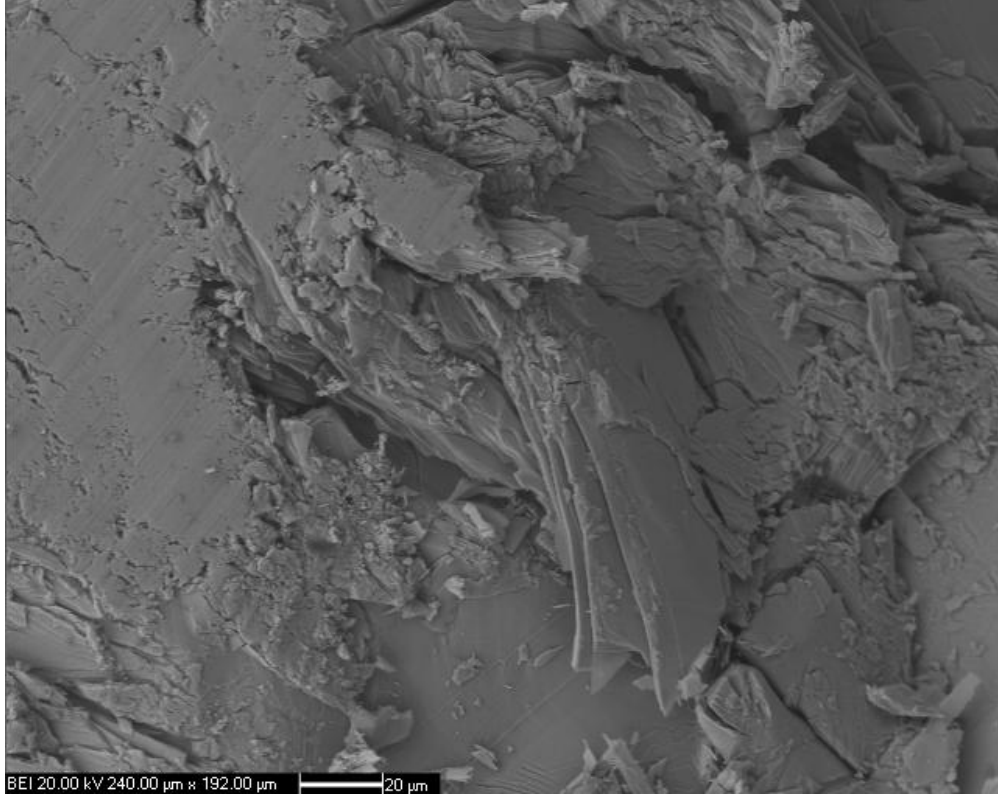
Şekil 5.27 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te] alaşımına ait SEM görüntüsü (x2000)



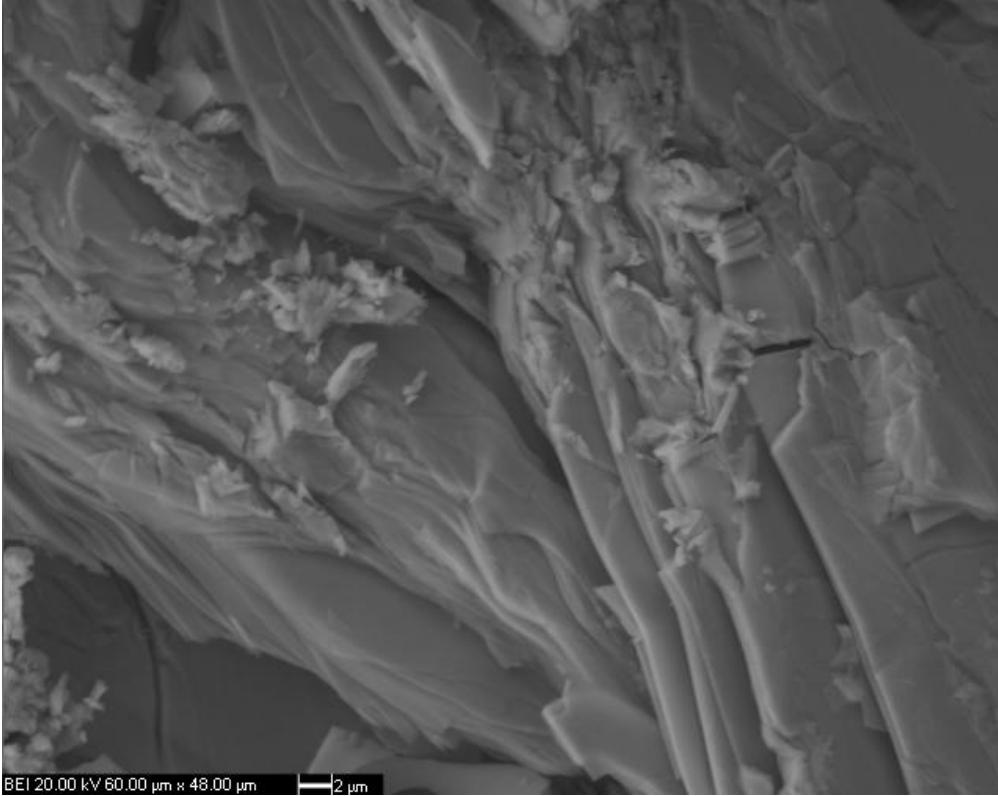
Şekil 5.28 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te + %3 B] alaşımına ait SEM görüntüsü (x500)



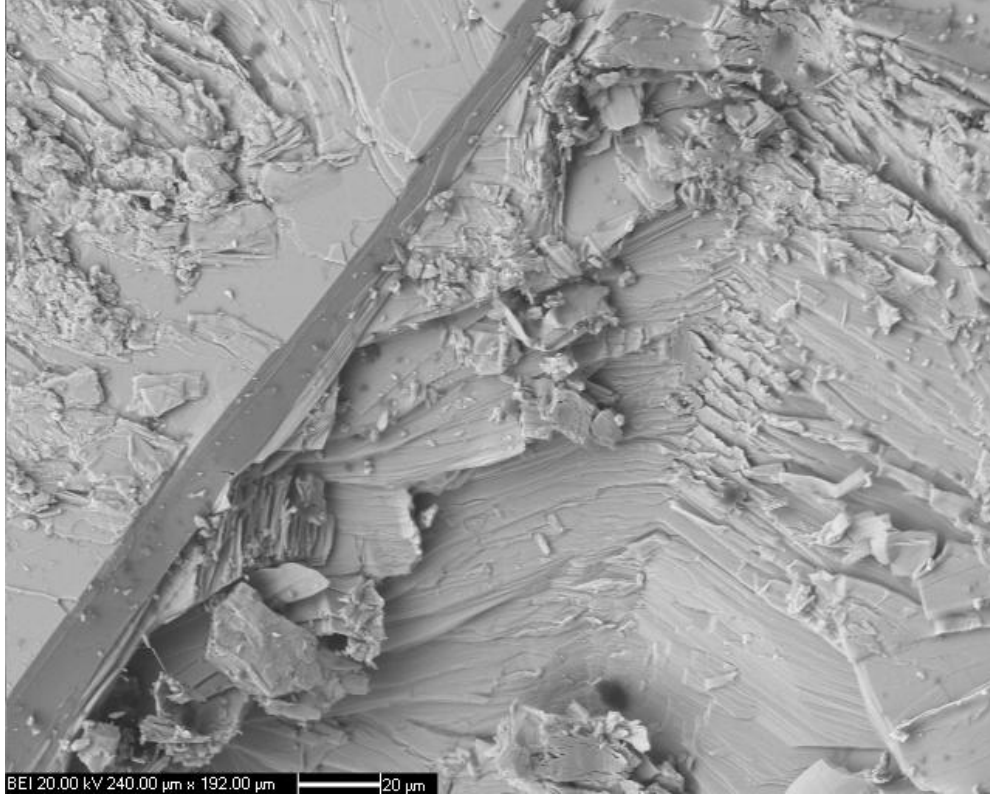
Şekil 5.29 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te + %3 B] alaşımına ait SEM görüntüsü (x2000)



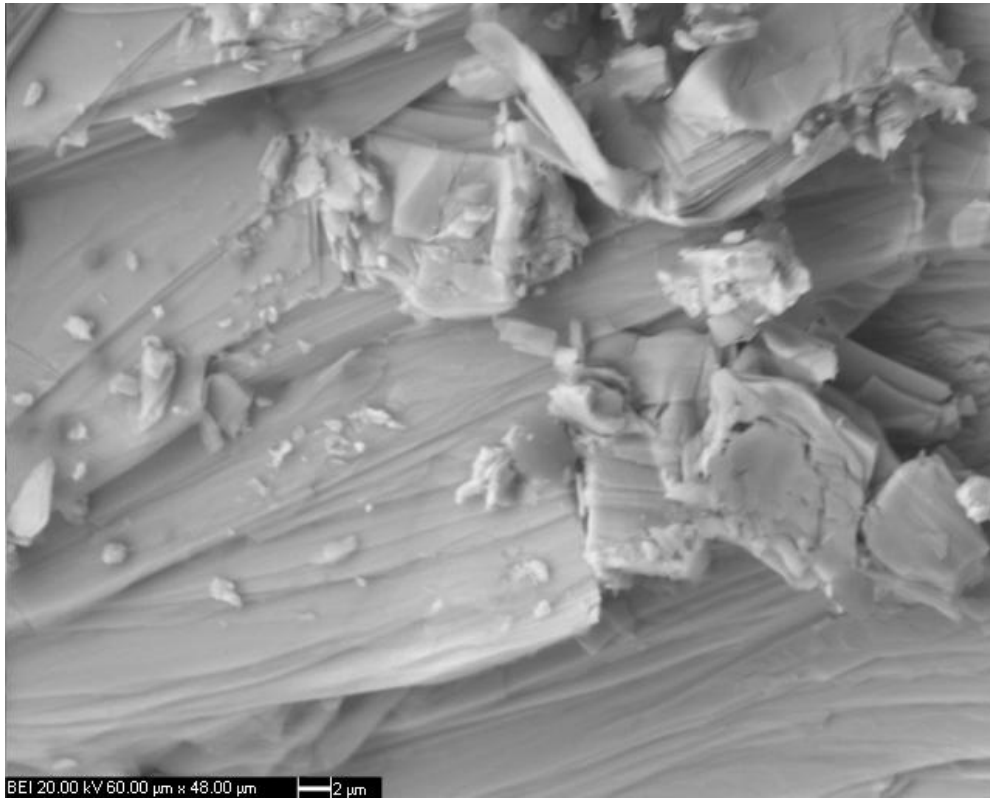
Şekil 5.30 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te + %3 Se] alaşımına ait SEM görüntüsü (x500)



Şekil 5.31 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te + %3 Se] alaşımına ait SEM görüntüsü (x2000)



Şekil 5.32 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te + %3 Pb] alaşımına ait SEM görüntüsü (x500)



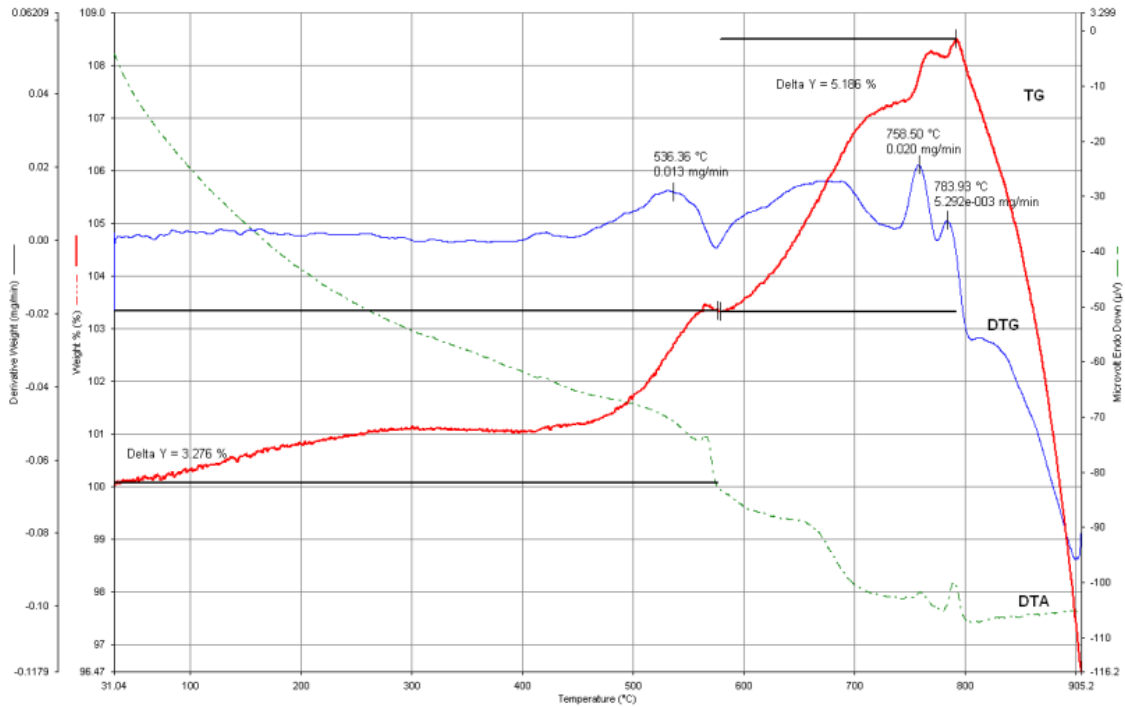
Şekil 5.33 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te + %3 Pb] alaşımına ait SEM görüntüsü (x2000)

Elektron mikroskobu ile yapılan araştırmalar farklı alaşım numunelerinin katı çözelti alaşımlarındaki heterojenliği ortaya çıkarmıştır. Yapılan katkılamanın yapısal özelliklere menfi yönde bir değişim meydana getirmediğini; “katmanlı yapı” özelliğini bozmadığını ortaya çıkarmıştır.

5.4.2 Üretilen Alaşımların Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetri (DTA-TG) Cihazıyla Yapılan Analizleri

DTA-TG analizleri, Philips marka termal analiz cihazı kullanılarak, hava atmosferinde ve 10°C/dak ısıtma hızında yapılmıştır. Yaklaşık 5 mg alınan alaşım numunelerinin, 30°C-900°C sıcaklık aralığında analizleri yapılmış ve bu süreç içerisinde ısıl davranışları incelenmiştir.

Yarıiletken metallere üretilen alaşımların DTA-TG analizleri incelendiğinde, metallere sıcaklık değişimi ile hava ortamında analizleri sonucunda ağırlık ve enerji değişimi gözlenmiştir. DTA-TG grafikleri şekil 5.34-5.41’de verilmiştir.

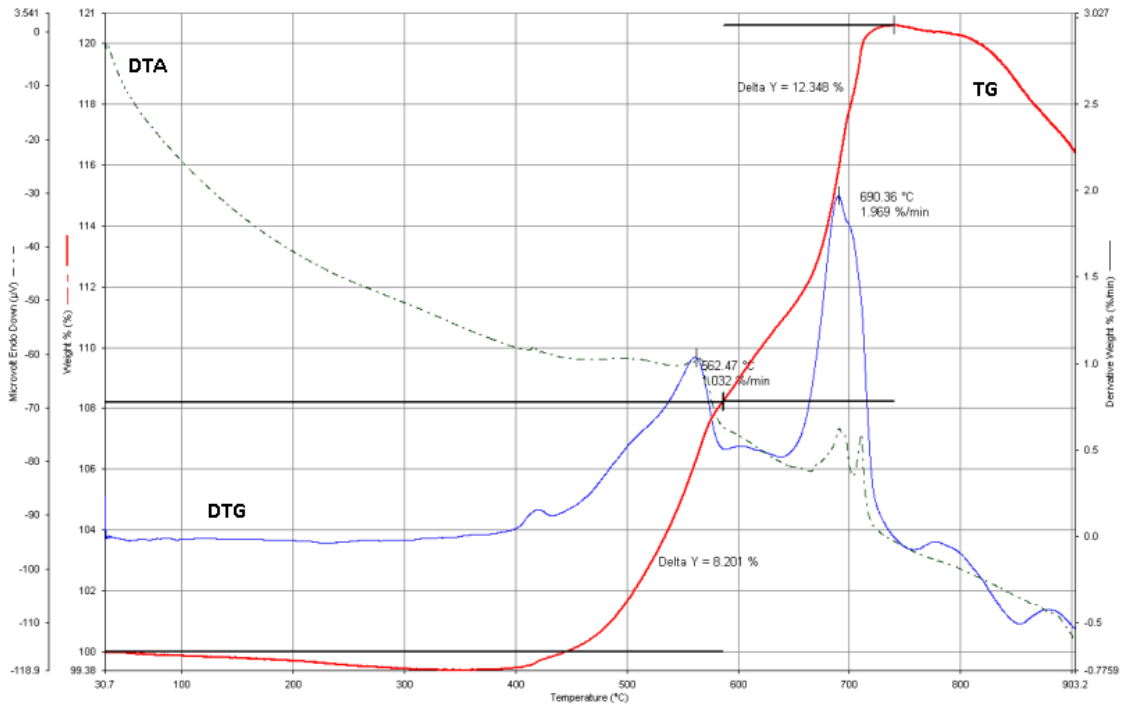


şekil 5.34 [%75 Sb₂Te₃ + %25 Bi₂Te₃] alaşımına ait DTA-TG eğrisi

[%75 Sb₂Te₃ + %25 Bi₂Te₃] numunesine (1 no.lu numune) ait TG eğrisi incelendiğinde 400°C’den 790°C’ye kadar ağırlıkta iki kademeli bir artış olduğu gözlenmektedir. 400°C -

570°C sıcaklık aralığında yaklaşık %3,5 ve 570°C - 790°C sıcaklık aralığında yaklaşık % 5 olmak üzere numunenin ağırlığı toplamda yaklaşık % 8,5 oranında artmıştır.

570°C - 790°C sıcaklık aralığında ardarda 758°C ve 783,9°C sıcaklıklarda pik tepe noktasına sahip iki ekzotermik reaksiyon görülmektedir. Bu pikler alaşımda meydana gelen oksidasyon reaksiyonundan kaynaklanmaktadır.



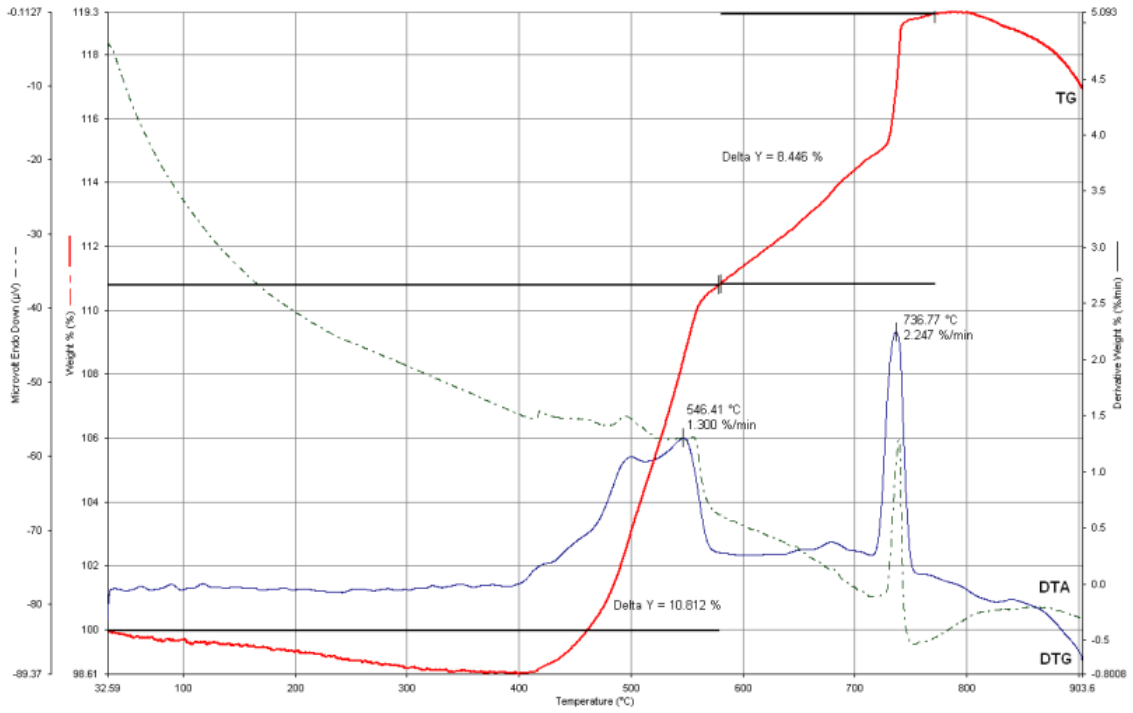
Şekil 5.35 [%75 Sb₂Te₃ + %25 Bi₂Te₃ + %3B] alaşımına ait DTA-TG eğrisi

[%75 Sb₂Te₃ + %25 Bi₂Te₃ + %3 B] numunesine (B-4) ait TG eğrisi incelendiğinde 400°C'den 740°C'ye kadar ağırlıkta iki kademeli bir artış olduğu gözlenmektedir. 400°C - 570°C sıcaklık aralığında yaklaşık %8 ve 570°C - 740°C sıcaklık aralığında yaklaşık %12 olmak üzere numunenin ağırlığı toplamda yaklaşık % 20 oranında artmıştır.

DTA eğrisi incelendiğinde, 400°C - 570°C sıcaklık aralığında, 562°C maksimum pik noktasına sahip ekzotermik bir reaksiyon görülmektedir.

570°C - 740°C sıcaklık aralığında 690°C maksimum pik noktasına sahip bir ekzotermik reaksiyon görülmektedir.

Malzemede yaklaşık 400°C sıcaklığa kadar herhangi bir bozunma gerçekleşmemektedir. DTA eğrisinde görülen ekzotermik pikler alaşımın oksidasyona uğradığının ve sonucunda enerji açığa çıktığının göstergesidir.



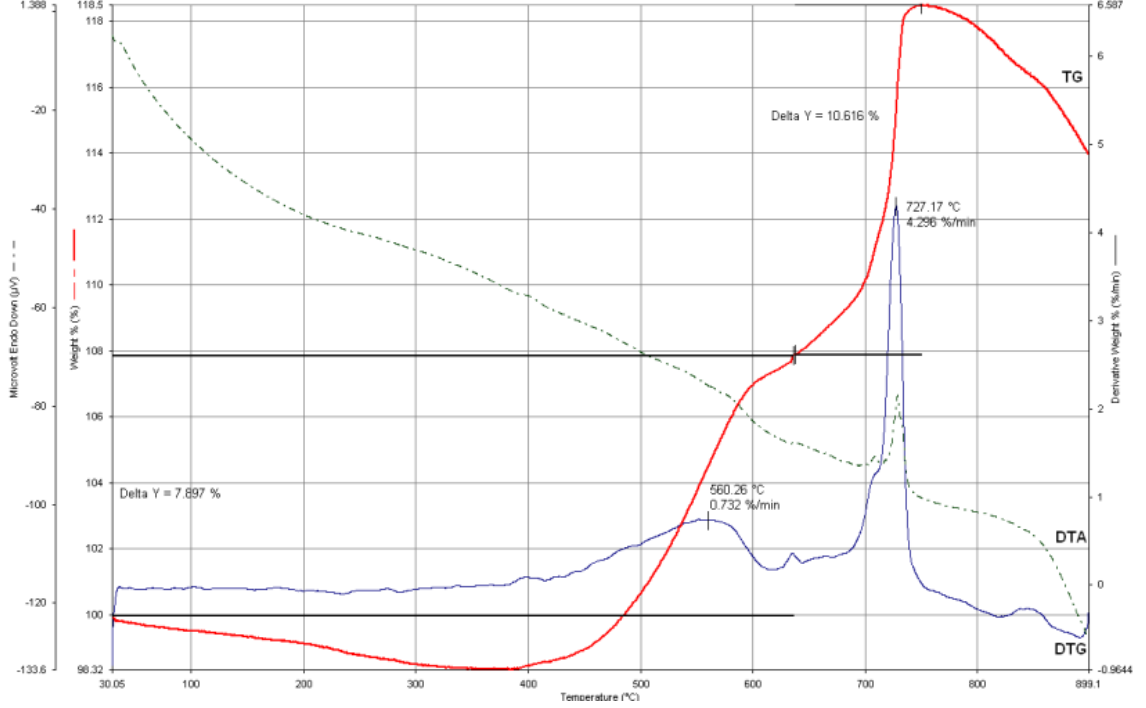
Şekil 5.36 [%75 Sb₂Te₃ + %25 Bi₂Te₃ + %3 Se] alaşımına ait DTA-TG eğrisi

900°C'ye kadar yapılan analizler sonucu [%75 Sb₂Te₃ + %25 Bi₂Te₃ + %3 Se] alaşımının (Se-4) TG eğrisi incelendiğinde 30°C'den 400°C'ye kadar ağırlıkta önemsenmeyecek miktarda (%2) azalma olduğu görülmektedir. 400°C'den 800°C'ye kadar ağırlıkta iki kademeli bir artış olduğu gözlenmektedir. 400°C - 560°C sıcaklık aralığında % 11 ve 560°C - 800°C sıcaklık aralığında % 8 oranında olmak üzere numunenin ağırlığı toplamda yaklaşık % 19 oranında artmıştır.

DTA eğrisi incelendiğinde 400°C-580°C sıcaklık aralığında görülen hızlı ağırlık artışına denk gelen iki kademeli kabul edilebilecek ekzotermik bir reaksiyon gözlenmektedir. Bu aralıktaki maksimum pik noktası 546°C'dir ve bu nokta birinci ekzotermik pik noktası olarak değerlendirilmektedir.

736°C sıcaklıkta TG eğrisine göre ağırlık artışı hızlanırken DTA eğrisine göre aynı sıcaklıkta ekzotermik bir reaksiyon gözlenmiştir. 736°C ikinci ekzotermik pik noktası olarak değerlendirilmektedir.

Yaklaşık 400°C sıcaklığa kadar malzemede herhangi bir bozunma gerçekleşmemektedir. DTA eğrisinde görülen ekzotermik pikler alaşımın oksidasyona uğradığının ve sonucunda enerji açığa çıktığının göstergesidir.



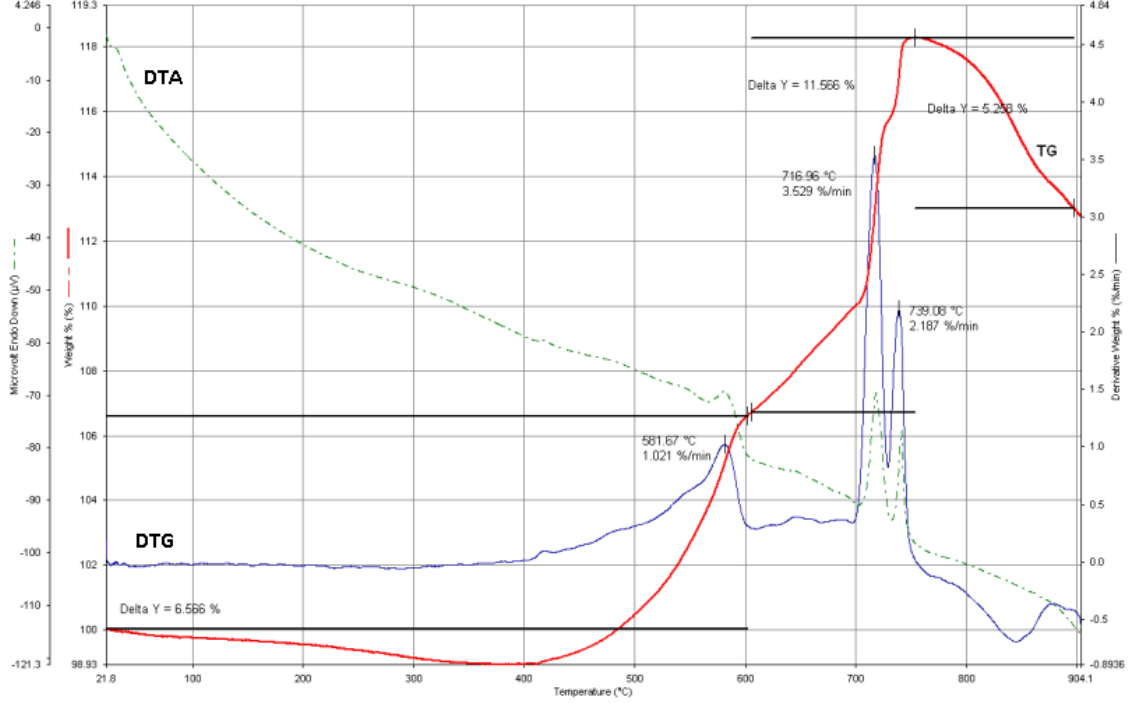
Şekil 5.37 [%75 Sb₂Te₃ + %25 Bi₂Te₃ + %3 Pb] alaşımına ait DTA-TG eğrisi

[%75 Sb₂Te₃ + %25 Bi₂Te₃ + %3 Pb] alaşımına (Pb-4) ait TG eğrisi incelendiğinde 30°C'den yaklaşık 400°C'ye kadar ağırlıkta önemsenmeyecek (% 1,7) miktarda azalma olduğu, 400°C'den 750°C'ye kadar ağırlıkta iki kademeli bir artış olduğu gözlenmektedir. 400°C-630°C sıcaklık aralığında %8 ve 630°C-750°C sıcaklık aralığında % 10,5 olmak üzere numunenin ağırlığı toplamda yaklaşık % 18,5 oranında artmıştır.

DTA eğrisi incelendiğinde 400°C-630°C sıcaklık aralığında gözlenen ağırlık artışına denk gelen ekzotermik bir reaksiyon gözlenmektedir. Bu aralıktaki maksimum pik noktası 560°C'dir ve bu nokta birinci ekzotermik pik noktası olarak değerlendirilmektedir.

DTA ve TG eğrileri birlikte değerlendirildiğinde, 630°C-750°C sıcaklık aralığında gözlenen ağırlık artışına denk gelen ikinci bir ekzotermik reaksiyon görülmektedir. Bu reaksiyona ait maksimum pik noktası 727,17°C'dir ve bu nokta ikinci ekzotermik pik noktası olarak değerlendirilmektedir.

Malzemede yaklaşık 400°C sıcaklığa kadar herhangi bir bozunma gerçekleşmemektedir. DTA eğrisinde görülen ekzotermik pikler alaşımın oksidasyona uğradığının ve sonucunda enerji açığa çıktığının göstergesidir.



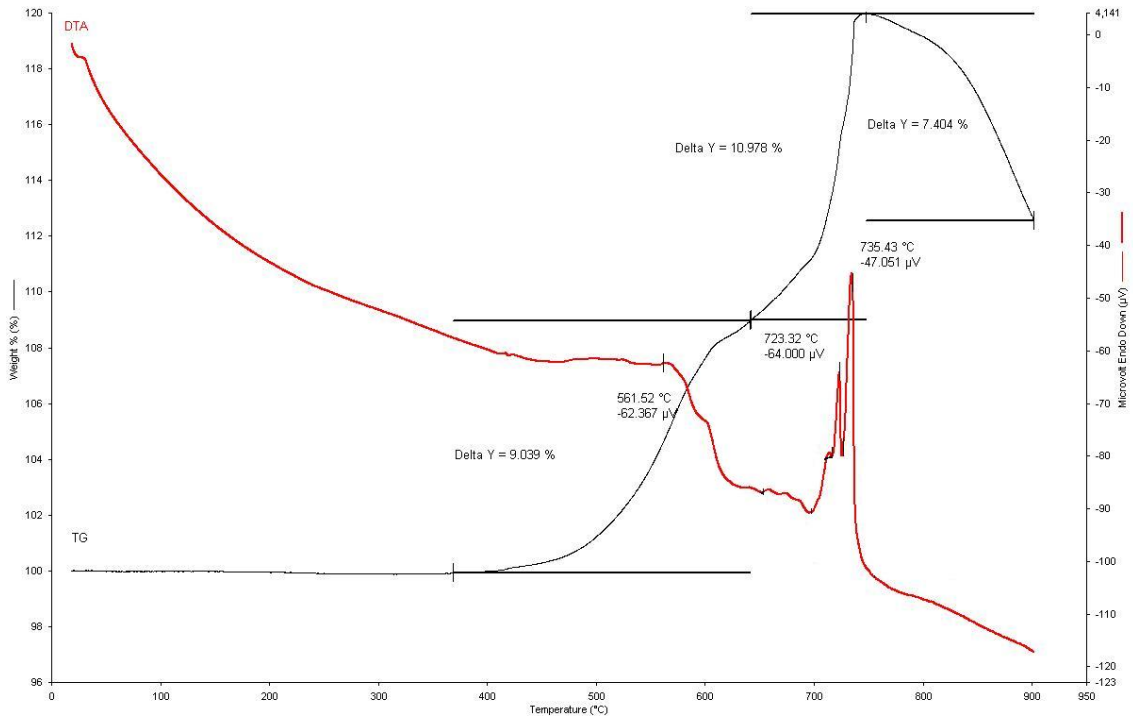
Şekil 5.38 [%75 Sb₂Te₃ + %25 Bi₂Te₃ + %4 Te] alaşımına ait DTA-TG eğrisi

[%75 Sb₂Te₃ + %25 Bi₂Te₃ + %4 Te] alaşımına (2 no.lu numune) ait TG eğrisi incelendiğinde 400°C'den 750°C'ye kadar ağırlıkta iki kademeli bir artış olduğu gözlenmektedir. 400°C - 600°C sıcaklık aralığında yaklaşık % 6,5 ve 600°C - 750°C sıcaklık aralığında % 12 olmak üzere numunenin ağırlığı toplamda yaklaşık % 18,5 oranında artmıştır.

DTA eğrisi incelendiğinde 400°C-600°C sıcaklık aralığında ekzotermik bir reaksiyon gözlenmektedir. Bu aralıktaki maksimum pik noktası 581°C'dir ve bu nokta birinci ekzotermik pik noktası olarak değerlendirilmektedir.

600°C - 750°C sıcaklık aralığında ardarda gelen iki adet ekzotermik pik noktası görülmektedir. Bu alandaki maksimum pik noktaları 716°C ve 739°C'dir.

Malzemede yaklaşık 400°C sıcaklığa kadar herhangi bir bozunma gerçekleşmemektedir. DTA eğrisinde görülen ekzotermik pikler alaşımın oksidasyona uğradığının ve sonucunda enerji açığa çıktığının göstergesidir.

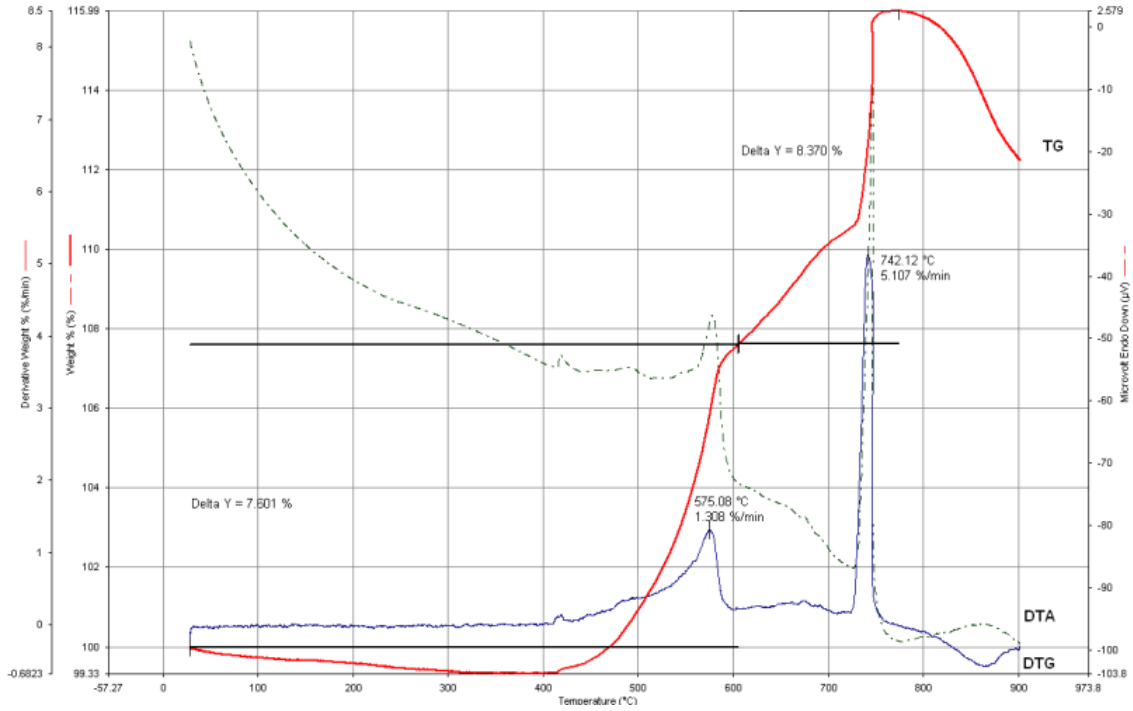


Şekil 5.39 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te + %3 B] alaşımına ait DTA-TG eğrisi

[%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te + %3 B] alaşımına (B-7) ait TG eğrisi incelendiğinde 400°C'den 750°C'ye kadar ağırlıkta iki kademeli bir artış olduğu gözlenmektedir. 400°C - 640°C sıcaklık aralığında yaklaşık % 9 ve 640°C - 750°C sıcaklık aralığında yaklaşık % 10 olmak üzere numunenin ağırlığı toplamda yaklaşık % 19 oranında artmıştır.

DTA eğrisi incelendiğinde 640°C - 750°C sıcaklık aralığında 723°C ve 735°C sıcaklıkta arka arkaya gelen iki adet ekzotermik pik görülmektedir.

Malzemede yaklaşık 400°C sıcaklığa kadar herhangi bir bozunma gerçekleşmemektedir. DTA eğrisinde görülen ekzotermik pikler alaşımın oksidasyona uğradığının ve sonucunda enerji açığa çıktığının göstergesidir.



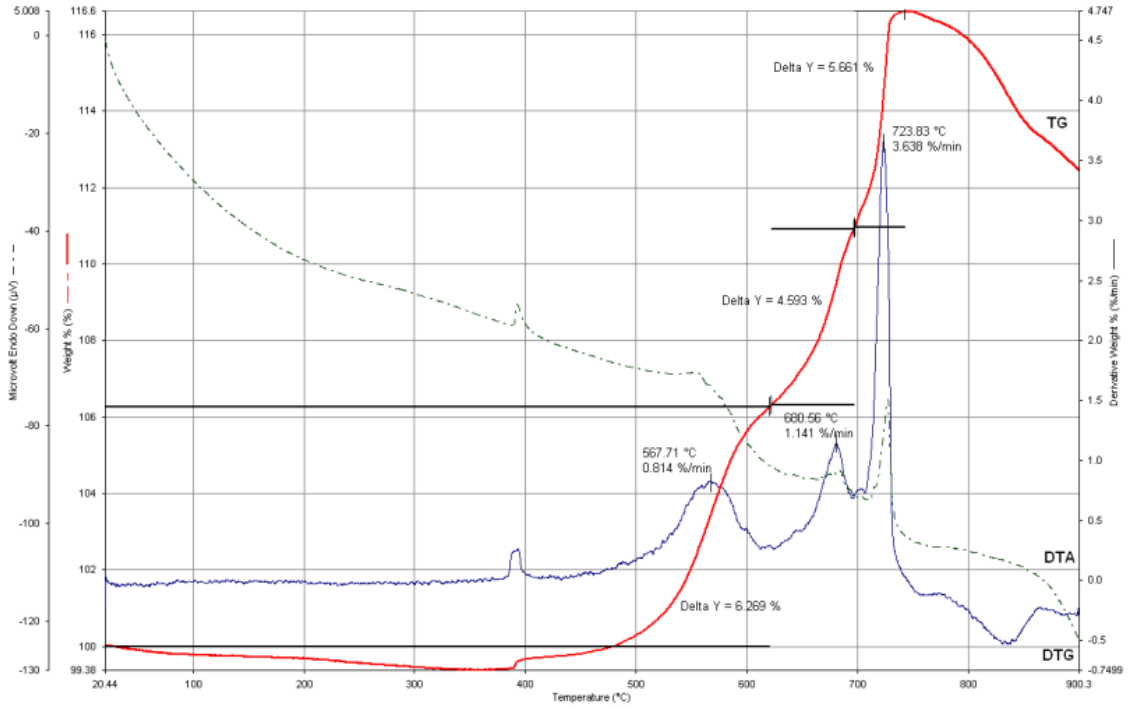
Şekil 5.40 [%75 Sb₂Te₃ + %25 Bi₂Te₃ + %4 Te + %3 Se] alaşımına ait DTA-TG eğrisi

[%75 Sb₂Te₃ + %25 Bi₂Te₃ + %4 Te + %3 Se] alaşımına (Se-7)ait TG eğrisi incelendiğinde 30°C'den 400°C'ye kadar ağırlıkta önemsenmeyecek miktarda (% 0,7) azalma olduğu, 400°C'den 750°C'ye kadar ağırlıkta iki kademeli bir artış olduğu gözlenmektedir. 400°C - 605°C sıcaklık aralığında yaklaşık % 7,5 ve 605°C - 750°C sıcaklık aralığında % 8,5 olmak üzere numunenin ağırlığı toplamda yaklaşık % 18 oranında artmıştır.

DTA eğrisi incelendiğinde 400°C-605°C sıcaklık aralığında gözlenen ağırlık artışına denk gelen ekzotermik bir reaksiyon gözlenmektedir. Bu aralıktaki maksimum pik noktası 575°C'dir ve bu nokta birinci ekzotermik pik noktası olarak değerlendirilmektedir.

742°C sıcaklıkta TG eğrisine göre ağırlık artışı hızlanırken DTA eğrisine göre aynı sıcaklıkta ekzotermik bir reaksiyon gözlenmiştir. 742°C ikinci ekzotermik pik noktası olarak değerlendirilmektedir.

Malzeme yaklaşık 400°C sıcaklığa kadar herhangi bir bozunma gerçekleşmemektedir. DTA eğrisinde görülen ekzotermik pikler alaşımın oksidasyona uğradığının ve sonucunda enerji açığa çıktığının göstergesidir.



Şekil 5.41 [%75 Sb₂Te₃ + %25 Bi₂Te₃ + %4 Te + %3 Pb] alaşımına ait DTA-TG eğrisi

[%75 Sb₂Te₃ + %25 Bi₂Te₃ + %4 Te + %3 Pb] alaşımına (Pb-7) ait TG eğrisi incelendiğinde 400°C'den 740°C'ye kadar ağırlıkta üç kademeli bir artış olduğu gözlenmektedir. 400°C - 625°C sıcaklık aralığında yaklaşık % 6,5, 625°C - 695°C sıcaklık aralığında % 4,5 ve 695°C - 740°C sıcaklık aralığında % 5,5 olmak üzere numunenin ağırlığı toplamda yaklaşık % 16,5 oranında artmıştır.

DTA eğrisi incelendiğinde 400°C-625°C sıcaklık aralığında gözlenen ağırlık artışına denk gelen, maksimum piknoktası 567°C olan ekzotermik bir reaksiyon gözlenmektedir. Bu nokta birinci ekzotermik pik noktası olarak değerlendirilmektedir.

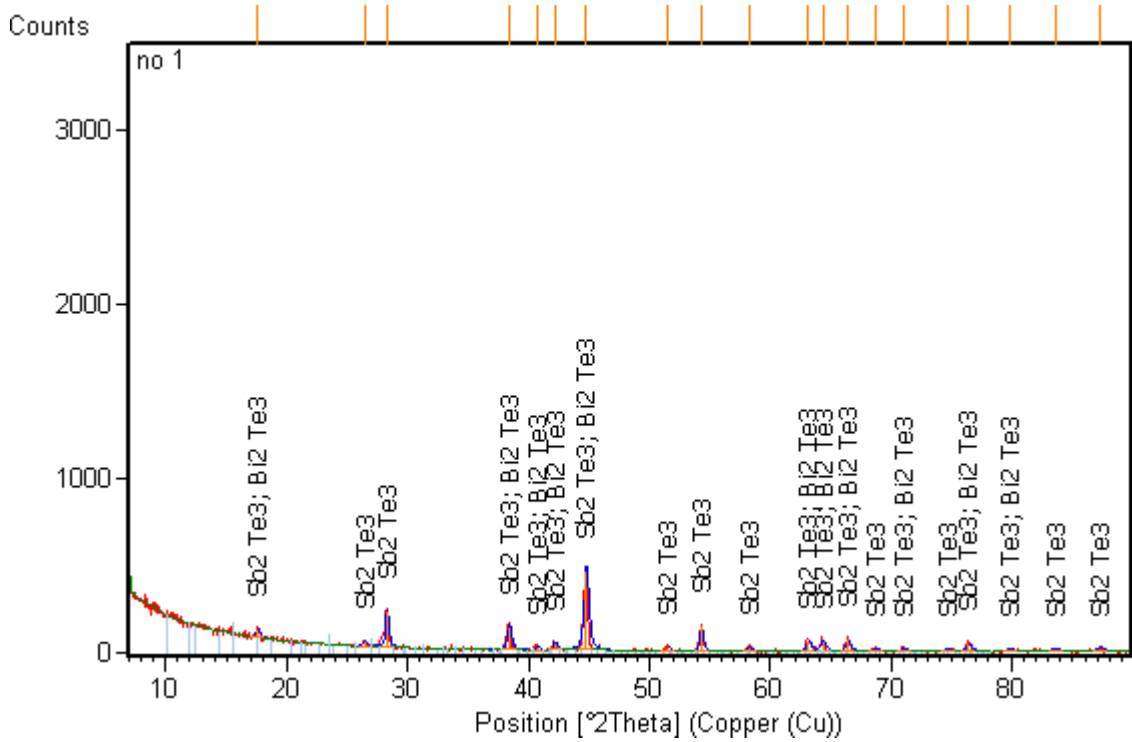
DTA ve TG eğrileri birlikte değerlendirildiğinde, 625°C-695°C sıcaklık aralığında gözlenen ikinci ağırlık artışına denk gelen ikinci bir ekzotermik reaksiyon görülmektedir. Bu reaksiyona ait maksimum pik noktası 680,5°C'dir ve bu nokta ikinci ekzotermik pik noktası olarak değerlendirilmektedir.

695°C-740°C sıcaklık aralığında gözlenen üçüncü ağırlık artışına denk gelen üçüncü bir ekzotermik reaksiyon daha görülmektedir. Bu reaksiyona ait maksimum pik noktası 723,8°C'dir ve bu nokta üçüncü ekzotermik pik noktası olarak değerlendirilmektedir.

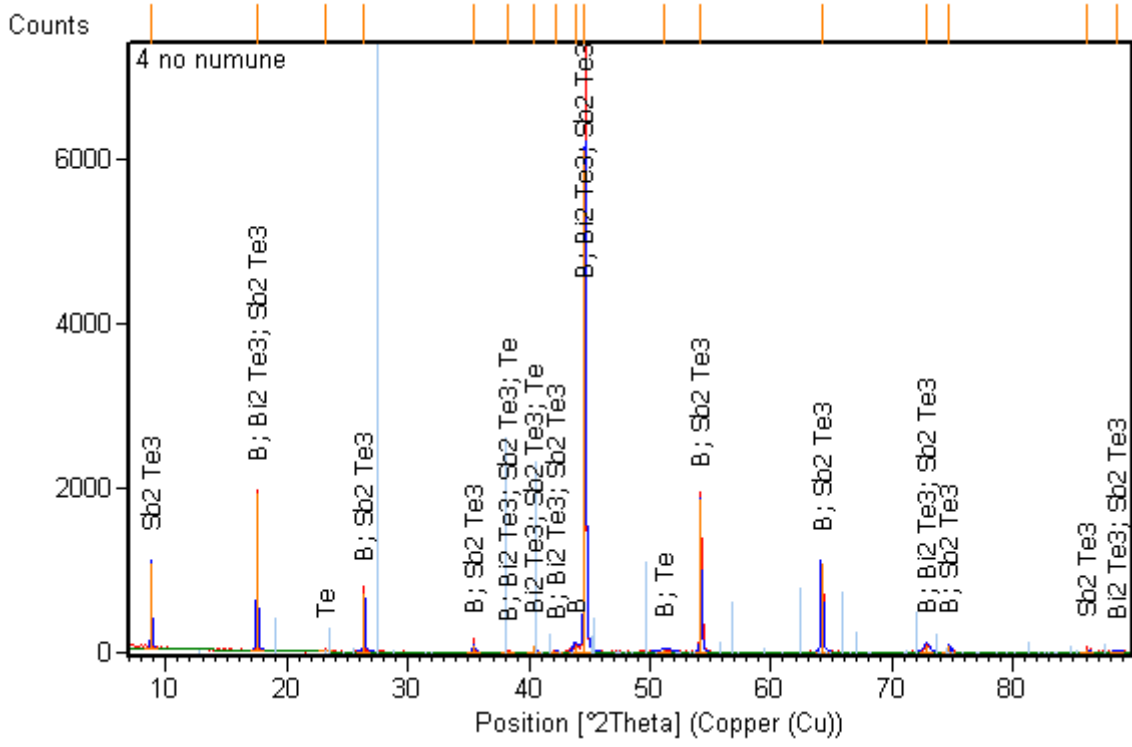
Malzemede yaklaşık 400°C sıcaklığa kadar herhangi bir bozunma gerçekleşmemektedir. DTA eğrisinde görülen ekzotermik pikler alaşımın oksidasyona uğradığının ve sonucunda enerji açığa çıktığının göstergesidir.

5.4.3 Üretilen Alaşımların X-Işınları Kırınım (XRD) Cihazıyla Yapılan Analizleri

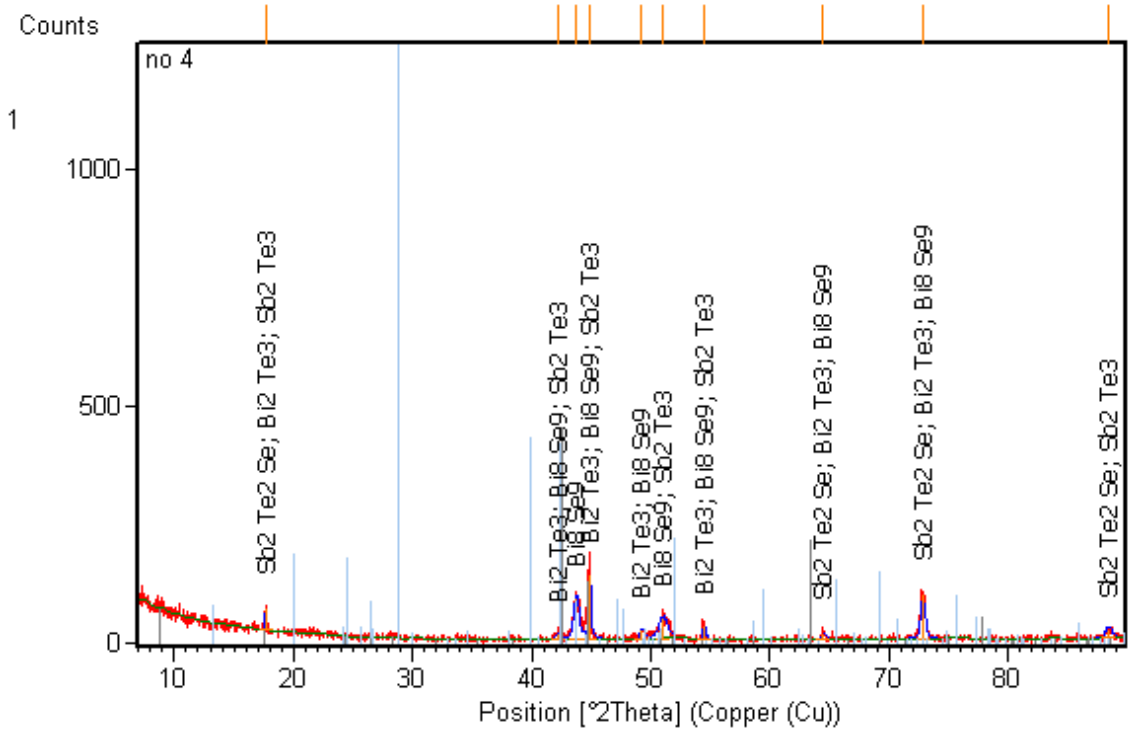
X-Işınları Kırınım analizleri, Philips marka Panalytical X'Pert Pro model X-Işınları Kırınım cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler Cu X-ışını tüpü ile ($\lambda=1,5405$ Angstrom) 2θ açısı $0-90^\circ$ arasında yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda üretilen alaşımların karakteristik pikleri ve pik değerleri saptanmıştır. Sonuçlar sırasıyla Şekil 5.42-5.49 verilmiştir.



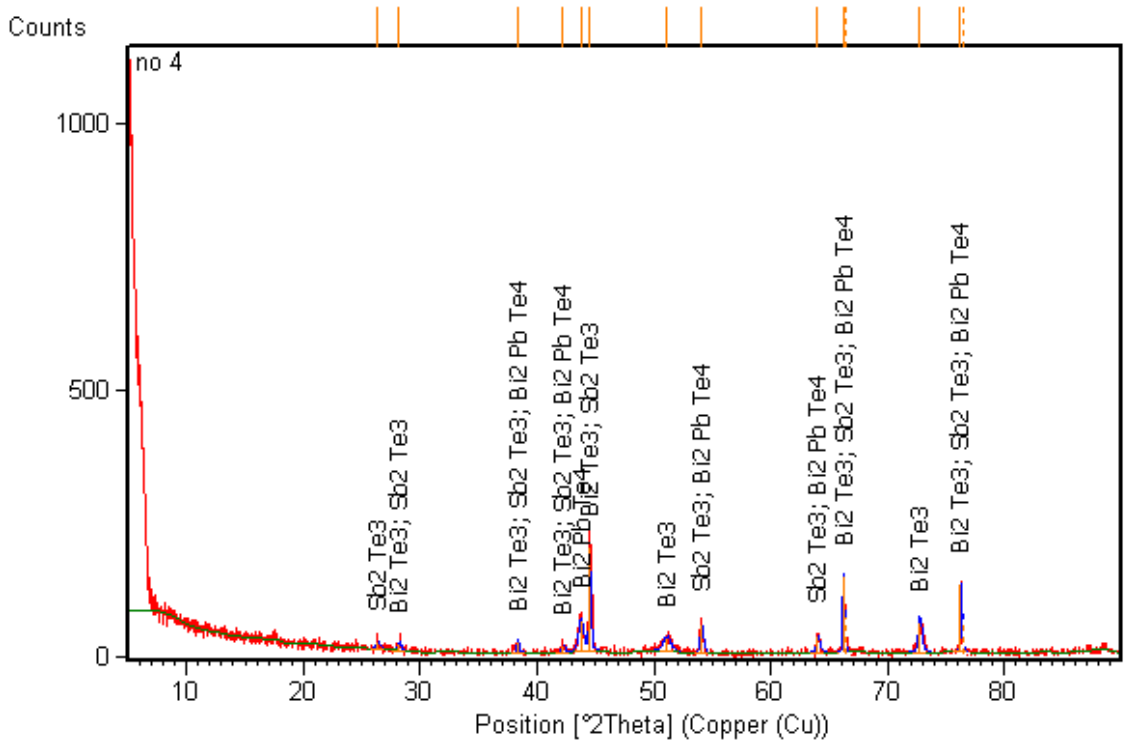
Şekil 5.42 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3] alaşımına ait X-ışınları kırınım diyagramı



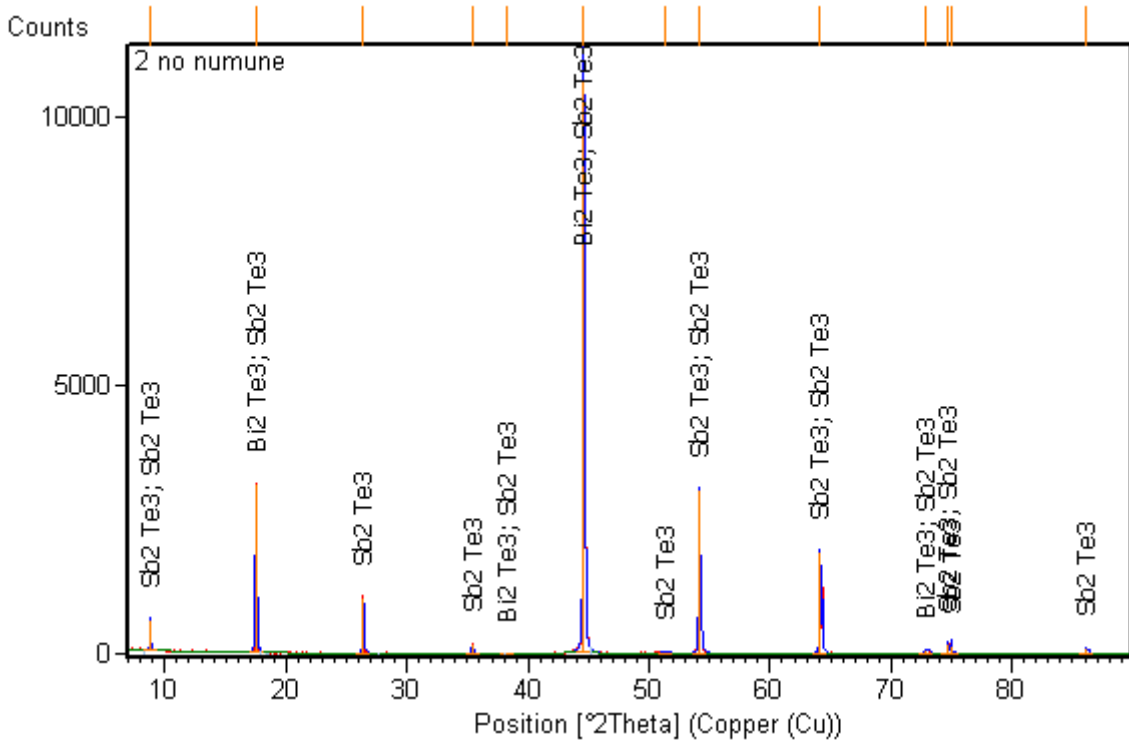
Şekil 5.43 [%75 Sb₂Te₃ + %25 Bi₂Te₃ + %3B] alaşımına ait X-ışınları kırınım diyagramı



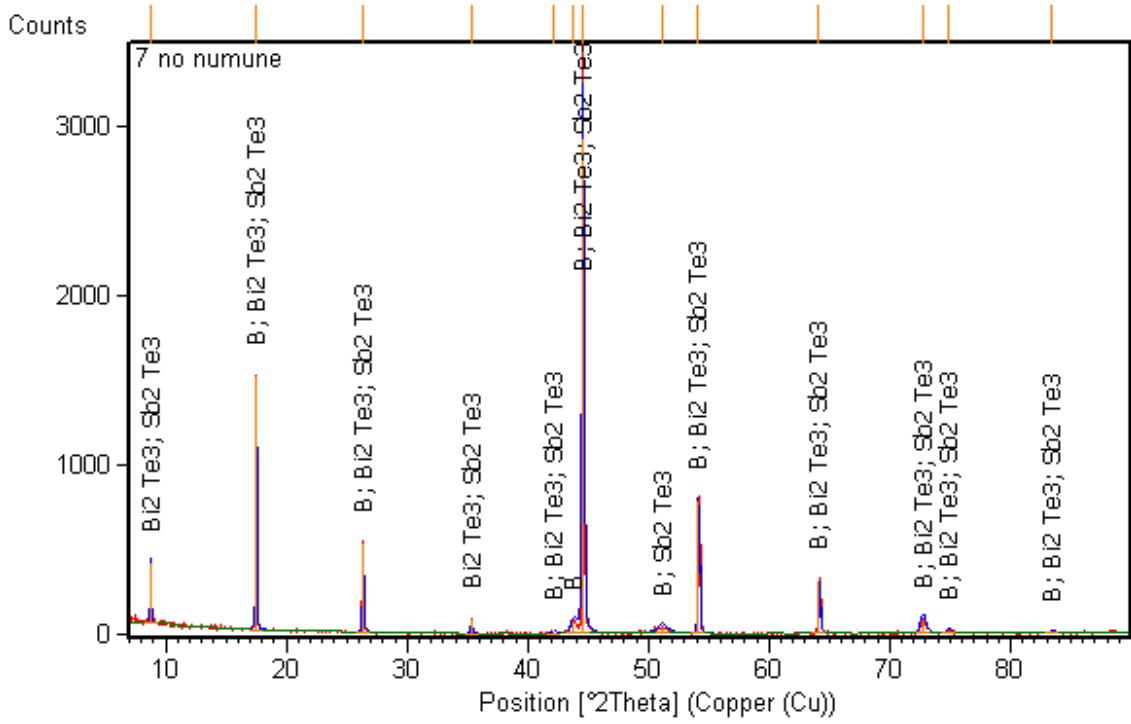
Şekil 5.44 [%75 Sb₂Te₃ + %25 Bi₂Te₃ + %3 Se] alaşımına ait X-ışınları kırınım diyagramı



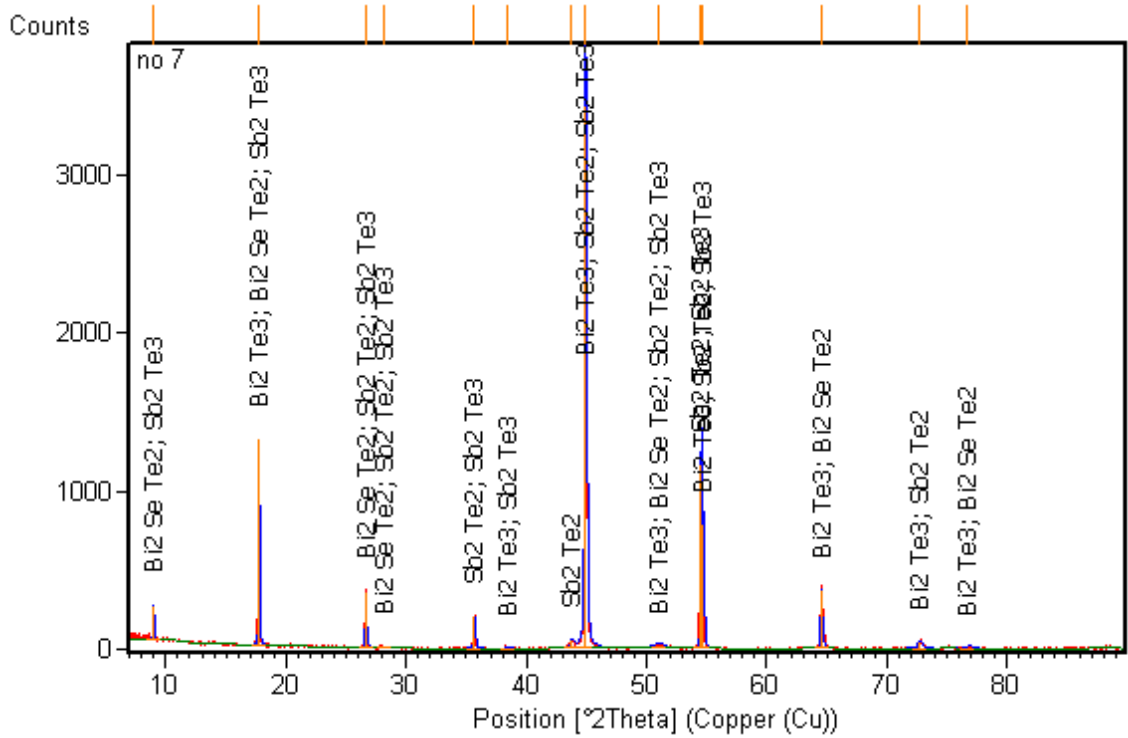
Şekil 5.45 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %3 Pb] alaşımına ait X-ışınları kırınım diyagramı



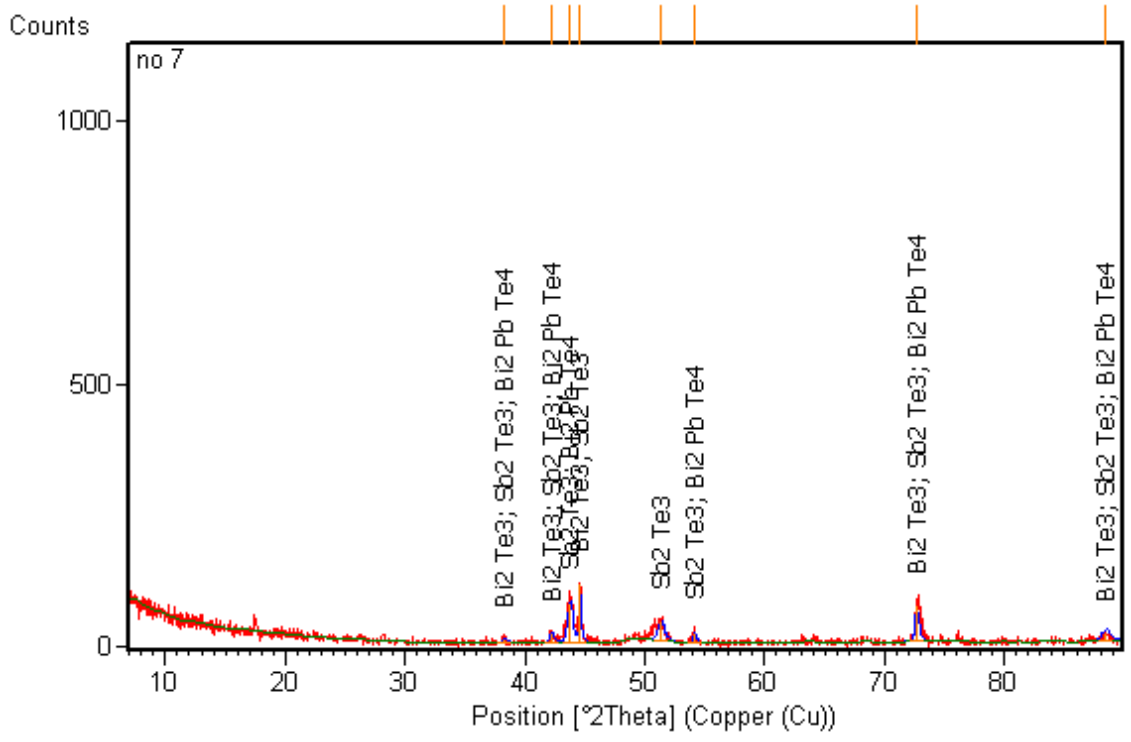
Şekil 5.46 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te] alaşımına ait X-ışınları kırınım diyagramı



Şekil 5.47 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te + %3 B] alaşımına ait X-ışınları kırınım diyagramı



Şekil 5.48 [%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te + %3 Se] alaşımına ait X-ışınları kırınım diyagramı



Şekil 5.49 [%75 Sb₂Te₃ + %25 Bi₂Te₃ + % 4 Te + %3 Pb] alaşımına ait X-ışınları kırınım diyagramı

BÖLÜM 6

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tezi çalışmasında Kristal Büyütme yöntemi ile $[\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Sb}_2\text{Te}_3]$ ve $[\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Sb}_2\text{Te}_3 + \text{Te}]$ yapısında 20 adet farklı alaşım üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu alaşımları %1, %3, %5 oranlarında bor, selenyum ve kurşun katkıları ilave edilmiş ve tüm üretilen numunelere yapısal analizlere SEM, XRD, DTA-TG cihazlarıyla gerçekleştirilmiştir.

Elektron mikroskobu ile yapılan araştırmalar farklı alaşım numunelerinin katı çözelti alaşımlarındaki heterojenliği ortaya çıkarmıştır. Yapılan katkılamanın yapısal özelliklere menfi yönde bir değişim meydana getirmediğini; “katmanlı yapı” özelliğini bozmadığını ortaya çıkarmıştır.

Yarı iletken metallere üretilen alaşımların XRD analizleri sonucu 0-90° arası çekilen difraktometre eğrilerine göre her birinin karakteristik pikleri belirlenmiştir. Belirlenen pikler literatürde yer alan piklerle karşılaştırılmış ve çakıştığı tespit edilmiştir. Üretilen alaşımlara ait karakteristik pikler ilerideki çalışmalara çok önemli birer veri olacaktır.

$[\%75 \text{Sb}_2\text{Te}_3 + \%25 \text{Bi}_2\text{Te}_3]$ alaşımının %100'lük maksimum piki 44,7640:2θ açısında 2.02463 Angstrom değerinde bulunmuştur (Şekil 5.42).

$[\%75 \text{Sb}_2\text{Te}_3 + \%25 \text{Bi}_2\text{Te}_3 + \%3\text{B}]$ alaşımının %100'lük maksimum piki 44,5989:2θ açısında 2,03006 Angstrom değerinde bulunmuştur (Şekil 5.43).

[%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %3 Se] alaşımının %100'lük maksimum piki 44,8316:20 aısında 2,02173 Angstrom değerinde bulunmuştur (şekil 5.44).

[%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %3 Pb] alaşımının %100'lük maksimum piki 44,4907:20 aısında 2,03643 Angstrom değerinde bulunmuştur (şekil 5.45).

[%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + % 4 Te] alaşımının %100'lük maksimum piki 44,5840:20 aısında 2,03070 Angstrom değerinde bulunmuştur (şekil 5.46).

[%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + % 4 Te + %3 B] alaşımının %100'lük maksimum piki 44,5654:20 açısında 2,03151 Angstrom değerinde bulunmuştur (şekil 5.47).

[%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + % 4 Te + %3 Se] alaşımının %100'lük maksimum piki 44,9158:20 açısında 2,01647 Angstrom değerinde bulunmuştur (şekil 5.48).

[%75 Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + % 4 Te + %3 Pb] alaşımının %100'lük maksimum piki 44,5765:20 açısında 2,03270 Angstrom değerinde bulunmuştur (şekil 5.49)

DTA-TG analizleri incelendiğinde, 900°C sıcaklığa kadar ısıtılan alaşımların hiçbirinde 400°C sıcaklığa kadar herhangi bir bozunma olmadığı tespit edilmiştir. Tüm alaşımlar için ortalama 600°C-800°C sıcaklık aralığında ekzotermik reaksiyon gözlenmiştir. Bu reaksiyon yarıiletken alaşımlar için beklenen oksidasyon reaksiyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

Sonuç olarak; DTA-TG analizleri sonucu üretilen iki farklı numunenin sıcaklıkla enerji ve ağırlık değişimleri saptanmış, SEM görüntüleri ile alaşım oluşum kompozisyonları elementsel yer değiştirmeler tespit edilmiş ve XRD analizleri sonucu üretilen yeni alaşımların karakteristik pikleri ve bu piklere ait dalga boyları saptanmıştır.

Üretilen 20 adet farklı alaşım numunesinin bu tez kapsamında yapılan yapısal analizlerini takiben soğutucu modül üretimine geçilecek, elektriksel verim hesaplamaları yapılarak yeni bataryalar elde edilecektir.

Yapılan alışmalar modül üretimine geçilebilmesi için önemli bir basamak oluşturacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Cardona, M. ve Yu, P.Y., (2010). Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties, Fourth Edition, Springer Verlag, Heidelberg, New York.
- [2] Yacobi, B.G., (2003). Semiconductor Materials An Introduction to Basic Principles, Kluwer Academic Publisher, New York.
- [3] Derun, E.M., (2005). Sb_2Te_3 ve Bi_2Te_3 İçerikli Bileşiklerin Termoelektrik, Yapısal ve Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] Pişkin, M.B., (2006). Yarıiletken Alaşımlarının Elektrik, Termoelektrik, Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi ve Sanayii Uygulamaları, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] Berger L.I. ve Pamplin B.P., (1993). Handbook of Chemistry and Physics, 73rd edn., CRC Press, Boca Raton, FL.
- [6] Hyde, F.J., (1965). Semiconductors, Macdonald, London.
- [7] Łukasiak, L. ve Jakubowski A., (2010). "History of Semiconductors", Journal of Telecommunications and Information Technology, Poland.
- [8] Khan, A.I., (2004). "Pre-1900 Semiconductor Research and Semiconductor Device Applications", IEEE Conference History of Electronics, Bangladesh.
- [9] Cardarelli, F., (2008), Materials Handbook, 2nd Edition, ISBN: 978-1-84628-668-1, Springer Verlag, London
- [10] Katılarda Bağlanma, www.mku.edu.tr, 20 Ağustos 2012.
- [11] Halbleiter, [http://www.pit.physik.uni-tuebingen.de/PIT-II/teaching/ExPhys-V_WS02-03/ExP-V\(2\)-Kap1-Halbleiter.pdf](http://www.pit.physik.uni-tuebingen.de/PIT-II/teaching/ExPhys-V_WS02-03/ExP-V(2)-Kap1-Halbleiter.pdf), 11 Mayıs 2011.
- [12] Adachi, S., (2009). Properties of Semiconductor Alloys Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, ISBN: 978-0-470-74369-0, John Wiley & Sons Ltd., Great Britain Wiltshire.
- [13] Rockett A., (2008). The Material Science of Semiconductors, Springer Science Business Media, New York.

- [14] Fistul, V.I., (2004). Impurities in Semiconductors: Solubility, Migration and Interactions, CRC Press, New York.
- [15] Zor, M., Maddenin Elektriksel İletkenlik Özellikleri, <http://w2.anadolu.edu.tr/aos/kitap/ioltp/2279/unite06.pdf>, 2 Ocak 2013.
- [16] Yarıiletkenler – Enstrümental Analiz, www.bayar.edu.tr, 2 Ocak 2013
- [17] Jaros, M., (1985). “Electronic Properties of Semiconductor Alloy Systems”, Reports on Progress in Physics, 48:1091-1154.
- [18] Pradyumnan, P. ve P., Swathikrishnan, (2010). “Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 and its Bilayer Thin Films”, Indian Journal of Pure & Applied Physics, 48:115-120.
- [19] Ivanova, L. D. ve Granatkina, Yu.V. (2000). “Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 Single Crystals in the Range 100-700 K”, Inorganic Materials, 36:672-677.
- [20] Hyun, D.B. ve Oh, T.S. (2001). “Effect of Excess Te Addition On The Thermoelectric Properties Of The 20% Bi_2Te_3 -80% Sb_2Te_3 Single Crystal And Hot-Pressed Alloy”, Scripta Materialia, 44:455-460.
- [21] Xu, Y., Ren, Z., Cao, G., Ren, W., Den, K. ve Zhong, Y., (2008). “Synthesis Of Single Crystal Bi_2Te_3 Nanoplates Via an Inorganic-Surfactant-Assisted Solvothermal Route”, Materials Letters, 62:4525-4528.
- [22] Prashanth, P., Thermal Evaporator, [http://sindhu.ece.iisc.ernet.in/nanofab/twiki/pub/Main/ThermalEvaporation/thermal evaporation procedure.pdf](http://sindhu.ece.iisc.ernet.in/nanofab/twiki/pub/Main/ThermalEvaporation/thermal%20evaporation%20procedure.pdf), 5 Mart 2013.
- [23] Vacuum Thermal Evaporation, <http://www.icmm.csic.es/fis/english/evaporacion.html>, 5 Mart 2013.
- [24] Hızlı Katılaştırma Teknikleri, <http://www.imalteknik.com/dokuman/hizlikatilastirma.pdf>, 8 Şubat 2013.
- [25] Rapid Solidification Processing, [http://istf.ucf.edu/tools/NCTs/manufacturing/Rapid Solidification Processing/](http://istf.ucf.edu/tools/NCTs/manufacturing/Rapid%20Solidification%20Processing/), 8 Şubat 2013.
- [26] Moon, C. ve Kim, T. S., (2012). “The Microstructure And Thermoelectric Properties Of Rapid Solidified P-Type Sb_2Te_3 -25 Wt.% Bi_2Te_3 Alloys”, Journal of Alloys and Compounds, 536:559-563.
- [27] Peranio, N., Winkler, M., Bessas, D., Aabdin, Z., König, J., Böttner, H., Hermann, R.P., ve Eibl, O., (2012), “Room-Temperature MBE Deposition, Thermoelectric Properties, And Advanced Structural Characterization Of Binary Bi_2Te_3 And Sb_2Te_3 Thin Films”, 521:163-173.
- [28] Dhanaraj, G., Byrappa, K., Prasad, V. E. ve Dudley, M., (2010). Handbook of Crystal Growth, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- [29] Scheel, H.J. ve Fukuda, T., (2003). Crystal Growth Technology, ISBN: 0-471-49524-7, John Wiley & Sons Ltd., Eastbourne, England.

- [30] Junhao, C. ve Arden, S., (2013), Physics and Properties of Narrow Gap Semiconductors, ISBN: 978-0-387-74743-9, Springer Science+Business Media LLC, NY.
- [31] Geng, H., (2004). Semiconductor Manufacturing Handbook, McGraw-Hill, California.
- [32] Mohr, P.J. ve Taylor, B.N., (2012). Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition, Maryland.
- [33] Properties Of The Elements, <http://ie.lbl.gov/chem/pdf>, 11 Ocak 2013.
- [34] Selenium, <http://periodictable.com/Elements/034/>, 11 Ocak 2013.
- [35] Taramalı Elektron Mikroskobu, <http://www.selcukiltek.com/equipment-105-sem-taramali-elektron-mikroskobu.aspx>, 5 Nisan 2013.
- [36] Elektron Taramalı Mikroskop, www.malzemebilimi.net, 5 Nisan 2013.
- [37] İşözen, Ç., (2013). Farklı Katkılı Yarı İletken Alaşımların Üretimi ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi, Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, İstanbul.
- [38] Arslan, T., (2010). X-Işınları ve Kullanım Alanları, Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fizik Eğitim Anabilim Dalı, Ankara.
- [39] Çakır, R., (2006). $R_{1-x}R'_xFe_{10}Si_2$ İntermetalik Alaşımının Yapısal Ve Magnetik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [40] X-Işını Difraktometresi, <http://merlab.metu.edu.tr/x-isini-difraktometresi>, 5 Nisan 2013.
- [41] X-Işını Difraktometresi, <http://faik.com.tr/cihaz/17.html>, 5 Nisan 2013
- [42] X-Işını Spektroskopisi, http://www.bayar.edu.tr/besergil/15_BOLUM_12.pdf, 5 Nisan 2013.
- [42] Nane, O., (2009). $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ Bileşiklerinin Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	:Tuba AKGÜN SANDIKÇI
Doğum Tarihi ve Yeri	:13.08.1985 / İstanbul
Yabancı Dili	:Almanca, İngilizce
E-posta	:tubakgun@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009
Lise	Fen	Cağaloğlu Anadolu Lisesi	2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011-halen	Deva Holding	Patent Uzman Yardımcısı

Bildiri

1. **T. Akgün**, Ö. Ertem, M.B. Pişkin, E.Möröydor Derun, “Bor Katkılı Yarıiletken Alaşım Üretimi ve Karakterizasyonu”, 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, UKMOK 2011, Çorum, Türkiye, 12-14 Mayıs 2011

2. Ö. Ertem, **T. Akgün**, M.B. Pişkin, E.Möröydor Derun, “Yarıiletkenler ve Yarıiletken Alaşım Üretim Yöntemleri, Bir Derleme Çalışması”, 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, UKMOK 2011, Çorum, Türkiye, 12-14 Mayıs 2011