

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TABAKALI YARIİLETKENLERİN
KONFOKAL RAMAN ve FOTOLÜMİNESANS SPEKTRUMLARI

AHMET SERDAR ERİM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Yöneticisi

Prof. Dr. AYDIN ULUBEY

2011

EDİRNE

I
T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TABAKALI YARIİLETKENLERİN
KONFOKAL RAMAN VE FOTOLÜMİNESANS SPEKTRUMLARI

AHMET SERDAR ERİM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 14.09.2011 tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından Kabul Edilmiştir.

Prof.Dr. Erol OKAN

Prof. Dr. Aydın ULUBEY

Doç. Dr. Yeşim Yeşiloğlu

ÖNSÖZ

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

Çalışmalarım esnasında, benden manevi desteğini esirgemeyen, her konuda elinden geldiğince yardımcı olan aileme, aziz dostlarım Hakan AKMERCAN'a, Aydın ORHAN'a, Mustafa ARSLAN'a, Emrah ÖZCAN'a, Erkan TEPE'ye ve ailesine sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VI
ABSTRACT	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
TABLolar DİZİNİ	X
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	X
1.SPEKTROSKOPIYE GİRİŞ	1
1.1. Elektromanyetik ışıma-madde etkileşmeleri	2
1.1.1. Işımanın kırılması ve yansımaları	2
1.1.2. Işımanın saçılması	2
1.1.3. Işımanın polarizasyonu	3
1.1.4. Işımanın absorpsiyonu ve emisyonu	3
2. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER	4
2.1. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi	4
2.2. Atomik Emisyon Spektroskopisi	5
2.2.1. Analitik uygulamalar	6
2.3. IR (Kızılötesi) Spektroskopisi	6
2.3.1. Analitik uygulamalar	6
3.LÜMİNESANS	7
3.1.Katılarda Işığın Emisyonu	7
3.2.Bantlar Arası Lüminesans	12
3.2.1.Direkt Aralıklı Materyaller	13
3.2.2.Dolaylı Aralıklı Materyaller	14
3.3.Fotolüminesans	15
3.3.1.Uyarılma ve Durulma	15
3.3.2.Düşük Taşıyıcı Yoğunlukları	18
3.3.3.Dejenerelik	18

3.4. OPTİK BİLEŞENLER	19
3.4.1. Fotolüminesans Spektroskopisinin Uygulamaları	19
3.4.2. Bilgisayar Donanımlı Ölçüm Düzeneği	21
3.4.3. Lazer	22
3.4.4. Optik bant geçiren filtre	22
3.4.5. Fotoçoğaltıcı tüp	22
3.4.6. Kilitlemeli yükselteçler	23
3.4.7. Monokromatör	24
4. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ	25
4.1. Raman Etkisinin Temelleri	25
4.1.1. Raman Saçılım Şiddeti	28
4.1.2. Raman Saçılımı'nın Kuantum Mekaniksel Teorisi	29
4.1.3. Raman Şiddeti	31
4.1.4. Raman Seçim Kuralları	32
4.2. OPTİK SİSTEM	34
4.2.1. Optik bileşenler	35
4.2.2. Raman Spektrometresi	36
4.2.3. Fotoçoğaltıcı sistemler(dedektörler)	36
4.2.4. Bilgisayar kontrol sistemi	37
4.3. Konfokal Raman Spektroskopisi	37
4.3.1. Çalışma prensibi	38
4.3.2. Uygulama Sahaları	38
4.3.3. Avantaj ve dezavantajları	39

4.3.3.1. Avantajları	39
4.3.3.2. Dezavantajları	39
5. X- IŞINLARI	40
5.1. X- Işınlarının Tanımı ve Özellikleri	40
5.1.2. X Işınlarının Oluşumu.....	40
5.1.3. X- Işınlarının Soğurulması	41
5.2. X- Işını Spektrometreleri	42
5.3. X-Işını Difraksiyon Metodu	44
5.4. X-Işını Floresans Uygulama Teknikleri	45
5.4.1. Nitel analiz (Kalitatif analiz)	45
5.4.2. Nicel analiz (Kantitatif analiz)	45
5.4.3. Yapı Analizi	48
6.HEMATİT	49
7. PİROKSENLER	53
8. TiO ₂ NANOPARÇACIKLAR	56
9. GaSe KRİSTALİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ	57
9.1. KRİSTAL BÜYÜTME	60
9.1.2. Epitaksiyel Büyütme	60
9.1.3. Eriyikten Kristal Büyütme	60
9.1.4. Dikey Bridgman (Bridgman-Stockbarger) Metodu	61
9.1.5. Yatay Bridgman (Bot-Büyütme) Metodu	63
9.1.6. Czochralski Metodu	63
10. ARAŞTIRMA BULGULARI (GaSe _{1-x} S _x)	65
11. TARTIŞMA VE SONUÇ	71
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	76

**TABAKALI YARIİLETKENLERİN
KONFOKAL RAMAN VE
FOTOLÜMİNESANS SPEKTRUMLARI**

(Yüksek Lisans Tezi)

AHMET SERDAR ERİM

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

2011

ÖZET

Yarıiletkenler bilim ve teknoloji için oldukça önemlidir. 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 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 $GaSe_{1-x}S_x$ ($0 \leq x \leq 1$) bileşiklerinin Raman Spektroskopisi ve X Işını Spektroskopisi teknikleri ile atomik 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: 79

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Aydın ULUBEY

**CONFOCAL RAMAN and
PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA of
LAYERED SEMICONDUCTORS**

(M. Sc. Thesis)

AHMET SERDAR ERİM

TRAKYA UNIVERSITY INSTITUTE of SCIENCES

DEPARTMENT of PHYSICS

2011

ABSTRACT

Semiconductors have large importance for science and technology.

The physical properties of GaSe, GaS and their $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ 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 $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ 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 emitted from atoms and atomic sequences are obtained by means of the Raman Spectroscopy of Ga, GaS, GaSe ve $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ 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: 79

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Aydın ULUBEY

ŞEKİL NO	ŞEKİLLER DİZİNİ	SAYFA NO
Şekil 1.1	Elektromanyetik spektrum	1
Şekil 1.2	Atomun temel düzeyden uyarılmış düzeye geçişi	3
Şekil 3.1	Yarıiletken malzemelerde gözlenen floresans süreci	8
Şekil 3.2	Yarıiletkenlerde gözlenen fosforesans süreci	8
Şekil 3.3	Bir katı içerisinde meydana gelen lüminesans sürecinin genel şeması	10
Şekil 3.4	Direkt aralıklı bir yarıiletkende bantlar arası lüminesans sürecinin şeması	13
Şekil 3.5	Dolaylı bant aralıklı bir materyalde bantlar arası lüminesans sürecinin şematik gösterimi	14
Şekil 3.6	a ν_L frekansında uyardıktan sonra direkt aralıklı bir yarıiletkende PL süresince meydana gelen süreçlerin şematik diyagramı	16
	b Optik uyardıktan sonra elektronlar ve boşluklar için durum yoğunluğu ve seviye dolulukları	
Şekil 3.7	$T=0$ 'da dejenerelik limitinde iletim ve valans bant durumlarının doluluğu	19
Şekil 3.8	PL Spektroskopisi	21
Şekil 3.9	Fotoçoğaltıcı tüp prensip şeması	23
Şekil 4.1	Saçılan ışığın frekans spektrumu	26
Şekil 4.2	Raman saçılımı için enerji seviye diyagramı	30
	(a) Rayleigh saçılımı (b) Stokes saçılımı (c) Anti-Stokes saçılımı	
Şekil 4.3	Raman saçılım optik sisteminin sistematik diyagramı	35
Şekil 4.4	Çift monokromatör içindeki bileşenlerin sistematik diyagramı	36

Şekil 4.5	Konfokal yapı	38
Şekil 5.1	Elektromanyetik spektrum	40
Şekil 5.2	X- ışınlarının oluşumu	41
Şekil 5.3	X ışınlarının numuneden geçişi	42
Şekil 5.4	Bragg Kanunu	44
Şekil 5.5	X-ışını Difraktometresi	45
Şekil 5.6	Kalibrasyon doğrusu	47
Şekil 6.1	Hematit minerali için elde edilen Raman kayma ve şiddet değerleri	50
Şekil 8.1.	TiO ₂ nanoparçacıkları için elde edilen Raman kayma ve şiddet değerleri	56
Şekil 9.1	Hekzagonal GaSe'nin kristal yapısı	57
Şekil 9.2	GaSe'de tabakaların yığılması	58
Şekil 9.3	β -GaSe, ϵ -GaSe, γ -GaSe politipleri için birim hücreler ve Brillouin bölgesi	59
Şekil 9.4	Hekzagonal GaSe için birinci Brillouin bölgesi	59
Şekil 9.5	Bridgman fırınının şematik gösterimi ve ısı dağılımı	61
Şekil 9.6.	a) Bridgman metodunda katılma süreci b) Isı dağılımı	62
Şekil 10.1	Galyum selenit (GaSe) kristalinin tabakalı yapısı	66
Şekil 10.2	GaSe _{1-x} S _x katıhal sistem yapısının şematik gösterimi	67
Şekil 10.3	Raman aktif modları için atomik yer değiştirme	68
Şekil 10.4	Raman kayması'nın x sülfür içeriği ile değişimi	69
Şekil 10.5	GaSe _{1-x} S _x (0 ≤ x ≤ 1) kristallerinin He-Ne lazeriyle ($\lambda = 632.8$ nm) kaydedildiği haliyle oda sıcaklığında Raman ve fotoluminesans spektrumları	70

TABLO NO	TABLO DİZİNİ	SAYFA NO
Tablo 6.1	Hematit minerali için Raman kayması ve birim hücre parametreleri	51
Tablo 6.2	Hematit minerali için Mod Simetrileri	51
Tablo 6.3	Hematit minerali için deneysel sonuçlar kullanılarak elde edilen bant aralık değerleri	52
Tablo 7.1	Piroksen minerali için, elde edilen Raman titreşim değerleri ile literatür karşılaştırılması	54
Tablo 7.2	Piroksen minerali için deneysel sonuçlar kullanılarak elde edilen bant aralık değerleri	55
Tablo 8.1	TiO ₂ nanoparçacıklar için elde edilen raman kayma değerlerinin literatür ile karşılaştırılması	56
Tablo 10.1:	Modifikasyon değerlerinin literatür ile karşılaştırılması	67
Tablo 10.2:	GaSe _{1-x} S _x kristalinin, değişen x değerlerine karşılık gelen Raman kayma değerleri	69

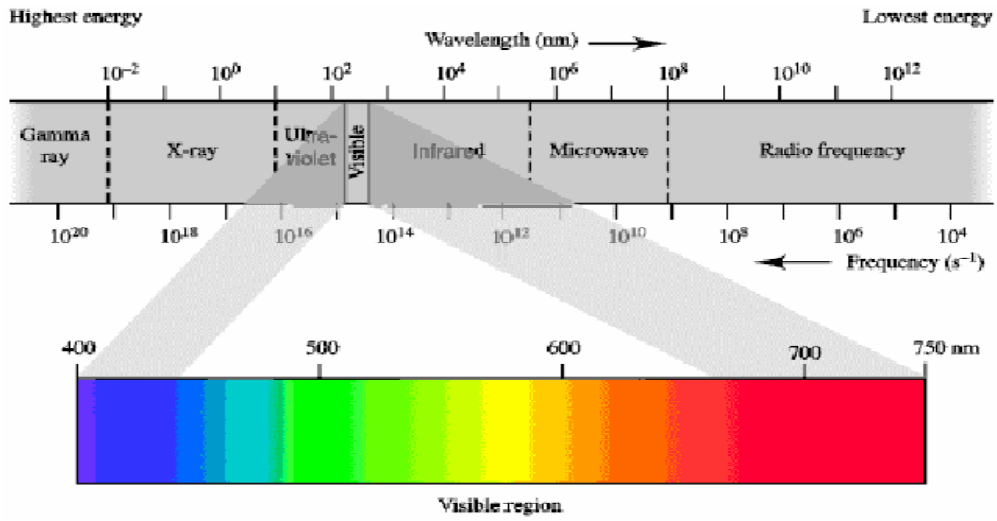
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

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

1. SPEKTROSKOPIYE GİRİŞ

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorblanan ya da yayınlanan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır.

Elektromanyetik ışımının en çok karşılaşılan türleri, gözle algıladığımız görünür ışık ve ısı şeklinde algıladığımız infrared ışınlarıdır.



Şekil 1.1: Elektromanyetik spektrum

Elektromanyetik ışımaya, hem dalga hem de tanecik özelliğine sahiptir. Girişim ve kırınım dalga özellikleriyle açıklanır. Bir metal yüzeyinden ışımaya ile elektronların koparılması (fotoelektrik olay), ışımaya enerjisinin bir madde tarafından absorpsiyonu ve emisyonu olayları ışımının tanecik özelliği ile açıklanır.

Spektroskopik yöntemler, Atomik Spektroskopi ve Moleküler Spektroskopi olmak üzere temelde iki gruba ayrılır. Atomik spektrum sadece elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişlerini içerir. Bu geçişler sırasında absorblanan veya yayılan ışımının enerjisi, atomun potansiyel enerjisindeki değişim ile orantılıdır ve

$$\Delta E = h\nu \quad (1.1)$$

eşitliği ile verilir.

1.1. Elektromanyetik ışıma-madde etkileşmeleri

Bu etkileşmeler dört şekilde sonuçlanır:

- Işımanın kırılması ve yansması
- Işımanın saçılması
- Işımanın polarizasyonu
- Işımanın absorpsiyonu ve emisyonu

1.1.1. Işımanın kırılması ve yansması

Işıma bir ortamdan ikinci bir ortama geçtiğinde kısmen yansır, kısmen de ikinci ortama geçer. İkinci ortamda ilerleyen ışımının frekansı değişmez, ilerleme yönü ve hızı değişebilir.

Işık demetinin bir ortamdan yoğunluğu farklı başka bir ortama geçerken yön değiştirmesine kırılma(refraksiyon) adı verilir.

Kırılma indisi değerleri, maddelerin belirgin özelliklerinden biri olarak tanımlanmıştır. Kırılma indisinin ölçülmesine dayanan refraktometri yönteminde, maddelerin kırılma indisi değerleri, maddenin nitel analizinde, saflık derecesinin belirlenmesinde ve karışımların nicel analizinde kullanılmaktadır. Kırılma indisi ölçümü yapan düzeneğe refraktometre adı verilir.

1.1.2. Işımanın saçılması

Fotonun örnekteki parçacıklara çarparak yön değiştirmesine saçılma adı verilir.

- Görünür bölge ışması kullanıldığında, koloidal ve bulanık çözeltilerde gözlenen saçılma, Tyndall saçılmasıdır.
- Çözünmüş moleküller veya çok atomlu iyonlardan saçılması Rayleigh saçılmasıdır.
- Parçacıklarla etkileşen dalga boyunun, ışığı saçan moleküllerin titreşim enerji düzeylerine göre değiştiği saçılma türü Raman saçılmasıdır.

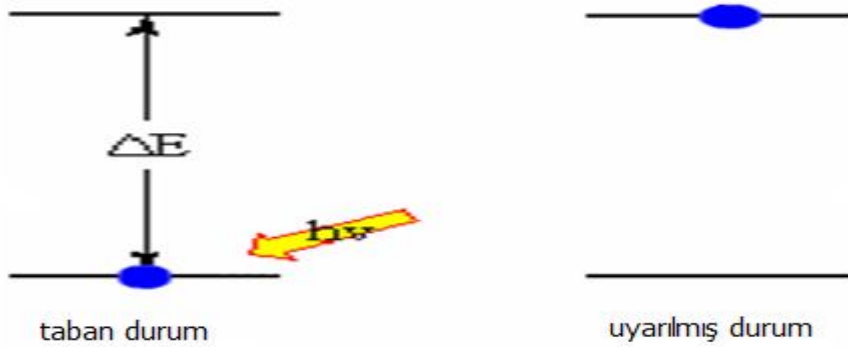
1.1.3. Işımanın polarizasyonu

Işık dalgası, genellikle her düzlemde ilerleyen dalgaların karışımıdır. Tek bir düzlemde ilerleyen ışık dalgasına düzlemsel polarize ışık denir. Düzlemsel polarize ışık ile ışığı absorblamayan maddeler etkileştiği zaman, polarize ışığın düzlemi sağa(+) ve sola (-) açı değiştirir.

1.1.4. Işımanın absorbsiyonu ve emisyonu

Kuantum kuramına göre atomlar, ancak elektron konfigürasyonuna ve dış elektronlarının belirli enerji düzeyleri arasındaki geçişlerine bağlı belirli potansiyel enerji düzeylerinde bulunabilirler. Elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri ile ilgili atomik spektrumlar belirlenmiştir.

Atomlar, elektromanyetik ışınmayı absorbe ederek en düşük enerji düzeyinden (temel düzey) uyarılmış düzeylere geçerler; bu geçişlerle ilgili olarak söz konusu atomun absorbsiyon spektrumları da belirlenmiştir.



Şekil 1.2: Atomun temel düzeyden uyarılmış düzeye geçişi

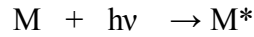
Elektromanyetik ışımıyı absorbe ederek en düşük enerji düzeyinden (temel düzey) uyarılmış düzeylere geçmiş olan atomlar, temel düzeye dönüş sırasında ultraviyole veya görünür bölge sınırları içinde ışımaya yayarlar (emisyon). Her atom için emisyon spektrumu da belirlenir.

Moleküller de atomlarda olduğu gibi uygun enerjideki fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonları absorblayarak uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış moleküller, bu kararsız durumdan fazla enerjilerini yayarak kurtulurlar (moleküler emisyon). Atom spektrumlarından daha karmaşık olan moleküler spektrumlar da belirlenir.

2. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

2.1. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Buradan hareket edilerek, absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen türlerdeki bağların tipleriyle ilişkilendirilir. Moleküler bir M türünün ultraviyole ve görünür bölge absorblaması iki basamakta cereyan eden bir olaydır. Bunlardan ilki, o türün aşağıda gösterildiği elektronik uyarılmasıyla ilgilidir.



M ile $h\nu$ fotonu arasındaki reaksiyon ürünü, uyarılmış M^* ile gösterilen türdür. Uyarılmış türlerin ömürleri kısa olup ($10^{-8} / 10^{-9}$ sn) çeşitli durulma süreçleriyle başka türlere dönüşürler. En yaygın durulma tipi uyarılma enerjisinin ısıya dönüştüğü durumdur.

UV-GB Spektroskopisinin uygulama alanları şunlardır:

- Nitel analiz
- Nicel analiz
- Fotometrik titrasyonlar
- Molekül ağırlığı tayini
- Asit-Baz denge sabitlerinin bulunması

- Kompleks formüllerinin ve kompleks oluşum sabitlerinin bulunması

2.2. Atomik Emisyon Spektroskopisi

Uyarılmış enerji düzeyine çıkarılan atomların ve tek atomlu iyonların daha düşük enerjili düzeylere geçişlerinde yaydıkları ultraviyole ve görünür bölge ışımalarının ölçülmesi, yaygın olarak kullanılan bir atomik spektroskopisi yönteminin temelini oluşturur. Eğer atom veya iyonların uyarılmış düzeylerine çıkmaları bunların ultraviyole veya görünür bölge ışımalarını absorblamaları dışında bir süreçle gerçekleşmişse, yayılan ışımaların ölçülmesi yöntemine atomik emisyon spektroskopisi adı verilir. Atomik emisyon spektroskopisi, uyarılmayı sağlayan enerji kaynağının türüne göre sınıflandırılır. Numuneyi atomlaştırmak ve uyarılmayı sağlamak için alevin kullanıldığı yöntem alev emisyon spektroskopisi adını alır. Atomlaşmanın ve uyarmanın elektriksel boşalım veya plazma gibi bir enerji kaynağı ile gerçekleştirildiği yöntem ise sadece Atomik emisyon spektroskopisi veya optik emisyon spektroskopisi olarak adlandırılır.

Bir emisyon hattının şiddeti I , belirli bir uyarılma enerji düzeyindeki herhangi bir anda bulunan atom sayısı N^* , atomun temel düzeye dönerken yaydığı ışımaların enerjisi $h\nu$, söz konusu geçişin gerçekleşebilmesinin bir ölçüsü olan Einstein geçiş olasılığı A ile orantılıdır:

$$I = AN^* h\nu \quad (2.1)$$

Einstein geçiş olasılığı elektronun uyarılmış düzeydeki ömrünün tersi olup, saniyedeki ortalama geçiş sayısı olarak düşünülebilir. Boltzmann eşitliğine göre uyarılmış düzeydeki atomların sayısı N^* ,

$$N^* = N_0 e^{E^*/k_B T} \quad (2.2)$$

eşitliği ile verilir.

2.2.1. Analitik uygulamalar

Atomik emisyon spektroskopisinde analiz, elde edilen spektrumdaki şiddetli hatların dalgaboyu değerlerinin elementlerin bilinen karakteristik emisyon dalgaboyu değerleri ile karşılaştırılmasıyla yapılır. Bu amaçla korelasyon tablolarından yararlanır ve örnekten elde edilen spektrumla karşılaştırılır. Hatların en az üçünün dalgaboyu değerlerinin uyuşması ile şüphelenilen elementin varlığı kanıtlanır.

2.3. IR (Kızılötesi) Spektroskopisi

Moleküllerin IR ışığını (0,78-100 μm dalgaboylu veya 12800-10 cm^{-1} dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır.

Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki değişmelerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanır.

IR Bölgesi, Yakın(0.78 μm -2.5 μm), Orta(2.5 μm —25 μm) ve Uzak(25 μm —1000 μm) olmak üzere üçe ayrılır. Genellikle 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir.

Dalga sayısı, hem enerji hem de frekansla doğru orantılı olduğundan, infrared spektroskopide genellikle doğrusal bir dalgasayısı ölçeği kullanılmaktadır. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak ölçeklenmeye uygun olmadığından dalgasayısının kullanılması tercih edilmektedir.

2.3.1. Analitik uygulamalar

Bir molekülün absorpsiyon spektrumu en belirgin özelliklerinden birisidir. Sadece bir molekülün optik izomerlerinin infrared spektrumları birbirinin aynısıdır. Bu nedenle, erime noktası, kaynama noktası, elementel analiz sonuçları kırılma indisi gibi bilgilerle birlikte kullanıldığı zaman infrared spektrumları maddenin nitel analizi açısından vazgeçilmez bir bilgi kaynağıdır. Bir maddede bulunan safsızlıkların veya katkı maddelerinin varlığı infrared spektrumları ile kolayca anlaşılabilir.

Moleküllerin infrared spektrumları yardımıyla yapılarının aydınlatılması bu yöntemin en yaygın olarak kullanıldığı alandır. Bilinmeyen maddelerin infrared spektrumları, şüphelenilen maddelerin aynı koşullarda çekilen spektrumları ile veya kataloglarda bulunan spektrumlarla karşılaştırılır. Spektrumların özellikle parmak izi bölgesi kataloglardaki spektrumlar ile uyuşmalıdır.

3.LÜMİNESANS

İyon ekilmiş GaSe kristallerinde eksiton durumu iyonların paylaşımına daha duyarlıdır. Bu durum, çok hassas olarak ekilmiş iyonların örgü noktalarında yerleşmesi, rastgele paylaşımı GaSe kristallerinin eksiton durumunu yeterince etkiler.

Eksiton durumunun kaydedildiği olaylardan biri eksiton fotoluminesans etkisidir. İyon ekmeden önce ve sonra alınan PL ölçümlerinin sonuçları arasındaki fark yeterince hassaslıkla iyon ekme etkisini belirleyebilir. Soğurma, elektriksel iletkenlik, fotoiletkenlik, Hall etkisi... vb. yöntemler uygulanarak ekilen iyonların kristalin fiziksel özelliklerini nasıl değiştirdiği hakkında genel bilgiler elde edilebilir. Bu yöntemlerin en hassaslarından biri de fotoluminesanstır. İyon ekmeden önce ve sonrası PL spektrumlarının karşılaştırılması sonuçlar hakkında bilgi verir.

Lüminesans uyarılmış durumdaki elektronların foton yayımlayarak düşük enerji seviyelerine indiği ters süreçlerdir. Katılarda ışık yayımlamadan sorumlu bu mekanizmalar malzemedeki malzemeye fark edilir biçimde değişir.

3.1.Katılarda Işığın Emisyonu

Atomlar, uyarılmış durumdaki elektronların ışımalı geçişler yoluyla düşük enerji seviyelerine düşmesi durumunda kendiliğinden emisyon yoluyla ışık yayarlar. Işımalı emisyon süreçlerine lüminesans denir. Lüminesans birkaç mekanizma yoluyla meydana gelir.

Fotoluminesans, yüksek enerjiye sahip bir fotonun soğurulmasıyla ışığın yeniden yayınlanması sonucu meydana gelir.

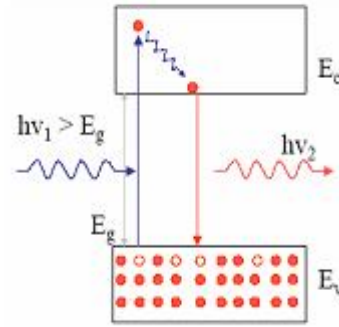
Katodoluminesans, sürecinde uyarılmalar elektron demetiyle bombardıman sonucu oluşturulur.

Elektrolüminesans, ışığın yayınlanmasına materyale uygulanan bir elektrik alan neden oluyorsa bu süreç elektrolüminesans olarak adlandırılır.

Floresans olayında uyarılmış sistem kendiliğinden taban durumuna döner.

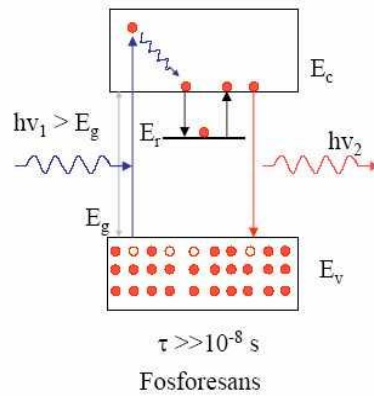
Bu $\tau \approx 10^{-5} - 10^{-8}$ sn gibi bir zamanda gerçekleşir. Bu olayda uyarıcı ışık ortadan kalkarsa, maddenin ışık yayması devam etmez. Floresans olayı şematik olarak,

Şekil 3.1’te verilmiştir.



Şekil 3.1: Yarıiletken malzemelerde gözlenen floresans süreci

Fosforesans olayı lüminesansı meydana getiren etkinin ortadan kalkmasından sonra maddenin bir süre daha ışık yaymaya devam etmesi durumudur. Bunun sebebi fosforesant maddelerde kristal örgüde bulunan tuzakların lüminesans sürecini uzatmasıdır. Fosforesans olayı şematik olarak 3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3.2: Yarıiletkenlerde gözlenen fosforesans süreci

Radyolüminesans, radyoaktif parçalanma ürünleri olan α , β parçacıkları ve γ ışınları ve aynı zamanda kozmik radyasyonun tesiri ile oluşan ışınlardır. Parçacıklar sayacının çalışma prensibi radyolüminesansa dayanır. Ayrı-ayrı parçacıkların lüminesant madde üzerine gelmesi halinde oluşan parıltılar radyolüminesans ile alakalıdır.

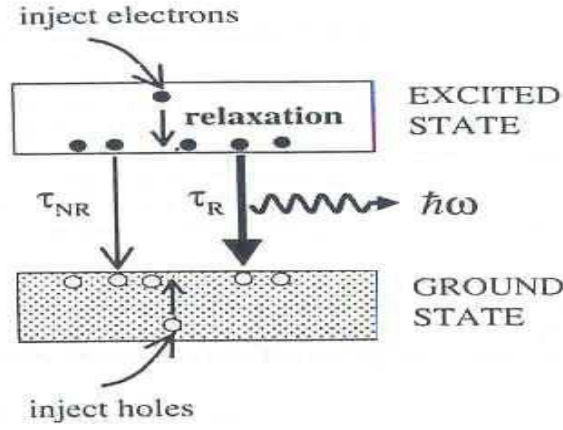
Röntgen Lüminesansı ise röntgen ışınlarının tesiri ile oluşan ışımadır.

Kimyasal Lüminesans, kimyasal reaksiyon oluşumu esnasında meydana gelen ışımadır. Bu halde lüminesans uyarma enerjisi, reaksiyona giren maddelerin kimyasal enerji fazlalığından dolayı elde edilir. Kimyasal lüminesansa örnek olarak; fosforun oksitlenmesi halinde ortaya çıkan ışıma gösterilebilir. Değişik canlı organizmalarda görünen ışıma, onlarda oluşan kimyasal işlemlerle alakalıdır.(Bio lüminesans)

Tribolüminesans olayı bazı maddelerin sürtünmesi sonucunda oluşan ışımalarıdır. Kristallerin mekaniksel olarak sıkıştırılması halinde oluşan lüminesant ışıma, kristal lüminesant olarak adlandırılır. Bu iki lüminesans durumunda ışıma, sürtünen yüzeylerde ve sıkıştırma halinde oluşan kırılma yerlerinde elektrik alanların oluşması ile ortaya çıkan boşalma sonucunda meydana gelen mor ötesi ışıma şeklinde olur.

Termolüminesans, lüminesans özelliğın diğer özel bir türüdür. Termolüminesans dondurulmuş fotolüminesans olarak da adlandırılabilir. Doğadaki çoğu flüoritler radyoaktif ışınların etkisiyle mavi ve mor renkle birlikte termolüminesans özellik kazanmıştır.

PL ve elektrolüminesansın her ikisinin de içerdiği fiziksel süreçler soğurmada olanlardan daha karmaşıktır. Bu, lüminesansla ışık üretiminin katılardaki enerji durulma mekanizmalarıyla yakından bağılı olmasındandır. Ayrıca, yayınım spektrumunun şekli kendi bantlarındaki elektronlar ve boşlukların termal dağılımlarından etkilenir. Bu yüzden emisyon verimliliğı ve lüminesans spektrumunu çok iyi anlamak için önce taşıyıcıların emisyon oranlarını ve termal dağılımlarını göz önüne almalıyız.



Şekil 3.3: Bir katı içerisinde meydana gelen lüminesans sürecinin genel şeması

Şekil 3.3 bir katıdan ışık yayımlandığı zaman meydana gelen başlıca süreçleri göstermektedir. Uyarılmış durumdaki bir elektron valans bandındaki boş bir duruma düştüğü zaman foton yayınlanır. Bunun gerçekleşebilmesi için önce elektronlar yüksek enerji seviyelerine uyarılmalı sonra emisyonun gerçekleştiği duruma durulmalıdırlar. Bu durum iletim bandının dibi olabilir ama ancak farklı seviyeler olmalıdır. Geçiş için düşük enerji seviyesi boş olmadıkça foton yayınlanamaz çünkü Pauli ilkesi aynı enerji seviyesinde iki elektronun bulunmasına izin vermez. Boş düşük seviye uyarılmış durumdaki elektronların enjeksiyonuna tamamen benzer bir yolla taban durumundaki enjekte edilmiş boşluklar tarafından üretilir.

İki seviye arasındaki ışımalı geçişler için kendiliğinden emisyon oranı A Einstein katsayısıyla belirlenir. Eğer üst seviye t zamanında N popülasyonuna sahipse ışımalı emisyon oranı aşağıdaki eşitlikle verilir;

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{radiative} = -AN \quad (3.1)$$

Bu, belirli bir zamanda yayılan fotonların sayısının geçişin A katsayısı ve üst seviyenin popülasyonunun her ikisiyle de orantılı olduğunu gösterir. Oran eşitliği aşağıdaki gibi çözülebilir;

$$N(t) = N(0) \exp(-At) = N(0) \exp(-t / \tau_R) \quad (3.2)$$

burada $\tau_R = A^{-1}$ 'dir ve geçişin ışımalı süresidir.

Geçişler büyük soğurma kaysayılarına ve ayrıca yüksek emisyon olasılıklarına ve kısa ışımaya sürelerine sahiptir. Bununla birlikte soğurma ve emisyon olasılıklarının birbirine yakın olmaları soğurma ve emisyon spektrumlarının aynı olduğu anlamına gelmez. Bu yukarıdaki popülasyon faktöründen kaynaklanır. Bir geçiş yüksek emisyon olasılığına sahip olmalıdır fakat üst seviye dolduruluncaya dek hiçbir ışık yayınlanmayacaktır. ν frekansındaki ışıdamaya şiddeti aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$I(h\nu) \propto |M|^2 g(h\nu) \times \text{seviye doluluk faktörleri} \quad (3.3)$$

Burada doluluk faktörleri ilgili üst seviyenin işgal edilme ve düşük seviyenin boş olma olasılıklarını verir. Diğer iki terim, matris elemanı ve Fermi'nin altın kuralı yoluyla kuantum mekaniksel geçiş olasılığını belirleyen geçiş için durumların yoğunluğudur.

Buradaki önemli nokta elektronların iletim bandı içerisinde çok hızlı bir şekilde düşük seviyelere durulması ve sonra istatistiksel mekanik yoluyla hesaplanabilen termal dağılımı oluşturmasıdır. Normal koşullarda elektronlar $\approx k_B T$ ile orantılı bir şekilde iletim bandının tabanına dururlar. Boşluklar da benzer durulma süreçlerini takip ederler.

Uyarılmış durumdaki elektronların taban duruma inmesi yoluyla oluşan tek mekanizma ışımalı emisyon değildir. Uyarılmış durum ile taban durumu arasındaki bir başka alternatif Şekil 3.3'de gösterilen ışımasız durulma olasılığıdır. Örneğin elektron, fonon yayma yoluyla ısı enerjisi olarak uyarılma enerjisini kaybedebilir veya enerjisini safsızlıklara veya tuzak(kapan) adı verilen örgü kusurlarına aktarabilir. Eğer ışımasız durulma süreçleri ışımalı geçişlere oranla daha kısa bir sürede meydana gelirse çok küçük bir ışık yayılacaktır.

Lüminesans verimi η_R , ışımasız süreçler mümkün olduğunda uyarılmış durumun popülasyonu için oran eşitliği yazılarak hesaplanabilir.

$$\left(\frac{dN}{dt} \right)_{toplam} = - \frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = - N \left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \right) \quad (3.4)$$

Bu eşitliğin sağ tarafındaki iki terim sırasıyla ışımalı ve ışımasız geçiş oranlarını göstermektedir. τ_{NR} ışımasız geçiş süresidir. η_R , ışımalı emisyonun toplam uyarılmaya oranı olarak verilir. Bu, Eşitlik 3.1'ün Eşitlik 3.4'e bölünmesiyle elde edilir;

$$\eta_R = \frac{AN}{N(1/\tau_R + 1/\tau_{NR})} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_R}{\tau_{NR}}} \quad (3.5)$$

Burada $\tau_R = A^{-1}$ olduğu gerçeğini kullandık. Eğer $\tau_R \ll \tau_{NR}$ ise o zaman η_R bire yaklaşır ve mümkün olabilecek maksimum ışık yayılır. Diğer taraftan eğer $\tau_R \gg \tau_{NR}$ ise η_R çok küçük olur ve verimsiz bir ışık yayımı gerçekleşir. Yüksek lüminesans verimi, ışımalı sürecin ömrünün ışımasız sürecin ömründen daha kısa olmasını gerektirir.

Burada tartışılan ilkeler çok geneldir ve katılardaki ışığın emisyonu olgusunun geniş bir bölümüne uygulanabilir. Burada bulk yarıiletkenlerde bantlar arası geçişlerle üretilen lüminesans üzerine yoğunlaşacağız.

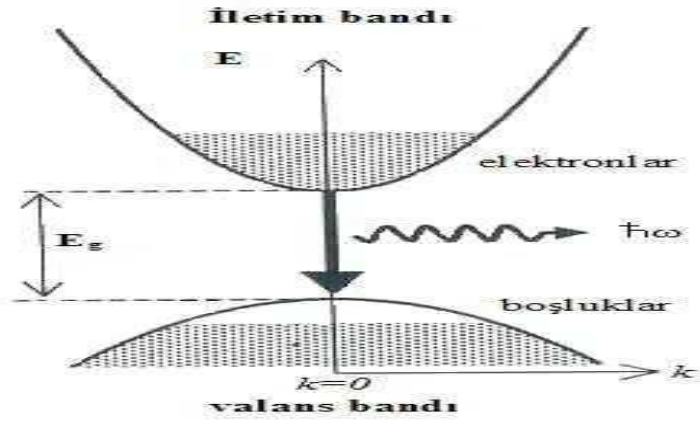
3.2. Bantlar Arası Lüminesans

Yarıiletkenlerde bantlar arası lüminesans bir elektron iletim bandına uyarıldıktan sonra bir foton yayarak tekrar valans bandına düştüğünde meydana gelir. Bu valans bandına düşmeye eş zamanlı olarak iletim bandındaki elektron ve valans bandındaki boşluk sayısı azalır. Böylece bantlar arası lüminesans eksiton çiftinin yok olmasına bağlıdır ve bir elektron-boşluk çiftinin ışımalı yeniden birleşimi olarak bilinir.

Direkt ve indirekt bant aralıklı materyallerin optik özellikleri arasında önemli farklılıklar vardır. Bu, özellikle bantlar arası emisyon süreçleri göz önüne alındığında doğru olacaktır. Bunları direkt aralıklı materyallerle başlayarak ayrı ayrı göz önüne almalıyız.

3.2.1.Direkt Aralıklı Materyaller

Şekil 3.4 doğrudan aralıklı bir yarıiletkende bantlar arası lüminesans süreçleri için bant diyagramını göstermektedir. Fotonlar, iletim bandının tabanındaki elektronlar valans bandının tepesindeki boşluklarla yeniden birleştiğinde yayılır. Tipik direkt aralıklı yarıiletkenlerin valans ve iletim bandı arasındaki optik geçişler izinlidir ve büyük matris elemanlarına sahiptir. Bu, ışınım süresinin 10^{-8} - 10^{-9} sn aralığında oldukça küçük tipik değerlere sahip olduğu anlamına gelir. Bu yüzden lüminesant veriminin yüksek olması beklenir.



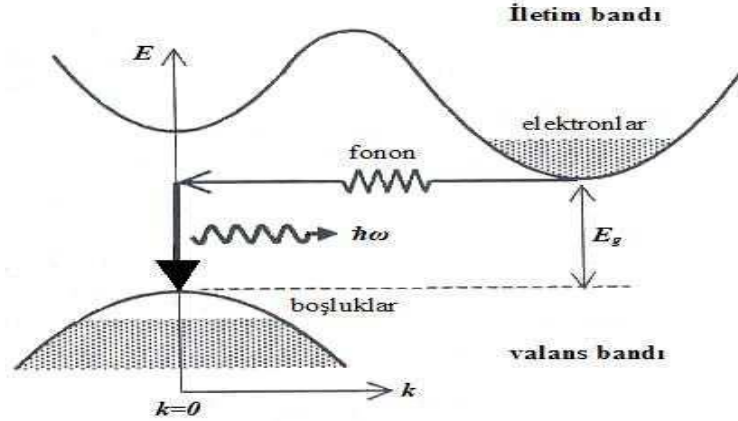
Şekil 3.4: Direkt aralıklı bir yarıiletkende bantlar arası lüminesans sürecinin şeması

Bantlara enjekte edilmiş elektronlar ve boşluklar fonon yayarak kendi bantları içerisinde düşük enerjili durumlara çok hızlı bir şekilde dururlar. Bu, elektronların Şekil 3.5'te gösterildiği gibi yeniden birleşimden önce iletim bandının tabanında ve buna benzer olarak boşlukların da valans bandının tepesinde toplandıkları anlamına gelir.

Fotonun momentumu elektronun momentumu ile kıyaslandığında ihmal edilebilirse elektron ve boşluk benzer k vektörüne sahip bir şekilde yeniden birleşmelidir. Bu yüzden geçiş, Şekil 3.5'te gösterildiği gibi bant diyagramı üzerinde aşağıya doğru düşey bir okla gösterilmiştir. Emisyon $k=0$ yakınında meydana gelir ve enerjisi E_g olan bir fotona benzer. İlk durumda elektron ve boşlukların nasıl uyarıldığı fark etmez, her zaman lüminesansı bant aralığına yakın enerjilerde elde ederiz.

3.2.2. Dolaylı Aralıklı Materyaller

Şekil 3.5 dolaylı aralıklı bir materyalde bantlar arası emisyon süresince meydana gelen süreçleri açıklamaktadır. Dolaylı aralıklı bir materyalde iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu Brillouin bölgesinde farklı noktalardadır. Momentumun korunumu foton yayımlandığında bir fononun yayılması veya soğurulmasını gerektirir.



Şekil 3.5: Dolaylı bant aralıklı bir materyalde bantlar arası lüminesans sürecinin şematik gösterimi

Geçiş süresince bir fonon veya fotonun her ikisinin de yayılması gereksinimi, oldukça küçük bir geçiş olasılığıyla bunu ikincil süreç yapar. Bu yüzden ışıma süresi doğrudan geçişlerden çok daha uzun olur. Eşitlik-3.5'ten bunun lüminesans verimini düşürdüğünü görebiliriz. Bu nedenle dolaylı aralıklı materyaller genel olarak kötü ışık yayıcılarıdır. Bunlar sadece elde edilebilen hiçbir direkt aralıklı materyal olmadığı zaman kullanılırlar. En önemli yarıiletkenlerden ikisi olan germanyum ve silisyum dolaylı bant aralığına sahiptirler ve bu yüzden ışık yayıcı olarak kullanılmazlar.

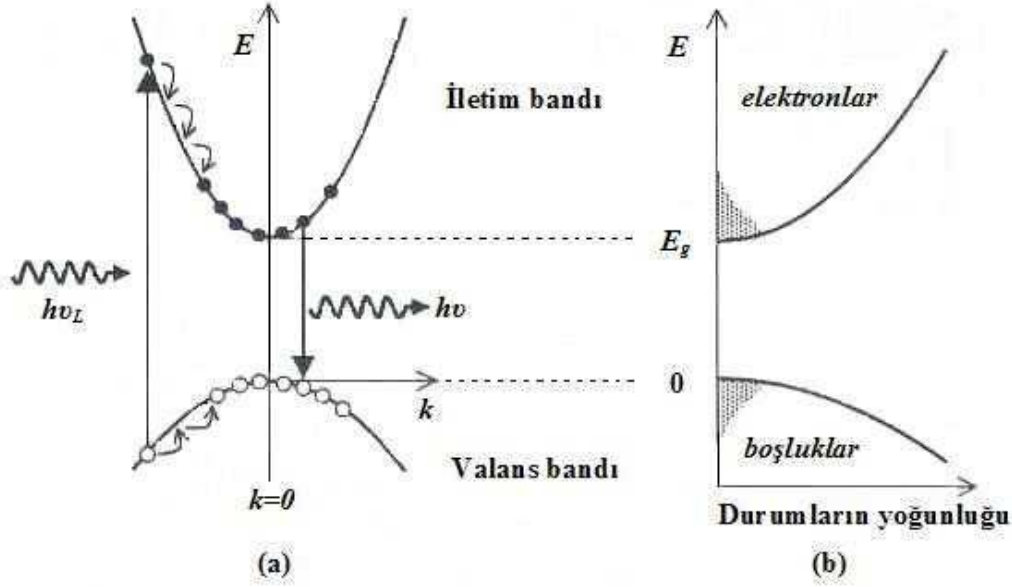
3.3.Fotoluminesans

Burada, direkt aralıklı bir yarıiletkenin enerjisi E_g 'den büyük bir fotonla uyarıldıktan sonraki ışık yayınlanmasını göz önüne alacağız.

3.3.1.Uyarılma ve Durulma

Doğrudan aralıklı bir materyaldeki PL süreciyle aynı olan bant diyagramı Şekil 3.6(a)'da verilmiştir. Lazer ya da lamba gibi bir uyarma kaynağından gelen fotonlar soğurular ve bu elektronları iletim bandına ve boşlukları valans bandına enjekte eder. Bu, kaynağın frekansı olan ν_L , $h\nu_L > E_g$ 'den büyük olacak şekilde seçildiğinde gerçekleşir.

Elektronların ilk önce iletim bandının yukarısındaki durumlarda toplandığı Şekil 3.6'dan görülmektedir. Elektronlar bu ilk durumlarda çok uzun süre kalmazlar, çünkü bunlar fonon yayarak enerjilerini çok hızlı bir şekilde kaybedip iletim bandının tabanında toplanırlar. Bu süreç Şekil 3.6(a)'da iletim bandı içerisinde basamaklı geçişler olarak gösterilmiştir. Her bir basamak, korunum kanunlarını doğrulamak için doğru enerji ve momentuma sahip bir fononun emisyonuna karşılık gelir. Çoğu katıda elektron-fonon bağlanması çok güçlüdür ve bu saçılma olayları ~ 100 fs'den küçük zaman dilimlerinde meydana gelir(10^{-13} sn).Bu nanosaniye aralıklarında ışımaya sürelerinden daha hızlıdır ve bu yüzden elektronlar foton yaymadan çok önce iletim bandının tabanına dönebilirler. Aynı koşullar valans bandındaki boşlukların durulması için de geçerlidir.



(b) Optik uyarımdan sonra elektronlar ve boşluklar için durum yoğunluğu ve seviye dolulukları

Elektron ve boşluklar fonon emisyonu yoluyla durulduktan sonra bir foton yayıncaya veya ışımsız olarak yeniden birleşene kadar bantların dibinde beklemelidirler. Termal dağılımları oluşturmak için bu ayrılma zamanı Şekil 3.6(b)'de gösterilmiştir. Şekildeki gölgeli bölgeler girilebilir durumların yoğunluğunu göstermektedir. Bu doluluk faktörleri elektron ve boşluk dağılımlarına istatistiksel fiziğin uygulanmasıyla hesaplanabilir. Bantlardaki optik olarak uyarılmış elektron ve boşlukların dağılımları Fermi-Dirac istatistiği kullanılarak hesaplanabilir. Elektronların N_e toplam yoğunluk miktarı aydınlatma kaynağının gücüyle belirlenir ve aşağıdaki eşitliği doğrulamalıdır;

$$N_e = \int_{E_g}^{\infty} g_e(E) f_e(E) dE \quad (3.6)$$

burada $g_e(E)$ iletim bandındaki durumların yoğunluğudur ve $f_e(E)$ elektronlar için Fermi-Dirac dağılımıdır. $g_e(E)$, burada m_e^* ile yerdeğıştiren m^* ile birlikte Eşitlik 3.7 ile verilir.

$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2} \quad (3.7)$$

Aynı şekilde, $f_e(E)$ de T sıcaklığındaki Fermi-Dirac formülüyle verilir;

$$f_e(E) = \left[\exp\left(\frac{E - E_F^c}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} \quad (3.8)$$

Bunun sadece iletim bandındaki elektronlara uygulanabileceğini göstermek için burada E_F Fermi seviyesine bir c üst simgesi eklendiğine dikkat edilmelidir. Bu gereklidir çünkü tek Fermi seviyesinin olmadığı ve elektronlarla boşlukların farklı Fermi seviyelerine sahip olduğu bir quasi-denge durumundayız.

Fermi integralleri, iletim bandının tabanındaki elektronun enerjisinden başlayarak değişkenleri değiştirme yoluyla daha açık bir forma sokulabilir. Daha sonra aşağıdaki eşitliği elde etmek için 3.6 ve 3.8 eşitliklerini birleştirebiliriz;

$$N_e = \int_0^{\infty} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} \left[\exp\left(\frac{E - E_F^c}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} dE \quad (3.9)$$

Şimdi burada E_F^c iletim bandının tabanına bağlı olarak ölçülür. Benzer yolla boşluklar için de yazabiliriz.

$$N_h = \int_0^{\infty} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} \left[\exp\left(\frac{E - E_F^v}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} dE \quad (3.10)$$

burada $E=0$ valans bandının tepesine karşılık gelir ve enerji aşağı doğru ölçülür. Boşluklar için E_F^v Fermi enerjisi de yine valans bandının tepesinden aşağı doğru ölçülür. Burada foto uyarma eşit sayıda elektron ve boşluk oluşturduğundan dolayı N_e 'nin N_h 'a eşit olduğuna dikkat edelim.

Eşitlik 3.10 ve 3.13, belirli bir taşıyıcı yoğunluğu için elektron ve boşlukların Fermi enerjilerini belirlemede kullanılabilir. Bilinenlerden biri doluluk faktörünün hesaplanabilen 3.3 eşitliği kullanılarak emisyon spektrumunun hesaplanmasını gerektirdiğidir. Ne yazık ki Eşitlik 3.9 ve 3.10'un genel çözümleri sayısal yöntemler gerektirir. Bununla birlikte eşitlikler iki önemli limitle basitleştirilebilir.

3.3.2. Düşük Taşıyıcı Yoğunlukları

Düşük taşıyıcı yoğunluklarında elektron ve boşluk dağılımları klasik istatistik yoluyla tanımlanacaktır. Şekil 3.6(b)'de gösterilen dağılımlar bu limit için çizilmiştir. Bu durumda seviyelerin doluluğu küçüktür ve Eşitlik 3.8'deki +1 faktörünü ihmal edebiliriz. O zaman doluluklar Boltzmann istatistiğiyle verilir;

$$f(E) = \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (3.11)$$

Eğer E_F^C büyük ve negatif ise Eşitlik 3.6 elektronlar için geçerli olacaktır. Düşük taşıyıcı yoğunlukları ve yüksek sıcaklıklarda da geçerli olacağı açıktır.

Eğer Eşitlik 3.3'deki matris elemanının frekanstan bağımsız olduğunu varsayarsak emisyon spektrumunun frekansa bağlılığı klasik limitte hesaplanabilir. O zaman tüm faktörleri hesaplayabilir ve aşağıdaki eşitliği elde ederiz;

$$I(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \exp\left(-\frac{h\nu - E_g}{k_B T}\right) \quad (3.12)$$

$(h\nu - E_g)^{1/2}$ faktörü bantlar arası geçişler için durumların ek yoğunluğundan ortaya çıkar. Eşitlikteki son faktör elektronlar ve boşlukların Boltzmann istatistiğinden meydana gelir. Eşitlik 3.12 ile tanımlanan lüminesans spektrumu E_g 'de başlayan ve $k_B T$ genişliğinde keskin tepeli bir spektrum bekleriz.

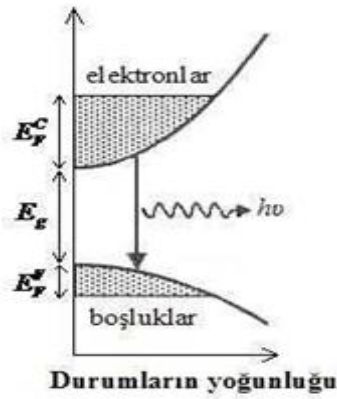
3.3.3. Dejenerelik

Yüksek taşıyıcı yoğunluklarında klasik limit çoğu zaman geçerli olmayacaktır. Fermi enerjileri pozitif olacaktır ve elektron ve boşluk dağılımlarını tanımlamak için Fermi-Dirac istatistiğinin kullanımı gereklidir. Bu durum dejenerelik olarak adlandırılır.

$T=0$ uç limitinde Fermi enerjisine kadar tüm durumlar doludur ve bunun altındaki tüm durumlar boştur. Fermi enerjileri kolayca hesaplanabilir ve aşağıdaki eşitlikle verilir;

$$E_{F}^{C,V} = \frac{\hbar^2}{2 m_{e,h}^*} (3 \pi^2 N_{e,h})^{2/3} \quad (3.13)$$

Bu limitteki taşıyıcıların dağılımları Şekil 3.7’te verilmiştir. Elektron-boşluk yeniden birleşimi üst seviyede bir elektron ve düşük seviyede bir boşluğun bulunduğu herhangi durumlar arasında meydana gelebilir. Böylece birleşim E_g ve $(E_g + E_F^C - E_F^V)$ aralıklarındaki foton enerjileri için olasıdır. Bu yüzden E_g ’de başlayan ve $(E_g + E_F^C - E_F^V)$ ’deki keskin kesime kadar devam eden geniş bir emisyon spektrumu gözlemlemeyi bekleriz.



Şekil 3.7: $T=0$ 'da dejenerelik limitinde iletim ve valans bant durumlarının doluluğu

3.4. OPTİK BİLEŞENLER

3.4.1. Fotolüminesans Spektroskopisinin Uygulamaları

Bant Aralığının Tespiti, yarıiletkenlerdeki en müşterek ışınımsal geçiş, iletim (conduction) ve değerlik (valance) bantları arasında ve band aralığı olarak bilinen enerji seviyeleri arası geçiştir. Bant aralığının tespiti özellikle yeni yarıiletkenler ile çalışılırken çok faydalıdır.

Safsızlık Seviyesi ve Kusurların Bulunması, yarıiletkenlerdeki ışınımsal geçişler lokal kusur seviyeleriyle de ilgilidirler. Bu seviyelerle bağlantılı lüminesansın enerjisi özel kusurların tespitinde ve lüminesansın miktarı bu kusurların yoğunlaşmalarının saptanmasında kullanılabilir.

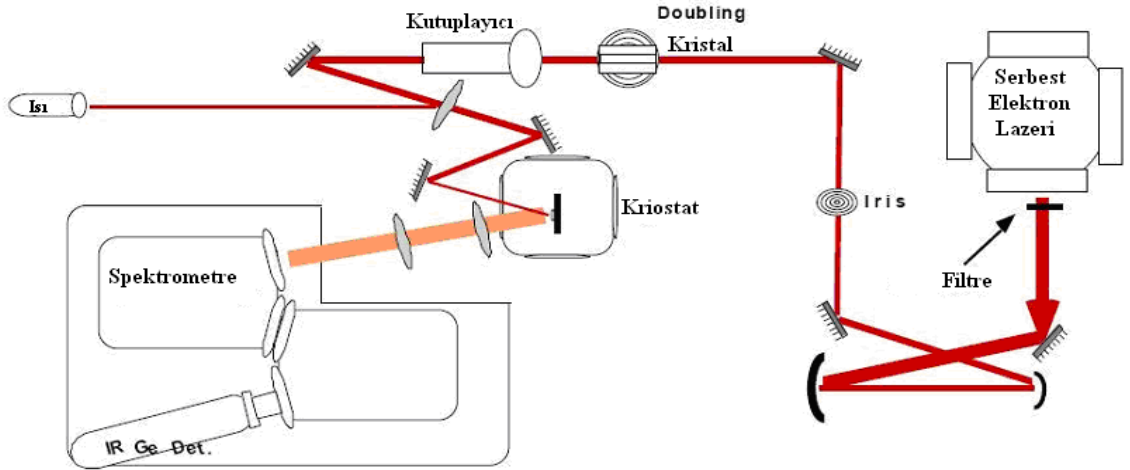
Rekombinasyon Mekanizması, yukarıda bahsedildiği gibi, denge durumuna dönüş, aynı zamanda “rekombinasyon“ olarak bilinir ve ışımali ve ışımasız geçiş sürecini ihtiva edebilir. Lüminesansın miktarı, foto-uyarıma ve sıcaklığa bağlılığı etkin rekombinasyon süreciyle direkt ilişkilidirler. Lüminesansın analizi rekombinasyon mekanizmasının altında yatan fiziği anlamamıza yardımcı olur.

Materyal Kalitesi, genelde ışımasız geçiş süreci, varlığı materyalin kalitesine dolayısıyla cihaz performansına zarar veren lokal kusur seviyesiyle bağlantılıdır. Buradan materyal kalitesi ışımalsal rekombinasyon miktarı belirlenerek ölçülebilir.

Işıma birçok açıdan soğurulmanın tersiyse de, arada iki önemli fark vardır. Bu farklardan biri, rekombinasyonun, denge durumlarındaki enerjilerinden daha yüksek enerjili elektronlar gerektiren, denge dışı bir süreç olmasıdır. Bu nedenle pompa kaynağı olarak lazerler kullanılmaktadır. İkinci fark, soğurulmada enerji farkları korunum yasasına uyan bütün elektronik seviyeler yer aldığı için, soğurulma tayfı çok geniştir. Işıma ise, yeniden birleşen elektron-boşluk çiftlerinin iyi tanımlanmış enerji seviyeleri arasında olduğu için, dar bir tayf verir. Bu da fotolüminesans spektroskopisinin neden soğurma spektroskopisinden daha iyi bir araç olduğunu açıklar. Lüminesansın keskin tepecikleri yasak bant aralığı ve katkı elementleri enerjileri için çok doğru değerler verir.

3.4.2. Bilgisayar Donanımlı Ölçüm Düzenegi

PL spektrumları Şekil 3.8’da gösterildiği gibi bir deneysel düzenek kullanılarak kaydedilebilir. Numune değişen sıcaklıklardaki kriostat içine yerleştirilir ve E_g ’den büyük enerjiye sahip bir lazer veya lamba ile aydınlatılır. Eğer sıvı helyum kriostat kullanılırsa 2K kadar düşük sıcaklıklar kolaylıkla elde edilebilir. Lüminesans düşük frekanslarda ve her yönde yayılır. Bir kısmı lensle toplanır ve spektrometrenin giriş yarığına odaklanır. Spektrum, spektrometrenin taraması ve foto çoğaltıcı tüp gibi duyarlı bir detektörle herhangi bir dalga boyunda şiddetin ölçülmesiyle kaydedilir. Tüm spektrum alternatif olarak bir dizi detektörden biri olan yük çifti aleti(CCD) kullanılarak kaydedilir.



Şekil 3.8: PL Spektroskopisi

Yıllar boyunca temel PL tekniğinde bir dizi faydalı değişimler geliştirilmiştir. Fotolüminesans uyarma spektroskopisinde numune ayarlanabilir bir lazerle uyarılır ve lazerin dalgaboyu ayarlı olduğundan lüminesans şiddeti emisyon pikinde ölçülür. Emisyon spektrumunun şekli taşıyıcıların uyarılma şekline bağımsız olduğundan sinyalin gücü taşıyıcı yoğunluğuyla orantılıdır. Bundan dolayı sinyal lazerin dalga boyundaki soğurma katsayısıyla orantılıdır. Bu soğurmayı ölçmek çok karmaşık bir yol olarak görünebilir ancak gerçekten çok kullanışlıdır. Çoğu yarıiletken numuneler

ilgilenilen dalga boylarında mat (opaque) olan kalın bir alt tabaka üzerinde ince tabakalar halinde büyütülürler. Bu direkt transmisyon(iletim) ölçümlerinin yapılmasını imkansız kılar ve PL tekniğinin kullanımı, başka türlü ölçülmesi mümkün olmayan koşullarda soğurma spektrumunun ölçülmesine müsaade eder.

Zaman-çözümlü PL spektroskopisinde numune çok kısa bir ışık pulsuyla uyarılır ve emisyon spektrumu puls numuneye vardıktan sonra zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Spektrumlar uyarma kaynağı olarak ultra hızlı puls veren bir lazere sahip olan şekildeki düzenek kullanılarak elde edilir. 1ps'den daha kısa pulslar veren lazerler elde edilebilir ve zaman çözünürlüğü genellikle detektörün yanıt(tepki) zamanı ile sınırlıdır. "Streak camera" veya "up conversion" teknikleri kullanılarak 1ps veya daha iyi çözünürlükler elde etmek mümkün iken foto çoğaltıcı tüp kullanılarak ~100ps'ye kadar çözünürlükler elde edilebilir. Emisyon spektrumunun zamana bağlılığı taşıyıcıların durulması ve yeniden birleşim mekanizmaları hakkında bilgi verir ve ışımali geçiş süresinin ölçülmesine imkan verir.

3.4.3. Lazer

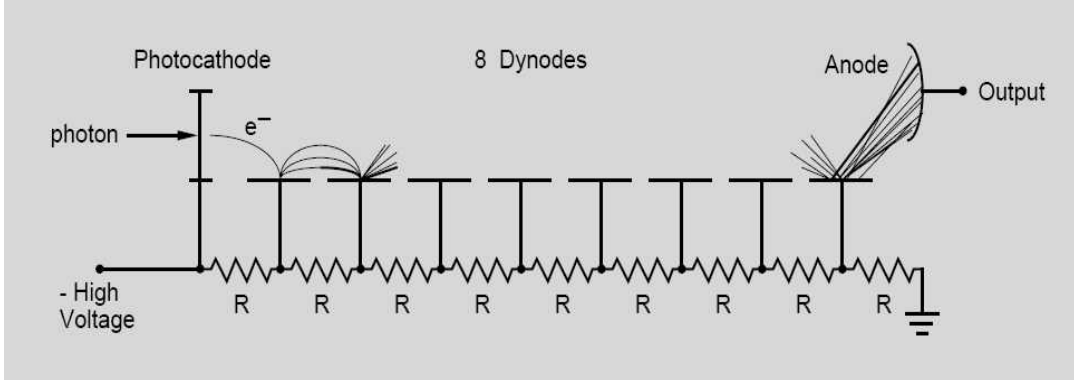
Sistemde numuneyi uyararak için lazer kullanılmaktadır.

3.4.4. Optik bant geçiren filtre

Lazer kaynakların kullanımları sonucu oluşan farklı yan ışımali çizgilerinin bloke edilmesi için, istenilen dalga boylarında optik bant filtreler kullanılmaktadır.

3.4.5. Fotoçoğaltıcı tüp

Fotoçoğaltıcı tüpler yüksek kazançlı düşük gürültülü ışık dedektörleridir. Hassasiyetleri tasarım ve kullanılan malzemeye bağımlılık göstermekle birlikte çoğunlukla çalışma dalga boylarında tek bir fotonu bile algılayabilmektedirler.



Şekil 3.9: Fotoçoğaltıcı tüp prensip şeması

Fotoçoğaltıcıların birincil katoduna çarpan foton buradan bir elektron koparır ve bu elektron aralarında 100- 400 V potansiyel fark bulunan bir sonraki dynoda doğru hızlandırılırlar. Herbir dynodda 4- 5 elektron kazanç elde edilir. Tipik olarak 8- 14 dynodlu bir sistemin kazancı 10civarındadır. Bu sayede numuneden çıkan fotoluminesans monokromatörün çıkış yarığına yerleştirilen fotoçoğaltıcı tüple ölçülebilecek düzeyde bir akım oluşturur.

3.4.6. Kilitlemeli yükselteçler

Kilitlemeli yükselteçler birkaç nanovolt seviyesine kadar çok küçük AC sinyalleri algılamak ve ölçmek için kullanılırlar. Bu küçük sinyaller kendisinden binlerce kez büyük gürültü kaynakları tarafından belirsizleştirildiğinde bile doğru ölçümler yapmak mümkündür. Kilitlemeli yükselteçler özel bir referans sinyali ve aynı fazdaki sinyal bileşenini ayıklamak için faz duyarlı dedektör, (phase-sensitive dedection) kullanılırlar. Referans frekansının dışında diğer frekanslardaki sinyaller gürültü sinyali olarak kabul edilir ve sistemin kazancı bu sinyaller için çok düşüktür. Burada kilitlemeli yükselteç ihtiyaç duyduğu referans sinyalini daha önce lazer uyarım kaynağını modüle etmekte kullanılan optik kırıncının kontrol ünitesinden alır. Fotoluminesansın modülasyonu da uyarım ışığıyla aynı olacağından kilitlemeli yükselteçle numuneden gelen doğru değerler ölçülmüş olacaktır.

3.4.7. Monokromatör

Polikromatik (birden fazla dalgaboyuna sahip) ışıktan; monokromatik (tek dalga boylu) ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneğe **monokromatör** adı verilir.

Monokromatör olarak prizmalar veya kırınım ağı -optik ağ- adını alan parçalar kullanılır. Bir monokromatör temel olarak dört ana kısımdan oluşur. Bu kısımlar sırasıyla, giriş penceresi, aynalar, kırınım ağı (optik ağ) ve çıkış penceresidir. Monokromatöre gelen ışınlar giriş penceresinden geçerek aynalar ile kırınım ağı üzerine düşürülür. Kırınım ağı ışınları dalga boylarına ayırır. Dalga boylarına ayrılan ışınlar aynalar ile çıkış penceresine odaklandırılır.

4. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

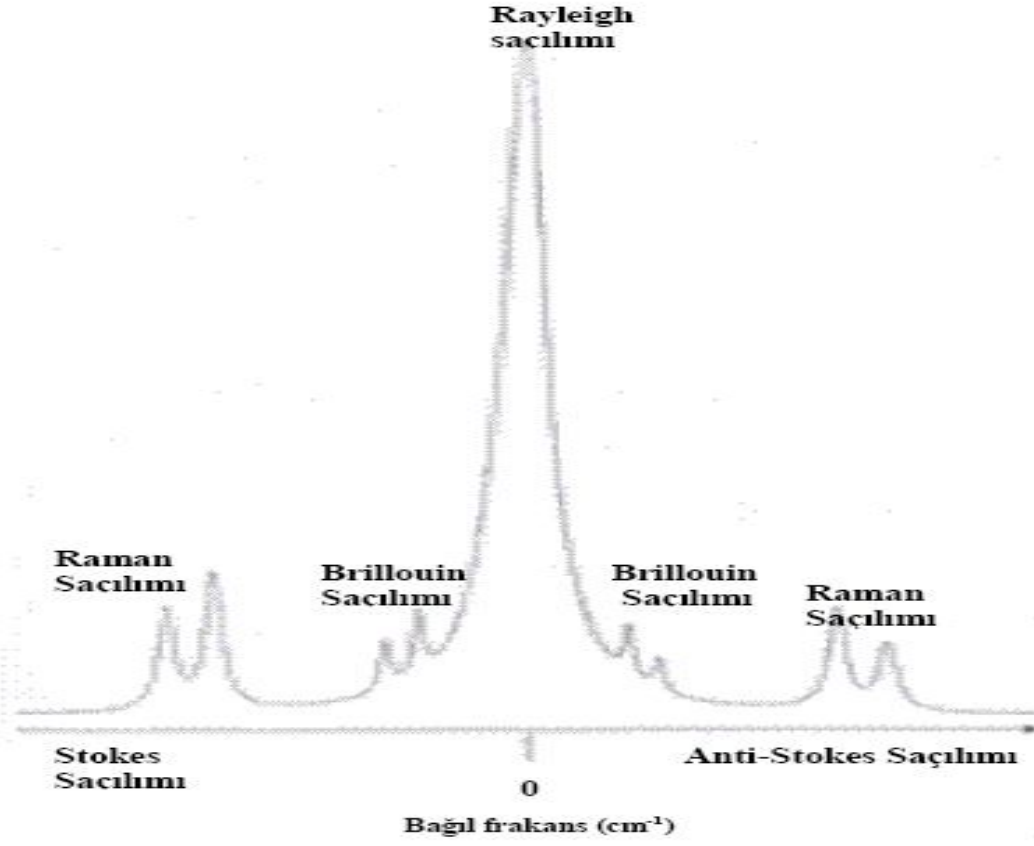
Raman etkisi, molekülden veya kristalden tek frekanslı ışığın esnek olmayan saçılmasını inceler. Bu şekilde madde ile gönderilen ışığın karşılıklı etkileşmesi sağlanarak titreşimler incelenir. Bu yöntem, 1923'te tahmin edilmesine rağmen, ilk olarak 1928'de Raman ve Krishnan tarafından kullanılmıştır.

Titreşimsel Raman etkisi, 1934 ile 1937 yılları arasından Placzek tarafından iyice anlaşılacak geliştirilmiştir. 1953'de de Menzies tarafından gözlenmiş ancak 1960'lara kadar ilgilenilmemiştir. 1960 yıllarında lazer ve optik spektrometrenin keşfi ile tekniğin tam potansiyeli anlaşılabilmiştir. Daha sonraki Raman spektroskopisi ile ilgili çalışmalar, 1978 yılında Hayes ve Loudon tarafından teorik olarak desteklenmiştir. Bu teknikle; katı, sıvı ve gaz numunelerin spektrumları alınarak karakterize edilmesi yoluna gidilmiştir.

4.1. Raman Etkisinin Temelleri

Işık saçılım deneylerinde ve teorisinde temel noktayı, saçılım tesir kesiti oluşturur. İdeal ışık saçılım deneyinde, lazer kaynağından gelen, ışık şiddeti I_1 ve frekansı ν_1 olan tüm yönlerde saçılabilen paralel ışık demeti numune üzerine gönderilir.

Şekil 4.1 de görülen saçılan ışık, ν_1 frekansının fonksiyonu olarak, I_s şiddeti için analiz edilmiştir.



Şekil 4.1: Saçılan ışığın frekans spektrumu

Burada, saçılan ışığın şiddet dağılımı, üç kısımda incelenebilir.

1. Gelen ışığın frekansı ile saçılan ışığın frekansı arasında bir değişme olmadığı duruma Rayleigh saçılması denir
2. Brillouin bileşenleri, merkez piklere çok yakın, yaklaşık olarak 5 cm^{-1} uzaklıkta bulunan piklerdir.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi} \quad (4.1.)$$

Burada λ , dalga uzunluğudur ve cm biriminde ifade edilir. c ışık hızı, ω açısal frekanstır.

3. Raman bileşeni, yaklaşık $10\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenir. Raman saçılımı olarak adlandırılır. Bu saçılmanın oluşmasının sebebi, kristallerde bulunan moleküllerin ve optik fononların titreşimleridir.

Brillouin ve Raman saçılmasının temel mekanizması aynıdır. Her iki saçılma da esnek olmayan saçılmadan kaynaklanır. Deneysel teknikler kullanılarak, bu saçılmalara ait oldukça farklı özellikler araştırılır.

Gönderilen ışıkla, moleküller arasında etkileşmeler meydana gelmesi durumunda enerji seviyelerinde değişimler meydana gelir. Bu etkileşme sonucunda madde ile ışın arasında esnek veya esnek olmayan çarpışmalar gerçekleşir. Saçılan ışığın frekansının, gelen ışığın frekansına eşit olduğu durumdaki saçılmalar Rayleigh Saçılması diye adlandırılır. (ν_s) saçılan ışık frekansı (ν_i) saçılan ışık frekansından daha küçükse spektrum Stokes Bileşeni olarak adlandırılır ve Stokes Saçılması denir. (ν_{AS}), saçılan ışık frekansının, (ν_i) gelen ışık frekansından daha büyük olduğu durumda ise, spektrum Anti-Stokes Bileşeni olarak adlandırılır ve Anti-Stokes Saçılması denir.

$$\nu = \nu_i - \nu_s \quad (\text{Stokes Saçılması}) \quad (4.2)$$

$$\nu = \nu_{AS} - \nu_s \quad (\text{Anti-Stokes Saçılması}) \quad (4.3)$$

ν_i = Gönderilen ışığın frekansı

ν_s = Stokes bileşeni için saçılan ışın frekansları

ν_{AS} = Anti-Stokes bileşeni için saçılan ışın frekansları

Anlaşıldığı gibi, Raman saçılması gönderilen fotonla saçılan foton arasındaki enerji farkından kaynaklanır. Bu enerji farkı ise, maddenin iç temel uyarımların öz enerji seviyelerine karşılık gelmektedir.

Raman saçılma deneylerinde, saçılan ışığın pik frekanslarının analiz edilmesiyle, temel uyarıma öz frekanslarının bulunması yani öz enerji seviyelerine karşılık gelen durumların bulunması sağlanır.

Bu saçılmanın bağıl şiddeti, Boltzmann faktörü ile verilir.

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = W \exp\left(-\frac{\hbar\nu}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

Burada k_B , Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık, W tesir kesiti(birçok deney için W=1), \hbar Planck sabiti, I_{AS} anti-Stokes şiddeti ve I_S de Stokes şiddetidir.

“Eş. 4.4” ifadesinden de görüldüğü gibi; T=0 için, $I_{AS} = 0$ olacaktır(uyarılmış atom). Bu durum deneysel çalışmaların sadece Stokes bileşenleriyle sınırlı olmasından kaynaklanır.

4.1.1. Raman Saçılım Şiddeti

Madde ile elektromanyetik dalgalar arasındaki her türlü karşılıklı etkileşim moleküler titreşim spektroskopisinin temelini oluşturur. Raman spektroskopisi yöntemi kullanılarak moleküllere ait titreşimler incelenebilir.

Raman spektroskopisinde, numune üzerine görünür bölgede monokromatik(tek frekanslı) bir elektromanyetik dalga gönderilerek saçılan ışınım incelenir. Bir numuneden ışık saçıldığı zaman birçok molekülün frekansında değişiklik meydana gelir. Saçılan spektrumun incelenmesiyle molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar gibi molekül yapısı ile ilgili bilgiler elde edilebilir. Ayrıca moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bağ kuvvetleri, moleküller arası kuvvetler, molekülün elektronik dağılımı ile ilgili bilgiler elde edilebilir.

4.1.2. Raman Saçılımı'nın Kuantum Mekaniksel Teorisi

Raman saçılımının kuantum-mekaniğine göre açıklanmasında, örnek kristal üzerine ν_i frekanslı elektromanyetik dalga gönderilerek, $h\nu_i$ enerjili fotonlarla, örnek molekül arasında esnek ve esnek olmayan çarpışmalara incelenebilir.

Gönderilen fotonların, moleküllerle etkileşmesi sonucunda enerji seviyelerinde geçişler meydana gelir. Madde ile ışın arasında %99 esnek, %1 esnek olmayan çarpışma meydana gelir.

Esnek çarpışmalar sonucunda; gelen ışın demeti ile madde arasında enerji alışverişi olmaz ve gelen ışın, sadece yön değiştirerek saçılır. Enerji alışverişi olmaz. Sadece gelen ışının yönü değişir. Enerji kaybı olmayacağı için, saçılan foton ve gelen foton aynı frekansa sahiptir. Bu tür saçılma olayına daha önce belirttiğimiz gibi Rayleigh Saçılması denir

%1'esnek olmayan çarpışma sonucunda, ışın madde içerisinden geçerken atomlar tarafından tutulur. Maddenin atomları ile gelen foton arasında bir enerji alışverişi olur. Böylece gelen ve saçılan fotonların enerjileri ve dolayısıyla frekansları farklı olur. Bu duruma Raman Saçılması denir. Raman Saçılması, saçılan fotonların yaklaşık olarak gelen fotonların $1/10^7$ kadarlık çok küçük bir bölümü tarafından gerçekleştirilir.

Raman Saçılması olayında maddenin atomları fotona enerji verir veya foton maddenin atomlarına enerji verir. Foton ve madde arasında esnek olmayan çarpışma sonucu, örnek moleküllerin enerji düzeylerinde değişmeler meydana gelir. Taban titreşim enerji seviyesinde bulunan atomlar çarpışma sonucunda $h\nu_i$ enerjisini alarak kararsız bir üst titreşim enerji düzeylerine uyarılırlar. $h(\nu_i - \nu_{tit})$ enerjili yani $h\nu_s$ enerjili fotonlar yayımlayarak birinci uyarılmış titreşim düzeyine geçiş yaparak Stokes Saçılması oluşturur. Böylece $h\nu_{tit}$ titreşim enerjili uyarımlar ortaya çıkar.

Birinci uyarılmış titreşim düzeyinde bulunan atomlar $h\nu_i$ enerjisini alarak kararsız üst titreşim enerji düzeyine uyarılırlar ve daha sonra $(\nu_i + \nu_{tit})$ frekansında saçılarak Anti-Stokes Saçılması'nı oluşturur. Bu durumda da $h\nu_{tit}$ enerjili uyarımlar yok olur. Şekil 4.2'de Raman Saçılımı'nın kuantum mekaniksel açıklaması şematik olarak gösterilmiştir.

Şekil 4.2' ye göre;

$$\nu_{tit} = \nu_i - \nu_s \quad (\text{Stokes}) \quad (\text{Ortaya çıkan uyarma frekansı})$$

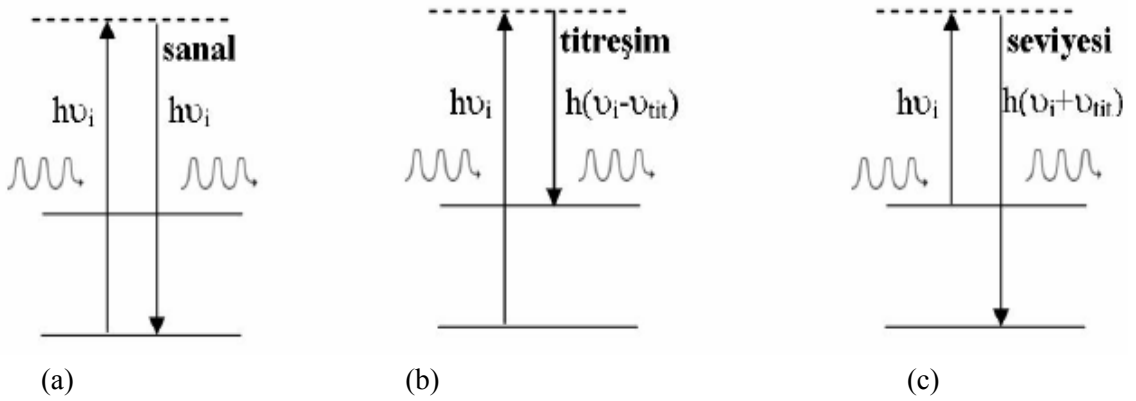
$$\nu_{tit} = \nu_{AS} - \nu_i \quad (\text{Anti-Stokes}) \quad (\text{Yok olan uyarma frekansı})$$

ν_i =Gelen radyasyonun frekansı

ν_s =Stokes bileşeni için saçılan radyasyonların frekansları

ν_{AS} =Anti-Stokes bileşeni için saçılan radyasyonların frekansları

Taban titreşim enerji seviyesindeki atomların sayısı, oda sıcaklığında, birinci uyarılmış titreşim enerji seviyesindeki atom sayısından daha fazla olacağı için, Raman spektrumunda Stokes saçılmaları, Anti-Stokes saçılmalarından daha şiddetli gözlenir. Bu durum, titreşimsel Raman spektroskopisinde özellikle Stokes çizgilerinin incelenmesine neden olmuştur.



Şekil 4.2: Raman saçılımı için enerji seviye diyagramı

(a) Rayleigh saçılımı (b) Stokes saçılımı (c) Anti-Stokes saçılımı

Kuantum mekaniksel olarak, atomlar en düşük titreşim seviyesinde bulunmak isteyeceklerdir($\nu=0$). Yani sistemdeki atomlar uyarılmamışsa, Stokes saçılması gözlenir. Anti-Stokes saçılımının oluşması için uyarılmış bir üst seviyeden geçişlerin olması gerekir.

Raman spektrumunun öne çıkan artıları ve eksileri olarak kısaca şunlar gösterilebilir:

- Farklı seçim kuralları kullanılarak tamamlayıcı bilgilere sahip olunabilir.
- Kolaylıkla uygulanabilir.
- Özellikle bir örnek hazırlama metodu bulunmaması kolaylık sağlar.
- Büyük bir çalışma bölgesine sahip olması nedeniyle birçok malzemeli deneyler aynı düzenek üzerinden yapılabilmektedir.

- Sinyal şiddeti düşüktür ($10^{-8} \times I_0$)

4.1.3. Raman Şiddeti

Raman band şiddeti Placzek tarafından kuramsal olarak 4.5' te gösterilmiştir. Bu teoride şiddet aşağıdaki formül ile belirlenmektedir.

$$I = \kappa \frac{(v_0 + v_{\max})^4}{v_{\max}} \frac{NI_0}{1 - e^{\left(\frac{-\hbar v_{\max}}{k_B T}\right)}} \left[45(\alpha^{1s})^2 + 13(\alpha^{1d})^2 \right] \quad (4.5)$$

Formülden de anlaşılacağı üzere Raman şiddeti şu parametrelere bağlıdır:

1. v_0 : Kullanılan lazerin dalga boyudur. Büyük dalga boyları düşük şiddette, kısa dalga boyları ise yüksek şiddette ışına sonucunu doğurmaktadır. Yine de bazı deney düzeneklerinde ölçümü yapılan örneklerle de bağımlı kalmak üzere etkisini en aza indirebilmek için yüksek dalga boyları tercih edilebilmektedir.

2. N: Raman aktif malzemelerin lazer ışını tarafından aydınlatıldığı bölge miktarını göstermektedir.

3. I_0 : Kullanılan lazer gücü, teorik olarak eğer lazer şiddeti 50 mW yerine 100 mW kullanılacak olursa Raman şiddeti de iki katına çıkacaktır.

4. T: Sıcaklığı temsil etmekte olup, sıcaklıkla olan bağıntı Boltzmann denklemlerinden çıkarılabilir.

4.1.4. Raman Seçim Kuralları

Seçim kuralları ile bir molekülün simetrisinden yararlanılarak sahip olduğu kutup titreşim frekansına yani Raman kiplerinin aktif olup olmayacağına karar verilebilir. Etkileşmeler sırasında elektronik temel seviyelerinde molekül ile foton arasında toplam açısal momentum korunmakta ancak sadece özel geçişlere izin verilmektedir.

Kutuplamaya bağımlı Raman spektrumlarında simetrik olmayan molekül titreşimleri yasaklanmıştır. Bu kural karşılıklı dışlama kuralı olarak da bilinmektedir.

Eğer bir molekülün normal salınımlarda kutuplanabilmesi değişiyor ise salınımlar sırasındaki Raman aktif band şiddeti I_{Raman} kutuplanmaya bağlı olduğundan bunu Raman aktif salınımlarından tespit edebiliriz:

$$I_{Raman} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)^2 \quad (4.6)$$

Raman spektroskopisinde hacimli yarıiletkenler seçim kurallarına, momentumun korunumu sebebiyle bağlı kalmaktadır.

Raman seçim kuralları kullanılarak fonon frekanslarından malzeme hakkında elektron düzeylerinin enerjileri ve elektron fonon etkileşimleri, taşıyıcı konsantrasyonu, kirlilik içerik kompozisyonu, kristal yapısı, kristal salınımları, sıcaklık ve mekanik zor tespiti yapılabilmektedir.

Saçılan ışığın şiddeti;

$$\Phi \approx \sigma (v_{ex}) v_{ex}^4 E_0 n_i e^{-E_i/k_B T} \quad (4.7)$$

Burada v_{ex} uyaran lazer frekansı, E_0 lazer gücü, $\sigma(v_{ex})$ terimi kutuplanabilirlik, n_i durum yoğunluğu, $-E_i/k_B T$ Boltzmann faktörü olarak belirtilmektedir. Stokes kaymaları genellikle Anti-Stokes saçılmalarından daha yüksek şiddette gerçekleşmektedir. Anti-Stokes saçılmaları, Stokes saçılmalarından artan sıcaklıkla birlikte temel seviyeden uyarılmış seviyelere çıkarken saçılmalar arasında daha yüksek yüzdeye sahip olmaktadır. Monokromatik ışığın elektrik alanı;

$$E = E_0 \cos(2\pi v_{ex} t) \quad (4.8)$$

ile verilir. Lazer ile molekül arasındaki elektrik alan altındaki etkileşimler dipol moment (m) oluşumuna neden olurlar.

$$m = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi v_{ex} t) \quad (4.9)$$

α malzemenin bir sabiti olup moleküler band kutuplanabilirliği olarak adlandırılmaktadır. Eğer kutuplanabilirlik band içerisindeki atomlar ile çekirdek

arasındaki uzaklığın fonksiyonu olarak değişiyor ise bu durumda bu moleküllere Raman aktif molekülleri adı verilir. Kutuplanabilirlik fonksiyonu

$$\alpha = \alpha_0 + \left[(r - r_{eq}) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \right] \quad (4.10)$$

olarak verilmektedir.

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (4.11)$$

denklemleri düzenleyecek olursak;

$$\alpha = \alpha_0 + r_m \cos(2\pi\nu_v t) \frac{\partial \alpha}{\partial r} \quad (4.12)$$

Dipol momentin etkisi yok sayılırsa;

$$m = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex} t) + E_0 r_m \cos(2\pi\nu_v t) \frac{\partial \alpha}{\partial r} \cos(2\pi\nu_{ex} t) \quad (4.13)$$

Kosinüs fonksiyonunun açılımı ile

$$\cos x \cos y = (\cos(x + y) + \cos(x - y)) / 2 \quad ,$$

$$m = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex} t) + \left(\frac{E_0 r_m}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) (\cos(2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t) + \left(\frac{E_0 r_m}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) (\cos(2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t) \quad (4.14)$$

bulunacaktır. Bu formülde ilk terim uyarıcı ile aynı frekansa sahip olması ile birlikte Rayleigh saçılmalarını temsil etmektedir. İkinci ve üçüncü terim sırasıyla, Stokes ve Anti-Stokes saçılmalarını temsil etmektedir.

4.2. OPTİK SİSTEM

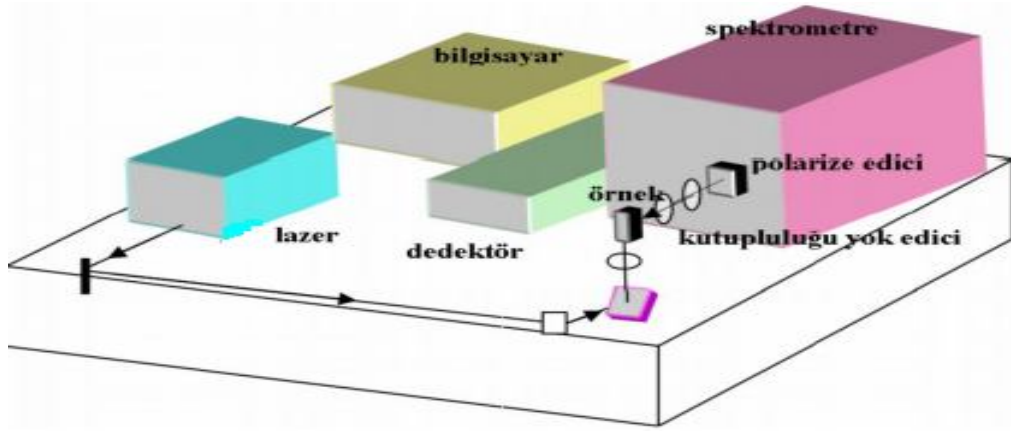
Fotonların elektronlara göre daha derine ulaşabilme kabiliyetlerinden dolayı, Raman saçılım deneyleri ara yüzeylerin incelenmesinde elektron saçılım deneylerine göre daha etkilidir. Ara yüzeylerin incelenmesinde Raman saçılım deneylerinden daha iyi sonuçlar alınabilir.

Raman saçılım deneyi düzenleğinde kullanılan parçalar şunlardır:

1. Işık kaynağı 'lazer'
2. Optik bileşenler
3. Çift monokromatör spektrometre
4. Çok hassas foton dedektörü
5. Bilgisayar kontrol sistemi

4.2.1. Optik bileşenler

Lazer kaynağından saçılan ışının bir lens sistemi kullanılarak yarık girişi üzerine odaklanması sağlanır. Öncelikle, düşey olarak polarize edilmiş lazer ışını etrafında döndürülerek aynadan yukarı doğru yansıtılır. Yansıyan ışın lens kullanılarak örnek üzerine odaklanır. Örnekten gelen yansıyan ışınları toplamak ve spektrometrenin yarık girişine odaklamak için yine lens kullanılır. Spektrometrenin giriş yarığı oldukça dar olmalı ve gerekli spektral çözünürlüğü sağlamalıdır.

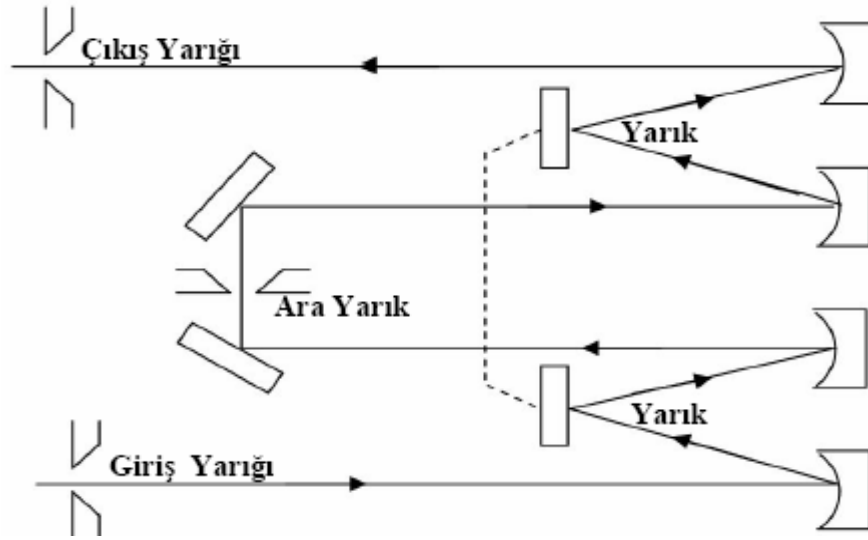


Şekil 4.3: Raman saçılım optik sisteminin sistematik diyagramı

Raman optik sistemi saçılan ışığın polarizasyonunu belirlemek için lens ve spektrometre arasına polarize edici olarak konulur. Numunenin kristal simetrisinden kaynaklanan farklı polarizasyonu, spektrumun gözlenmesinde önemli bir özelliktir.

4.2.2. Raman Spektrometresi

Raman spektrometresi, bir spektral analizleyici görevi yaparak gelen ışınları dalga boylarına göre ayırır. Yansıyan ışığın frekans analizini yapmak için bir monokromatör kullanılır. Çift monokromatör spektrometre, materyalin titreşim frekanslarını incelemek için saçılan ışığı dağıtmakta kullanılır. Spektrometrede giriş, çıkış ve ara yarık bulunur. Görevi, istenmeyen ışığın spektrometrenin iki yarısının arasından geçmesini sağlamak olan ortadaki yarık, çözücülüğü çok az etkiler.



Şekil 4.4: Çift monokromatör içindeki bileşenlerin sistematik diyagramı

4.2.3. Fotoçoğaltıcı sistemler(dedektörler)

Fotonların ortaya çıkabilmesi için, tek kanallı fotoçoğaltıcı veya da çok kanallı bir dedektör kullanılmalıdır.

Spektrometrenin çıkış yarığından saçılan ışık, foton sayma tekniği kullanılarak ölçülür. Gelen ışık örneğe çarparak foton üretimi olur. Aşırı derecede güçsüz olan sinyal, fotoçoğaltıcı veya başka bir gürültü kaynağı tarafından üretilebilecek arka plan gürültüsünden dolayı kolayca kaybolabilir. Bundan dolayı yüksek etkili foton sayma sistemi, gürültülere rağmen sinyalin kaliteli bir şekilde ölçülmesini sağlar. Sahte sinyalleri yok etmek için, ayıklayıcıdan yararlanır. Uygun enerjili pulslar bu ayıklayıcı

tarafından kabul edilirken, arka plan ışınımından meydana gelen pulslar ayıklayıcı tarafından reddedilir ya da bu pulsların sayısı oldukça azaltılır. Böylece ayıklayıcı, yeniden biçimlenmiş standart çıkış pulsları elde eder. Elde edilen pulslar bazı ara yüzey elektronikleri yoluyla kontrol bilgisayarına gönderilir. Daha sonra belli bir hız sayımı ile hızölçere gönderilir. Raman çizgilerinin saçılım şiddetlerini maksimuma ulaştırmak için optik bileşenlerin ayarlanmasında hızölçer kullanılır.

4.2.4. Bilgisayar kontrol sistemi

Raman sistemi, bilgisayar kullanılarak otomatikleştirilmiştir. Deneyleri kontrol etmek ve çıkış datalarını kaydetmek için spektrometreye ve dedektöre bilgisayar bağlanır. Bu bilgisayar, tarama monokromatörün hareketini aynı anda monitörde belirleyebilirken foto çoğaltıcı dedektörden gelen dataları da kontrol etmek için kullanılabilir.

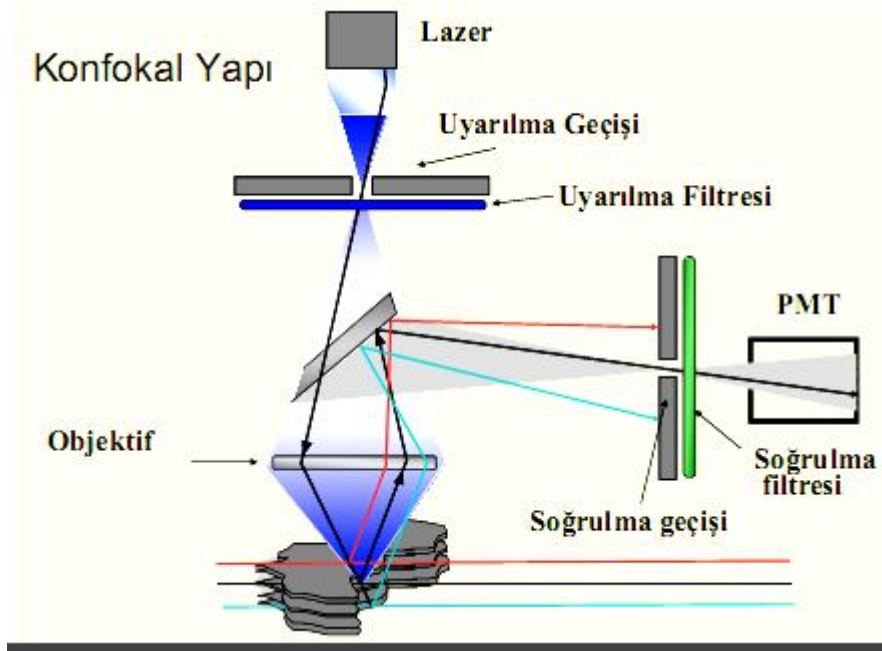
4.3. Konfokal Raman Spektroskopisi

Konfokal Raman ve Fotoluminesans Mikrospektroskopisi, tahribatsız olarak çalışan bir analitik yöntem olup geniş bir alanda kullanılmaktadır (Malzeme bilimi, Jeoloji, Biyoloji, Kimya, Tıp vb). Normal metotlarda numune homojen olarak aydınlatılmakta ve bu nedenle tüm numune alanından aynı anda toplu halde bilgi alınmaktadır. Bu durumda odak dışında kalan unsurlardan da istenmeyen sinyallerin gelmesi söz konusudur. Konfokal metotta ise aydınlatmanın ve bilgi toplamanın yapıldığı alan aynıdır ve 1 mikrondan daha küçük çapa sahiptir. Analiz için numunenin bir tarafının düzgün yüzey olması gerekmektedir. Konfokal metod incelenen malzemenin, herhangi bir noktasından üç boyutlu görüntü alınabilmektedir. A-Y-Z doğrultularında tarama yapılarak X-Y düzleminde 100 mikronluk bir bölgenin haritası elde edilebilir.

Konfokal spektroskopide temel yapı şöyledir;

- Monokromatik ışık kaynağı (lazer)
- Dikroik ayna (Beam splitter)
- Soğurulma (Pin-hole)
- PMT

- Emisyon filtreleri



Şekil 4.5: Konfokal yapı

4.3.1. Çalışma prensibi

Lazer ışını örnek üzerine düşürülür. Lazer ışınları objektiften geçerek örnek üzerinde belirlenen bir yerde odaklanır. Odak planındaki numuneden emisyon yayılır. Emisyon ışını dikroik aynadan yansır ve pinholeden geçer. Görüntü düzlemi önüne konan pinhole filtre görevi görür ve odak dışı yansıyan ışığın geçişine izin vermez. Pinholeden geçen emisyon ışını PMT' ler tarafından sayılır. Voltaj sinyali olarak saklanır ve dijital ortamda kaydedilir. Görme alanı piksellere ayrılır ve her piksel sırayla lazerle taranır.

4.3.2. Uygulama Sahaları

- Farklı kristallerin, seramik, cam ve karbon filmlerin (yarıiletken, polimer ve fotopolimer dahil) morfolojilerinin incelenmesi;
- Sıvı ve sıvı kristallerin analizi ve kontrolü;
- Farklı malzemelerdeki mekanik streslerin bulunup, karakterize edilmesi;

- Çeşitli koşullar altında oluşturulmuş amorf, kristalin ve diğer filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi;
- Mikro elektronik devre analizleri ve mikro şemaların mikro yapı imajının incelemeleri;
- Silikon (kristal, porous) ve diğer malzemelerin ısı geçirme kabiliyetinin tespit ve kontrol edilmesi;
- Muhtelif kristal ve devrelerdeki bozuklukların 3 boyutlu değişiminin incelenmesi;
- Bir yüzeyin üç boyutlu ısı dağılım haritasının çıkartılması;
- Litografi ve diğer alanlarda kullanılan malzemelerin kalitesinin tespiti;
- Tıp ve eczacılığa ait malzemelerin (ilaç, deri, losyon, çamaşır suyu, atık sular vb) kalite kontrolü;
- Boya ve ambalaj üretim teknolojileri kontrolü;
- Nanoboyutlu (karbon filmleri ve nanopartiküller dahil) malzemelerin incelenmesi;
- Biyolojik malzemelerin (tek hücre ve kromozomlar (uzay rezolüsyonu 1 μm^3), sinir hücresi, DNA-protein kompleksleri vb) incelenmesi;
- Gaz analizleri

4.3.3. Avantaj ve dezavantajları

4.3.3.1. Avantajları

Netlik daha fazla
Etkili çözünürlük artışı (0,1 mikron)
Kalın örneklerin net incelenmesi
3 boyutlu görüntüleme
Derinlik ölçümü
Gelişmiş sinyaller
Elektronik olarak büyütme
Canlı dokuya zarar vermeden büyütme

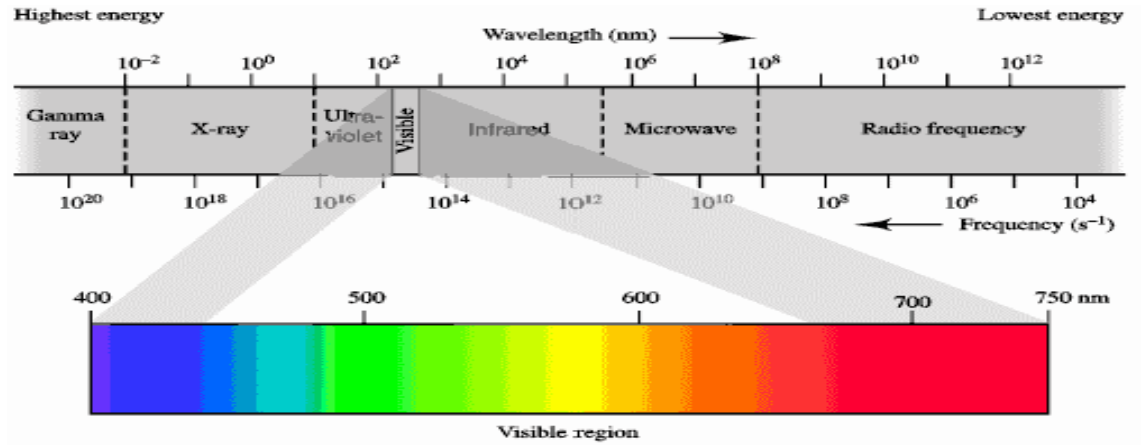
4.3.3.2. Dezavantajları

İmaj kontrolünün karmaşık oluşu
Yüksek yoğunluklu lazerin dokuya zarar verebilmesi
Pahalı oluşu
Çok fazla eğitilmiş insana ihtiyaç duyulması

5. X- IŞINLARI

5.1. X- Işımlarının Tanımı ve Özellikleri

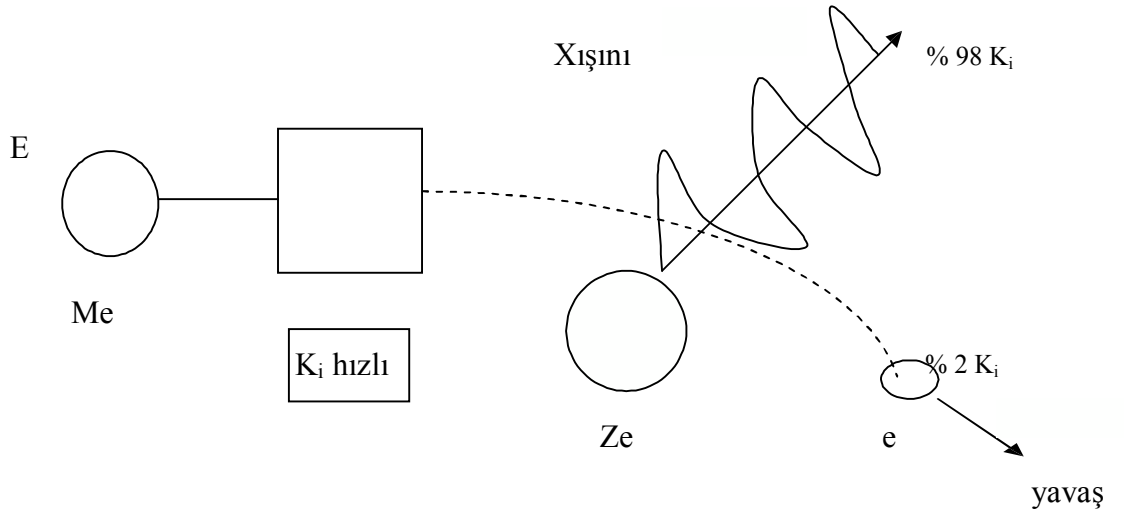
Yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleriyle meydana gelen, 10^{-5} Å ile 100 Å dalga boylu elektromanyetik dalgalardır. 10 Å dalga boylu X-ışınları çok hafif elementlerin K band spektrumlarını teşkil ederler[48]



Şekil 5.1: Elektromanyetik spektrum

5.1.2. X Işımlarının 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[48].



Şekil 5.2: X- ışınlarının oluşumu

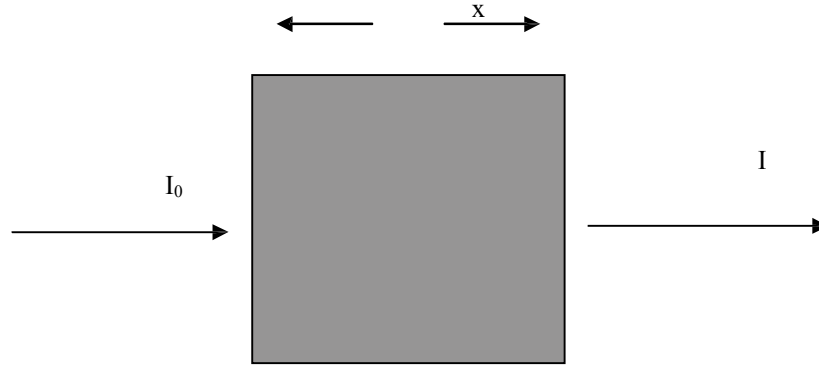
5.1.3. X- Işınlarının Soğurulması

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

$$\frac{dI}{dx} = -\mu I \quad (5.1)$$

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 (5.1) ün integrali alındığında,

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (5.2)$$



Şekil 5.3: X ışınlarının numuneden geçişi[48]

5.2. 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 açılma 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 sistemlerinde 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.

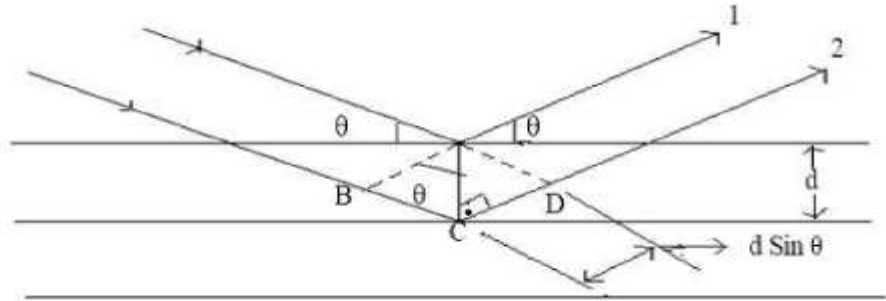
Enerji dağılımlı sistemler, dalga boyu dağılımlı sistemlere nazaran iki önemli avantaja sahiptir. İlk avantajı numuneden emisyon spektrumunu aynı zamanda oluşturması ve göstermesidir. İkinci avantajı ise, mekanik olarak kullanım kolaylığıdır [46].

5.3. X-Işını Difraksiyon Metodu

Bragg kanunu:

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad (\text{Bragg kanunu}) \quad (5.3)$$

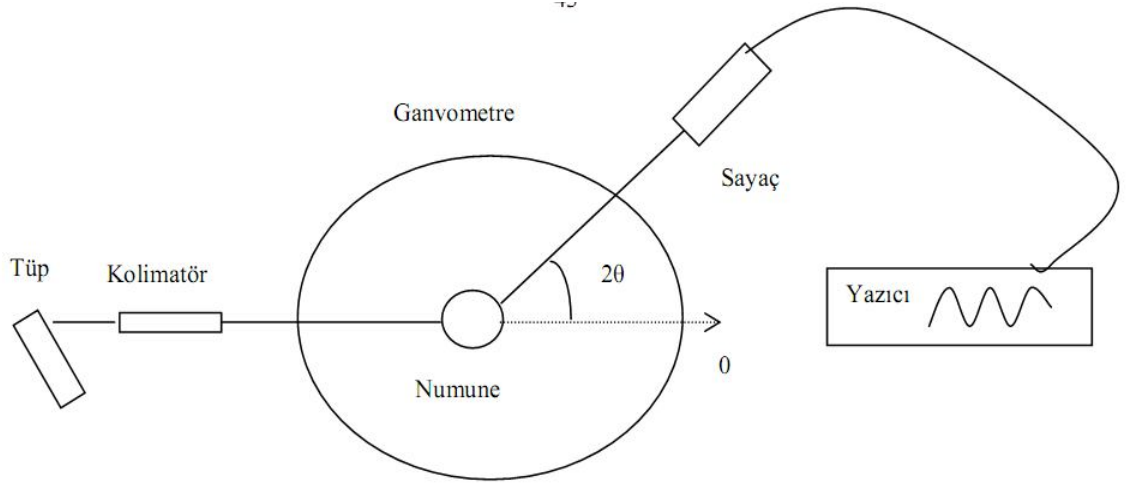
şeklinde bulunur. Burada d düzlemler arası uzaklık, Θ düzlemle yapılan açı ve n ise pozitif sabit sayılar olup (1, 2, ...) dalga boyunun tam katlarını ifade eder. Bragg kanunu $\lambda < 2d$ olması halinde gerçekleşir. Bragg kanunu kristal örgüde ortaya çıkan periyodikliğinin sonucudur. Bir kristal üzerine 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.



Şekil 5.4: 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 [47].



şekil 5.5: X-ışını Difraktometresi [47]

5.4. X-ışını Floresans Uygulama Teknikleri

5.4.1. 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.

5.4.2. 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,

$$I_p = mC + I_B \quad (5.4)$$

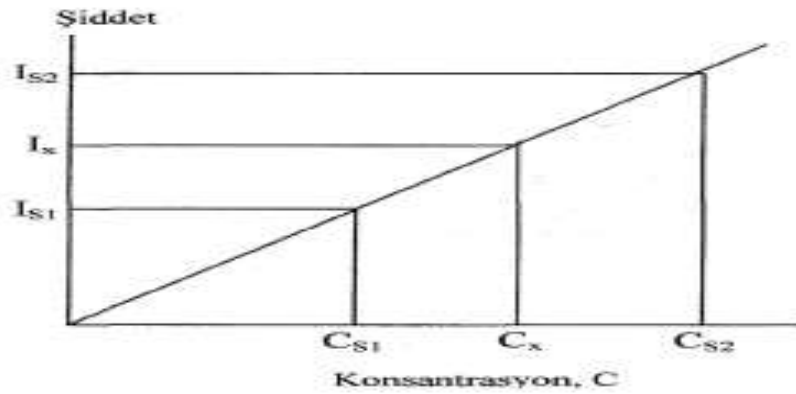
ile verilir. I_p tepe şiddeti, C konsantrasyon, m kalibrasyon faktörü, I_B birim zaman ve konsantrasyon başına sayıdır.

Numune, içindeki numune konsantrasyonu x , iki standart S_1 ve S_2 arasında bulunuyorsa lineer bir doğrudan,

$$C_X = C_{S1} + \frac{I_X - I_{S1}}{I_{S2} - I_{S1}} (C_{S2} - C_{S1}) \quad (5.5)$$

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

$$\frac{[(I_{S1}/I_{S2})(C_{S2}/C_{S1})] - 1}{C_{S2} - C_{S1}} = \frac{[(I_{S1}/I_X)(C_X/C_{S1})] - 1}{C_X - C_{S1}} \quad (5.6)$$



Şekil 5.6: 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

büyükülüğü ile ilgili olduğundan, numunenin çok iyi olup homojen hale partikül büyükülüğü ve diğer matris etkilerinin ortadan kaldırılması için, numune ve standardın aynı partikül büyükülüğüne ve matrise sahip olmaları gerekir.

5.4.3. 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.

XRD ile ilgili literatür tarama sonuçları

[1]		[2]		[3]	
a =0.3745 nm c = 1.592 nm	ϵ -GaSe kristali için	a=0.3745 nm c=1.5921 nm	ϵ -GaSe kristali için	a=0.3671 nm c=1.5719 nm	GaSe _{0.5} S _{0.5} Kristali için

X ray floresan ile ilgili literatür tarama sonuçları

[4] Ga % 45.914, Se % 54.084 olarak verilmektedir. Aynı makalede, bazı numuneler için bu oran; Ga % 45.742, Se % 54.256 dr.

[5] Ga için % 45.914 ten % 45.742 ye, Se için % 54.084 ten % 54.258 e varan değerlere sahiptir. Aynı makalede, bu oran Ga için 47.174, Se için % 52.826 olarak da verilmektedir.

[6]		
GaSe _{1-x} S _x	a (nm)	c(nm)
x=0	0.3752	1.594
x=0.1	0.3735	1.590
x=0.2	0.3724	1.588

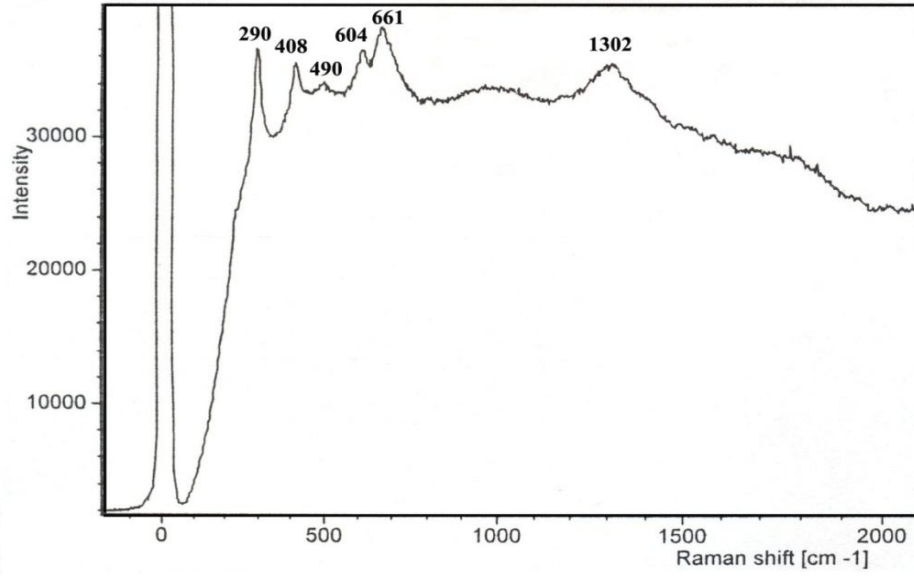
6.HEMATİT

Yapısı hegzagonal en yakın paketlenme gösteren oksijenler ve bunların arasında yer alan ve oksijenler ile oktaedral koordinasyon yapan katyonlardan meydana gelir.

Hematit, Kantaşı olarak da bilinen Fe₂O₃ şeklinde formalize edilen, birkaç demir oksitten biridir. Hematit, genellikle rombohedral kristal yapıya sahip bir mineral olarak gözükse de doğada bunun, toprağımsı ve kristal olmayan şekilleri olduğu gibi bir boyutu diğer iki boyutundan çok küçük olan, ince tabakalar halinde kristalleşmiş şekilleri de mevcuttur. Bu son durumdaki minerale spekül hematit denilmektedir. Yüksek oranda (yüzde 70) demir içermesi ve doğadaki bolluğu nedeniyle en önemli demir cevheridir. Değişik biçimlerde bulunan hematit, buna göre değişik adlarla anılır. Çelik grisi renkli kristalli ve kaba taneli türleri metal parlaklığındadır ve ışıltılı demir cevheri olarak bilinir. İnce pullu yapıda olanlarına mikalı hematit denir.

Bulunuşu: Yaygın olarak bulunan hematit, önemli bir demir mineralidir. Hidrotermal damarlarda ve magmatik kayalarda aksesuar minerali olarak bulunabilir. Volkanik kayalarda, birçok metamorfik kayada, kontakt metamorfik yataklarda, birincil veya ikincil olarak sedimanter kayalarda yaygın olarak oluşabilir.

Aşağıda, hematit minerali için yaptığımız çalışmadan elde edilen veriler, literatürdeki değerler ile mukayese edilerek inceleme yapılmıştır.



Şekil 6.1: Hematit minerali için elde edilen Raman kayma ve şiddet değerleri

Hematit minerali için elde edilen Raman titreşim değerleri, genellikle literatürdeki değerlere yakın ve uyumlu çıkmıştır. Literatüre son derece uyumlu olan pik değerleri, 290 cm^{-1} , 408 cm^{-1} pik değerleridir.

Birim Hücre Parametreleri ve Kristal Sistemi

[7]	[8]	[9]
$a=5,038\pm 0,002 \text{ \AA}$ $c=13,772\pm 0,012 \text{ \AA}$ $c/a=2,733\pm 0,015$ $Z=6$	$a(\text{Å})=5,04$ $b(\text{Å})=5,04$ $c(\text{Å})=13,77$ $\alpha(\text{derece})=90$ $\beta(\text{derece})=90$ $\gamma(\text{derece})=120$	$a(\text{Å})=5,027$ $c(\text{Å})=13,732$

[10]
Hexagonal
Space group: $R\bar{3}c$

BİZİM DENEY	[11]	[12]	[13]	[14]	[15]	[9]
290	290 ve 297	294	226	290	293	293 ve 299
408	408	246	245	409	412	412
490		294	293	500		
496		300	298		498	498
604	609	412	413	615	610	613
661	659	496	500			
1302	1316	614	612		1322	
1305						
		1320				

Tablo 6.1: Hematit minerali için Raman kayması ve birim hücre parametre değerleri

Frekans değerlerinin deney sonuçlarıyla karşılaştırma yapılarak incelenmesine göre, A_{1g} ve E_g olmak üzere iki mod bulunduğu görülmektedir. Literatürle karşılaştırma yapılarak belirlenen titreşim modları aşağıda verilmektedir.

[11]	[12]	[13]	[9]
$A_{1g}(1)$	$A_{1g}(1)$	$A_{1g}(1)$	$A_{1g}(1)$
$E_g(1)$	$E_g(1)$	$E_g(1)$	E_g
$E_g(1)$	$E_g(1)$	$E_g(1)$	E_g
$E_g(1)$	$E_g(1)$	$E_g(1)$	E_g
$E_g(1)$	$E_g(1)$	$E_g(1)$	E_g
$A_{1g}(2)$	$A_{1g}(2)$	$A_{1g}(2)$	E_g
$E_g(1)$	$E_g(1)$	$E_g(1)$	

Tablo 6.2: Hematit minerali için Mod Simetrileri

Deneysel sonuçlar kullanılarak elde edilen bant aralıkları değerleri, tabloda gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlar, birkaç değer dışında literatür ile uyumlu haldedir.

Bizim Deneysel		[11]		[12]		[13]		[14]		[15]		[9]	
λ (nm)	E(ev)	λ (nm)	E(ev)	λ (nm)	E(ev)	λ (nm)	E(ev)	λ (nm)	E(ev)	λ (nm)	E(ev)	λ (nm)	E(ev)
3448.2	0.036	4463.9	0.278	4385.6	0.283	4424.4	0.280	4424.4	0.280	4404.9	0.282	4444.1	0.279
2450.8	0.506	4114.9	0.3	4064.7	0.305	4081.3	0.304	4015.7	0.309	4064.7	0.305	4048.2	0.306
2040.6	1.644	3448.2	0.036	3401.1	0.365	3412.7	0.364	3448.2	0.036	3412.7	0.364	3412.7	0.364
2015.9	1.624	3366.7	0.37	3333.1	0.372	3355.4	0.370	2444.8	0.507	2426.9	0.511	3344.2	0.950
1655.5	0.75	2450.8	0.506	2427	0.511	4910.4	0.253	1999.8	0.620	2007.8	0.618	2426.9	0.511
767.9	1.61	2015.9	1.624	2015.9	0.616	1999.8	0.620	1625.8	0.763	1639.2	0.757	2007.8	0.618
766.2	1.62	1641.9	0.755	1628.5	0.762	1633.8	0.760			756.4	1.64	1631.2	0.761
		1517.3	0.818	757.5	1.64								
		759.8	1.63										

Tablo 6.3: Hematit minerali için deneysel sonuçlar kullanılarak elde edilen bant aralık değerleri

7. PİROKSENLER

Değişik kimyasal kompozisyona sahip kayaç teşekkül ettirici silikat mineralleri grubunun ortak adı . Mineraldeki silisyum/oksijen oranı 1/3 'tür . Böylece grup formülü MSi_2O_6 şeklinde olur . Burada M iki değerlikli bir metali gösterir ve bu çoğunlukla Ca , Mg ve Fe 'dir . Piroksenlerin kristal yapısı, bitişiklerindeki dörtyüzlülerle iki Q atomu paylaşan tekil silisyum dörtyüzlüleri zincirlerinden meydana gelir. Kristaller uzamış biçimlidir ve yaklaşık 90°de iki farklı dilimin özelliğine sahiptir .

Düşük Kalsiyum ve yüksek magnezyum içeren piroksenler genelde ortorombik kristal yapısındadır ve ortopiroksen veya hipersten olarak isimlendirilirler. Yüksek kalsiyum , düşük magnezyum ve orta derecede demir ihtiva edenler ise monoklinal kristal yapıdadır ve klinopiroksen veya ojit olarak isimlendirilirler. Ojit ve hipersten arasında kompozisyona sahip piroksenlere ise pijonit denir.

Piroksenler, magmatik kayaçların % 8 ini oluştururlar.

Piroksenler kayaç yapıcı ferromagnezyen (mafik) minerallerin en önemli topluluğunu oluşturur. Neredeyse magmatik kayaçların her tipinde gözlenir. Piroksenler hem ortorombik hem monoklinik mineraller şeklinde bulunurlar. Ortorombik mineralleri olarak adlanır. Bunlar mikroskopta dik (orto) sönmeleri ile tanınır. Klinopiroksenler ise eğik (klino) sönmeye gösterirler. Ortopiroksenler (Mg, Fe) SiO_3 şeklinde gösterilen basit kimyasal serilere sahiptir. Monoklinik piroksenler ise son derece karmaşık bir kimyaya sahiptirler. Birçok klinopiroksen $CaMgSi_2O_6$ - $CaFeSi_2O_6$ - $MgSi_2O_6$ - $Fe_2Si_2O_6$ uç üyelerinden oluşan dörtlü sistemde incelenir.

A) Mg-Fe Piroksenler:

- a. Ortopiroksenler (Enstatit-Ferrosilit)..... $(Mg,Fe)_2 Si_2O_6$
- b. Klinoenstatit-Klinoferrosilit..... $(Mg,Fe)_2 Si_2O_6$
- c. Pijonit..... $(Mg,Fe+2Ca)(Mg,Fe^{+2})$

B) Ca Piroksenler

- a. Diyopsit- Hedenberjit..... $(Ca(MgFe) Si_2O_6$
- b. Ojit..... $(CaMgFe^{+2}Al)_2(Si,Al)_2 O_6$

C) Ca- Na Piroksenler:

- a. Omfasit..... $(Ca,Na)(Mg,Fe^{+2},Fe^{+3}Al) Si_2O_6$

b. Ejirin-Ojit.....(Ca,Na)(Mg,Fe⁺²,Fe⁺³) Si₂O

D) Na Piroksenler:

a. Jadeit.....NaAl SiO

b. Kozmoklor.....NaCr SiO

c. Ejirin.....Na Fe Si₂O₆

E) Li Piroksenler:

a. Spodumen.....LiAlSi₂O₆

Piroksenler bazik ve ultrabazik kayalarda (bazen ortaç ve alkali kayalarda) gözlenen bir mineraldir. Bu nedenle koyu renkli kayalarda görülürler.

Piroksen minerali için, elde edilen Raman titreşim değerleri ile literatürdeki değerlerin karşılaştırılmalı durumu, tabloda verilmektedir.

Bizim Deney	[16]	[17]	[18]
322	322	345	352
631	658	559	508
667	660	735	556
1028	661		
1721	1007		
	1001	(Karfolit için)	(Oijit için)

Tablo 7.1: Piroksen minerali için, elde edilen Raman titreşim değerleri ile literatürdeki değerlerin karşılaştırılması

Tabloda da verildiği üzere, elde edilen deneysel değerler, genellikle literatürdeki değerlerden farklı çıkmıştır. Raman kayma değerlerinin, farklı piroksenler için az da olsa değişim göstermesi, piroksenlerin değişen kristal yapılarıyla açıklanabilir. Bununla beraber, piroksenin içerdiği bileşiklerin miktarının az ya da çok olması, onların spektrumlarında pek değişim yapmamaktadır. Al ve Ti'ca zengin piroksenin Raman spektrumu, sıradan Al ve Ti'ca fakir pirokseninkine kapsamlı bir biçimde benzerdir. Bu, piroksenin basit kristal yapısından dolayıdır.

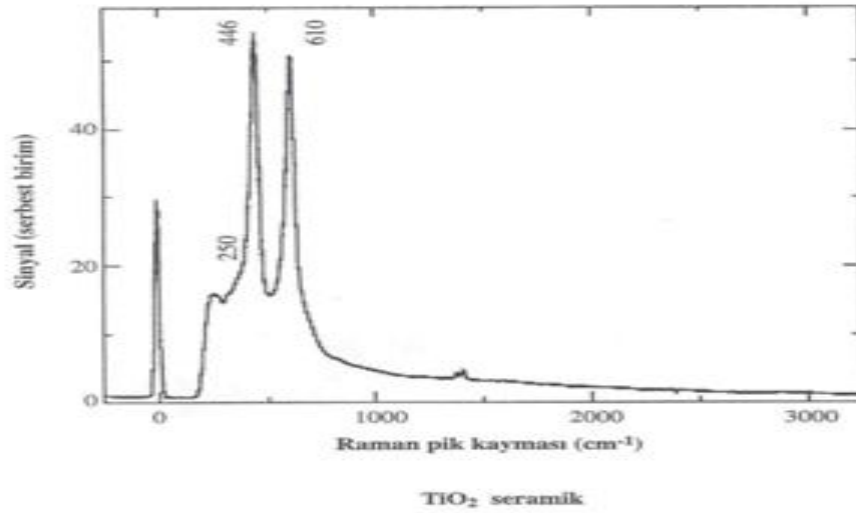
Ulubey		[9]		[16]		[17]	
λ (nm)	E(ev)	λ (nm)	E(ev)	λ (nm)	E(ev)	λ (nm)	E(ev)
3105.3	0.4	3105.3	0.4	2898.3	0.43	2840.7	0.44
1548.6	0.78	1519.6	0.817	1788.8	0.7	1968.3	0.63
1499.1	0.83	1515	0.82	1360.4	0.91	1798.4	0.69
972.7	1.27	1512.7	0.83				
581	2.14	992.9	1.25				
		998.9	1.24				

Tablo 7.2: Piroksen minerali için deneysel sonuçlar kullanılarak elde edilen bant aralık değerleri

8. TiO₂ NANOPARÇACIKLAR

W F Zhang ve arkadaşları, TiO₂ nanokristallerini solution chemical process yoluyla üretmişlerdir. XRD sonuçlarından, nanokristallerin, parçacık büyüklüğü 6.8 nm olan tetragonal titanyum dioksit mineralleri içerdiğini saptamışlardır. TiO₂ deki bu minerallerin oluşumunun, tavlama işlemiyle en düşük frekanslı E_g Raman mod değişimi ile karakterize edilebildiği sonucuna varılmıştır. Fonon hapsi içeren birleştirilmiş bir mekanizma ve stokiometri olmayan etkinin, E_g Raman modunu ve maviye kaymayı iyi açıklayabileceği sonucuna varmışlardır.

WU Shang Hua ve arkadaşları, Sol-Gel metoduyla TiO₂ nanoparçacıklarını üreterek, XRD ve Raman Spektroskopisi yoluyla, yapısal ve optik özelliklerini incelemişlerdir. Bu spektroskopik incelemeleri, farklı sıcaklıklardaki TiO₂ nanoparçacıkları için yapmışlar, değişen sıcaklıklarda kristal yapısının değiştiği ve farklı özellikler gösterdiği sonucuna varmışlardır. Öyle ki, TiO₂ nin 350 ° C civarında tetragonal mineral TiO₂ formuna, 550 ° C de rutil TiO₂ formuna dönüştüğü sonucuna varılmıştır.



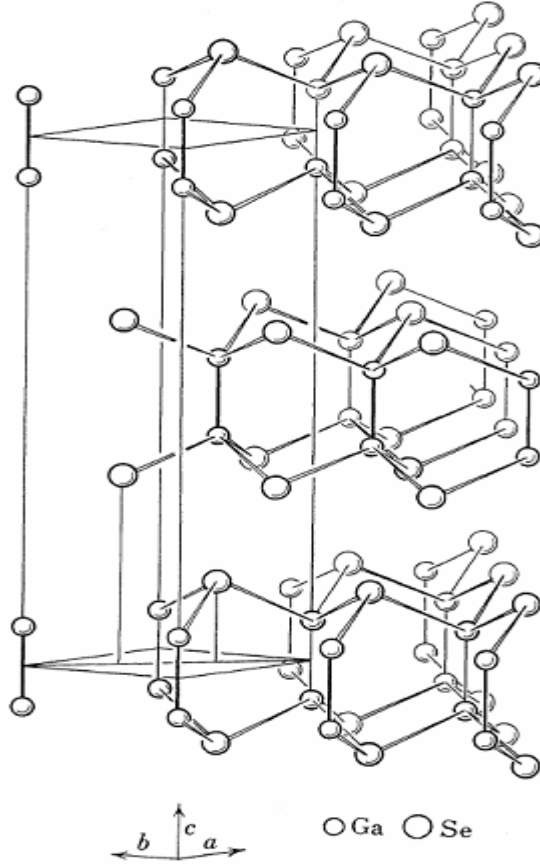
Şekil 8.1 : TiO₂ nanoparçacıkları için elde edilen Raman kayma ve şiddet değerleri

Bizim deney	[19]	[20]	[21]	[22]
250 cm ⁻¹			236 cm ⁻¹ (E _g)	
446 cm ⁻¹	450 cm ⁻¹ (E _g)	449 cm ⁻¹ (E _g)	446 cm ⁻¹ (E _g)	435 cm ⁻¹
610 cm ⁻¹	610 cm ⁻¹ (A _{1g})	610 cm ⁻¹ (A _{1g})	610 cm ⁻¹ (A _{1g})	608 cm ⁻¹

Tablo 8.1: TiO₂ Nanoparçacıklar için elde edilen Raman Kayma Değerlerinin Literatür ile Karşılaştırılması

9. GaSe KRİSTALİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

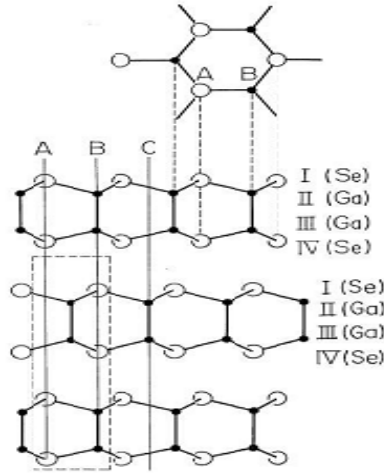
GaSe kristalleri kendilerine özgü özelliklere sahiptirler. Bu bileşimler tabakalar halinde kristalleşir. Tek bir tabaka içerisindeki atomik düzen GaSe ve GaS için aynıdır. Sadece tabakaların yığılması yönüyle birbirlerinden farklıdır. Her bir tek tabaka Şekil 9.1’de gösterildiği gibi anyon-galyum-galyum-anyon sırasıyla sıkı paketlenmiş dört alt tabakadan oluşur.



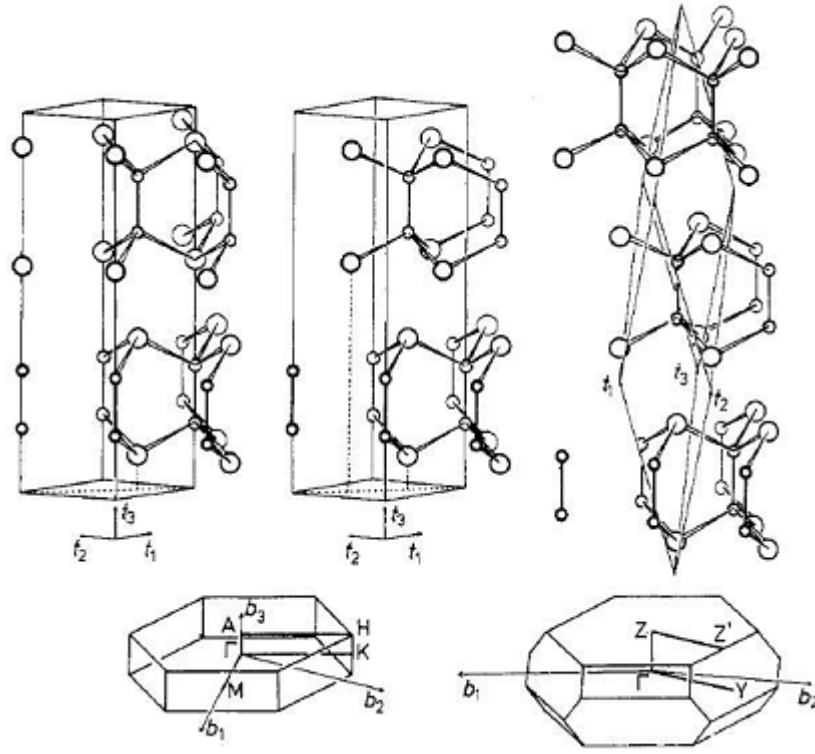
Şekil 9.1: Hekzagonal GaSe'nin kristal yapısı

Koyu kırmızı renkte olan GaSe çok kırılgen, yumuşak ve kolayca bölünebilen tabakalarda kristalleşir. GaSe gibi tabakalı yapılar, zayıf olan bantlar arası bağlanmadan dolayı yığılma kusurları veya dislokasyonlar içerir. GaSe ile ilgili literatürde tabakaların yığılma düzenine göre ayrılan birkaç farklı politip vardır. Tabakalar, yığılma yönünde (optik c-ekseni yönünde olan kristalografik z-ekseni boyunca) farklı politiplerin

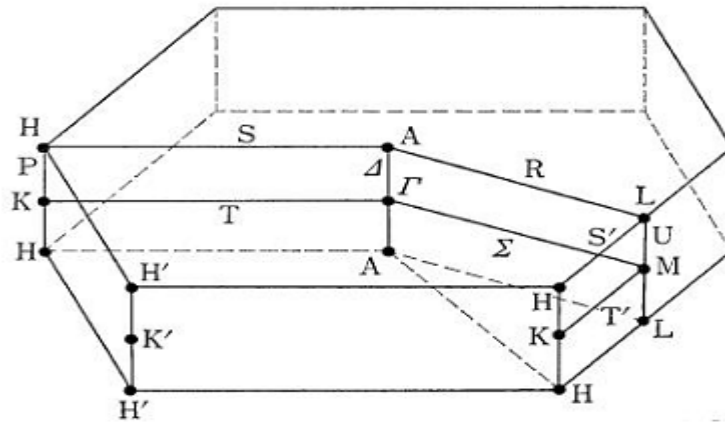
varlığına öncülük eden farklı yollarla düzenlenirler. GaSe'deki bu tabakaların yığılması Şekil 9.2'de gösterilmiştir. Bunlar arasında ϵ, γ, β ve δ politipleri en çok çalışılanlarıdır. En yüksek simetriye sahip politip olan merkezi simetrik β -GaSe'nin birim hücresi iki tabakaya yayılır ve dört adet Ga ve Se atomları içerir. Uzay grubu D_{6h}^4 'tür ve Brillouin bölgesi ve birim hücresi Şekil 9.3 ve Şekil 9.4'te gösterilmiştir. Merkezi simetrik olmayan ϵ -GaSe düşük simetriye sahiptir ve uzay grubu D_{3h}^1 'dir. β -GaSe'ye benzer olarak ϵ -GaSe'de de birim hücre iki tabakaya yayılır ve dört adet Ga ve Se atomları içerir. ϵ ve β politiplerinin Brillouin bölgeleri aynıdır. γ -GaSe'nin Bravais örgüsü rombohedraldir (trigonal R). İlkel hücre ikişer adet Ga ve Se atomları içerir ve üç tabakaya yayılır. Uzay grubu C_{3v}^5 'tir. Brillouin bölgesi ϵ ve β politiplerinden iki kat daha fazla hacme sahiptir. δ -tipi birim hücre dört tabaka içerir ve C_{6v}^4 uzay grubundandır. GaSe'nin optik özellikleri de anizotropiktir. Eğer ışığın elektrik alanı c-eksenine paralel ise valans bandının tepesi ile iletim bandının minimumu (Γ noktasında) arasındaki direkt optik geçişlerin tamamı izinlidir. c-eksenine dik yönler için ise spin-yörünge etkileşmesinden dolayı geçiş çok az izinlidir.



Şekil 9.2: GaSe'de tabakaların yığılması



Şekil 9.3: β -GaSe, ϵ -GaSe, γ -GaSe politipleri için birim hücreler ve Brillouin bölgesi



Şekil 9.4: Hekzagonal GaSe için birinci Brillouin bölgesi

9.1.KRİSTAL BÜYÜTME

Kristal büyüme işlemi, yüksek saflıkta ya da istenilen kirlilik konsantrasyonunu içerecek özel bir katkılama düzeyinde kristalin büyütülmesini amaçlar. Kristalleri birkaç değişik yöntemle elde etmek mümkündür.

9.1.2.Epitaksiyel Büyütme

Cihaz ve entegre devre üretiminde kapsamlı olarak kullanılan genel ve çok yönlü teknik epitaksiyel büyümedir. Epitaksiyel büyüme süreciyle materyallerin ince, tek-kristal tabakaları bir tek-kristal alt tabakasının yüzeyi üzerinde büyütülür. Epitaksiyel süreçte, süreç erime sıcaklığının çok altında gerçekleşse de alt tabaka taban(seed) olarak görev yapar. Epitaksiyel bir tabaka aynı materyalin alt tabakası üzerinde büyütüldüğünde bu süreç Homo epitaksi adını alır. Silikon alt tabakası üzerinde silikonun büyütülmesi homo epitaksiye bir örnektir. Şimdilerde hetero epitaksi ile büyüme için birçok çalışma yapılmaktadır. Bir hetero epitaksi sürecinde alt tabaka ve epitaksiyel materyaller aynı olmamakla beraber eğer tek-kristalin elde edilmesi ve epitaksiyel materyal-alttabaka ara yüzeyindeki birtakım kusurdan kaçınılmak isteniyorsa iki kristal yapı birbirine çok benzer olmalıdır. Üçlü AlGaAs alaşımının epitaksiyel tabakalarının bir GaAs, AlAs alt tabakası üzerinde büyütülmesi hetero epitaksi sürecinin bir örneğidir.

9.1.3. Eriyikten Kristal Büyütme

Eriyikten kristal büyüme metotları temel olarak iki biçimde yapılır: (a) Normal Katılma ve (b) Bölgesel büyüme metotları. Özel büyüme tekniğinin seçimi, buharlaşabilme veya ayrışabilme, kimyasal etkileşme ve malzemenin erime noktası gibi faktörlere dayanır.

Eriyikten kristal büyüme aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

A: Normal Katılma Metotları

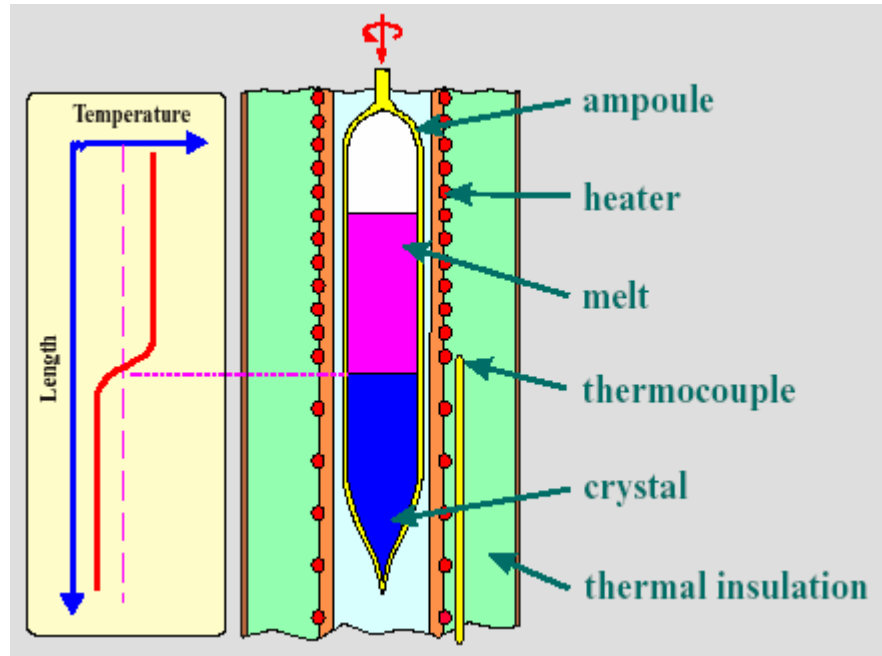
1. Dikey Bridgman (Bridgman-Stockbarger) Metodu
2. Yatay Bridgman (Bot-Büyütme) Metodu
3. Stockbarger Metodu
4. Czochralski Metodu
5. Kyropoulos Metodu
6. Verneuil Metodu

B. Bölgesel Büyütme Metodları

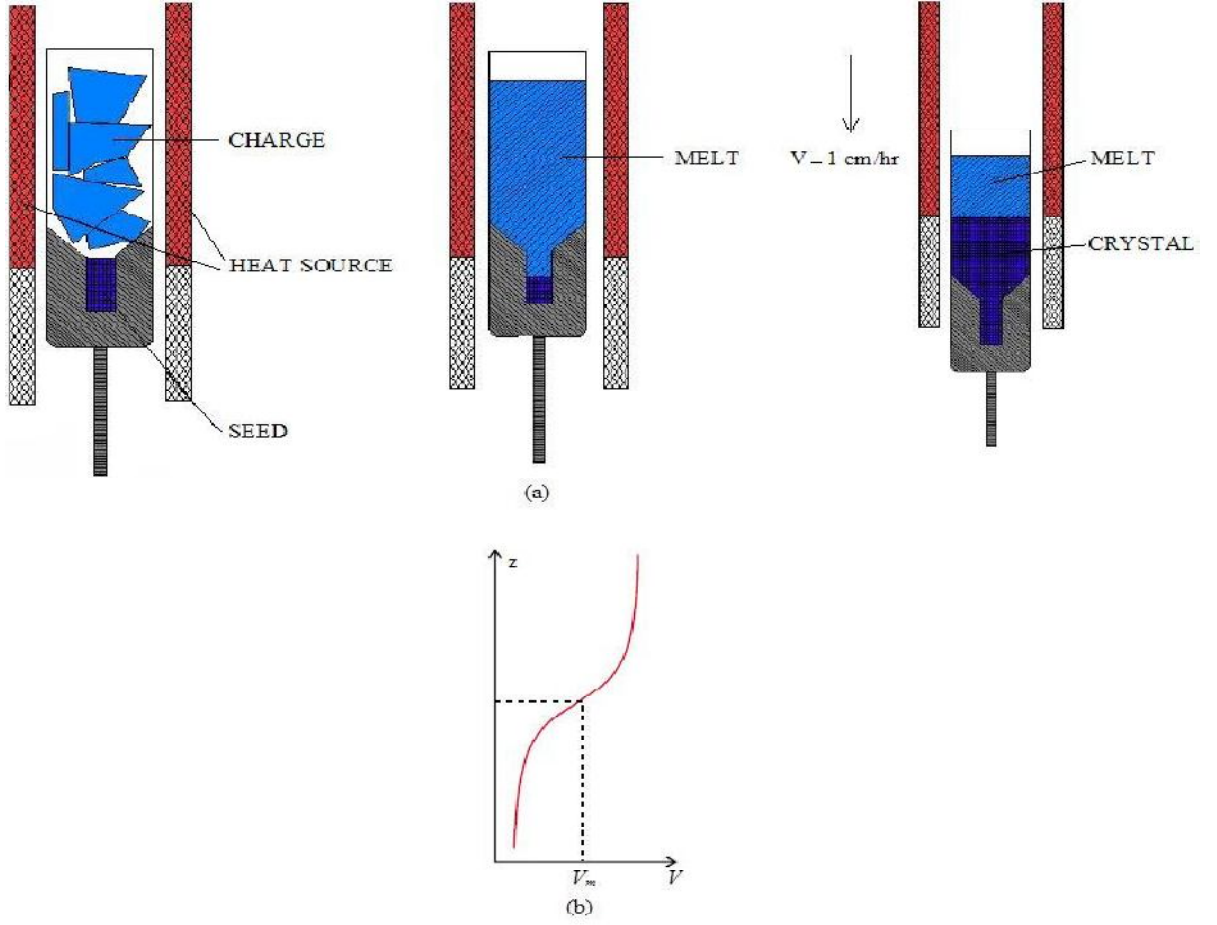
1. Yüzer Bölge Metotları
2. Bölgesel Eritme Metotları

9.1.4. Dikey Bridgman (Bridgman-Stockbarger) Metodu

Dikey Bridgman-Stockbarger metodu oldukça kolay olmasından dolayı külçe kristal büyütme için geniş olarak kullanılmaktadır. Bu metotta iyi belirlenmiş bir sıcaklık gradyanına sahip, iki veya üç bölgeli düşey durumda sabit bir büyütme fırını kullanılır. Büyütülecek malzeme kuartz ampul içerisine yerleştirilir. GaSe ve GaS bileşiklerinin çok iyi kristalleri sivri ve düz uçlu ampuller kullanılarak büyütülebilmektedir. Ampul içerisine yerleştirilen malzeme kristal büyütme fırınının sıcak bölgesinde eriyik halindedir. Kristalleşme sürecinin başlaması için fırın ile ampul arasında büyütme ampulünün alt ucunda sıcaklık azalmasıyla sonuçlanan göreceli bir hareket baslar. Dipteki sıcaklık, erime sıcaklığının altına düştüğünde kristalleşme süreci baslar. Sonuç olarak tüm kristal oluşuncaya kadar daha fazla hareketle çok daha fazla materyal katılır. Bu süreç süresince en önemli parametre fırın ve ampuldeki sıcaklık dağılımıdır[23,24,25,26].



Şekil 9.5: Bridgman fırınının şematik gösterimi ve ısı dağılımı [27]



Şekil 9.6: a) Bridgman metodunda katılaşma süreci
(b) Isı dağılımı[23, 25].

Kristal büyütme için Bridgman metodunun kullanılmasının bazı avantajları ve dezavantajları özet olarak aşağıda verilmiştir.

Bridgman metodunun avantajları;

- Basit: kapalı büyütme, kristal
- Şeklini bulunduğu kap belirler,
- Kristal şeklini belirlemek için radyal sıcaklık gradyanlarına gerek yoktur,
- Düşük termal gerilimler, gerilimin neden olduğu dislokasyonların düşük olmasını sağlar,
- Kristaller kapatılmış ampullerde büyütülebilir, dolayısıyla uçucu bileşenlere sahip eriyiklerin stokiyometrisinin kontrolü kolaydır,
- Eriyik dengelenmiş sıcaklık gradyanlarına maruz kalır,

- Süreç çok az dikkat(bakım) gerektirir.

Bridgman metodunun dezavantajları ise şöyle özetlenebilir;

- Kapalı büyütme: soğutma süresince kristal üzerinde kabın basıncı
- Çekirdeklenme (Seeding) süreci ve kristalin büyümesini gözleme

zorluğu,

• Eriyik tüketildikçe doğal iletim seviyesi değişir, zorla iletimin empoze edilmesi zordur,

• Ampul ve tabanın hazırlanması, contalama(sealing).....vs. büyük ölçekli üretimi zorlaştırmaktadır[23].

9.1.5.Yatay Bridgman (Bot-Büyütme) Metodu

Bu metotta, sabit sıcaklık gradyanına sahip fırın yatay durumda tutulur. Büyütülecek malzeme ve çekirdek kristal, kapalı bir ampul içinde bot şeklindeki açık pota içerisine yerleştirilir. Sıvı-katı ara yüzeyinin, çekirdek kristalin olduğu kısımdan eriyik boyunca potanın diğer ucuna doğru ilerlemesiyle çekirdekle aynı yönelime sahip bir kristalin büyümesi sağlanır. Bu metotta katılaşma iki yolla oluşturulabilir:

(a) Sabit sıcaklık gradyanına sahip fırın ya da potayı ihtiva eden ampul hareket ettirilerek, (b) Pota boyunca sıcaklık gradiyenti değiştirilerek olur.

Bu metotla büyütülen kristaller genellikle D şeklinde olurlar ve potanın kısmen açık olması, katılaşma sürecinde oluşan zorlanmaları azaltır[28].

9.1.6.Czochralski Metodu

Materyallerin tek kristallerinin büyütülmesi için genel tekniklerden biri de Czochralski metodudur. Bu teknikte taban olarak bilinen tek kristal materyalin küçük bir parçası sıvı fazındaki aynı materyalin yüzeyiyle kontak halinde bırakılır ve sonra yavaş yavaş çekilir. Taban yavaşça çekildiğinden sıvı-katı ara yüzeyi arasındaki düzlemde katılaşma meydana gelir. Ayrıca kristal çekilirken eriyiğin sıcaklığının düzgün olması için genellikle eriyik döndürülür. Özel safsızlık atomlarının kontrollü miktarları eriyik içerisine eklenebilir, bundan dolayı büyütülen yarıiletken kristal başlangıçta bilinçli olarak safsızlık atomlarıyla katkılanmış olur[29]

Literatürde, GaSe nin büyütülmesi ve incelenmesine dayanan çalışmaların bir kısmı aşağıda verilmiştir:

C. Manfredotti ve arkadaşları Bridgman-Stockbarger metoduyla farklı koşullarda eriyikten büyütülen p-tipi GaSe tek kristallerinde 77-850 K sıcaklık aralığında sistematik direnç ve Hall-mobilitesi ölçümleri gerçekleştirmişlerdir. Çeşitli kristalkülçeleri için elektriksel özellikler ve büyütme koşulları arasındaki korelasyon araştırılmıştır[30].

O. Karabulut ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Bridgman metoduyla büyütülen GaSe tek kristallerin iyon ekme tekniği kullanılarak Si iyonlarıyla da katkılamışlardır[31]. Numuneler, oda sıcaklığında 1×10^{16} iyon/cm² dozunda yaklaşık 100 keV'lik Si iyonlarıyla c-eksenine paralel olarak bombardıman edilmiştir. 500-600 °C'de tavlama ile birlikte Si iyonu ekilmesinin elektriksel özellikler üzerindeki etkisi 100-320 K'lık sıcaklık aralığında sıcaklığa bağlı iletkenlik ve farklı aydınlatma şiddetleri altında fotoiletkenliğin ölçülmesiyle anlaşılmasına çalışılmıştır[31].

G. Micocci ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Hall etkisi ve uzay-yük-sınırlı akım (SCLC) ölçümleri Bridgman-Stockbarger metoduyla büyütülmüş Cl- katkılı GaSe tek kristalleri üzerinde yapılmıştır. Serbest elektron yoğunluğunun sıcaklığa bağlılığı kısmen doymuş bir yarıiletkenin karakteristiklerini göstermiştir[32].

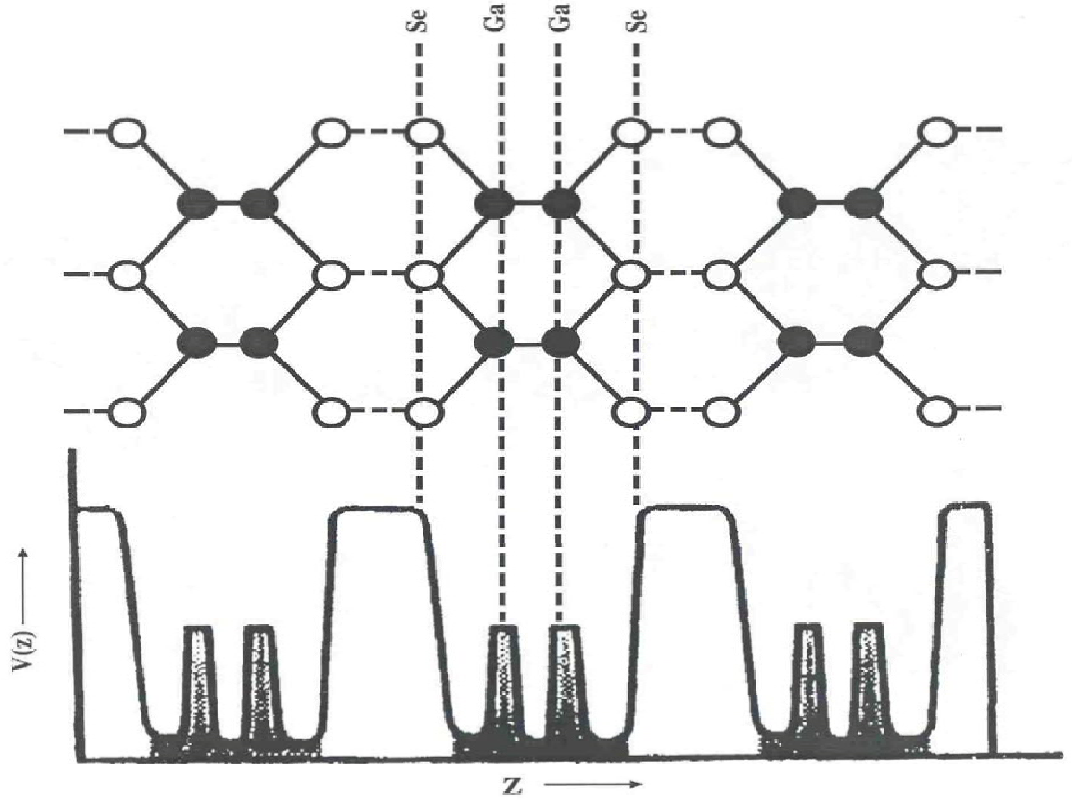
Z. T. Kuznicki ve arkadaşları GaSe'nin temel bant aralığında foto akımın anizotropisini foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak ölçmüşlerdir. Bant aralığından biraz büyük olan enerjiler için fotoakımın anizotropisinin yüksek ve sıcaklığa duyarlı olduğunu gözlemişlerdir[33].

V. Capozzi ve M. Montagna tarafından yapılan çalışmada farklı derecelerde örgü düzensizliği içeren GaSe kristallerinde soğurma kenarından düşük enerjilerdeki lüminesansı, sıcaklığın, foto uyarma şiddetinin ve uyarma enerjisinin bir fonksiyonu olarak araştırmışlardır[34].

N. B. Singh ve arkadaşları orta-kızılötesi dalgaboyu bölgesinde lineer olmayan optik uygulamaları için GaSe'in tek kristallerini büyütmüşlerdir. Kristaller dikey geometrisi sıvı tutulmuş Bridgman metodu kullanılarak büyütülmüştür. Optimize edilmiş fırın sıcaklık profilinde büyütülen değiştirilmiş kristaller saf GaSe kristalinde olandan daha yüksek bir ikinci harmonik dönüşüm katsayısı göstermiştir[28].

10.ARAŞTIRMA BULGULARI(GaSe_{1-x}S_x)

Şekil 10.1 ve 10.2' 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. Şekil 10.1'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- eksen 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 $D6h$ 4 uzay grubuna sahiptir) ε - modifikasyonu, ergiyikten alınan ana bileşendir (uzay grubu $D3h$ 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 $D3h$ 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 μ m); yüksek lineer olmayan optik katsayı ($d_{22} = 65$ pm / V; lazer ışınlarına karşı yüksek bozunma sınırı ($I_{max} = 25$ MW / cm² $\lambda = 9.3$ μ m, $f = 20$ Hz, $s = 6 \times 10^{-3}$ cm²) 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).

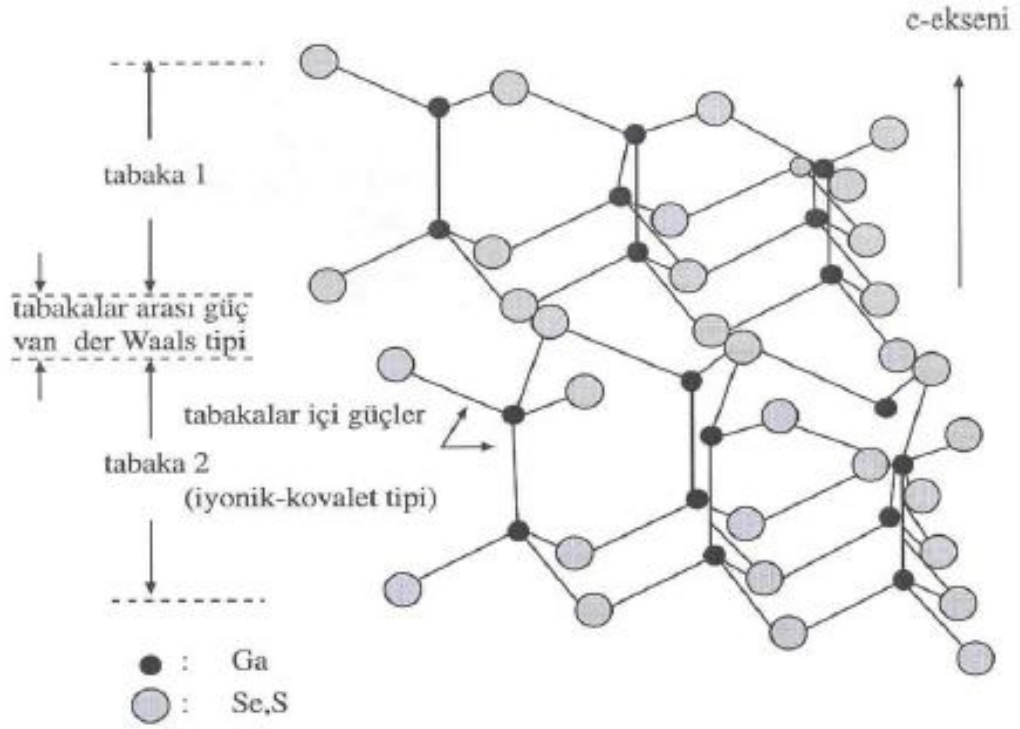


Şekil 10. 1: Galyum selenit (GaSe) kristalinin tabakalı yapısı. Galyum (Ga) atomları küçük halkalar ve Se atomları büyük halkalar gibi gösterilmiştir (Terhell, 1975). Gösterilen eksenlerin anlamı: $V(z)$ – atomlar arasında oluşan bağın şiddeti ve koyu çizimlerde daha kuvvetli anlamına gelir; z - kristalografik Z - eksen istikameti (GaSe- tipi kristallerde optik c - eksenle aynı istikamettedir).

Yasak enerji aralığı $E = 2.020$ eV (300 K), direkt eksiton pozisyonu $E_{exc} = 2.001$ 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; Allahverdiev, 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 10.2'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.



Şekil 10.2: GaSe_{1-x}S_x katlı sistem yapısının şematik gösterimi

Şekil, elde edilen Raman frekans değerlerine karşılık gelen modifikasyonları göstermektedir.

Tablo 10.1: Modifikasyon değerlerinin literatür ile karşılaştırılması

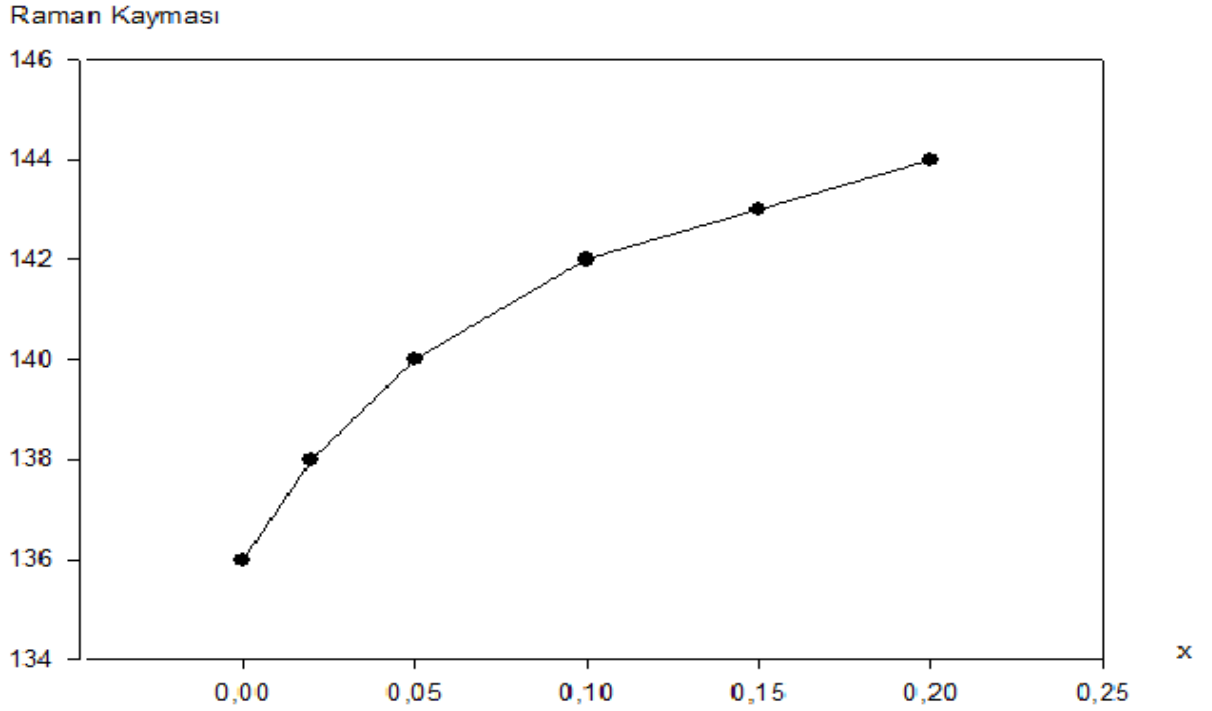
Simetri		Frekans	Referanslar
ϵ	γ		
A_1^I	A_1^I	136 cm ⁻¹	[35],[10],[37]
E^I	E^I	211 cm ⁻¹	[38]
E^I	E^I	218 cm ⁻¹	[37]
	A^I	248 cm ⁻¹	[39]
A_1^I	A_1^I	308 cm ⁻¹	[35],[39],[40]

Şekil, Raman aktif modların atomik yerdeğiştirme vektörlerini göstermektedir. Şekilde görüldüğü üzere, galyum ve selenyum atomlarındaki tüm modlar, tabakalara ya dik ya da paralel hareket etmektedir.

β -GaS	E_{1g}^1	E_{1g}^2	E_{2g}^1	E_{2g}^2	A_{1g}^1	A_{1g}^2
ϵ -GaSe						
					\bullet Ga	\circ S , Se

Şekil 10.3: Raman aktif modları için atomik yer değiştirme

β -GaS ve ϵ -GaSe tabakalı kristallerinin Raman aktif modları için atomik yer değiştirme vektörleri. $E_1^{(2)}$, $E_1^{(4)}$, $E_2^{(4)}$, $E_2^{(2)}$ shear modlar, eğilme bağları yönündeki atom titreşimlerine, $A_1^{(2)}$, $A_1^{(4)}$ compressional modlar, atomların gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir.[40]



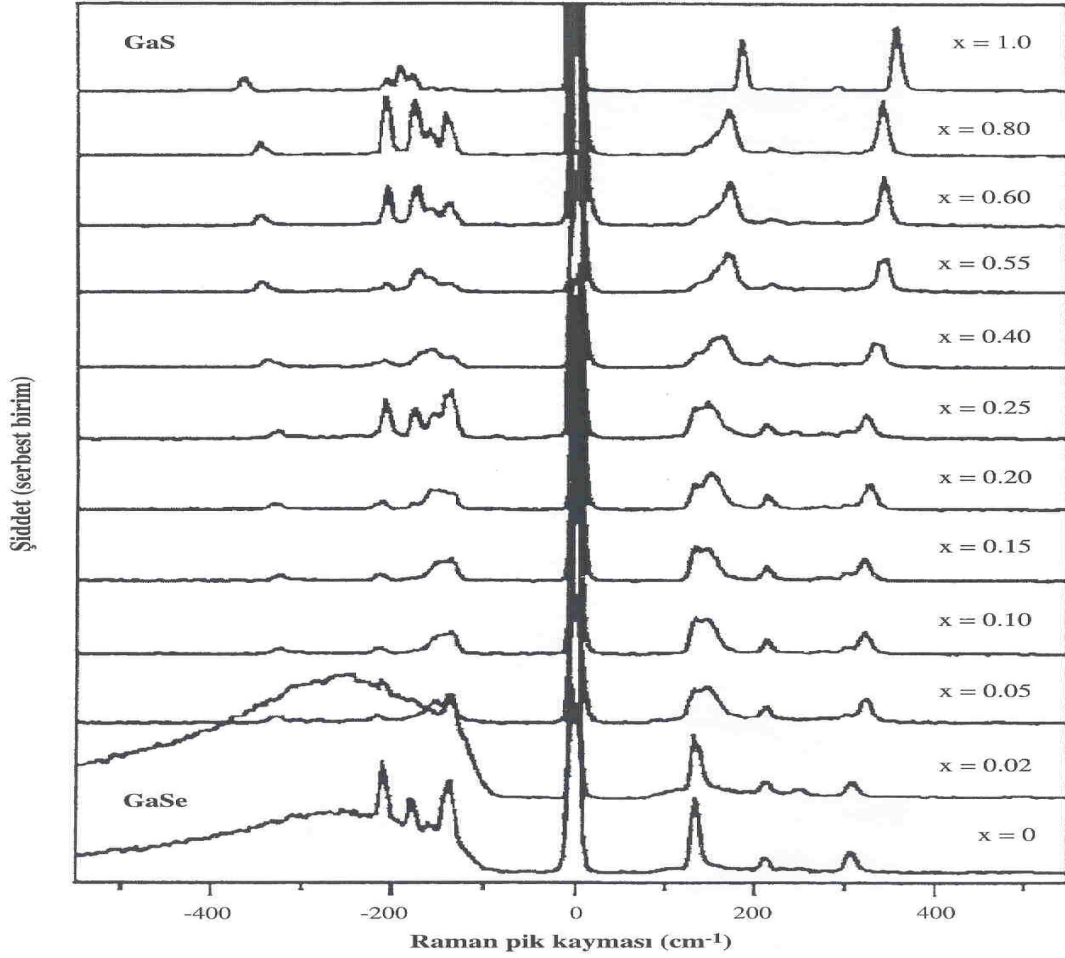
Şekil 10.4: Raman kayması'nın x sülfür içeriği ile değişimi

Saf galyum selenidin Raman spektrumu üç güçlü hat ile karakterize edilmektedir[136 cm^{-1} de (titreşim simetrisi A_1), 211 cm^{-1} de (titreşim simetrisi E), ve 308 cm^{-1} de (titreşim simetrisi A_1) ki bunlar kovalent bağlı tabakalar içerisindeki titreşimlere tekabül etmektedir. 248 cm^{-1} deki hat boyuna optik fonon moduna tekabül etmektedir.

$x=0,05$ te spektrum büyük ölçüde değişmeye başlamaktadır; bu malzemenin değişen kristal yapısını göstermektedir. Geniş ve yüksek frekanslı hat genişlemekte ve spektrumun bir bölümü, iki ya da üç kısma ayrılmaktadır. Ve Raman frekans değerleri artma eğilimine geçmektedir. x in artışıyla beraber, bölünen hattın düşük frekanslı bileşenleri azalmakta ve yüksek frekans bileşenleri daha güçlü hale gelmektedir. Ve sonuçta tüm sinyal gücü daha sonra gelene taşınmaktadır.

$x=0$ için	GaSe	136 cm^{-1} , 211 cm^{-1} , 308 cm^{-1}
$x=0.02$ için	$\text{GaSe}_{0.98}\text{S}_{0.02}$	248 cm^{-1}
$x=0.05$ için	$\text{GaSe}_{0.95}\text{S}_{0.05}$	329 cm^{-1}
$x=0.2$ için	$\text{GaSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$	218 cm^{-1}
$x=0.25$ için	$\text{GaSe}_{0.75}\text{S}_{0.25}$	250 cm^{-1}
$x=0.8$ için	$\text{GaSe}_{0.2}\text{S}_{0.8}$	176 cm^{-1} , 350 cm^{-1}
$x=1$ için	GaS	186 cm^{-1} , 292 cm^{-1} , 359 cm^{-1}

Tablo 10.2: $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ kristalinin, değişen x değerlerine karşılık gelen Raman kayma değerleri



Şekil 10.5: $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) kristallerinin He-Ne lazeriyle ($\lambda = 632.8$ nm) kaydedildiği haliyle oda sıcaklığında Raman ve fotoluminesans spektrumları

Şekil, fotoluminesansın sadece GaSe’de ve % 2 sülfür içeren kristalde meydana geldiği görülmektedir. $x \geq 0,05$ olduğu kristallerde, çok zayıf fotoluminesans sinyallerinin olduğu görülmektedir. Bu durum, β yığılması gibi, merkezi simetrik olmayan bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, merkezi simetrik olmayan β modifikasyonuna dönüşüm, kristal büyütme yöntemlerinin farklılıklarının da bir sonucudur([41] ve [42]).Zayıf ikinci harmonik üretimi, merkezi simetrik olmayan alanların varlığına işaret etmektedir([43] ve [44]).Bundan başka,fotoluminesans sinyallerinin şiddetleri Raman hatlarından çok daha güçlüdür (IRAMAN < IFL). Uyarıcı lazerin enerjisinin, GaSe’nin ve düşük sülfür içerikli kristal karışımlarının band aralığı değerlerinin üzerinde olduğu durumda, fotoluminesans şiddeti daha güçlü hale gelmektedir. Kullanılan lazerin

enerjisiyle ilgili olarak, GaSe'nin maviye kayan fotolüminesansı, merkezi simetrik olmayan β modifikasyonlarından kaynaklanmaktadır[45].

11.TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada yapılan ölçüm ve incelemeler sonucunda $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ kristalinin optiksel özellikleri belirlenmeye çalışıldı.

Spektroskopik düzenek oluşturuldu.

Malzemelerin morfolojileri ve terkihi incelendi.

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

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.

Fotolüminesans sinyallerinin şiddetleri Raman hatlarından çok daha güçlüdür ($I_{\text{RAMAN}} < I_{\text{FL}}$). Uyarıcı lazerin enerjisinin, GaSe'nin ve düşük sülfür içerikli kristal karışımlarının band aralığı değerlerinin üzerinde olduğu durumda, fotolüminesans şiddeti daha güçlü hale gelmektedir. Kullanılan lazerin enerjisiyle ilgili olarak, GaSe'nin maviye kayan fotolüminesansı, merkezi simetrik olmayan β modifikasyonlarından kaynaklanmaktadır.

GaSe-GaS katı çözeltilerde çoklu domen yapısı mevcut olduğu sonucuna varıldı.

Sülfürün yüzdesi arttırıldığında, modların şiddetinin ve pik genişliğinin arttığı ve faz geçişi olduğu gözlenmiştir.

Frekansların mod simetrisi tespit edilmiştir.

Arkeoloji objelerinin (hematit ve piroksen olmak üzere) pigmentlerinin özellikleri belirlendi.

KAYNAKLAR

- [1] Vlasenko Z.K., Dauletmuratov B.K., Kuzan L.F., Mozol P.E.,” Raman Spectra of the Laser- Irradiated GaSe Single Crystals”, Semiconductors, 405-408, 2005
- [2] Gasanly N.M., Aydınli A., Özkan H., Kocabaş C., “Temperature –dependent Raman scattering spectra of ϵ - GaSe layered crystal” , Materials Research Bulletin, 169-176,2002
- [3] Gasanly N.M., Aydınli A., Kocabaş C., Özkan H., “Anharmonicity of Zone-Center Optical Phonons: Raman Scattering Spectra of $\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ Layered Crystal”, Physica Scripta, 534-538, 2002
- [4] Allakhverdiev K., Baykara T., Onari S., “Lattice vibrations of pure and doped GaSe”, Materials Research Bulletin, 751-763, 2006
- [5] Allakhverdiev K.R., Baykara T., Joosten S.,” Anisotropy of two- photon absorbtion in gallium selenide at 1064”, Optics Communications, 60-64, 2006
- [6] Blake R.L., Hessevick R.E., Zoltai T., Finger L.W., “Refinement of the Hematite Structures”, 51, January-February, 1966
- [7] Kuroda N., Ueno O., Nishina Y., “Lattice- dynamical and photoelastic properties of GaSe under high pressures studied by Raman scattering and electronic susceptibility”, The American Physical Society, 1987
- [8] Mielczarski E., Mielczarski J.A., Zhang L. Somasundaran P.,“Structure of adsorbed *n*-dodecyl- β -*D*-maltoside layers on hematite”,Journal of Colloid and Interface Science, 275, 403-409,2004
- [9]Blake R.L., Hessevick R.E., “Refinement of Hematite Structure”, The American Mineralogist, 51,1966
- [10] Blake R.L., Hessevick R.E., Zoltai T., Finger L.W., “Refinement of the Hematite Structures”, 51, January-February, 1966
- [11] Shim S.H. , Duffy T.S., “Raman spectroscopy of Fe_2O_3 to 62 GPa”, American Mineralogist, 87, 318-326, 2002
- [12] Massey, M.J., Baier, U., Merlin, R., and Weber, W.H. (1990a) Effects of pressureand isotopic substitution on the Raman spectrum of α - Fe_2O_3 : identification of two-magnon scattering. Physical Review B: Condensed Matter, 41, 7822–7827
- [13] Beattie, I.R. and Gilson, T.R. (1970) The single-crystal Raman spectra of nearly opaquematerials—iron (III) oxide and chromium (III) oxide. Journal of the Chemical Society, A5, 980–986

- [14] Zoppi A., Lofrumento C., Castelluci E.M., Migliorini M.G., THE RAMAN SPECTRUM OF HEMATITE: POSSIBLE INDICATOR FOR A COMPOSITIONAL OR FIRING DISTINCTION AMONG TERRA SIGILLATA WARES, *Annali di Chimica*, 95, 2005, by Società Chimica Italiana
- [15] De Faria D.L.A., Lopes F.N., “Heated goethite and natural hematite: Can Ramanspectroscopy be used to differentiate them?”, *Vibrational Spectroscopy*, 45, 117-121,(2007)
- [16] Snenvrl S. K., Simons B., Yoder H.S., “Raman study of anorthite, calcium Tschermak's pyroxene and gehlenite in crystalline and glassy states”, *Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington*, 2000
- [17] Makreski P., Jovanovski G., Gajovic' A., Biljan T., Angelovski D., Jac' imovic' R., “Minerals from Macedonia. XVI. Vibrational spectra of some common appearing pyroxenes and pyroxenoids”, *Journal of Molecular Structure*, 102-114, 2006
- [18] Rull F., Frias J.M, Sansano A., Medina J, Edwards H.G.M, “Comparative micro- Raman study of the Nakhla and Vaca Muerta meteorites”, *Journal of Raman Spectroscopy*, 497-503, 2004
- [19] Porto S.P.S., Fleury P.A., Damen T.C., “Raman Spectra of TiO_2 , MgF_2 , ZnF_2 , MnF_2 ”, *Bell Telephone Laboratories, Murrey Hill, New Jersey*, 154, 1966
- [20] Zhong Z., Hu J., Zhan Y., Zhang D., “Investigation on microstructural and Raman scattering properties of N-doped TiO_2 prepared by sol-gel process”, *Thin film & Electronics Laboratory, Xiangfan University*
- [21] Jordery S., Lee W.E., James P.F., “Crystallization Hierarchy of $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Glass-Ceramics”, *Journal of American Ceramic Society*, 2237-2244, 1998
- [22] Capel F., Banares M.A., Moure C., Duran P., ” The solid solubility limit of TiO in 3Y-TZP studied by Raman spectroscopy”, *Material Letters*, 331-335, 1998
- [23] Bilir, G., “Azot İyonları Ekilmiş Tabakalı Galyum Selenit Kristallerinde Fotoluminesans”, *Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars*, (2006).
- [24] Gousskov, A., Camassel, J. and Gousskov, L., “Growth and characterization of III-VI layered crystals like GaSe, GaTe, InSe, $\text{GaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ and $\text{GaIn}_{1-x}\text{Se}_x$ ”, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, 5, 323-413 (1982).
- [25] Kokh, K. A. and et al., “Application of rotating heat field in Bridgman-Stockbarger crystal growth”, *Journal of Crystal Growth*, 275: e2129-e2134 (2005).

- [26] Boschert, S. and et al. "Simulation of Industrial Crystal Growth by the Vertical Bridgman Method", Universitat Bremen, Zentrum für Technomathematik, Fachbereich 3-Mathematik und Informatik, Report 00-01, Mai 2000
- [27] Karaağaç, H. And et al., " İyon ekme yöntemi kullanılarak Ge ile katkılandırılmış GaSe kristalinin yapısal ve elektriksel karakterizasyonu", 23. Uluslararası Fizik Kongresi, 214, Muğla/Türkiye, Eylül 2005.
- [28] Soylu, M., "InSe ve InSe:N Yarıiletken Kristallerinin Büyütülmesi ve Optik Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (2002).
- [29] Neamen, D. A., "Semiconductor Physics and Devices Basic Principles", 3rd ed., Mc Graw Hill, New York, 16-19 (2003).
- [30] Manfredotti, C. and et al., "Electrical properties of p-type GaSe" , Il Nuovo Cimento, 39(1), 257-268 (1977).
- [31] Karabulut, O. A. and et al., "Annealing effect on electrical and photoconductive properties of Si implanted GaSe single crystal", Cryst. Res. Technol. , 38 (12), 1071-1076 (2003).
- [32] Micocci, G., Serra, A. and Tepore, A., "Electrical properties of n-GaSe single crystals doped with chlorine", J. Appl. Phys., 82 (5), 2365-2369 (1997).
- [33] Kuznicki, Z. T. and et al., "Influence of stacking disorder on the photoconductivity of GaSe", J. Phys. C: Solid State Phys., 12: 3749-3755 (1975).
- [34] Capozzi, V. and Montagna, M., "Optical spectroscopy of extrinsic recombinations in gallium selenide", Physical Review B, 40(5), 3182-3192 (1989).
- [35] Huang K.W., Ho C.H., "Visible luminescence and structural property of GaSe_{1-x}S_x (0 ≤ x ≤ 1) series layered crystals", Solid State Communications, 591-594, 2005
- [36] Panyutin V.L., Zagumennyi A.I., Zerrouk A.F., Noack F., Petrov V., "GaS_xSe_{1-x} compounds for nonlinear optics", Max-Born-Institute for Nonlinear Optics and Ultrafast Spectroscopy", 190,2009
- [37] Ku S.A., Potekaev A.I., Tolbanov O.P., "Optical Properties of Nonlinear Solid Solution", Russian Physics Journal, 51, 2008
- [38] Wu C.C., Ho C.H., Shen W.T., Cheng Z.H., "Optical properties of GaSe_{1-x}S_x series layered semiconductors grown by vertical Bridgman method", Materials Chemistry and Physics, 313-317,2004

- [39] Fan Y., Schittkowski T., Bauer M., Kador L., “Confocal photoluminescence studies on GaSe single crystals” ,Journal of Luminescence, 98,2002
- [40] Gasanly N.M., Aydinli A., “Low- Temperature Raman Scattering Spectra GaSe_{1-x}S_x Layered Mixed Crystals”, Cryst. Res. Tech., 1011-1017, 2002
- [41] Andreev Y.M., Atuchin V.V., Lanskii G.V., Morozov A.N., Pokrovsky L.D., “Growth, real structure and applications of GaSe_{1-x}S_x crystals “, Materials Science and Engineering, 205-210,2006
- [42] Ho C.H., Wu C.C., Cheng Z.H., “Crystal structure and electronic structure of GaSe_{1-x}S_x series layered solids”, Journal of Crystal Growth, 321-328, 2005
- [43] Ho C.H., Wang S.T., Huang Y.S., Tiong K.K., “Structural and luminescent property of gallium chalcogenides GaSe_{1-x}S_x layer compounds”, J. Mater Sci., 207-210, 2009
- [44] Karabulut O., Parlak M., Mamedov G.M., “Structural and electrical properties of TlGa(S_xSe_{1-x})₂ mixed crystals”, Journal of Alloys and Compounds, 50-55,
- [45] Kador L., Braun M., Allakhverdiev K.R., Salaev E.Y., “ Second – harmonic generation in GaSe crystals investigated with the Maker fringe technique”, Optic Communications”, 62-66, 1997
- [46] Şahin, Y., (1999). “Çekirdek Fiziginin Esasları” Atatürk Üniversitesi Yayınları, Erzurum 340
- [47] Cullity, B.D., (1978). “Elements of X-Ray Diffraction”, Addison-Wesley Publis.Comp., London, 287-310
- [48] Bertin, Eugene p., (1975). “ Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis”, Plenum Press, New York, 6-20, 29-32, 51-60, 100-120
- [49] Terhell J., Lieth R., and van-der-Vleuten W., (1975). New Polytypes in Vapor Grown GaSe, Mater. Res. Bull., 11, 577-82
- [50] Toullec R., Balkanski M., Besson J., (1975). Optical Absorption of a New GaSe Polytype, Phys. Lett., 55A, 245-6
- [51] 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
- [52] Salaev E., Allakhverdiev K., (1993). Dynamics and Static Nonlinear Effects in Layered GaSe- type Crystals, ed: Abdullaev G., Elm, Baku, Pp: 230.
- [53] 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

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini sırasıyla, Dr. Refik Saydam i.ö.o (Bahçelievler/ İstanbul) ve Bağcılar Lisesi(Bağcılar/İstanbul)'nde tamamladı. 2004 yılında, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü'nü kazanarak, 2008 yılında bu bölümden onur öğrencisi olarak mezun oldu.2008 yılında, Trakya Üniversitesi'nde Yüksek Lisans'a başladı. Milli Eğitim Bakanlığı'na bağlı olan bir okulda fizik ve matematik dersleri vermektedir.

