T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YARIİLETKEN KRİSTALLERİNİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

UFUK DURMUŞ

EDİRNE 2009

ÖNSÖZ

Bu çalışma esnasındaki sonsuz yardımları ve anlayışından dolayı, bütün bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan sayın hocam Doç. Dr. Aydın ULUBEY'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Yoğun çalışma günlerimde bana gösterdikleri ilgi ve anlayışları için bölümümüzdeki hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma çok teşekkürler.

Çalışmalarım esnasında, benden manevi desteğini asla esirgemeyen, her konuda elinden geldiğince yardımcı olan eşim ve aileme çok teşekkür ederim

İÇİNDEKİLER **Sayfa No**

ÖNSÖZ **II**
İÇİNDEKİLER **III**
ÖZET **VII**
ABSTRACT **VIII**
SEKİLLER DİZİNİ **IX**
TABLOLAR DİZİNİ **XI**
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ **XII**

GİRİŞ 1

1. Bir Boyutlu Kristallerin Örgü Titreşimleri 2

1.1. İki Tür Atomlu Zincir 2

1.2. Üç Boyutlu Kristallerde Örgü Titreşimleri 8

1.2.1 Fononlar 10

2. Optik Özellikler 11

2.1 Temel Soğurma 11

2.2 İzinli Doğrudan Geçişler 11

2.3. Yasaklı Doğrudan Geçişler 13

2.4 Eksitonlar 13

2.4.1.Frenkel Eksitonları 17

2.4.2. Zayıf Bağlı (Mott-Wannier) Eksitonları 20

2.5.1. Bantlar Arası Geçişler 22

2.5.1.1. P- tipi yarıiletkenler 22

2.5.2. Örgü soğurması 23

3 . OPTİK SABİTLER 24

3.1. Klasik Yaklaşım 24

3.2. İletkenlik İle İlişki 25

3.3. Optik Sabitler Ve Relatif Permitivite 25

3.4 Rezonans 25

3.5. Absorbsiyon Mekanizması 26

3.5.1. Temel Absorbsiyon 26

3.6. Diğer Mekanizmalar 27

3.6.1. Yukarıda Açıklanan Temel Absorbsiyon 28

3.6.2. Eksiton Absorbsiyon 28

3.6.3. Serbest Taşıyıcı Absorbsiyonu 28

3.6.4. Bandlar Arası Absorbsiyon 28

3.6.5. Optiksel Fonon Absorbsiyonu 28

3.6.6. Katkı Merkezleri Yardımlı Uzun Dalgaboylu Absorbsiyon 29

3.6.7. Katkı Absorbsiyonu 29

3.7. Optik Sabitler Arasındaki İlişkiler 29

3.7.1. Absorbsiyon Sabiti 29

3.7.2. Kırma İndeksi 30

3.7.3. Yansıtma Katsayısı 33

3.7.4. Geçirgenlik (Transmisyon) 34

4. Elektromagnetik Spektrum 35

4.1 Görünür Ve Kızılötesi Bölge 36

4.2 Titreşim/Dönme Geçişleri 37

4.3 Titreşim Ve Dönme Sırasında Dipol Değişmeleri 37

4.4. X- IŞINLARI 38

4.4.1. X- Işınlarının Tanımı ve Özellikleri 37

4.4.2. X Işınlarının Oluşumu 39

4.4.3. X- Işınlarının Soğurulması 39

4.4.4. X- Işını Spektrometreleri ……40

4.4.5. X-Işını Difraksiyon Metodu …… 42

4.4.6. X-Işını Floresans Uygulama Teknikleri ……43

4.4.6.1. Nitel analiz (Kalitatif analiz) ……43

4.4.6.2. Nicel analiz (Kantitatif analiz) ……43

4.5. Yapı analizi …… 46

5. SİMETRİ VE DÖNME …… 47

5.1. Simetri ……47

5.1.1. Dönme işlemi ve simetri elemanları ……47

5.1.1.1. Dönme ekseni, Cn …… 47

5.1.1.2. Simetri düzlemi, σ ……48

5.1.1.3. Yansıma noktası, i …… 49

5.1.1.4. Dönme-yansıma Ekseni, Sn……49

5.1.1.5. Özdeşlik, E …… 49

5.1.2. Nokta grupları …… 49

6. Spektroskopi …… 52

6.1. Atomik spektroskopi …… 52

6.2. Moleküler spektroskopi……52

6.3. Saf dönme spektrumu …… 53

6.4. Titreşim - Dönme (IR) Spektrumları …… 53

6.5.Görünür Bölge Spektroskopisi ……54

6.6.Kızılötesi (IR) spektroskopisi …… 54

6.7. Raman Mikrospektroskopisi …… 55

6.7.1. Normal Raman piklerinin şiddeti …… 57

6.7.2. Analitik Uygulamalar 62

6.8. Konfokal mikrospektroskopi 63

6.9. Lüminesans 65

6.9.1. Fotolüminesans 65

7. Araştırma Bulguları 68

7.1. GaSe-, GaS- ve GaSe1-xSx - Tipi

Kristallerinin Yapısı ve Optik Özellikleri 68

8. Tartışma ve Sonuç 85

Kaynaklar 87

Özgeçmiş 91

YARIİLETKEN KRİSTALLERİNİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

UFUK DURMUŞ

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2009

ÖZET

Yarıiletkenler bilim ve teknoloji için oldukça önemlidir. Çeşitli alanlarda geniş uygulama potansiyeline sahiptirler. GaSe, GaS ve onların GaS_xSe_{1-x} katı çözeltilerinin fiziksel özellikleri, optoelektronik cihazlarındaki uygulamaları sebebiyle, temel bilimler ve teknoloji açısından oldukça önemlidir. Kimyasal maddeleri analiz etmek için foto-algılayıcılar gereklidir. Bu algılayıcılar, geniş aralıklı III-VI yarıiletken bileşimlerinin; karışım kristallerinden yapılır.

Bu çalışmada tabakalı ve GaS_xSe_{1-x} kristallerinin kristal yapısı, optiksel özellikleri, görünür ve kızılötesi spektrum aralığında incelendi.

Görünür bölge kenar ölçümleri, Konfokal Raman Mikrospektroskopisi yöntemi ile gerçekleştirildi.

İncelemeler sonucunda, GaS, GaSe ve $GaSe_{0.8}S_{0.2}$ bileşiklerinin Raman Spektropisi ve X Işını Spektroskopisi teknikleri ile atom dizilimleri ve atomlardan yayılan fotonların enerji tabloları oluşturulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Yarıiletken, Geçirme, Soğurma, Fonon, Görünür ve Kızılötesi Spektroskopisi, X Işın Spektroskopisi, Raman Saçılması, Konfokal Raman Mikrospektroskopisi

Sayfa Adedi: 91

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Aydın ULUBEY

INVESTIGATION OF OPTICAL PROPERTIES OF SEMICONDUCTORS CRYSTALS

(M. Sc. Thesis)

UFUK DURMUŞ

TRAKYAUNIVERSITY INSTITUTE of SCIENCES DEPARTMNENT of PHYSICS

2009

ABSTRACT

Semiconductors have large importance for science and technology. They have wide application potential for several areas.

The physical properties of GaSe, GaS and their GaS_xSe_{1-x} solid solutions are significant for basic sciences and technology because of their applications in optoelectronic devices. Photo-detectors are necessary to analyze chemical matters. These detectors are made of the mixed crystals of these crystals.

In this work the crystal structure and optical characteristics of the strata and GaS_xSe_{1-x} crystals were examined in the integral of visible and infrared spectrum.

The edge measurements of visible area were realized via the method of Confocal Raman Microspectroscopy.

Thanks to researchs and experiments the energy tables of the photons which spread from atoms and atom sequences are drawn by means of the Raman Spectroscopy of Ga, GaS, GaSe ve $GaSe_{0.8}S_{0.2}$ compounds and X light spectroscopy techniques.

Key Words: Semiconductor, Transmission, Absorption, Phonon, Visible and IR Spectroscopy, Raman scattering, Space Symmetry Group, Confocal Raman Microspectroscopy

Page number: 91

Advisor: **Assoc. Prof. Dr. Aydın ULUBEY**

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL NO		SAYFA NO
Şekil 1.1	Yaylarla bağlı eşit olmayan iki kütle içeren bir zincir	2
Şekil 1.2	İki tür atomdan oluşan bir zincirin normal kip frekansları	5
Şekil 2.1	Parabolik bir bant yapısında doğrudan geçiş	12
Şekil 2.2 a	Eksiton, bağlı bir elektron-boşluk çifti	14
Şekil 2.2 b	Alkali halojen kristalinde bir atom etrafında yerelleşmiş sıkı bağlı bir Frenkel eksitonu	14
Şekil 2.3	İletkenlik ve valans bant kıyıları k= 0 da olan basit bir bant yapısında, eksiton düzeylerinin iletkenlik bant kıyısına göre konumları	15
Şekil 2.4	Doğrudan bir olayda yaratılan eksitonun enerji düzeyleri.	16
Şekil 2.5	21 K sıcaklıkta galyum arsenitte Eg bant aralığı civarında enerjiye sahip fotonların yarıiletkende optik soğrulmasında eksiton düzeyinin etkisi	17
Şekil 2.6	20K sıcaklıkta katı kriptonun soğurma spektrumu	18
Şekil 2.7	Frenkel eksitonu için, yakın komşu transfer etkileşmesi T nin pozitif olduğu durumda, enerjinin dalga vektörüne bağımlılığı.	19
Şekil 2.8	77K sıcaklıkta bakır oksitte optik geçirgenliğin foton enerjisine göre logaritmik grafiği	21
Şekil 2.9	Değerlik alt bant yapısı ve bant içi geçişler	22
Şekil 3.1	Bir absorbsiyon tepesinde n ve k nın değişiminin genel biçimi	25
Şekil 3.2	Si ve GaAs için temel (band-edge) absorbsiyon	26
Şekil 3.3	Si ve GaAs'in logaritmik ve lineer eşelde çizilmiş absorbsiyon eğrileri.	27
Şekil 3.4	Bazı absorbsiyon mekanizmaları	28
Şekil 4.1	Elektromanyetik spektrum	38
Şekil 4.2	X- ışınlarının oluşumu	39
Şekil 4.3	X- ışınlarının numuneden geçişi	40

Şekil	4.4	Bragg Kanunu	42
Şekil	4.5	X-ışını Difraktometresi	43
Şekil	4.6	Kalibrasyon doğrusu	45
Şekil	5.1	Su molekülünde dönme ekseni	48
Şekil	5.2	BH_3 molekülünde simetri elemanları	48
Şekil	6.1	Stokes ve Anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile açıklanması	56
Şekil	6.2	Rayleigh Saçılması	56
Şekil	6.3	Doğrusal CO_2 molekülünün simetrik ve asimetrik gerilme ve eğilme titreşimleri sırasında molekülün dipol momentinde ve polarlanabilmesinde oluşan değişmeler	57
Şekil	6.4	Raman Spektroskopisinde Kullanılan Araç Ve Gereçler	59
Şekil	6.5	Raman Spektroskopisinin şematik gösterimi	60
Şekil	6.6	Raman Spektroskopisinde uyarılma olayının şematik gösterimi	60
Şekil	6.7	Lazer olarak katı hal lazeri yakut kristali	61
Şekil	6.8	Mesitilen ve İnden in IR ve Raman spektrumlarının karşılaştırılması	63
Şekil	6.9	Bir karakteristik lüminesans maddede en yakın komşu iyon mesafesi R' nin bir fonksiyonu olarak bir safsızlık iyonunun iki elektron enerji seviyelerinin enerjisindeki değişmenin şematik diyagramı	66
Şekil	7.1	Galyum Selenit (GaSe) kristalinin tabakalı yapısı	69
Şekil	7.2	$GaSe_{1-x}S_x$ katı hal sistem yapısının şematik gösterimi	70
Şekil	7.3	Bazı kristallerden görüntü	71
Şekil	7.4	TÜBİTAK, Gebze Yerleşkesi, ME' de geliştirilen yöntemle üretilen ve c- ekseni kapsayan GaSe ve GaS kristallerin şekli.	72
Şekil	7.5	GaSe kristalinin oda sıcaklığı X- ışını difraksiyonu. 2θ- şiddet değişimi	72
Şekil	7.6	GaS kristalinin oda sıcaklığı X- ışını difraksiyonu	74

Şekil 7 7	5.32 mm kalınlığında optik *c*- ekseni kapsayan yüzeyden ve polarize ışıkla dedekte edilmiş GaSe kristalinin oda sıcaklığında IR optik geçirgenlik spektrumu	76
Şekil 7.8	Ne lazeri 628.3 nm hattı ile uygulanan farklı lazer ışığı polarizasyonuyla uyarılmış c- ekseni kapsayan GaSe numunenin (5.32 mm kalınlık) fotoluminesans spektrumları	77
Şekil 7.9	Fotoluminesans piklerinin spektral pozisyonun açı ile değişim	78
Şekil 7.10	Fotoluminesans bantların şiddetinin açı ile değişimi	79
Şekil 7.11	E$\perp c$ geometrisinde (E – numuneye düşen ışığın elektrik alan vektörüdür) oda sıcaklığında konfokal konfigürasyonunda ölçülen dalga boyu ile geçirgenliğin değişimi	80
Şekil 7.12	**$GaSe_{0.8}S_{0.2}$** bileşiği	81
Şekil 7.13	Konvansiyonel mikroskop	82
Şekil 7.14	Konfokal Lazer Mikroskop	83
Şekil 7.15	Konfokal Lazer Lüminisans Şeması	86

TABLO DİZİNİ

TABLO NO		SAYFA NO
TABLO 2.1	Eksiton bağlanma enerjileri (meV)	14
TABLO 5.1	Kristal sistemlerinde simetri elemanları	51
TABLO 5.2	Her bir kristal sınıfı ile beraber seviyelendirilmis 32 kristalografik nokta gruplarının simetrisi	51
TABLO 7.1	Şekil 7.5'da GaSe kristali için gösterilen X- ışını kırınım piklerinin tanımlanması.	75
TABLO 7.2	Şekil 7.6'de GaS kristali için gösterilen X- ışını kırınım piklerinin tanımlanması.	77
TABLO 8.1	Kristallerin So, dielektrik sabiti değerleri	86

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ga	Galyum
GaS	Galyum Sülfür
GaSe	Galyum Selenit
He	Helyum
Ne	Neon

GİRİŞ

Kristal yapı birbirine özdeş atom veya atom gruplarının artarda eklenmesi ile oluşur. Uzaydaki kristal yapıların ideal olabilmesi için bu kristali oluşturan yapı taşlarının özdeş olmaları gerekir.

Tüm kristallerin yapısı bir örgü sistemi ile tanımlanır. Her kristalin denge konumunda yerleştirilen bir merkezi atom etrafında oluşturulan geometrik yapı; kristalin uzay düzlemindeki şeklini ve desen yapısını ortaya çıkarmamız için bize referans nokta oluşturur.

Atomların yerleşiminin geometrisine bağlı olarak değişen çok sayıda kristal yapı tipi vardır.

Tabakalı kristaller, atomlar arası bağlar çok zayıf olduğu için kolay ayrılabilir özelliktedir. Bunun sebebi atomlar arasındaki anizotropinin olmasıdır. Laboratuar ortamında, tabakalı GaS ve GaSe kristallerinin yapısı, optiksel özellikleri, görünür ve kızılötesi spektrum aralığında incelendi.

Görünür bölgede yapılan ölçümlerin amacı, kristallerin kenarlarının belirlenmesi ve eğer varsa katkıların hangi dalga boyunda ortaya çıktığını belirlemekti. Elde edilen dalgaboyuna bağlı geçirgenlik spektrumlarında yapılan istatistik sonucu, kristallerin hangi dalgaboyu aralığında iyi bir geçirgen, ya da iyi bir soğurucu olduğubelirlenebilir. Elde edilen sonuçlardan yaralanarak teorik hesaplar yapıldı. Ölçümler sonucunda tekrarlanan her bir pik değeri optik sonuçları ve literatür ile karşılaştırıldı. Raman bölgesinde yapılan ölçümlerle karşılaştırıldığında yeni pikler tespit edildi. İncelenen kristallerin titreşimlerinin hangi bölgede aktif olduğunun sonuçları belirlendi. Teorik ve deneysel fononların karşılaştırılması yapıldı.

Organik olmayan malzemeleri oluşturan kristallerin sanayi ve teknolojide büyük uygulama potansiyeli vardır. Yarı iletken kristaller diyot, analizör, polarizör, dedektör, güneş enerjisi panelleri ve bunların enerji iletim hücrelerinde yaygın olarak kullanılan maddelerdir.

Optiksel özelliklerinin incelenmesi ve çözümü, yarı iletkenlerin uygulama ve kullanım alanlarını geliştirecektir.

1. BİR BOYUTLU KRİSTALLERİN ÖRGÜ TİTREŞİMLERİ

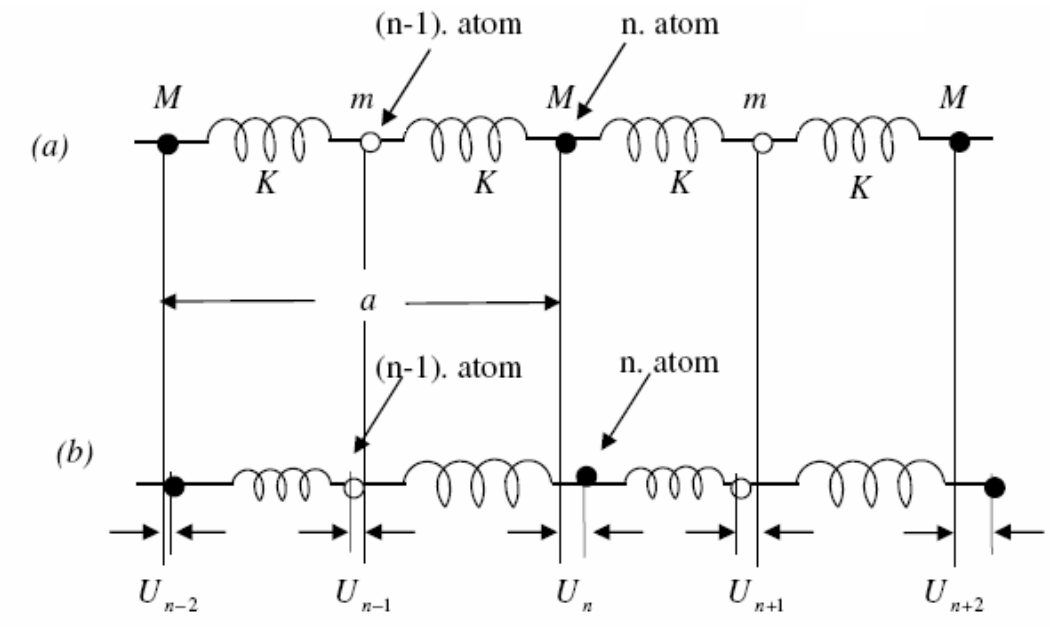
1.1. İki Tür Atomlu Zincir

Şekil1.1de görüldüğü gibi yay sabiti K olan özdeş yaylarla bağlanmış, kütleleri M ve m olan iki tür atom içeren bir zincir iyonik bir kristalin en basit modelidir. Burada sadece en yakın komşular arasındaki kuvvetlerin dikkate alınması varsayımı, iyonlar arasında uzun mesafeli bir doğaya sahip olan Coulomb etkileşmesi sebebiyle, iyonik kristaller için pek açıklayıcı değildir. Kristalde birden fazla türde atom olduğunda mümkün olan daha karmaşık hareketleri vurgulamak için, iki tür atomun zıt yönlerde yer değiştirdiği bir hareket şeklin b kısmında gösterilmiştir. Kristalin birim uzunluğunu (örgü sabiti) belirtmek için a kullanılmıştır.

Yer değiştirmemiş atomlar arasındaki en yakın komşu mesafesi a/2 dir. Hareket denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$M\frac{d^2u_n}{d^2x} = K(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) \qquad (1.1)$$

$$M\frac{d^2u_{n-1}}{d^2x} = K(u_n - 2u_{n-1} + u_{n-2}) \qquad (1.2)$$



Şekil1.1 Yaylarla bağlı eşit olmayan iki kütle içeren bir zincir:(a) x° = *na\2* denge konumlarında; (b) $x_n = n\ a \setminus 2\ u_n$ yer değiştirmiş konumlarda. Buradaki a birim ilkel hücrenin boyudur.

Bu denklemi çözmek için, tüm atomların aynı A genliği ile salınım yaptığı bir dalga çözümünü deneriz. Böylece

$$u_n = Ae^{i(kx_n^o - \omega t)} \qquad (1.3)$$

Burada $x_n^0 = na/2$ yer değiştirmemiş atomik konumdur. Şimdi, iki tür atomun titreşimleri için bağıl genlik ve faz gibi bilinmeyen ilave bir büyüklük vardır. Bu gerçek, m kütleleri için aşağıdaki denklem yazılarak ifade edilebilir:

$$u_n = \alpha Ae^{i(kx_n^o - \omega t)} \qquad (1.4)$$

(Burada a, bağıl genlik ve fazı veren kompleks sayıdır.)

Bu son bağıntıyı 1.1 ve 1.2 denklemlerinde yerine koyup, ortak çarpanları sadeleştirdiğimizde,

$$-\omega^2 M = 2K[\alpha\cos(\tfrac{1}{2}ka) - 1] \qquad (1.5)$$

$$-\alpha\omega^2 m = 2K[\cos(\tfrac{1}{2}ka) - \alpha] \qquad (1.6)$$

sonucuna varılır. Böylece (ω'nın k'ya göre fonksiyonu için) bir tek cebirsel denklem yerine, şimdi k'nın fonksiyonu olarak α ve ω için bir çift cebirsel denkleme sahip oluruz. Daha öncede olduğu gibi (1.6) denkleminde n'nin olmaması gerçeği, kabul edilmiş olan çözümün doğru olduğunu işaret eder. Denklem 1.6 aşağıdaki biçimde de yazılabilir:

$$\alpha = \frac{2K\cos(\tfrac{1}{2}ka)}{2K - \omega^2 m} = \frac{2K - \omega^2 M}{2K\cos(\tfrac{1}{2}ka)} \qquad (1.7)$$

Bu denklemde içler dışlar çarpımı yaparak, 0 için aşağıdaki karesel denklem elde edilir.

$$\mathbf{mM\omega^2 - 2K(\ M+m\ )\ \omega^2 + 4K^2 \sin^2(\ ^1/_2\ \ ka\ ) = 0} \qquad (1.8)$$

Bu denklemin çözümleri ise

$$\omega^2 = K\frac{(M+m)}{Mm} \pm K\left[\left(\frac{M+m}{Mm}\right)^2 - \frac{4}{Mm}\sin^2\left(\frac{1}{2}ka\right)\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (1.9)$$

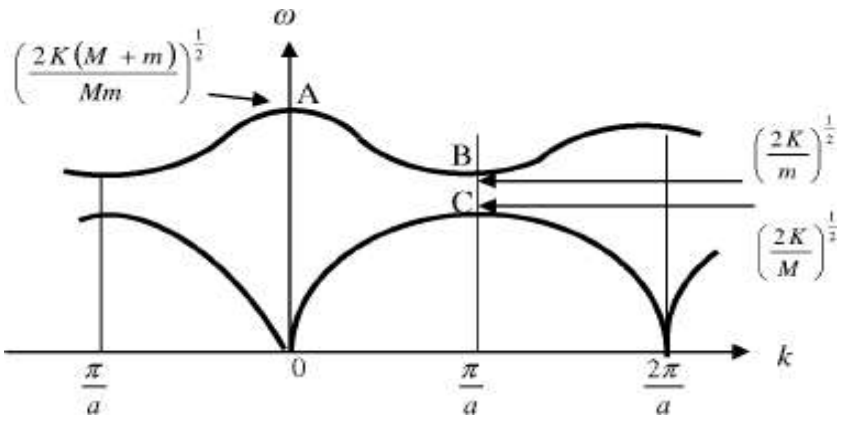
biçimindedir.

Bu denklemin iki kökü aşağıdaki şekilde çizilmiştir. Her k değeri için **ω'** nın iki değeri olduğundan, dağılım bağıntısının iki dala sahip olduğu söylenir. Şekildeki üst ve alt dallar, sırasıyla Denklem 1.9 daki + ve - işaretlere karşılık gelirler. İki tür atom içeren zincirlerin bir atom içeren zincirlerle şu özelliği paylaştığı görülür: Dağılım bağıntıları, k'ya göre 2π/a=2π (birim hücreye boyu) periyoduna sahip olacak şekilde, periyodiktir. Bu sonuç, birim hücre başına keyfi sayıda atom içeren bir zincir için de geçerlidir.

Kristal *N* tane birim hücreden oluşursa, titreşimin *2N* tane normal kipini bulmayı ümit ederiz. Bu da toplam atom sayısı ve böylece hareket denklemlerinin (Denklem 1.1 ve 1.2) toplam sayısıdır. Kristalin uçlarının bir halka oluşturacak biçimde birleştirilmesi, atomik yerdeğiştirmelerin periyodik sınır şartlarını $u_n = u_{2N+n}$ sağlamasını gerektirir. Bu da, bir tür atom içeren kristalde k'nın mümkün değerleri için aşağıdaki ifadeye götürür:

$$k = \frac{2\pi}{Na} \qquad (1.10)$$

Böylece $-\pi/a < k < \pi/a$ bölgesinde k'nın yine tam *N* tane izin verilmiş değerleri vardır. Önceki kesimde olduğu gibi k'ya *2πa* 'nın herhangi bir tam katının eklenmesi, atomik yerdeğiştirmelerde herhangi bir değişiklik yapmaz ve izin verilen tüm hareketlerin bu aralıkta bulunan k değerleriyle tanımlanabileceği



Şekil1.2. İki tür atomdan oluşan bir zincirin normal kip frekansları.

sonucuna varırız. Böylece dağılım bağıntısının iki dalı, beklendiği üzere *2N* tane normal kip içerir.

A noktasında iki tür atom, kütle merkezleri durgun olacak biçimde, zıt fazda salınım yapmaktadır (Şekil1.2). B noktasında, daha hafif olan m kütlesi salınım yapmakta ve M kütlesi ise durgun kalmaktadır. C'de, M salınım yapmakta m ise durgun kalmaktadır. Şekil 1.2'deki O,A,B ve C noktaları yakınında Denklem 1.9 'un yaklaşık çözümlerini incelemek bilgi verici olur.

ka<<1 için, $\sin(\frac{1}{2}ka) \approx \frac{1}{2}ka$ ve

$$\omega^2 \approx \frac{K(M+m)}{Mm}\left[1 \pm \left(1 - \frac{mM}{(M+m)^2}k^2a^2\right)^{1/2}\right] \qquad (1.11)$$

$$\approx \frac{K(M+m)}{Mm}\left[1 \pm \left(1 - \frac{mM}{2(M+m)^2}k^2a^2\right)\right]$$

$$\approx \frac{2K(M+m)}{Mm} \quad \text{veya} \quad \frac{Kk^2a^2}{2(M+m)}$$

sonucuna varılır. ω 'nın bu değerlerini denklem 1.7 de yerine koyarak ve ka<<1 için cos (1/2 ka) =1 değerini kullanarak, bu duruma karşılık gelen *a* 'yı,

$$a \sim - M/m \text{ veya } 1$$

biçiminde buluruz. İlk çözüm, Şekil1.2'deki A noktasına karşılık gelir. a'nın değeri, kütle merkezleri durgun olacak şekilde M ve m' nin zıt fazda salınım yapmalarına karşılık gelir ve böylece frekans 2K yay sabiti ve M*=Mm/(M+m) ile belirlenir. İkinci çözüm Şekil1.2' deki O noktası komşuluğundaki uzun-dalgaboylu ses dalgalarını temsil eder. İki tür atom aynı genlik ve faz ile salınım yaparlar ve ses dalgasının hızı

$$v_s = \frac{\omega}{k} = \alpha\left(\frac{K}{2(M+m)}\right)^{1/2} \qquad (1.12)$$

denklemiyle verilir. Bu ses hızı, kristalin makroskopik esneklik özelliklerinden öngörülen yani $(C/p)^{1/2}$ ile uyumlu olmalıdır. (M +m)/a ve ka/2 değerlerinin sırası ile birim uzunluğun kütlesi ρ ve esneklik modülü C için, (Cp) ifadesinde yerine konması, bu uyumun var olduğunu doğrular.

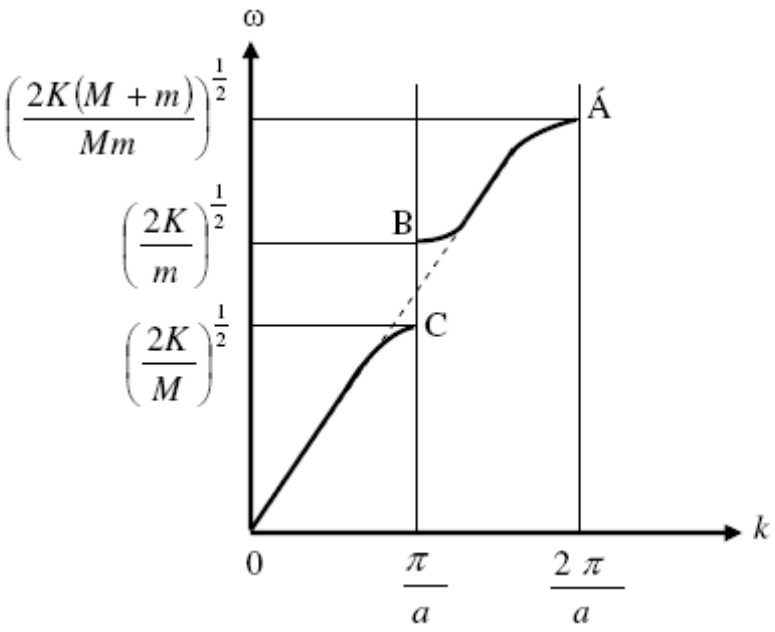
Denklem 1.9'nin diğer yaklaşık çözümleri, $ka = \pi$ yani sin (½*ka)* = π için elde edilir. Bu durumda

$$\omega^2 = \frac{K(M+m)}{Mm} \pm K\left[\left(\frac{M+m}{Mm}\right)^2 - \frac{4}{Mm}\right]^{1/2} \qquad (1.13)$$

$$= \frac{K(M+m) \pm K(M-m)}{Mm}$$

$$= 2K/m \quad \text{veya} \quad 2K/M$$

ifadeleri yazılabilir. Denklem 1.7'den faydalanarak bunlara karşılık gelen genlik oranları sırasıyla $a = \infty$ve $a = 0$ bulunur. Bu sınırda yarı dalgaboyu a'ya yani



Şekil1.3 m ⟶ M olması durumunda B ve C noktaları bir noktada birleşir ve dağılım bağlantısı kesikli çizgi yardımıyla gösterilir. A" deki atomik yerdeğiştirmeler, Şekil1.2'de görülen A noktasındaki atomik yerdeğiştirmelerle aynıdır.

aynı tür atomlar arasındaki mesafeye eşittir. İlk çözümde m salınım yapar ve M ise durgundur. (Şekil1.2'de B noktası, M>m ise) Böylece frekans sadece m'ye bağlıdır. İkinci çözümde M salınım yapar ve m ise durgundur (Şekil1.2'de C noktası).

Burada sonuçlar bir önceki kısımdaki tek atom zinciri için elde edilen sonuçlarla karşılaştırılırsa, Şekil1.2' nin düşük frekans dalı Şekil1.3'ün $k<\pi/a$ bölgesinde ve yüksek frekans dalı ise Şekil1.3'ün $\pi a < k < 2\pi a$ bölgesinde çizilmiştir. Eğer m>M olmasına izin verilirse Şekil1.2'deki B ve C noktaları bir araya gelir.

Böylece iki atomlu bir örgünün kiplerinde k değerinin nasıl tahsis edileceği hakkında belli bir keyfilik vardır. Tek atomlu örgü ile en doğrudan kıyaslama Şekil1.3 deki gösterilen gösterimle elde edilir. Burada her k değeri için sadece bir ω vardır ve $-2\pi a < k \leq 2\pi a$ bölgesinde ise *2N* tane kip vardır. Bununla beraber Şekil1.2 de olduğu gibi her kipe mümkün olan en küçük k değerini tahsis etmek daha alışılmış bir durumdur. Şimdi $-\pi a<k\leq \pi a$ bölgesinde her dalda N tane kip olan iki dal vardır. Belirtilen bu son yaklaşım alışılmış olandır ve birim hücredeki

atomların sayısından bağımsız olarak, k değerinin aralığı $2\pi/a$ (birim hücre kenar uzunluğu) olacak biçimde bir özelliğe sahiptir.

En yakın komşu kuvvetlerin dikkate alındığı sınırlama kaldırıldığı zaman, dağılım bağıntısı Denklem 1.9 ile verilememesine karşın, dağılım bağıntısının doğası hakkında yukarıda çıkarılmış olan nitel sonuçların çoğu doğruluğunu korur. Özellikle dağılım bağıntısı, her ikisi de k uzayında $2\pi/a$ periyoduna sahip olacak şekilde periyodik olan iki dala sahiptir. Dallardan sadece biri, uzun dalgaboyunda ($k \rightarrow 0$ oldukça ω/k sabit), ses dalgalarının limit durumundaki biçimine sahiptir. Bu dal (Şekil1.2'deki alt dal), akustik dal olarak bilinir. Diğer dal ise optik dal olarak bilinir. $k \longrightarrow 0$ oldukça bu dalda iki tür atomun titreşimleri zıt fazda olur. İyonik bir kristalde oluşan bu yük salınımları Şekil1.2'deki A noktasının frekansındaki elektromanyetik dalgalara kuvvetli bir çiftlenim oluşturur.

1.2. Üç Boyutlu Kristallerde Örgü Titreşimleri

Üç boyutlu bir kristalde, belli bir yöndeki örgü titreşim dalgaları için Şekil1.2' dekine benzer dağılım bağıntıları vardır. Dağılım bağıntısının herhangi bir dalı üzerine ω, k dalga vektörünün periyodik bir fonksiyonudur.

Sadece bir atom içeren birim hücre için, üç boyutlu durumda özdeş atomlar için ortaya çıkan başlıca fark, dağılım bağıntısında üç tane dalın varlığıdır. Dalga sayısı $k \longrightarrow 0$ oldukça her dal, mümkün üç ses dalgasından birisi olma eğilimi gösterir ve böylece üç dalın tümü akustiktir. Her dala eşlik eden örgü kiplerinin sayısı, bir boyutlu kristallerde olduğu gibi, N'dir ve bu da kristaldeki birim hücre sayısıdır.

Böylece toplam 3N tane kip vardır. Bu sebeple, beklenildiği üzere, kiplerin sayısı hareket denklemlerinin sayısına eşittir.

İki atom içeren bir ilkel birim hücreli üç boyutlu kristal için üç tane akustik ve üç tane optik dal vardır. S atom içeren bir birim hücre için genel sonuç, üç tane akustik dal ve 3(s–1) tane de optik daldır. Dağılım bağıntısının herhangi dalına eşlik eden örgü kiplerinin sayısı, daima birim hücre sayısına eşittir. Böylece kiplerin toplam sayısı kristaldekinin üç katıdır.

Üç boyutlu bir kristal içindeki atomların hareketinin belirlenmesi için şu yöntem izlenir. Atomun kütlesinin çoğu çekirdekte olduğu için bizi ilgilendiren

çekirdeğin hareketidir. Çekirdeğin büyük olan kütlesi problemin kavramsal ve matematiksel olarak basitleştirilebilmesi için adyabatik yaklaşımın yapılmasına izin verir. Bu yaklaşım elektronlarla çekirdeklerin hareketlerinin iyi bir yaklaşıklıkla birbirinden ayrılabileceğini savunur. Çekirdekler elektronlardan daha büyük kütleli oldukları için yavaş hareket ederler ve böylece elektronlar herhangi bir anda iken çekirdekler hemen hemen sanki anlık konumlarında durgunmuşçasına bir davranış biçimi gösterirler. Yani elektronik dalga fonksiyonunu, iyi bir yaklaşıklıkla, kendi anlık konumlarında sabitleştirilmiş olan çekirdekler için özdurum olarak düşünebiliriz. Çekirdekler hareket ettikçe bu dalga fonksiyonu değişen sınır şartlarına kendini düzgün olarak ayarlar, fakat öz hal olarak kalırlar. Sınır şartlarının böyle yavaş (ideal olarak sonsuz yavaş) bir perturbasyonu, adyabatik perturbasyon olarak adlandırılır. Böyle bir perturbasyonun kuantum durumları arasında geçişlere sebep olmaması kuantum mekaniğinin bir ilkesidir. Bir adyabatik perturbasyon sırasında dalga fonksiyonu ve enerji değişir, fakat kuantum durumu değişmez.

Bu bir katının enerjisinin hesaplanmasını iki safhaya ayırmamıza olanak verir. Önce $R_1,R_2,....,R_N$ anlık konumlarında sabitleştirilmiş olan çekirdekler için $E_e(R_1,R_2,....,R_N)$ elektronik enerjiyi hesaplarız. Daha sonra, böyle hesaplanmış $E_e(R_1,R_2,....,R_N)$ nin çekirdeklerin hareket etmelerine izin verilse bile, sistemin toplam enerjisine olan elektronik katkı olduğunu göstermek için yukarıda tanımlanan adyabatik yaklaşıklığı kullanırız. Böylece katının toplam enerjisi

$$E_{top} = \sum_{i=1}^{N} \frac{P_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1 \\ i\neq 1}}^{N} \frac{Q_i Q_j}{\left|R_i - R_j\right|} + E_e(R_1, R_2, ..., R_N) \qquad (1.14)$$

denklemiyle verilir. Burada P_i , M_i ve Q_i sırasıyla i. çekirdeğin momentumu, kütlesi ve yüküdür. Denklem 1.14'teki ilk terim çekirdek kinetik enerjisi, ikinci terim çekirdeklerin elektrostatik potansiyel enerjisi ve son terim elektronik enerjidir. $E_e(R_1,R_2,....,R_N)$ nin çekirdekler arasında ek bir potansiyel enerji olarak görünür. Örgü titreşimlerinin tam bir kuantum hesabına, çekirdek hareketleri için Schrödinger denklemi çözülerek başlanabilir. Denklem 1.14'teki P_i momentumları yerine bunların kuantum mekaniksel işlemcileri - *ihV, konularak* elde edilen Hamiltoniyen kullanılır. Klasik işlem , Denklem 1.14'teki son iki terim ile verilen $V(R_1,R_2,....,R_N)$

potansiyelinde hareket eden N tane iyonun her biri için Newton yasasını yazarak yapılır.

Her iki süreçte ilerleme ancak harmonik yaklaşıklık yapılarak gerçekleştirilebilir. Burada $V(R_1,R_2,....,R_N)$ potansiyeli çekirdeklerin denge konumlarından itibaren yerdeğiştirmelerine göre ikinci mertebeye kadar bir Taylor serisi olarak açılabilir. Denge konumunda potansiyel minimum olduğu için birinci mertebe terimler ortadan kaybolur. Yerdeğiştirmeye göre karesel olan terimler basit harmonik salınganların potansiyel enerjisine benzer. Her hangi bir kristal için $V(R_1,R_2,....,R_N)$ potansiyelinin varlığı adyabatik yaklaşıklığın önemli bir sonucudur. Sadece asal gaz ve iyonik kristallerde $V(R_1,R_2,....,R_N)$, atom çiftleri için atomlar arası potansiyellerin toplamı olarak yazılabilir.

1.2.1 Fononlar

Örgü titreşimlerini benzer bir yolla incelemek ve ω açısal frekanslı örgü titreşim kipinin uyarma kuantumu olarak $h\omega$ enerjili fononlar kavramını ortaya atabiliriz. Normal kiplerimiz kristal boyunca yayılan düzlem dalgalardır. Bunlara karşılık fononlar yerelleşmiş parçacıklar değillerdir. $\hbar k$ momentumunun tam olarak bilindiği için belirsizlik ilkesi konumun belirlenemeyeceğini vurgular. Ancak foton ve elektronlarla olduğu gibi hafifçe farklı frekans ve dalga boylu kipleri birleştirerek oldukça yerelleştirilmiş olan bir dalga paketi oluşturulabilir.

Herhangi bir yer değiştirme sonucunda ortaya çıkan dalganın kristal içinde ilerlemesi fononlar ile gerçekleşir. Kristal örgülerin yaptıkları titreşimler kuantumlanmıştır ve kuantum enerjisi elektromagnetik dalgalardaki fotona benzer, fonon olarak isimlendirilir (Hook ve Hall, 1990).

Fononlar fotonlar gibi bozon olup, korunumlu değillerdir. Bunlar çarpışmalarda yaratılabilirler veya yok edilebilirler.

2. OPTİK ÖZELLİKLER

2.1 Temel Soğurma

Temel soğurma, değerlik bandından iletim bandına bir elektronun, banttan banda veya eksiton geçişlerine karşılık gelir. Temel soğurma kendini soğurma spektrumundaki hızlı artışla belli eder ve bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemede kullanılır.

Bir fotonun momentumu hλ *(λ* ışığın dalga boyu), kristalin momentumu h/a (a, örgü sabiti) ile kıyaslandığında çok küçük olduğundan foton soğurma esnasında elektronun momentumu korunmalıdır. Verilen bir hv foton enerjisi için soğurma katsayısı a(hv), elektronun ilk durumdan son duruma geçiş olasılığı P_{if}, ilk durumdaki elektron yoğunluğu n_i ve son durumdaki elektron yoğunluğu denklem 2.1de verildiği gibi n_f ile orantılıdır.

$$\alpha(h\nu) = A\sum P_{if} n_i n_f \qquad \textbf{(2.1)}$$

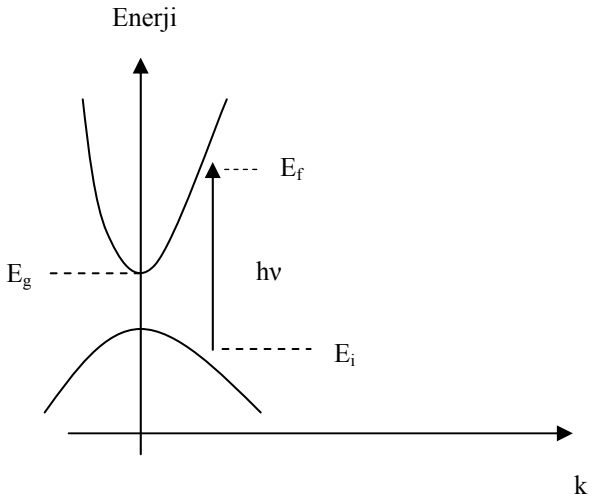
0 °K de katkısız yarıiletkenler için doğru olan bir durumda, kolaylık olması için tüm alt durumların dolu ve tüm üst durumların boş olduğu kabul edilmiştir (Pankove, 1971).

2.2 İzinli Doğrudan Geçişler

İki doğrudan enerji çukuru arasında soğurma geçişleri düşünülürse Şekil2.1 toplam momentum korunumlu geçişler izinli olmalıdır. E_i deki her başlangıç durumu E_f deki son durumla birleştirilir ve kısaca;

$$E_f = hv + E_i\,, \qquad \textbf{(2.2)}$$

şeklinde verilir.



Şekil2.1. Parabolik bir bant yapısında doğrudan geçiş. (Pankove, 1971) Parabolik bir bantta

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \qquad \text{ve} \qquad E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \tag{2.3}$$

dir. Böylece,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2}\left(\frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*}\right) \tag{2.4}$$

elde edilir. Birleştirilmiş durumların yoğunluğu;

$$N(h\nu)d(h\nu) = \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}(h\nu - E_g)^{1/2}\, d(h\nu) \tag{2.5}$$

ile verilir. Burada m_r indirgenmiş kütle olup;

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*} \tag{2.6}$$

şeklinde verilir. Soğurma katsayısı;

$$\alpha(h\nu) = A^{*}\left(h\nu - E_g\right)^{1/2} \quad \text{ve} \quad A^{*} \approx \frac{q^2\left(2\dfrac{m_h^{*}m_e^{*}}{m_h^{*}+m_e^{*}}\right)^{5/2}}{nch^2 m_e^{*}} \qquad \textbf{(2.7)}$$

ile verilir (Pankove, 1971).

2.3. Yasaklı Doğrudan Geçişler

Bazı materyallerde kuantum seçim kuralları direkt geçiş için k = 0 da izinsiz, k≠0 da izinlidir. Geçiş olasılığı k^2 ile artar. Şekil2.1 için bunun anlamı geçiş olasılığının ($h\nu - E_g$) ile orantılı artmasıdır. Doğrudan geçişlerde durum yoğunluğu $(h\nu - E_g)^{1/2}$ ile orantılı olduğundan soğurma katsayısı;

$$\alpha(h\nu) = A'\left(h\nu - E_g\right)^{3/2} \qquad \textbf{(2.8)}$$

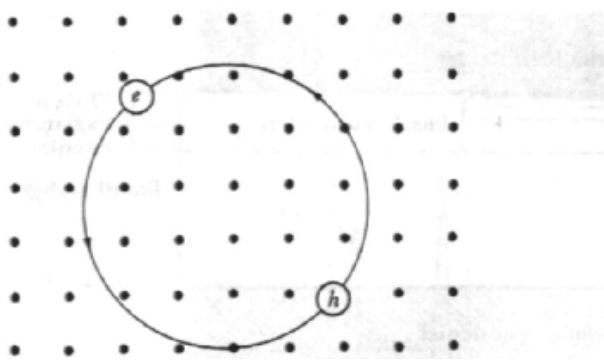
ile verilir. Burada A',

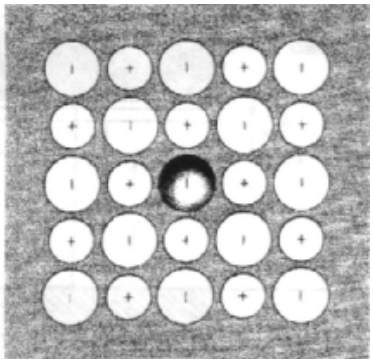
$$A' = \frac{4}{3}\frac{q^2\left(2\dfrac{m_h^{*}m_e^{*}}{m_h^{*}+m_e^{*}}\right)^{5/2}}{nch^2 m_e^{*}m_h^{*}h\nu} \qquad \textbf{(2.9)}$$

şeklinde verilir (Pankove, 1971).

2.4 Eksitonlar

Foton enerjisi bant aralığı enerjisinin hemen altında olduğu, yani kristalin saydam olmasını beklediğimiz durumda, yansıma ve soğrulma spektrumları bir yapı gösterir. Bu yapı soğrulan bir fotonun bağlı bir elektron boşluk çifti yaratmasından kaynaklanır. Elektron ve boşluk aralarındaki Coulomb etkileşmesi nedeniyle, tıpkı hidrojen atomundaki elektron ve proton gibi, bağlı duruma geçebilir.





Şekil2.2a: Eksiton, bağlı bir elektron-boşluk çifti olup genelde kristal içinde serbestçe dolaşabilir. Bazı yönlerden, bir pozitronla elektrondan oluşan pozitronyum atomuna benzer. Şekilde gösterilen mott-wannier tipi eksiton zayıf bağlı olup elektron-boşluk uzaklığı örgü sabitine kıyasla büyüktür.

Şekil2.2b: Alkali halojen kristalinde bir atom etrafında yerelleşmiş sıkı bağlı bir Frenkel eksitonu. İdeal bir Frenkel eksitonu kristal içinde, boşluk elektronun çok yakınında olarak, bir dalga gibi dolaşır.

Şekil2.2 de görülen bağlı elektron – boşluk çiftine **eksiton** adı verilir. Bir eksiton kristal içinde dolaşıp enerji iletebilir. Ancak nötr olduğu için elektrik yükü iletmez. Bir elektron ve pozitrondan oluşan pozitronyum parçacığının bir benzeridir.

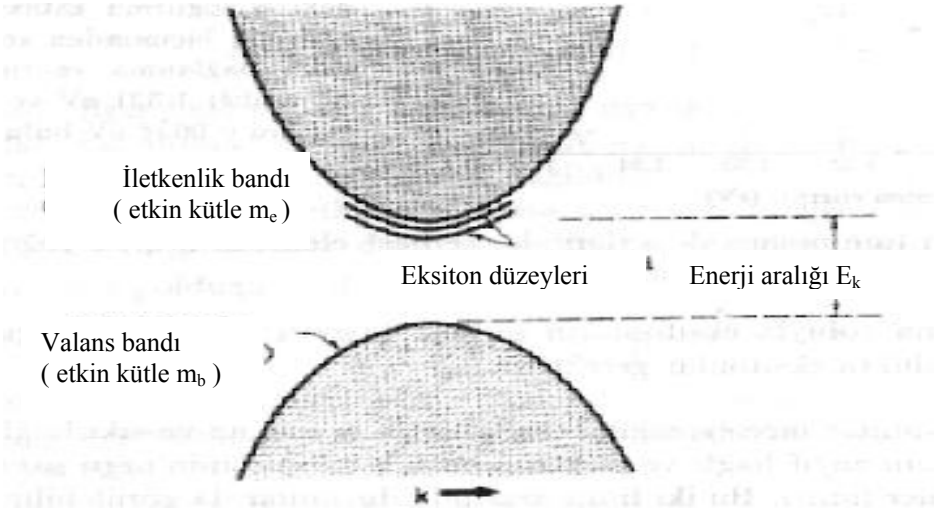
Eksitonlar her yalıtkan kristalde oluşabilirler. Dolaylı bir bant aralığı varsa, doğrudan bir bant civarındaki eksitonların serbest elektron ve boşluğa dönüşmesi engellenmiş olabilir. Tüm eksitonlar en son aşama olan elektronun boşluğa düşüp onu yok etmesi olayına karşı kararsızdırlar. İki eksiton birleşerek bieksiton denilen kompleksler de oluşturabilirler.

Kristal ortamında soğrulan bir fotonun enerjisi aralık enerjisinden büyükse her zaman bir elektron ve boşluk çifti oluştuğunu daha önce görmüştük. Doğrudan bir olayda bu sürecin ışık enerjisi $h\omega > E_g$ dir. Fonon yardımıyla gerçekleşen dolaylı bir olayda ise eşik, fonon enerjisi $h\Omega$ kadar daha azdır. Eksiton uyarılma eşik enerjisi, eksitonun bağlanma enerjisi nedeniyle bu iki tür olayın eşik enerjilerinden daha düşüktür. Bu enerji Tablo2.1 de görüldüğü gibi, 1 me V ile 1 eV aralığında olur.

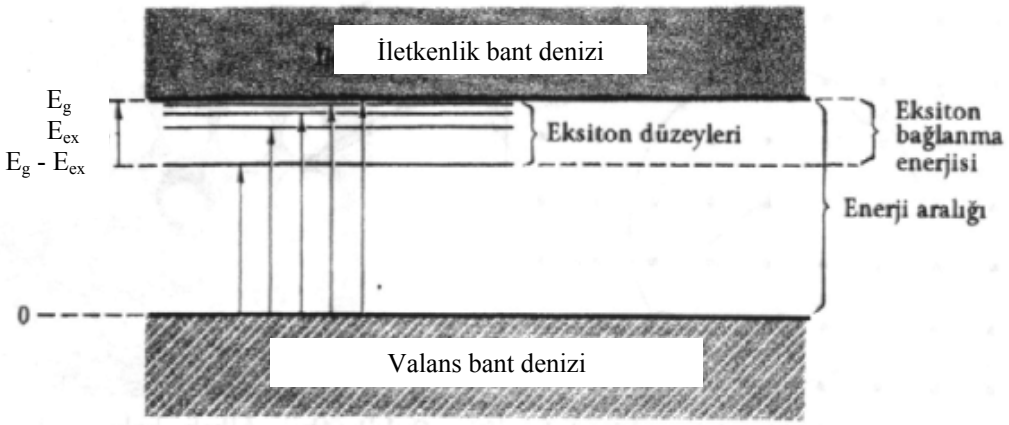
Si	14,7	BaO	56	RbCl	440,
Ge	4,15	InP	4,0	LiF	(1000)
GaAs	4,2	InSb	(0,4)	AgBr	20,
GaP	3,5	KI	480,	AgCl	2.9
CdS	2.8,	KCl	400,	TlCl	11
CdSe	15,	KBr	400,	TlBr	6

Tablo2.1 Eksiton bağlanma enerjileri (meV)

Eksitonlar, Denklem 22' deki kritik noktalardan herhangi birinde foton soğrulmasıyla yaratılabilirler, çünkü $\nabla_k \varepsilon_\upsilon = \nabla_k \varepsilon_c$ olduğunda elektron ve boşluğun grup hızları eşit olup parçacıklar Coulomb etkileşmesiyle bağlanabilirler. Enerji aralığının altında eksiton oluşmasına yol açan geçişler şekil.2.3 ve 2.4 te gösterilmiştir.



Şekil2.3: İletkenlik ve valans bant kıyıları k= 0 da olan basit bir bant yapısında, eksiton düzeylerinin iletkenlik bant kıyısına göre konumları. Bir eksiton öteleme kinetik enerjisine sahip olabilir. Elektronun valans bandındaki boşluk durumuna düşerek, bir foton veya fononun yayınladığı radyasyonlu bir kombinasyona göre kararsızdırlar.



Şekil2.4: Doğrudan bir olayda yaratılan eksitonun enerji düzeyleri. Valans bandının üst ucundan olan geçişler oklarla gösterilmiş olup en uzun ok aralık enerjisine karşılık gelmektedir. Serbest bir elektron ve boşluk çifti referans alınırsa eksitonun bağlanma enerjisi E_{ex} olur. Mutlak sıfırda kristalin soğurma spektrumunda en düşük frekans E_{ex} değil $E_g - E_{ex}$ olur.

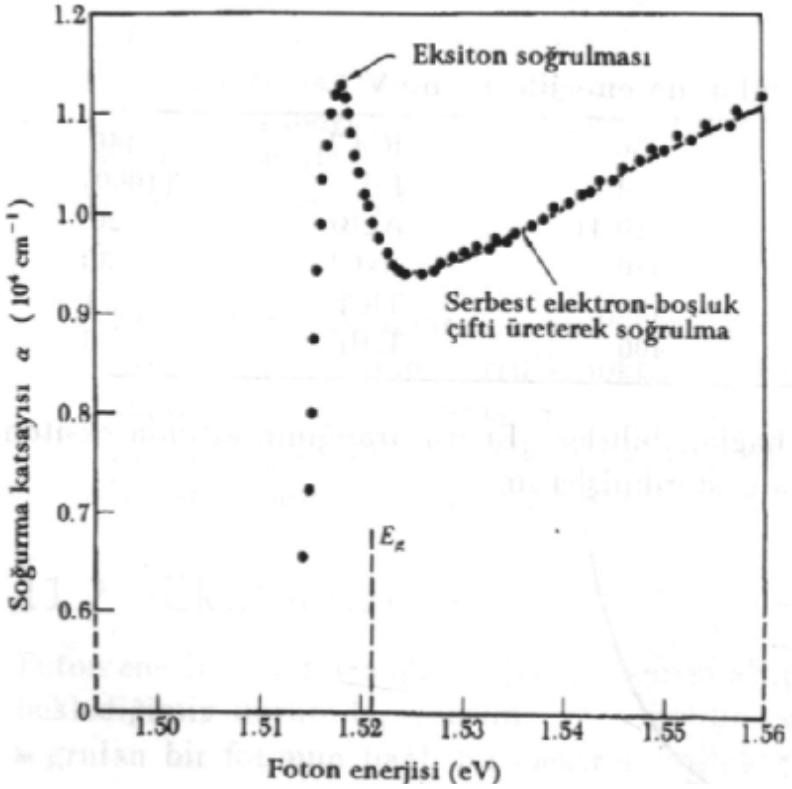
Eksitonun bağlanma enerjisi üç yolla ölçülebilir, bu yollar :

- Valans bandından optik geçişlerde, eksiton yaratılması için gerekli enerji ile bir serbest elektron ve bir serbest boşluk yaratılması için gerekli enerjiler arasındaki fark karşılaştırılır (Şekil2.5).

- Kombinasyon lüminesans deneylerinde, serbest elektron-boşluk yok olması enerjisi ile eksiton yok olma enerjisi karşılaştırılır.

- Foto-iyonlaşma yoluyla eksitonların serbest taşıyıcı durumuna geçişleridir. Bu deney yüksek yoğunlukta eksitonlar gerektirir.

Eksitonları iki limitte inceleyeceğiz: Eksitonların sayıca az ve sıkı bağlı olduğu Frenkel limiti ile eksitonların zayıf bağlı ve elektron-boşluk mesafesinin örgü sabitine göre büyük olduğu Mott-Wannier limiti. Bu iki limit arasında durumlarda görülebilir.

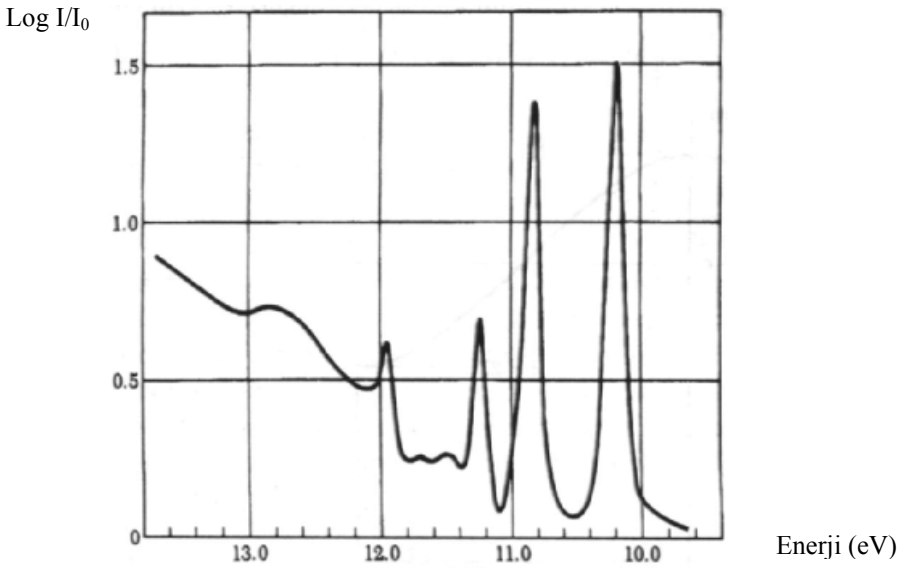


Şekil2.5: 21 K sıcaklıkta galyum arsenitte Eg bant aralığı civarında enerjiye sahip fotonların yarıiletkende optik soğrulmasında eksiton düzeyinin etkisi. Düşey ölçek $I(x) = I_0 \exp(-\alpha x)$ ifadesindeki α soğurma katsayısıdır. Soğrulma eğrisinin biçiminden aralık enerjisi ve eksiton bağlanma enerjisi elde edilebilir. Eg aralığı 1.521 eV ve eksiton bağlanma enerjisi 0.0034 eV bulunur.

2.4.1.Frenkel Eksitonları

Sıkı bağlı bir eksitonda (Şekil2.2b) uyarılma tek bir atom etrafında yerelleşmiş olur. Boşluk da aynı atom etrafında olur ancak bu çift kristalin her yöresinde bulunabilir. Frenkel eksitonu esas olarak tek atomun uyarılmış bir durumu olup uyarılma komşuların etkisiyle bir atomdan diğerine sıçrayabilir.

Asal gaz kristallerindeki eksitonların taban durumu Frenkel modeline uyar. Atomik kriptonun en düşük kuvvetli geçişi 9.99 eV dir. Kristalde karşılık gelen geçiş buna çok yakın olup, 10.17 eV dir. (Şekil 2.6). Kristalin enerji aralığı 11.7 eV dir. Kristalde durgun ve birbirinden uzakta bir elektron ve bir boşluk enerjisi referans alınırsa, eksitonun taban durumu enerjisi $11.7 - 10.17 = 1.5$ eV olur.



Şekil2.6: 20K sıcaklıkta katı kriptonun soğurma spektrumu

Frenkel eksitonlarının öteleme durumları periyodik bir ortamdaki diğer uyarılmalar gibi ilerleyen dalga yapısındadır. Doğrusal veya çember şeklinde bir eğri üzerinde N atomlu bir kristal ele alalım. J atomunun taban durumu u_j ise atomlar arası etkileşme ihmal edildiğinde kristalin taban durumu

$$\psi_g = u_1 u_2 ... u_{N-1} u_N \tag{2.2}$$

olur. Sadece j atomu v_j uyarılmış durumunda ise sistemin durumu

$$\phi_j = u_1 u_2 ... u_{j-1} u_j u_{+1} ... u_N \tag{2.3}$$

olur. Bu fonksiyon, diğer herhangi bir λ atomunun uyarıldığı ϕ_λ fonksiyonu ile aynı enerjiye sahiptir. Ancak, bir atomun uyarılıp da diğer $N-1$ atomun taban durumunda kaldığı durumlar sistemin kararlı kuantum durumları değildir. Uyarılmış bir atomla taban durumundaki komşusu arasında bir etkileşme varsa uyarılma enerjisi bir atomdan diğerine geçecektir. Şimdi göstereceğimiz gibi öz durumlar dalga yapısında olur.

j atomunun uyarılmış olduğu ϕ_j durumuna hamiltonyen operatörü (H) ile etki edersek

$$\text{H}\phi_j = \varepsilon\phi_j + T\left(\phi_{j-1} + \phi_{j+1}\right) \tag{2.4}$$

olur. ε serbest atomun uyarılma enerjisidir. T operatörü j atomundaki uyarılmanın yakın

komşuları $j-1$ ile $j+1$ atomlarına geçiş oranının bir ölçüsüdür. Denklem 2.4 ün çözümleri Bloch fonksiyonu yapısındadır.

$$\psi_k = \sum_j e^{ijka}\,\phi_j \tag{2.5}$$

Böyle olduğunu görebilmek için $\acute{H}$ nin ψ_k ya etkisine bakalım.

$$\acute{H}\psi_k = \sum_j e^{ijka}\,\acute{H}\phi_j = \sum_j e^{ijka}\left[\varepsilon\phi_j + T\left(\phi_{j-1} + \phi_{j+1}\right)\right] \tag{2.6}$$

Sağ taraf yeniden düzenlenirse

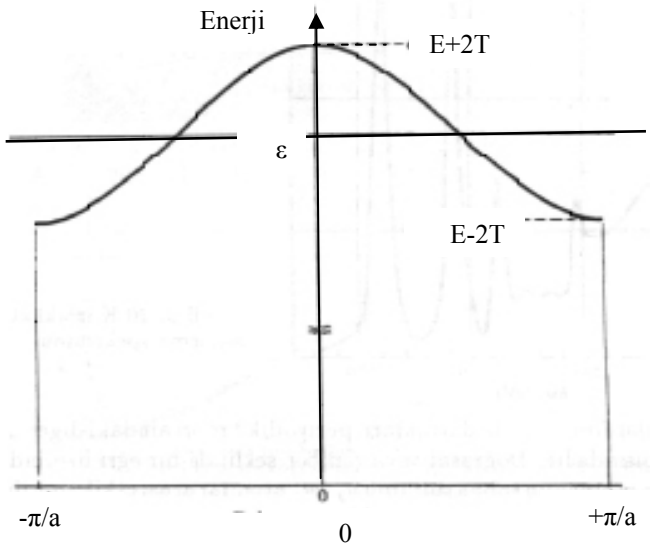
$$\acute{H}\psi_k = \sum_j e^{ijka}\left[\varepsilon + T\left(e^{ika} + e^{-ika}\right)\right]\phi_j = \left(e + 2T\cos ka\right)\psi_k \tag{2.7}$$

yazılır ve sistemin enerji öz değerleri

$$E_k = \varepsilon + 2T\cos ka \tag{2.8}$$

olur. Periyodik sınır koşulları uygulanarak dalga vektörünün alabileceği değerler tayin edilir.

$$k = 2\pi s/Na: \quad s = -\frac{1}{2}N, -\frac{1}{2}N+1, \ldots, \frac{1}{2}N-1 \tag{2.9}$$



Şekil2.7: Frenkel eksitonu için, yakın komşu transfer etkileşmesi T nin pozitif olduğu durumda, enerjinin dalga vektörüne bağımlılığı.

Alkali halojen kristallerinde en düşük enerji eksitonlar, Şekil2.2b de olduğu gibi

negatif halojen iyonları çevresinde oluşur. Negatif iyonların elektronik uyarılmış durumları pozitif iyonlara göre daha aşağıdadır. Saf alkali halojen kristalleri görünür ışıkta saydamdırlar. Bu eksiton enerjilerinin görünür ışık bölgesinde olmadığını gösterir. Morötesi bölgede yapılan deneyler oldukça yoğun eksiton soğurulma yapısı göstermektedir.

Sodyum bromürde, kripton atomunun en düşük uyarılmış durumuna ve KBr deki Br- iyonunun elektronik durumuna benzeyen, bir dublet yapısı gayet açık görülmektedir. Dublet ayrılması spin yörünge etkileşmesinden kaynaklanır. Bunlarda frenkel eksitonları olurlar.

Moleküler kristallerde, bir molekülün kovalent bağı moleküller arası Van der Waals bağlanma enerjisine kıyasla daha kuvvetli olduğundan, Frenkel eksitonları oluşur. Katı kristal spektrumu içinde bir molekülün elektronik uyarılma çizgileri, bazen frekansta ufak bir kayma ile birlikte eksiton olarak görünürler. Alçak sıcaklıklarda katı spektrumunda çizgiler keskindir ancak, Davydov yarılması nedeniyle moleküle kıyasla daha zengin yapıda olur.

2.4.2. Zayıf Bağlı (Mott-Wannier) Eksitonları

İletkenlik bandında bir elektron ile valans bandında bir boşluk göz önüne alalım. Elektron ve boşluk arasındaki Coulomb çekim potansiyeli

$$U_{(r)} = -e^2/\varepsilon r \tag{2.10}$$

olur. Burada r parçacıklar arası uzaklık ve ε ortamın dielektrik sabitidir. (Eğer eksiton hareketinin frekansı optik fononların frekansından büyükse, dielektrik sabite örgü kutuplaşmasından dolayı gelen katkı hesaba katılmamalıdır.) Bu durumda, iletkenlik bandının tabanından daha düşük enerjili eksiton sisteminin bağlı durumları oluşur.

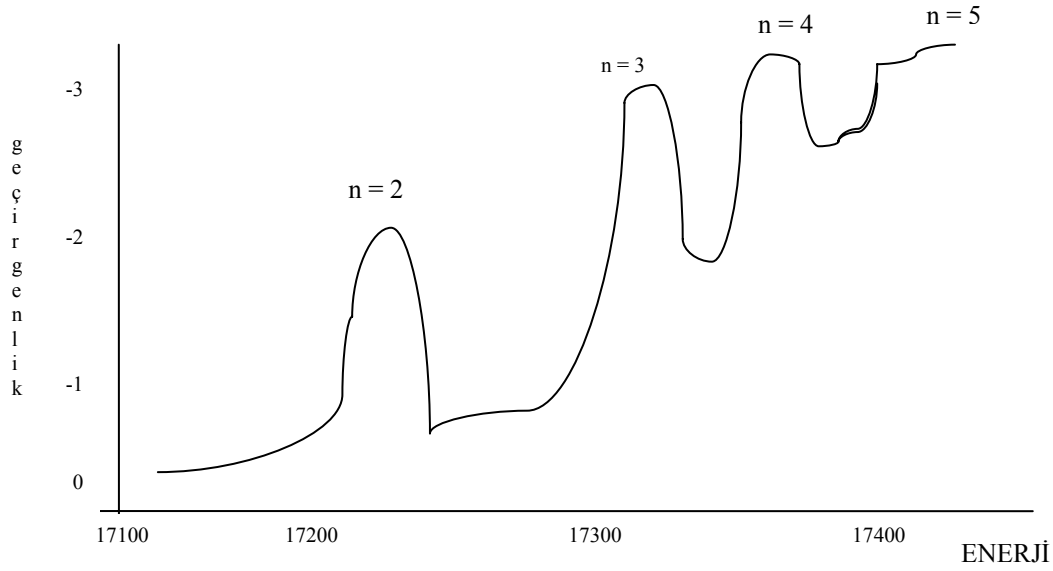
Elektron ve boşluk durumları katlı değil ve enerji yüzeyleri küresel ise bu problem hidrojen atomu problemi gibidir. Valans bandının tepesi referans alınırsa enerji düzeyleri değişik bir Rydberg denklemi ile verilir.

$$E_n = E_g - \frac{\mu e^4}{2\eta^2 \varepsilon^2 n^2} \tag{2.11}$$

Burada n temel kuantum sayısı ve μ elektron ve boşluğun etkin kütleleri m_e, m_h den

oluşturulan indirgenmiş kütledir:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \tag{2.12}$$



Şekil2.8 : 77K sıcaklıkta bakır oksitte optik geçirgenliğin foton enerjisine göre logaritmik grafiği. Düşey logaritmik eksenin yukarı yönde azaldığına ve dolayısıyla piklerin soğrulmaya karşılık geldiğine dikkat edin. Aralık enerjisi $E_g = 2{,}17\ \text{eV}$ dir.

Eksitonun taban durumu enerjisi yukarıdaki denklemde $n = 1$ alınarak elde edilir. Bu aynı zamanda eksitonun iyonlaşma enerjisidir. Cu_2O bakır oksitte alçak sıcaklıklarda yapılan optik soğurma deneylerinde eksiton düzeylerinin sıralanışı, $n = 1$ durumu hariç, denklem 2.11 e uygun bulunmaktadır. Şekil 2.8 deki çizgilerle yapılan bir interpolasyon $v(cm^{-1}) = 17508 - (800/n^2)$ verir. $\varepsilon = 10$ alınırsa $1/n^2$ nin katsayısından $\mu = 0{,}7m$ bulunur. Sabit $17508\,cm^{-1}$ teriminin karşılık geldiği bant aralığı $E_g = 2{,}17$ eV dir.

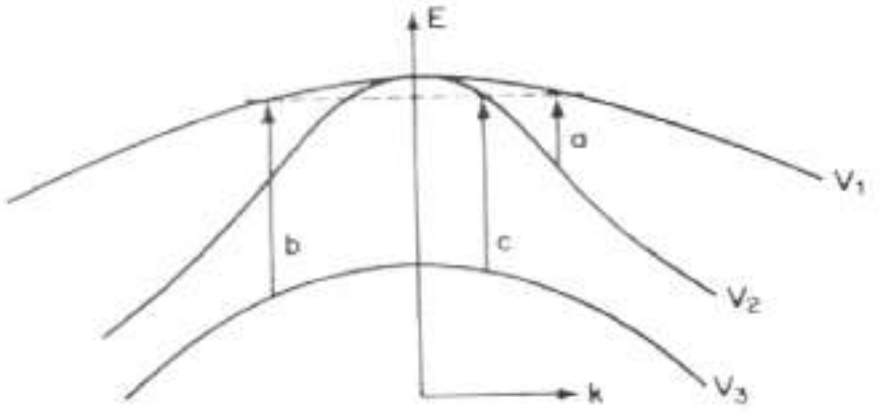
2.5.1. Bantlar Arası Geçişler

2.5.1.1. P- Tipi Yarıiletkenler

Birçok yarıiletkenin değerlik bandı, spin-orbital etkileşimleriyle ayrılmış üç alt banttan ibarettir. Bant yapısı Şekil2.9'da görülmektedir. P tipi yarıiletkenlerde, boşluklarda değerlik bandının en üstü doldurulduğu zaman, foton-soğurma geçişlerinin üç tipini yapması mümkündür.

Şekil2.9. Değerlik alt bant yapısı ve bant içi geçişler

a) Hafif kütleli delik bandı V_2 'den yoğun kütleli delik bandı V_1 'e geçiş,
b) Ayrılmış V_3 bandından yoğun kütleli delik bandı V_1 e geçiş,
c) Ayrılmış V_3 bandından hafif kütleli delik bandı V_2'ye geçişler şeklinde foton soğurma geçişleri mümkündür.



Şekil2.9. Değerlik altbant yapısı ve bant içi geçişler

Spin-orbital ayrılma enerjisinden daha küçük enerji aralığına sahip yarıiletkenlerde $V_3 \longrightarrow V_1$ ve $V_3 \longrightarrow V_2$ geçişleri temel soğurmalar tarafından gizlenmiş olabilir. Eğilmiş E(k) değerlik bandı yüzeyine sahip yarıiletkenler, $V_2 \longrightarrow V_1$ geçişlerine uygun soğurma piklerinin güçlü simetrik olamayan değişimlerini gösterir.(Pankove, 1971)

2.5.2. Örgü soğurması

İki ve daha çok bileşenli yarıiletkenlerde, farklı cins atomlar arası bağlanma elektrik dipollerin bir bütünü şeklindedir. Bu dipoller, dipolün titreşim modu, ışımanın frekansına eşit olduğu zaman, elektromagnetik alandan enerji soğurabilir ve ışıma birkaç maksimum değere ulaşır. Bu durum spektrumun uzak kızılötesi bölgesinde ortaya çıkar. Genellikle titreşim modları karmaşıktır, temel titreşimlerin (çok fononlu ışıma) birkaç titreşiminden ibarettir. Bununla beraber, iki ya da daha çok fonon momentumun korunumuna uygun ışıma yapmak zorundadır. Yarıiletkenler iki enine optik mod (TO), iki enine akustik mod (TA), bir boyuna optik mod (LO), bir boyuna akustik moda (LA) sahiptir. Bazen iki enine modlar benzer E_p (k) dispersiyon karakteristiğine sahiptir. (Özdeş S., 2006)

3 . OPTİK SABİTLER

3.1. Klasik Yaklaşım

Absorbsiyon gibi optik olayların anlaşılabilmesi Maxwell denklemleri gibi klasik yaklaşımlara dayanmaktadır. Bu, hala önemli olup bu bölümde bazı temel bilgiler verilecektir. Ancak burada daha da önemli olan elektromagnetik radyasyonun absorbsiyonunda ve emisyonunda yer alan bazı kuantum olaylarını öğrenmek ve optik emisyonun bulunduğu yarıiletkenlerin özellikleri ile ilgilenmektir.

Bir ortamın optiksel özellikleri ortamın kompleks kırma indeksine göre tanımlanabilir. İsotropik lineer ortam için (optik özellikleri kullanılan ışığın şiddetine bağlı olmayan ortam) bu tanımlama,

$$n' = n - ik \qquad (3.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada n ve k gerçek pozitif sabitler, i ise $\sqrt{-1}$ dir. Dalganın ilerleme hızı c/n olup, c vakumdaki ışık hızıdır. Yine dalganın ortam içindeki dalga boyu λ_0/n dir. λ_0 elektromagnetik dalganın vakumdaki dalga boyudur. Buna göre n, kırma açısını belirleyen bir faktör olur.

Bir dalganın şiddetinin $\exp(-\alpha x)$ gibi değiştiği gösterilebilir. Burada α, absorbsiyon sabitidir ve $\alpha = 4\pi k / \lambda$ ile tanımlanmıştır. Dolayısıyla k, absorbsiyonu belirleyen bir sabit anlamı taşımaktadır.

Yansıma gibi olayların parametreleri için denklemler genellikle gerçek bir n kırma indeksi varsayımına (k = 0) dayandırılmıştır. Bunu yapabilmek için uygun bir yorum getirilerek n yerine bir n' tanımlamak gerekir. Örneğin bir arayüzeydeki normal geliş yansıması için,

$$R = \left|\frac{n'-1}{n'+1}\right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \qquad (3.2)$$

yazılabilir. Bu denkleme göre eğer k büyük ise R de büyük olur. Metal gibi çok güçlü absorblayıcılar için k çok büyük değerler alır ve R, 1 'e ulaşır.

3.2. İletkenlik İle İlişki

Maxwell formalizmi k ile σ iletkenliği arasında

$$k = \frac{2\pi\sigma}{n\omega} = \frac{\sigma}{n\nu} \qquad (3.3)$$

ilişkisinin bulunduğunu göstermektedir. Bu, elektromagnetik dalganın sahip olduğu frekanstaki iletkenlik olup, bir dc iletkenliğe sahip olunması için bir absorblayıcı ortam bulunmasını gerektirmez.

3.3. Optik Sabitler Ve Relatif Permitivite

Relatif permitivite (ε_r) kompleks olabilir. İmajiner kısmı dielektrik kaybı verir.

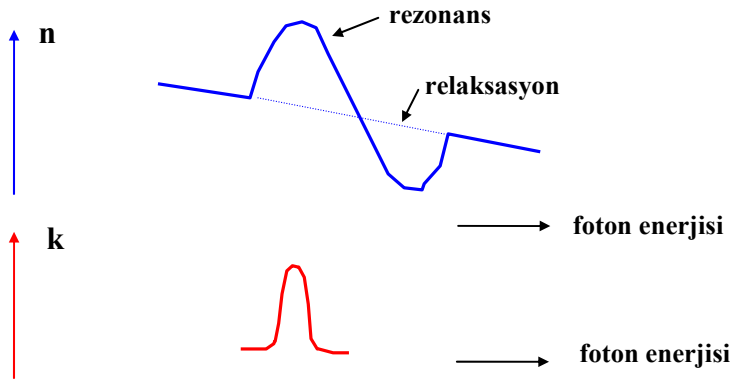
$$\varepsilon_r = (\varepsilon' - i\varepsilon'') = (n')^2 \qquad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir.

Sık kullanılan silisyum fotodiyodlar için 0,8 μm dalgaboyu için k; 10^{-2} gibi oldukça küçük değere sahip olmasına rağmen, ε' nün yaklaşık 12 civarında olan değeri nedeniyle n, yaklaşık 3,5 değerini alır. n nin bu değeri % 30 gibi normal geliş yansımasına (R) neden olur. Bu, yarıiletkenler için tipik bir problem olup, kaynakların ve dedektörlerin veriminin arttırılmasında önemli bir problem oluşturur.

3.4 Rezonans

Şekil3.1. , bir absorbsiyon tepesi içinde k ve n'nin değişimini göstermektedir. Alçak frekans limitinde n daima en büyük değerindedir.



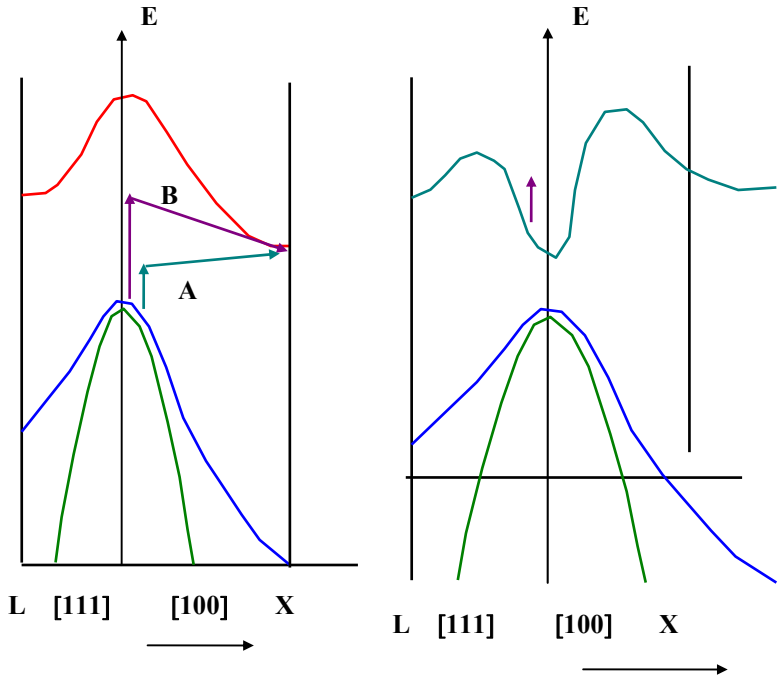
Şekil3.1. Bir absorbsiyon tepesinde n ve k nın değişiminin genel biçimi.

Frekans çok yüksek değerlerinden (x-ışınları bölgesinden) başlayarak küçültülürse, n ' nin (veya ε 'nun) değeri, her absorbsiyon bölgesinde limit değeri olan 1 den başlayarak artar ve alçak frekanslarda en yüksek değerine ulaşır. Bu davranışa alçak frekans rezonans tepesi (s) dahil değildir. Yönlenme veya sabit dipol gibi bazı etkiler rezonans yerine bir relaksasyona neden olurlar.

3.5. Absorbsiyon Mekanizması

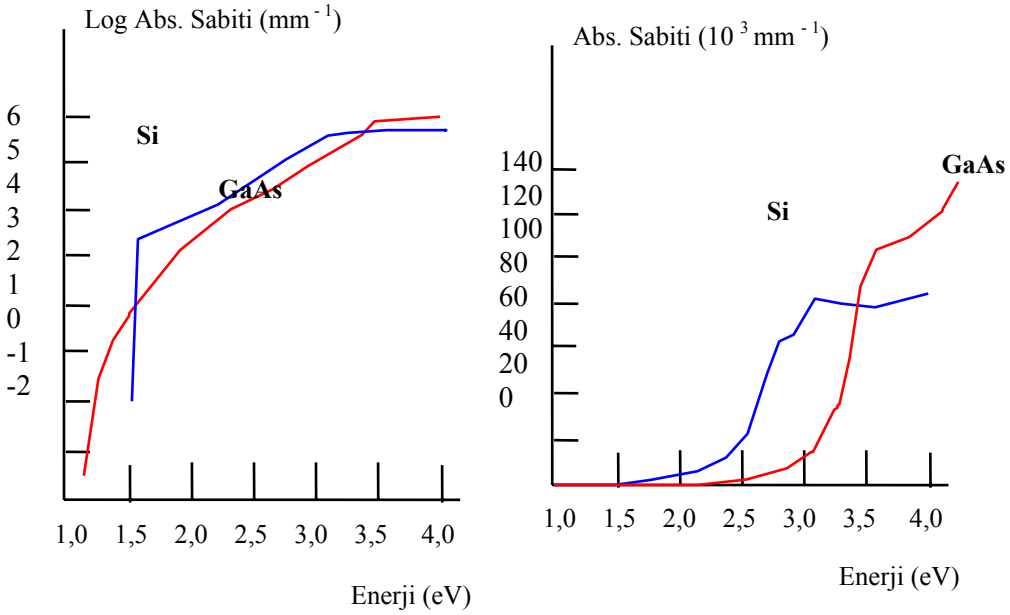
3.5.1. Temel Absorbsiyon

Bu absorbsiyon bir elektronun yarıiletkenin valans bandından iletkenlik bandına uyartılması (eksite edilmesi) sırasında meydana gelir. Fotonun momentumu, Brillouin zonu genişliği ile kıyaslandığında ihmal edilebilir büyüklüktedir. Dolayısıyla foton enerjisinin yasak enerji aralığından çok az büyük olması halinde bu absorbsiyon Şekil3.2. de gösterildiği biçimde gerçekleşir.



Şekil3.2. Si (solda) ve GaAs (sağda) için temel (band-edge) absorbsiyon. Si'daki absorbsiyon indirekttir. Bu foton absorbsiyonunun gerçekleşebilmesi için olaya mutlaka bir fonon absorbsiyonunun eşlik etmesi gerekir.

Si gibi indirekt geçişli yarıiletkenlerde (iletkenlik bandı minimumu ile valans bandı maksimumu aynı k değerinde olmayan yarıiletkenler) bir elektronun foton absorblayarak valans bandından iletkenlik bandına geçebilmesi için olaya mutlaka bir fononun karışması gerekir. Bu, momentum korunumu nedeniyle gereklidir. Bu, direkt geçişli yarıiletkenlere göre, Şekil3.3. de görüldüğü gibi daha küçük ve daha az basamaklı bir absorbsiyon eğrisi ortaya çıkmasına neden olur. Logaritmik



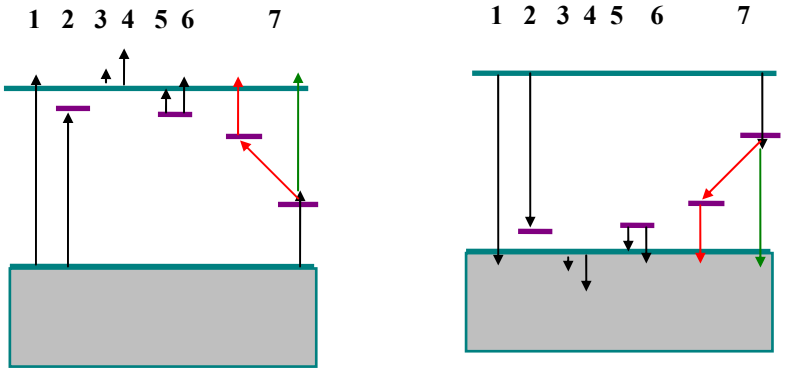
Şekil3.3. Si ve GaAs'in logaritmik ve lineer eşelde çizilmiş absorbsiyon eğrileri.

eğri, yasak enerji aralığından az büyük enerjilerde, absorbsiyon sabitinin nasıl hızla yükseldiğini açıkça göstermektedir. Daha çok basamaklı olan yükselme, görüldüğü gibi direkt geçişli yarıiletken olan GaAs de gözlenmektedir.

3.6. Diğer Mekanizmalar

Şekil3.4. mümkün olabilen diğer absorbsiyon mekanizmalarını band diyagramları üzerinde göstermektedir. Bunlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

3.6.1. Yukarıda açıklanan temel absorbsiyon



elektron uyarılması boşluk uyarılması

Şekil3.4. Bazı absorbsiyon mekanizmaları. Şeklin sol tarafında elektron uyarılmaları (elektron eksitasyonu), sağ tarafında ise boşluk uyarılmaları tanımlanmıştır.

3.6.2. Eksiton Absorbsiyonu :

Elektron ve boşluk birbirine bağlı olarak kalır. Bunların ayrılması için gereken enerji serbest elektron ve boşluk yaratmak için gerekli enerjiden daha küçüktür.

3.6.3. Serbest Taşıyıcı Absorbsiyonu :

Elektronlara veya boşluklara bandlarda serbestçe hareket edebilecekleri enerji verilmiştir. Bu, bir iletken ortamın absorbsiyonu şeklinde modellenebilir. En yüksek frekans tipik olarak infrared'de oluşur ve iletkenliğin artması ile artar. Metallerin görünür bölgedeki absorbsiyon ve yansıtması benzer orijinlidir ve daha yüksek iletkenlik olayların daha yüksek frekanslarda oluşmasına neden olur.

3.6.4. Bandlar Arası Absorbsiyon :

İki iletkenlik bandı veya iki valans bandı arasındaki geçiştir.

3.6.5. Optiksel Fonon Absorbsiyonu :

Şekil3.4. de gösterilmeyen bu absorbsiyon, belirli örgü titreşimlerinin (optik fononların) uygun infrared fotonlarla eksite edilmesidir.

3.6.6. Katkı Merkezleri Yardımlı Uzun Dalgaboylu Absorbsiyon

Elektronlar veya boşluklar donor veya akseptör seviyelerinde tuzaklanmış durumdadırlar. Uygun foton enerjisi alan elektronlar (veya boşluklar) iletkenlik bandına (veya valans bandına) geçiş yaparlar. Eğer tuzaklar çok derin değilse oda sıcaklığında kazanılan termal enerji bile elektronların veya boşlukların serbest hale geçmesine neden olabilir. Bu nedenle tuzaklar genellikle alçak sıcaklıklarda dolu durumda kalır.

3.6.7. Katkı Absorbsiyonu:

Çeşitli tuzak seviyelerindeki elektronların (veya boşlukların) uygun foton enerjisi absorblayarak iletkenlik bandına (boşluklar için valans bandına) çıkmaları esnasında meydana gelen absorbsiyon türüdür.

3.7. Optik Sabitler Arasındaki İlişkiler

3.7.1. Absorbsiyon Sabiti

X doğrultusunda ν frekansı, v hızı ile yayılan bir düzlem dalga radyasyonu düşünelim. Bu dalganın enerjisi,

$$E = E_0 \exp\left[i\, 2\, \pi\, \nu \left[t - \frac{x}{v} \right] \right] \qquad (3.5)$$

Bir yarı iletkenden geçen ilerleme hızı kompleks kırma indeksine sahiptir.

$$\mathbf{n_c = n - ik} \qquad (3.6)$$

Bu kırma indeksi vakumdaki yayılma hızı ile ilgilidir.

$$v = \frac{c}{n_c} \qquad (3.7)$$

Dolayısıyla,

$$\frac{1}{v} = \frac{n}{c} - \frac{ik}{c}$$

yazılabilir. Bu değer (3.9) da yerine yazılırsa,

$$E = E_0 \exp(i2\pi\nu t) \exp\left(\frac{-i2\pi x n}{c}\right) \exp\left(-\frac{2\pi\nu k x}{c}\right) \qquad (3.8)$$

elde edilir. Bu ifadedeki son terim sönüm faktörüdür. σ iletkenliğine sahip bir materyel içinde x kadar ilerleyen bir gücün azalması hakkında,

$$\frac{P(x)}{P(0)} = \frac{\sigma E^2(x)}{\sigma E^2(0)} = \exp\left(-\frac{4\pi\nu k x}{c}\right) \qquad (3.9)$$

yazılabilir. Absorbsiyon sabiti α nın tanımına göre ,

$$\frac{P(x)}{P(0)} = \exp(-\alpha . x) \qquad (3.10)$$

olduğundan,

$$\alpha = \frac{4\pi\nu k}{c} \qquad (3.11)$$

elde edilir. Burada k , n_c nin imajiner kısmı olup sönüm sabiti adını alır.

3.7.2. Kırma İndeksi

μ Magnetik geçirgenlik katsayısına, ε dielektrik sabitine ve σ elektrik iletkenliğine sahip bir ortamdan geçerken, yayılan bir radyasyon Maxwell denklemine uyar.

$$\nabla \times E = -\frac{\mu}{c}\frac{dH}{dt} \qquad (3.12)$$

$$\nabla \times H = \frac{4\pi\sigma}{c}E + \frac{\varepsilon}{c}\frac{dE}{dt} \qquad (3.13)$$

$$\nabla . H = 0 \qquad (3.14)$$

$$\nabla . E = 0 \qquad (3.15)$$

(3.12) ve (3.13) denklemlerini birleştirebiliriz.

$$\nabla \times \nabla \times E = -\frac{\mu}{c}\frac{d}{dt}(\nabla \times H) = -\frac{\mu}{c^2}4\pi\sigma\frac{dE}{dt} - \frac{\mu\varepsilon}{c^2}\frac{d^2E}{dt^2}$$

Ancak, $\nabla \times \nabla \times E = \nabla\left(\nabla . E\right) - \nabla^2 E$ olduğunu ve (3.15) denklemini göz önüne alarak,

$$\frac{d^2E}{dx^2} = \frac{\mu}{c^2} 4\pi\sigma \frac{dE}{dt} + \frac{\mu\varepsilon}{c^2} \frac{d^2E}{dt^2} \tag{3.16}$$

yazabiliriz.

(3.16) ile (3.9) denklemini kullanarak,

$$-\frac{(2\pi\nu)^2}{v^2} = i2\pi\nu \frac{\mu}{c^2} 4\pi\sigma - \frac{\mu\varepsilon}{c^2}(2\pi\nu)^2$$

veya,

$$\frac{1}{v^2} = \frac{\mu\varepsilon}{c^2} - i\frac{\mu 4\pi\sigma}{2\pi\nu c^2} \tag{3.17}$$

elde edilir. Yarı iletken malzeme söz konusu olduğunda $\mu = 1$ alınabileceğinden,

$$\frac{1}{v^2} = \frac{\varepsilon}{c^2} - i\frac{2\sigma}{\nu c^2} \tag{3.18}$$

yazılabilir. (3.11) denklemi,

$$\frac{1}{v^2} = \frac{n_c^2}{c^2} = \frac{n^2}{c^2} - \frac{i2nk}{c^2} - \frac{k^2}{c^2} \tag{3.19}$$

verir. (3.18) ve (3.19) ifadelerinin reel ve imajiner kısımları denklemleştirilirse,

$$n^2 - k^2 = \varepsilon \tag{3.20}$$

$$n.k = \frac{\sigma}{\nu} \tag{3.21}$$

elde edilir.

Şimdi n ve k yı çözebiliriz,

$$\begin{aligned} n^2 - k^2 &= (n+k)(n-k) \\ \varepsilon^2 &= (n^2 + k^2 + 2nk)(n^2 + k^2 - 2nk) \\ &= (n^2 + k^2)^2 - (2nk)^2 \\ &= (n^2 + k^2)^2 - \left(\frac{2\sigma}{\nu}\right)^2 \\ n^2 + k^2 &= \left[\varepsilon^2 + \left(\frac{2\sigma}{\nu}\right)^2\right]^{1/2} \end{aligned} \qquad (3.22)$$

(3.20) ve (3.22) denklemlerinin birleştirilmesi,

$$n^2 = \frac{1}{2}\varepsilon\left\{\left[1+\left(\frac{2\sigma}{\nu\varepsilon}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}+1\right\} \qquad (3.23)$$

$$k^2 = \frac{1}{2}\varepsilon\left\{\left[1+\left(\frac{2\sigma}{\nu\varepsilon}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}-1\right\} \qquad (3.24)$$

verir. Yalıtkan materyellerde σ sıfıra gittiğinde, n $\sqrt{\varepsilon}$ a yaklaşır ve k sabiti sıfıra gider. Böylece materyel şeffaf hale gelir.

Yarıiletkenlerin kırma indeksi ile yasak enerji aralıkları arasında empirik bir bağıntı bulunduğu ortaya çıkartılmıştır. Moss Kuralı adı verilen bu olguya göre,

$$n^4 E_y = 77 \qquad (3.25)$$

dir. Kural, n^4 değeri 30 ile 440 arasında olan tüm yarıiletkenler için geçerlidir.

3.7.3.Yansıtma Katsayısı

Yüzeye dik (normal) gelen radyasyon için radyasyon şiddetinin yansıtma katsayısına bağlılığı,

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{3.26}$$

şeklindedir. Şeffaf (transparan) bölgede, başka bir değişle k = 0 olduğunda,

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \tag{3.27}$$

olur. Eğer n = 0 ise R =1 olur ve materyel tamamen yansıtıcı hale gelir.

İster k ister n sıfır olsun her iki halde de (3.21) denklemi $\sigma = 0$ olmasını gerekli kılar. Başka sözlerle ortamda absorbsiyon bulunmaması gerekir. Eğer σ sıfır değilse materyel ne tam şeffaf ne de tam yansıtıcı olur. Kayıp absorbsiyon sabiti α ile ilgili olup (3.11) denkleminde incelemiştik. Dolayısıyla,

$$k = \frac{c\,\alpha}{4\,\pi\,\nu} \tag{3.28}$$

veya k nın (3.21) deki değerini yerine yazarak,

$$\alpha = \frac{4\,\pi\,\sigma}{n\,c}$$

elde edilir. σ büyük olduğu zaman (3.23) ve (3.24) denklemleri gösterir ki n ve k nın her ikisi de büyük ve birbirine yaklaşık olarak eşit hale gelir. Bu durumda da yansıtma 1'e yaklaşır.

3.7.4. Geçirgenlik (Transmisyon)

Geçirgenlik katsayısı, geçen gücün gelen güce oranı olarak I / I_0 şeklinde tanımlanır. Örnek x kalınlığına, α absorbsiyon katsayısına ve R yansıtma katsayısına sahip ise birinci ara yüzeye geçen radyasyon (1 - R) I_0 ikinci ara yüzeye ulaşan radyasyon (1 - R) I_0 exp (- α.x) dir ve ancak (1 - R)(1- R) I_0 exp (-α.x) kadarlık kısmı yayınlanır. İç yansımalar sonucu da bir miktar radyasyon geçiş yapar ancak şiddeti çok azalır. Tüm bunlar gözönüne alındığında toplam geçirgenlik,

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha.x)}{1-R^2 \exp(-2\alpha.x)} \qquad (3.28)$$

denklemi ile ifade edilir. α.x çarpımı büyük olduğunda paydadaki ikinci terim ihmal edilebileceğinden ,

$$T \approx (1-R)^2 e^{-\alpha.x} \qquad (3.29)$$

ifadesi yaklaşık olarak kullanılabilir.

Eğer R ve x biliniyorsa (3.28) ifadesi α için çözülebilir. Eğer R bilinmiyorsa, x_1 ve x_2 farklı kalınlıklarına sahip iki örnek için geçirgenlik ölçülerek ,

$$\frac{T_1}{T_2} \approx \exp \alpha \left(x_2 - x_1\right) \qquad (3.30)$$

ifadesinden α hesaplanabilir. Burada $T_1 = I_1 / I_0$; $T_2 = I_2 / I_0$ olduğundan I_0 ın bilinmesine gerek yoktur.

4. Elektromagnetik Spektrum

Elektromagnetik ışının özellikleri, hız, frekans, dalgaboyu ve genlik parametreleri içeren sinüs dalga modeliyle açıklanabilir.

Işık enerjisinin absorbsiyonu ve emisyonuyla ilgili olayların açıklanmasında dalga modeli başarılı olamamıştır. Bu olayların anlaşılabilmesi için, bir parçacık modeli geliştirilmiştir (Skoog, 2001). Bu modelde elektromagnetik ışın, enerjileri ışın frekansıyla orantılı olan ve foton adı verilen parçacıklar veya dalga paketlerinden oluşmuş olarak görülür. Işın, parçacıklar veya dalgalar halinde çift özelliğe sahiptir. Dalga-parçacık çift özelliği elektron, proton ve diğer temel parçacık davranışlarını açıklamada kullanılmış ve dalga mekaniği tarafında tümüyle kabul görmüştür. Elektromagnetik ışın, yayılma eksenine ve birbirlerine dik açılarda olan, aynı fazda yayılan sinüs salınımları şeklindeki elektrik ve manyetik alanların varlığı ile tanımlanır. Elektrik ve manyetik alanların tüm titreşimlerinin tek bir düzlemde olduğu durumlar düzlem polarlanmış olarak tanımlanır. Işının elektrik alan bileşeni, geçirgenlik, yansıma, kırılma ve absorbsiyon gibi çoğu olaylardan sorumludur.

Saniyede devir olarak frekans ile metre/devir olarak dalga boyunun çarpımı, yayılma hızını v_i metre/saniye olarak verir.

$$v_i = \nu\lambda_i \qquad (4.1)$$

Denklem 4.1, bir ışın demeti için, frekansının ışın kaynağına bağlı olduğu ve değişmez değerde olduğudur. Işının hızı ise geçtiği ortamın bileşimine bağlıdır. Denklem 4.1 ışının dalga boyu ortama bağlı olduğunu göstermektedir. *i* alt indisi bu bağımlılıkları ifade eder.

Işının frekansı kaynağa bağlı ve değişmez olduğundan, ışının boşluktan başka bir ortama geçerken dalgaboyu küçülmelidir (Denklem 4.1). Bu etki monokromatik bir görünür ışın demeti için denklem 4.2'deki gibi gösterilir.

$$c = \nu\lambda \qquad (4.2)$$

Dalga sayısı (ν), santimetre cinsinden dalga boyu tersi olup, elektromagnetik ışının başka bir tanımlamasıdır. ν , için cm^{-1} birimi kullanılır. Dalga

sayısı kızılötesi spektroskopide yaygın olarak kullanılır. Işının frekansı, dolayısıyla enerjisi ile doğru orantılıdır. Böylece

$$v = kv' \qquad (4.3)$$

yazabiliriz. Burada *k* ortama bağlı orantı sabitidir (Denklem 4.1). Işının gücü *(P),* belli alana saniyede düşen ışın enerjisidir; ışın şiddeti (I) ise birim katı açı için ışın gücüdür. Bu büyüklükler genliğin karesiyle ters orantılıdır.

Elektromagnetik spektrumda bölgeler dalgaboyu ve frekans aralığını içerir. Bu bölgeler, ışın tiplerini oluşturma ve algılama yöntemlerine göre belirlenmiştir. İnsan gözünün algılayabildiği görünür bölge, diğer bölgelere göre küçük bir aralığı kapsamaktadır. Görünür bölgeyle birlikte, insan gözünün algılayamadığı morötesi ve kızılötesi bölgelerinde içeren spektrokimyasal yöntemlerin tümü genellikle optik yöntemler olarak anılır. Üç spektrum bölgesinde de kullanılan cihazların ortak özellikleri ve her üç ışın türünün maddeyle etkileşmesinin değerlendirilmesi benzerlik gösterir. (Özdeş S. 2005)

4.1 Görünür Ve Kızılötesi Bölge

Spektrumun kızılötesi bölgesi, ışının 0,78 ile 100 μm dalga boylu kısmını kapsar.

Moleküler maddeler için kızılötesi absorbsiyon, emisyon ve yansıma spektrumları, spektrumların moleküllerin bir titreşim veya dönme enerjisi seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişmelerden kaynaklandığı varsayılarak açıklanabilir. Düşey eksen geçirgenlik, yatay eksen ise dalga sayısı olup birimi cm^{-1}'dir. Son üretilen cihazlarda bir mikrobilgisayar kullanılarak geçirgenlik veya absorbsiyona karşı dalga sayısı veya dalgaboyu şeklinde çıktı almaya elverişli biçimde programlanabilirler.

Dalga sayısı, hem enerji hem de frekansla doğru orantılı olduğundan, kızılötesi spektroskopide genellikle doğrusal dalga sayısı skalası kullanılmaktadır. Büyük dalga sayılı aralıkları, daha küçük dalga sayılarının gösterildiği aralıkların yarısı kadar bir aralıkta gösterilmektedir.

4.2 Titreşim/Dönme Geçişleri

Titreşim enerji seviyeleri de kuantumlu olup birçok molekül için kuantum halleri arasındaki enerji farkları orta kızılötesi bölgededir. Her bir titreşim hali birkaç dönme enerjisine sahip olduğundan dolayı, gazların kızılötesi spektrumu birbirine yakın çizgi serilerinden ibarettir. Öte yandan katı ve sıvılarda dönme çok sınırlı olduğundan böyle numunelerde ayrı ayrı titreşim/dönme çizgileri görülmez; onun yerine sadece biraz geniş titreşim pikleri görülür.

4.3 Titreşim Ve Dönme Sırasında Dipol Değişmeleri

Kızılötesi ışınlar, morötesi, görünür ve x-ışınları ile ilgili elektronik geçişlerin hepsini oluşturacak kadar enerjili değildir. Bu nedenle kızılötesi ışınının absorbsiyonu, çeşitli titreşim ve dönme halleri arasındaki enerji farklarının küçük olması yüzünden daha çok moleküler yapılarla sınırlıdır.

Bir molekülün kızılötesi ışını soğurabilmesi için titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur.

Dipol moment, yük merkezleri arasındaki uzaklık ve yük farkının büyüklüğündeki farka bağlıdır. Örneğin; hidrojen klorür gibi bir molekülün etrafındaki yük dağılımı, klorun hidrojenden daha çok elektron yoğunluğuna sahip olması nedeniyle simetrik değildir. Bu nedenle hidrojen klorürün belli bir dipol momenti vardır ve bu moleküle polar molekül denir. Hidrojen klorür molekülü titreşirken, dipol momentindeki değişme sonucunda, ışının elektrik alanı ile etkileşebilecek bir alan meydana gelir. Işının frekansı molekülün doğal titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin genliğinde bir değişme meydana getiren net bir enerji alış-verişi gerçekleşir; bu da ışının absorbsiyonu demektir. Benzer şekilde asimetrik moleküllerin ağırlık merkezi etrafında dönmesi, ışınla etkileşebilen periyodik bir dipol değişimi meydana getirir.

O_2, N_2 ve Cl_2 gibi homonükleer türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişme olmaz. Bu nedenle böyle bileşikler kızılötesi bölgede absorbsiyon yapmazlar. Bu tip birkaç bileşik hariç, diğer bütün moleküler türler kızılötesi ışınını soğururlar.

4.4. X- IŞINLARI

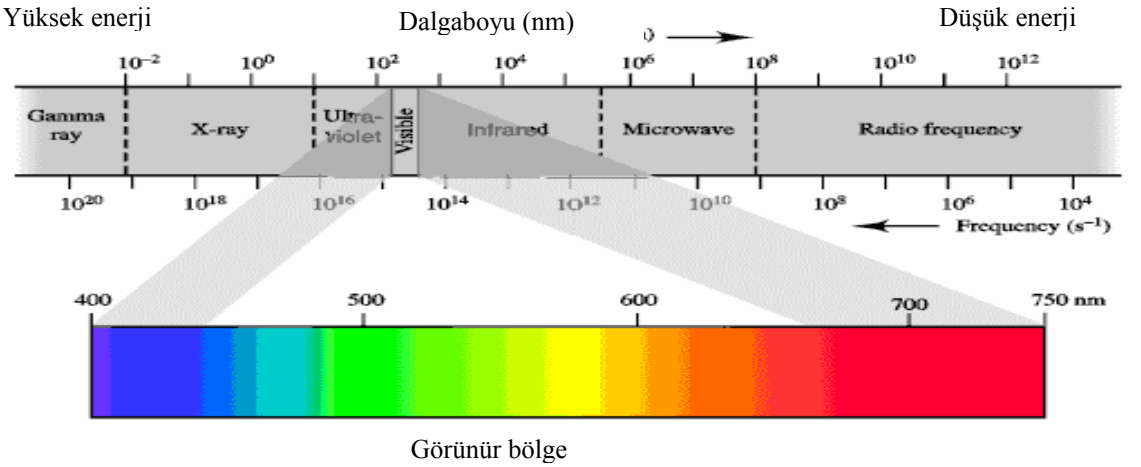
4.4.1. X- Işınlarının Tanımı ve Özellikleri

Yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleriyle meydana gelen,10^{-5} A° ile 100 A° dalga boylu elektromanyetik dalgalardır. 10 A^0 dalga boylu X-ışınları çok hafif elementlerin K band spektrumlarını teşkil ederler (BERTİN, 1975).

Fotonların, elektronlara enerji aktarılabileceğini fotoelektrik olayı göstermektedir. Bu olayın tam karşıtı, yani, hareket eden bir elektronun kinetik enerjisinin bir kısmı veya hepsinin fotona dönüştürülmesi X ışınlarının oluşum mekanizmasını vermektedir.

Elektromanyetik ışımadan dolayı X- ışınları çift karakterlidir. Dalga ve tanecik özelliği gösterirler. Fotoelektrik olayı, Compton saçılması, gaz iyonizasyonu ve sintilasyon tanecik özellikleri ile; hız, polarizasyon ve koherent saçılma ise dalga özellikleriyle açıklanabilir (BERTİN, 1975).

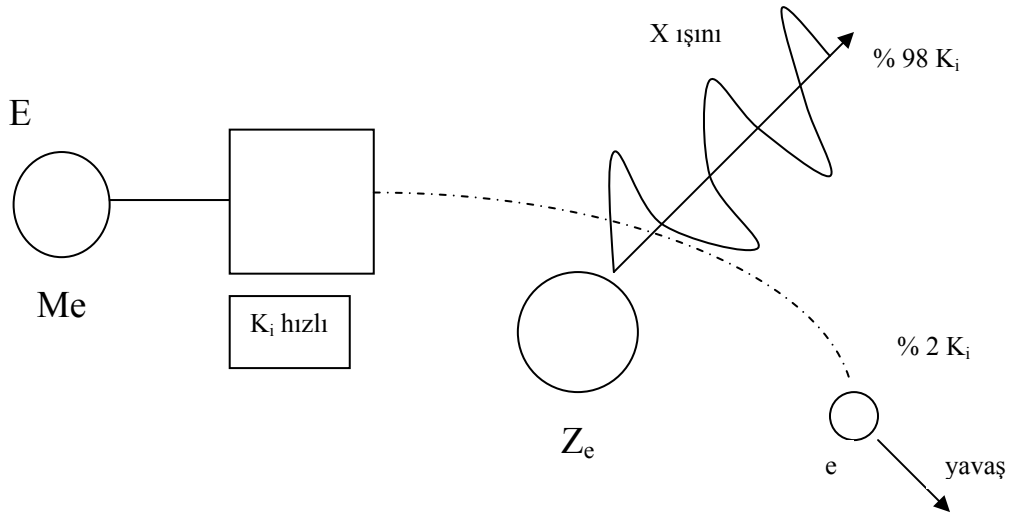
X ışınları kaynaktan çıktıktan sonra sapmadan yayılırlar. Elektrik ve manyetik alanın etkisi ile sapmazlar. X-ışınlarının bu özelliği yüklü tanecikler olmadıklarını gösterir.



Şekil4.1 Elektromanyetik spektrum

4.4.2. X Işınlarının Oluşumu

Sürekli X ışınları, elektronlar, protonlar veya **α** parçacıkları gibi yüksek enerjili yüklü parçacıkların ağır çekirdeklerin Coulomb alanından geçerken enerji kaybetmeleri sonucu meydana gelirler. Bu etkileşmeden elektronun ışıdığı enerji, sürekli spektrum veya Bremstrahlung (frenleme ışıması) spektrumu olarak adlandırılır(BERTİN, 1975).



Şekil4.2. X- ışınlarının oluşumu

4.4.3. X- Işınlarının Soğurulması

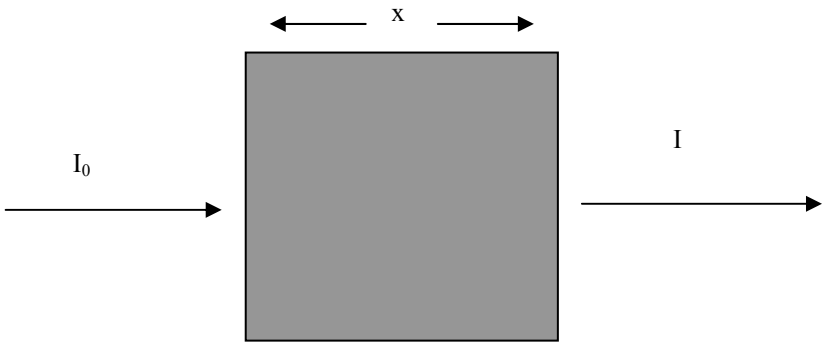
Maddenin küçük bir dx kalınlığında absorblanan dI ışın şiddeti, bu kalınlığa giren I şiddeti ile orantılıdır.

$$\frac{dI}{dx} = -\mu I \qquad (4.4)$$

Burada I, X-ışınlarının şiddeti,(μ) X-ışınlarının enerjisine ve maddenin cinsine bağlı olan lineer soğurma katsayısıdır. Eksi işareti, x kalınlığı arttıkça şiddetin azalmasından dolayı konulmuştur. Denklem (4.4) ün integrali alındığında,

$$I = I_o e^{-\mu x} \qquad (4.5)$$

Bu denklemde I, x kalınlığını geçen ışının şiddeti, I_0 ise başlangıçta gelen X ışınının şiddetidir.



Şekil4.3 X ışınlarının numuneden geçişi (Bertin, 1975)

4.4.4. X- Işını Spektrometreleri

X ışını spektrometreleri, karakteristik çizgi şiddetlerinin ölçülebilmesi ve numuneden gelen çok enerjili ışın demetini enerjisine göre ayırmayı sağlar. Bir spektrometrenin, çizgilerin ayrılması için yeterli ayırma gücüne sahip olması gerekir. Aynı zamanda spektrometre, ilgilenilen dalga boyu ve enerji bölgesinde ölçüm yapabilme imkanı sağlamalıdır. Bu nedenle spektrometre seçiminde dört önemli faktör vardır;

-Ayırma gücü
- Karakteristik pik
-Temel sayma seviyesi
-Enerji veya dalga boyu aralığı

Bu faktörlerin hiçbiri birbirinden bağımsız değildir. Örneğin; ayırma gücünün sabit tutulması, mutlak pik şiddetinin düşmesine neden olur. Bir spektrometrenin ayırma gücü, onun çizgileri ayırma kabiliyeti olarak tarif edilir. Ayırma gücü, herhangi bir kaynak-dedektör mesafesinde kalibre edilmiş kaynaklarla tayin

edilebilir.

X- ışını spektrometreleri iki kısımda incelenmektedir.

1- Dalga boyu dağılımlı spektrometreler (WDXRF)

2- Enerji dağılımlı spektrometreler (EDXRF)

Dalga boyu dağılımlı spektrometreler enerji dağılımlılardan % 50 oranında daha hassastırlar. Enerji dağılımlı spektrometreler enerji aralığındaki tüm elementleri aynı anda ölçebilirken, dalga boyu dağılımlı sistemler sadece programlanmış oldukları elementleri ölçebilirler. Bu iki özel sistemde çok yüksek hassasiyete ve aşırı düşük konsantrasyonlu veya çok düşük boyutlu numuneler ile çalışma imkanlarına sahiptirler. Dalga boyu dağılımlı sistemlerde ayırma gücü, analiz edici kristalin açısal dağılımına ve kolimatör diverjansına bağlıdır. Bu sistemlerde ayırma gücü 10-100 eV aralığındadır. Enerji dağılımlı sistemlerde ise ayırma gücü dedektöre ve dedektör amplifikatörüne bağlıdır.

Enerji dağılımlı spektrometreler, uyarıcı kaynak, dedektör ve sayma sistemlerinden oluşurlar. Bu sistemlerde dedektörler genel olarak, Si(Li) veya Ge(Li) şeklindedir. Veriyi oluşturmak, pulsları birbirinden ayırmak ve belirlemek için çok kanallı analizör kullanılır. Enerji dağılımlı sistemlerin ayırma gücü yaklaşık olarak dedektörünkine eşittir ve bu yüzden bu sistemlerde dedektör seçimi çok önemlidir.

Dalga boyu dağılımlı spektrometreler bir kristal ve bir sayıcıdan meydana gelen tek kanallı analizör olarak kullanılabileceği gibi birçok kristal ve dedektörden meydana gelen çok kanallı spektrometre olarak da kullanılabilir. Bu durumda elementler eş zamanlı olarak ölçülebilir. Bu spektrometre sistemi, bir X ışını tüpü, bir numune tutucu, bir birincil kolimatör, bir kristal ve ardışık sayıcılardan oluşur.

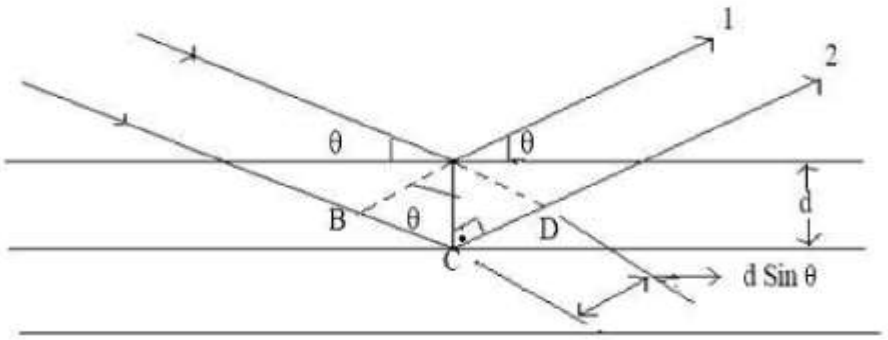
Enerji dağılımlı sistemler, dalga boyu dağılımlı sistemlere nazaran iki önemli avantaja sahiptir. ilk avantajı numuneden emisyon spektrumunu aynı zamanda oluşturması ve göstermesidir. İkinci avantajı ise, mekanik olarak kullanım kolaylığıdır [Şahin, 1998].

4.4.5. X-Işını Difraksiyon Metodu

Bragg kanunu:

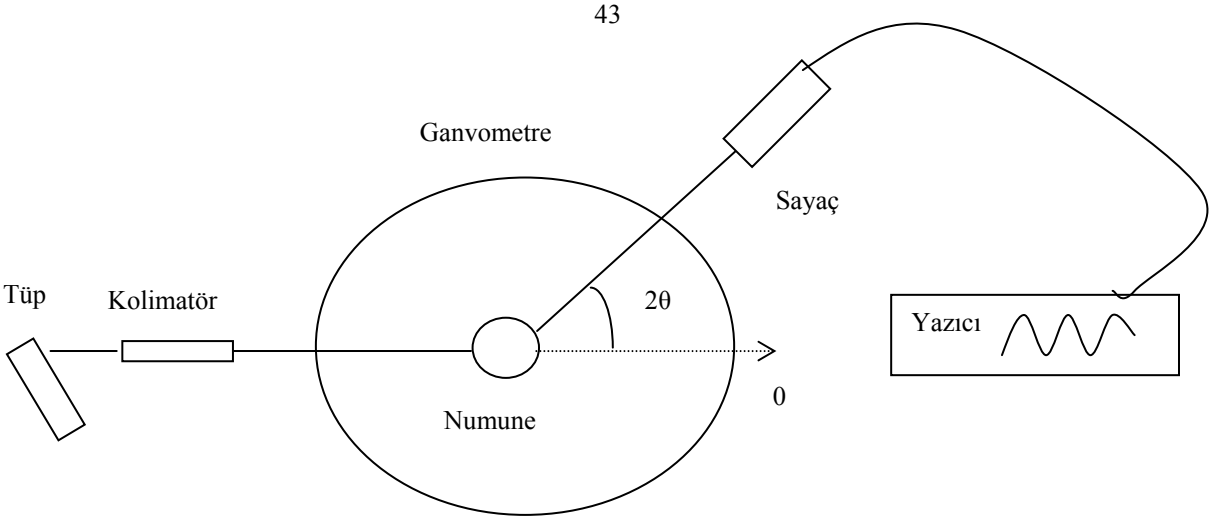
2dsin Θ= $n\lambda$ (Bragg kanunu) (4.6)

şeklinde bulunur. Burada d düzlemler arası uzaklık, Θ düzlemle yapılan açı ve n ise pozitif sabit sayılar olup (1, 2, ...) dalga boyunun tam katlarını ifade eder. Bragg kanunu $\lambda < 2d$ olması halinde gerçekleşir. Bragg kanunu kristal örgüde ortaya çıkan periyodikliğinin sonucudur. Bir kristal üzerine düşen her tek renkli bir ışın için Bragg kanunu gerçekleşmez. Bu şartın gerçekleşmesi için Θ açısı ya da λ dalga boyu sürekli olarak değiştirilmelidir. Bu değişkenlerin belirli değerleri için Bragg kanunu sağlanır.



Şekil4.4. Bragg Kanunu

X-ışını difraksiyon metodu ile toz veya kristal yapı analizi yapılabilmektedir. Tek kristal uygulamalarında Bragg metodu olarak da bilinir. Günümüzde kullanılan modern X-ışını (XRD) cihazları bilgisayar kontrollü olup, sonuçlar çok hassas bir şekilde tespit edilebilmektedir. Bir XRD analizinde sonuçlar şiddet-açı diyagramı şeklinde verilmektedir. Elde edilen sonuçlar, analiz edilen malzemenin mikro yapısı hakkında da ipuçları verir. Örneğin çok ince taneli bir malzemenin analizinde kırınım çizgilerinin genişliği artar. Yani tane boyutu küçüldükçe kırınım çizgileri kabalaşır. Bu kabalaşmanın ise kırınım çizgisinin yarı maksimum genişliği şeklinde ölçülmesi adet olmuştur [Cullity, 1978].



Şekil4.5. X-ışını Difraktometresi [Cullity, 1978]

4.4.6. X-Işını Floresans Uygulama Teknikleri

4.4.6.1. Nitel analiz (Kalitatif analiz)

Nitel analiz genel olarak numune içindeki elementleri belirlemek için kullanılır. Herhangi bir spektral analiz yönteminde olduğu gibi, bir grup spektral çizgi bir elementi temsil eder. X- ışınlarıyla tahribatsız analiz yapılırken sonuçlar nitel olarak ortaya çıkar.

Enerji dağılımlı spektrometrelerde her element için elde edilen çizgilere karşılık gelen kanal numaraları belirlenir. Bu kanal numarası elementin enerjisine karşılık gelir. Sonunda elde edilen enerji-kanal numarası grafiğinin denklemi enerji kalibrasyon denklemidir. Bu kalibrasyon denklemi y= mx + n şeklindedir. Burada m grafiğin eğimi, y enerji, x de kanal numarasıdır.

4.4.6.2. Nicel analiz (Kantitatif analiz)

Nicel analiz bir numunedeki elementlerin yüzde olarak oranının belirlenmesidir. Enerji dağılımlı spektrometrelerde nicel olarak analiz yapılabilmektedir. Nicel analizlerde üç ana basamak vardır. Önce analizi yapılacak numune hazırlanır, sonra numune uygun seviyelerde uyarılır ve yayınlanan floresans ışınımının şiddeti ölçülür, son olarak ölçülen şiddet yüzde olarak elementel

konsantrasyona dönüştürülür.

X-ışını floresans spektrometresinde katı, sıvı ve toz halindeki numuneler analiz edilebilir. Toz numuneler, ince bir tabaka halinde mylar film üzerinde veya basınçla tablet haline getirilerek analiz edilebilir.

Analizlerde ortaya çıkan soğurulma-artırma etkileri ‘’Matris Etkisi‘’ olarak adlandırılır. Matris etkisi, matrisin kimyasal bileşiminden meydana gelir. Matris etkisini azaltmak için kullanılan metotlar,

1-Standartla karşılaştırma metodu

2-Matris seyreltme metodu

3-Standart ekleme ve seyreltme metotları

4-İnce film metodu

5-Matematiksel düzeltme

Standartla karşılaştırma metodunda numunelerden elde edilen numune çizgi şiddeti, numuneler gibi aynı veya benzer matris şekline sahip standartlardan elde edilen numune çizgi şiddetleriyle karşılaştırılır.

Analizde kullanılan standartların konsantrasyonunu ve numune pik tepe şiddetlerini kullanarak lineer kalibrasyon doğrusu elde edilir. Bu doğru,

$$I_p = mC + I_B \qquad (4.5)$$

ile verilir. I_p tepe şiddeti, C konsantrasyon, m kalibrasyon faktörü, I_B birim zaman ve konsantrasyon başına sayımdır.

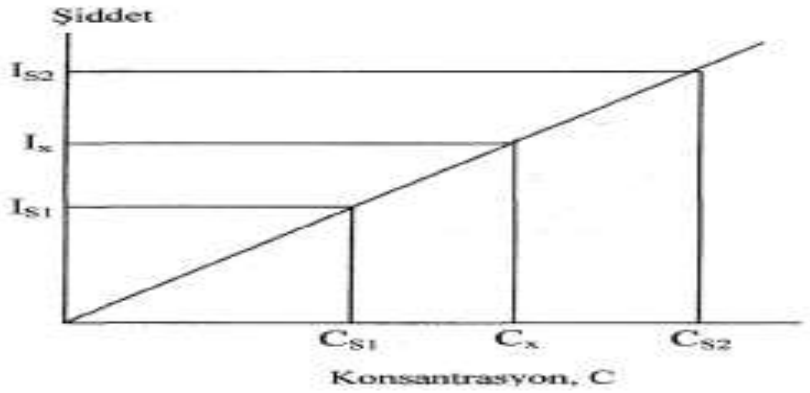
Numune, içindeki numune konsantrasyonu x, iki standart S1 ve S2 arasında

bulunuyorsa lineer bir doğrudan,

$$C_X = C_{S1} + \frac{I_X - I_{S1}}{I_{S2} - I_{S1}} (C_{S2} - C_{S1}) \qquad (4.6)$$

Cx numune konsantrasyonu bulunur. Lineer doğru Şekil4.6.' de gösterilmektedir. Eğer kalibrasyon doğrusu lineer değilse, standart metodu aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\frac{[(I_{S1}/I_{S2})(C_{S2}/C_{S1})]-1}{C_{S2}-C_{S1}} = \frac{[(I_{S1}/I_X)(C_X/C_{S1})]-1}{C_X - C_{S1}} \qquad (4.7)$$



Şekil4.6. Kalibrasyon doğrusu

Numune matrisinin numune şiddeti üzerindeki etkisi iki şekilde olur. Birincisi matrisin kimyasal yapısından doğan soğurma artırma etkisi, ikincisi ise numunenin partikül büyüklüğü ve yüzeyinden doğan homojenlik etkisidir.

Floresans şiddeti partikül büyüklüğü ile ilgili olduğundan, numunenin çok iyi olup homojen hale getirilmesi gerekir. Partikül büyüklüğü ve diğer matris etkilerinin ortadan kaldırılması için, numune ve standardın aynı partikül büyüklüğüne ve matrise sahip olmaları gerekir.

4.5. Yapı analizi

Yapı analizi numunelerdeki kristal yapının belirlenmesidir. Difraksiyon olayı bu çalışma için uygundur. X ışını toz difraksiyon analizi ile mineral yapısı hakkında bilgi edinilebilir. Yapı analizi X-ışını floresans spektrometresinden elde edilen element analizi verileriyle desteklenerek yapılır. Numunedeki elementlerin hangi yapıda olduklarını belirler.

5. SİMETRİ VE DÖNME

5.1. Simetri

Moleküller simetri özelliklerine göre sınıflandırılır. Bu gruplandırmada bir simetri işlemi uygulanınca molekülün durumunda ve özelliklerinde bir değişme olup olmadığı dikkate alınır. Simetri işlemi uygulandığında molekül ilk durumu ile aynı duruma gelebiliyorsa molekülün bu işleme göre simetrik olduğu söylenir.

Bir molekülü veya iyonu başlangıç durumundan ayırt edilemeyen başka bir duruma getiren işleme simetri işlemi denir. Üzerinde simetri işlemi uygulanan nokta, eksen veya düzleme de simetri elemanı denir.

Simetri elemanları; nokta, düzlem, eksen gibi geometrik niceliklerdir. Bir molekülün tüm simetri işlemleri bir grup oluşturur. Molekülleri simetri özelliklerine göre az sayıda gruplar içinde sınıflandırabiliriz.

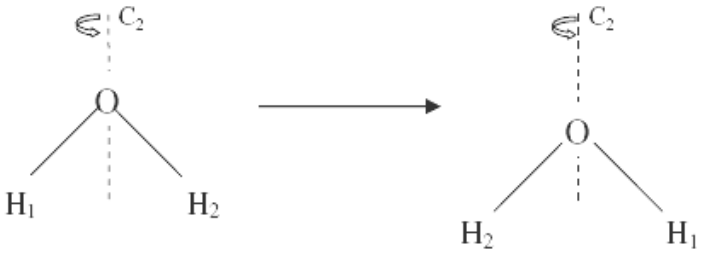
Mesela su molekülü oksijenden geçen eksen çevresinde 180° döndürüldüğünde ayırt edilemeyen bir başka duruma gelir.

Dönme işleminin sembolü C dir Dönme açısı 360°nin tam sayılı askatlarıdır ve $\Theta = 360/n$ ile bulunur. Burada n sayısı 360° ye varmak için dönme işleminin kaç kere yineleneceğini gösterir. Gösterimi C_n şeklindedir. Su molekülü için bu işlem iki kez yinelendiği için simetri işleminin sembolü C_2 olmalıdır. Başka tür simetri işlemi ve bunlara karşılık gelen 5 tane simetri elemanı vardır.

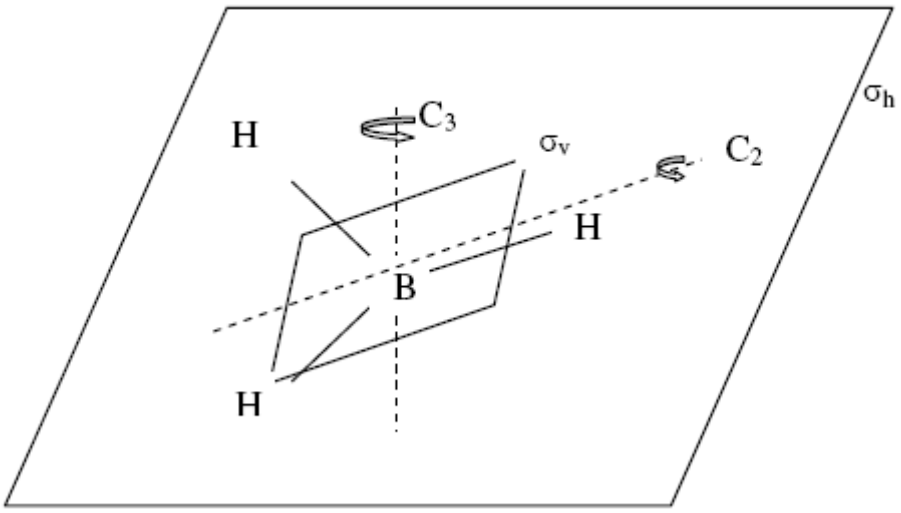
5.1.1. Dönme işlemi ve simetri elemanları

5.1.1.1. Dönme ekseni, C_n

Çevresinde yalnızca dönme işleminin yapıldığı eksendir. Örneğin; 180° döndürüldüğünde başlangıçtakinden ayırt edilemeyen duruma gelen bir su molekülü (Şekil 5.1) C_2 eksenine göre simetriktir. Yine BH_3 molekülü gibi H atomları arasında 120° açı bulunan bir molekülde C_3 dönme ekseni ve buna dik C_2 dönme eksenleri bulunur (Şekil5.2). Bu gibi moleküllerde katsayısı en yüksek olana (C_3) ana eksen denir.



Şekil5.1 Su molekülünde dönme ekseni



Şekil5.2 BH_3 molekülünde simetri elemanları

5.1.1.2. Simetri düzlemi, σ

Eğer bir molekülün kendisi ile ayırt edilemeyen ayna görüntüsü, molekülün bütün kısımlarının bir düzleme göre yansıması alınarak yapılabiliyorsa, bu düzleme simetri düzlemi denir. Simetri düzlemi, ana ekseni içeriyorsa, bu düzleme düşey düzlem denir ve σ_v ile gösterilir.

5.1.1.3.Yansıma noktası, i

Eğer molekülün herhangi bir noktasından başlayan bir doğru bu merkezi geçtikten sonra eşit uzaklıkta ilerlediğinde ayırt edilemeyen bir noktaya geliyorsa molekülün bir yansıma noktası vardır denir.

5.1.1.4.Dönme-yansıma Ekseni, S_n

Bu simetri işleminde molekül önce bir eksen etrafında döndürülür. Sonra bu eksene dik bir düzlem üzerinde yansıması alınır. Bu işlemler sonucunda molekül ayırt edilemeyen bir hale geliyorsa, molekülde bir dönme yansıma ekseni vardır denir. Bu eksen S_n ile gösterilir.

5.1.1.5.Özdeşlik, E

Bu işlem sonucunda molekül ilk durumuna gelir. C_1 işlemi böyle bir işlemdir. Bu molekülün 360° döndürülmesi anlamına gelir. Bu işlem sonucunda molekül ilk durumuna gelir, yani değişmez. Buna göre C_1 özdeşlik elemanıdır. Bütün cisimlerde özdeşlik elemanı vardır.

Örneğin suda C_2 iki kere uygulanır ve molekül ilk duruma gelir. Bu durumda $C_2xC_2=C_2^2=E$ yazılabilir. Yine amonyakta C_3, üç kere uygulandığında molekül ilk durumuna gelir. Bu durumda $C_3xC_3xC_3=C_3^3=E$ yazılabilir.

5.1.2. Nokta grupları

Eğer cisim üzerinde uygulanan simetri işlemleri cismin bir noktasını, örneğin ağırlık merkezini, değiştirmiyorsa bu simetri işlemlerinden oluşan gruba nokta grubu denir. Ortak noktada kesişen simetri elemanları (Tablo 5.1) nokta grubu oluşturur. Örneğin su molekülünde E,C_2 ve $2\sigma_v$ simetri elemanları vardır. Bu dört simetri elemanını içeren nokta grubu C_{2v} sembolü ile gösterilir.

$$C_{2v}: E, C_2, 2\sigma_v$$

Yine aynı biçimde amonyakta E, C_3 ve bu eksenden geçen üç σ_v düzlemi vardır. Molekülün nokta grubu Tablo 5.2' deki gibidir.

Triklinik	Yok
Monoklinik	Bir tek ikili dönme ekseni
Ortrorombik	Iki dik düzlem veya üç karşılıklı dik ikili dönme ekseni
Tetragonal	Bir tek dörtlü dönme ekseni veya dönme yansıma ekseni
Rombohedral	Bir tek üçlü dönme ekseni veya dönme yansıma ekseni
Hekzagonal	Bir tek altılı dönme ekseni veya dönme yansıma ekseni
Kübik	Dört üçlü dönme ekseni(kübün diagonal eksenleri boyunca)

Tablo.5.1. Kristal sistemlerinde simetri elemanları

Monoklinik	**Nokta Grubu**	**Schoenflies Sembolleri**	**1**	**[010]**		
	2 *m* *2/m*	**C_2** **$C_s(C1_h)$** *C2h*	Hayır Hayır Evet	**2** *m* *2/m*		
Hekzagonal	**Nokta Grubu**	**Schoenflies Sembolleri**	**1**	[100]	**[110]**	[001]
	6 **6** *6/m* 622 *6mm* 6 *m2* *6/mmm*	C_6 *C_{3h}* D_6 *C_{6v}* **D_{6h}**	**Hayır** **Hayır** Evet **Hayır** **Hayır** **Hayır** Evet	**1 1 1** **2** *m* *m* *2/m*	1 1 1 2 *m* *m* *2/m*	**6** **6 =3/m** *6/m 6 6* 6 6

Tablo 5.2. Her bir kristal sınıfı ile beraber seviyelendirilmiş. 32 kristalografik nokta gruplarının simetrisi.

C_{3v}: E, C_3, $3\sigma_v$

BF_3 molekülünde ana eksen C_3 tür. Bu eksene dik üç tane C_2 ekseni vardır. Ana eksene dik bir σ_h yatay düzlemi vardır. Ayrıca C_3 ve C_2 eksenlerinin her birinden geçen üç tane σ_v düşey düzlemi vardır. Ana eksen C_3'e dik σ_h düzlemi olduğundan bir tane dönme yansıma ekseni S_3 vardır. Bunların oluşturdukları nokta grubu D_{3h} sembolü ile gösterilir ve aşağıdaki gibidir,

D_{3h}: E, C_3, $3C_2$, σ_h, S_3, 3 σ_v

Eğer ana eksenlere dik C_2 eksenleri varsa nokta grubu D sembolü ile gösterilir. Nokta grubunun σ_h yatay düzleminin bulunması D sembolünün altına h indisi yazılarak belirtilir.

Nokta grupları C grubu, D grubu ve özel grup olmak üzere sınıflandırılır. Özel grup yüksek simetrili tetrahedral (Td), oktahedral (Oh) ve ikozohedral (Ih) nokta gruplarını içerirler.

Bir molekülün nokta grubunun bilinmesi o molekülde hangi simetri işlemlerinin yapılabileceğini gösterir. Moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında infrared (IR) spektroskopisinden yararlanılır. IR spektrumlarında gözlenen soğurma bantları, molekülün değişik titreşim hareketlerinden ileri gelir. Farklı atom ve grupların titreşimleri farklı enerjilerde soğurma bandı verebilecekleri gibi, aynı grubun farklı titreşim hareketleri de farklı enerjilerde soğurmalara neden olabilir. Moleküllerin titreşim hareketleri ile ilgili enerjiler ışık spektrumunun IR bölgesindedir. Hangi titreşim hareketlerinin spektrumdaki hangi bantlara karşılık olduğunu bulabilmek için molekül simetrisinin bilinmesi gerekir. Bu nedenle özellikle IR spektrumlarının açıklanmasında nokta grubunun ve simetri elemanlarının bilinmesinin önemi büyüktür.

Kristallerde toplam 32 adet simetri sınıfı vardır. Bu sınıflar 7 kristal sistemine her sistemin sahip olabileceği en basit simetri elemanları cinsinden bölünür ve ortaya çıkan durum Tablo 5.2'teki gibidir.

6. SPEKTROSKOPİ

6. Spektroskopi

Elektromagnetik ışımanın madde ile etkileşimini konu alan bilim dalına spektroskopi denir. Elektromagnetik ışıma ile madde arasındaki farklı etkileşimlere dayanılarak geliştirilen spektroskopilerden bazılarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz. X-ışını, kızılötesi spektroskopisi (IR), morötesi ve görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS), Raman spektroskopisi (RS), Mössbauer spektroskopisi (MS), elektron ve spin rezonans spektroskopisi (ERS), Auger spektroskopisi (AS),...

Elektromagnetik dalgaların hepsi aynı hızla (ışık hızı: $3x10^8$ m/s) yayılır ve bir elektromagnetik dalga, yayılma doğrultusunda birbirine dik düzlemler içinde elektriksel ve magnetik bileşenlerden oluşur. Spektroskopik çalışmalarda bir elektromagnetik dalganın daha çok elektriksel bileşeni önemlidir (Erdik, 1998).

Spektroskopinin temelleri, 1665–1666 yıllarında bir ışığı bir prizmadan geçirerek kırmızıdan mora doğru yedi renge ayıran Newton tarafından atılmıştır. Einstein tarafından ileri sürülen bu kurama göre ışınlar birer kütlesiz parçacık olan fotonlar şeklinde yayılmaktadır ve enerjisi hv'dür (Sarıkaya, 2000).
Spektroskopik yöntemlerde Lambert-Beer yasasına göre soğurmalar gerçekleşir.

6.1. Atomik spektroskopi

Atom ve iyonların absorpladığı ışınların dalga boyları belirlenerek atomik absorbsiyon spektroskopisi geliştirilmiştir. Her atomun absorpladığı karakteristik ışınların dalga boyu farkına dayanılarak atomik absorbsiyon spektroskopisi (AAS) ile kimyasal analiz yapılmaktadır.

6.2. Moleküler spektroskopi

Dönme titreşim ve elektronik enerji düzeyleri arasındaki yan yana geçişlerden kaynaklanan moleküler spektrum, yalnızca elektronik enerji düzeyleri arasındaki geçişlerden kaynaklanan atomik spektrum yanında çok daha karmaşıktır. Çizgileri açık olarak görülebilen atomik spektruma çizgi spektrumu çizgileri iç içe girdiğinden dolayı

kolaylıkla çözülemeyen moleküler spektruma ise şerit spektrumu denilmektedir.
Bir molekül için dönme, titreşim ve elektronik hareketleri içine alan bir Schrödinger denklemi yazılabilir. Bu denklem değişkenlerine ayrılamadığından tam çözülemez. Max Born ve Oppenheimer katkısı az olan bazı küçük terimleri ihmal ettikten sonra Schrodinger denklemini değişkenlerine ayırmayı başarmışlardır. Bu yoldan ele geçen üç diferansiyel denklemin çözümünden sırayla E_r dönme enerjisi E_v titreşim enerjisi ve E_e elektronik enerjiyi yaklaşık olarak bulmuşlardır. Bu üç tür enerjinin $E = E_r + E_v + E_e$ şeklinde toplamından molekülün toplam enerjisine geçilmektedir.

6.3. Saf dönme spektrumu

Moleküllerdeki dönme hareketleri uzak kızıl ötesi ve mikrodalga ışınları ile uyarılmaktadır. Bu nedenle saf dönme spektrumları küçük moleküllerde uzak kızıl ötesi spektroskopisi büyük moleküllerde ise mikrodalga spektroskopisi ile belirlenmektedir. Yalnızca kalıcı dipol moment olan moleküller saf dönme spektrumu vermektedir. Çünkü yalnızca kalıcı dipol momenti olan moleküller elektromagnetik alan ile etkileşebilmektedir. Buna göre $D_{\infty h}$ nokta grubuna giren N_2 ve C_2H_2 gibi simetri merkezine sahip moleküller saf dönme spektrumu vermediği halde $C_{\infty V}$ nokta grubuna giren HF ve HCN gibi simetri merkezine sahip olmayan moleküller saf dönme spektrumu vermektedir.

6.4. Titreşim - Dönme (IR) Spektrumları

İçerdikleri atom sayısı A olmak üzere doğrusal moleküller (3A – 5) düzlemsel ve uzaysal moleküller ise (3A – 6) değişik titreşim hareketi yapmaktadırlar.

Moleküldeki bağların gerilmesine neden olanlara gerilme titreşimleri bağlar arasındaki açıların değişmesine neden olanlara ise gerinme titreşimleri denir. Enerjileri aynı olan farklı konumlardaki titreşimlere dejenere titreşimler denir. Örneğin karbondioksidin birbirine dik düzlemler üzerindeki gerinme titreşimleri birbiri ile dejeneredir.

Enerjileri aynı olan dejenere titreşimlerin titreşim frekansları da aynıdır.

Dönme geçişlerini de içine alan geçişlerine ilişkin bantlar, elektromagnetik spektrumun kızılötesi bölgesinde ortaya çıkmaktadır. IR spektrumlarındaki ise dönme enerji düzeyleri arasındaki geçişleri göstermektedir. Başka bir deyişle IR spektrumundan titreşim ve dönme geçişlerinden kaynaklanan çizgilerin frekansları ya

da dalga sayıları ayrı ayrı okunabilmektedir.

Gaz fazındaki moleküller sıvı fazdakilere göre daha kolay dönebildiğinden gaz fazından alınan IR spektrumundaki bantların ince çizgileri sıvı fazdan alınanlar göre daha keskindir. Bu nedenle, sıvı faz ya da çözeltiden alınan IR spektrumlarının bantları içindeki çizgiler genişleyerek bir şerit görünümü almaktadır.
Spektrum çizgilerinin frekansları işlevsel gruplarının bilinen karakteristik frekansları ile karşılaştırılarak incelenen örnek analiz edilir.

6.5.Görünür Bölge Spektroskopisi

Görünür bölge elektromagnetik spektrumun 400-800 nm bölgesine karşılık gelir. Frekansı 10^{14} mertebesinde olan görünür (VIS) ışınlarla molekülün dönme ve titreşim hareketleri yanında elektronları da uyarılmakta elde edilen spektrumdan, çekirdekler arası uzaklık ve bağların kuvvet sabitleri, elektronik enerji düzeyleri arasındaki farklar ve bağ enerjileri belirlenmektedir. (Sarıkaya, 2000).

6.6.Kızılötesi (IR) spektroskopisi

Kırmızıötesi ışıma, elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında bulunur. 10^{12} - 10^{14} Hz arasında değişen kızılötesi ışınlarla moleküllerin dönme hareketleri yanında bağların kuvvet sabitleri de bulunmaktadır. Moleküler maddeler için kızılötesi soğurma, ışıma ve yansıma spektrumları, spektrumların bir titreşim ve dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişmelerden kaynaklandığı varsayılarak açıklanabilir.

Kızılötesi ışınlar, görünür ve X ışınlarındaki geçişleri oluşturacak kadar enerjili değildir. Bu nedenle kızılötesi ışınım soğurulması, çeşitli titreşim ve dönme halleri arasındaki enerji farklarının küçük olması yüzünden daha çok bant içerisindeki geçişlerle sınırlıdır. Titreşim ve dönme hareketi sonucunda numunenin kızılötesi ışınımı soğurması için, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir (Skoog vd., 2001). Bunu şöyle açıklayabiliriz:

Hook yasasına göre; nokta yükler olarak düşündüğümüzde atomların titreşmesi sonucu molekülün bir dipol momenti vardır. Elektromagnetik ışıma bu yükleri polarize eder ve titreşme sırasında nokta yükler denge durumundan uzaklaştıkça sistemin polarizasyonu ve dipol momenti de değişir. Dipol momentin değişmesi yeni

bir alternatif elektrik alan doğurur. Bu alanın değeri, belli bir frekans ile periyodik olarak değişirse bu alan Elektromagnetik ışıma ile etkileşir. Eğer elektromagnetik ışımanın frekansı, sistemdeki (atom grubu veya molekülün bir bölümü veya tümü) dipol moment değişikliğinin yol açtığı alternatif elektriksel alanın frekansına eşit olursa, titreşme kuantum düzeyi uyarılır ve ışıma soğurulur. Yani, ışıma sistemde dipol moment değişikliğine yol açmazsa soğurulmaz (Erdik, 2001).

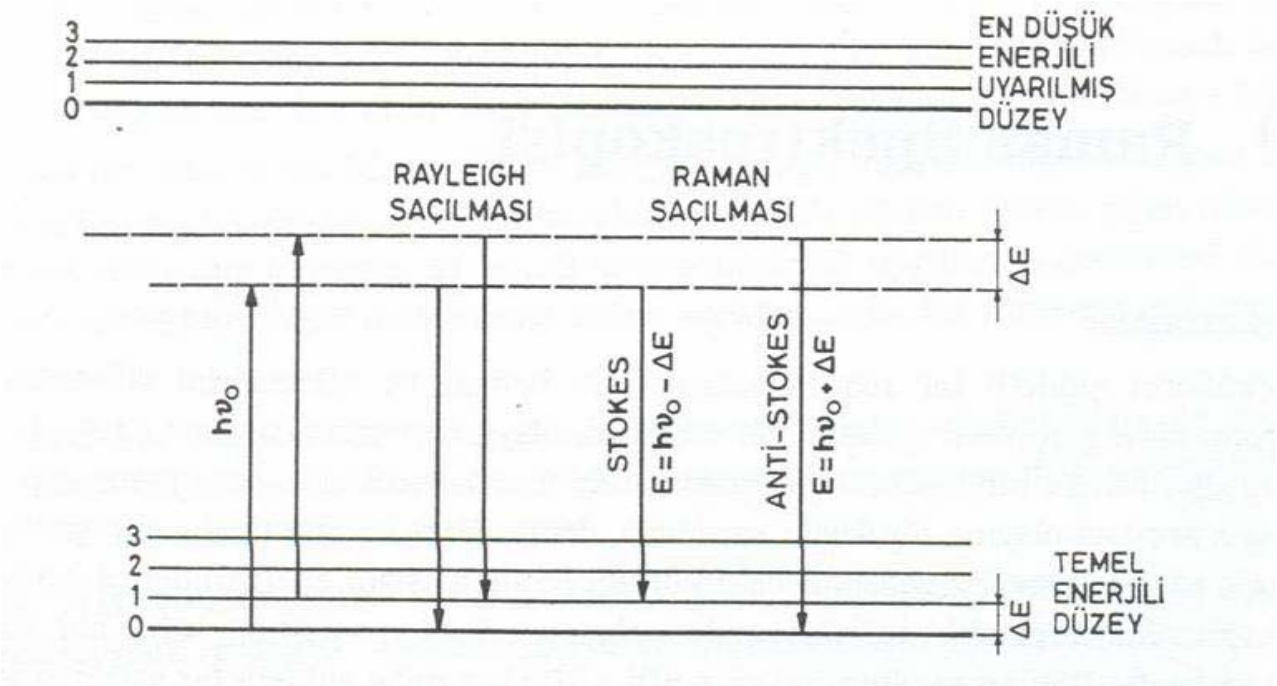
6.7. Raman Mikrospektroskopisi

Çalışma İlkesi olarak bir numunenin görünür bölge veya yakın IR monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlarımasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorbsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra, saçılan ışığın çok az bir kısmı olan elastik olmayan saçılma olayına ise Raman saçılması adı verilir. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre 10^4 - 10^5 kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığınkine göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalgaboyuna göre saçılan ışığın dalgaboyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak özellikle son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yönteme Lazer Raman Spektroskopisi adı da verilir.

Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizine uygulanır.

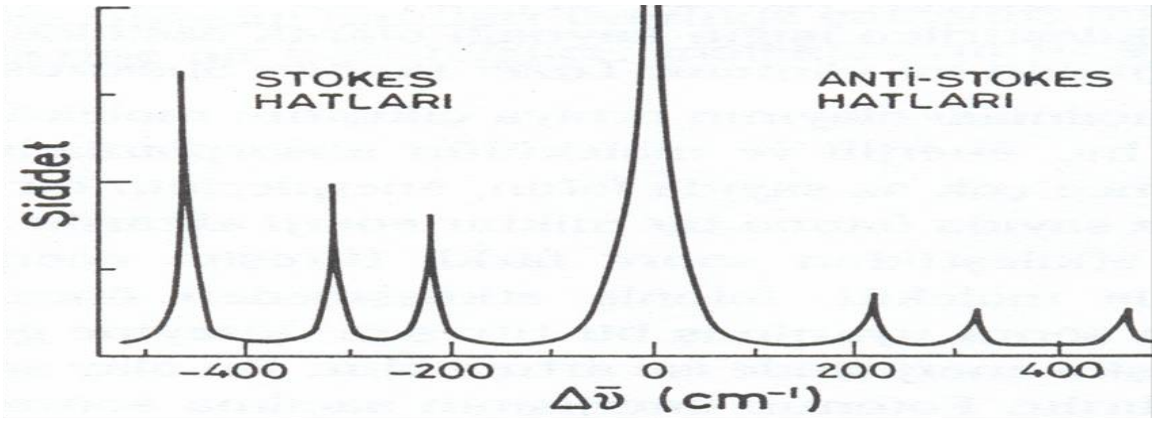
Şekil 6.1 de Raman saçılması olayının ortaya çıkışının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi görülmektedir. $h\nu_o$ enerjili ve molekülün absorplamadığı bir foton

molekül ile etkileştiğinde saçılmadan önce çok az sayıda foton enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar.



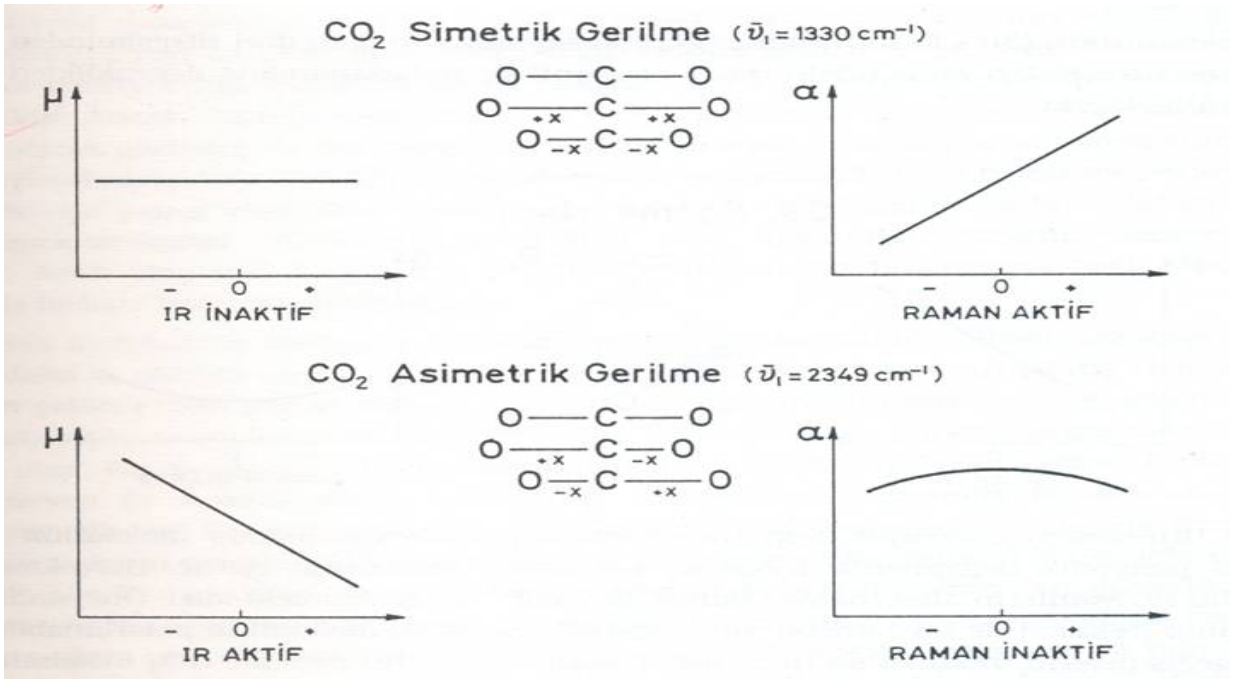
Şekil6.1 Stokes ve Anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile açıklanması

Stokes türü saçılma hatları Rayleigh hattına göre daha negatif Δν değerlerinde, Anti-Stokes türü saçılma hatları ise pozitif Δν değerlerinde gözlenir. Bir molekülde gözlenen Raman hatlarının mutlak Δν değerleri hattın Stokes veya Anti-Stokes türü olmasına bağlı olmayıp her iki durumda da aynıdır



Şekil6.2 Rayleıgh Saçılması

Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşmesine girebilmesi için molekülün titreşimi sırasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi yani periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması gereklidir. Raman hatlarının şiddeti, titreşen molekülün fotonla etkileşirken oluşan polarlanabilme değişim hızının karesi ile orantılıdır.



Şekil6.3 Doğrusal CO_2 molekülünün simetrik ve asimetrik gerilme ve eğilme titreşimleri sırasında molekülün dipol momentinde (μ) ve polarlanabilmesinde (α) oluşan değişmeler görülmektedir.

6.7.1. Normal Raman Piklerinin Şiddeti:

Normal bir Raman pikinin şiddeti veya gücü, molekülün polarizlenebilirliğine, kaynağın şiddetine, aktif grubun derişimine ve bir dizi diğer faktöre karmaşık şekilde bağlıdır. Absorbsiyonun yokluğunda, Raman emisyonunun gücü kaynağın frekansının dördüncü kuvvetiyle artar, ancak UV ışınlamasının ışınla bozunmaya yol açtığından bu bağıntıdan pek yararlanılmaz.

Raman çizgilerinin şiddetleri genelde aktif türlerin derişimleri ile doğru orantılıdır.

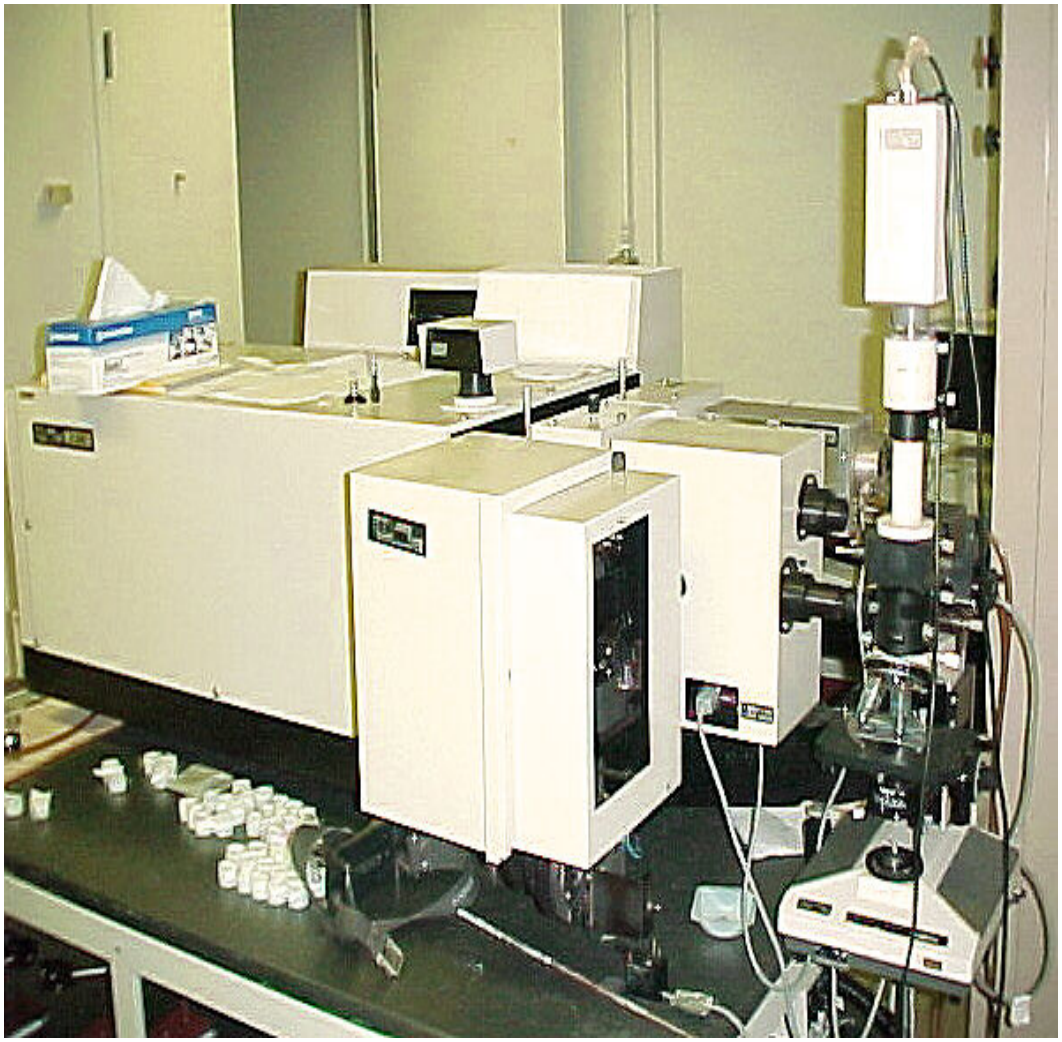
Molekül ile etkileşen fotonun enerjisi, molekülün absorplayacağı foton enerjisinden daha az olduğu durumda oluşan Raman hatlarının şiddetleri çok azdır. Eğer

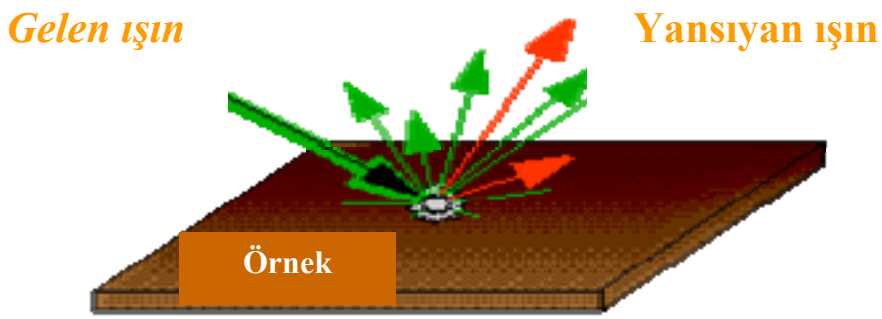
molekülün saçacağı ışığın enerjisi molekülün absorplayacağı fotonun enerji değerine çok yakın ise, saçılan ışığın şiddetinde büyük bir artış olur. Bunun temel nedeni, saçılan ışığın şiddetinin saçılan ışığın frekansının dördüncü kuvveti ile orantılı olarak artmasıdır. Bu yönteme rezonans Raman spektroskopisi **(RRS)** denir. Normal Raman spektroskopisi ile ancak saf sıvı ve katılar ile çok derişik (0,10 M) çözeltilerden sinyal alınabilirken, rezonans Raman spektroskopisi ile 10^{-6} M gibi çok seyreltik çözeltilerle bile Raman kaymaları ölçülebilir. Yöntemde gerçekleştiren bu duyarlık artışına ek olarak, bu tür bir uygulamada yöntemin seçimliliği de artar, çünkü rezonans Raman spektrumunda sadece ışığı absorplayan kromofor grubun rol aldığı titreşimlere ait bantların şiddeti artar. Böylece, çok karmaşık bir yapıya sahip moleküllerin sadece kromoforlarla ilgili kaymaları gözlenir ve bunların Raman spektrumları daha basit bir biçimde elde edilir. Rezonans Raman spektroskopisi, floresans özelliği olan moleküller için uygun bir yöntem değildir. Floresans ışıması, Raman saçılmasına göre çok daha şiddetli olduğundan Raman hatları ile örtüşür ve ölçümü güçleştirir.

Floresans özelliğine sahip moleküllere Raman spektroskopisinin uygulanabilmesi için Stokes hatları yerine Anti-Stokes hatlarının ölçülmesi gerekir, çünkü bir moleküle ait Anti-Stokes hattı o molekülün floresans bandından daha büyük frekanslardadır ve bunlar birbirleri ile örtüşmez. Anti-Stokes hatları normal yoldan ölçüldüğü zaman, çok zayıf hatlar oldukları için genellikle kullanılmazlar. Öte yandan, koherent Anti-Stokes Raman spektroskopisi **(CARS)** adı verilen bir yöntemle Anti-Stokes hatlarının şiddetleri arttırılabilir. Bu yöntemde örneğe şiddetli iki lazer ışıması birden gönderilir. Bunlardan birisinin yaydığı ışının frekansı sabit olup ikincisinin frekansı değiştirilebilmektedir.

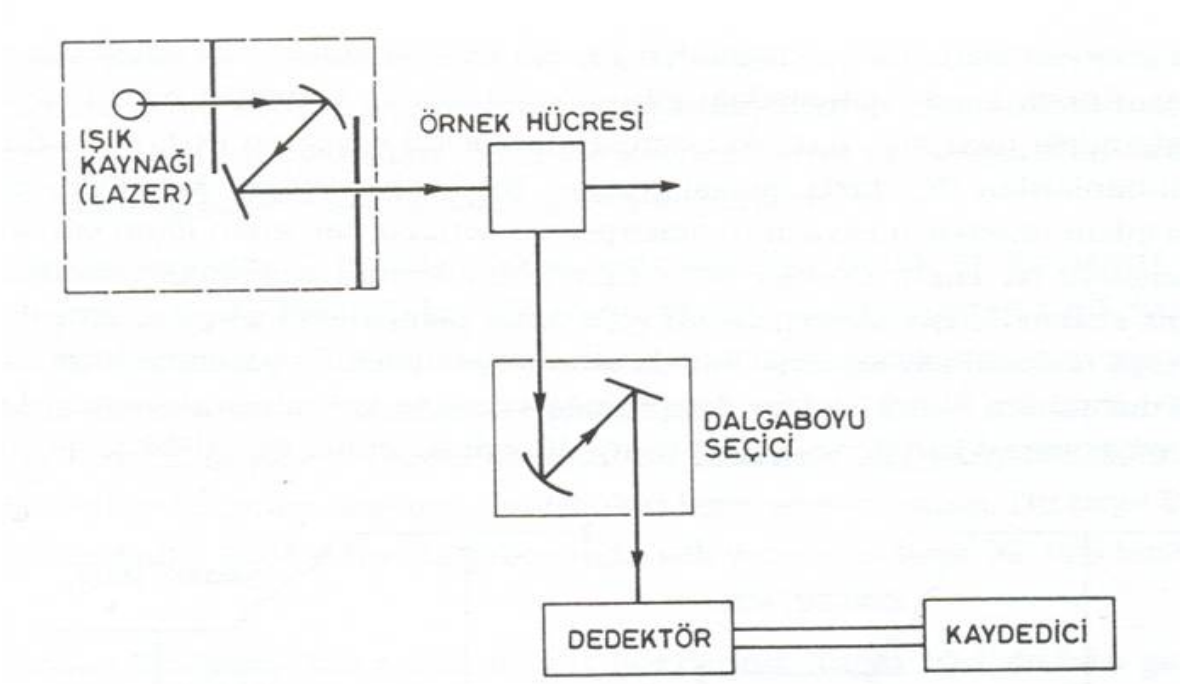
Raman spektroskopisinde kullanılan, alet floresans spektroskopisinde kullanılana çok benzer. Bunların aralarındaki en önemli fark ışık kaynağıdır. Raman spektroskopisinde ışık kaynağı olarak genellikle lazerler kullanılmaktadır.

Raman spektrofotometre 3 ana bileşenden oluşur. Bu bileşenler, lazer kaynağı (ışın), numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometre. Raman saçılma sinyali Rayleigh saçılma sinyalinden zayıf olduğundan spektrometrenin iyi olması gerekir.





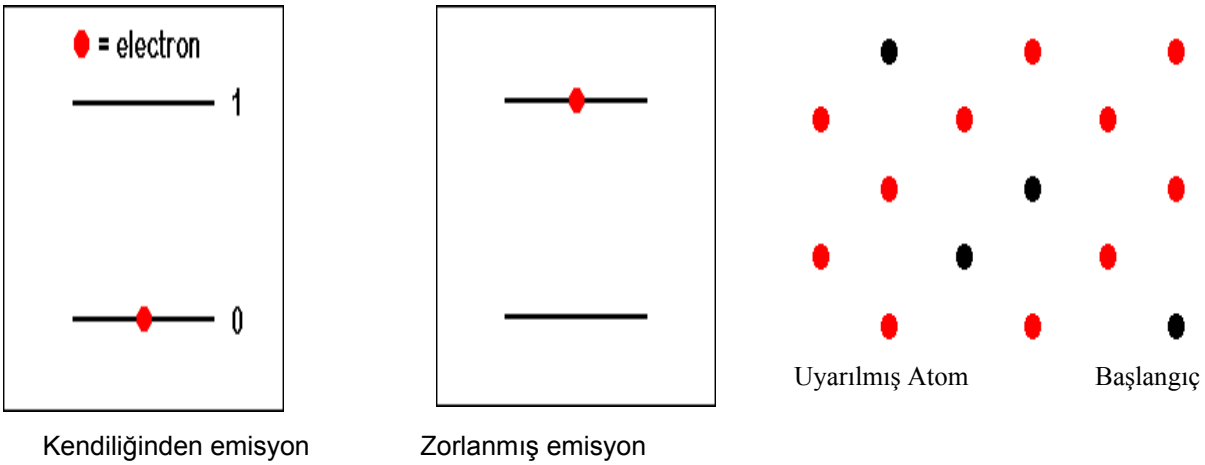
Şekil6.4 Raman Spektroskopisinde Kullanılan Araç e Gereçler



Şekil6.5 Raman Spektroskopisinin şematik gösterimi

Işık Kaynakları olarak lazer kullanılır.

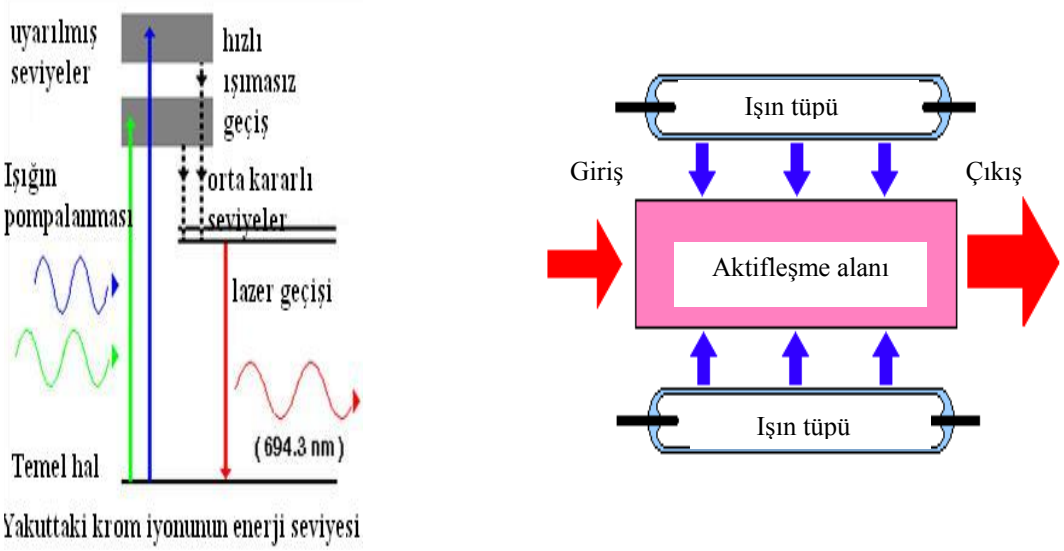
Lazer (L.A.S.E.R.), zorlanmış emisyon ile ışık çoğaltılması anlamına gelen "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation" sözcüklerinin baş harflerinden türetilmiş bir kısaltmadır. UyarıImış enerji düzeyinde bulunan bir atom veya molekül kendiliğinden bir ışık emisyonu yapabileceği gibi, uyarılma enerjisine eşit enerjili bir fotonla etkileşerek de ışık emisyonuna zorlanabilir. Şekilde, uyarılmış molekülün yapabileceği bu iki tür emisyon olayı görülmektedir.



Şekil6.6 Raman Spektroskopisinde uyarılma olayının şematik gösterimi

Üç molekül uyarılmış altı molekül temel haldedir. Gelen 3 foton absorplanınca 3 uyarılmış molekül oluşurken, 2 molekül de 2 foton yayarak temel hale döner. Yani emisyon absorbsiyondan küçük olur. İkincisinde ise emisyon absorbsiyondan büyük olur.

Zorlanmış emisyon olayında yayılan ışığın şiddeti (I), sistemi emisyona zorlayan ışık şiddetine göre (Io) daha fazladır (I > Io). Ayrıca zorlanmış emisyon sonucu yayılan fotonlar, sistemi emisyona zorlayan fotonlarla aynı fazda ve aynı yöndedir (koherent ışıma). Lazer ışıması, uyarılmış duruma getirilen sistemin kendiliğinden yaydığı ışınları kullanarak emisyona zorlanması ile ortaya çıkar. Lazerde ışığın yükseltilmesi için, uyarılmış emisyon ile oluşan foton sayısının, absorbsiyon sonucu tüketilen foton sayısından büyük olması gerekir. Bu şart uyarılmış durumda bulunan tanecik sayısının, düşük enerjili seviyede bulunanlardan daha büyük sayıda olması halinde sağlanacaktır.



Şekil6.7. Lazer olarak katı hal lazeri yakut kristali (esas olarak Al_2O_3 ten oluşmuştur, %0,05 oranında Cr(III) içerir)

6.7.2.Analitik Uygulamalar

Raman spektroskopisi yöntemi ile katı sıvı ve gaz örnekler incelenebilir. Katı ve sıvı örnekler bir kapiler cam veya kuvartz tüpte tutularak spektrumu çekilir. Lazer ışıması ile temasta olan örnek bozunmuyorsa oluşan yerel sıcaklık artışlarını önlemek için örneğin döndürülmesi veya bir pompadan gönderilen bir sıvı ile soğutulması gerekebilir.

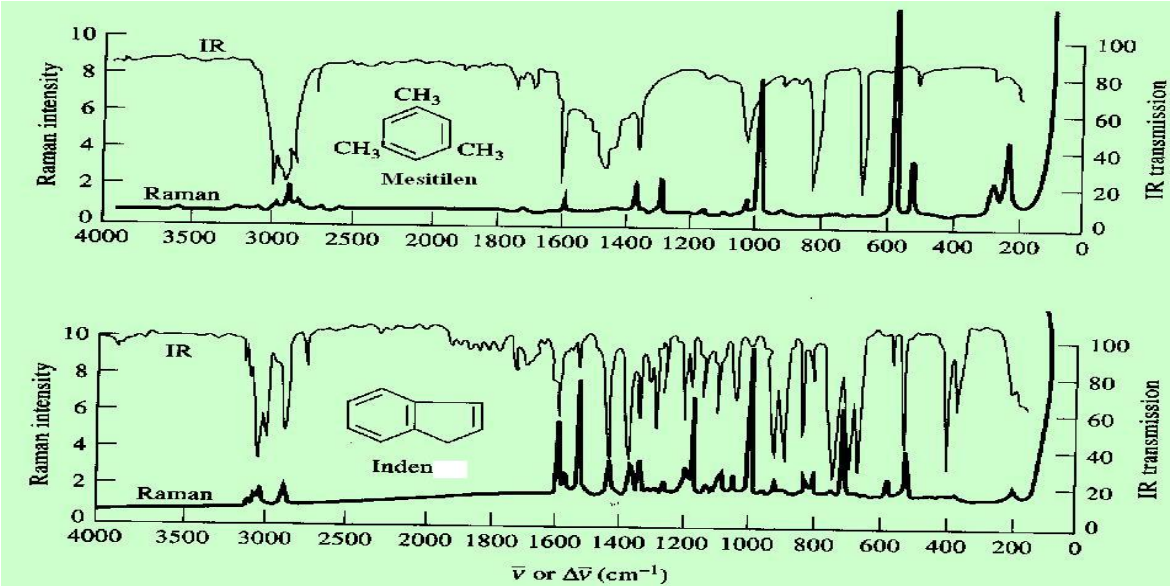
Raman spektroskopisi yöntemi ile daha çok nitel analiz yapılır. Bu amaçla izlenen yol infrared spektrumlarının yorumunda izlenen yola benzer. Bir molekülün Raman ve infrared spektrumlarının birlikte değerlendirilmesi ile nitel analiz daha kolaylaşır.

Moleküllerin yapısında bulunan -C=C-, -C≡C-, -N=N-, -S-S-, -C-O-C- türü titreşimler ile halkalı bileşiklerde gözlenen halka daralması halka genişlemesi titreşimi oldukça şiddetli Raman hatlarının gözlenmesine yol açar. Böylece infrared spektrumunda şiddeti az olan bu bantlar Raman yöntemi ile rahatça ölçülebilir.

İnfrared spektroskopisinde kullanılan CS_2, CCI_4, $CHCl_3$ gibi organik çözücüler Raman spektroskopisinde de kullanılabilir. Ancak bu çözücülerin kendi Raman kaymaları değerlerinin bilinmesi gereklidir. İnfrared spektroskopisinde çözücü olarak kullanılamayan su, Raman spektroskopisinde sık kullanılır. Su moleküllerinin neden olduğu Raman hatları oldukça zayıftır. Suyun bu yöntemde kullanılabilen bir çözücü olması, birçok biyokimyasal ve farmasotik maddenin nitel analizinde infrared yönteminin aksine büyük bir kolaylık sağlar. Raman spektroskopisi yönteminin infrared spektroskopisi yöntemine göre bir başka üstünlüğü de aynı aletle hem yakın ,hem normal , hem de uzak infrared bölgelerindeki bilgilerin elde edilebilmesidir. Bilindiği gibi, infrared spektroskopisinde bu üç bölge için aletin parçalarının ayrı ayrı özelliklere sahip olması yani farklı spektrometrelerin kullanılması gerekir. Yakın infrared ve uzak infrared spektrofotometrelerinin bulunmadığı laboratuvarlarda Raman spektrofotometresi ile gerekli spektroskopik bilgiler edinilebilir.

Normal Raman spektroskopisi yöntemi, nicel analiz için çok yaygın olarak kullanılmaz. Ancak RRS ve yüzey Raman yöntemleri ile duyarlık çok fazla arttırılabildiğinden bu yöntemler nicel analizde uygulama alanı bulmuşlardır. Floresans özelliğe sahip moleküllerin Raman kaymalarının elde edilmesi normal yöntemle mümkün değildir. Ancak, daha önce de vurgulandığı gibi, floresans özelliğe sahip

moleküllerin Raman spektrumunu elde etmek için CARS yöntemi kullanılır. Floresans özelliği olan moleküllerin Raman spektrumu floresans etkisinden arınmış olarak Fourier Transform Raman (FTR) spektrometresi ile de elde edilebilir.



Şekil6.8. Mesitilen ve inden in IR ve Raman spektrumlarının karşılaştırılması

Floresansa neden olan kısa dalgaboylu lazer yerine daha uzun dalgaboylu bir lazer kullanıldığında saçılmanın şiddeti dalgaboyunun dördüncü kuvveti ile orantılı olarak azalmasına rağmen FTR yönteminin duyarlığı çok fazla olduğundan Raman kaymaları kolayca ortaya çıkartılabilir.

6.8. Konfokal Mikrospektroskopi

Prensipleri 1955'de M.Minsky (MIT, ABD) tarafından bulunmuştur ve 1980'den beri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu metot X-Y düzleminde yaklaşık olarak 0.51 mikronluk bir yanal çözünürlük ve Z- düzleminde yaklaşık 1 mikron'luk bir derinlik çözünürlüğü sunar. Malzemelerin mikro yapısını incelemek için geliştirilmiş olan birçok dolaylı metot bulunmaktadır. Konvensiyonel metotlarda numune homojen olarak aydınlatılmakta ve bu nedenle de tüm numune alanından aynı anda kümülatif olarak bilgi alınmaktadır. Bu durumda odak dışında kalan unsurlardan da istenmeyen sinyallerin gelmesi söz konusudur. Konfokal metotta,

aydınlatmanın ve bilgi toplamanın yapıldığı alan aynıdır ve 1 mikrondan daha küçük bir çapa sahiptir. Lazer ışınım odaklanması ve saçılan radyasyonun toplanması aynı objektifle yapılır. Derinlik seçiminin dedektör önüne konulan bir iğne deliği apertürle yapılması mümkündür. İncelenen filmin iki tarafının polisajlı olması gerekli değildir ve analiz için bir yüzey kullanılır. Malzemenin lokal bir noktada üç boyutlu görüntüsünü verir. X-Y-Z doğrultularında tarama yapılarak X-Y düzleminde 400 μm'lik bir bölgenin haritası elde edilebilir. EM ve SEM metotları ile karşılaştırıdığında daha basit, daha ucuz, kullanıcı için daha kolay ve tahribatsız bir analiz yöntemidir.

Konfokal Spektro-Mikroskopisi, çözelti veya kristal halindeki biyolojik makro moleküllerin yüksek bilgi içeriğiyle karakterizasyonu; farklı sulu çözeltilerin incelenmesi ve karakterizasyonu; polimerler ve diğer organik moleküllerde, kalite, oryantasyon ve kristaliniteyi ölçmede yaygın kullanım; farklı tıbbi tablet ve çözeltilerin üretiminde on-line kontrol amaçlı kullanım; farklı polikristalin filmlerin morfolojisini incelemede son derece faydalı; farklı malzemelerdeki mekanik stresleri karakterize etmede yaygın kullanım; çeşitli koşullar altında depolanmış Amorf karbon filmlerin spektroskopik analizinde son derece faydalı; tek moleküler spektroskopi de dahil olmak üzere nano partiküllerin ve nano boruların (nanotubes) karakterizasyonunda son derece bilgi verici; hızlı ve tahribatsız bir analiz metodu olarak aynı malzemenin politiplerini ayırt etmede ve politiplerin dağılımının 3-D haritasını çıkarmak için kullanılır. Bu spektrometre ile polimerler, sıvılar, sıvı kristaller ve diğer malzemelerin mikro optik özelliklerinin ölçümü yapılabilmektedir. Katarakt ameliyatlarında göz merceği yerine ve kontakt lens gibi kullanılan (intraokular lensler) polimer esaslı (PMMA, HEMA vb.) malzemelerin mikro optik özellikleri Konfokal Spektroskopisi yöntemi ile incelenebilir ve bu malzemeler için çok önemli olan optik özelliklerin 3-boyutlu haritası çıkarılabilir. Bu sistem ile, ince filmler ve nano-kristaller için eksiton gap enerjileri ile politipler arasındaki ilişkiler kantitatif olarak ortaya konulabilir. Tabakalar arasındaki zayıf etkileşimin elektronik (fotoluminesans) ve titreşime (Raman) spektra için ne derece önemli olduğu açığa çıkarılabilir.

Raman efekti araştırmaları için kullanılacak lazerler malzemenin yasak bandı (forbidden gap) enerjisinden daha düşük olmalıdır. Aynı lazerler malzemenin yasak bandından daha yüksek enerjiye sahip olduğunda ise Foto-ışınım (Fotoluminesans)

ölçümlerinde kullanabilmektedir.

Malzemelerin mekanik hareketi için çok hassas piezoelektrik kontrollü "masalar" kullanılmaktadır. Lazer ışınım odaklamak ve gerekli doğrultuda malzemeye yönlendirmek için çeşitli kuartz mercekler, kristal tutucular, nötr optik filtreler vb. optik ve mekanik parçalar kullanılmıştır.

6.9. Lüminesans

Herhangi bir cins enerji sağlandığında bir katıdan radyasyon salınımı yapma işlemi genel olarak "lüminesans" (parıldama) olarak adlandırılır ve uyarma yollarına göre Fotolüminesans, Katodolüminesans ve Elektrolüminesans gibi alt gruplara ayrılabilir. Kullanılan enerji tipinden bağımsız olarak Lüminesans işleminin son halinde, E_1 ve E_2 olarak adlandırılan enerji seviyeleri arasında bir elektronik geçiş olacaktır. Uyarma mekanizması kapatıldığında parıldamanın E_1 ve E_2 enerji seviyeleri arasındaki geçişin ömrüne eşit bir zaman daha devam etmesi durumuna floresans, söz konusu sürenin beklenenden daha uzun olmasına ise fosforesans adı verilir.

Enerji seviyelerinin iki ana tipi birbirlerinden, aktivatör iyonunun durumu göz önüne alınarak, karakteristik ve karakteristik olmayan isimleriyle ikiye ayrılır. Karakteristik lüminesansta uyarma enerjisi genelde aktivatör iyonuna çok hızlı bir şekilde (10 nanosaniyeden daha az) aktarılır. Karakteristik olmayan lüminesans maddelerinde aktivatör ve aktivatör ortakları genelde bir arada bulunurlar. Bunlar maddede alıcı ve verici (akseptör ve donor) enerji seviyelerini oluştururlar. Söz konusu maddelerde lüminesans işlem süresi daha fazla olarak gözlemlenir.

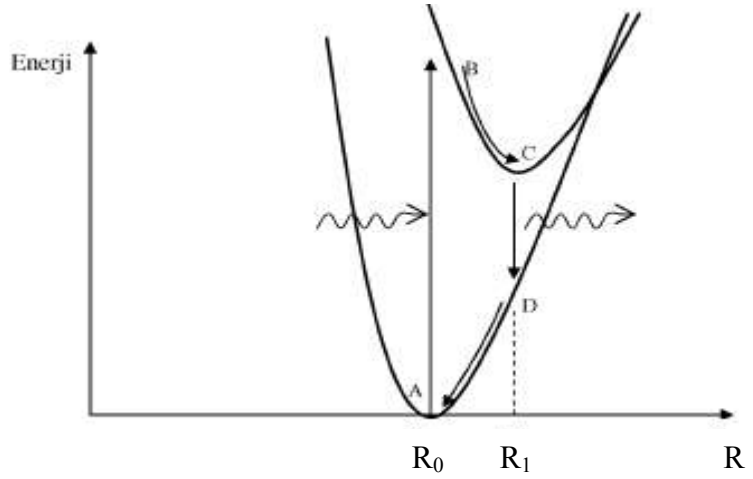
6.9.1. Fotolüminesans

Fotolüminesans işleminde enerji kristale bir fotonun soğurulmasıyla aktarılır. Karakteristik lüminesans maddelerinde, aktifleyici iyonun kendi doğrudan fotonu soğurur. Böylece, salınmada olduğu gibi soğurmada da aynı enerji seviyeleri içerildiğinden soğurma ve yayma dalga boylarının özdeş olmaları beklenebilir. Esasında, salma dalga boyunun, soğurma spektrumunun tepe değeriyle karşılaştırıldığında spektrumun kırmızı bölgesine kaydığı gözlenmiştir. "Stokes kayması" olarak adlandırılan bu olay, aktifleyici iyonlarının enerji seviyeleri üzerinde etraftaki kristal örgüsünün titreşimlerinin etkisi hesaba katılarak aydınlatılabilir. Son bahsedilen aktifleyici iyonlar, Cr^{3+} ve Mn^{2+} örneklerinde olduğu

gibi, pozitif yüklü olmalarına rağmen kesin yük durumu, içinde bulunulan maddeye bağlıdır. Daha açık olarak, her bir aktifleyici iyonunun pozitif yüklü ve çevredeki altı eş mesafeli iyonun R mesafesinde negatif yüklü oldukları varsayılmaktadır. Ayrıca, grubun en önemli titreşim modunda, çevreleyen altı negatif iyonun radyal ve aynı fazda titreşirken aktifleyici iyonun durgun kaldığı da varsayılmaktadır.

Elektrostatik etkileşmeler sebebiyle aktifleyici iyonun enerji seviyelerinin konumu R'ye bağlıdır. İki enerji seviyesi için bu değişmeyi gösteren bir şematik diyagram Şekil6.9'da gösterilmektedir.

Aktifleyicinin taban durumunda, R için en mümkün değerin R_0 (minimum enerji konumu) olduğunda, foton soğurulmasını inceleyelim: Foton soğurma çok hızlı bir işlemdir ve çevreleyen iyonların titreşimi göz önüne alındığında çok kısa bir sürede oluşur. Böylece, enerji seviyesi diyagramında işlem bir dikine geçiş ile temsil edilebilir. (R'nin sabit olduğu varsayımıyla) Uyarılmış seviyeye geçişten hemen sonra çevreleyen iyonlar bu hal için kendi konumlarında olmayacaklar ve sonuçta yeni denge konumlarına (Şekil6.9'da $R=R_1$'de) ineceklerdir. Bir aşağı yönde geçiş. oluştuğunda R yine sabit kalır ve Şekil6.9'un incelenmesi, yayınlanan fotonun soğurulan fotondan daha az enerjiye sahip olacağını gösterir. Burada "en mümkün" geçiş açıklanmaktadır. Aktifleyiciyi çevreleyen iyonlar daima titreşim (osilasyon) halinde olacak ve böylece soğurma anında R'nin değeri R_0'dan oldukça farklı olabilecektir.



Şekil6.9. Bir karakteristik lüminesans maddede en yakın komşu iyon mesafesi R'nin bir fonksiyonu olarak bir safsızlık iyonunun iki elektron enerji seviyelerinin enerjisindeki değişmenin şematik diyagramı

Aynı durum uyarılmış hal için de doğrudur. Böylece, bir tek soğurma (veya salma) dalga boyu yerine bir soğurma (veya salma) bandı dalga boyları gibidir. Bundan başka titreşimin genliği artan sıcaklıkla artacağından soğurma ve salma bantları genişliğinin de artan sıcaklıkla artacağını beklenebilir.

Eğer iyon başlangıçta Şekil6.9.'da gösterilen A noktasındaysa ($R=R_0$), bu durumda foton soğurulması gerçekleşecek ve iyonun enerjisi B noktasındaki değeri alacaktır. Çevreleyen iyonlar böylece bir yeni denge konumuna (R_1) gevşeyecek ve safsızlık iyonu enerjisini foton salınımı ile kaybederek B'den C'ye hareket edecektir. Safsızlık iyonu bundan sonra D noktasına geçis yapabilecek ve bir foton yayabilecektir. D noktasında çevreleyen iyonlar R_0'a geri dönecek ve safsızlık iyonunu yine fonon yayımı ile enerjisini kaybederek A noktasına geri dönecektir. Bu diyagramın en önemli özelliği, iki eğrinin minimumlarının aynı R noktasında olmamasıdır. Aktifleyici iyonu etrafındaki yükün denge dağılımı iki halde bulunması durumunda (iyon etrafında farklı yük dağılımlarına yaptıklarına karşılık olarak) farklı olacaklarından bu çok sürpriz sayılmamalıdır.

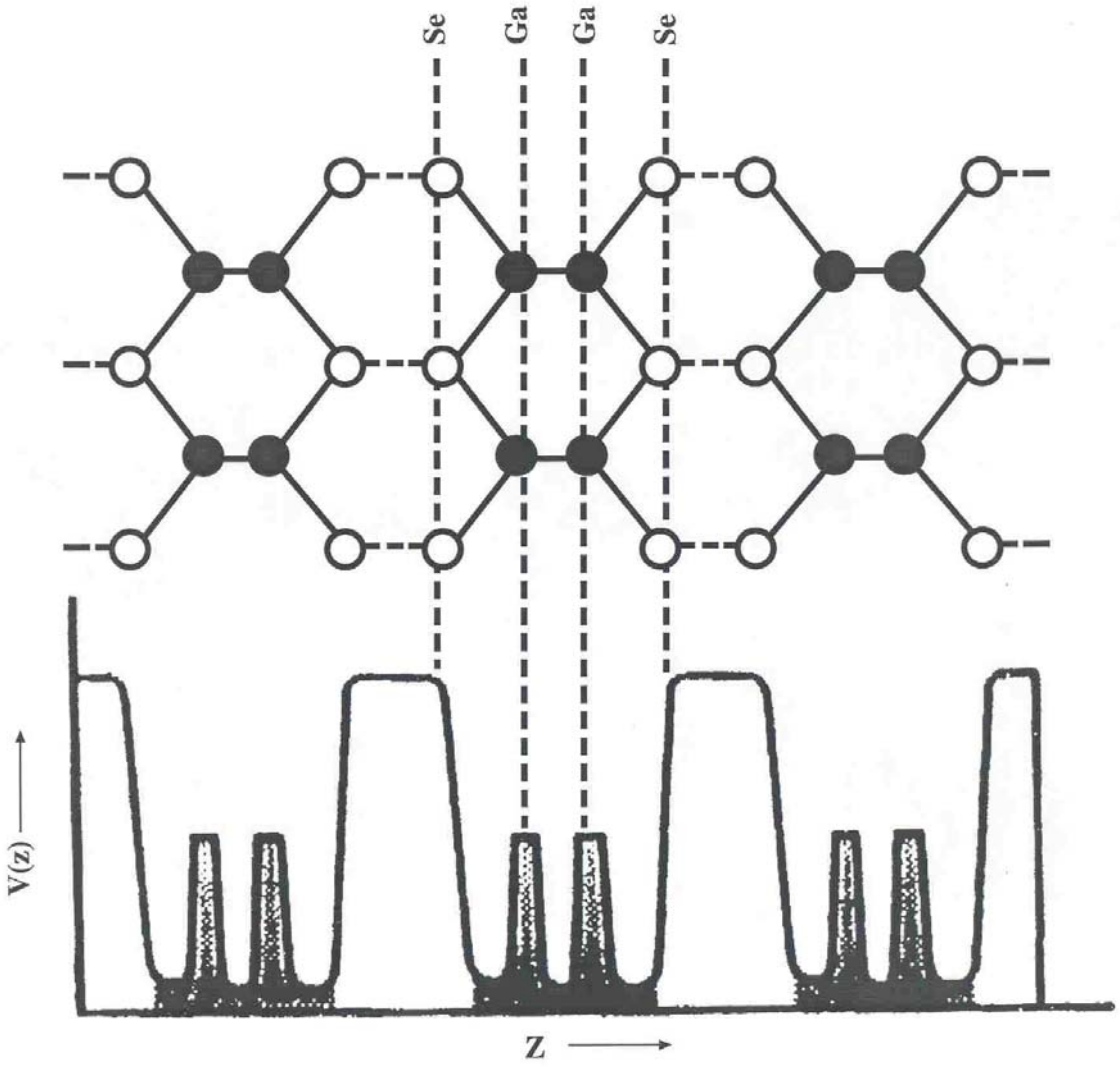
Stokes kayması bir elektrik boşalmasının argon ve civa buharı karışımı içinden geçtiği flüoresans lambalarında ticari uygulama alanı bulur. Yayınlanan radyasyon mavimsi bir renktedir ve epeyce miktar yayılan enerji mor ötesindedir. Boşalma tüpünün duvarları lüminesans yapabilecek maddeyle kapanır, mor ötesi radyasyon, böylece lambanın lüminesans etkinliğini (verimini) artıracak şekilde kullanışlı, görünür radyasyona çevrilebilir.

7.Araştırma Bulguları

7.1.GaSe-, GaS- ve $GaSe_{1-x}S_x$ -tipi Kristallerinin Yapısı ve Optik Özellikleri

Şekil7.1 ve 7.2' de gösterildiği gibi GaSe kristalleri -Se-Ga-Ga-Se- sırasıyla 4 atomdan ibarettir (Terhell, 1975; Allakhverdiev, 1981; Maschke, 1983; Tambo, 1989). Tabaka içerisinde atomlar kovalent bağları ile bağlanmıştır. Tabakalar arasında ise zayıf van der Waals tipinde kuvvetlere sahiptir. Şekil7. 1'de gösterildiği gibi Ga - Ga atomları arasında oluşan yük Se-Se atomların arasında oluşan yükten daha çoktur. İzole edilmiş GaSe tabakasını incelediğimizde, iki hegzagonal tabakanın istiflenmesiyle oluştuğunu düşünebiliriz (grafitteki gibi). Her tabakada Se atomunu 3 Ga atomu ve tersine Ga atomunu 3 Se atomu çevreler. Bu iki alt tabaka Ga-Ga köprüleriyle bağlıdır ve iki hegzagonal örgüyü deforme etmektedir. Tabaka doğrultusunda (kristallografik *Z*- ekseni boyunca) istiflenme farklı yöntemlerle dizilebilir. Bu da farklı modifikasyonları ortaya çıkarır. Literatürde dört modifikasyon tanımlanmıştır. (Toullec, 1975; Polian, 1976; Maschke, 1983) β- GaSe (her birim hücrede 2 tabaka içermekte ve D_{6h}^4 uzay grubuna sahiptir) ε - modifikasyonu, ergiyikten alınan ana bileşendir (uzay grubu D_{3h}^1, 2 tabaka içermekte); ergiyikten büyütülmüş ε- modifikasyonu istiflenme kusurlarını içeriyorsa γ-tip (1 tabaka içermekte ve uzay grubu C_{3v}^5); δ- tip ise C_{6v}^4 uzay grubunda kristalleşir (her birim hücrede 4 tabaka içermekte).

Geçen yıllarda esas olarak D_{3h}^1 simetri grubunun merkezi simetrik olmayan ε-modifikasyonu araştırılmıştır. Lineer olmayan optik özelliklerinden dolayı, GaSe daha fazla ilgi çekmektedir [soğurma katsayısı 1 cm^{-1}'den az olan geniş geçirgen aralık (0.65 - 18 μm); yüksek lineer olmayan optik katsayı (d_{22} = 65 pm / V; lazer ışınlarına karşı yüksek bozunma sınırı (I_{max} = 25 MW / cm^2 λ = 9.3 μm, f = 20 Hz, s = 6 x 10^{-3} cm^2) ve yüksek optik kalitede büyük tek kristal büyütme imkanı] ve orta- IR'de lazer frekans dönüşümü için son derece etkin bir malzemedir (Abdullaev, 1972; Abdullaev, 1975; Salaev, 1993; Fernelius, 1994; Ferrer, 1996, Allahverdi, 2002).



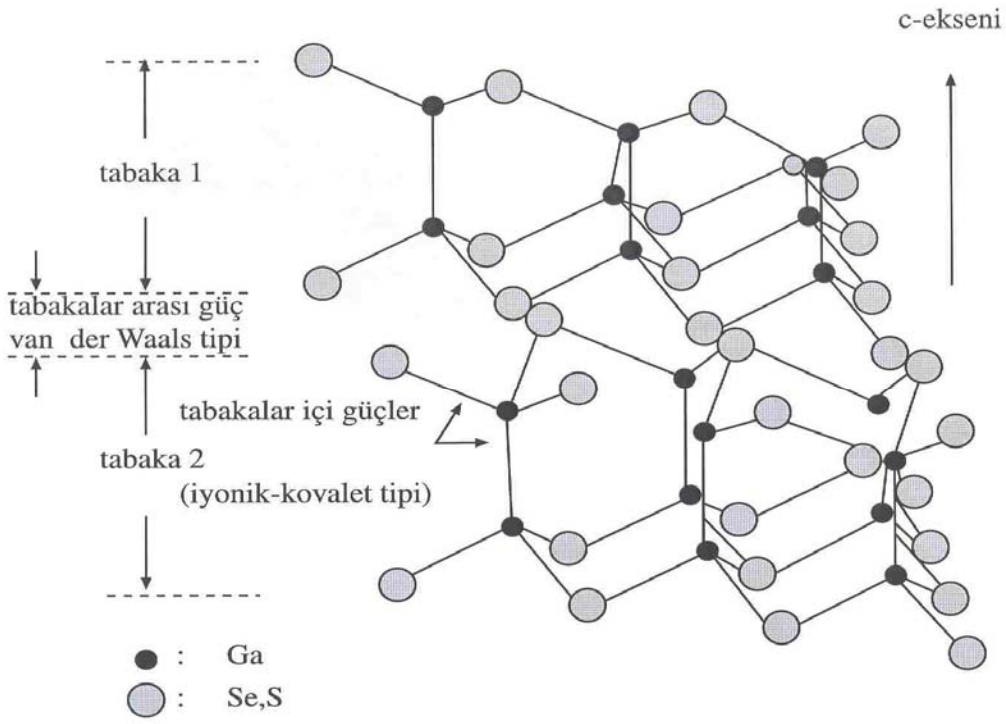
Şekil7. 1 Galyum selenit (GaSe) kristalinin tabakalı yapısı. Galyum (Ga) atomları küçük halkalar ve Se atomları büyük halkalar gibi gösterilmiştir (Terhell, 1975).Gösterilen eksenlerin anlamı: V(z) – atomlar arasında oluşan bağın şiddeti ve koyu çizimlerde daha kuvvetli anlamına gelir; *z*- kristalografik Z- ekseni istikameti (GaSe- tipi kristallerde optik *c*- eksenle aynı istikamettedir).

Yasak enerji aralığı E = 2.020 eV (300 K), direkt eksiton pozisyonu $E_{exc}{}^{d}$ = 2.001 eV (300 *K*) ε- GaSe (bundan sonraki yazılarda sadece GaSe) kristallerinin He - Ne lazerin 632.8 nm (E_l = 1.960 eV) dalga uzunluğunda çalışan cihazlar için ilginç olduğunu da gösterir (Iwamura 1991; Allakhverdiev, 2002).

GaS, ve $GaSe_{1-x}S_x$ (nerede $0 < x < 1$) katı karışımlar da GaSe- tipi yapıya sahiptir.

$GaSe_{1-x}S_x$ yapısal resmi Şekil 7.2′de şematik olarak gösterilmiştir.

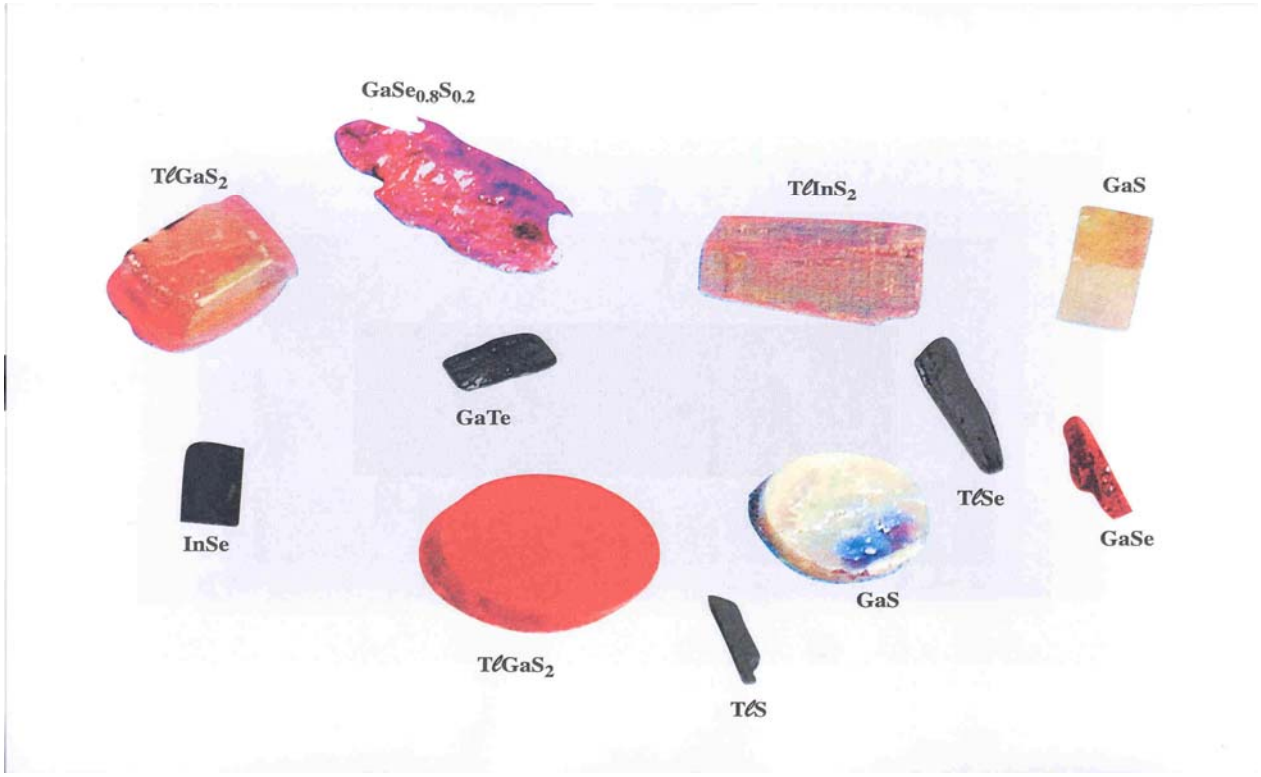
Araştırmalar göstermiş ki, GaSe, GaS ve $GaSe_{1-x}S_x$ ($0 < x < 1$) bileşikler pozitif Hall sabitine sahip (yani- *p*- tipi). Kristallerin rengi, Se-S oranına bağlı olarak hafif kırmızıdan (GaSe) – hafif sarıya (GaS) kadar değişmektedir.



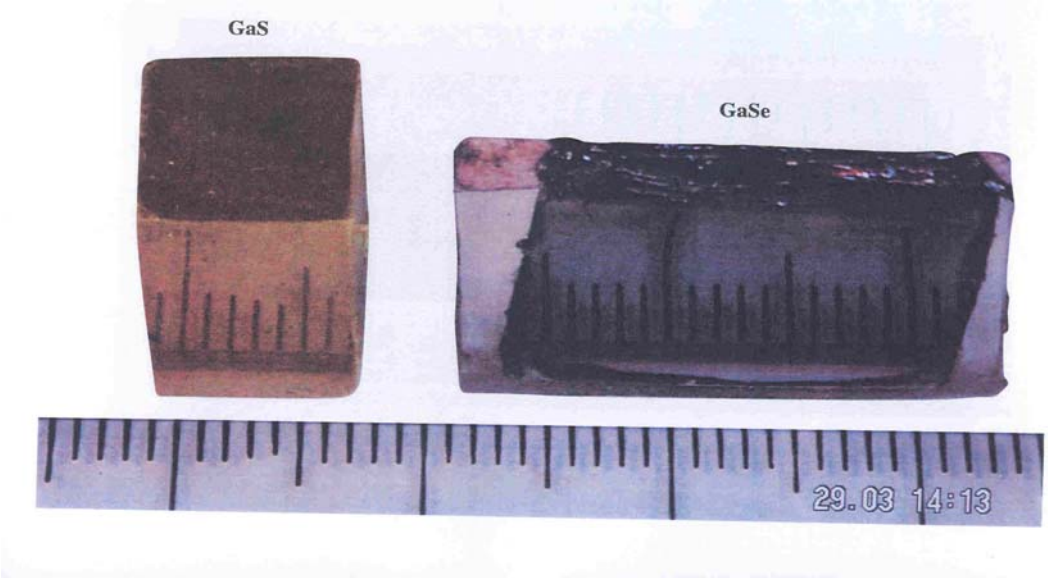
Şekil7. 2 $GaSe_{1-x}S_x$ katı hal sistem yapısının şematik gösterimi.

Başlangıçta, GaSe kristallerinin optik *c*- ekseni içeren numunelerin hazırlanmasına önem verilmiştir. Bu çalışmalar, TÜBİTAK Gebze Yerleşkesi Malzeme Enstitüsünün(ME) Metalografi Laboratuarında yapılmıştır. İncelenen kristallerin 'çok yumuşak' mekanik özellikleri dikkate alındığında ME'de tarafımızca geliştirilmiş yöntem temel kesme metodu olarak seçilmiştir (Allakhverdiev, 2003; Allakhverdiev, 2004). Şekil 7.3' de tabakalı bazı kristallerin resmi gösterilmiştir. Şekil 7.4'de ise tarafımızdan geliştirilen yöntemle üretilen GaSe ve GaS plakalarının resmi gösterilmiştir.

İlk aşamada gerçekleşen araştırmalarımızda GaSe-, ve GaS kristallerinin yapısal özelliklerini incelemiştik. Bu amaçla XRD- 6000 Shimadzu X- ray (CuKα, λ = 1.5405 Å) difraktometresi kullanılarak kristaller karakterize edilmiştir. Bu çalışmalar TÜBİTAK Gebze Yerleşkesi ME'nun X- ışınları Laboratuarında yapılmıştır. 11.10°; 22.26°; 28.60°; 32.30°; 39.76° (geniş zayıf); 45.62°; 48.54°; 54.10°; 57.92°'de [Şekil 7.5'e ve Tablo 7. 1′e bakınız] gözlenen kırınım pikleri Hanawalt Search Manual, Inorganic Phases, Powder Diffraction Files, Sets 1 - 45'e göre tanımlanmıştır. Tanımlama sonuçları kristalin $a = b = 3.741$ *Å*,

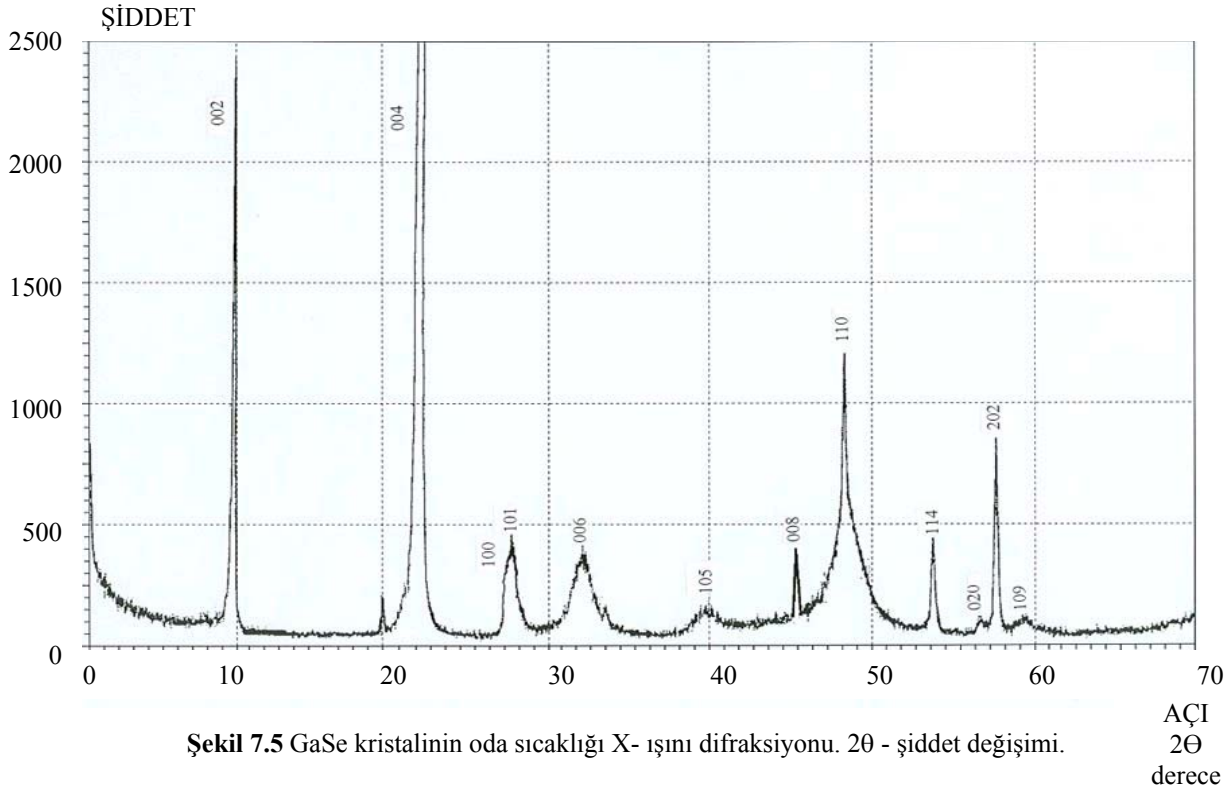


Şekil 7.3 Bazı kristallerden görüntü.



Şekil 7.4 TÜBİTAK, Gebze Yerleşkesi, ME' de geliştirilen yöntemle üretilen ve *c*- ekseni kapsayan GaSe ve GaS kristallerin şekli.

c = 15.907 *Å*, c/a = 4.243 örgü parametresiyle ε- modifikasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir. X- ışını analizleri sonucu S atomları ile katkılanmış (%2) numunelerin grup simetrisi ve örgü parametreleri katkılanmamış kristallerden farklı olmadığını göstermektedir.

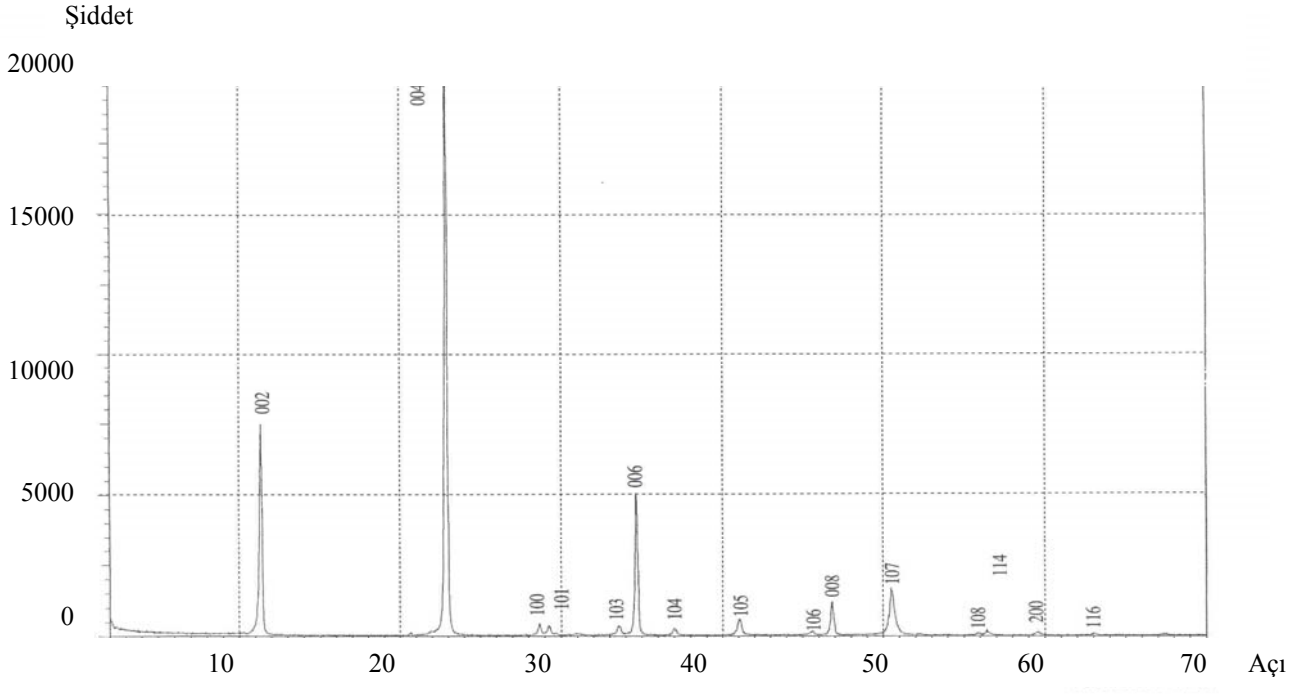


Şekil 7.5 GaSe kristalinin oda sıcaklığı X- ışını difraksiyonu. 2θ - şiddet değişimi.

GaSe-Gallium Selenide				
2Ø	Int	h	K	l
11.100	62	0	0	2
22.261	100	0	0	4
27.601	4	1	0	0
28.001	6	1	0	1
32.301	5	1	0	3
33.801	2	0	0	6
39.762	1	1	0	5
45.622	10	0	0	8
48.542	17	1	1	0
54.102	5	1	1	4
56.903	1	0	2	0
57.923	27	2	0	2
59.502	1	1	0	9
59.502	1	0	2	3
71.023	17	0	0	12
78.803	2	1	1	10
78.803	2	2	1	2
85.365	20	0	0	14
90.784	5	1	1	12

Tablo 7. 1 Şekil 7.5'da GaSe kristali için gösterilen X- ışını kırınım piklerinin tanımlanması.

GaS kristali için Şekil 7.6'de gösterilen 11.42°; 22.96°; 28.72°; 29.30°; 33.64°; 34.72°; 37.08°; 41.12°; 45.66°; 46.88°; 50.60°; 55.90°; 56.50°; 59.46°; 63.06° kırınım pikleri de tanımlanmıştır. Tanımlama sonuçları kristalin $a = b = 3.587$ *Å*, $c = 15.492$ *Å*, $c/a = 4.320$ örgü parametresiyle β- modifikasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir (Tablo 7. 2). ε- modifikasyonuna farklı olarak, β- modifikasyonu merkezi simetrik olan politipi oluşturur ve D_{6h}^{4} uzay grubuna sahiptir. Bu nedenle GaS kristalinde ikinci harmonik oluşum etkisi beklenmemektedir.



Şekil 7.6 GaS kristalinin oda sıcaklığı X- ışını difraksiyonu. 2θ - şiddet değişimi.

X- ışını floresans spektrometre ölçümleri başlangıç bileşiklerinin yakın bileşimini vermiştir. Bazı GaSe (GaS) numuneler Ga- %45.914 (%45.723) ve Se- %54.084 (S- %54.270) aralığındadır. Buna da kayıt etmek gerekir ki, optik ölçümleri başlarken biz Ga, Se ve S miktarını gerçek kristalde XRF yöntemi kullanarak tespit etmiştik. Ancak literatür de mevcut olan bilgiler kristalin büyütmeden önce ampule yerleştirilen Ga, Se ve S miktarını göstermektedir.

Şekil 7.7'de 5.32 mm kalınlığında optik *c*- ekseni kapsayan yüzeyden ve polarize olan ışıkla dedekte edilmiş GaSe kristalinin oda sıcaklığında optik geçirgenlik spektrumu gösterilmiştir. Şekil 7.7'de gösterilen polarizasyon ''—x00'' – kristale düşen ışığın E- vektörü kristalin *c*- eksenine dik; ''—x90'' – ışığın E- vektörü *c*- eksenine paralel (Allahverdi, 2006).

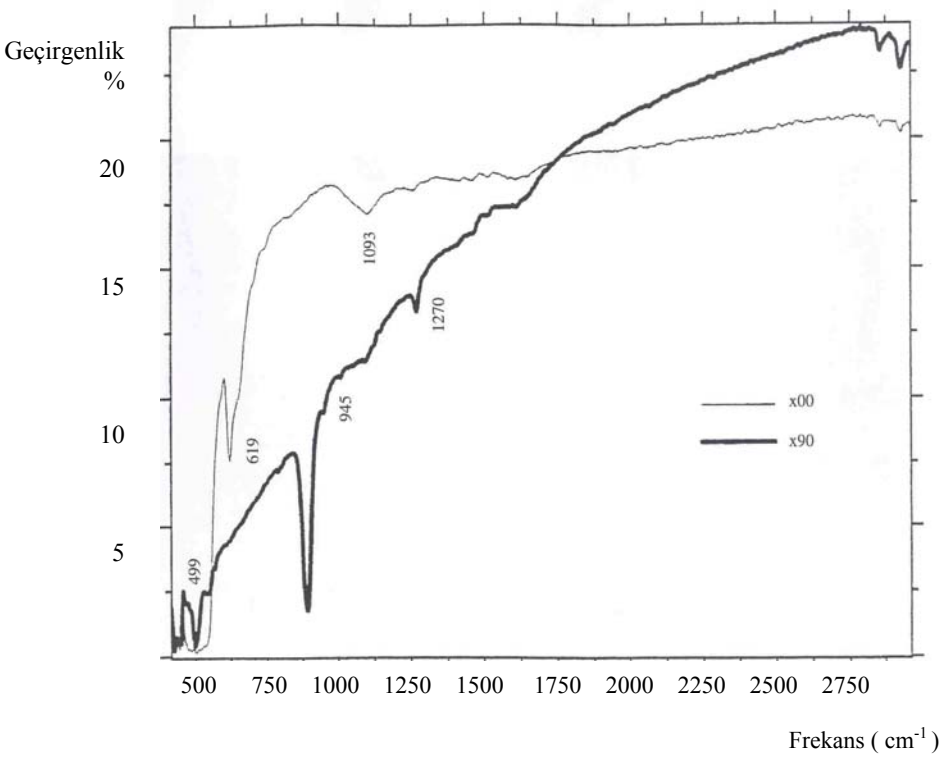
GaS - Gallium Sulfide									
2Ø	Int	H	k	l	2Ø	Int	h	k	l
11.420	93	0	0	2	71.657	4	1	1	8
22.962	76	0	0	4	73.255	3	0	0	12
28.718	100	1	0	0	73.820	12	1	0	11
29.296	85	1	0	1	74.580	22	2	0	7
31.000	12	1	0	2	78.960	1	2	0	8
33.639	48	1	0	3	80.496	3	1	0	12
34.718	13	0	0	6	82.000	6	2	1	0
37.079	26	1	0	4	82.281	8	2	1	1
41.119	52	1	0	5	83.138	1	2	1	2
45.659	8	1	0	6	84.557	4	2	1	3
46.878	3	0	0	8	86.557	3	2	1	4
50.598	90	1	0	7	87.619	2	1	0	13
50.858	72	1	1	0	88.236	2	0	0	14
52.318	9	1	1	2	89.141	7	2	1	5
55.898	3	1	0	8	92.213	1	2	1	6
56.500	25	1	1	4	94.638	8	1	1	12
59.458	9	2	0	0	95.176	7	2	0	11
59.797	10	2	0	1	95.916	23	2	1	7
60.778	1	2	0	2	96.137	13	3	0	0
62.379	6	2	0	3	97.275	1	3	0	2
63.058	11	1	1	6	100.222	1	2	1	8
64.616	4	2	0	4	100.717	5	3	0	4
67.399	9	2	0	5	101.753	2	2	0	12
70.715	2	2	0	6	106.539	2	3	0	6

Tablo 7. 2 Şekil 7.6'de GaS kristali için gösterilen X- ışını kırınım piklerinin tanımlanması.

Göründüğü gibi, GaSe'un oda sıcaklığında E ⊥ *c* geometrisindeki orta- IR geçirgenlik spektrumu 4000 – 680 cm^{-1} frekans aralığında yüksek geçirgenliği ile karakterize edilir. 512, 540, 619 ve 655 cm^{-1}'deki zayıf soğurma bantları hem katkıya hem de çok fotonlu soğurmaya bağlıdır. E // *c* geometrisindeki geçirgenlik spektrumun 499 cm^{-1}; 891 cm^{-1}; 945 cm^{-1}; 1015 cm^{-1}; 1093 cm^{-1} ve 1270 cm^{-1} bantlarının oluşumu literatürde verilmiştir (Allakhverdiev, 2005 ve Allahverdi, 2006). Büyük ve kaliteli kristaller mevcut olmadığından GaS kristali için polarize ölçümler yapılamamıştır.

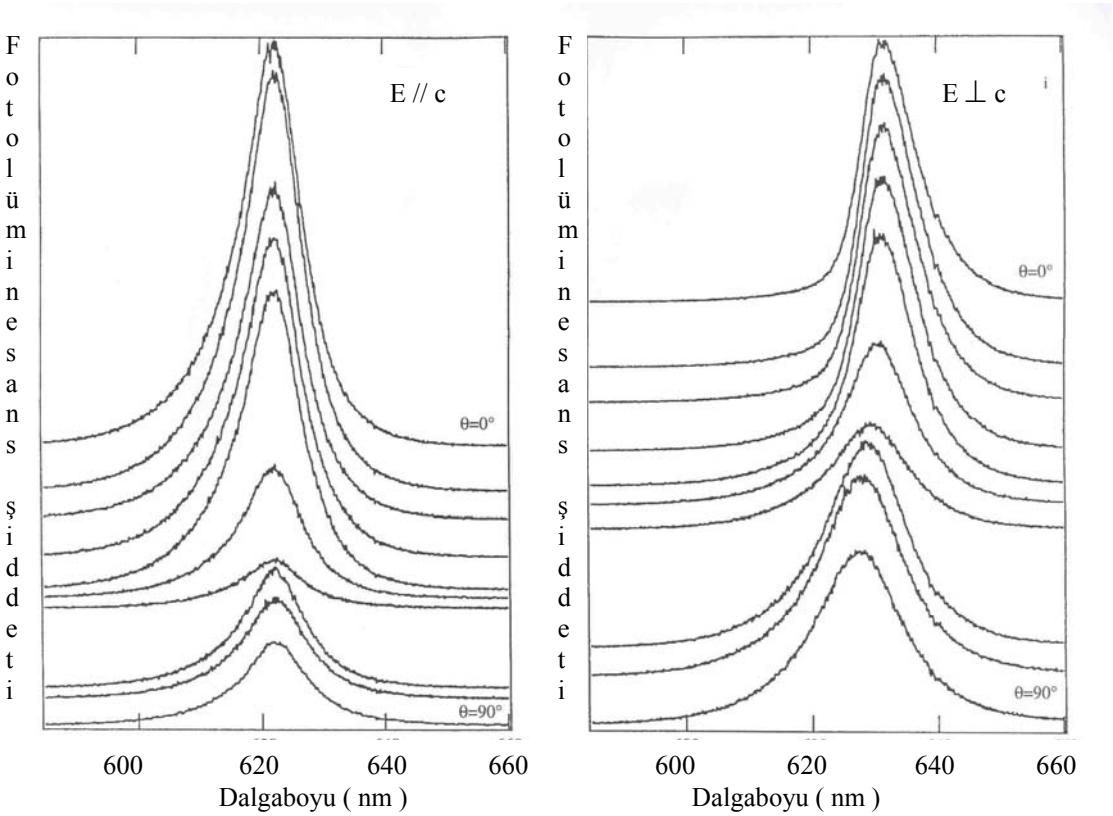
GaSe kristalin *c*- eksenini kapsayan yüzeyden polarizasyon fotoluminesans spektrumları konfokal konfigürasyonu ve He-Ne lazeri (λ = 632.8 nm) kullanarak ilk olarak incelenmiştir. Bu deneylerde düşen ışığın elektrik alan vektörü E GaSe kristalinin *c*- eksenine bağlı olarak muhtelif açılarda (Θ) tüm 180^{o} ve 10^{o} aralıkla değiştirilebilirdi.

Aynı zamanda kristalden çıkan fotoluminesans ışığı iki pozisyonda sabitlenmiştir: a) kristalin *c*- eksenine dikey (Şekil 7.8- sağ resim); b) kristalin *c*- eksenine paralel (Şekil 7.8- sol resim). Bu deneylerde fotoluminesans maksimumlarının spektral pozisyonu Lorentz fonksiyonu ile deneyde gözüken bağlılıklarla biri birine uygun olarak belirlendi. Alınan sonuçlar Şekil 7.9'da gösterilmiştir.

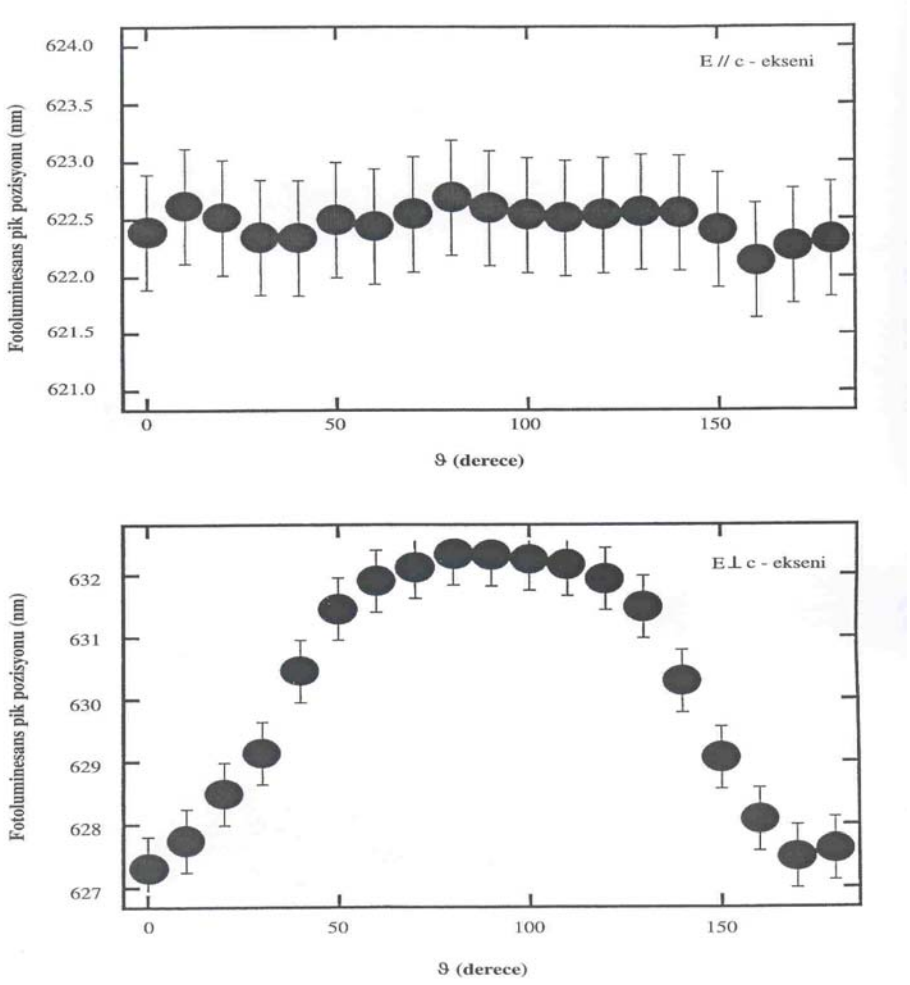


Şekil 7.7 5.32 mm kalınlığında optik *c*- ekseni kapsayan yüzeyden ve polarize ışıkla dedekte edilmiş GaSe kristalinin oda sıcaklığında IR optik geçirgenlik spektrumu. —x00, ve —x90 - kristale düşen ışığının elektrik vektörü E, kristalin *c*- ekseni istikametine dikey ve paralel tutulmuştur, belirtilen sıraya göre.

Fotoluminesans bantları şiddetlerinin θ' dan bağlılığı Şekil 7.10'de gösterilmiştir. Şekil 7.10'de gözüken dolu kareler integral alma yöntemini kullanarak alınmıştır. Deney sonuçları göstermiş ki, fotoluminesans piklerin spektral pozisyonu Dikey ve Güney geometrileri için farklı. Güney geometrisinde pik pozisyonu (λ = 622.5 nm) açıya bağlı değildir (Şekil 7.9- yukarıdaki resim). Aynı zamanda, Dikey geometrisinde bu bağlılık güçlü gözüküyor (Şekil 7.9- $\theta = 0^o$, (λ = 627,2 nm; $\theta = 90^o$, λ = 632,2 nm). Buna ilaveten, fotoluminesans bantları şiddetlerinin açısal değişimi iki geometri için yaklaşık aynıdır.



Şekil 7.8 He-Ne lazeri 628.3 nm hattı ile uygulanan farklı lazer ışığı polarizasyonuyla (ϑ- kristale düşen lazer ışığının elektrik vektörü E ve *c*- ekseni istikametinde değişilen açı) uyarılmış *c*- ekseni kapsayan GaSe numunenin (5.32 mm kalınlık) fotoluminesans spektrumları. Spektrumlar 10^o aralıkla ölçülmüşler. Sol Şekil7.- açı ϑ değişildiği halde- fotoluminesans ışığın E vektörü optik analizatörle kristalin *c*- eksenine paralel tutulmuştur (Güney). Sağ Şekil7.-sol Şekil7.e aynı- ancak fotoluminesans ışığının E vektörü optik analizatörle kristalin *c*- eksenine dik de tutulmuştur (Dikey). Spektrumlar oda sıcaklığında ölçülmüştür.

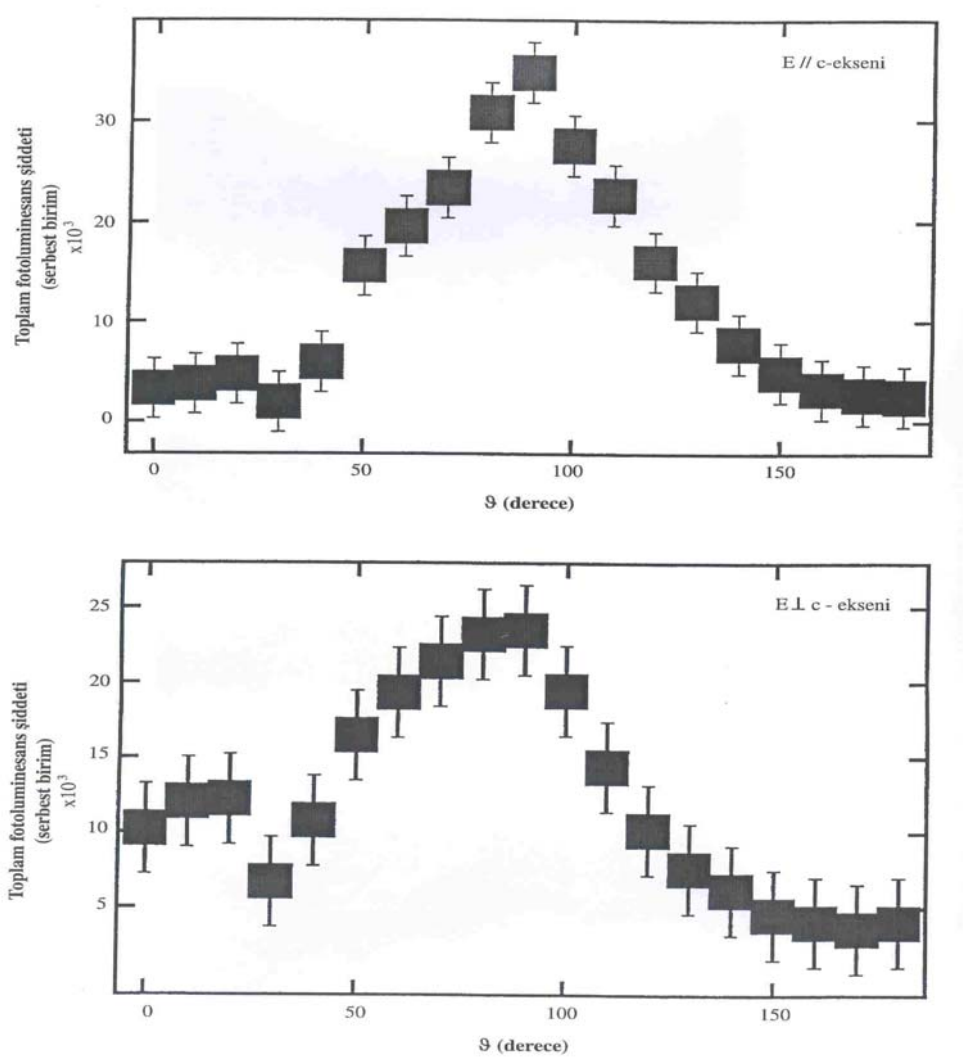


Şekil 7.9 Fotoluminesans piklerinin spektral pozisyonun açı ile eğişimi. Dolu noktalar Şekil 7.8'da verilen noktalar Lorentsian dağılım kabullenimi ile bulunmuştur (dikey hatlar deneysel hataları gösterir). İstatistik yapılanması Şekil 7.8'la aynı. E: uyarıcı lazerin polarizasyonu temsil eder.

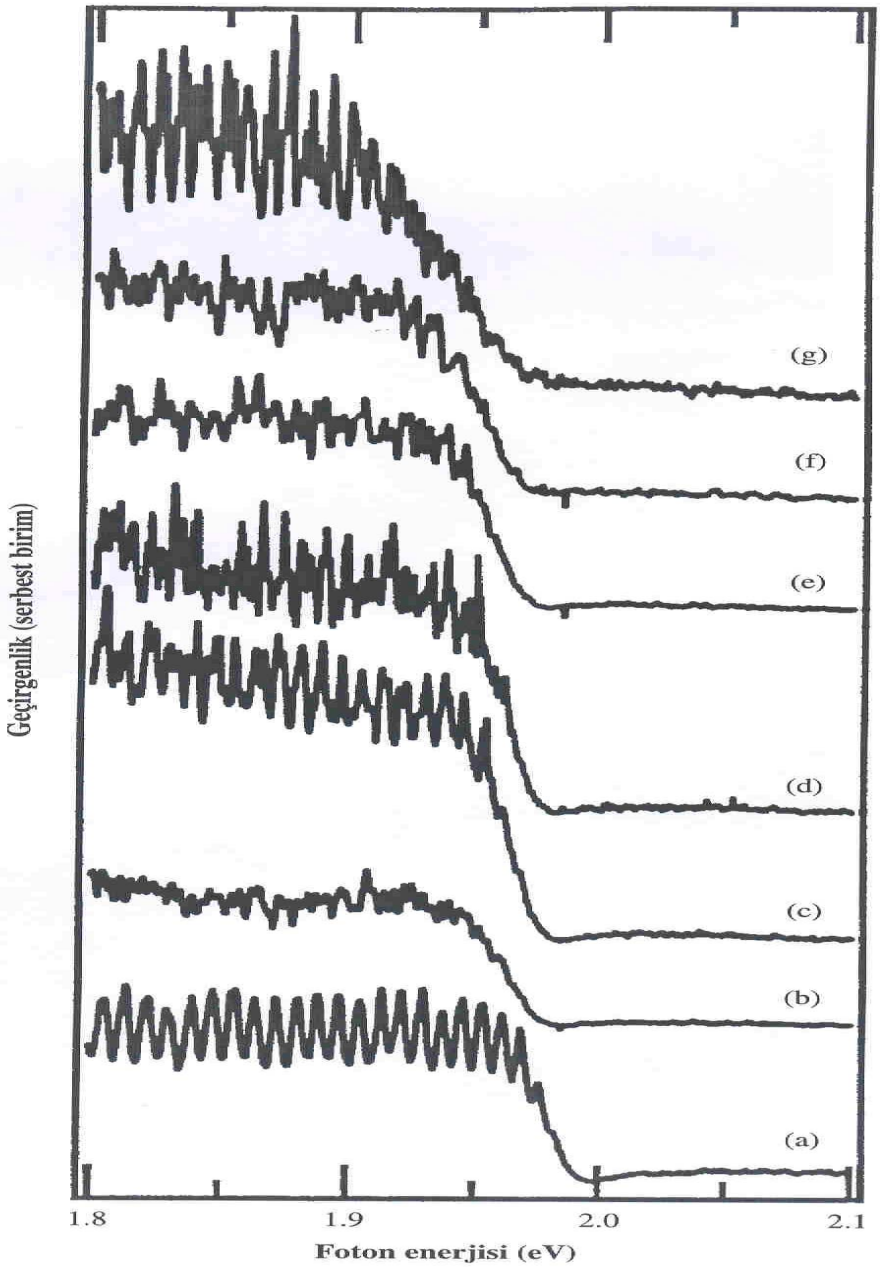
Şekil7.12'de GaSe kristalinin E ⊥ *c* geometrisinde oda sıcaklığında konfokal konfigürasyonunda ölçülen dalga boyu ile geçirgenlik değişimi gösterilmiştir: (a)- referans (''sıfır'' noktası kabul edelim); (b)-, (c)-, (d)-, (e)-, (f)-, ve (g)- ''sıfır ''noktadan kristalin X ekseni istikametinde (Y ve Z değişimi)- sırayla 1 μm, 2 μm, 3 μm, 4 μm, 5 μm ve 6 μm, belirtilen sıraya göre. $GaSe_{0.8}S_{0.2}$ bileşiği için aynı bağlılıklar Şekil 7.12'de gösterilmiştir.

Şekil 7.11 ve 12'de görüldüğü gibi: GaSe ve GaSe-GaS bileşiklerinin optik özellikleri kristalin X-Y düzleminde noktadan-noktaya değişir. Gösterilen spektrumlar

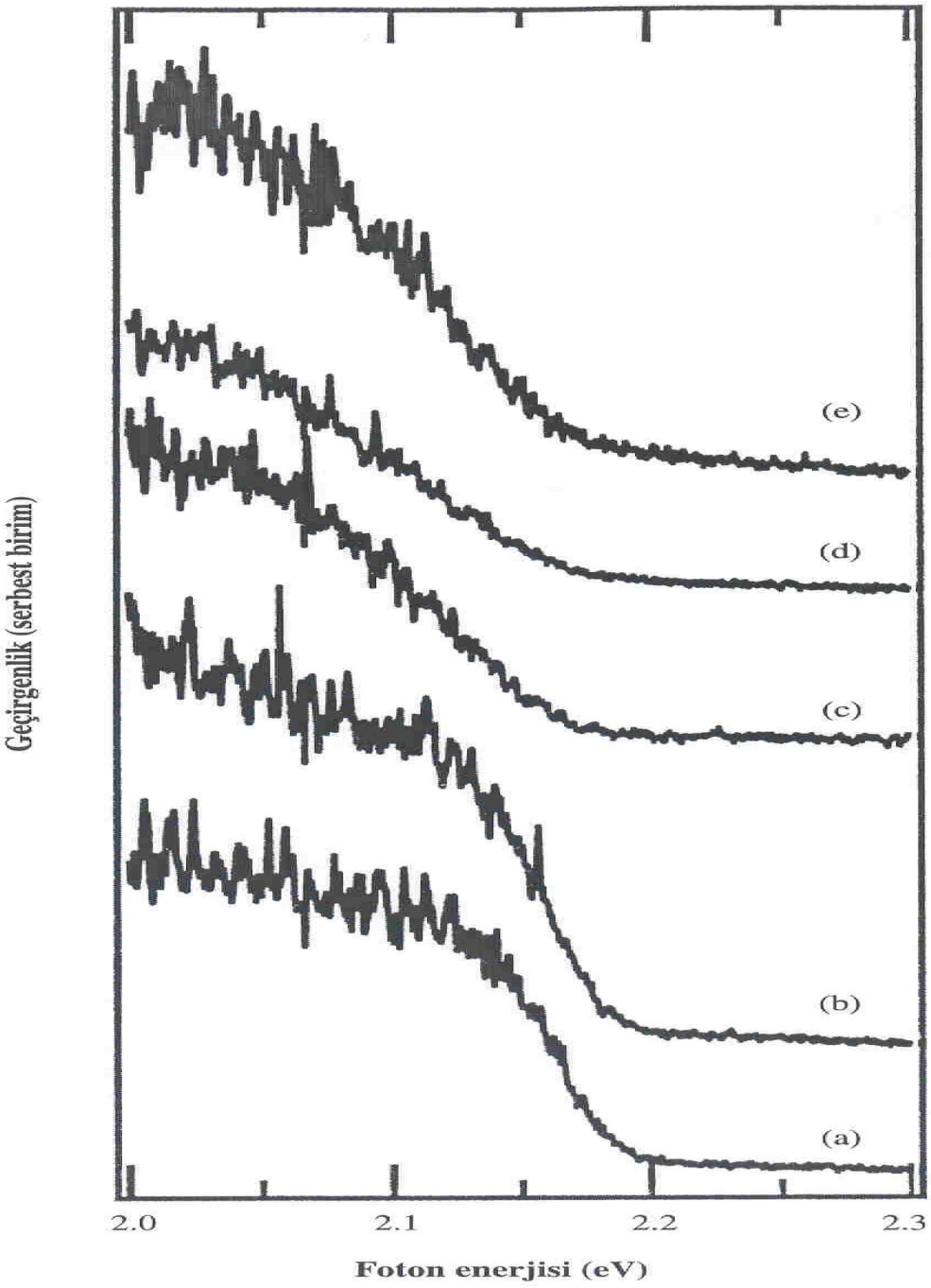
adı geçen kristaller için ''noktasal geçirgenlik haritası'' gibi belirlenebilir. (Alınan sonuç literatürde mevcut olan bilgileri tasdik ediyor.) (Allakhverdiev, 1981; Allakhverdiev, 1990; Fan, 2002).



Şekil 7.10 Fotoluminesans bantların şiddetinin açı ile değişimi. Dolu kareler integralleme yöntemi kullanılarak alınmıştır. Grafik çizimi Şekil 7.8 ve Şekil 7.9'a aynı.



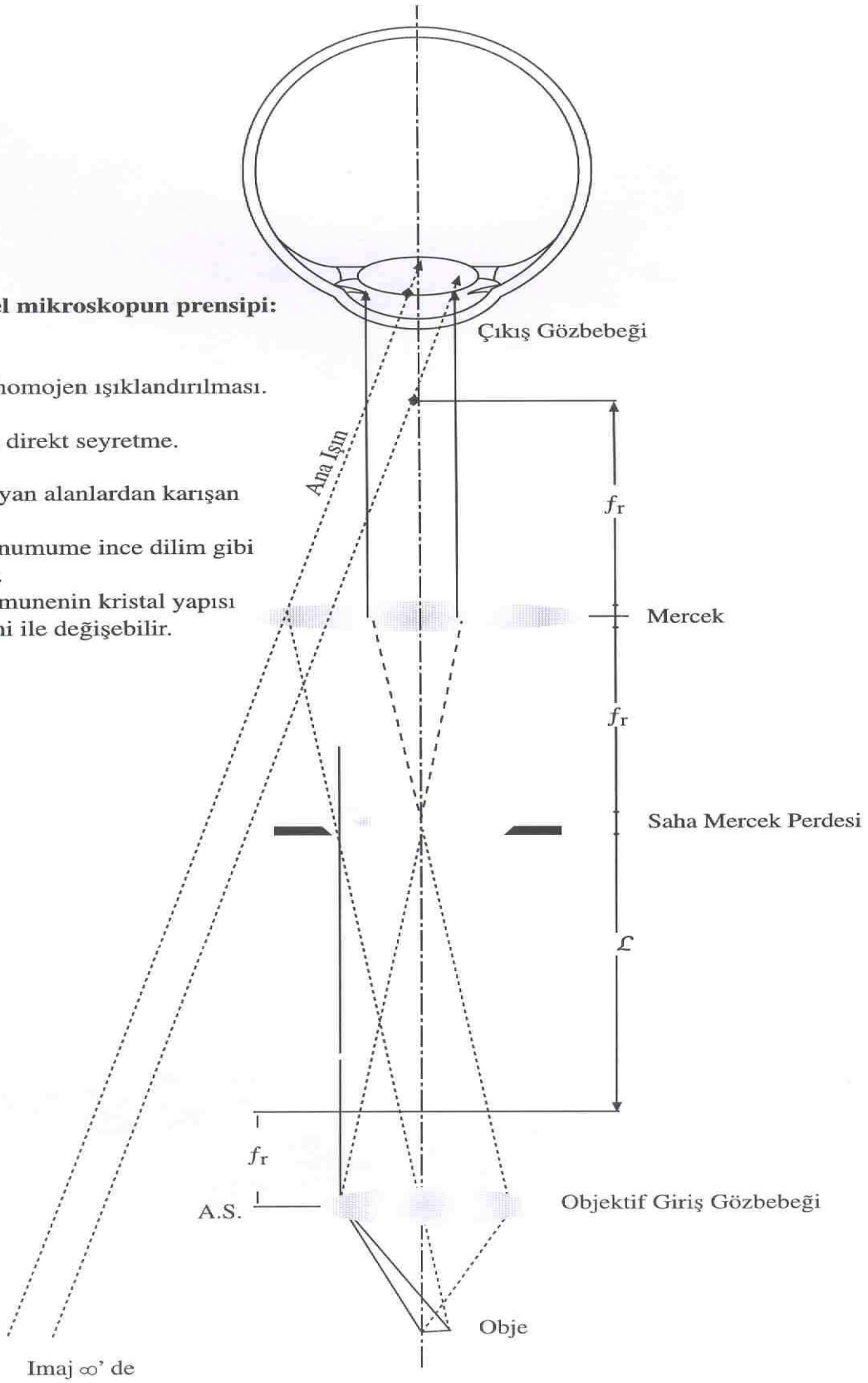
Şekil 7.11 GaSe kristalinin E ⊥ *c* geometrisinde (E – numuneye düşen ışığın elektrik alan vektörüdür) oda sıcaklığında konfokal konfigürasyonunda ölçülen dalga boyu ile geçirgenliğin değişimi: (a)- başlangıç referans noktası); (b)-, (c)-, (d)-, (e)-, (f)-, ve (g)- başlangıç noktadan kristalin X ekseni doğrultusunda (Y ve Z pozisyonları sabit)- 1 μm, 2 μm, 3 μm, 4 μm, 5 μm, ve 6 μm mesafede.



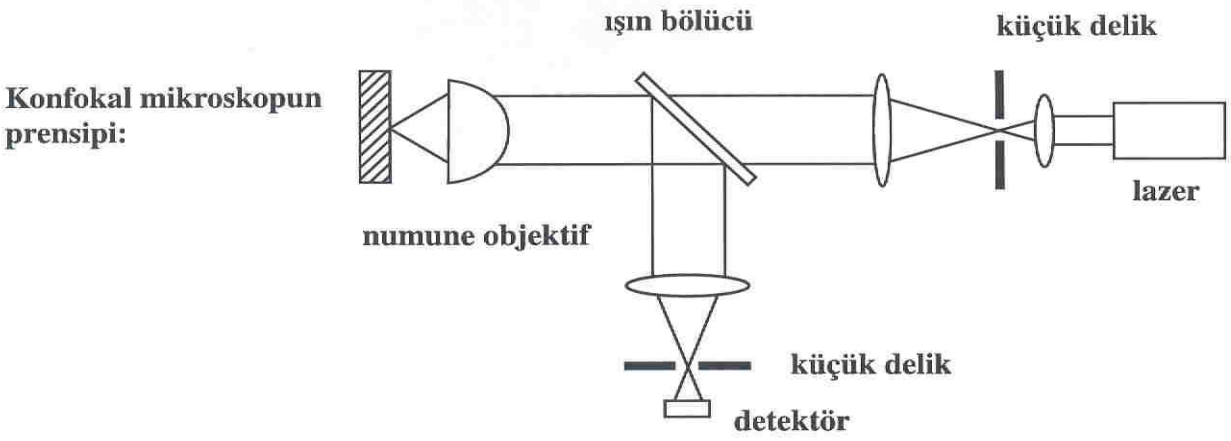
Şekil 7.12 Şekil 7.11'ye aynı $GaSe_{0.8}S_{0.2}$ bileşiği için.

Konvensiyönel mikroskopun prensipi:

- numunenin homojen ışıklandırılması.
- bakış açısını direkt seyretme.
- odakta olmayan alanlardan karışan sinyal.
- bu nedenle: numume ince dilim gibi yapılmalıdır.
- problem: numunenin kristal yapısı kesme nedeni ile değişebilir.

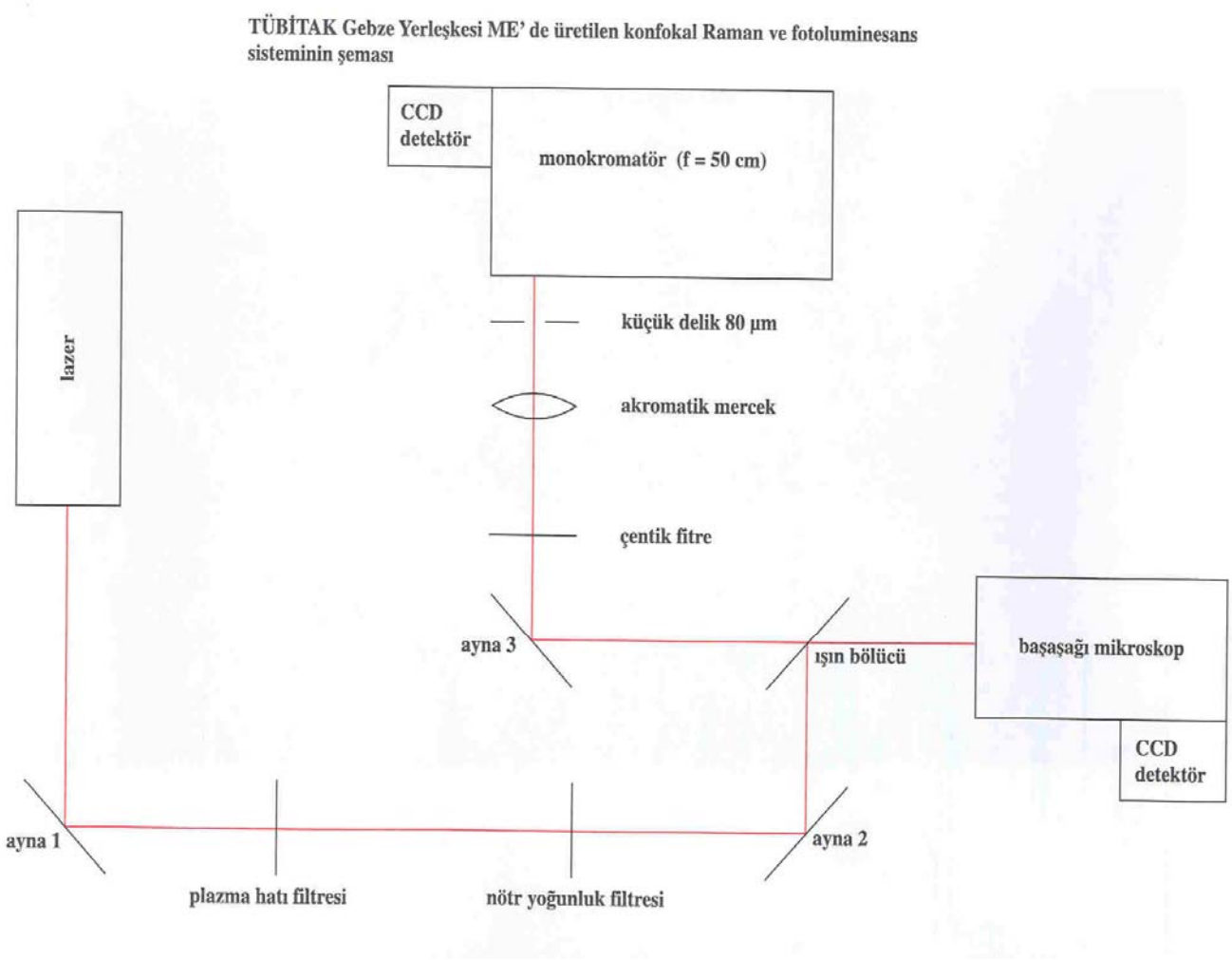


Şekil 7.13 konvansiyonel mikroskop



- **Nokta-nokta numune aydınlatma ve görüntüleme (raster - tarama).**
- **Lazer ışığın odaklanması ve toplanması için aynı objektif.**
- **Detektörün önüne yerleştirilen küçük delik ile odak noktasından seçilmiş algılama.**
- **Odak dışındaki alan aydınlatılmaz.**
- **1955 yılında M. Minsky (MIT, ABD) tarafından bulunmuştur.**

Şekil 7.14 Konfokal Lazer Mikroskop



Şekil 7.15 Konfokal Lazer Lüminisans Şeması

8.Tartışma Ve Sonuç

Bu çalışmada yapılan ölçüm ve incelemeler sonucunda GaSe ile $GaSe_{0.8}S_{0.2}$ kristallerinin optiksel özellikleri belirlenmesine çalışıldı.

İlk aşamada gerçekleşen araştırmalarımızda GaSe-, ve GaS kristallerinin yapısal özellikleri incelenmiştir.

2Θ = 11.10°; 22.26°; 28.60°; 32.30°; 39.76° (geniş zayıf); 45.62°; 48.54°; 54.10°; 57.92°'de Tanımlama sonuçları kristalin a = b = 3.741 Å, c = 15.907 Å, c/a = 4.243 örgü parametresiyle ε- modifikasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir.

GaS kristali için : 11.42°; 22.96°; 28.72°; 29.30°; 33.64°; 34.72°; 37.08°; 41.12°; 45.66°; 46.88°; 50.60°; 55.90°; 56.50°; 59.46°; 63.06° kırınım pikleri de tanımlanmıştır.

Tanımlama sonuçları kristalin a = b = 3.587 Å, c = 15.492 Å, c/a = 4.320 örgü parametresiyle β- modifikasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir

ε - modifikasyonuna farklı olarak, β- modifikasyonu merkezi simetrik olan politipi oluşturur ve D_{6h}^4 uzay grubuna sahiptir

X- ışını floresans spektrometre ölçümleri başlangıç bileşiklerinin yakın bileşimini vermiştir. Bazı GaSe (GaS) numuneler Ga- %45.914 (%45.723) ve Se- %54.084 (S- %54.270) aralığındadır.

GaSe'un oda sıcaklığında $E \perp c$ geometrisindeki orta- IR geçirgenlik spektrumu 4000 – 680 cm^{-1}' frekans aralığında yüksek geçirgenliği ile karakterize edilir. 512, 540, 619 ve 655 cm^{-1}'deki zayıf soğurma bantları hem katkıya hem de çok fotonlu soğurmaya bağlıdır.

GaSe kristalin *c*- eksenini kapsayan yüzeyden polarizasyon fotoluminesans spektrumları konfokal konfigürasyonu ve He-Ne lazeri (λ = 632,8 nm) kullanarak

incelenmiştir.

Fotoluminesans maksimumlarının spektral pozisyonu Lorentz fonksiyonu ile deneyde gözüken bağlılıklarla biri birine uygun olarak belirlendi

Fotoluminesans piklerin spektral pozisyonu Dikey ve Güney geometrileri için farklıdır. Güney geometrisinde pik pozisyonu (λ = 622.5 nm) açıya bağlı değildir ancak Dikey geometrisinde açıya bağlılık güçlüdür.

Fotoluminesans bantları şiddetlerinin açısal değişimi iki geometri için yaklaşık aynıdır.

GaSe ve GaSe-GaS bileşiklerinin optik özellikleri kristalin X-Y düzleminde noktadan-noktaya değişir. Gösterilen spektrumlar adı geçen kristaller için ’’noktasal geçirgenlik haritası’’ gibi belirlenebilir. Alınan sonuç literatürde mevcut olan bilgileri tasdik ediyor

KAYNAKLAR

Abdullaev G., Kulevskii L., Prokhorov A., Savel′ev A., Salaev E. and Smirnov V., (1972).GaSe, a New Effective Material for Nonlinear Optics, Sov. Phys-JETP Lett., 16, 90-2,

Abdullaev G., Allakhverdiev K., Kulevskii L., Prokhorov A., Salaev E., Savel′ev A. and Smirnov V., (1975). Parametric Conversion of Infrared Radiation in a GaSe Crystal, Sov. J. Quantum Electron., 2, 1228-33

Allakhverdıev K. , (1981) Optical Properties and Vibrational Spectra of $A^{III}B^{VI}$, $A^3B^3C_2^{VI}$ Group of Layered and Chained Crystals and their Solid Solutions, Dissertation, Doctor of the Physical-Mathematical Sciences, (D. Sc. Thesis, in Russian), Institute of Physics Azerbaijan Academy of Sciences, Bakü.

Allakhverdıev K., (1990) (makale yayınlanmamıştır). Possible Polytypes in GaSe and other Layered Crystals, Azerbaijan Milli İlimler Akademisi Fizik Enstitüsü Konferansı, Bakü-Azerbeycan,

Alllakhverdıev K., Ismailov N., Salaeva Z., Mikailov F., Gulubayov A., Mamedov T., and Babaev S., (2002). Reflective Light Modulator Based on ε- GaSe Crystal, Appl. Opt., 41, No1, 148-53

Allakhverdıev K., Bilal T., Berk M., Gunay E., Kaya A., Salaeva Z., Zeytin H., (2003), Polarization Effects in Optical Properties of GaSe Crystals Bulk and Surfaces, US Air Force Project SPC 02-4008, Contract Number CON F61775-02-WE008, Report, pp.5.

Allakhverdıev K., Günay E., Kaya A., Salaeva Z., Zeytin H., İnan T., (2004).Construction of the Selmeir Equation and Calculation of the Angles of Synchronism for Pure and Doped GaSe, TÜBİTAK-NSF, TBAG-U / 28 (101T168), TÜBİTAK MAM, Final Rapor, sayfa 59.

Allakhverdıev K., Goldstein J., Fernelius N., Huseinova D., Salaev E., Türker A., (2005). Low-Temperature Midinfrared Absoprtion in GaSe, Intern. J. of IR and Millimeter Waves, 26, 457 – 467

Allakhverdıev K. R., Baykara T., Koulibekov-Gulubayov A., Kaya A. A., Goldstein J., Fernelius N., Hanna S., Salaeva Z., (2005). Corrected Infrared Sellmeier Coefficients for Gallium Selenide, J. Appl. Phys., 98, 093515-1 – 093515-6

Allakhverdıev K., Baykara T., Ellialtıoğlu Ş., Hashimzade F., Huseinova D., Kawamura K., Kaya A., Kulibekov (Gulubayov) A., Onari S., (2006). Lattice Vibrations of Pure and Doped GaSe, Mater. Res. Bull., 41, 751-63

Bertin, Eugene p., (1975). '' Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis''Plenium Press, New York, 6-20, 29-32, 51-60, 100-120

Cullity, B.D., (1978). ''Elements of X-Ray Diffraction'', Addison-Wesley Publis. Comp., London, 287-310

Erdik, E., (1998-2001). Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kit., Ankara, 572

Fan Y., Bauer M., Kador L., Allakhverdiev K., and Salaev E., (2002). Photoluminescence Frequency Up-Conversion in GaSe Single Crystals as Studied by Confocal Microscopy, J. Appl. Phys., 91, 1081-86

Fernelıus N., (1994). Properties of Gallium Selenide Single Crystals, Progr. Cryst.l Growth and Character. Mater., 28, 275-353

Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi (w3.gazi.edu.tr.) Raman Spektroskopisi p.p.t.

Hook, J.R., Holl, H.E., (1999). Katıhal Fizigi, Literatür Yay., İstanbul, 467 p.

Iwamura Y., Moriyama M., and Watanabe N., (1990). Anomalously Large Shift of Absorption Edge of GaSe- based Layered Crystals by Applied Electric Field, Jpn. J. Appl. Phys Lett., 29, L 975-L976

Kittel, C., (1996). Katıhal Fizigine Giris, Güven Yay., İstanbul, 428 Pp.

Maschke K. and Levy F., (1983). In Landolt-Börnstein Numerical Data and Computational Relationships in Science and Technology, New Series, Crystal Growth and Solid State Physics, ed: Hellwege K.-H. and Madelung O., Vol: III / 17f, Springer, Berlin, Pp: 9.

Özdeş S. (2006) Yüksek Lisans Tezi. Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 24 Pp.

Pankove, J.I., (1971). Optical Processes in Semiconductors, Dover Pub., Newyork, 422 Pp.

Polıan A., Kunc K., and Kuhn A., Low-Frequency (1976). Lattice Vibrations of δ- GaSe Compared to ε- and γ-Polytypes, Solid State Commun., 19, 11, 1079-82

Salaev E., Allakhverdiev K., (1993). Dynamics and Static Nonlinear Effects in Layered GaSe- type Crystals, ed: Abdullaev G., Elm, Baku, Pp: 230.

Sarıkaya, Y., (2000). Fizikokimya, Gazi Kit., Ankara, 1149 p.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., (2001). Enstrumental Analiz, Bilim Yay., Ankara, 931 p.

Şahin, Y., (1999). ‘’ Çekirdek Fiziginin Esasları’’ Atatürk Üniversitesi Yayınları, Erzurum, 340

Tambo T., and Tatsuyama C., (1989). XPS Study on the Chemical Shifts of Crystalline

III-VI Layered Compounds, J. Phys. Soc. Jpn., 54, 4382-89

Terhell J.., Lieth R., and van-der-Vleuten W., (1975). New Polytypes in Vapor Grown GaSe, Mater. Res. Bull., 11, 577-82

Toullec R., Balkanski M., Besson J., (1975). Optical Absorption of a New GaSe Polytype, Phys. Lett., 55A, 245-6

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini sırasıyla, Vatan ilkokulu (Bayrampaşa / İstanbul), A. Rıfat Canayakın Ortaokulu ve Anadolu Lisesi'nde (Bayrampaşa / İstanbul) tamamladı. 1996 yılında, İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nü kazandı.2000 yılında mezun oldu. 2001 yılında Milli Eğitim Bakanlığı bünyesinde öğretmen olarak çalışmaya başladı.

2008 yılında Trakya Üniversitesi'nde yüksek lisansa başladı. Halen, Milli Eğitim Bakanlığı'na bağlı olan bir okulda fizik öğretmeni olarak çalışmaktadır.