

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**RAMAN VE X-RAY FLÜORESANS SPEKTROSKOPİLERİN FİZİK VE
ARKEOLOJİ UYGULAMALARI**

MAJDA HADZİÇ

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Aydın ULUBEY

EDİRNE-2022

Majda HADZIC'in hazırladığı “**Raman ve X-Ray Flüoresans Spektroskopilerin Fizik ve Arkeoloji Uygulamaları**” başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından **Fizik** Anabilim Dalında bir **Doktora tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:

İmza

Prof. Dr. Aydın ULUBEY

.....

Prof. Dr. İlhan ERDOĞAN

.....

Dr. Öğr. Üyesi Kenan SEZER

.....

Doç. Dr. Metin Bilge

.....

Doç. Dr. Burhan Coşkun

.....

Tez Savunma Tarihi: 26/05/2022

Bu tezin Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Prof. Dr. Aydın ULUBEY
Tez Danışmanı

.....

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Hüseyin Rıza Ferhat KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK DOKTORA PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, ilgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

... / ... / ...

MAJDA HADZİÇ

İmza

Doktora Tezi

Raman ve X-ray flüoresans spektroskopilerin fizik ve arkeoloji uygulamaları

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu tezde Propanol, P-Ksilen, GaS, GaSe, GeSe olmak üzere farklı malzemeler çalışılmıştır. Bunlardan Propanol'un ve P-Ksilen'in Gauss View ve Gaussian programları kullanarak Raman spektrumlarının teorik hesaplamaları yapılmıştır. Deneysel ve teorik hesaplamalar karşılaştırılmıştır. GaS ve GaSe'nin birim hücre parametreleri ve Raman spektrumları hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar daha önce yapılmış verilerle kıyaslanmış ve uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Uyarma yoğunluğunun ve elektrik alanının GaSe kristallerinin fotoluminesans spektrumlarına etkisi incelenmiştir. GeSe tabakalı ince filmlerin yüzey fonon spektrumları ve fonon durum yoğunluğu hesaplanmıştır. İzmir Ulucak arkeolojik kazılardan çıkan kalıntıların kuvars, kalsit, hematit, alüminyum, demir ve silisyum içerdiği Raman ve X-Ray Flüoresans (XRF) ölçümlerinden bulunmuştur.

Yıl : 2022

Sayfa Sayısı : 133

Anahtar Kelimeler : monokristaller, Raman spektroskopi, XRF, arkeoloji, moleküler titreşimler, yüzey yapısı

Doctoral Thesis

Physical and archeological applications of Raman and X-ray fluorescence spectroscopy

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Physics

ABSTRACT

In this thesis, different materials such as Propanol, P-Xylene, GaS, GaSe, GeSe were studied. Theoretical calculations of Raman spectra of Propanol and P-Xylene were made using Gauss View and Gaussian programs. Experimental and theoretical calculations are compared. The unit cell parameters and Raman spectra of GaS and GaSe were calculated. The calculations were compared with the previous data and consistent results were obtained. The effects of excitation intensity and electric field on the photoluminescence spectra of GaSe crystals were investigated. Surface phonon spectra and phonon state density of GeSe layered thin films were calculated. It was found from the Raman and X-Ray Fluorescence (XRF) measurements that the remains from the İzmir Ulucak archaeological excavations contain quartz, calcite, hematite, aluminum, iron and silicon.

Year : 2022

Number of Pages : 133

Keywords : monocrystals, Raman spectroscopy, XRF, archeology, molecular vibrations, surface structure

TEŐEKKÖR

Doktora çalıőmam sűresince çalıőmamın her alanında beni dıőa açık gűrűőlűlűėyűle destekleyen, bilgi ve tecrűbelerinden faydalandıėım deėerli danıőman hocam Prof. Dr. Aydın ULUBEY' e,

Çalıőmalarım sırasında bana gűsterdikleri ilgi ve anlayıőları için bűlűműműzdeki hocalarıma, űzellikle tez izleme komitemde yer alarak deėerli gűrűőler ile araőtırmanın űkillenmesini saėlayan hocalarıma,

Hayatım boyunca beni destekleyen ve çalıőmalarımın her adımımda arkamda olan babama, anneme ve kız kardeőime,

Tezin analizlerinin yapılmasında yardımcı olmuő, tezim sűresince desteği ve olumlu fikirleri ile daima yanımda olan eőime ve arkadaőlarıma,

Bana destek olan herkese, tűm sevdiklerime sonsuz teőekkűrlerimi sunuyorum.

Majda HADZİÇ

Mayıs, 2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER DİZİNİ.....	xvi
KISALTMALAR	xix
1. GİRİŞ	1
2. TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ	2
2.1. Elektromanyetik Radyasyon	2
2.2. Spektroskopi.....	3
2.2.1. Tarihi.....	4
2.2.2 Spektroskopi Çeşitleri.....	5
2.3. Moleküler Titreşimler	7
2.4. Moleküllerin Titreşim Türleri	10
2.5. Raman Spektroskopisi.....	12

2.5.1. Raman Spektroskopisi Cihazı	15
2.6. X-ray Flüoresans Spektroskopisi	18
2.7. Kristal Yapılar	23
2.8. Bridgman Kristal Büyüme Tekniği	28
2.9. Lazer Ablasyonu	29
2.10. Raman Spektroskopisinin Uygulamaları.....	31
2.10.1. Fizik	32
2.10.2. Arkeoloji	34
2.10.3. Kimya	42
3. MATERYAL VE METOT	44
3.1. Propanol C_3H_8O	44
3.1.1. Propanolun Raman spektrumu	49
3.2. P-Ksilen (P-Xylene) C_8H_{10} için Deney ve Teorik Karşılaştırılması.....	50
3.3. GaS (Galyum Sülfür) ve GaSe (Galyum Selenit)	55
3.3.1. Genel Özellikleri.....	55
3.3.2. GaS ve GaSe için Raman Deney ve Teorik Karşılaştırılması	59
3.3.3 Uyarma Yoğunluğun ve Elektrik Alanın GaSe Kristallerinin Fotoluminesans Spektrumlarına Etkisi.....	63
3.4. GeSe (Germanyum Selenit)	72
3.4.1. Hesaplamadaki ayrıntılar	77
3.4.2. Hesaplama sonuçları	79
4. ARKEOLOJİK ARAŞTIRMALAR	94
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	99
KAYNAKLAR	102

ÖZGEÇMİŞ	112
TEZ ÖĞRENCİSİNE AİT TEZ İLE İLGİLİ BİLİMSEL FAALİYETLER	113

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1. Elektromanyetik dalga	2
Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum	3
Şekil 2.3. Prizma deneyi.....	4
Şekil 2.4. Fraunhofer çizgileri.....	4
Şekil 2.5. Spektroskopi çeşitleri	6
Şekil 2.6. Basit bir iki atomlu (diatomik) molekülün hareketi.....	8
Şekil 2.7. Harmonik ve harmonik olmayan osilatörün potansiyel enerji diyagramı.....	9
Şekil 2.8. Moleküler titreşimlerin türleri.....	11
Şekil 2.9. C.V. Raman.....	12
Şekil 2.10. Işığın saçılması	12
Şekil 2.11. Rayleigh ve Raman saçılmasının şeması: (a) Bir elektron, temel seviyesinden uyarlanır ve orijinal temel seviyesine düşer. (b) Bir elektron temel seviyesinden uyarlanır ve titreşim seviyesine düşer. (c) Bir elektron, titreşim seviyesinden uyarlanır ve temel seviyesine düşer	12
Şekil 2.12. Raman saçılması prensibi	13
Şekil 2.13. 532 nm uyarma dalgaboyu ile elde edilen etanolün Raman spektrumu	14
Şekil 2.14. Raman pikleri	15
Şekil 2.15. Raman spektrometresi şeması	15
Şekil 2.16. Örneklerin hazırlanması.....	17
Şekil 2.17. Fotoelektrik absorpsiyon (soğurma) işlemi	20

Şekil 2.18. Bragg yasası	21
Şekil 2.19. X ışını floresans spektrometrenin şeması	22
Şekil 2.20. XRF analizinde numunelerin hazırlaması.....	23
Şekil 2.21. Katı bileşikler.....	23
Şekil 2.22. İki boyutlu ve üç boyutlu kristal örgü.....	24
Şekil 2.23. Kübik kristal örgüleri.....	25
Şekil 2.24. Kübik örgü noktaları	26
Şekil 2.25. Yedi örgü türü	27
Şekil 2.26. Elementlerin kristal yapıları.....	27
Şekil 2.27. Kristal büyüme teknikleri	28
Şekil 2.28. Bridgman kristal büyüme tekniği	29
Şekil 2.29. Lazer ablasyon yöntemi	30
Şekil 2.30. Raman spektroskopisi tarihindeki olayların ve keşiflerin zaman çizelgesi	31
Şekil 2.31. Katman sayılarına göre (a) SnS, (b) SnSe, (c) GeS ve (d) GeSe'deki dört pik için Raman kaymaları	32
Şekil 2.32. GaSe için deneysel Raman pik kaymaları	33
Şekil 2.33. SnSe için oda sıcaklığında deneysel Raman spektrumları	34
Şekil 2.34. El yazması Şah Namah'tan bir sahne (MSL / 1876/691) ve bulunan hematit Raman spektrumu	35
Şekil 2.35. a) Machu Picchu arkeolojik alanı; b) Bulunan Raman spektrumlar: A-alçıtaşı, B-bazanit ve C- anhidrit; c) Kalsit ve nitramit için Raman spektrumları	36
Şekil 2.36. a) Denizli ilinin 6 km kuzeyinde yer alan Antik Laodikeia kent: a) Kule, b) Merkezi Hamam, c) Tapınak A'dan bir kesit; d) Kullanılan örneklerin fotoğrafları; e) Örneklerin çıkarıldıkları alan ve zaman dilimi.	37
Şekil 2.37. a) Cueva Grande, Cueva de en El Medio, Cueva Pequena (İspanya); b) Cueva Crande; c) Cueva de en El Medio; d) Cueva Pequena.	38
Şekil 2.38. a) S. Alexander katakomb kompleksinin freskleri (G6); b) G6 freskündeki kırmızı çizgilerinin Raman ve XRF spektrumları; c) G6 freskündeki turuncu pigmentin Raman ve XRF spektrumları	39

Şekil 2.39. a) 71.000 yıllık Still Bay katmanlarından iki yüzlü taş aletler veya alet parçaları; b) Taş alet yapımında kullanılan kayalarda tanımlanan bazı mineral türlerinin Raman spektrumları	40
Şekil 2.40. a) Yazıların bir kısmı; b) 1-Numunenin aydınlatma rengi alanının Raman spektrumları, 2- standart bir kurşun (ii) sülfür (PbS) numunesinin Raman spektrumları ...	41
Şekil 2.41. a) Alcobaça el yazmalarındaki detaylar (Alc. 249); b) Alc. 249'da galena (i-iii) gösteren beyaz kurşun yıkımının Raman spektumları	41
Şekil 2.42. Aseton Raman spektrumu	42
Şekil 2.43. Aseton Raman spektrumu	42
Şekil 3.1. GaussView5 ana penceresi	45
Şekil 3.2. Kimyasal elementlerin penceresi	45
Şekil 3.3. Propanol molekülünün mavi ekran görüntüsü	46
Şekil 3.4. Optimizasyon penceresi	47
Şekil 3.5. Metot penceresi	47
Şekil 3.6. Molekül için frekans penceresi	48
Şekil 3.7. Spektrum değerlikleri penceresi	48
Şekil 3.8. Propanol'un 532 nm dalga boylu lazer ölçümü sonuçları	49
Şekil 3.9. P-ksilen molekülünün yapısı.....	50
Şekil 3.10. P-ksilenin teorik Raman spektrumu.....	51
Şekil 3.11. P-ksilenin deneysel Raman spektrumu	52
Şekil 3.12. Deneysel ve teorik frekansların karşılaştırılması	53
Şekil 3.13. Deneysel ve teorik Raman sonuçlarının karşılaştırılması.....	54
Şekil 3.14. a) GaSe kristalı b) GaS kristalı	55
Şekil 3.15. Tek katmanın (a) GaS ve (b) GaSe atomik yapısının üstten ve yandan görünüşleri.....	56
Şekil 3.16. GaSe (GaS) için birim katmanın ve farklı çok tiplerin şematik görünümü	57
Şekil 3.17. Ablasyon sırasında gaz basıncına bağlı olarak oluşan tüy şekli He gaz basıncında ablasyona uğratılmış GaS partiküllerinin Geçirimli Elektron Mikroskopunda (TEM) görüntüleri.....	58

Şekil 3.18. GaSe _{1-x} S _x kristalinin Raman kayması ve şiddeti	59
Şekil 3.19. GaS monokristalinin Raman spektrumu	60
Şekil 3.20. GaSe monokristalinin Raman spektrumu	60
Şekil 3.21. GaS ve GaSe monokristallerin Raman spektrumları	61
Şekil 3.22. He-Ne lazeri 628.3 nm dalgaboyunda farklı voltajlar altında uyarılmış GaSe monokristalinin fotoluminesans spektrumu	63
Şekil 3.23. Uygulanan elektrik alanın bir fonksiyonu olarak Şekil 3.22 'den ve "yavaş" çevrim rejimindeki (\square , \blacksquare , \triangle , \blacktriangledown) ölçümlerinden hesaplanmış 624 nm (\bullet) and 628 nm'de (\circ) bulunan iki sabit noktada fotoluminesans şiddetleri	64
Şekil 3.24. Fotoluminesans pik şiddetinin elektrik alanla değişimi	66
Şekil 3.25. Elektrotlar arasında fotoluminesans bantının pozisyonu	67
Şekil 3.26. Her iki veri seti için ("hızlı" ve "yavaş" tür ölçümler) elektrik alanın dalga boyu ile değişimi	69
Şekil 3.27. GaSe kristalinin sıfır elektrik alanında ölçülen farklı uyarma yoğunluklarında oda sıcaklığında fotoluminesans spektrumları	70
Şekil 3.28. GaSe numunenin $E_{\text{laser}} \perp c$ geometrisinde (E_{laser} – lazer ışığının elektrik alan vektörüdür, $\lambda = 632.8$ nm) sıfır elektrik alanda oda sıcaklığında uyarma güç yoğunluğunun fotoluminesans şiddeti ile değişimi	71
Şekil 3.29. GeSe kristalı	72
Şekil 3.30. GeSe'nin kristal yapısı. Yeşil ve kırmızı atomlar sırasıyla Ge ve Se'ne karşılık gelir	73
Şekil 3.31. Farklı görünümlerden <i>Pnma</i> fazındaki optimize edilmiş GeSe atomik geometrisinin şematik gösterimi	74
Şekil 3.32. GeSe monokristalinin Raman spektrumu	75
Şekil 3.33. GeSe için hacimsel fononlar (gri), yüzey fonon spektrumları (kırmızı) ve fonon yoğunluğu (sağda)	75
Şekil 3.34. Farklı çok katmanlı GeSe levhaları için öngörülen toplu fonon bant yapısı ile karşılaştırmalı olarak DFPT tarafından hesaplanan GeSe'nin teorik fonon dağılım eğrileri	81

Şekil 3.35. Farklı GeSe levha kalınlıkları için Brillouin bölgesinin Γ noktasında bulunan yüzey fonon modlarının frekansları	86
Şekil 4.1. Ulucak IV B Kuvars (SiO_2) için Raman spektrumu	95
Şekil 4.2. Ulucak IV C Kalsit ($CaCO_3$) için Raman spektrumu.....	95
Şekil 4.3. Ulucak IV B tabakalarından alınan numunelerin XRF analizi	97
Şekil 4.4. Ulucak IV C tabakalarından alınan numunelerinin XRF analizi.....	98

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 2. 1. Raman Spektroskopisi için bazı lazer kaynaklar	16
Çizelge 2. 2. Klorobenzen molekülü deneysel (Kır, 2015) ve teorik (Kır, 2015) Raman pik değerleri.....	43
Çizelge 3. 1. Deneysel ve teorik sonuçlar	49
Çizelge 3. 2. Ölçüm Sonuçlarının Literatürdeki Sonuçlarla Karşılaştırılması.....	54
Çizelge 3. 3. GaS ve GaSe tek tabakasının yapısal parametreleri.	56
Çizelge 3. 4. GaS için Ölçüm Sonuçlarının Literatürdeki Sonuçlarla Karşılaştırılması	62
Çizelge 3. 5. GaSe için Ölçüm Sonuçlarının Literatürdeki Sonuçlarla Karşılaştırılması	62
Çizelge 3. 6. GeSe için yüzey fonon spektrumlarının frekansları.....	76
Çizelge 3. 7. 4 tabakalı GeSe'nin frekansları (cm ⁻¹).....	82
Çizelge 3. 8. 6 tabakalı GeSe'nin frekansları (cm ⁻¹).....	83
Çizelge 3. 9. 8 tabakalı GeSe'nin frekansları (cm ⁻¹).....	84
Çizelge 3. 10. GeSe için ölçüm sonuçlarının literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılması.....	87
Çizelge 4. 1. Ulucak IV B Kuvars Ölçüm Sonuçlarının Literatürdeki Sonuçlarla Karşılaştırılması	96
Çizelge 4. 2. Ulucak IV B Kalsit Ölçüm Sonuçlarının Literatürdeki Sonuçlarla Karşılaştırılması	96

SİMGELER DİZİNİ

N	Atom sayısı
F	Kuvvet
k	Yay katsayısı
X_1, X_2	Yer değiştirmesi
ν	Titreşim frekansı
m_1, m_2	Kütleler
K	Kuvvet
μ	İndirgenmiş kütle
$\bar{\nu}$	Santimetre başına dalga sayısı
c	Işık hızı
X_e	Minimum enerji seviyesi
P	Potansiyel enerji
E	Enerji, elektrik alanı
ν_s	Simetrik gerilme modu
ν_{as}	Asimetrik gerilme modu
δ	Açı bükülme titreşim modu
δ_s	Makaslama modu
ρ_r	Sallanma modu

W	Dalgalanma modu
t	Kıvrırma modu
τ	Burulma modu
γ	Düzlem dışı açı bükülmesi modu
h	Plank sabiti
ν_R	Saçılan ışığın toplam frekansı
ν_0	Uyaran ışığın frekansı
ν_S	Titreşim seviyeleri arasındaki enerji geçişine karşılık gelen frekansı
λ	Dalga boyu
nm	Nanometre
ϕ	İç elektron bağlama enerjisi
K, L, M	Yörünge kabukları
eV	Elektronvolt
m, n, l	Tamsayılar
d	Düzlemler arasındaki aralık
θ	Açı
R	Vektör
Pb	Kurşun
C_3H_8O	Propanol
C_8H_{10}	P-Ksilen
C	Karbon
O	Oksijen

H	Hidrojen
S	Sülfür
Ga	Galyum
Se	Selenit
Ge	Germanyum
a_0	Örgü sabiti
d_1, d_2	Bağ uzunluğu
$D_{6h}^4, C_{6v}^4, C_{3v}^5, D_{3h}^1$	Uzay grupları
e	Elektron yükü
Å	Angstrom ($10^{-10} m$)
\square_\square	Yüzey fonon frekansı
ϵ_0	Dielektrik sabiti
SiO_2	Kuvars
$CaCO_3$	Kalsit

KISALTMALAR

NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans
Nd-YAG	Neodimyum katkılı İttriyum Alüminyum Granat
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
XRF	X-ışını Floresans Spektroskopisi
EDXS	Enerji-Dispersiyon X-ışını Spektroskopisi
WDXS	Dalga boyu-Dispersiyon X-ışını Spektroskopisi
sc	Basit kübik örgü
bcc	Cisim merkezli kübik örgü
fcc	Yüzey merkezli kübik örgü
HAZ	Sıcaktan etkilenmiş alan
SAZ	Şok etkilenen bölge,
ATR-FTIR	Zayıflatılmış Toplam Yansıma – Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi
DFT	Yoğunluk fonksiyonu teorisi
HF	Hartree-Fock
PET	Polietilen tereftalat

TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
He-Ne	Helyum-Neon lazer
OD	Optik yoğunluk filtresi
<i>Pnma</i>	Uzay grubu (ortorombik)
DFPT	Yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi
BZ	Brillouin Bölgesi
TO	Enine optik
LO	Boyuna optik
HREELS	Yüksek Çözünürlüklü Elektron Enerji Kaybı Spektroskopisi
HAS	Helyum Atom Saçılımı

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Raman ve X-ray flüoresans spektroskopileri, malzemelerin test edilmesi ve karakterizasyonu için bir dizi avantaj sunar. Tahribatsız olarak çalışsan bu yöntemler geniş bir alanda kullanılmaktadır.

Bridgman ve lazer ablasyon yöntemleriyle GaS, GaSe ve GeSe monokristaller ve nanoyapılar büyütülmüştür. GeSe tabakalı bileşiği fiziksel özellikleri anizotropiyle güçlü bir şekilde telaffuz edilen (GaS ve GaSe gibi) ilginç elektronik, optik ve dinamik özelliklere sahiptir. Malzemelerin davranışları, deney düzeneklerinde ve bilgisayar ortamında çeşitli modeller aracılığıyla araştırılmıştır. Raman ve X-ray flüoresans spektrometreler analiz ve kontrol için kullanılmıştır. Deney ve teori verilerin karşılaştırılması yapılmıştır.

İzmir Ulucak arkeolojik kazılarda çıkan bazı kalıntıların kuvars, kalsit, az miktarda hematit, alüminyum, demir ve silisyum içerdiği Raman Spektrumları incelenerek ve XRF kullanarak bulunmuştur. 3 adet örnek üzerinde yarı kantitatif element analizi gerçekleştirilmiştir. Ulucak yerleşkesinde Ulucak IV B ve IV C tabakalarından alınan “okr” olarak adlandırılan aşı boyası numuneleri ile bir adet kireç olabilecek parça üzerinde analiz gerçekleştirilmiştir. Deneysel ölçümler teorik ölçümlerle desteklenmiştir.

BÖLÜM 2

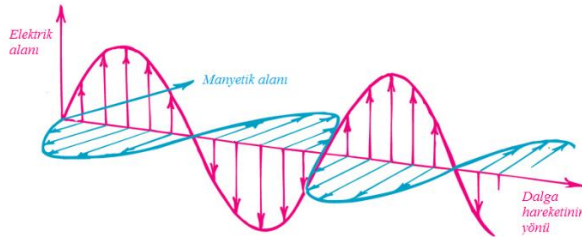
TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Elektromanyetik Radyasyon

Elektromanyetik radyasyon, boşlukta ışık hızı ile hareket eden elektrik ve manyetik titreşimlerin bir araya gelmesi ile oluşur.

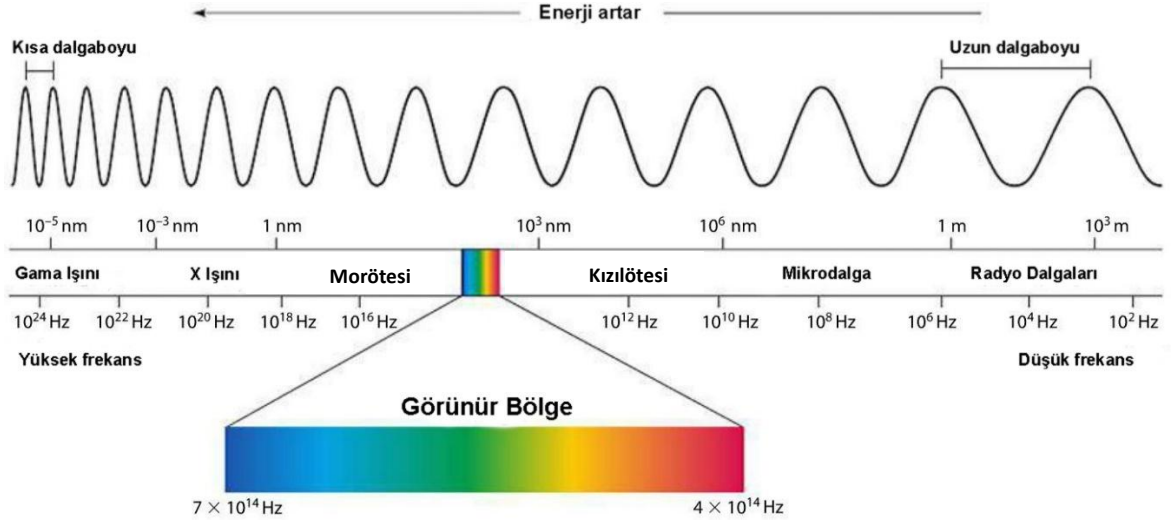
Hareket etmeyen bir yükün etrafında sadece elektrik alan oluşur. Sabit hızla hareket eden bir yükün etrafında hem elektrik alan hem de manyetik alan oluşmaktadır. İvmeli hareket yapan bir elektrik yükünün etrafında elektrik ve manyetik alan değişimleri meydana gelir. Bu değişimler sürekli ve birbirini tetikleyerek elektromanyetik ışınmayı oluşturur. Elektrik yükü ivmeli olarak hareket ettiğinde, bir elektromanyetik dalga oluşturur ve bu dalga enerji taşır.

Elektromanyetik dalgalar birbirine dik titreşen iki dalgadan oluşmaktadır. Dalgalardan biri titreşen bir manyetik, diğeri titreşen bir elektrik alanıdır. Bunu aşağıdaki şekilde görebiliriz:



Şekil 2.1. Elektromanyetik dalga

Dar bir ışık demetinin prizmadan geçmesine izin verildiğinde, kırmızıdan morötesine kadar yedi renge dağılır ve oluşan renkler *spektrum* olarak adlandırılır. Çeşitli elektromanyetik dalgalar *elektromanyetik spektrum* oluşturur. Beyaz ışıkla elde edilen spektruma *sürekli spektrum* denir (Sharma, 1981).



Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum

Görünür bölgenin alanı $3800\text{Å}-7600\text{Å}$ civarındadır. 3800Å 'den küçük olan dalga boylarına morötesi, 7600Å 'den büyük olan dalga boylarına kızılötesi ışık denir. Başka bir deyişle, kırmızı bölgeden daha düşük frekanslı radyasyonlar kızılötesi olarak bilinirken, mor bölgeden daha yüksek frekanslı radyasyonlar morötesi olarak bilinmektedir. Kızılötesi ve morötesi ışınları gözler tarafından görülmez ve bu nedenle bunlar görünmez ışınlar olarak bilinir (Sharma, 1981).

2.2. Spektroskopi

Spektroskopi, ışığın madde ile etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Elektromanyetik radyasyon durumunda, kullanılan frekans aralığı radyo dalgası frekanslarından γ radyasyon frekanslarına kadar değişebilir. Maddeyle ilgili bilgiler, maddeyle etkileşiminin ardından ortaya çıkan radyasyon spektrumundan elde edilir. Elde edilen radyasyon spektrumu, uyarma

radasyon spektrumuna göre değişmiştir. Bu spektrumdaki değişiklikler, maddenin belirli nitel ve nicel özellikleri hakkında bilgi sağlayabilir (Kuzmany, 2009).

Tarihsel olarak, spektroskopi, dalga boyuna göre dağılmış görünür ışığın bir prizma tarafından incelenmesiyle ortaya çıkar. Daha sonar dalga boyunun enerjiye göre dağılımı incelenmiştir. Spektroskopik veriler, çoğunlukla dalga boyunun veya frekansın bir fonksiyonu olarak ilgili sinyalin bir grafiği olan soğurma spektrumu ile temsil edilir.

2.2.1. Tarihi

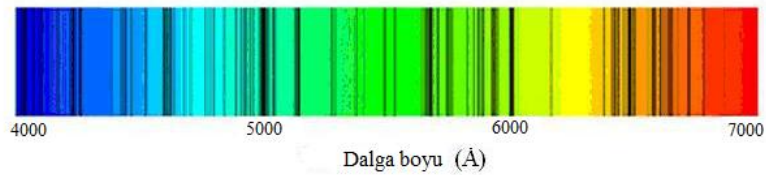


Spektroskopi terimi, ilk olarak Alman asıllı İngiliz fizikçi Franz Arthur Friedrich Schuster tarafından 1882 yılında kullanılmıştır. Newton'un 17. yüzyılda güneş ışığının çeşitli renklerden oluştuğunu gösteren "prizma deneyi", spektroskopinin başlangıcı olarak kabul ediliyor. Deneydeki kullanılan cam prizma ilk spektroskoptir (Eskier, 2017).

Şekil 2.3. Prizma deneyi

Daha fazla araştırmalar yapıldığında, güneş ışınımının görünür spektrumun ötesinde bileşenleri olduğu ve güneş ışınımı spektrumunun hem kızılötesi hem de morötesi bölgelere yayıldığı ortaya çıkmıştır.

Fraunhofer, güneşin spektrumunun yeterince dağıldığında çok sayıda ince koyu çizgiden geçtiğini gözlemleyerek Newton'un keşfini genişletti (1814). Bu çizgiler şimdi Fraunhofer çizgileri olarak da bilinir.



Şekil 2.4. Fraunhofer çizgileri

Yarım yüzyıl sonra, G. Kirchhoff güneş spektrumunda koyu çizgilerin kökenini açıkladı. Kirchhoff, her element ve bileşiğinin kendine özgü bir spektruma sahip olduğu bulmuştur. Bilinmeyen bir maddenin spektrumu inceleyerek, bir kimyasal bileşimini belirtmiştir. Bu gelişmeler ile spektroskopi bir gerçek bilimsel disiplin haline gelmiştir (“The Era of Classical Spectroscopy”, 2018).

Modern spektroskopinin dönemi lazer icadıyla başladı.

Spektroskopi, Latince “*spece*” (bakmak) ve Yunanca “*skopia*” kelimesinden (“görmek”) gelir (Helmenstine, 2019).

2.2.2 Spektroskopi Çeşitleri

Spektroskopi ile maddenin elektromanyetik radyasyonu yayması, absorblaması, saçılması ve elektromanyetik radyasyonla etkileşimi ölçülür. Bu etkileşimin sonuçları çeşitli analizlerde kullanılır.

Spektroskopi, bir disiplin olarak, birkaç gruba ayrılabilir.

Çalışmanın seviyesine göre atomik spektroskopi ve moleküler spektroskopi bulunmaktadır. Burada sınıflandırma atomik ya da moleküler düzeyde yapılan çalışmaya dayanarak yapılır. Işık maddeden geçtiğinde atomlar ve moleküller ile etkileşime geçmektedir.

Atomik spektroskopide enerji değişiklikleri atomik seviyelerde gerçekleşir. Atomları ve miktarlarını incelemek için ölçüm yapılır. Moleküler spektroskopide molekül seviyesinde meydana gelen enerji değişiklikleri incelenmektedir. Moleküler absorpsiyon, emisyon ve titreşim gibi olaylar incelenmiştir.

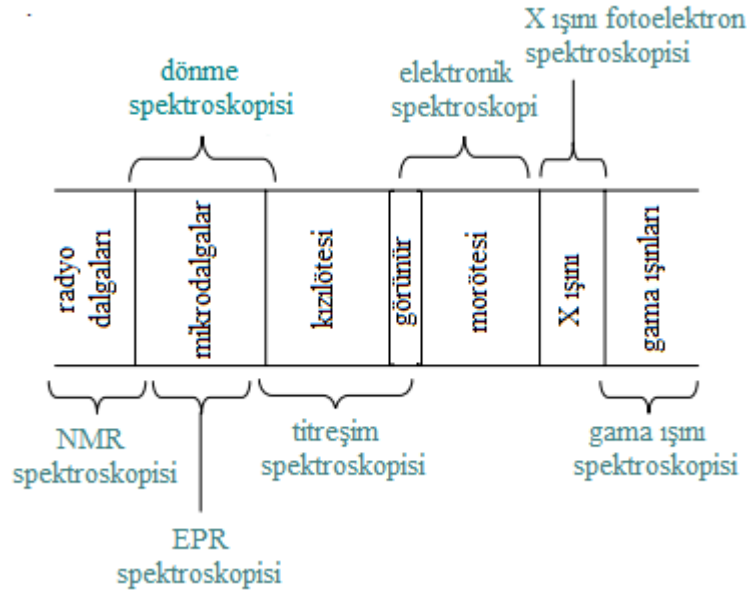
Soğurma veya emisyon özelliğine göre absorpsiyon spektroskopisi ve emisyon spektroskopisi vardır.

Absorpsiyon spektroskopide ışık numunede soğurulur. Absorpsiyon derecesi ve absorbe edilen ışığın dalga boyu dikkate alınır. Soğurulan ışığın dalga boyu, bileşiğin

yapısını ve soğurulan ışığın yoğunluğuk konsantrasyonu açıklar. Emisyon spektroskopide yayılan ışık ölçülür. Işık numuneye çarpar, bir kısmı soğurulur. Işığın bu şekilde absorbe edilmesi, elektronların temel durumundan uyarılmış duruma geçişine yol açar. Bu uyarılmış elektronlar, belirli bir dalga boyunda elektromanyetik radyasyonun serbest bırakılmasıyla tekrar temel durumuna geri döner. Işığın yoğunluğu, madde bileşiğın konsantrasyonunu verir (“Atomic Spectroscopy and Molecular Spectroscopy”, 2018).

Radyasyon türüne göre, spektroskopi **radyo dalgası, mikrodalga, kızılötesi, görünür, morötesi, X-ışını ve gama** spektroskopisine ayrılabilir.

Spektroskopi türleri Şekil 2.5 'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Spektroskopi çeşitleri (“Spectroscopy and Regions of the Spectrum”, 2018)

Titreşim spektroskopisi, kızılötesi ve Raman spektroskopisini içerir ve moleküllerin titreşim durumlarındaki değişiklikleri gözlemlemek ve karakterize etmek için kullanılır. Titreşim spektroskopisi kızılötesi radyasyon kullanır, çünkü bu radyasyonun enerjileri titreşim seviyesi geçişlerinin enerjilerine karşılık gelir.

2.3. Moleküler Titreşimler

Organik moleküllerdeki kovalent bağlar katı değildir, daha çok yaylara benzerler. Oda sıcaklığında, organik moleküller bağlar gerilir, bükülür ve bükülürken daima hareket halindedir. Bu karmaşık titreşimler matematiksel olarak bireysel titreşim modlarına bölünebilir. Her bir maddenin veya molekülün kendine özgü özellikleri vardır, bu yüzden titreşim spektrumları farklı olacaktır. Raman spektroskopisini kullanarak, bilinmeyen bir molekül türünü tanımlamak mümkündür. Ayrıca, moleküler yapı ve titreşim spektrumu moleküllerin diğer özelliklerini belirlemek mümkündür.

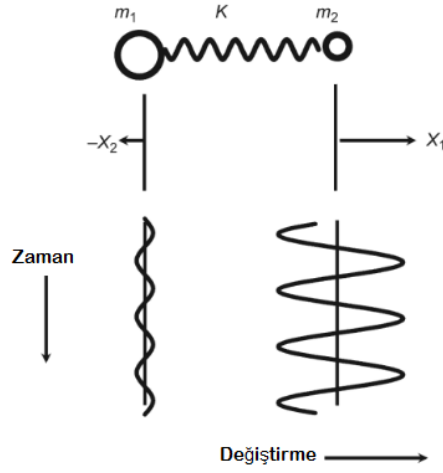
Tüm moleküllerin translasyon hareketleri vardır. Birden fazla atom içeren moleküller titreşebilir ve dönebilir. Sadece titreşimi dikkate alacağız. Titreşimler bazen iki atomlu molekülde olduğu gibi basittir, bazen karmaşıktır. Titreşimlerin her biri basit bir harmonik harekettir ve bu hareketi gerçekleştiren tüm atomlar aynı anda merkezlerinden veya denge konumlarından geçerek aynı fazda hareket ederler.

Titreşim molekülünün sahip olabileceği olası modların sayısı atomların sayısına göre belirlenir. Doğrusal olmayan moleküller için $3N - 6$ 'dır. Bir atomun uzayda bulunduğu yere ulaşmak için üç koordinat belirtilmesi gerekir. Herhangi bir doğrusal molekül için normal modların sayıları $3N - 5$ olur.

Moleküler titreşimleri daha iyi anlamak için, bir molekülün salınım modelini kullanacağız (*Şekil 2.6.*). Bu atomun hareketi Hooke yasası ile tanımlanmıştır:

$$F = -kX \quad (2.1)$$

burada k yay katsayısıdır. Negatif bir işaret, kuvvet yönünün daima cismin hareket yönünün tersine yönlendirildiğini gösterir. Her kütlenin kayması X_1 ve X_2 'dir. İki kütlenin harmonik osilatör için zamanın bir fonksiyonu olarak yer değiştirmesi, sinüs (veya kosinüs) fonksiyonu olarak periyodik olarak değişir (Schrader, 1995).



Şekil 2.6. Basit bir iki atomlu (diatomik) molekülün hareketi

Şekil 2.6'da gösterilen sistemde, her kütle farklı genlikler ile eksen boyunca salınım etmesine rağmen, her iki atom aynı frekansı paylaşır ve her iki kütle de denge konumlarından aynı anda geçer. Gözlenen genlikler kütle merkezini sabit tutan atom kütlesi ile ters orantılıdır

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{m_2}{m_1} \quad (2.2)$$

Diatomik bir molekül için klasik titreşim frekansı

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (2.3)$$

burada K kuvvet sabittir, m_1 ve m_2 kütlelerdir. Bu ifade aynı zamanda indirgenmiş kütle kullanılarak da oluşmaktadır

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \text{ veya } \frac{1}{\mu} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.4)$$

Titreşimsel spektroskopide dalga birimlerinde, $\bar{\nu}$ olarak kullanılır

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (2.5)$$

$\bar{\nu}$, santimetre başına dalga sayısı ve c, ışık hızıdır.

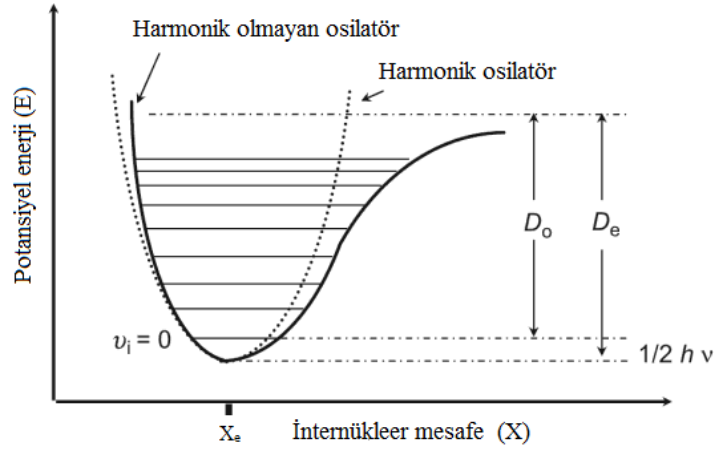
Frekans hesaplama ilişkilerinde kullanılan esneklik katsayısı, aslında bir moleküldeki atomların bağlandığı kuvveti nicel olarak tanımlar. Bu kuvvetin yoğunluğu, atomlar arasında oluşturulan bağın türüne ve bu bağın sırasına bağlı olacaktır (Schrader, 1995).

Diatomik molekülün hareketi için potansiyel enerji:

$$P = \frac{1}{2} K X^2 \quad (2.6)$$

Bu diatomik sistemin potansiyel enerjisinin bir grafiği, dengede olan internükleer mesafe X_e simetrik olan bir paraboldür (Şekil 2.7.). Burada X_e minimum enerji seviyesidir.

Kuantum mekaniğinde, moleküller yalnızca kuantum enerji hallerinde bulunabilir. Titreşim enerjisi belirli kesikli değerlere sahip olabilir. Belirli koşullar altında bir molekül bir enerji durumundan diğerine geçebilir ve bunu spektroskopi kullanarak görebiliriz (Schrader, 1995).



Şekil 2.7. Harmonik ve harmonik olmayan osilatörün potansiyel enerji diyagramı

Potansiyel enerjisinin bir fonksiyonu bir parabol ile temsil edilir ve harmonik salınımları tanımlar. Harmonik olmayan salınımlar için Hook kanunu değişmektedir. Grafik olarak, böyle bir durumu tanımlayan eğri artık parabol olmayacak, şekli değişecektir.

Harmonik olmayan salınım enerjisinin formülü:

$$E_v = hv_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - hX_e v_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.7)$$

2.4. Moleküllerin Titreşim Türleri

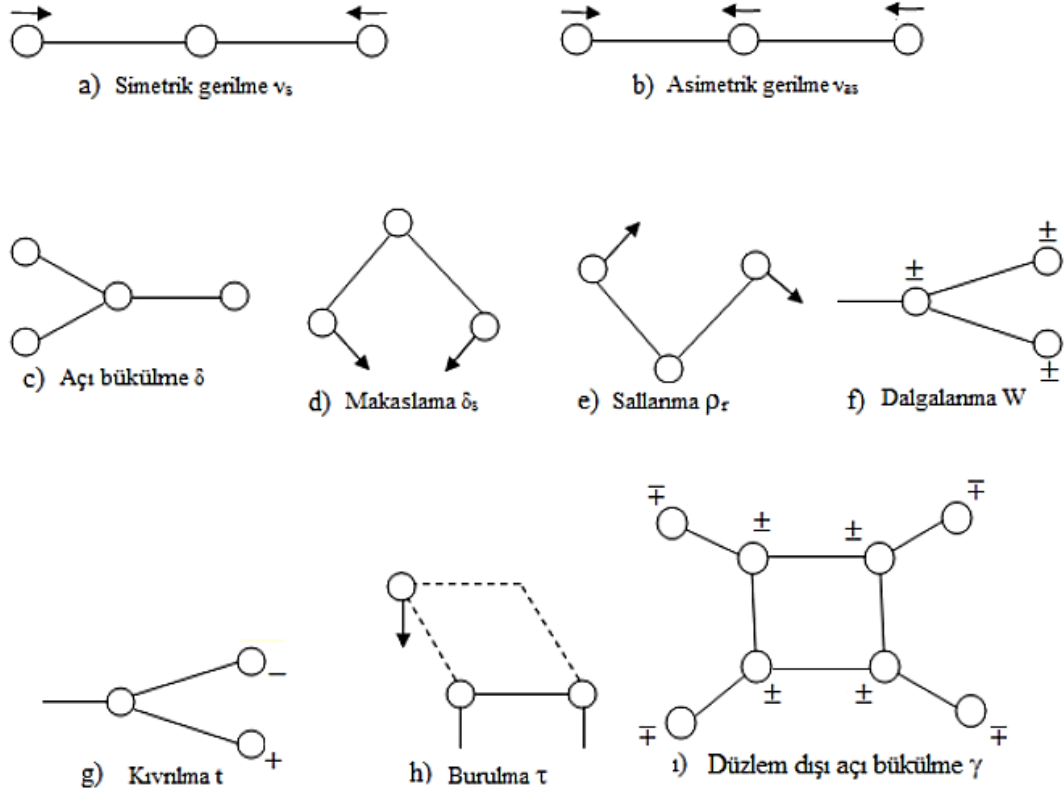
Çok atomlu moleküllerin titreşimleri dört ana grupta toplanabilir: gerilme titreşimi (stretching), açı bükülme titreşimleri (bending), burulma (torsion) ve düzlem dışı açı bükülme (out of plane bending) (Skoog ve ark. 1992, Gans, 1971).

Gerilme titreşimleri (stretching) iki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesidir. Bir molekülde bulunan bütün bağların aynı anda uzaması veya kısılması *simetrik* gerilme titreşimi, bağların bir kısmı uzarken diğer kısımların kısılması *asimetrik* titreşim olarak tanımlanır (Skoog ve ark. 1992, Gans, 1971) (Şekil 2.8. a) ve b)).

Açı bükülme titreşimleri (bending): İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesidir. Açı bükülme titreşimleri dört türe ayrılmaktadır.: makaslama (scissoring), sallanma (rocking), dalgalanma (wagging) ve kıvrırma (twisting) (Şekil 2.8. c), d), e), f), g)).

Burulma (torsion): İki düzlem arasındaki açının bir bağ ya da açığı deforme ederek periyodik bir şekilde değişmesi hareketidir (Şekil 2.8. h)).

Düzlem dışı açı bükülme (out of plane bending): Atomların hareketi ile bir düzlemin ortadan kaldırılması hareketidir ve genel olarak kapalı bir halka meydana getiren moleküllerde görülür.



Şekil 2.8. Moleküler titreşimlerin türleri

2.5. Raman Spektroskopisi

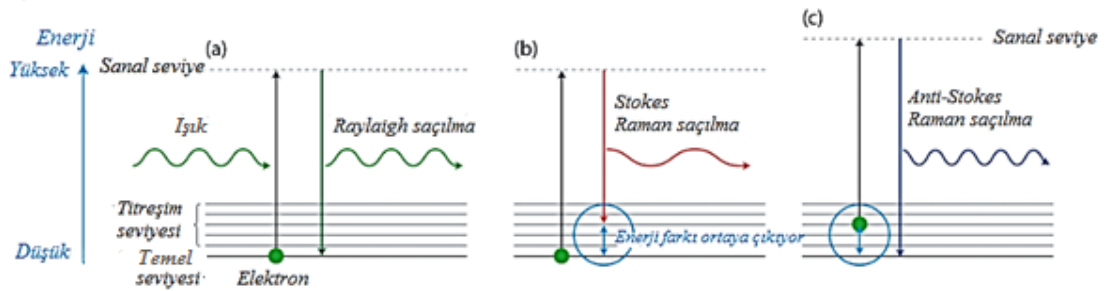
Işık ışını moleküller üzerine gönderildiğinde moleküller tarafından saçılır. Saçılan ışığın çoğu gelen ışıkla aynı frekanstadır ve enerjide hiçbir değişiklik yoktur. Buna *Reylight saçılması* denir. Ancak ışığın bir kısmı (esnek olmayan) farklı frekansa sahiptir. Işğın frekans değişimi ile saçılma olgusuna **Raman saçılması** denir (Şekil 2.10.). Işğın bu esnek olmayan saçılması teorik olarak 1923 yılında Adolf Smekal tarafından tahmin edilmiş ve ilk olarak 1928 yılında Chandrasekhara Venkata Raman tarafından deneysel olarak gözlemlenmiştir (“Raman scattering”, 2019, Xu ve ark., 2018).



Şekil 2.9. C.V. Raman



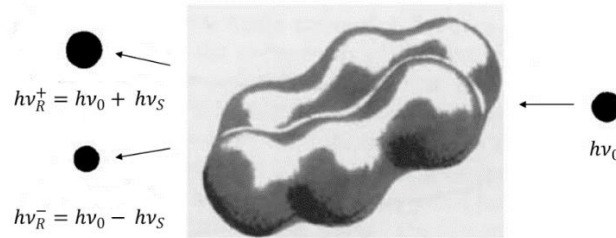
Şekil 2.10. Işğın saçılması (“Raman scattering”, 2019)



Şekil 2.11. Rayleigh ve Raman saçılmasının şeması: (a) Bir elektron, temel seviyesinden uyarılır ve orijinal temel seviyesine düşer. (b) Bir elektron temel seviyesinden uyarılır ve titreşim seviyesine düşer. (c) Bir elektron, titreşim seviyesinden uyarılır ve temel seviyesine düşer (Xu ve ark., 2018)

Şekil 2.11'de Rayleigh ve Raman saçılımının enerji diyagramını göstermektedir. Işık molekül ile etkileşir ve elektron bulutunun kutuplanmasını değiştirir. Bu durumda foton hemen dağınmık bir ışık olarak yeniden yayılır. Rayleigh saçılması, temel enerji seviyesindeki bir elektronun uyarıldığı ve orijinal temel enerji seviyesine düştüğü bir süreçtir. Herhangi bir enerji değişimi olmadığından dolayı saçılmış ışık gelen ışıkla aynı enerjiye sahiptir.

Raman saçılması iki tip, Stokes Raman saçılması ve anti-Stokes Raman saçılımı olarak sınıflandırılabilir. Stokes Raman saçılımında fotonlar temel enerji seviyesinden uyarılır ve daha yüksek enerji seviyesine düşer (saçılan ışık, gelen ışıktan daha düşük bir frekansa sahiptir). Anti-Stokes Raman saçılımında fotonlar temel enerji seviyesinden uyarılır ve daha düşük bir enerji seviyesine düşer (saçılan ışık, gelen ışığa göre daha yüksek bir frekansa sahiptir). Spektrumun flüoresansını incelerken, 1852'de Stokes, flüoresans veya fosforesans¹ tarafından üretilen ışığın dalga boyunun her zaman gelen ışığından daha uzun olduğunu belirtti. Benzer bir şekilde, Raman çizgiler sırasıyla Stokes ve anti-Stokes olarak ifade edilir. Stokes çizgilerinin yoğunluğu anti-Stokes karşıtı çizgilerin yoğunluğundan daha yüksektir. Bu nedenle genellikle Raman ölçümünde, Rayleigh saçılması ve anti-Stokes bir filtre kullanılarak reddedilir ve sadece Stokes saçılması kaydedilir (Schrader, 1995, Xu ve ark., 2018).



Şekil 2.12. Raman saçılması prensibi (Schrader, 1995)

Eğer bir ışık kuantumu $h\nu_0$ bir moleküle çarparsa bir miktar enerji $h\nu_0 \pm h\nu_S$ yayar. (Şekil 2.12.)

¹ Fosforesans, önceden aydınlatılmış bir nesneden yayılan ışığın görünümüdür. Flüoresanstan farklı olarak, ışık kaynağı çıkarıldıktan sonra ışık emisyonu devam eder.

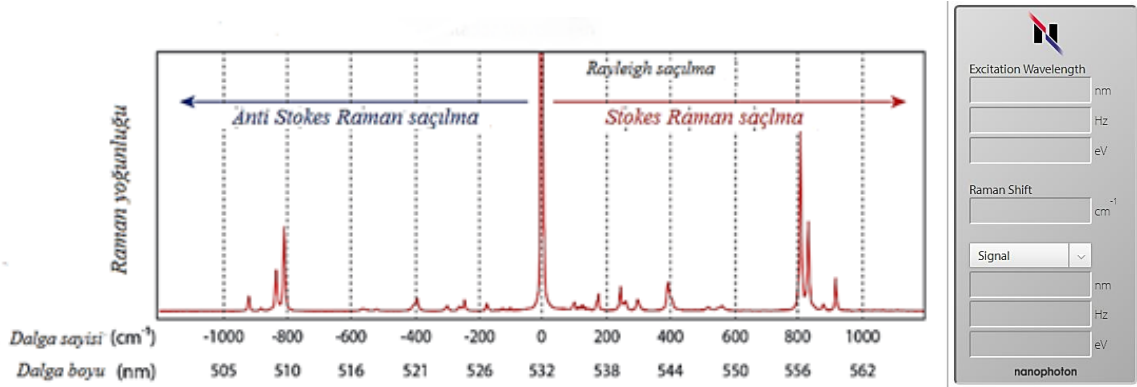
$$h\nu_R^- = h\nu_0 - h\nu_S \text{ (Raman Stokes saçılma enerjisi)} \quad (2.8)$$

$$h\nu_R^+ = h\nu_0 + h\nu_S \text{ (Raman Anti Stokes saçılma enerjisi)} \quad (2.9)$$

Burada h - Plank sabiti ($h = 6.626176 \times 10^{-34}$ Js), ν_R - saçılan ışığın toplam frekansı, ν_0 - uyarıcı ışığın frekansıdır ve ν_S - titreşim seviyeleri arasındaki enerji geçişine karşılık gelen frekanstır.

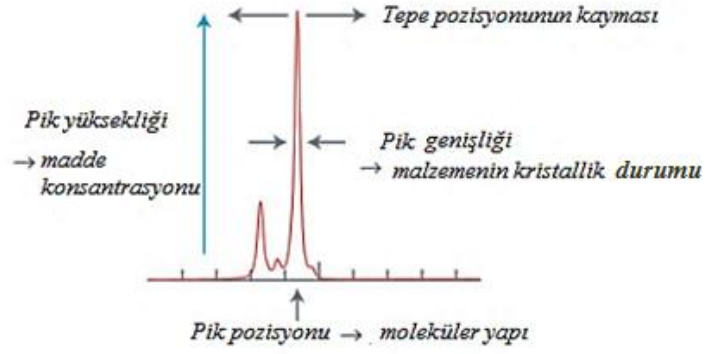
Raman spektrumu, saçılan ışığa karşı yayılan ışığın yoğunluğunu göstermektedir. Raman kayması aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$\text{Raman kayması (shift)} = \left(\frac{1}{\lambda_{gelen}} - \frac{1}{\lambda_{saçılma}} \right) \times 10^7 \quad (2.10)$$



Şekil 2.13. 532 nm uyarıcı dalgaboyu ile elde edilen etanolün Raman spektrumu ("Raman spectroscopy", 2019)

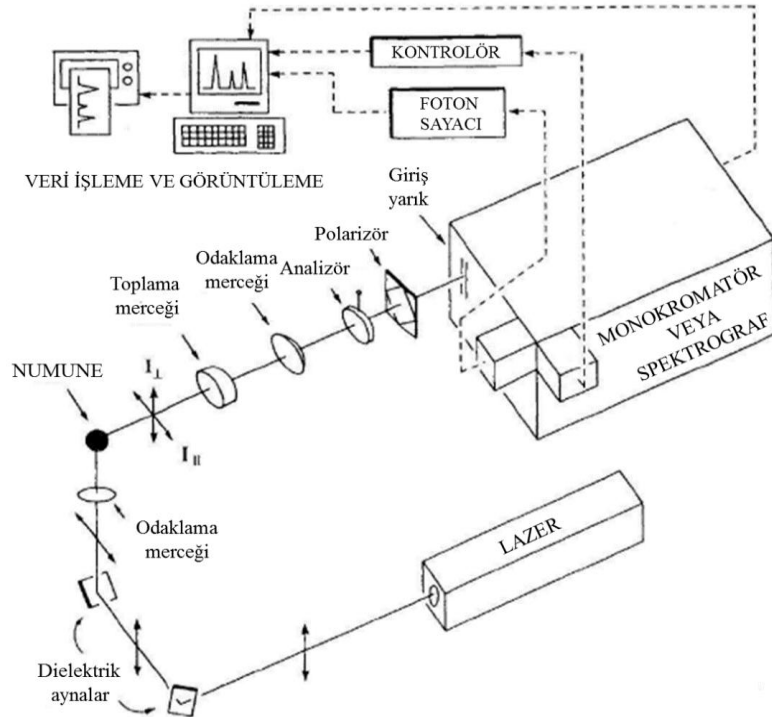
Raman kaymaları malzemenin tüm özelliklerini tanımlayabilir. Spektrumdaki değişimler malzemenin özelliklerini ortaya çıkaracaktır. Çeşitli rasgele noktalarda analiz edilebilir veya bir dizi noktayı sistematik olarak ölçebiliriz.



Şekil 2.14. Raman pikleri (“Raman spectroscopy”, 2019)

2.5.1. Raman Spektroskopi Cihazı

Raman spektrometreleri dört temel bileşenden oluşur: lazer bir uyarma kaynağı, bir örnek aydınlatma sistemi, bir dalga boyu ayırma sistemi ve bir sinyal algılama ve işleme sistemi. Spektrometrenin temel şeması Şekil 2.15.'te gösterilmektedir (Ferraro, 2002).



Şekil 2.15. Raman spektrometresi şeması (Ferraro, 2002)

Lazer radyasyonu yüksek monokromatikliğe, yöne, belli güce sahiptir ve doğrusal polarizedir. Bu nedenle Raman deneylerinde kullanılır. En çok kullanılan Raman kaynağı 50 mW güçte sürekli çalışan helyum/neon lazerdir. Lazer ışını 632,8 nm'de üretilir. Daha düşük şiddetteki hatlar uygun dar band filtrelerle uzaklaştırılmalıdır.

Çizelge 2. 1. Raman Spektroskopisi için bazı lazer kaynakları ("Raman spectroscopy", 2019)

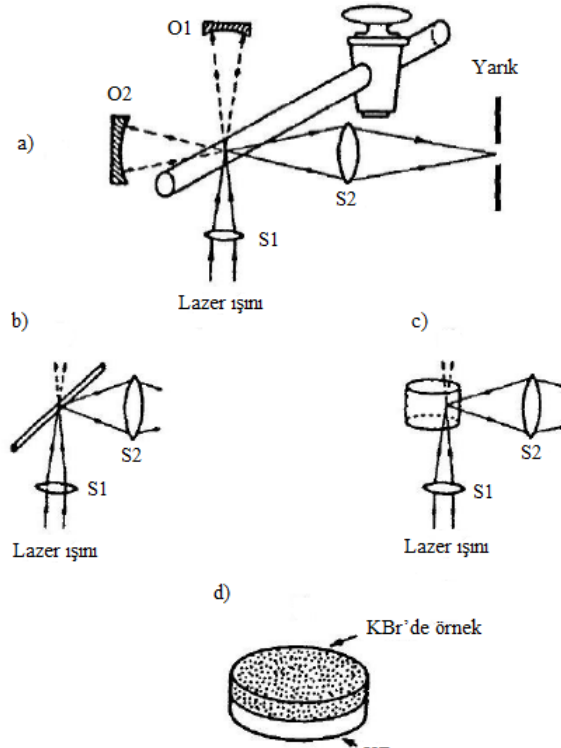
Raman spektroskopisi için bazı lazer kaynakları lazer tipi	Dalga boyu (nm)
Argon iyon	488,0 veya 514,5
Kripton iyon	530,9 veya 647,1
Helyum-neon	632,8
Diod	785 veya 830
Nd-YAG	1064

Herhangi bir spektrometrenin temel işlevi, ışığı almak, spektral bileşenlerine ayırmak, sinyali dalga boyunun bir fonksiyonu olarak okumak ve bir bilgisayar üzerinden görüntülemek. Uyarıcı lazerin radyasyonu numuneden geçer ve numuneler üzerindeki mercekler tarafından odaklanır. Numuneden saçılan ışık toplanır ve spektrografa (monokromatöre) geçirilir. Monokromatörler polikromatik veya beyaz ışığı çeşitli renklere veya dalga boylarına dağıtmak için kullanılır. İstenilen dalgaboyu çıkışı sağlamak için monokromatörün içerisinde farklı tiplerde kırınım ağı kullanılır. Dedektör üzerinde ışık görüntülediğinde, fotonlar elektronlara dönüştürülür. Bu elektronlar sayısallaştırılır ve USB (veya seri port) üzerinden bilgisayara okunur ("Raman spectroscopy", 2019).

Raman spektroskopisi yöntemi ile katı, sıvı ve gaz numuneler incelenebilir. Katı ve sıvı numuneler bir cam küvette tutularak spektrumu çekilir, çünkü cam görünür spektrumdaki radyasyonu absorbe etmez.

Gaz numuneleri 1-2 cm çapında ve yaklaşık 1 mm kalınlığında cam küvette yerleştirilir (Şekil 2.16. a)). Gaz numuneleri, çapı lazer ışını çapına yaklaşık olarak eşit olan kılcal borulara da yerleştirilebilir (Şekil 2.16. b)). Sıvı numuneler genellikle büyük silindirik hücrelere yerleştirilir, çünkü bu lokal lazerle ısıtmanın etkisini azaltır (Şekil 2.16. c)). Katı numune miktarı için, çeşitli hazırlama yöntemleri uygulanabilir. Toz katılar kılcallara veya silindirik hücrelere yerleştirilebilir ve spektrum kayıt işlemi sıvı örneklerde olduğu gibi tekrarlanır. Eğer numunenin sadece küçük bir miktarı mevcutsa, kayıt için kullanılan tablet şeklindeki numuneleri elde etmek için KBr ile karıştırılabilir (2.16. d)) (Ferraro, 2002, Dimitrovska, 2011).

Renkli numuneler için ayırışma numunenin lazer radyasyonu ile ısıtılmasından kaynaklanabilir. Bu etki, numunenin soğutulması, lazerden kaynaklanan ısınmanın önlenmesi, numunenin çözülmesi ve tablet yöntemi kullanılarak veya numunenin döndürülmesiyle önlenabilir.



Şekil 2.16. Örneklerin hazırlanması

Raman spektroskopisi artık çeşitli alanlarda kullanılmaktadır:

a) *Bilinmeyen bir maddenin tanımlanması*

Üretilen ürünlerin yüzeyinde veya şeffaf bir filmde yabancı madde tespit edildiğinde, tanımlama için bir spektrum alınabilir. Raman spektroskopisi FTIR² (Fourier-transform infrared spectroscopy) ile ölçülemeyen 1 *mikrondan* küçük yabancı madde partiküllerini analiz edebilir. Raman spektroskopisi, spektrumun daha düşük frekans bölgelerinde de hassas olduğundan, inorganik materyali tanımlamak mümkündür.

b) *Polimorfların tanımlanması*

Raman spektroskopisi, polimorflar³ arasında küçük farklılıkları görebilir. Raman spektrometresi, kristal örgü titreşim modlarının enerjilerindeki en küçük farklılıkları çözebilir. Bağ uzunluklarında veya kristal aralıklarında küçük farklılıklara sahip kristallerin Raman spektrumları, Raman pik konumlarında gösterecektir.

c) *Moleküler yapılarda değişiklikler*

Raman spektrumunu numunenin moleküler yapısındaki değişiklikleri takip edebiliriz. Örnek olarak, Raman spektrumları analiz ederek moleküler bağ yapısındaki gerilimler, gerinimler ve durum değişiklikleri gibi göstermektedir.

2.6. X-ray Flüoresans Spektroskopisi

Lüminesans, herhangi bir maddeden ışık yayılmasıdır ve elektronik olarak uyarılmış durumlardan oluşur. Lüminesans, *flüoresans* ve *fosforesans* gibi iki kategoriye ayrılmıştır. Flüoresans olayında molekül uyarılmış duruma geldiğinde foton salarak temel durumuna geri döner. Flüoresans 10^{-9} s (1 nanosaniye)'ye kadar çok hızlı bir süreçtir.

Flüoresansı ilk keşfeden bilim adamı John Frederick William Herschel olmuştur.

² Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) bir katı, sıvı veya gazın kızılötesi absorpsiyon spektrumunu veya emisyonunu elde etmek için kullanılan bir tekniktir.

³ Aynı madde farklı hallerde bulunabiliyorsa, o maddeye polimorf denir.

Bir numunenin flüoresansını analiz eden elektromanyetik spektroskopiye *flüoresans spektroskopisi* denir. Belirli bileşiklerin moleküllerinde elektronları harekete geçirir ve daha düşük enerji yaymalarına neden olan ışık ışınlarının kullanımını içerir (Lakowicz, 2006).

Kararlı bir atom bir çekirdek ve onu çevreleyen elektronlardan oluşur. Elektronlar enerji seviyelerinde veya kabuklarda düzenlenir ve farklı enerji seviyeleri farklı sayıda elektron tutabilir. En düşük üç potansiyel enerji yörünge kabukları, K kabuki, L kabuk ve M kabuğudur.

Bir element yüksek enerjili parçacıklar tarafından bombalandığında, iç kabuklardan elektronlar uyarılabilir ve böylece atomik orbitaller içinde boş alanlar yaratılır. Bu boşluklar, elektronların dış seviyelerden geçişleri ile doldurulabilir, böylece karakteristik X-ışınımı yayar. XRF (X Ray flüoresans) spektrometresi, karakteristik bir X ışınının enerjisini veya dalga boyunu ölçerek eleman tanımlamasını gerçekleştirir. Yöntem, yayılan karakteristik çizgilerin yoğunluğunu ölçerek analiz edilen elemanın miktarını ölçmeye izin verir ve daha sonra ölçülen yoğunluğu elemanın konsantrasyonuyla ilişkilendirir.

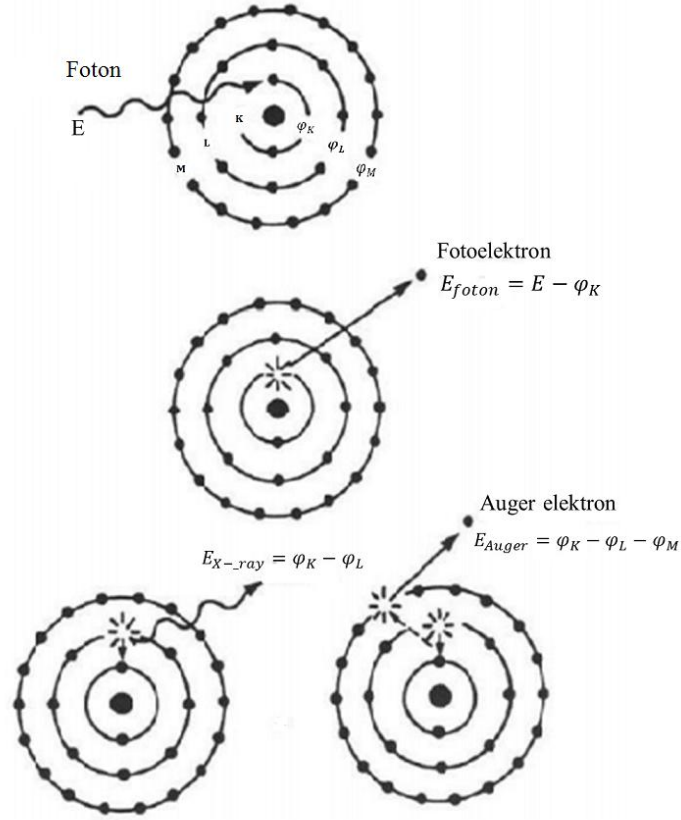
Elektromanyetik spektrumun X-ışını bölgesi yaklaşık 10 nm civarındadır ve gama ışını kısmına kadar daha kısa dalga boylarına kadar uzanmaktadır. X ışınlarının foton enerjileri genellikle *keV* olarak ifade edilir. Bir fotonun X radyasyonunun dalga boyu, λ :

$$\lambda = \frac{1.24}{E} nm \quad (2.11)$$

X-ışını enerji aralığı 100 eV'den başlar ve daha yüksek enerjiye devam eder ve X-ışını analiz yöntemleri en çok 1 – 50keV (1 – 0.02nm) aralığında radyasyon kullanır (Gauglitz, 2003).

X ışını 1895'te Alman bilim adamı Wilhelm Röntgen tarafından keşfedildi.

Fotoelektrik absorpsiyon (soğurma) işleminde, foton atom içinde tamamen soğurular ve elektron iç kabuğundan çıkarılır (*Şekil 2.17*).



Şekil 2.17. Fotoelektrik absorpsiyon (soğurma) işlemi

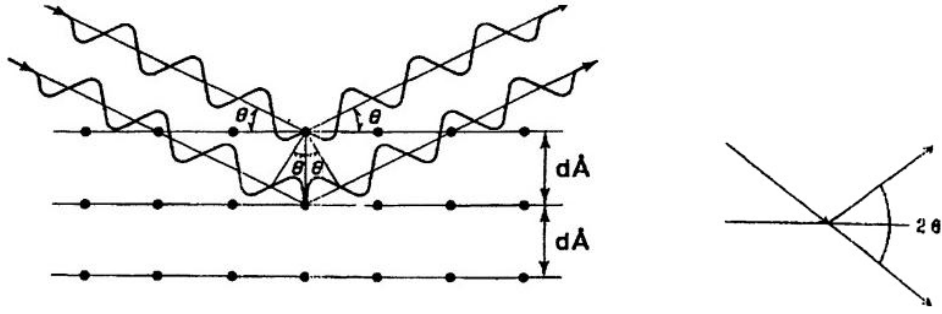
Fotonunun enerjisi atoma bağlı olan elektronu koparmak için ve ona kinetik enerji vermek için kullanılır. Uyarılmış atom kararsız hale geliyor, çünkü elektron orbitalının iç kısmında bir boşluk yaratılır. Bir foton yayarak hemen daha kararlı bir elektronik konfigürasyon haline gelir: (a) bir elektronun dış kabuktan iç kabuktaki boş bir noktaya aktarılmasıyla üretilen bir karakteristik enerjinin X-fotonu (bu işleme X-ışını floresansı denir) veya (b) bir Auger elektronu elektronların aynı atomun dış kabuğundan çıkarılmasıyla oluşturulur. Foton enerjisi E eşit ya da iç elektron bağlama enerjisinden (φ) daha büyük ise, fotoelektrik absorpsiyon mümkündür (Gauglitz, 2003).

X-ışını spektrometrelerini kullanılan iki analiz tipi vardır: enerji-dispersiyon X-ışını spektroskopisi (EDXS) ve dalga boyu-dispersiyon X-ışını spektroskopisi (WDXS). EDXS, salınan numunenin enerjisini ölçer ve WDXS numunenin kırıldığı tek bir dalga boyuna sahip

X-ışınlarının sayısını sayar. Spektrometre tarafından üretilen spektrum, numunede hangi elementlerin ve hangi miktarlarda bulunduğunu belirlemeye izin verir (“X-Ray Analysis”, 2019).

X-ışınları bir kristal içinden geçtiğinde saçılır. Bilim adamları, kristallerin atomlarından saçılan X-ışınlarının kırınım görüntüsünü yarattığını keşfetmişlerdir. Kırınım maksimumlarının uzaysal yönlerini ve yoğunluklarını ölçerek, atomların kristal yapısının görüntüsü belirlenebilir.

William Henry Bragg ve William Lawrence Bragg, ilk kristal yapılarını incelediler. Şekil 2.18. X-ışınlarının kristal düzlemleriyle kırınımını göstermektedir.



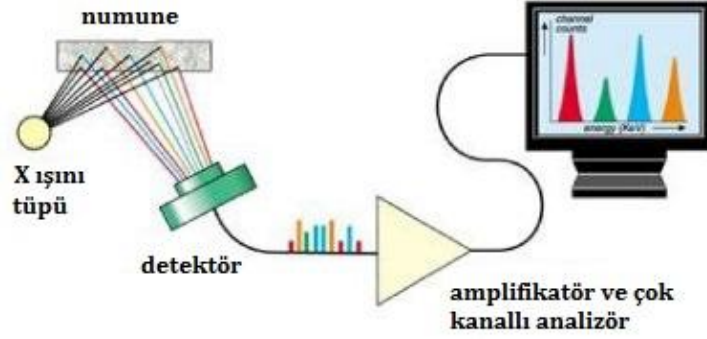
Şekil 2.18. Bragg yasası (Ramachandran, 2001)

Brag yasasını böyle tanımlanabiliriz:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.12)$$

Burada, n - yansıma sırası olarak adlandırılan bir tamsayıdır, λ - X-ışınlarının dalga boyu, d -belirli bir numunenin kristal düzlemleri arasındaki aralık ve θ - gelen ışın ve yansıtıcı düzlemin arasındaki açıdır.

Bilinmeyen bir maddeyi tanımlamak için kırınım deseni kaydediliyor ve d değerlerinin bir listesi hazırlanıyor. Bu veriler kütüphanedeki değerler ile karşılaştırılır (Ramachandran, 2001).



Şekil 2.19. X ışını floresans spektrometrenin şeması

Detektör, flüoresans radyasyonunun enerji dağılımını ölçer. Ölçülen spektrum, numunedeki kimyasal elementleri ve yüzdeleri gösterir (Fischer, 2019).

X-ışını spektroskopisi yöntemleri fizik, arkeoloji, antropoloji, astronomi, kimya, jeoloji, mühendislik ve sağlık gibi birçok bilim alanında kullanılmaktadır. Onun yardımıyla, eski eserler ve kalıntılar hakkında bilgilere ulaşabiliriz. X-ışını flüoresans spektroskopisi (XRF), kayaların, minerallerin, çökeltilerin ve sıvıların kimyasal analizlerinde kullanılır.

XRF analizi için numune hazırlamanın birçok yolu vardır. Katı numuneler numune hazırlığı olmadan analiz edilebilir veya daha kantitatif bir analiz için kullanılabilir (Şekil 2.20. a)). XRF analizi için örnek düz bir yüzeye sahip olmalıdır (Fischer, 2019).



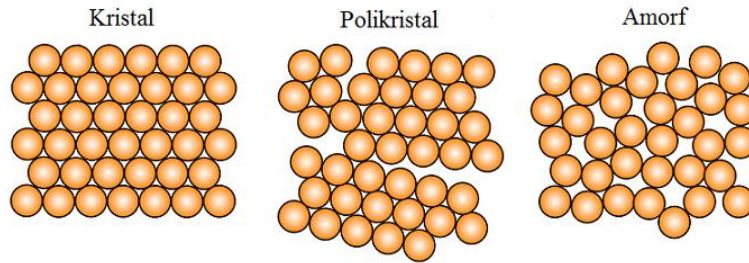
Şekil 2.20. XRF analizinde numunelerin hazırlaması

Tozun preslenmesiyle palet üretilir. Bağlama / öğütme yardımcısı genellikle bir selüloz balmumu karışımıdır (Şekil 2.20. b)). Sıvılar, plastik bir numune içine dökülür ve şeffaf tabaka ile kaplanır (Şekil 2.20. c)) (Fischer, 2019).

2.7. Kristal Yapılar

Kristallerin incelendiği bilim dalına *kristalografi* denir. Kristal oluşum sürecine *kristalleşme* veya katılaşma denir.

İki tür kristal vardır: monokristaller ve polikristaller. Monokristal, mükemmel bir periyodik düzenli atomlara sahiptir ve polikristal birçok mikroskobik kristalden ("kristalit" veya "tanecik" olarak adlandırılır) oluşur. Periyodik molekül düzenine sahip olmayan katılara (cam gibi) amorf katı denir (Şekil 2.21.) (" Atomic Scale Structure of Materials", 2019).



Şekil 2.21. Katı bileşikler

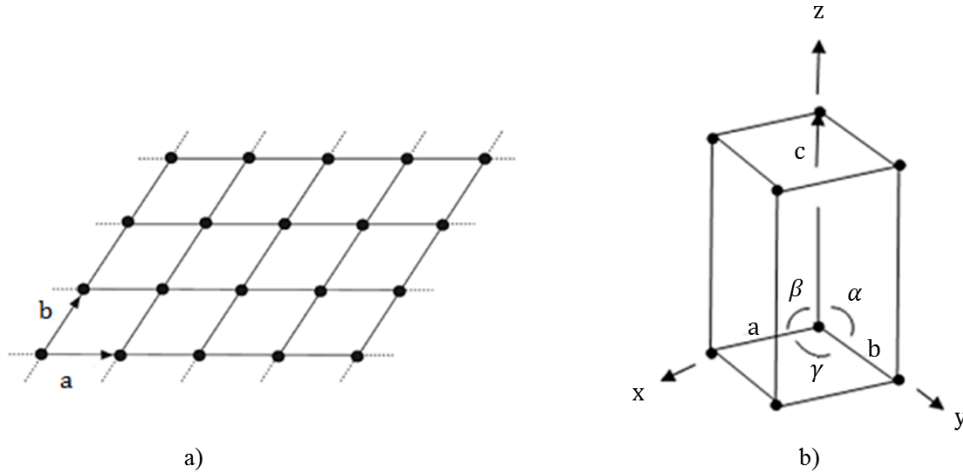
Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. **Kristal örgü**, bir kristalı oluşturan parçacıkların düzenini tarif eden sıralı bir nokta dizisidir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna *baz* denir. İki boyutta bir örgü, iki vektörden (*a* ve *b*) oluşan *R* vektörleriyle ulaşılabilecek tüm noktalar olarak tanımlanabilir (Şekil 2.22. a)) (Kittel, 1996).

$$R = ma + nb \quad (m \text{ ve } n \text{ tam sayıdır}) \quad (2.13)$$

Üç boyutta bir örgü bu şekilde tanımlanabilir (Şekil 2.22. b)):

$$R = ma + nb + lc \quad (m, n \text{ ve } l \text{ tam sayıdır}) \quad (2.14)$$

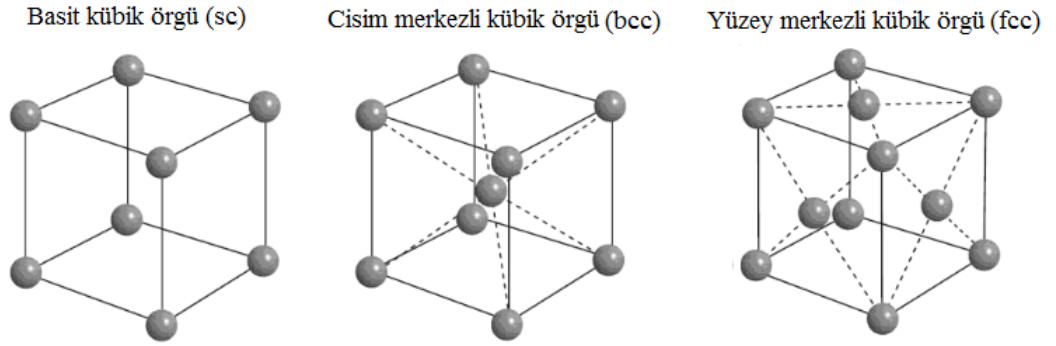
Bu tür kristal örgüsüne *Bravais örgüsü* denir.



Şekil 2.22. İki boyutlu ve üç boyutlu kristal örgü

Kristalografik x, y ve z eksenleri boyunca olan en yakın örgü noktalarının mesafeleri ve doğrultuları üç tane a, b ve c örgü vektörleri tarafından belirlenir. Örgü a, b ve c'nin uzunlukları ile bunların arasındaki α , β ve γ açıları verilerek tümüyle belirlenir. a, b, c ilkel eksenleri ile tanımlanan paralelkenar prizmaya *ilkel hücre* adı verilir (Kittel, 1996).

En basit kristal yapılardan biri, Şekil 2.23 'te gösterilen basit kübik yapıdır. Kübik sistemde üç örgü bulunur: basit kübik örgü (sc), cisim merkezli kübik örgü (bcc) ve yüzey merkezli kübik örgü (fcc).



Şekil 2.23. Kübik kristal örgüleri

Basit kübik örgüde küpün her köşesinde tek bir örgü noktası oluşur ve örgü noktasında her atom sekiz komşu küp arasında paylaşılır. Bu nedenle birim hücre toplam tek atom içerir.

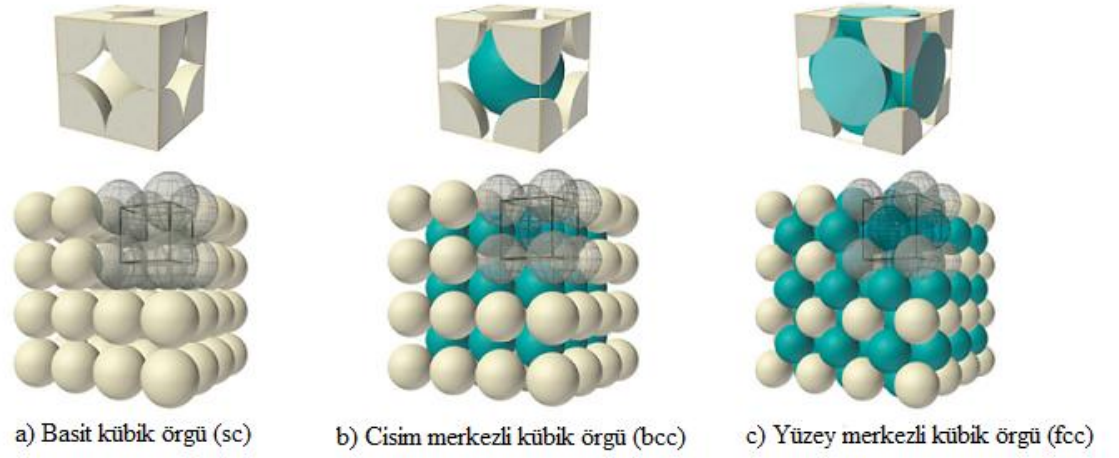
$$\frac{1}{8} \times 8 = 1 \text{ atom}$$

Cisim merkezli kübik örgüsünde (bcc) sekiz köşe noktalarına ek olarak birim hücre merkezinde bir örgü noktasına sahiptir. Birim hücre toplamda iki atom içerir (Şekil 2.24. b)).

$$\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2 \text{ atom}$$

Yüzey merkezli kübik örgüsünde (fcc) küpün yüzlerinde örgü noktalarının her biri yarım atom içermektedir ve toplamda dört atom içerir (Şekil 2.24. c)).

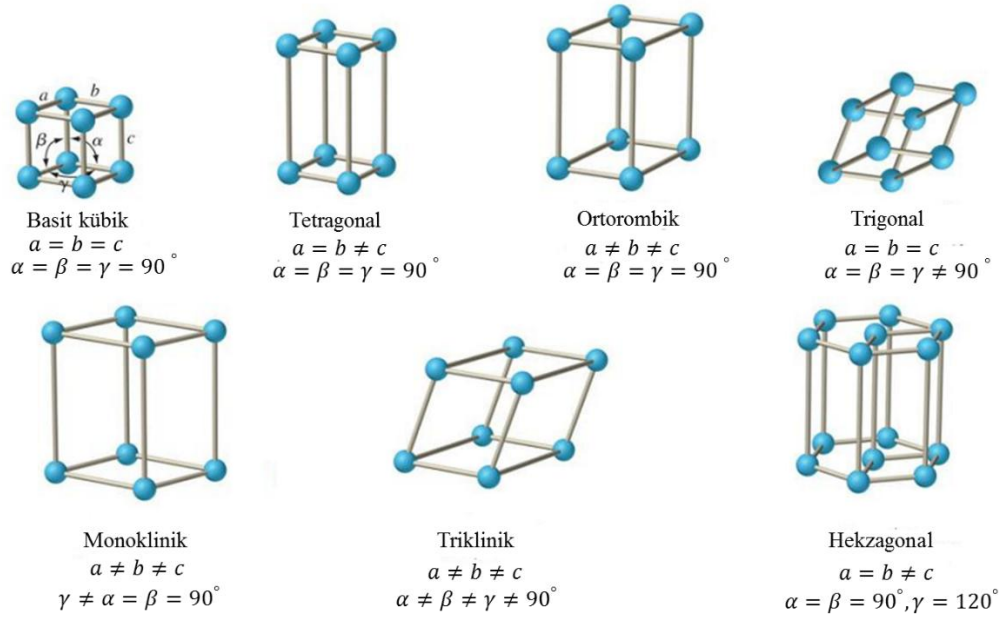
$$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 \text{ atom}$$



Şekil 2.24. Kübik örgü noktaları (Kittel,2004)

Kristalleri yedi sistemi vardır (Şekil 2.24.):

- kübik sistem (3 örgü)
- tetragonal sistem (2 örgü)
- ortorombik sistem (4 örgü)
- trigonal sistem (1 örgü)
- hekzagonal sistem (1 örgü)
- monoklinik sistem (2 örgü)
- triklinik sistem (1 örgü)



Şekil 2.25. Yedi örgü türü (Burdge & Overby, 2014)

Atomic Mac

The Atomic Mac™

Hekzagonal
 Cisim merkezli kübik
 Trigonal
 Kübik
 Yüze merkezli kübik
 Monoklinik
 Ortorombik
 Tetragonal

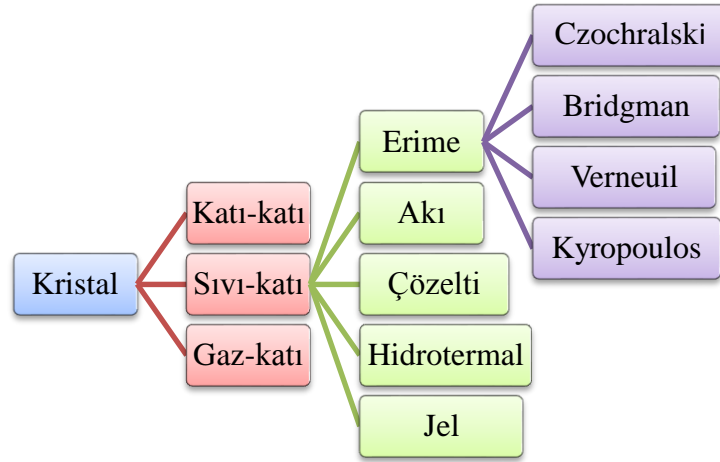
H	The Atomic Mac™																He																														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																														
Cs	Ba			Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																													
Fr	Ra			Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo																													
<table border="1"> <tr> <td>La</td> <td>Ce</td> <td>Pr</td> <td>Nd</td> <td>Pm</td> <td>Sm</td> <td>Eu</td> <td>Gd</td> <td>Tb</td> <td>Dy</td> <td>Ho</td> <td>Er</td> <td>Tm</td> <td>Yb</td> <td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td> <td>Th</td> <td>Pa</td> <td>U</td> <td>Np</td> <td>Pu</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lr</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																	

Şekil 2.26. Elementlerin kristal yapıları

Şekil 2.26 'da periyodik tablodaki tüm elementlerin kristal yapılarını görebiliriz.

2.8. Bridgman Kristal Büyüme Tekniği

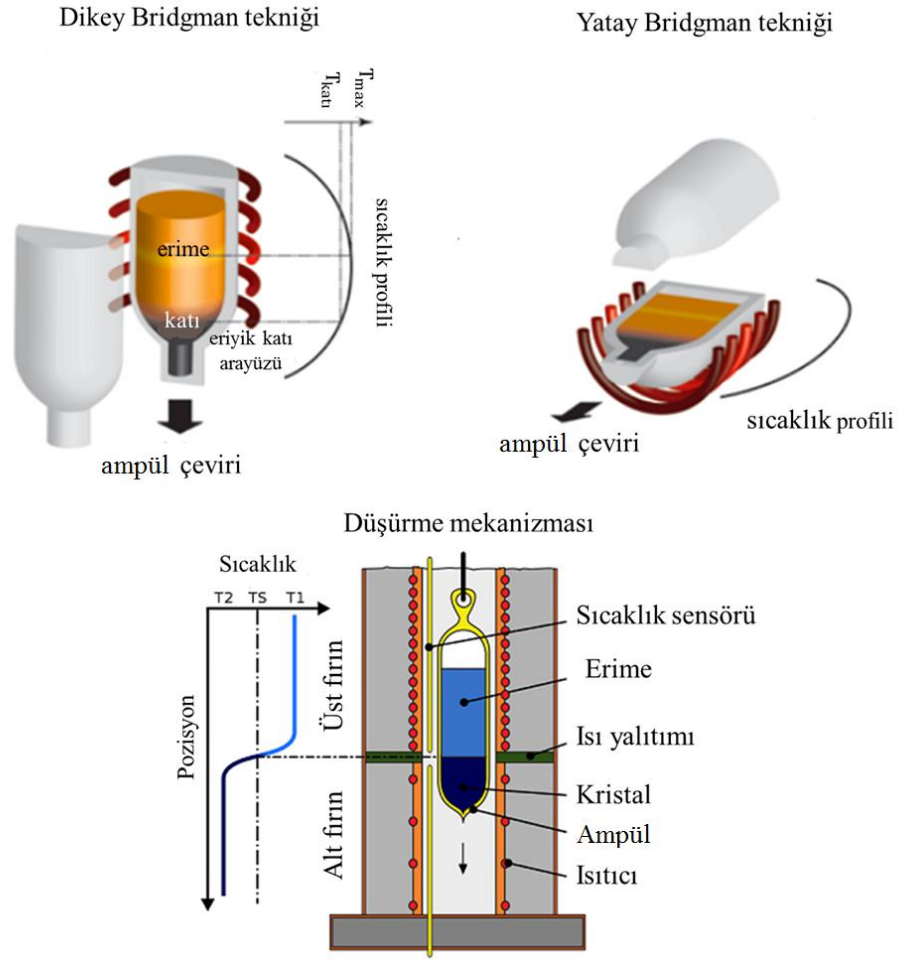
Kristalleşme, temel parçacıkların uzayda düzgün bir şekilde birleştirilmesiyle oluşur. Kristal oluşumunda kristal büyümesi üç gruba ayrılabilir: katı-katı, sıvı-katı ve gaz-katı işlemler. Sıvı-katı işlem en eskisidir ve tekrar işlem ortamına göre farklı alt gruplara ayrılabilir (Şekil 2.27.) (Alineason, 2019).



Şekil 2.27. Kristal büyüme teknikleri

Bridgman yöntemi kristallerin büyütülmesi için kullanılan en eski tekniklerden biridir. İki tür Bridgman yöntemi vardır: dikey ve yatay Bridgman yöntemi (Şekil 2.28.).

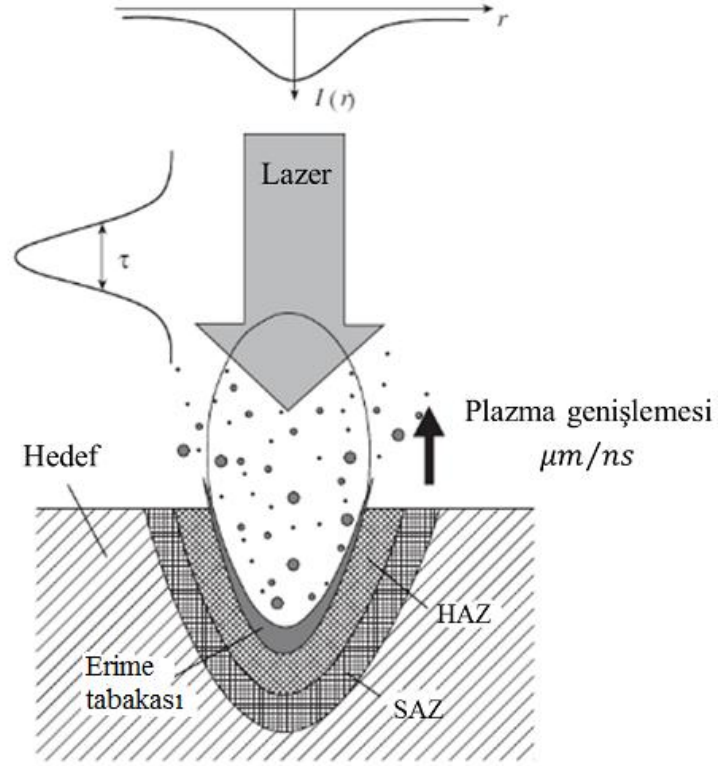
Bridgman yönteminin prensibi, bir eriyiği sıcak bölgeden fırının soğuk bölgesine taşıyarak katılaşmasıdır. İlk başta, ampüldeki polikristal malzemenin sıcak bölgede tamamen eritilmesi ve ampülün altındaki bir tohum ile temas ettirilmesi. Bu tohum bir monokristal parçasıdır ve belirli bir kristalografik oryantasyon boyunca tek bir kristal büyümesi sağlar. Ampül daha sonra yavaşça fırının soğutucu bölümüne getirilir. Ampül soğuk bölgeye ulaştığından sonra, bütün eriyik katı, tek kristalli bir külçe haline dönüşür (Alineason, 2019).



Şekil 2.28. Bridgman kristal büyüme tekniği (Alineason, 2019)

2.9. Lazer Ablasyonu

Malzemeyi bir lazer ile ışınlayarak katı bir yüzeyden tabaka çıkarma işlemine lazer ablasyonu denir. Bunun koşulu, lazer darbesinin yeterli enerjiye sahip olması (karakteristik yoğunluğu $> 10^9 W/cm^2$) ve yeterince kısa olması. Numunenin yüzeyinin üstünde, uzayda ve zamanda değişen, bir plazma bulutu oluşur. Genişletirken, yoğunluk, sıcaklık, hız gibi parametreleri değiştirir.



Şekil 2.29. Lazer ablasyon yöntemi; HAZ-sıcaktan etkilenmiş alan, SAZ- şok etkilenen bölge, $I(r)$ -uzaysal yoğunluk dağılımı; r -yarıçapı; τ -lazer darbesinin süresi; (Krüger ve ark., 1999)

Lazer ablasyon işlemi, lazer ışınının ilk kısmı hedef yüzeye çarptığında başlar (Şekil 2.29). Daha sonra, hedef yüzey erimeye başladığında ve bir plazma bulutu oluştuğunda ilk hedef elektronlar tarafından terk edilir. Lazer darbesinin odaklandığı hedefin bölümünden, ısı, hedefin hızla ısınan iç kısımlarına yayılmaya başlar. İç tabakaların basıncı, yüzey tabakalarının basıncından daha büyük hale gelir ve bir faz patlamasına neden olur. Ablasyondan sonra, yüzey ve derinlik katmanlarından bir ablasyon bulutu oluşur. Bir ns darbesiyle ablasyon sonrası oluşan kraterin karakteristik derinliği birkaç μm 'dir. Lazer ablasyonundan sonra elektronlar hedefi terk eder ve iyonlar genellikle hedeften çıkarılır, bunları atomlar ve moleküller takip eder (Krstulović, 2010).

2.10. Raman Spektroskopisinin Uygulamaları

Raman spektroskopisi ışığın esnek olmayan saçılımına dayanır. İlk ticari Raman spektrometresi 1953'te yapıldı ve daha sonra lazerlerin keşfi ve dedektörlerin geliştirilmesi ile bu tekniğin birçok alanda kullanımını genişletti. Şekil 2.30 'da Raman spektroskopisi tarihindeki en önemli olayları ve keşifleri görebiliriz.



Şekil 2.30. Raman spektroskopisi tarihindeki olayların ve keşiflerin zaman çizelgesi (Ellis ve ark., 2013)

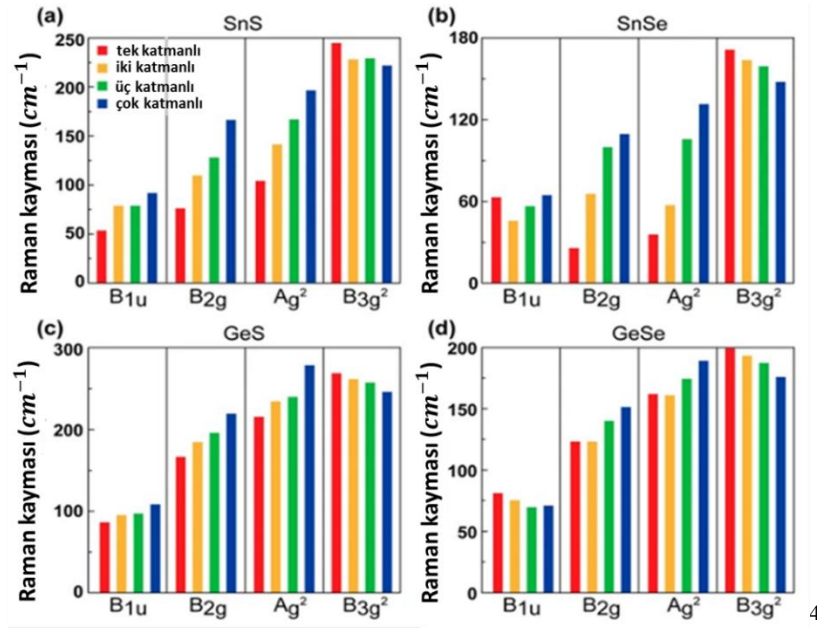
Raman spektroskopisi, bileşiklerin spektrumlarına dayanarak değerlendirilmesi olanağına sahiptir ve bu nedenle fizik, kimya, arkeoloji, biyoloji, tıp, ilaç, jeoloji, gıda maddeleri, tarım, adli tıp gibi birçok alanda uygulanmaktadır.

Wiley Online Library'de 'Raman spektroskopisi' anahtar kelimelerini kullanarak yapılan basit bir arama, 1973-2020 arasındaki dönemde yayınlanan 68506 makaleyi verir. Yayınlanan makalelerin çoğu kimya, kimyasal mühendisliği, biyokimyasal mühendisliği, tıp ve arkeoloji alanındadır. Son beş yılda yayın sayısı yaklaşık % 30 artmaktadır.

2.10.1. Fizik

Yarı iletkenler gibi materyalleri karakterize etmek için katı hal fiziğinde Raman spektroskopisi uygulanır. Düşük boyutlu sistemlerin optik özellikleri, yarı iletken fiziğinde büyük ilgi görür. Lineer Raman spektroskopisi, fononların enerjisini ve nanometre aralığındaki mikroyapıların boyutuna bağlılıklarını belirlemek için kullanılabilir. Raman spektroskopisi akustik ve optik fononları incelemektedir.

Son yıllarda IV-VI tabakalı yarıiletkenlerin optik özellikleri deneysel ve teorik araştırılmıştır. Park ve ark. çalışmasında SnS, SnSe, GeS ve GeSe gibi malzemeler için Raman spektroskopisi hesaplamaları yapılmıştır. Buldukları Raman pikleri 91, 166, 196, ve 221 cm^{-1} dir. Şekil 2.31 'de katman sayılarına göre (a) SnS, (b) SnSe, (c) GeS ve (d) GeSe'deki dört pik için Raman kaymaları gösterilmektedir.



Şekil 2.31. Katman sayılarına göre (a) SnS, (b) SnSe, (c) GeS ve (d) GeSe'deki dört pik için Raman kaymaları (Park, 2019)

⁴ Moleküler titreşimlere uygulanan Grup Teorisi, bir boyutlu gösterimlerin A veya B ile, E ile iki boyutlu gösterimler, T ile üç boyutlu gösterimlerin gösterildiği kullanır.

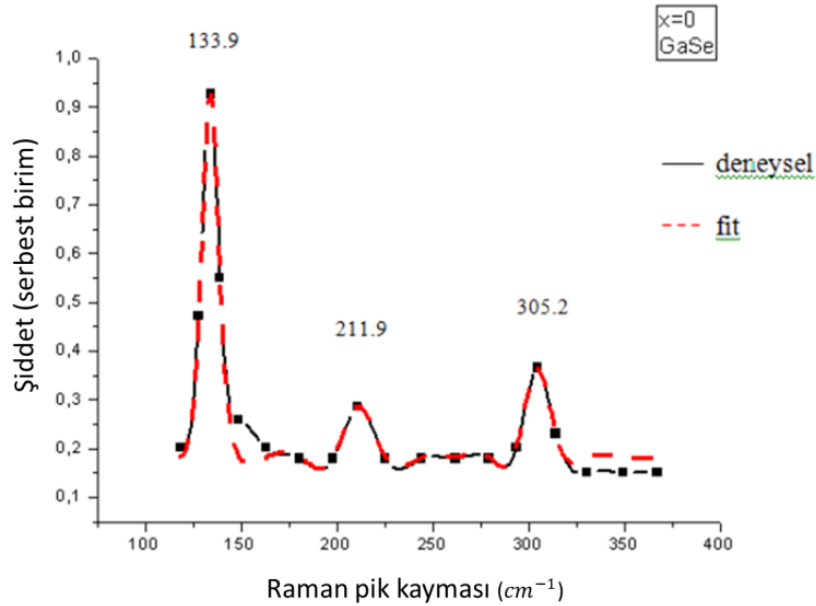
Bir boyutlu titreşim modları ana simetri eksenine C_n'ye göre simetrik ise, mod A ile gösterilir, eğer anti-simetrik ise mod B ile gösterilir. Moduna bağlı olarak, C_n'ye normal iki kat eksen (C₂) etrafında bir dönüşe göre simetrik veya anti-simetrik olan ilgili 1 veya 2 harfindeki bir alt simge kullanılır.

Moduna bağlı olarak "g" veya "u" alt kodu, koordinatın tersine göre simetrik veya anti-simetriktir.

Gong ve ark. çalışmasında, $SnSe$ 'de Raman saçılımının sıcaklığa bağımlılığı araştırıldı. Kalay selenidin monokristalleri Bridgeman yöntemi ile büyütüldü. Raman spektroskopisinin bazı modların $77 K$ ila $400 K$ arasında artan sıcaklıkla yumuşatıldığı gözlenmiştir.

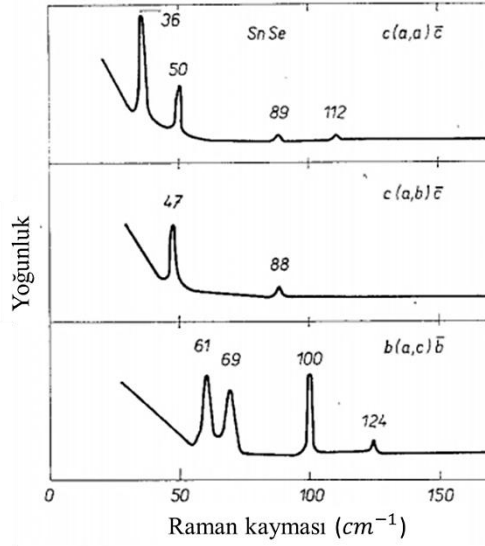
Sinsersuksakul ve ark. makalesinde SnS filmlerinin X ışını kırınımı (XRD) incelenmiştir ve $68, 94, 162, 191, 219$ ve $288 cm^{-1}$ 'de Raman pikleri tespit edilmiştir.

Er'in çalışmasında $GaSe$, GaS ve karışık $GaSe_{1-x}S_x$ ($0 \leq x \leq 1$) bileşikleri, oda sıcaklığında konfokal düzenekte $632,8 nm$ dalga boylu He-Ne lazeri kullanarak ölçülmüştür. Saf $GaSe$ için Raman bantları $133,9 cm^{-1}$, $211,9 cm^{-1}$ ve $305,2 cm^{-1}$ olduğunu göstermektedir (Şekil 2.32).



Şekil 2.32. $GaSe$ için deneysel Raman pik kaymaları. Düz çizgi deneysel, kesikli çizgi fit (Er, 2010)

Nikolic ve ark. çalışmasında $SnSe$ 'de Raman saçılmasını incelenmiştir. Şekil 2.33' te, üç farklı saçılma geometrisi için $SnSe$ 'nin Raman spektrumlarını göstermektedir. Raman piklerinin frekansları $89, 112, 100, 124, 88 cm^{-1}$ olduğu gösterilmiştir ve bunların hepsi $40, 49, 70, 85, 95, 164, 192, 218$ ve $290 cm^{-1}$ 'de gözlemlenen SnS 'dekilerle iyi eşleşmiştir.



Şekil 2.33. SnSe için oda sıcaklığında deneysel Raman spektrumları (Nikolic, 1978)

Zhao ve ark. SnSe nanoplakalarını incelenmiştir ve 70,0 , 105,5 , 127,7 ve 148,2 cm^{-1} de karakteristik Raman pikleri gözlenmiştir.

2.10.2. Arkeoloji

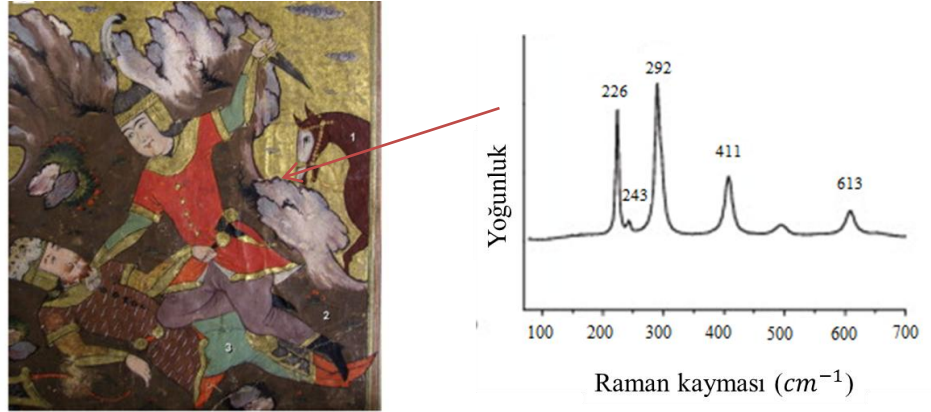
1980'lerden Raman spektroskopisi sanat ve arkeolojide malzemelerin tanımlanmasında mikroanalitik teknik olarak kullanılmaktadır ve günümüzde giderek daha fazla kullanılmaktadır. Raman spektrumları, malzemenin yapısı hakkında veri sağlayabilir, böylece pigmentler, mineraller, seramikler, cam ve boyalar gibi maddelerin tanımlanmasında kullanılır.

International Congress on the Application of Raman Spectroscopy in Art Archeology (Raman Spektroskopisinin Sanat Arkeolojisinde Uygulanması Uluslararası Kongresi veya RAA) bir bilimsel kongredir. Farklı alanlardan araştırmacıları bir araya getirmektedir ve sanat tarihi, tarih, arkeoloji, paleontoloji, müzecilik alanlarında Raman spektroskopisi tekniğinin kullanımı ile ilgili çalışmaları temsil etmektedir.

Ramos ve ark. makalesinde okr pigmentlerinin⁵ sınıflandırılması için Raman ve X-ışını floresans spektroskopisi kullanmıştır. Okr pigmentlerin tanımlanması, spesifik demir (III) oksit Fe_2O_3 (hematit) veya demir hidroksit malzemesinin karakterizasyonunu ifade eder. Demir oksit (III) içeren pigmentleri karakterize etmek için 223, 242, 291, 409, 609, 657 ve 1311 cm^{-1} 'e konumlandırılan pikler kullanılmıştır.

Clark ve ark. çalışmasında İran'da o zaman kullanılan paleti keşfetmek için Miraman Kasim'in 1541 yılına dayanan Farsça bir şiir kitabı (Şah İsmail'in şiirsel tarihi) Raman mikroskopisi ile incelenmiştir. Paletin, lazurit, indigo, kırmızı kurşun, vermilyon, hematit, karbon siyahı, orpiment, kurşun beyaz ve altın içerdiği bulunmuştur.

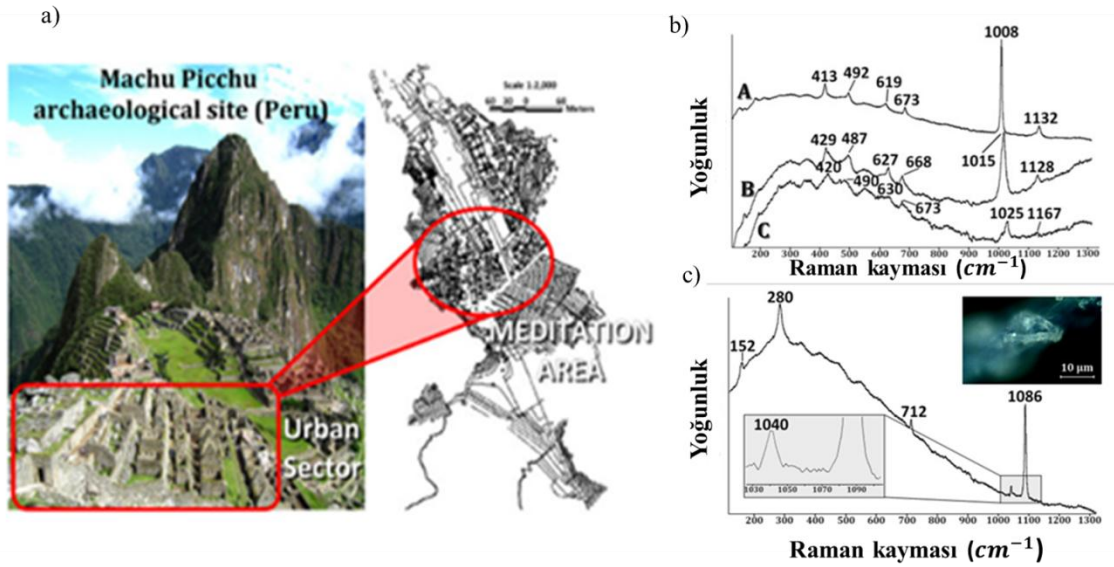
Muralha ve ark. 16-17. yüzyıl Farsça el yazmaları üzerinde Raman spektroskopisi kullanarak pigmentlerin analizini yapmıştır. Sonuçlar Fars boyama teknikleri üzerine yapılan çalışmalarda elde edilen bilgilerle karşılaştırılmıştır. Açık kahverengi, $613, 411, 292$ ve 226 cm^{-1} 'de karakteristik piklerle hematit olarak tanımlanmıştır (Şekil 2.34). Hematit yüzyıllar boyunca pigment olarak yaygın olarak kullanılan bir demir oksittir ve doğal bir toprak olan silika ve kilden oluşur ancak rengi demir (III) oksitten gelir.



Şekil 2.34. El yazması Şah Namah'tan bir sahne (MSL / 1876/691) ve bulunan hematit Raman spektrumu (Muralha ve ark., 2012a)

⁵ Okr ya da aşu boyası- Doğal mineral pigmentidir. Koyu sarı, kırmızı ve kahverengiye kadar değişik renkler alır.

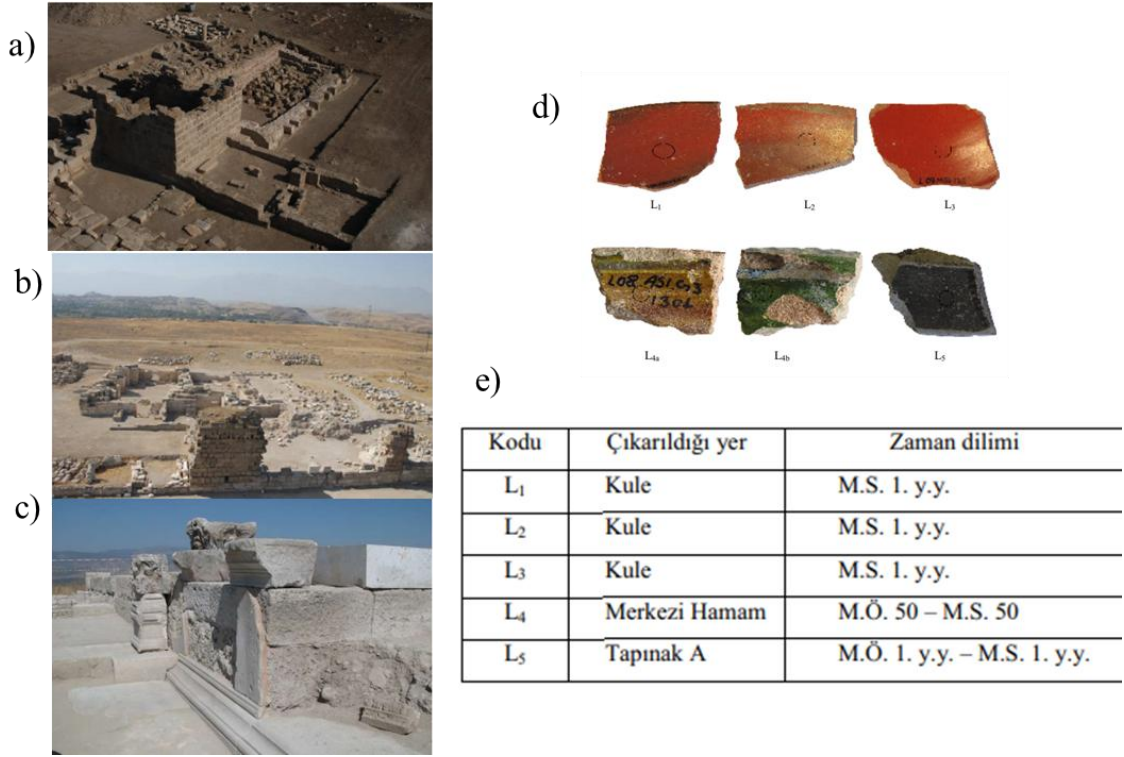
Morillas ve ark. çalışmasında Machu Picchu (Peru) arkeolojik alanından restorasyon kireç harçlarının karakterizasyonu değerlendirilmiştir (Clarobesa kireç harcı). Alçı taşı ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 413, 492, 619, 673, 1008 ve 1132 cm^{-1} 'deki pikler), bazanit ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, 429, 487, 627, 668, 1015 ve 1128 cm^{-1} 'deki pikler) ve anhidrit ($CaSO_4$, 420, 490, 630, 673, 1025 ve 1167 cm^{-1} 'deki pikler) Raman spektroskopisi ile tespit edilmiştir. Raman mikroskopisi ayrıca hematit (Fe_2O_3 , 225, 291, 411, 496 ve 612 cm^{-1} 'deki pikler), kalsit ($CaCO_3$, 152, 280, 712 ve 1086 cm^{-1} 'deki pikler) amonyum tuzları (NH_4NO_3 , en yüksek olan pik 1040 cm^{-1}) varlığı göstermiştir (Şekil 2.35).



Şekil 2.35. a) Machu Picchu arkeolojik alanı; b) Bulunan Raman spektrumları: A-alçıtaşı, B-bazanit ve C- anhidrit; c) Kalsit ve nitramit için Raman spektrumları (Morillas ve ark., 2019)

Öztürk'un çalışmasında M.S. 1 y.y 'da Roma dönemindeki Laodikeia antik kentindeki kazı çalışmalarından elde edilen 5 seramik parçası XRD, SEM, mikro Raman spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir (Şekil 2.36). Bu yöntemler kullanılarak eski seramik parçalarının kimyasal bileşenleri, mineralojik yapıları ve pigmentleri hakkında bilgi edinilmiştir. L_1 örnekte Raman spektroskopisi ile bulundukları: hematit ($227, 413, 461, 615, 664, 1331\text{ cm}^{-1}$),

kalsit ($1085, 1700 \text{ cm}^{-1}$), kuvars (172 cm^{-1}) ve amorf karbon (1521 cm^{-1}). L₂ örnekte Raman spektroskopisi ile bulunduklar: hematit, kalsit ($1085, 1094, 1700 \text{ cm}^{-1}$), amorf karbon (1449 cm^{-1}) ve anortoklas (294 cm^{-1}). L₃ örnekte Raman spektroskopisi ile bulunduklar: hematit ($230, 298, 510, 560, 620, 1131 \text{ cm}^{-1}$), kalsit (1700 cm^{-1}), amorf karbon (1486 cm^{-1}), kuvars ($171, 686 \text{ cm}^{-1}$) ve aragonite (414 cm^{-1}).

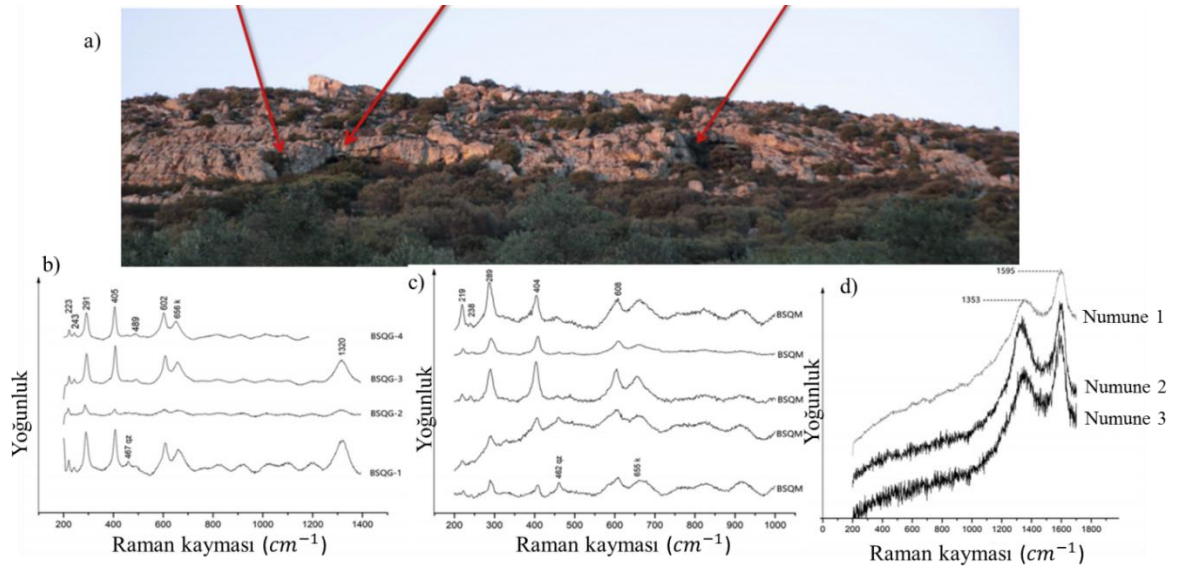


Şekil 2.36. a) Denizli ilinin 6 km kuzeyinde yer alan Antik Laodikeia kent: a) Kule, b) Merkezi Hamam, c) Tapınak A'dan bir kesit; d) Kullanılan örneklerin fotoğrafları; e) Örneklerin çıkarıldıkları alan ve zaman dilimi (Öztürk, 2011)

Rosina ve ark., İspanya Badajoz, Benquerencia de La Serena'da bulunan üç şematik kaya sanatı barınağı (Cueva Grande, Cueva de En medio ve Cueva Pequeña) analiz edilmiştir. Panelleri üzerinde, neolitik - bakır çağından kalma antropomorfik figürler⁶, göz şeklindeki

⁶ Antropomorfik figürler (insan figürleri) genellikle kült imgeler olarak gösterilirken, bazı durumlarda tanrıları tasvir ederler.

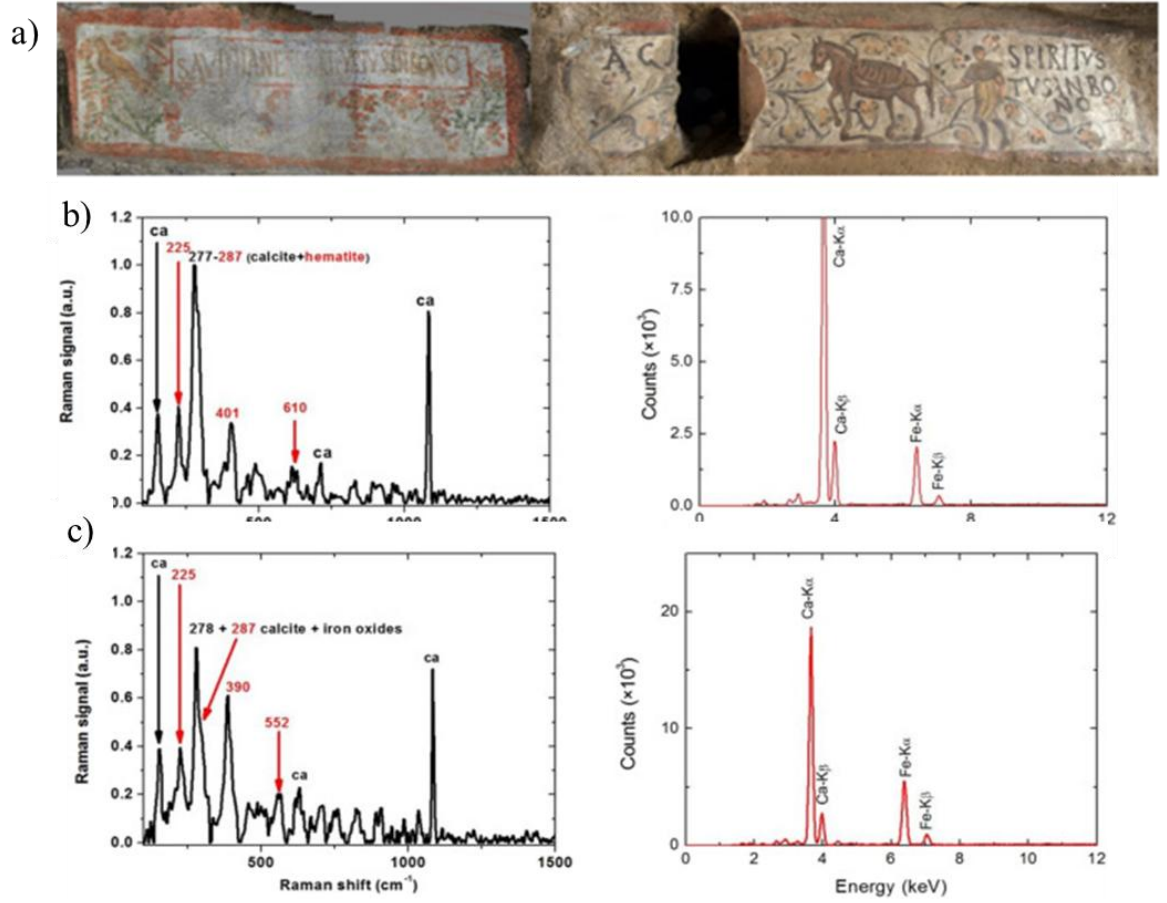
figürler ve semboller gibi yüzden fazla boyalı şematik figür belgelenmiştir. Farklı panellerden toplam 13 numune mikro-Raman spektroskopisi ve ATR-FTIR kullanılarak analiz edilmiştir. Cueva Grande’de bulunan hematitin Raman pikleri 223, 243, 291, 405, 489, 602, 656, 1320 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Cueva en El Medio’de 219, 238, 289, 404, 608, 655 cm^{-1} ’de (hematit) ve 462 cm^{-1} ’de (kuvars) Raman pikleri bulunmuştur. Cueva Pequena’de bulunan 1353 ve 1595 cm^{-1} ’de amorf karbon yapıları gözlenmiştir (Şekil 2.37).



Şekil 2.37. a) Cueva Grande, Cueva de en El Medio, Cueva Pequena (İspanya); b) Cueva Grande; c) Cueva de en El Medio; d) Cueva Pequena (Rosina ve ark., 2019)

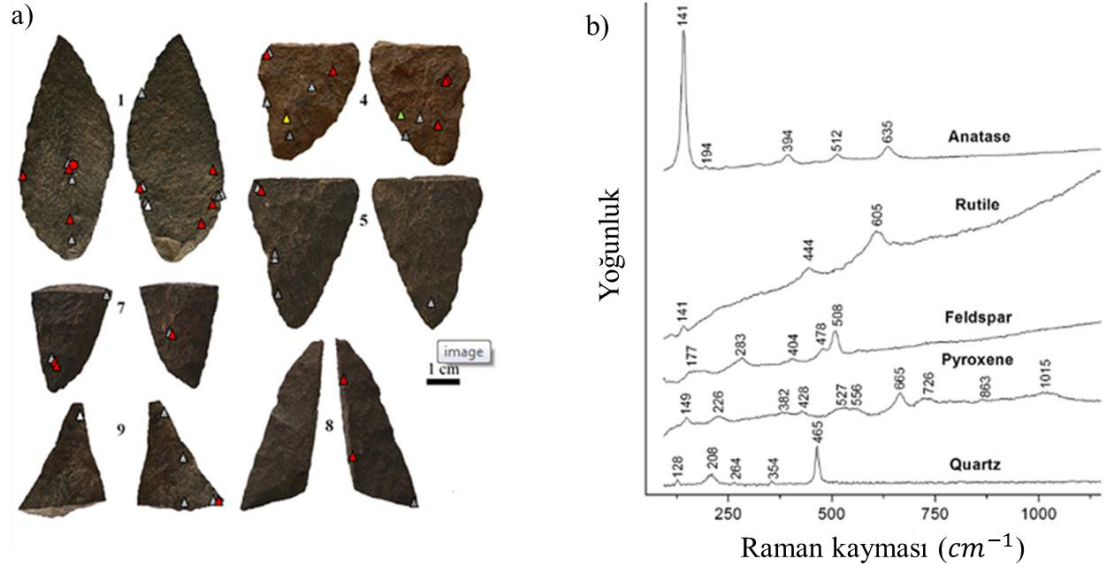
Almaviva ve ark., Roma'daki S. Alexander katakomb⁷ kompleksindeki iki freskleri incelemek için Raman spektroskopisi ve X-ışını (XRF) floresanı kullanmışlar (Şekil 2.38). G6 freskteki kırmızı pigmentin kalsit ve demir oksit hematit (255, 287, 401, 610 cm^{-1}) ait Raman pikleridir. G6 freskteki turuncu pigmentin, kalsit (225 cm^{-1}) ve hematit-goetitin (390, 552 cm^{-1}) Raman yapılarıdır.

⁷ Katakomblar yeraltında bulunan çoğunlukla ölülerin gömülmesine hizmet eden tonozlu yapılarıdır.



Şekil 2.38. a) S. Alexander katakomb kompleksinin freskleri (G6); b) G6 freskündeki kırmızı çizgilerinin Raman ve XRF spektrumları; c) G6 freskündeki turuncu pigmentin Raman ve XRF spektrumları (Almaviva ve ark., 2018)

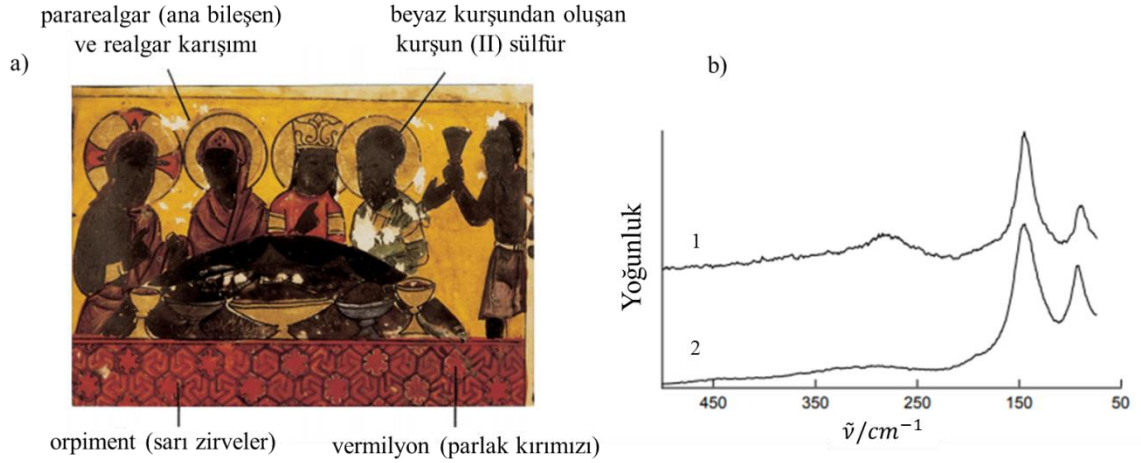
Wojcieszak ve Wadley' in çalışmasında, Raman spektroskopisi Sibudu, Güney Afrika'dan 71.000 yıllık iki yüzlü (el baltası) aletlerde okr kalıntılarını doğrulamak için kullanılmıştır. Bütün numuneler için (alet 9 hariç), 465, 354, 264, 208 ve 128 cm^{-1} 'de kuvars tespit edilmiştir (Şekil 2.39). Raman spektroskopisi 221–227, 243–247, 293–297, 402–415, 500–502, 603–618, 652–666 ve $1303\text{--}473 \text{ cm}^{-1}$ civarında bulunan hematitin ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) özelliklerini tanımlamıştır.



Şekil 2.39. a) 71.000 yıllık Still Bay katmanlarından iki yüzü taş aletler veya alet parçaları; b) Taş alet yapımında kullanılan kayalarda tanımlanan bazı mineral türlerinin Raman spektrumları (Wojcieszak ve Wadley, 2018)

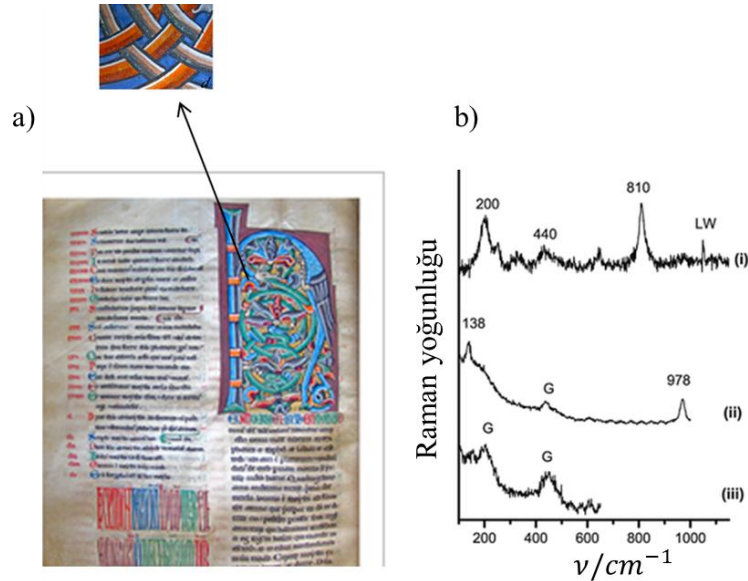
Legodithe'nin makalesinde, Afrika yerli kil çömlek parçalarını incelemek için Raman spektroskopisi tekniği kullanılmıştır. 220, 280 ve 405 cm^{-1} civarındaki Raman pikler demir (III) oksitin varlığını göstermiştir. 460 cm^{-1} 'de ortaya çıkan en güçlü Raman pik kuvars (SiO_2) varlığını göstermiştir. Tüm numunelerin Raman spektroskopik analizi, 660 cm^{-1} civarında ortaya çıkan pik kaolin kili mineralinin varlığını göstermiştir. Raman spektroskopisi bulunan diğer pikler: anhidrit ($1125, 1175\text{ cm}^{-1}$), kalsiyum inosilikat (CaSiO_3) ($860, 1055\text{ cm}^{-1}$), alçıtaşı ($680, 1007\text{ cm}^{-1}$).

Clark ve ark. makalesinde, Raman mikroskobu kullanılarak 13. yüzyıldan kalan çok nadir bir Bizans / Süryani İncili yazısı analiz edilmiştir. Birçok tonun pigment kararmasına kurşun beyazının kurşun (II) sülfite dönmesinden kaynaklandığını gösterilmiştir (Şekil 2.40).



Şekil 2.40. a) Yazıların bir kısmı; b) 1-Numunenin aydınlatma rengi alanının Raman spektrumları, 2- standart bir kurşun (ii) sülfür (PbS) numunesinin Raman spektrumları (Clark, 1997)

Muralha ve ark. makalesinde, Raman spektroskopisi Portekiz Santa Maria de Alcobaça'daki 12-13 yy Ortaçağ el yazmaları incelenmiştir. Beyaz kurşunun (PbS) Raman pikleri yaklaşık 154, 200, 204, 440 ve 454 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır (Şekil 2.41).

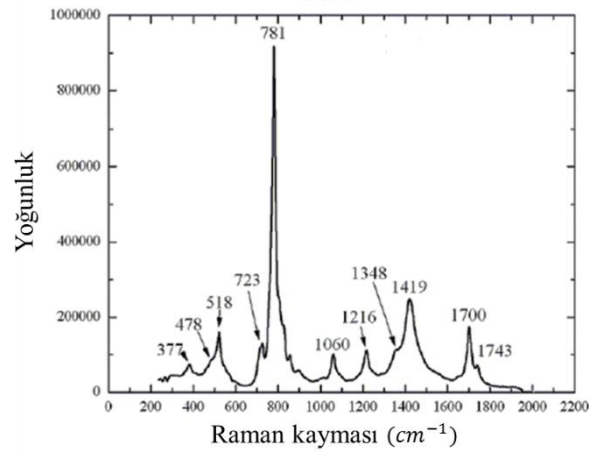


Şekil 2.41. a) Alcobaça el yazmalarındaki detaylar (Alc. 249); b) Alc. 249'da galena (i-iii) gösteren beyaz kurşun yıkımının Raman spektumları (Muralha, 2012b)

2.10.3. Kimya

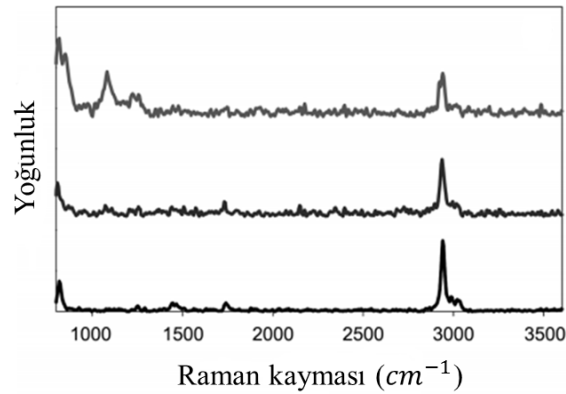
Raman etkisi, moleküllerdeki atom konumları, elektron dağılımı ve moleküller arası kuvvetler arasında bir etkileşimi içerir ve bu nedenle Raman spektroskopisi bağlanma nedenleri, zayıf etkileşimler (hidrojen bağı), tek çift karakter vb. gibi önemli kimyasal özellikler sağlayabilir.

Dimitrevska'nın çalışmasında Raman spektroskopisi kullanılarak aseton analiz edilmiştir ve Raman pikleri 377, 478, 518, 723, 781, 1060, 1216, 1348, 1419, 1700, 1743 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Şekil 2.42).



Şekil 2.42. Aseton Raman spektrumu (Dimitrevska, 2011)

Chung ve ark. çalışmasında, asetonun en güçlü Raman pik 2928 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır (Şekil 2.43).



Şekil 2.43. Aseton Raman spektrumu (Chung ve ark., 2014)

Kır'ın çalışmasında Tuz Gölü çevresinde yapılan kazılarda Raman spektrumlarının verdiği pikler bazı malzemelerde klorobenzen, serpantin ve tunç içerikli olduğunu göstermiştir. Çizelge 2.2 'de klorobenzen molekülü deneysel (Kır, 2015) ve teorik (Kır, 2015) Raman pik değerleri göstermektedir.

Çizelge 2. 2 Klorobenzen molekülü deneysel (Kır, 2015) ve teorik (Kır, 2015) Raman pik değerleri

Deneysel Değerler (Melek, 2015)	DFT-6-311G(+d,p) (Melek, 2015)	DFT-6-311G(++d,p) (Melek, 2015)	DFT-6-31G(++2d,p) (Melek, 2015)	DFT-6-31G(+d,p) (Melek, 2015)	DFT-6-311G(++2d,p) (Melek, 2015)	HF-6-311G(++2d,p) (Melek, 2015)	DFT-6-311G(+2d,p) (Melek, 2015)	HF-6-311G(d,p) (Melek, 2015)
194	181	181,95	181,6	176,53	187,81	227,33	187,76	224,41
290	296,73	296,65	293	294,39	296,77	325,9	296,74	325,95
413	415,48	415,41	414,21	416,48	413,97	438,23	413,93	439,92
612	628,15	628,15	625,83	626,1	630,16	673,13	630,11	672,56
701	702,62	701,25	702,75	710,41	707,91	753,98	706,37	753,7
995	1003,32	995,16	1002,55	994,56	995,07	971,17	996,01	973,23
1076	1099,88	1099,79	1049,33	1054,97	1096,46	1068,99	1096,44	1072,68
1151	1184,25	1184,15	1185,01	1111,52	1183,43	1169,67	1183,38	1138,47
1363	1348,88	1348,7	1363	1379,7	1347,65	1319,39	1347,62	1319,34
1575	1511,72	1511,64	1515,6	1522,23	1513,85	1589,05	1513,8	1589,58

Wahadoszamen ve ark. tarafından klorobenzen yapılan deneyde Raman pikleri yaklaşık 610, 1002, 1156, 1581 ve 3068 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır.

BÖLÜM 3

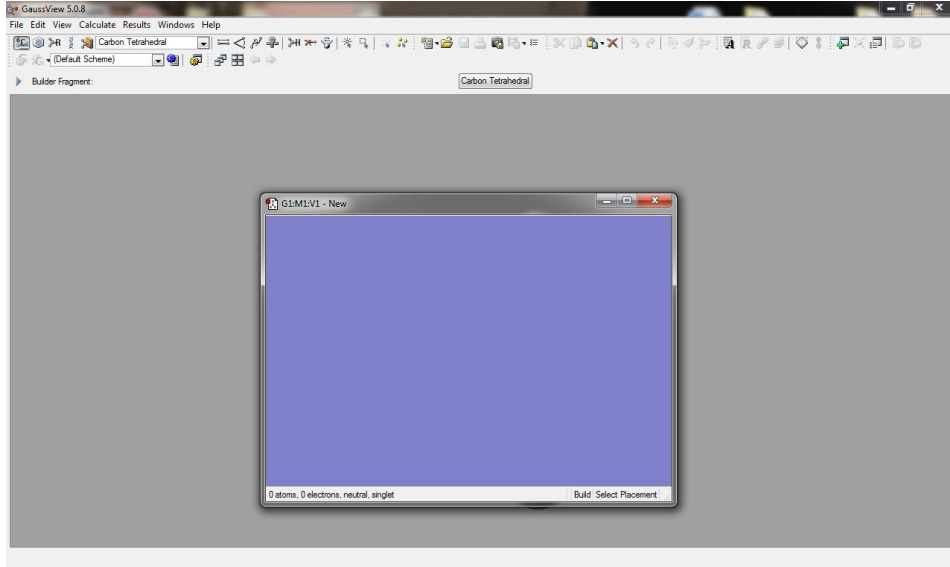
MATERYAL VE METOT

3.1. Propanol C_3H_8O

Propanol ya da Propil alkol, $CH_3CH_2CH_2OH$ formülüne sahip birincil alkoldür. Renksiz, akışkan, zehirli ve keskin, hoş olmayan bir kokuya sahiptir, kimyası ve özellikleri ile etil alkole çok benzer. Kozmetik, cilt ve saç preparatları, ilaçlar, parfümler, boya çözeltileri, antifrizler, sabunlar, pencere temizleyicileri, aseton ve diğer kimyasallar ve ürünler yapımında kullanılır (PubChem, 2020).

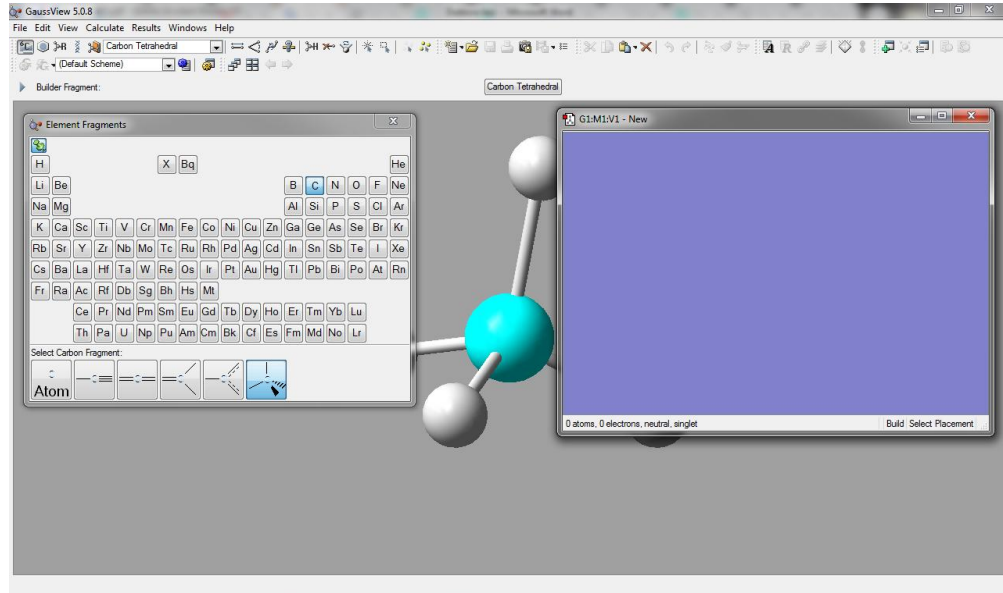
Bu çalışmada GaussView 5 ve Gaussian 09W programlar kullanarak propanol molekülünün yapısını ortaya koyan teorik hesaplaması yapıldı.

GaussView 5 programı açıldıktan sonra ana penceresi çıkar (*Şekil 3.1*).

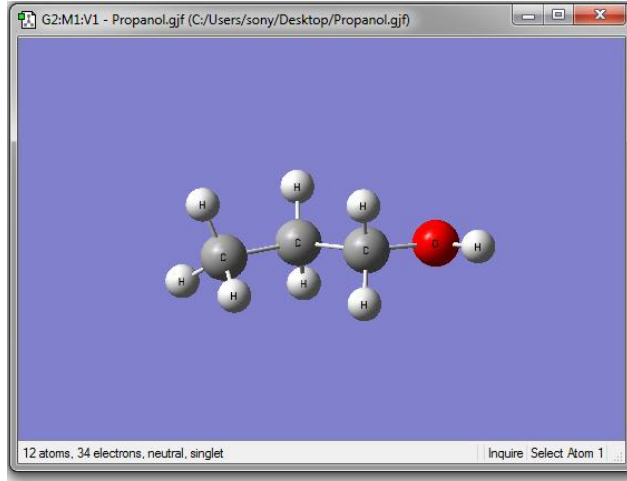


Şekil 3.1. GaussView5 ana penceresi

Sol üstteki sekmelerde C_6 sembolü bulunan sekmeye tıklayarak periyodik tablo ve molekül bağlama seçeneklerini görünür ve mavi ekranda sürükleyip bırakarak veya tıklanarak molekül oluşturulur. (Şekil 3.2).



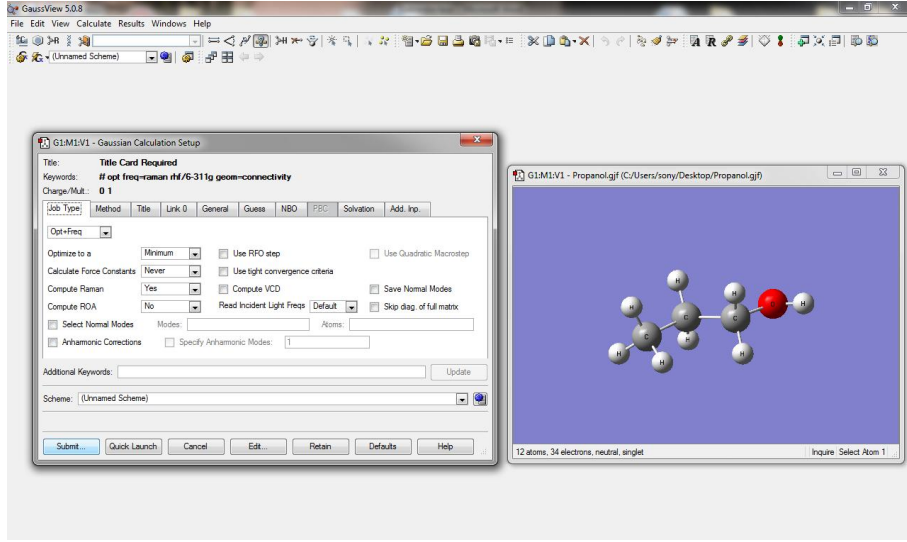
Şekil 3.2. Kimyasal elementlerin penceresi



Şekil 3.3. Propanol molekülünün mavi ekran görüntüsü

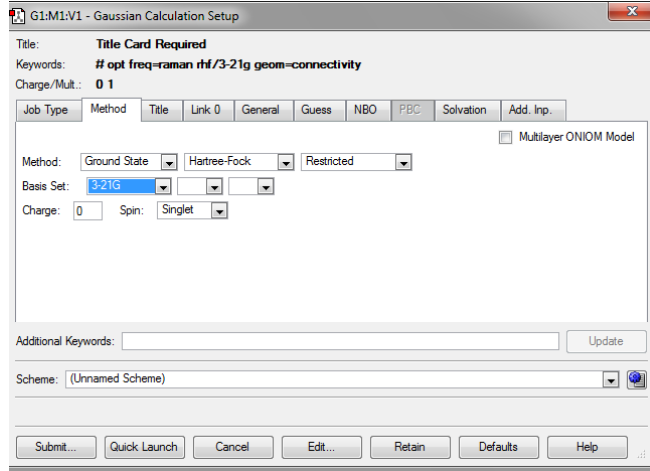
Şekil 3.3.'te Propanol molekülünün oluşturulmuş halini gösterilmiştir. Sağ tıklayıp **view>symbols** seçilerek molekülü oluşturan atomların isimlerini görünülür. Hesaplamalar yapmadan önce girdi (input) dosyası ***.gif** uzantısıyla kaydedilmesi gerekmektedir. Hesaplama işlemi başlatıldığında bilgileri içeren ***.chk** (checkpoint) uzantılı yeni bir pencerede açılır ve kaydedilir. Hesaplama işlemi tamamlandığında aynı klasöre ***.out** (output) uzantılı üçüncü bir dosya kaydedilir.

Molekülün en olağan enerji durumunu tespit etmek ve seçmek için optimizasyon yapılır. Molekül penceresinden sağ tıklanarak **Calculate > Gaussian Calculation Setup** tıklanır. Açılan pencerede **Job Type** olarak **Opt+Freq** seçilmelidir (Şekil 3.4.).



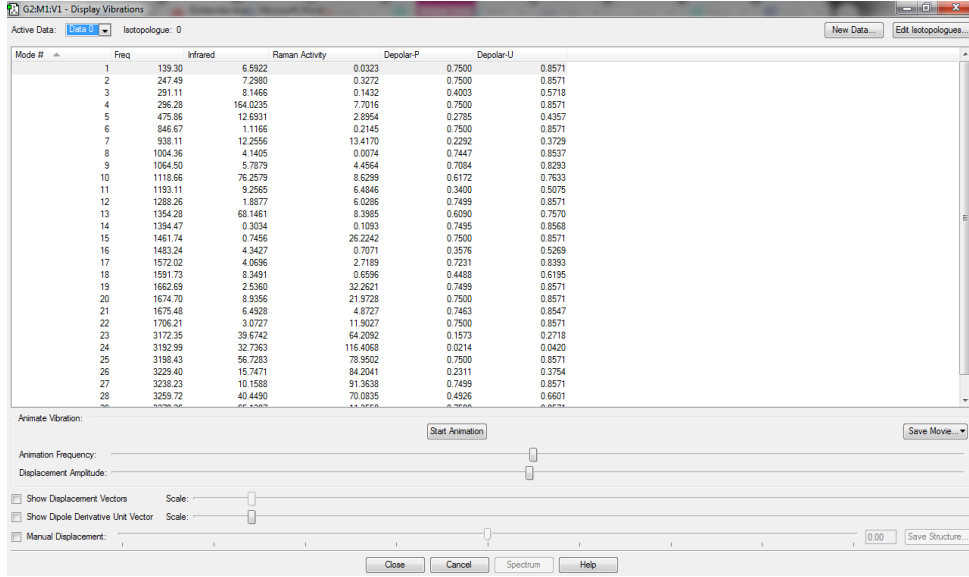
Şekil 3.4. Optimizasyon penceresi

Optimize edildikten sonra **Method** sekmesine tıklanarak metot belirlenir (Şekil 3.5.). **Ground state>Hattree-Frock** ve **Restricted**, ayrıca **Basis set =3-21G** veya **6-31G** seçilebilir. **Submit**'e tıklamak dosyayı kaydeder ve hesaplama başlatır.

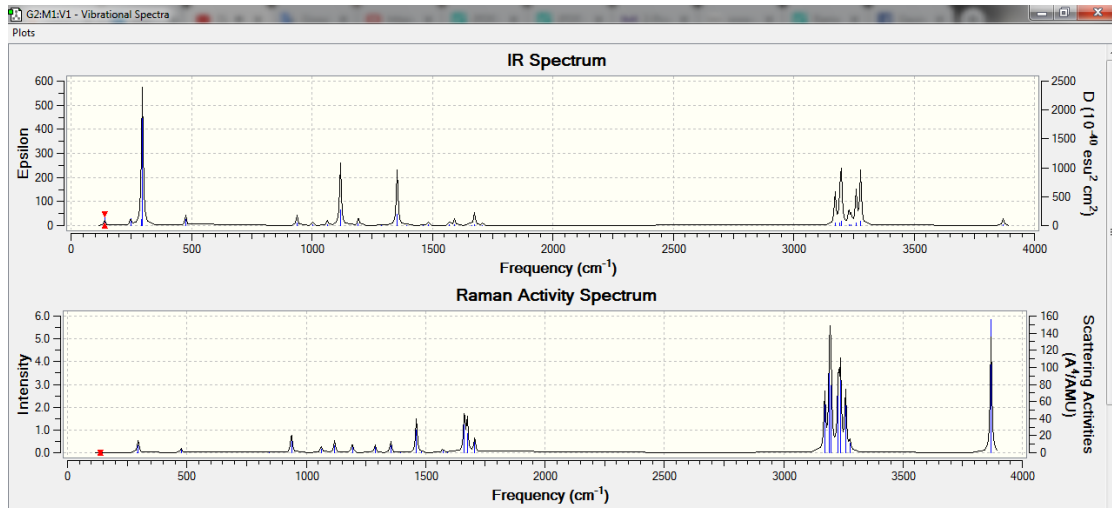


Şekil 3.5. Metot penceresi

Hesaplama bittiğinde molekül kendi kendine yeni bir pencerede tekrar açılacaktır. Bu pencerede sağ tıklayıp **Results >Vibrations** seçtiğinizde Raman spektrumunu ve frekanslarını gösteren başka bir pencere açılacaktır. (Şekil 3.6. ve 3.7.).



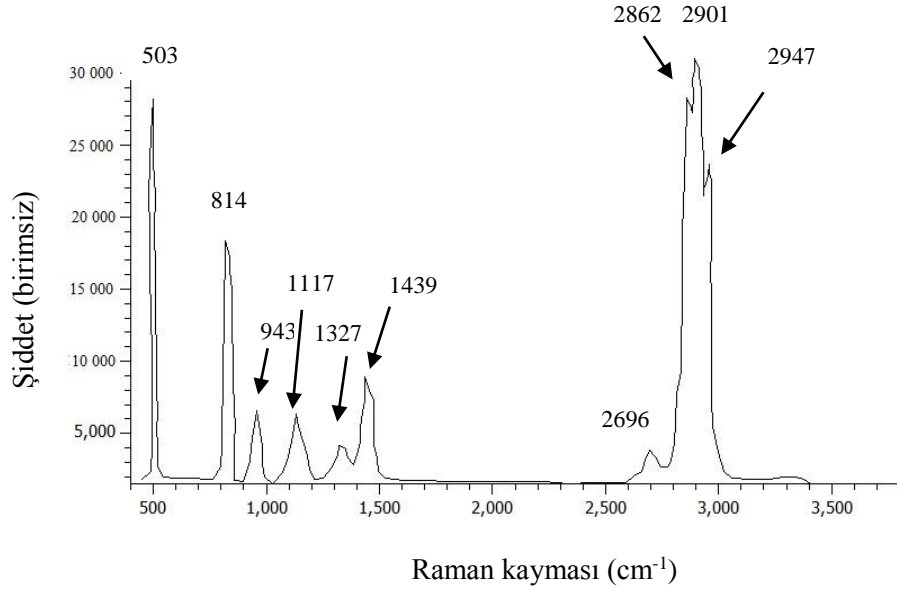
Şekil 3.6. Molekül için frekans penceresi



Şekil 3.7. Spektrum değerlikleri penceresi

3.1.1. Propanol'ün Raman spektrumu

Şekil 3.8'de propanolün Raman spektrumu gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Propanol'ün 532 nm dalga boylu lazer ölçümü sonuçları

Deneysel ve teorik sonuçlar Çizelge 3.1.'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3. 1. Deneysel ve teorik sonuçlar

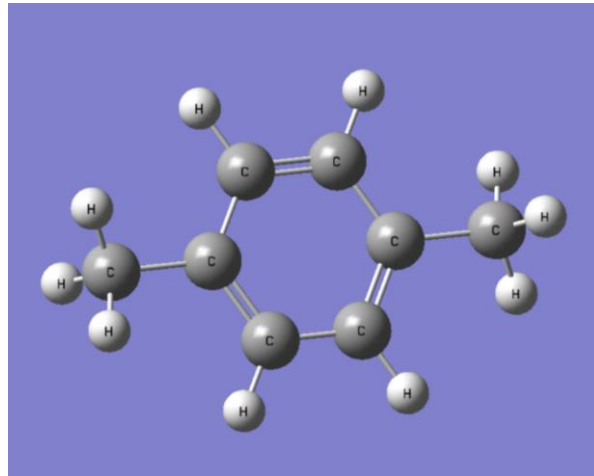
Deneysel sonuçlar (cm^{-1})	Teorik hesaplamalar (cm^{-1})	Deneysel sonuçlar [John Wiley & Sons, 2020]	Teorik hesaplamalar [Computational C. C. and B. DataBase]
814	-	819	847
943	938	938	938
1117	1118	1034	1120
1327	1354	-	1354
1439	1461	1401	1462
2696	-	2659	-
2862	-	2874	-
2901	3172	2091	3171
2947	3192	2954	3192

Sonuçlardan Propanolün frekanslarının literatürdeki frekanslar ile uyumu gözükmektedir.

3.2. P-Ksilen (P-Xylene) C_8H_{10} için Deney ve Teorik Karşılaştırılması

P-Xylene (Para-Ksilen), dimetilbenzenin üç izomerinden biri olan aromatik bir hidrokarbondur. “P” ikili anlamına gelir ve p-ksilen'deki iki metil grubunun çapsal olarak zıt ikame pozisyonları 1 ve 4'ü işgal ettiğini gösterir. Kimyasal formülü C_8H_{10} 'dur ve $106,17 \text{ g/mol}$ moleküler ağırlığa sahiptir. P-ksilen molekülünün yapısı Şekil 3.9 'da gösterilmiştir.

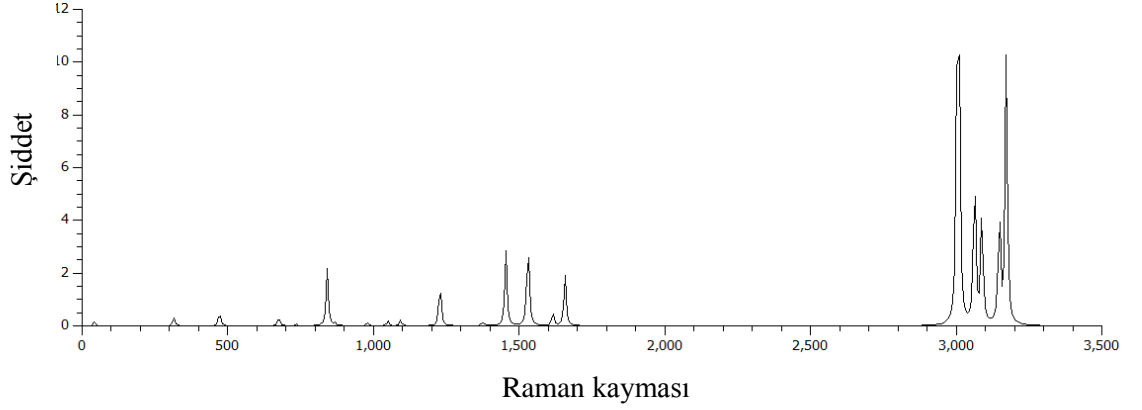
P-ksilen doğal olarak petrol ve kömür katranında bulunur. Renksiz bir kristaldır. Paraksilen, endüstriyel kimyasallar üretmek için bir hammadde olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır; örneğin, bir tür plastik olan polietilen tereftalat (PET) polyesterlerinin üretiminde kullanılır. P-ksilenin solunması baş dönmesine, baş ağrısına, uyuşukluğa ve mide bulantısına neden olabilir ve p-ksilenin cilt yoluyla teması kuru cilt ve kızarıklığa neden olabilir (“ Para-xylene”, 2017).



Şekil 3.9. P-ksilen molekülünün yapısı

Bu çalışmada teorik ve deneysel Raman p-ksilen spektrumunu araştırılmıştır. Teorik hesaplamalar için Gaussian 09W yazılım paketi kullanılmıştır. Önce optimize yapıldı ve

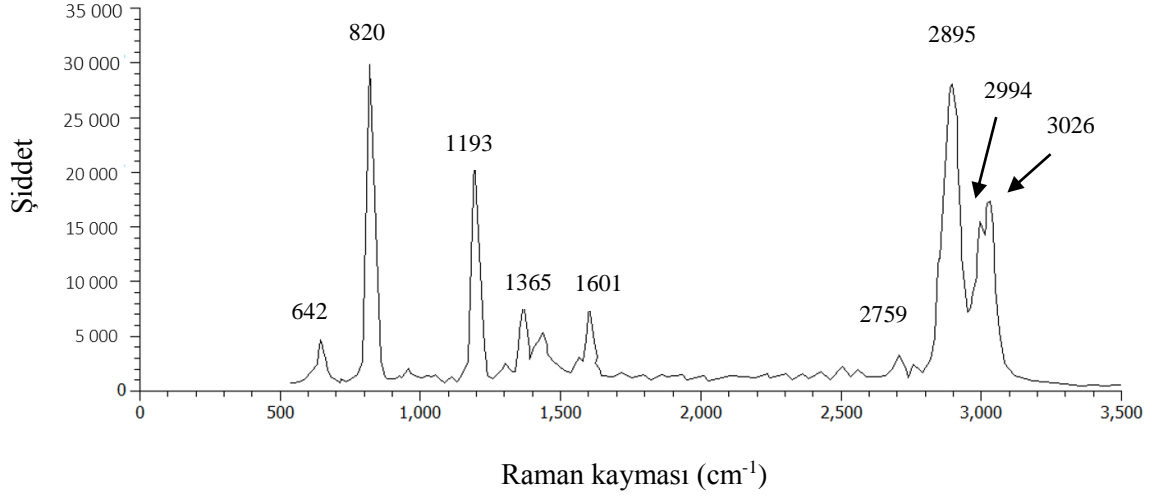
sonra 6-311 G DFT yöntemini kullanarak p-ksilen Raman spektrumunu hesaplanmıştır. P-ksilenin teorik Raman spektrum yoğunluğu *Şekil 3.10* 'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. P-ksilenin teorik Raman spektrumu

314 cm^{-1} 'deki Raman pik, düzlemdeki 12H, 14H, 17H ve 18H atomlarının salınımı ile oluşturulmuştur. Düzlemdeki 12H, 13H, 14H, 16H, 17H ve 18H atomlarının salınımları 469 cm^{-1} 'de piki oluşturmuşlar. 676 cm^{-1} 'deki pik, düzlemdeki 2C, 3C, 7H ve 8H ve 5C, 6C, 9H ve 1H atomların salınımına bağlıdır. Düzlemdeki 7H, 8H, 9H ve 10H atomların makas titreşimi 1240 cm^{-1} piki üretmiştir. Düzlemdeki 12H, 13H, 14H, 16H, 17H ve 18H atomlarının titreşimi 1462 cm^{-1} 'de Raman maksimumu oluşturmuştur. 1532 cm^{-1} 'piki 12H, 13H, 16H ve 18H atomlarında gerilim titreşimine bağlıdır. 3094 cm^{-1} 'piki, 12H, 13H, 14H, 16H, 17H ve 18H atomlarının asimetrik gerilim titreşimlerine denk gelmektedir.

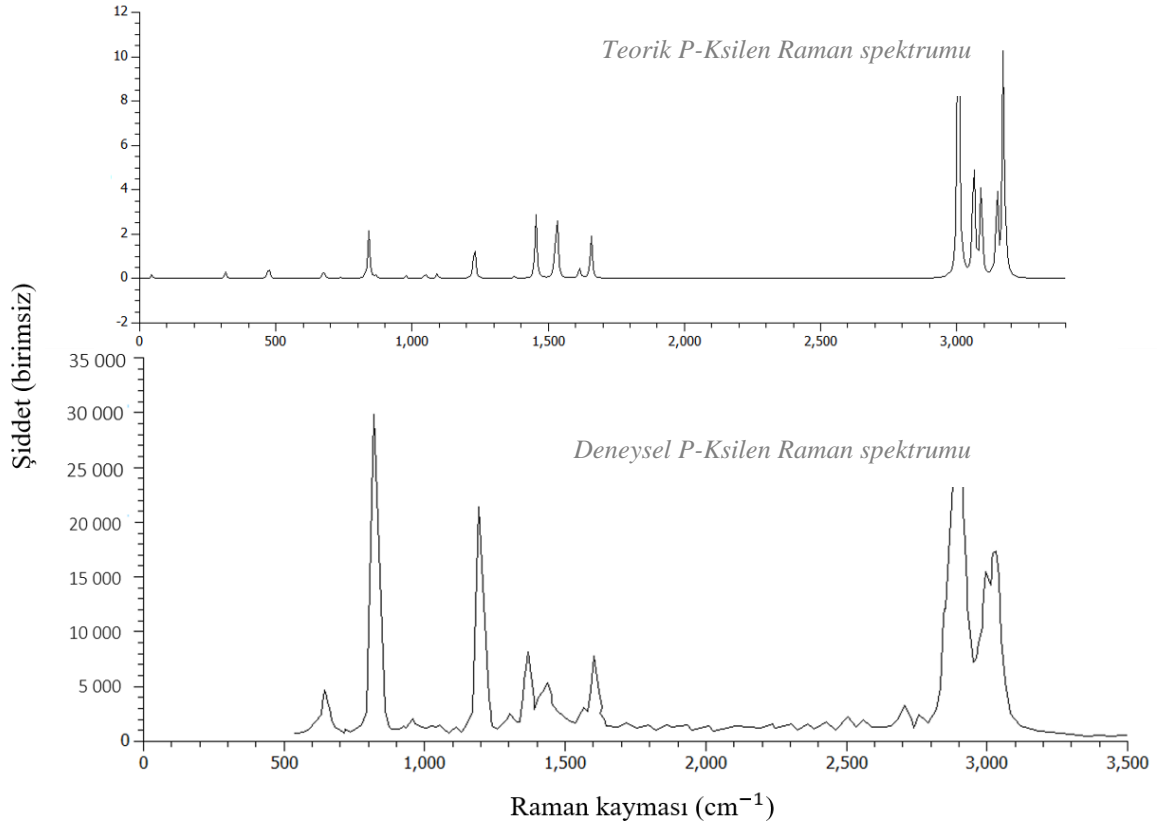
P-ksilenin deneysel Raman spektrumu *Şekil 3.11* 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. P-ksilenin deneysel Raman spektrumu

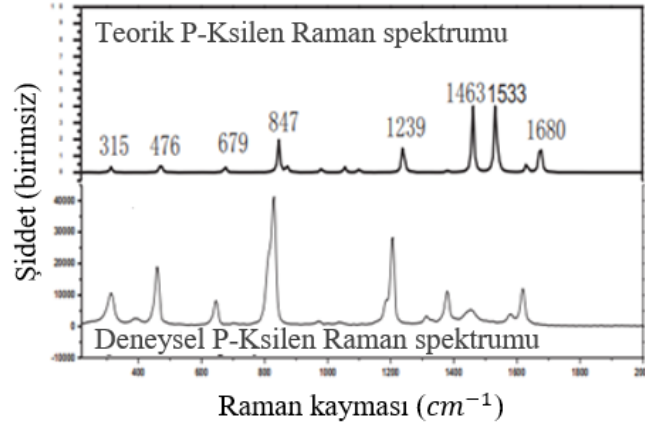
Şekil 7.3.3'de 642, 820, 1193, 1435, 1563, 1601, 2759, 2895, 2994 ve 3026 cm^{-1} pikleri gözükmemektedir.

Hesaplamanın doğruluğunu göstermek için, p-ksilenin Raman spektrumlarında ölçülen frekanslarımız teorik hesaplamalar ile karşılaştırmıştır. Teorik Raman spektrumu ile deneysel spektrum arasındaki karşılaştırma Şekil 3.12 'de verilmiştir.



Şekil 3.12. Deneysel ve teorik frekansların karşılaştırılması

Şekillerdeki iki spektrum arasındaki tutarlılık gözlenmektedir. Deneysel ve teorik Raman sonuçlarının karşılaştırılması Şekil 3.13.'te göstermiştir (Móricz ve ark., 2008).



Şekil 3.13. Deneysel ve teorik Raman sonuçlarının karşılaştırılması (Móricz ve ark., 2008)

Çizelge 3.2’de deneysel ve teorik sonuçlarımız literatür sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3. 2. Ölçüm Sonuçlarının Literatürdeki Sonuçlarla Karşılaştırılması

Deneysel sonuçlar (cm^{-1})	Teorik hesaplamalar (cm^{-1})	Teorik hesaplamalar [Shi ve ark., 2014]	Teorik hesaplamalar [Bai ve ark., 2017]	Deneysel sonuçlar [Móricz ve ark., 2008]	Teorik hesaplamalar [Móricz ve ark., 2008]
-	314	314	312	315	315
-	473	469	458	476	476
642	676	676	644	670	679
820	840	-	810	845	847
1192	1228	1240	1204	1235	1239
1434	1455	1463	1449	1460	1463
1563	1532	1532	1577	-	1533
1600	1614	-	1617	1630	1680
3025	3032	3032	3028	-	-
-	3094	3094	3053	-	-

Sonuçlardan P-ksilenin piklerinin literatürdeki pikler ile uyumu gözükmemektedir.

3.3. GaS (Galyum Sülfür) ve GaSe (Galyum Selenit)

3.3.1. Genel Özellikleri

GaSe (GaS) kristalinde tabakalar dört atom kalınlığındadır (-Se(S)-Ga-Ga-Se(S)-) ve kovalent bağlar içerir, tabakalar arasında van der Waals tipi zayıf bağlar mevcuttur. Tabakalar kristalografik *c*- eksenini boyunca istiflenmiştir; tabakaların paralel yönde ayrılması son derece kolaydır.

GaSe, 2,1 eV dolaylı bant aralığı olan bir yarı iletkenidir. GaSe, doğrusal olmayan optikte ikinci harmonik üreten kristal olarak kullanılmaktadır. GaS ve GaSe monokristalleri fotodetektörlerde kullanılmaktadırlar. GaSe ve GaS'in bant aralığı ve optik özellikleri, dış etkiler ile (deformasyon, elektrik ve manyetik alanlar) değişmektedir. Büyümesiyle ilgili zorluklar ve zayıf mekanik özellikleri nedeniyle uygulaması sınırlıdır. GaSe, koyu bakır-metalik bir renge sahiptir (Şekil 3.14. a)) (Hqgraphene, 2020).

GaS, 2,6 eV dolaylı bant aralığı olan bir yarı iletkenidir. GaS kristalleri sarı renkli ve şeffaftır (Şekil 3.14. b)) (Hqgraphene, 2020).



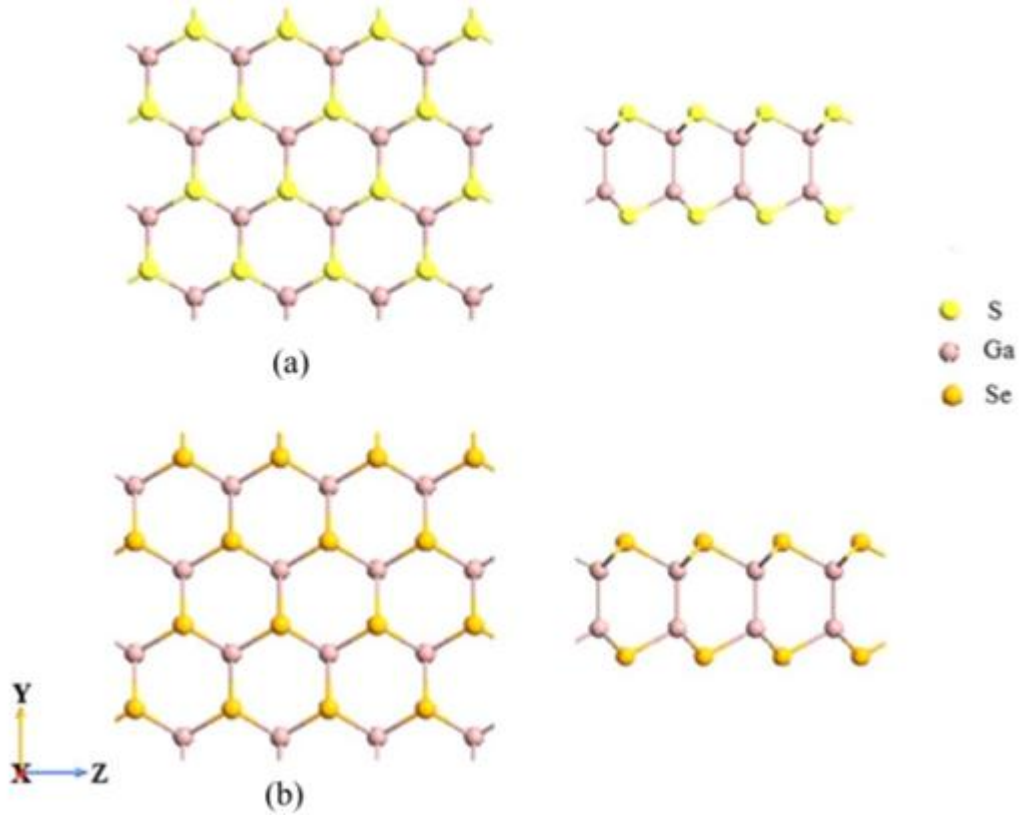
Şekil 3.14. a) GaSe kristali b) GaS kristali

GaS ve GaSe tek katmanlarının yapısal parametreleri Çizelge 3.3'te verilmiştir. GaS ve GaSe tek katmanlarının örgü sabitlerinin (a_0) 3,584 Å ve 3,742 Å dir (Hosseini Almadvari ve ark., 2020).

Çizelge 3. 3. GaS ve GaSe tek tabakasının yapısal parametreleri. a_0 , GaS (GaSe) tek tabakasının örgü sabitidir. d_1 ve d_2 , sırasıyla Ga-Ga ve S-S (Se-Se)'in bağ uzunluğudur (Hosseini Almadvari ve ark., 2020).

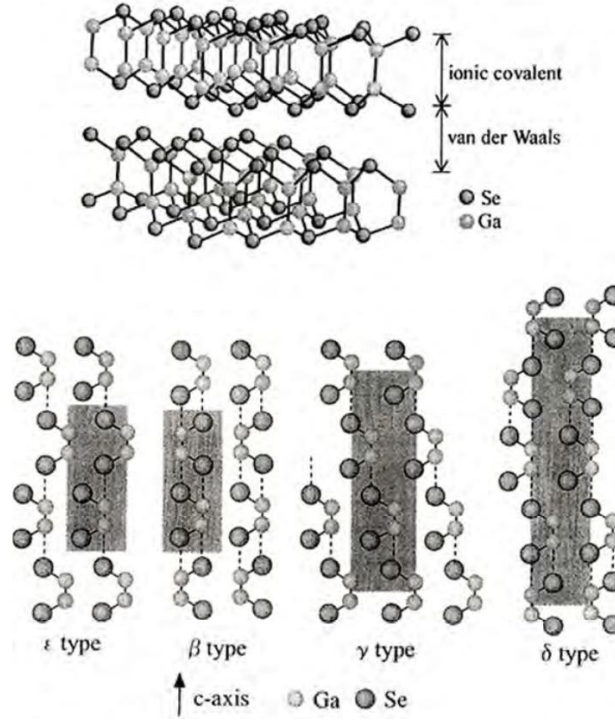
	$a_0(\text{Å})$	$d_1(\text{Å})$	$d_2(\text{Å})$
GaS	3,584	2,47	2,36
GaSe	3,742	2,46	2,50

Şekil 3.15'te GaS ve GaSe tek tabaka içerisinde atomların dizilişi gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Tek katmanın (a) GaS ve (b) GaSe atomik yapısının üstten ve yandan görünümüleri (Hosseini Almadvari ve ark., 2020)

GaSe'in dört modifikasyonu tanımlanmıştır: ϵ , γ , β ve δ politipleri (Şekil 3.16). Tek bir tabaka içerisindeki atomik düzen GaSe ve GaS için aynıdır, sadece tabakaların yığılma yönü birbirlerinden farklıdır (Erim, 2011).

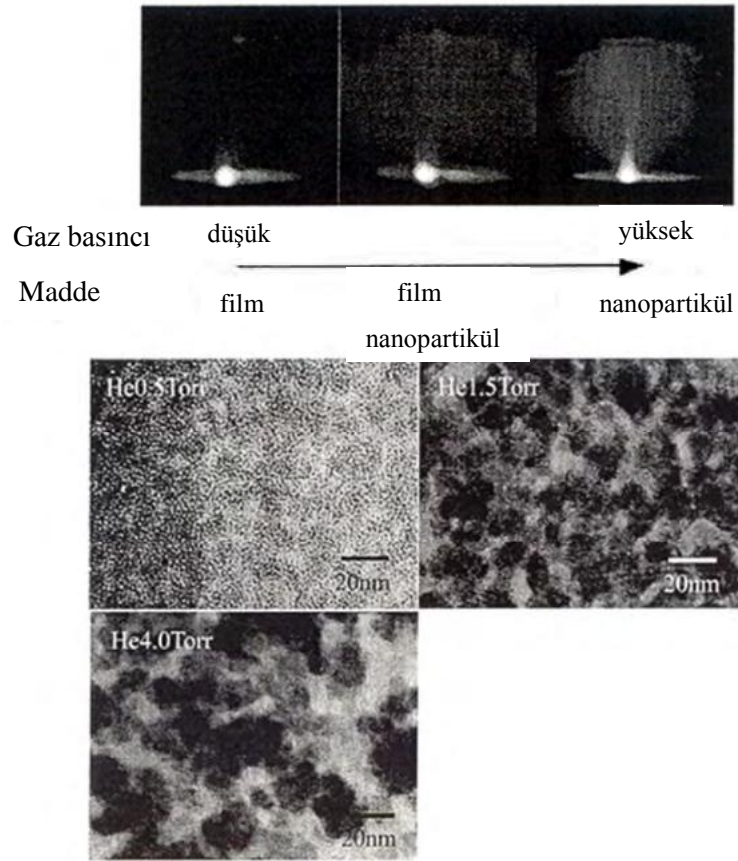


Şekil 3.16. GaSe(GaS) için birim katmanın ve farklı çok tiplerin şematik görünümü (Erim, 2011)

β - GaSe D_{6h}^4 uzay grubuna sahiptir ve her birim hücrede 2 tabaka içermektedir. ϵ -modifikasyonun uzay grubu D_{3h}^1 ve 2 tabaka içermektedir. γ - tip bir tabaka içermektedir ve uzay grubu C_{3v}^5 dir. δ - tip ise C_{6v}^4 uzay grubunda kristalleşir ve her birim hücrede 4 tabaka içermektedir.

GaS monokristalleri kuvars ampullerinde Bridgman-Stockbarger yöntemi ile büyütülmüştür. GaS'nin nanopartikülleri, lazer ablasyon yöntemi kullanılarak sentezlendi. Nanopartiküllerin büyüklüğü, Ar veya He'nin gaz türlerinin deneysel parametrelerinin seçilmesiyle kontrol edilmiştir: 0,1 Torr'in altındaki basınçlarda çapı 15 nm'den daha büyük

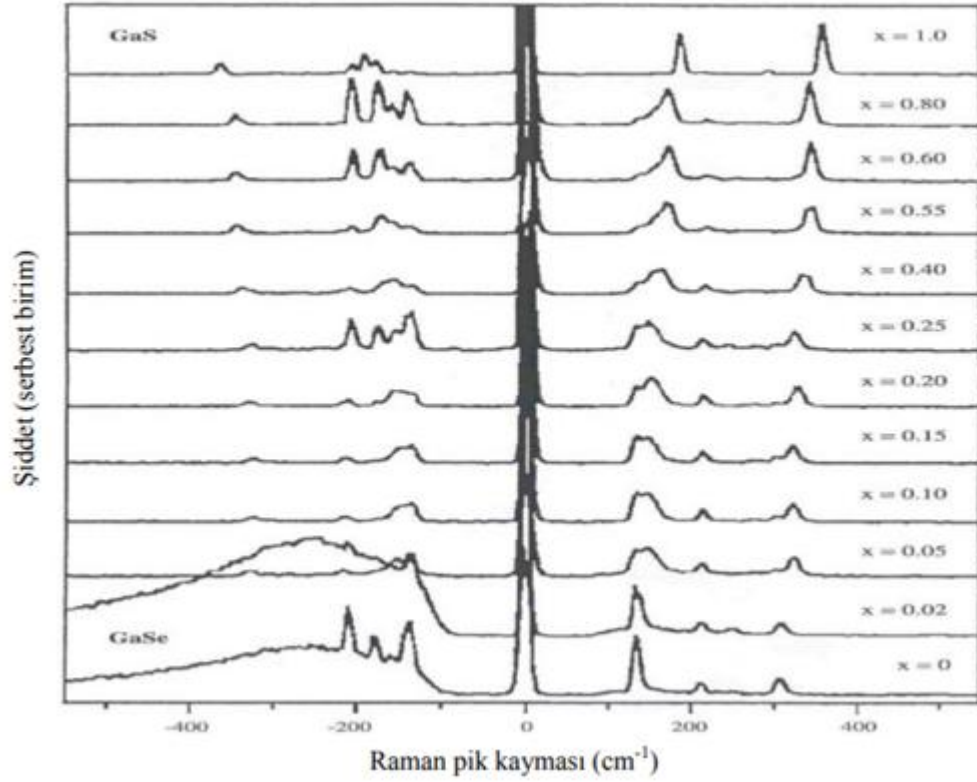
olan partiküller alınmıştır. 0,1 Torr'dan daha fazla gaz basıncında, 5 nm ve daha az çapa sahip partiküllerin oluşumu gerçekleştirilmiştir. Basıncın daha da artırılması, parçacık boyutlarının (5 Torr'da 12 nm) artırılmasına yol açmıştır. GaS nanopartiküllerinin boyutlarının azalmasıyla optik absorpsiyon spektrumlarında mavi kaymanın oluşumu, kuantum boyutlu nanokristallerin varlığı ile açıklanmıştır. Bu sonuçlar, taşıyıcıların sınırlandırılmasına bağlıdır ve GaS bant yapısında yasak boşluğun genişlemesine bağlanmıştır. Bu çalışmada ölçülen GaS' ün optik bant aralığı $\Delta E = 2,5$ eV.



Şekil 3.17. Ablasyon sırasında gaz basıncına bağlı olarak oluşan tüy şekli (0,07 Torr'dan az - üst sol; 0,6 Torr-orta; 1,7 Torr- sağ). He gaz basıncında ablasyona uğratılmış GaS partiküllerinin Geçirimli Elektron Mikroskopunda (TEM) görüntüleri.

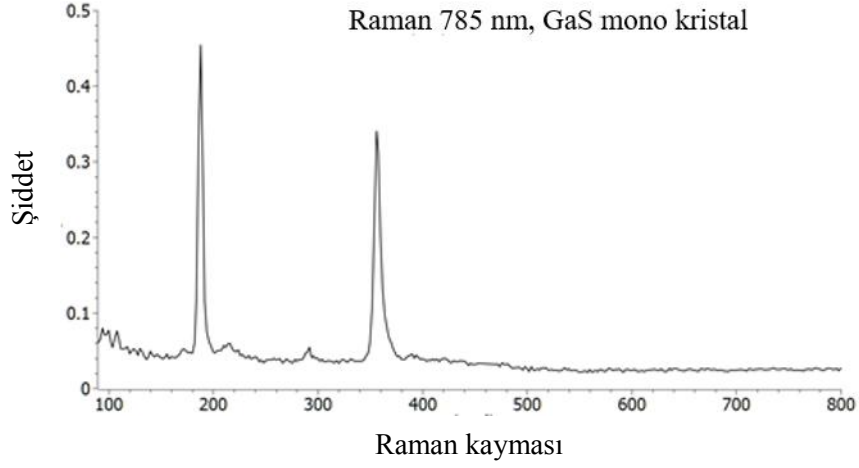
3.3.2. GaS ve GaSe için Raman Deney ve Teorik Karşılaştırılması

Er' in çalışmasında GaSe, GaS ve karışık $GaSe_{1-x}S_x$ ($0 \leq x \leq 1$) bileşiklerde sülfür miktarı arttıkça kristal yapısında değişiklikler gözükmemektedir. S bileşiminin artmasıyla piklerin amplitüdü büyümektedir (Şekil 3.18). Saf GaSe için Raman frekansları $133,9 \text{ cm}^{-1}$, $211,9 \text{ cm}^{-1}$ ve $305,2 \text{ cm}^{-1}$ dir.

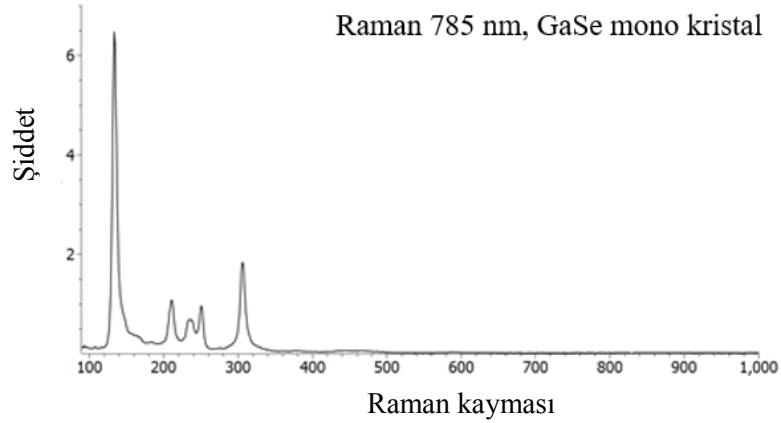


Şekil 3.18. $GaSe_{1-x}S_x$ kristalinin Raman kayması ve şiddeti (Er, 2010)

hgraphene.com kütüphanesi için GaS ve GaSe Raman değerleri Şekil 3.19 'da ve Şekil 3.20'de verilmiştir. GaS için 185 ve 358 cm^{-1} 'de Raman pikleri gözlenmiştir. GaSe için pikler 134, 212 ve 305 cm^{-1} 'de dir.

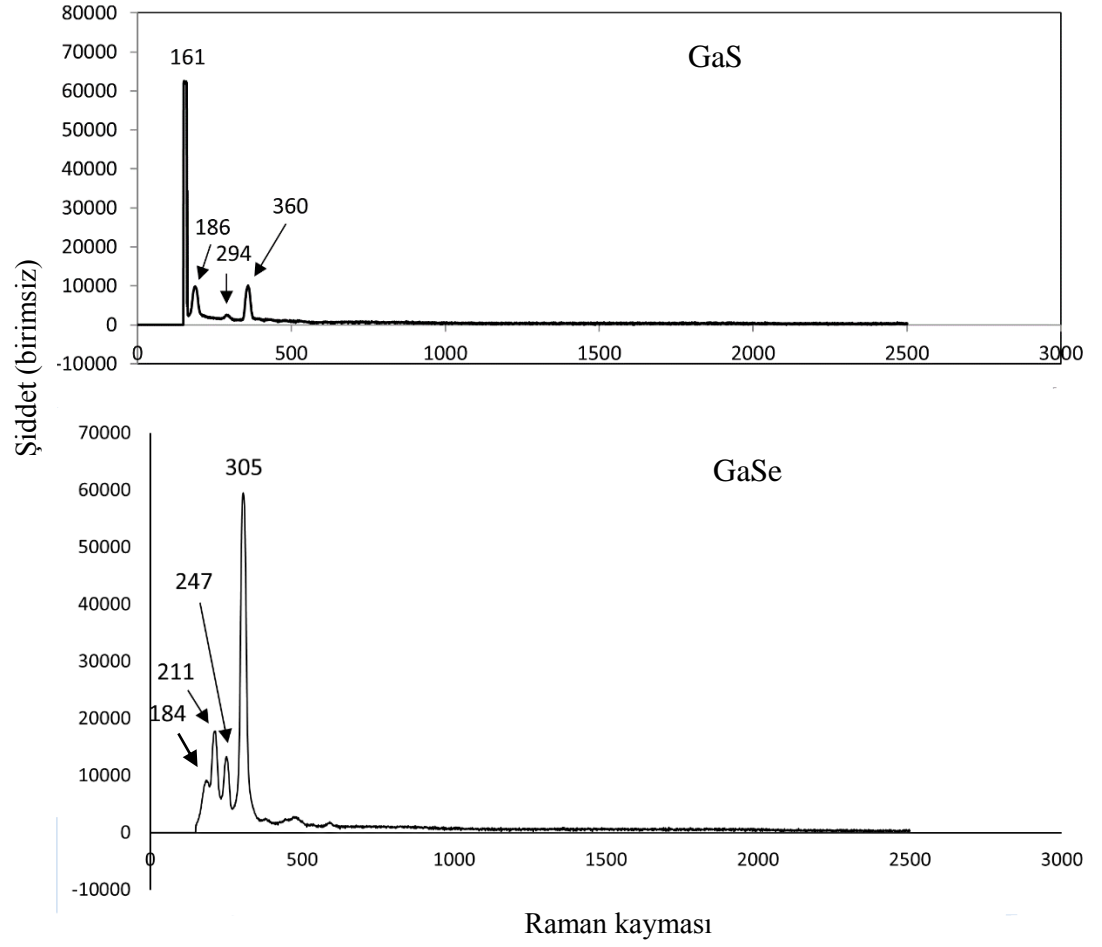


Şekil 3.19. GaS monokristalinin Raman spektrumu (Hqgraphene, 2020)



Şekil 3.20. GaSe monokristalinin Raman spektrumu (Hqgraphene, 2020)

Bu çalışmada yapılan deneysel Raman ölçümler GaS ve GaSe monokristallerinde alınmıştır. GaS ve GaSe monokristallerin Raman spektrumları Şekil 3.21 'de verilmiştir.



Şekil 3.21. GaS ve GaSe monokristallerin Raman spektrumları

Saf GaS için Raman bantları; 161 cm^{-1} , 186 cm^{-1} , 294 cm^{-1} ve 360 cm^{-1} 'dir. En kuvvetli pik 161 cm^{-1} 'de görülmektedir. GaSe'nin Raman spektrumu, kovalent olarak bağlanmış tabakalar içerisindeki titreşimlere karşılık gelen 184 , 211 , 247 ve 305 cm^{-1} deki dört pik ile karakterize edilmiştir.

Çizelge 3.4 'te ve Çizelge 3.5 'te GaS ve GaSe monokristallerin deneysel sonuçları diğer araştırmacıların sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3. 4. GaS için Ölçüm Sonuçlarının Literatürdeki Sonuçlarla Karşılaştırılması

Deneysel sonuçlar (cm^{-1})	Deneysel sonuçlar [Er, 2010] (cm^{-1})	Deneysel sonuçlar [Hqgraphene, 2020] (cm^{-1})	Deneysel sonuçlar [Erim, 2011] (cm^{-1})
161	-	-	-
186	189	185	186
294	-	-	292
360	361	358	359

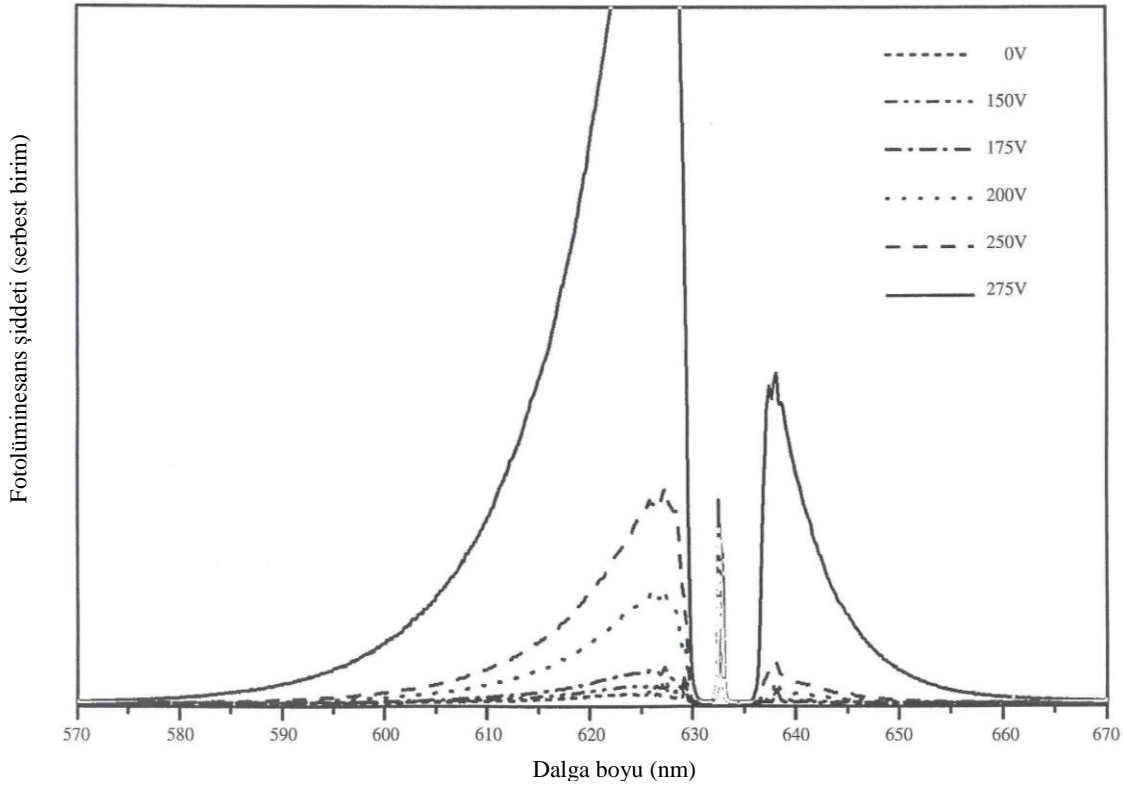
Çizelge 3. 5. GaSe için Ölçüm Sonuçlarının Literatürdeki Sonuçlarla Karşılaştırılması

Deneysel sonuçlar (cm^{-1})	Deneysel sonuçlar [Er, 2010] (cm^{-1})	Deneysel sonuçlar [Hqgraphene, 2020] (cm^{-1})	Deneysel sonuçlar [Erim, 2011] (cm^{-1})
184	134	135	136
211	212	210	211
247	-	250	-
305	305	305	308

Bu çizelgelere bakıldığında, literatürdeki deneysel spektrumlar bu çalışmadaki spektrumlar ile uyum içindedir.

3.3.3 Uyarma Yoğunluğun ve Elektrik Alanın GaSe Kristallerinin Fotoluminesans Spektrumlarına Etkisi

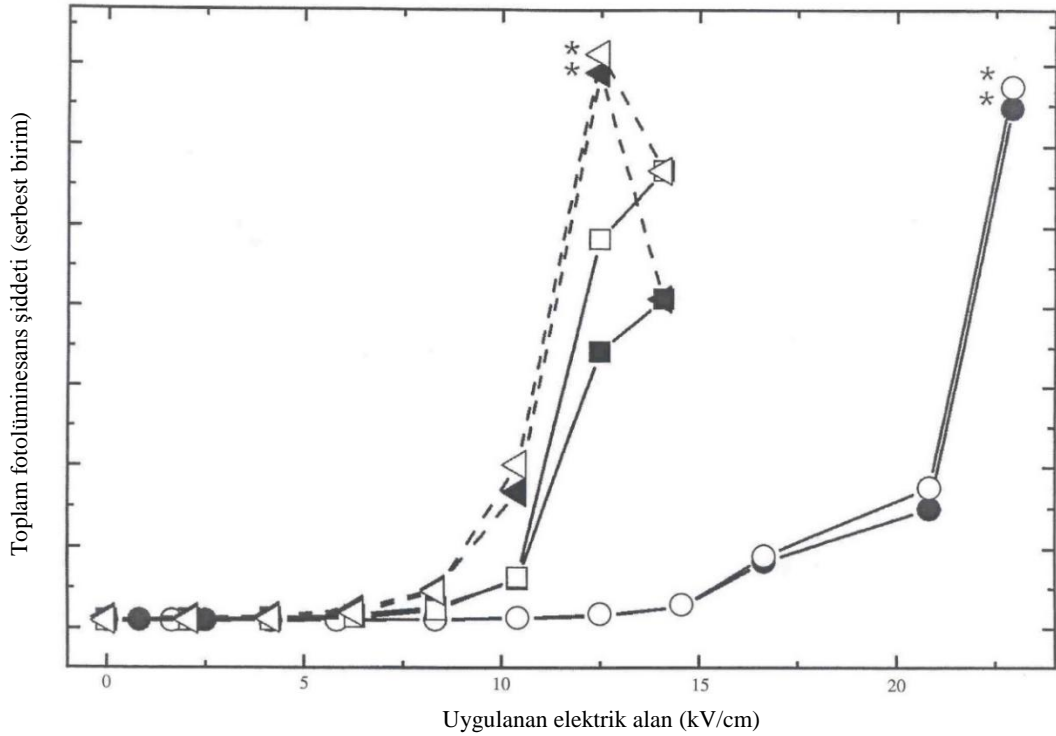
120 μm kalınlığındaki bir numunenin fotoluminesans spektrumuna uygulanan gerilimler sırasıyla 0, 10, 20, 30, 50, 70, 100, 125, 150, 175, 200, 250 ve 275 V olduğunda elektrotlar arasında “hızlı” ölçümler gerçekleştirilmiştir. Fotoluminesans spektrumları Şekil 3.22 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.22. He-Ne lazeri 628,3 nm dalgaboyunda farklı voltajlar altında uyarılmış GaSe monokristalinin ($t = 120 \mu\text{m}$ kalınlık) fotoluminesans spektrumu. Numune yarı transparan elektrotlarla kaplanmış cam plakalar arasında sandviçlenmiştir (elektrik alan kristalin optik c - eksenine paralel uygulanmıştır). Lazer ışığı numune üzerine $0,5 \mu\text{m}$ çapında bir nokta şeklinde odaklanmıştır. Uyarmanın tahmin edilen yoğunluğu 1 MW/cm^2 dir. Spektrumlar elektrotlar arasında 0, 10, 20, 30, 50, 70, 100, 125, 150, 175, 200, 250 and 275 V değerlerinde kaydedilmiştir. İki farklı ölçüm arasındaki zaman aralığı 5 saniyeden fazla değildir (“hızlı” çevrim ölçümü, tüm ölçümlerde optik uyarma güç yoğunluğu 1 MW/cm^2 dir).

Tübitak Marmara Araştırma Merkezimizin Laboratuvarında oluşturduğumuz Raman spektroskopisi düzeneğimizde yeni Leica Fluotar 100 × / NA 0,75 objektif mercekle kullanarak 0,5 µm çapındaki lazer ışığını numune üzerine odaklayarak örneklerimizin fotoluminesans özellikleri incelenmiştir. Şeffaf filmin yansıtıcı yüzeyini ve cam plaka kalınlığını dikkate alarak uyarıcı güç yoğunluğu 1 MW/cm² olarak hesaplanmıştır.

”Yavaş” rejim ölçümlerinden hesaplanan sabit iki spektral nokta 624 nm (●) ve 628 nm’dir (○). Bu iki noktadan ve Şekil 3.22 'deki verilerden uygulanan elektrik alanın fotoluminesans şiddetine etkisi Şekil 3.23 'te gösterilmektedir.



Şekil 3.23. Uygulanan elektrik alanının bir fonksiyonu olarak Şekil 3.22 'den ve 'yavaş' çevrim rejimindeki (□, ■, △, ▼) ölçümlerinden hesaplanmış 624 nm (●) and 628 nm'de (○) bulunan iki sabit noktada fotoluminesans şiddetleri verilmiştir. Her iki rejimdeki ölçümlerde fotoluminesans pik pozisyonları ve şiddeti için herhangi bir histerisiz gözlenmemiştir. □ (△) ve ■ (▼) ile işaretlenmiş noktalarda, ölçümler arasında 15 dakikalık süreler olan voltajın giderek artırıldığı ve azaltıldığı iki farklı ölçüme karşılık gelir. Burada aynı zamanda dolu ve boş semboller sırasıyla 624 ve 628 nm'deki deneysel sonuçlara karşılık gelirler. *'ile işaretlenmiş veriler, çentik filtre yüksek voltajlardaki sinyalin bir kısmını bloke ettiği için fotoluminesans Gaussian fitleri ile alınanları göstermektedir.

Seçilen noktalar kayan spektrumun toplam şiddet bilgilerini vermiyorlar, çünkü bu noktalar fotoluminesans pik pozisyonu değildir. "Yavaş" rejim kullanarak, ölçümler arasında 15 dakika ara verilerek ve giderek artan (azalan) voltaj uygulayarak (□, ■, △, ▼) ile işaretlenmiş noktalarda iki farklı ölçüm yapılmıştır. Buradaki dolu ve boş simgeler sırasıyla 624 ve 628 nm 'deki deneysel sonuçlara karşılık gelirler. * ile işaretlenmiş olan veriler fotoluminesans bandlarının Gaussian fitleri ile alınmıştır.

Her iki tür ölçümler için fotoluminesans pik şiddetinin uygulanan elektrik alanla değişimi birkaç karakteristik sonuçlarda gözükmemektedir:

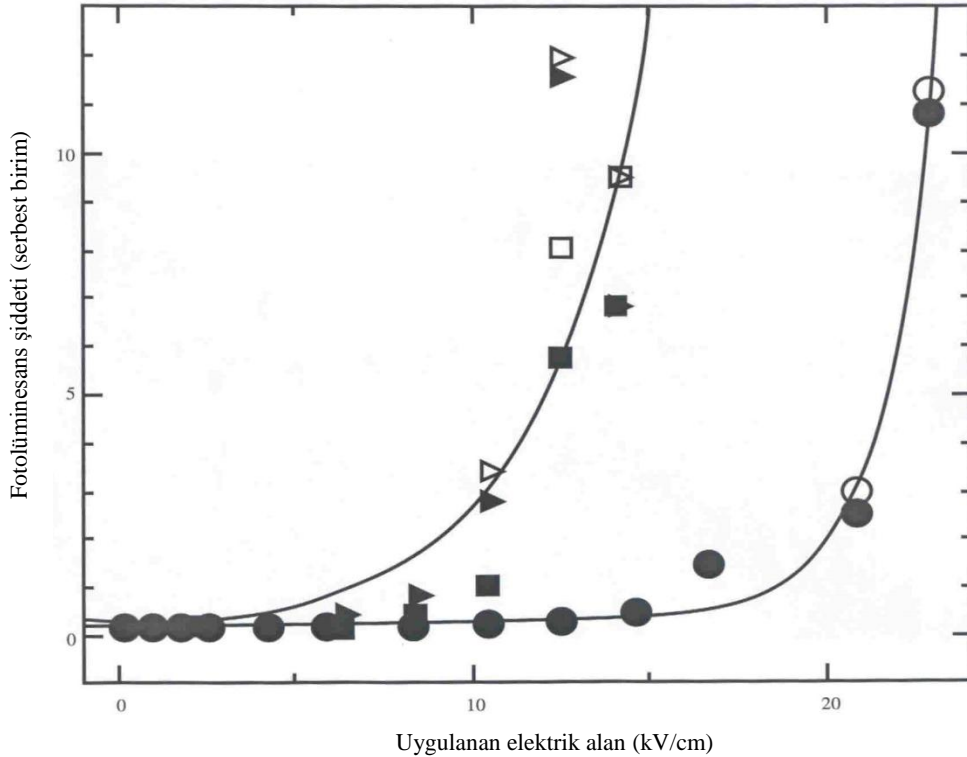
1. 8 kV/cm ($E_{thresh1}$) ve 15 kV/cm ($E_{thresh2}$) (alt indis "thresh1" ve "thresh2" sırasıyla "yavaş" ve "hızlı" ölçümlerin "eşik" değerleridir) değerine kadar fotoluminesans şiddeti uygulanan elektrik alana zayıf bağıllık göstermektedir.
2. Elektrik alanlar $E_{thresh1}$ ve $E_{thresh2}$ den fazla olduğunda bağıllık artmaktadır.
3. Uygulanan elektrik alan farklı olsa da fotoluminesans pik şiddeti her iki tür ölçüm için aynıdır (sadece ışınmaya bağlıdır). Maksimum elektrik alan "yavaş" ve "hızlı" ölçümler için sırasıyla 12,5 kV/cm ve 24 kV/cm dir (Şekil 3.23). Bu rakamlara göre "yavaş" ölçümler sırasında uygulanan voltaj (15 dakikalık bekleme) numuneni ısıtarak dirençini düşürmektedir ve uygulanan elektrik alan küçülmektedir. Numunenin sıcaklığı ("yavaş" ölçümler yapıldıkta ve uygulanan elektrik alan 12,5 kV/cm olduğunda) Bakır-Konstantan termokupl ile ölçülmüştür (termokupl göstergesi 2,05 mV ve numunenin sıcaklığını $50^{\circ}C$ kadar arttığını göstermiştir).
4. Artan ve azalan voltaj ölçümleri yapılırken histerisis gözlenmemiştir.

"Yavaş" ölçümler sırasında, numuneye uygulanan voltajın maksimum değerden ($t = 0$ 'da) sabit bir değere ($t = 15$ dakikada) düştüğü bulunmuştur. Bu nedenle, "hızlı" ölçümde elde edilen maksimum elektrik alanı, "yavaş" rejimden 1,6 kat daha yüksektir (Şekil 3.23). Farklı numuneler üzerinde yapılan ölçümler, bu oranın numuneye bağlı olduğunu göstermiştir. Bunun nedeni uygulanan elektrik alanla uyarılan termal elektriksel kararsızlıklardır (Abdinov ve ark., 1980, Abdinov ve ark., 1981).

Şekil 3.23 'te verilen deneysel veriler farklı analitik ifadelerle sığdırılmaya çalışılmıştır. Aşağıdaki denklem kullanıldığında en iyi uyum görülmüştür:

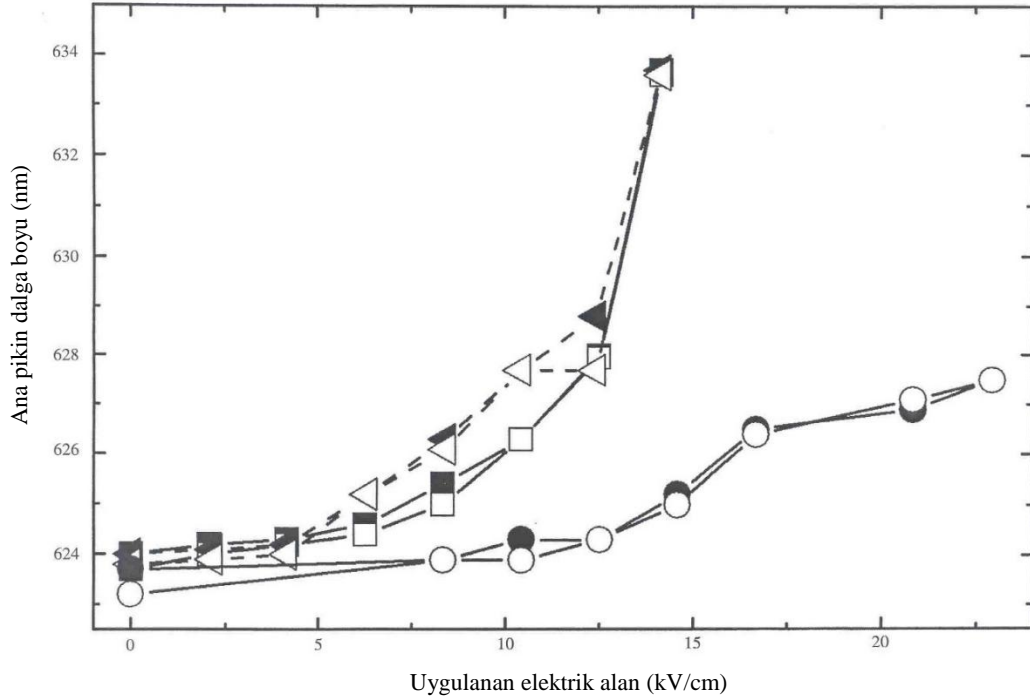
$$I = a + b \times \exp (E / c)^2 \quad (3.1)$$

Şekil 3.23 'teki üçgen ve kare simgeleri bir ve daireleri başka veri takımı olarak kabul ederek işlem yapılmıştır. Yaklaşımın Şekil 3.24 'te verilen sonuçları: daireler $a = 0,279$; $b = 0,00342$; $c = 8,078$ kV/cm; üçgenler ve kareler $a = -1,2$ (burada a parametresi girilmemiştir ancak sabittir, girildiğinde küçük elektrik alan için iyi temsil edilmemektedir); $b = 1,391$; $c = 9,846$ kV/cm.



Şekil 3.24. Fotolüminesans pik şiddetinin elektrik alanla değişimi ($\lambda = 624$ nm, $E = 0$). Burada, Şekil 7.4.3.2.'de verilmiş olan üçgenler ve kareler (\square , \blacksquare , \triangle , \blacktriangledown) bir veri takımı olarak kabul edilirken, daireler (\bullet , \circ) başka bir veri takımı olarak alınmıştır. Dolu çizgiler $I = a + b \times \exp ((E / c)^2)$ analitik ifadesine göre hesaplanmış sonuçlardır. Fit sonuçları: kareler $a = 0,279$; $b = 0,00342$; $c = 8,078$ kV/cm; üçgenler ve kareler $a = -1,2$ (burada a parametresi girilmemiştir ancak sabittir, girildiğinde küçük elektrik alan için iyi temsil edilmemektedir); $b = 1,391$; $c = 9,846$ kV/cm.

Artan elektrik alanda fotoluminesans bandı sadece şiddet olarak büyümemiş, Şekil 3.25'te görüldüğü gibi kesin olarak algılanabilen bir kırmızı-kayması göstermiştir. Önce “hızlı” çevrim ölçümler için sonuçları incelemek gerekmektedir.



Şekil 3.25. Elektrotlar arasında fotoluminesans bantının pozisyonu. Spektral pik pozisyonlarının deneysel verileri Gaussian dağılıma oturtularak elde edilmiştir. Sembollerin anlamı Şekil 3.23 'te verildiği gibidir.

a) ‘hızlı’ çevrim ölçümleri

Bu çalışmada fotoluminesans pik pozisyonlarının kırmızı-kayması kristalin optik *c*-eksenine uygulanan elektrik alan doğrultusuna zıt yöndedir ve literatür ile uyumludur (Fan ve ark., 2002). Bizim deneylerimizde elde edilen kırmızı-kaymanın büyüklüğü literatür sonuçlarına göre (Fan ve ark., 2002) daha büyüktür. Uygulanan en büyük alan kuvveti olan 1×10^5 V/cm'de, 622 nm de yer alan fotoluminesans bandı ((Fan ve ark., 2002)'te pik 3 olarak işaretlenmiştir) sadece 0,85 nm (3 meV) kadar kaymışken bizim deneylerimizde bu kayma 4,1 nm (12 meV) dir ve $2,3 \times 10^4$ V/cm (Şekil 3.24 'te ○ ve ● ile işaretlenmiştir) değerindeki düşük elektrik alanda gözlemlenmiştir. Bu sonuç, kristalin optik eksenine

doğrultusunda uygulanan elektrik alanın fotoluminesans bandının pik pozisyonu üzerinde elektrik alanın zıt doğrultuda uygulanmasına göre daha kuvvetlidir.

Bizim deneylerimizde kaydedilen fotoluminesans pik pozisyonunun spektral kayması aşağıdaki eşitlikte verilen Franz-Keldysh band kayması ile kıyaslanabilir (Tjagaj, 1980):

$$\Delta E_g = \{3h \times |e| \times E / 8 (\sqrt{2} \cdot \mu)\}^{2/3} \quad (3.2)$$

Burada h - Planck sabitidir; $\mu = (m_e \times m_h) / (m_e + m_h)$ indirgenmiş etkin kütle; m_e ve m_h sırasıyla elektronlar ve boşluklar için etkin kütleler; e - elektron yükü; E - uygulanan elektrik alanıdır.

Denklem (3.2) kullanılarak, $2,3 \times 10^4$ V/cm'lik elektrik alanındaki bant aralığının kayması hesaplandı. Deneylerimizde elektrik alanı c eksenini yönünde uygulandığından, bu eksen boyunca indirgenmiş etkin kütle değeri olarak (Brebner,1964, Monkhorst ve Schlüter, 1973]'de verilen $\mu_{e//} = 0,12 m_o$ değerini kullandık. Hesaplanan kayma değeri 8 meV'dir ve $2,3 \times 10^4$ V/cm'lik (sıfır elektrik alandaki $E_o = 1,988$ eV fotoluminesans enerji pik pozisyonu ile $2,3 \times 10^4$ V/cm'deki $E_{field} = 1,976$ eV pozisyon arasında kalan fark olarak hesaplanmıştır) elektrik alan ile elde edilen deneysel 12 meV ile oldukça uyumludur. Sıfır elektrik alandaki ($E_o = 1,988$ eV) fotoluminesans bandı pik pozisyonunun, deneysel ϵ - GaSe için direkt serbest eksitonların enerjisi $E_{exc}^d = 2,001$ eV (Maschke and Levy, 1983) ile uyumunu belirtmek gerekmektedir. ΔE_g için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki fark, eksiton tepe konumlarının kırmızıya kayması, kristallerin elektrik alanında ısınması (bu mekanizma (Tajalli, 1996) önerilmiştir) ve Franz-Keldysh mekanizmasından kaynaklanmaktadır. Bu farklılık, bizim ve (Tajalli, 1996) makalesinde kullanılan kristallerin farklı kalitelerinden kaynaklanmaktadır (bizim kristallerin dirençleri $10^3 - 10^6 \Omega$ aralığındadır).

b) “yavaş” çevrim ölçümleri

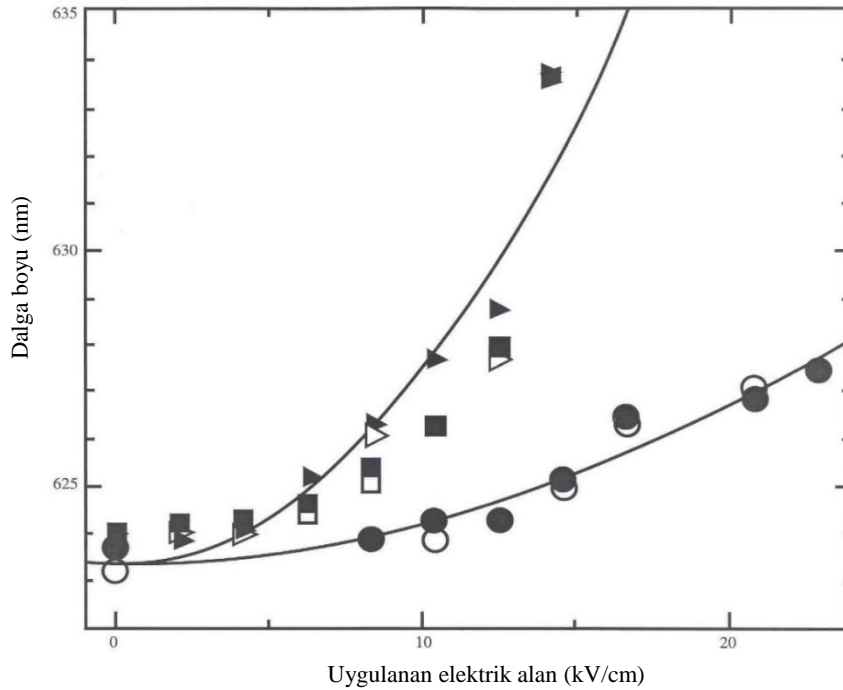
Şekil 3.25 'te gösterdiği gibi, sıfır ($E_o = 1,989$ eV) ve $14,3$ kV/cm ($E_{field} = 1,957$ eV) elektrik alanlarında fotoluminesans pik pozisyonunun kayması 32 meV dir. Bu değer (3.2) denkleminde hesaplanandan değerden dört kat daha yüksektir ve (Srivastava, 1990, Sulewski, 1992) 'de ilk kez rapor edilen 1 kV/cm elektrik alanda absorpsiyon kenarının 63

meV değerindeki geniş kırmızı kaymasından yaklaşık iki kat daha küçüktür. ”Yavaş” çevrim ölçümlerindeki böyle büyük bir kayma Joule ısınması nedeniyle ortaya çıkan optik özelliklerdeki (geçirgenlik) değişim ile açıklanabilir (Segura ve ark., 1991, Sulewski, 1992). Numuneye 15 dakika boyunca uygulanan elektrik alan ısınma etkisini desteklemektedir ve uygulanan elektrik alan band aralığını spektrumun kırmızı tarafına kaydırır. Bu nedenle sabit elektrik alanda “yavaş” ölçümler “hızlı” ya göre daha büyük bir kayma vermektedir.

Şekil 3.25 'te verilen üçgen ve kareleri bir veri seti ve daireleri ikinci bir veri seti olarak kabul ettik. Her iki seti elektrik alanın kuadratik fonksiyonuna bağlanmıştır:

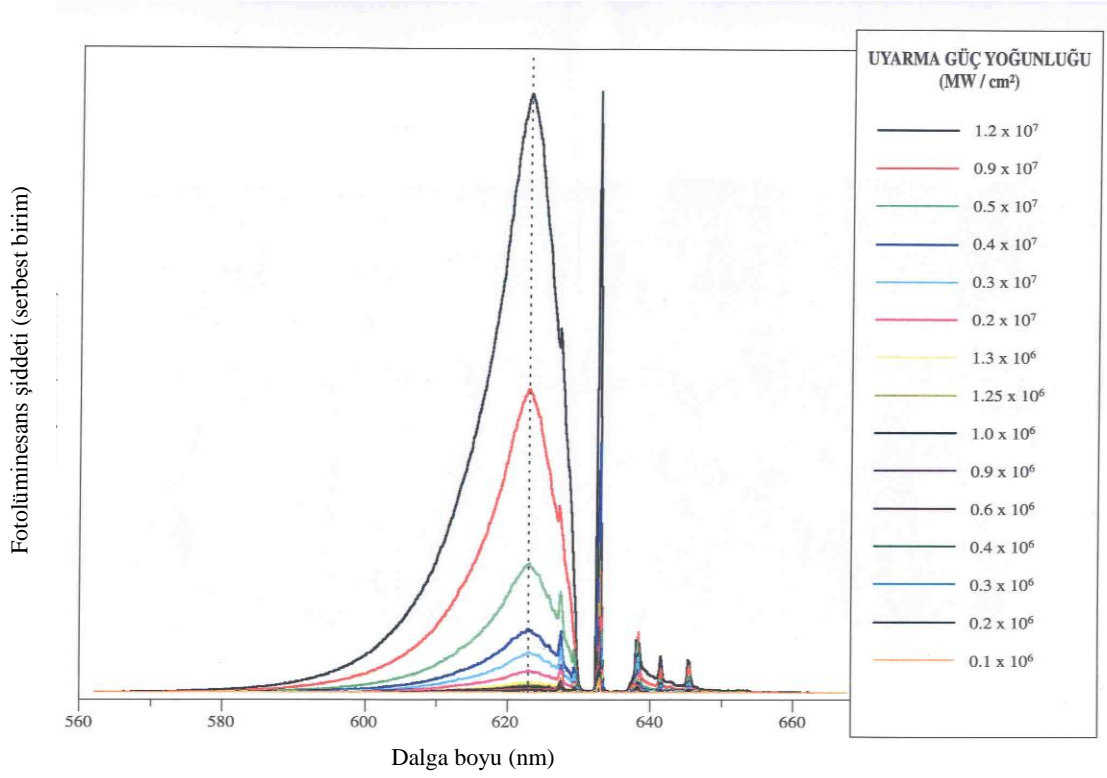
$$\lambda = \lambda_0 + a \times E^2 \quad (3.3)$$

Şekil 3.26 'da bu yaklaşımın sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre üçgenler ve kareler $\lambda_0 = 623,31$ nm; $a = 0,0418$ nm/(kV/cm)²; daireler $\lambda_0 = 623,36$ nm; $a = 0,00835$ nm/(kV/cm)² dir.



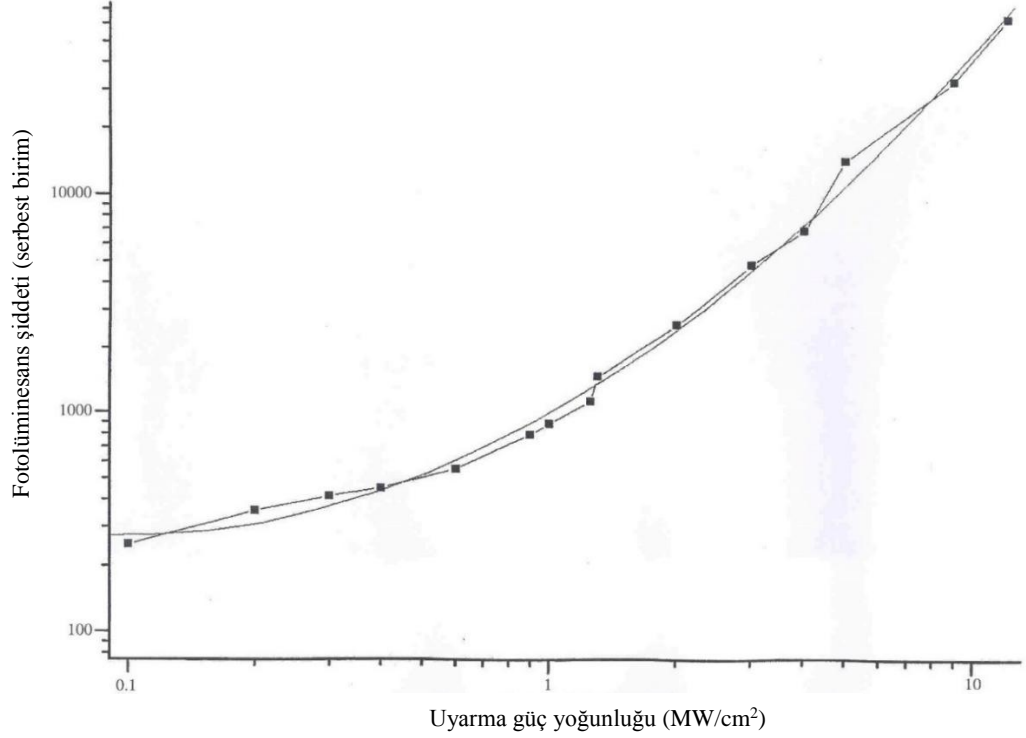
Şekil 3.26. Her iki veri seti için (”hızlı” ve ”yavaş” tür ölçümler) elektrik alanın dalga boyu ile değişimi

Şekil 3.27 'de uygulanan elektrik alan olmadığında oda sıcaklığında GaSe kristali üzerinde farklı uyarma güç yoğunluklarında alınan fotoluminesans spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 3.27. GaSe kristalinin sıfır elektrik alanında ölçülen farklı uyarma yoğunluklarında oda sıcaklığında fotoluminesans spektrumları. Ölçümler 15 farklı optik yoğunluk filtreleri (OD) ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla OD 0 ($1,2 \times 10^7$ W/cm²), OD 0,15 ($0,9 \times 10^7$ W/cm²), OD 0,3 ($0,5 \times 10^7$ W/cm²), OD 0,45 ($0,4 \times 10^7$ W/cm²), OD 0,6 ($0,3 \times 10^7$ W/cm²), OD 0,75 ($0,2 \times 10^7$ W/cm²), OD 0,9 ($1,3 \times 10^6$ W/cm²), OD 1,0 ($1,25 \times 10^6$ W/cm²), OD 1,05 ($1,0 \times 10^6$ W/cm²), OD 1,15 ($0,9 \times 10^6$ W/cm²), OD 1,3 ($0,6 \times 10^6$ W/cm²), OD 1,45 ($0,4 \times 10^6$ W/cm²), OD 1,6 ($0,3 \times 10^6$ W/cm²), OD 1,75 ($0,2 \times 10^6$ W/cm²), ve OD 1,9 ($0,1 \times 10^6$ W/cm²) filtreleri kullanılmıştır.

Şekil 3.28 'de Şekil 3.26 'daki fotoluminesans bandının maksimum şiddeti ile uyarma şiddeti değişimi gösterilmiştir.



Şekil 3.28. GaSe numunenin $E_{laser} \perp c$ geometrisinde (E_{laser} – lazer ışığının elektrik alan vektörüdür, $\lambda = 632,8$ nm) sıfır elektrik alanda oda sıcaklığında uyarma güç yoğunluğunun fotoluminesans şiddeti ile değişimi.

Bu noktalar Şekil 3.26 'daki verilerin Gaussian dağılımının fit edilmeleriyle elde edilmiştir. Diğer dolu çizgi ise aşağıdaki eşitliğe fit işlemi sonucudur.

Noktalar Şekil 3.27 'deki verilerin Gaussian dağılımına fit edilen değerlerdir. Diğer dolu çizgi $I = A + B_1 \times X + B_2 \times X^2$ eşitliğine fit sonucudur. Fit denklemi: $A = 15,80351$, $B_1 = -5,3767$, $B_2 = 0,54067$, $X =$ optik uyarma güç yoğunluğu.

$$I = A + B_1 \times X + B_2 \times X^2 \quad (3.4)$$

Buna göre ışımının şiddetinin uyarma yoğunluğuna bağlılığı yaklaşık olarak ikinci mertebededir. Bu çalışmadaki kırmızı fotoluminesans mekanizmasındaki ikinci harmonik oluşumu fotoluminesans bandının yoğunluğunun ikinci mertebeden olan bağlantısı ile uyumludur. Bu bağlantı, ikinci harmonik oluşumunun He-Ne yüksek lazer uyarma yoğunluğunda 316,4 nm dalga boyunda (enerji ESH = 3,92 eV, SH-ikinci harmonik)

morötesi fotonlarını oluşturduğu mekanizmayı desteklemektedir. Yaratılan fotonlar kristalde soğrulur ve elektronları iletkenlik bandındaki yüksek bir enerji seviyesine uyarır. İletkenlik bandının tabanına relaksasyondan sonra elektronlar ve boşluklar doğrudan Wannier eksitonlarını⁸ oluştururlar ve kırmızı fotoluminesans fotonlarının emisyonu ile rekombine olurlar. Burada, numunenin farklı noktalarında ölçülen fotoluminesans spektrumlarının uyarma gücü ile bağlantısı hemen hemen aynıdır. Bu sonuç kırmızı fotoluminesans mekanizmasında ikinci harmonikin oluşumunu desteklemektedir, çünkü Bridgman yöntemiyle büyütülmüş numunelerin ağırlıklı ϵ - tipi olduğu daha önce rapor edilmiştir (Fan ve ark., 2002, Maschke, 1983, Basov ve ark., 1965, Kador ve ark., 1996, Kador ve ark., 1997, Perez Leon ve ark., 2005].

3.4. GeSe (Germanyum Selenit)

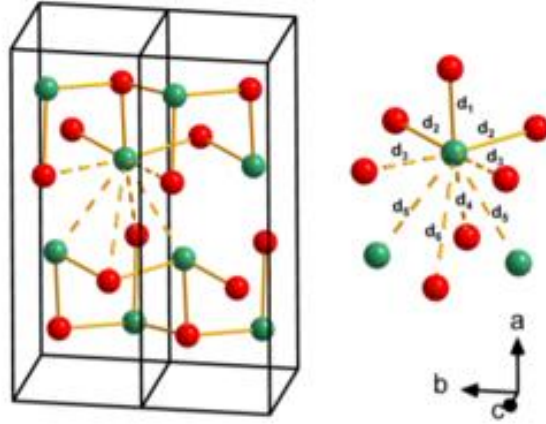
Germanyum Selenit (GeSe) tabakalı yarıiletken ilginç elektronik, optik ve dinamik özelliklere sahiptir. GeSe ve ona benzer bileşikler (GeS, SnS, SnSe) yakın kızılötesi aralıkta fotodetektörler, lazerler, filtreler ve soğurucular olarak kullanılır. GeSe, 1,1 eV dolaylı bant aralığına sahip bir yarı iletkenidir ve katmanlar van der Waals etkileşimleri ile birbirine bağlanır. Ortorombik kristal simetriye sahip siyah kristal toz olarak bulunur (Şekil 3.29). 650 ° C sıcaklıkta kübik NaCl yapısına dönüşür.



Şekil 3.29. GeSe kristali

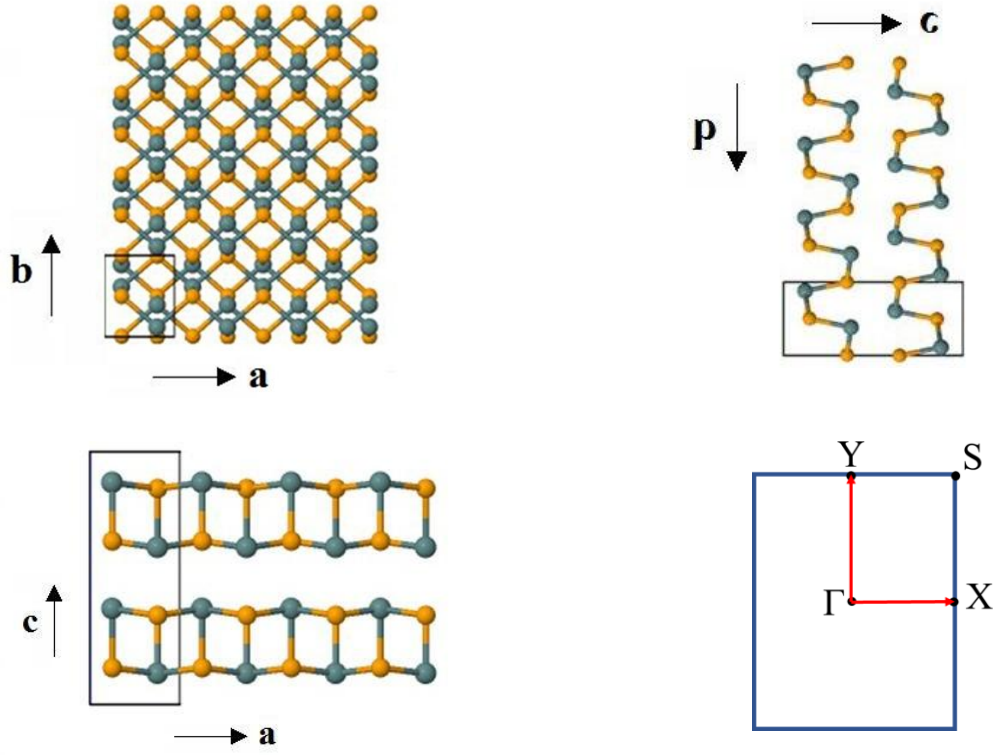
GeSe'in kristal yapısı Şekil 3.30 'da gösterilmektedir.

⁸ Bir eksiton, elektrostatik Coulomb kuvveti tarafından birbirine çekilen bir elektronun ve bir elektron deliğinin bağlı halidir. Bir eksitonun yarıçapı birkaç birim hücreye yayıldığında, buna Wannier eksiton denir.



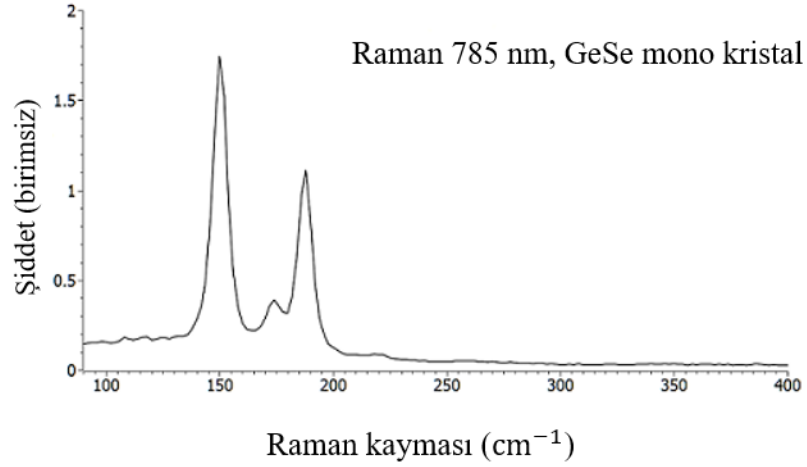
Şekil 3.30. GeSe'in kristal yapısı. Yeşil ve kırmızı atomlar sırasıyla Ge ve Se'ne karşılık gelir (Sist ve ark., 2017)

GeSe, ortorombik hücre yapısına sahip iki boyutlu tabakalı yarı iletken bir kristaldir ve ortam koşullarında *Pnma*, No. 62 (D_{16}) uzay simetri grubuna aittir (Mukherjee ve ark., 2013). GeSe bileşiği için hesaplamalarımızda temel parametreleri olarak kullanılan kristal hücre parametreleri sırasıyla $a = 4,414 \text{ \AA}$, $b = 3,862 \text{ \AA}$ ve $c = 10,862 \text{ \AA}$ dir (Hashimzade ve ark., 2015). GeSe kristalin yapısındaki atomların ve hücre vektörlerin farklı bakış açılarından pozisyonları Şekil 3.31 'de sunulmuştur. “*c*” ekseninde bulunan kurucu atomların fraksiyonel koordinatları $\pm (x; \frac{1}{4}; z)$ ve $\pm (\frac{1}{2} - x; \frac{3}{4}; \frac{1}{2} + z)$ olarak tanımlanabilir (Hashimzade ve ark., 2015, Hsueh, 1995). GeSe'in ilkel birim hücresi sekiz atom içerir ve “*c*” ekseninin yönüne dik olan iki bitişik çift tabaka oluşturur. Her çift tabakada atomlar kovalent olarak bağlanır ve GeSe kristalinin küçük kristalografik “*b*” ekseninin yönü boyunca bir zikzak yapısı oluşturur. Üstten bakıldığında GeSe yapısının altıgen olduğu görülmektedir. Diğer kristalografik yönde, yapı bir düzlem oluşmaktadır. Zikzak, düzlem ve üst uzaysal yapılar, Şekil 3.31 'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.31. Farklı görünümlerden $Pnma$ fazındaki optimize edilmiş GeSe atomik geometrisinin şematik gösterimi: (a) GeSe katmanının üstten görünümü (üstte), burada a ve b , kafesin parametrelerini temsil eder. Daha büyük yeşil toplar Ge metal atomlarını, Se atomları sarı toplarla işaretlenmiştir. Wigner-Seitz hücreleri düz çizgilerle gösterilir; (b) ve (c) GeSe'in zikzak ve koltuk yönleri boyunca optimize edilmiş geometrik yapısının yandan görünüşleri; (d) x - y düzlemindeki ilk iki boyutlu GeSe Brillouin bölgesi ve Γ (0, 0), X (0,5, 0), Y (0, 0,5) ve S (0,5, 0,5) ile yüksek simetriye sahip noktalar.

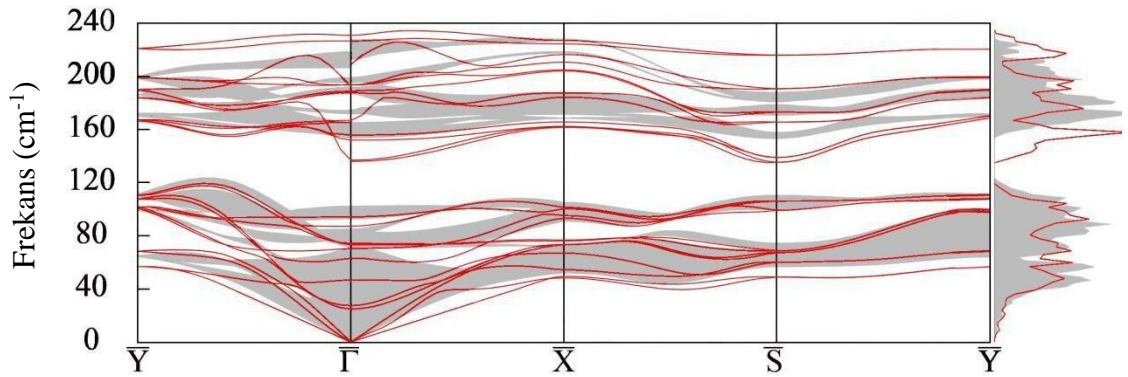
hqgraphene.com kütüphanesi için GeSe Raman değerlikleri Şekil 3.32 'de verilmiştir. Oda sıcaklığında 785 nm Raman sistemi ile ölçüm yapılmıştır. 150, 174 ve 188 cm^{-1} de Raman pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.32. GeSe monokristalinin Raman spektrumu (Hqgraphene, 2021)

(Hashimzade ve ark., 2014) çalışmasında GeSe'nun ab initio hesaplaması yapılmıştır (Şekil 3.33).

GeSe için Brillouin bölgesinin simetrik yönleri boyunca hesaplanan hacimsel fononlar (gri), yüzey fonon spektrumları (kırmızı) ve fonon yoğunluğu (sağda) Şekil 3.33 'te gösterilmiştir. Şekilde enerji boşlukları ve durumları, yansıtılan bölge yapıları, yerleştirilmiş durumların bulunduğu enerjiler gözükmemektedir.



Şekil 3.33. GeSe için hacimsel fononlar (gri), yüzey fonon spektrumları (kırmızı) ve fonon yoğunluğu (sağda) (Hashimzade ve ark., 2014)

Yüzey fonon durum spektrumunun önemli bir özelliği, Γ noktasındaki optik sürekliliğin üzerinde yüksek frekanslı yüzey modlarının ortaya çıkmasıdır. Yüzeydeki atomların bağlanmak için daha az yakın komşusu olduğundan, yüzeydeki bağlanma kuvvetleri ve kuvvet sabitleri hacimdakilerden daha küçüktür. Bu nedenle, yüzey modlarının hacim modlarına göre daha düşük frekanslara sahip olması beklenmelidir. Yatay dilim modu olarak Γ noktasından başlayan en düşük yüzey modu Rayleigh dalgasıdır (Hashimzade ve ark., 2014).

GeSe için Y, Γ , X ve S noktadaki yüzey fonon spektrumlarının frekansları Çizelge 3.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 3. 6. GeSe için yüzey fonon spektrumlarının frekansları (cm^{-1}) (Hashimzade ve ark., 2014)

Y	Γ	X	S	Y
57	0	49	49	57
68	27	55	60	69
98	46	68	68	99
100	63	73	99	100
107	73	76	106	107
112	87	92	135	112
166	94	95	140	169
170	137	100	165	172
185	156	162	173	184
189	166	184	192	189
199	188	188	215	200
221	193	204		221
	226	210		
	231	218		
		226		

3.4.1. Hesaplamadaki ayrıntılar

GeSe tabakalı bileşik için fonon saçılma eğrileri ve fonon durumlarının yoğunluğu, ABINIT simülasyon programı paket kodunun yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisinin ab initio hesaplamaları çerçevesinde düzlem dalga potansiyel yöntemi kullanılarak incelenmiştir (Gonze ve ark., 2002, Hashimzade ve ark., 2015). Bu atomik ölçekli simülasyonlar, aralarında boşluk bölgesi bulunan GeSe'nin atomik tabakadan oluşan yarı sonsuz kristal plakalara sahip bir süper hücre için gerçekleştirilebilir. Bir yüzeyin varlığı kristalin üç boyutlu periyodikliğini yok ettiğini ve hacimde bulunmayan ek yüzey etkilerine yol açtığı için, levha yönteminin yüzey etkilerini hesaba katmak için gerekli olduğu belirtilmelidir. Öte yandan, DFPT hesaplamaları için kullanılan Ge - Se atomik birimlerinin konumundaki periyodiklik, yalnızca x - y düzleminde tekrarlanır ve sonsuz GeSe kristalinin gerçek atom geometrisini yansıtmaz. Aslında, GeSe levhalarının boyutu sonludur ve sınırları vardır. Bu nedenle, GeSe levhalarındaki atomlar, sonsuz kristaldeki konumlarına kıyasla gevşektir.

GeSe'in yüzey fonon modlarının ayrıntılı incelenmesi için, iki atomik tabaka içeren, tekrarlanan plaka yapıları ile toplam beş farklı süper hücre modeli oluşturulmuştur. Bitişik levhalar, 13,72 Å kalınlığındaki boş bölgelerle ayrılmıştır. Sırasıyla dört Ge-Se-Se-Ge atom düzleminin sıralanmasından oluşan her katmanın kalınlığı 2,585 Å ve katmanlar arası mesafe 2,691 Å'dir. Bu nedenle, tek bir GeSe tabakasının toplam kalınlığı 7,86 Å'dır. İkili yarıiletken GeSe'nin fonon spektrumlarını simüle etmek için kullanılan periyodik tabakalı süper hücresi aynı zamanda ilkel bir hücrede 8 atom içermektedir ve bu nedenle titreşim serbestlik derecesi (yani fonon bantlarının sayısı) 24'tir. GeSe levhanın 2D periyodikliğe sahip optimize edilmiş süper hücre modelinin simetrisi, $Pnma$ 'nin bir alt grubu olan azaltılmış alan grubu yapı tipi $\overline{P21} / m$ (# 11) (Hashimzade ve ark., 2015, Hashimzade ve ark., 2014, Dresselhaus ve ark., 2008, Bradley, 1972] ile tanımlanmaktadır. Ab initio hesaplamaları, elektriksel olarak nötr olan GeSe tabakası üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu koşul, herhangi bir birim hücredeki toplam statik yükün sıfıra eşit olmasını gerektirmektedir.

Harmonik yaklaşım dahilinde GeSe'in fonon dağılım eğrilerini hesaplamak için, büyük süper hücrelerde bulunan diğer tüm atomların kartezyen yer değiştirmelerinin birim

hücredeki her bir atom üzerindeki oluşturdukları kuvvetlerden dinamik matris oluşturulmuştur. Fonon frekansları, her dalga vektöründe verilen dinamik matrislerin köşegenleştirilmesinden elde edilmiştir. GeSe'in atomik pozisyonları ve hücre parametreleri gradyan algoritması kullanılarak $\sim 0,5 \text{ meV} / \text{Å}$ altındaki kuvvetler için optimize edilmiştir. Hücre geometrisi, sabit birim hücre hacmi ile optimize edilmiş yapıların Vinet durum denkleminde uygulanmasıyla bulunmuştur. Değişim-korelasyon etkileşimi yerel yoğunluk yaklaşım şemasında açıklanmıştır (Goedecker ve ark., 1996). Kuvvet sabitlerini hesaplamak için, super hücrenin toplam enerjisi ve potansiyelleri, düzlem dalga tabanı setlerinin yerel yoğunluk yaklaşımı çerçevesinde hesaplanmıştır.

Korumalı potansiyeller olarak Hartwigsen-Goedecker-Hutter (HGH) potansiyelleri kullanılmıştır (Hartwigsen ve ark.,1998, Hashimzade ve ark., 2015]. Dalga fonksiyonlarının genişlemesi için, toplam enerjinin iyi bir uyumunu sağlayan 40 Ha'ya kadar enerjili düzlem dalgalar dahil edilmiştir. Hücrenin parametrelerine göre toplam enerji minimize edilerek denge yapısı belirlenmiş ve iç yapının parametreleri Hellmann-Feynman kuvvetleri kullanılarak optimize edilmiştir. Brillouin Bölgesi (BZ) üzerindeki entegrasyon, Monkhorst - Pack şemasına (Monkhorst and Pack, 1976) göre orijinden $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ yer değiştiren $4 \times 4 \times 1$ k ağ üzerinde gerçekleştirilmiştir. Tüm atomların minimum enerji durumuna dönmelerine izin verilmiştir. Dengedeki atomların pozisyonları, $\sim 0,01 \text{ Å}$ 'dan daha düşük bir sayısal belirsizlikle elde edilmiştir. Fourier dönüşümleri için ABINIT paketindeki ANADDB programı, BZ boyunca fonon modlarının dağılımını oluşturmak için kullanılmıştır; bu, fonon frekanslarının BZ üzerindeki çeşitli noktalarda hesaplanmasına izin vermiştir. Hesaplanan fonon durum yoğunluğunda rezonanslar, antirezonanslar, yasak bant aralığı ve yerleştirilmiş durumlar gözükmemektedir.

Lokalize yüzey durum ve rezonans yüzey bölgelerinde, kristallerin yüzey fonon saçılma eğrileri hacim bölgelerini içermektedir. Bu yüzeye dik yönde yer değiştiren öz durumlarıdır ve bunların enerjileri, sonsuz hacimli kristallerdeki durumların enerjilerine karşılık gelmektedir. Yüzey kristallerinin fonon spektrumunu elde etmek için, bir hacimsel kristalin fonon spektrumunu yüzeyin iki boyutlu BZ'sine yansıtmak gerekmektedir.

3.4.2. Hesaplama sonuçları

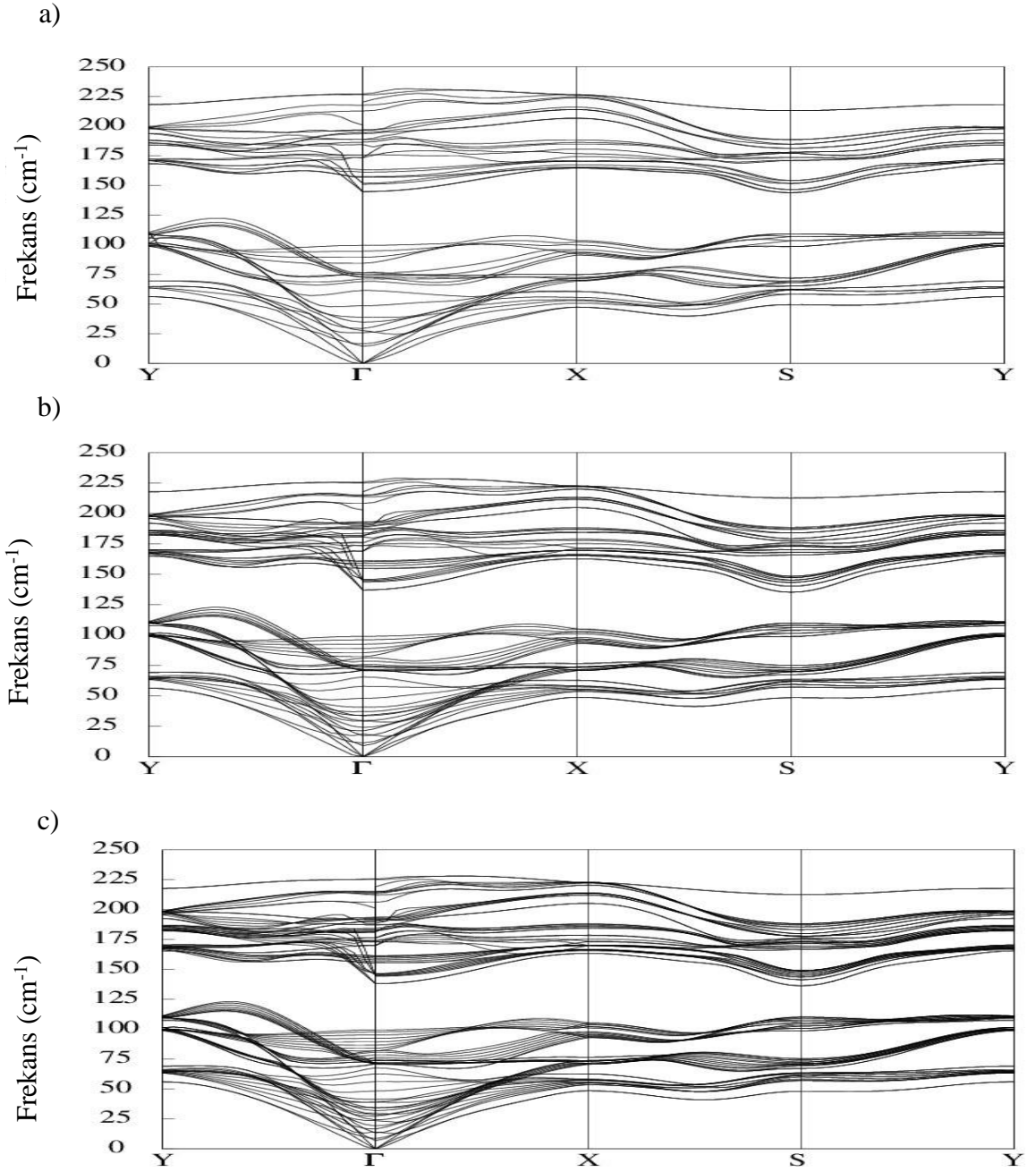
DFPT hesaplamalarının teorik sonuçlarını tartışmadan önce, (Dimitrevska,2011, Lakowicz, 2006) 'de bildirilen GeSe iki tabakalı levhalar için önceden hesaplanan fonon dağılım eğrilerini analiz etmek gerekmektedir. Yüzey modları ile birlikte GeSe'de BZ'nin çeşitli simetrik hatlar boyunca hacim fonon saçılma eğrileri, karşılık gelen yüzey - hacim modları ve fonon durum yoğunlukları *Şekil 3.33* 'te gösterilmiştir. *Şekil 3.33* 'te Brillouin bölgesinin yüksek simetrikli $\bar{\Gamma}$, X ve Y noktalarına yakın olan fonon spektrumlarının ayrıntılı bir görüntüsü, fonon rezonans durumlarının lokalize olduğu fonon enerji boşlukları ve enerji özellikleri sunulmuştur. Hesaplamalar, GeSe'in fonon spektrumundaki $\bar{\Gamma}$ noktasında optik sürekliliğin üzerinde yerleşen yüksek frekanslı yüzey fonon modlarının görünümünü vermektedirler. Yüzey titreşim modları, *Şekil 3.33* 'nün sağ tarafında sunulan fonon durumlarının (DOS) yoğunluğunda gözükmektedir. *Şekil 3.33* 'te sunulan sonuçlardan, $\bar{\Gamma}$ noktasına yakın yüzey fonon dallarının GeSe'in akustik ve optik fonon dallarından ayrıldığını açıkça görebiliriz. *Şekil 3.33* 'te görüldüğü gibi, GeSe'nin yüzey fonon modları, sırasıyla 100 cm^{-1} ve 160 cm^{-1} lik frekanslar aralığında gözlenen hacimsel enine optik (TO) ve boyuna optik (LO) fonon dalları arasında gözükmektedir.

Kristalin yüzeyindeki atomlarının dinamik özellikleri, hacimdeki atomlardan önemli ölçüde farklıdır çünkü yüzey alanını kaplayan her atom, hacim içinde bulunan aynı atomdan daha az sayıda yakın komşu atom içermektedir. Yüzeydeki atomlar arasındaki kuvvetlerin ve kuvvet sabitlerinin titreşim dinamikleri hacimdekilerden farklı bağlanmalardan dolayı daha küçüktür. Bu nedenle, kuvvet sabitleri hesaplamalarında, GeSe'in iki tabakalı levhasının Γ noktasının yüzeyinde meydana gelen yüzey fonon modlarının frekanslarının son derece yüksek değerler sergilemesi şaşırtıcıdır. Mevcut hesaplamamız, bağ uzunluklarının yapısal optimizasyon değişimi ve yüzey hücresinin her iki tarafına yerleştirilen etkileşimli atomlar arasındaki kimyasal bağ konfigürasyonlardan dolayı yüzey atomları arasındaki etkili kuvvet sabiti büyüklükleri fark edilir şekilde artmaktadır.

Şekil 3.33 'te sunulan simülasyon veriler, GeSe'in iki tabakalı levhasının geometrik optimizasyonundan sonra, yüzeydeki ve hacimdeki tüm atomlar tamamen gevşediğinde, en kararlı ortalama dikey kimyasal bağ uzunluğunu göstermektedir. Levhanın vakum bölgesine yakın stoikiometrik yüzey içindeki Ge - Se atomların arasındaki mesafe 2,48 Å olarak belirlenmiştir (Hashimzade ve ark., 2015, Hashimzade ve ark., 2014). Bu mesafe, hacimdeki Ge - Se atomları ile karşılaştırıldığında daha kısa olduğu bulunmuştur (hacimdeki mesafe 2,51 Å veya yaklaşık% 1,25 daha büyük). Teorik olarak hesaplanan, hem yüzey hem de hacimdeki Ge - Se atomlar arasındaki ortalama mesafeler çok benzerdir ve 2,58 Å değerine eşittir. Kimyasal bağ uzunluğundaki bu özellik, Γ noktasındaki GeSe'nin optik hacim eğrilerin üzerindeki daha yüksek frekanslı yüzey fonon modlarının görünümünü açıklayabilir (*Şekil 3.33*) (Hashimzade ve ark., 2014, Mukherjee ve ark., 2013).

Bir sonraki aşamada 4, 6 ve 8 tabaka vakumla ayrılmış GeSe'nin kristal düzlemlerinden oluşan kalın levhalar için fonon saçılma modlarının temel prensip hesaplamalarının sonuçları sunulacaktır. Artan atomik katman sayısı ile fonon saçılma eğrilerinin değişimi, özellikle daha fazla atomik katmana sahip ultra ince GeSe örneğinin, uygun ince film teknolojileri kullanılarak üretilebileceği gerçeği göz önüne alındığında önemlidir. Ayrıca, iki boyutlu GeSe malzemelerinin titreşim özelliklerinin levhanın kalınlığına göre değişimi şimdiye kadar çalışılmamıştır.

Birinci Brillouin bölgesinin çeşitli yüksek simetrik yönleri boyunca (Γ - \bar{X} , $\bar{\Gamma}$ - \bar{Y} ve X - \bar{S}) farklı dalga vektörleri için GeSe'in artan sayıda atomik tabakaları ile fonon saçılma eğrilerinin DFPT simülasyonlarının sonuçları *Şekil 3.34* 'te sunulmuştur. Çalışmalar, yalnızca çift sayıda GeSe atomik tabakadan oluşan farklı GeSe levhalarının titreşim durumları üzerinde yoğunlaşmıştır.



Şekil 3.34. Farklı çok katmanlı GeSe levhaları için öngörülen toplu fonon bant yapısı ile karşılaştırmalı olarak DFPT tarafından hesaplanan GeSe'nin teorik fonon dağılım eğrileri: (a) dört atomik katman levhası; (b) altı atomik katman levhası; (c) sekiz atomik katman levhası.

İki boyutlu kristalin (GeSe gibi) titreşim modlarının dispersiyon özelliklerinin levhadaki tabaka sayısının tek veya çift olmasına bağlı olduğu bilinmektedir (Mukherjee ve ark., 2013). Farklı GeSe levhalarında çift sayıda atomik tabaka seçmemizin nedeni, tek sayıda olması durumunda, Ge iyonunun konumunun inversiyon simetrisi merkezini temsil etmesidir, çift sayı olduğunda bu simetri merkezi yoktur. Seçilen levha kalınlıklarının sayısındaki artışa bağlı olarak yüzeyin fonon durumlarının gelişimi, Şekil 3.33 'te sunulan verilerle karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3. 7. 4 tabakalı GeSe'in frekansları (cm^{-1}) (Şekil 3.34. a))

Y	Γ	X	S	Y
56	0	47	48	54
64	15	51	60	64
68	25	59	68	68
99	27	70	71	99
106	35	74	97	106
111	38	91	103	109
167	48	99	143	169
172	59	103	146	172
185	74	167	152	185
193	83	170	170	195
199	88	176	173	199
219	92	181	178	219
	99	187	181	
	144	207	185	
	152	213	189	
	158	225	213	
	163			
	175			
	184			
	189			
	195			
	213			
	219			
	228			

Çizelge 3.8. 6 tabakalı GeSe'in frekansları (cm^{-1}) (Şekil 3.34. b))

Y	Γ	X	S	Y
55	0	47	47	56
63	10	53	56	63
68	17	58	62	68
99	20	62	66	99
110	23	69	74	108
165	26	72	98	165
168	29	75	101	168
183	34	93	104	183
186	37	96	108	186
196	40	101	135	191
199	47	104	139	196
218	58	162	144	218
	65	166	148	
	71	171	166	
	74	175	169	
	78	178	174	
	81	184	178	
	89	187	184	
	92	205	188	
	95	212	212	
	98	220		
	136	223		
	174			
	177			
	181			
	187			
	190			
	208			
	215			
	226			

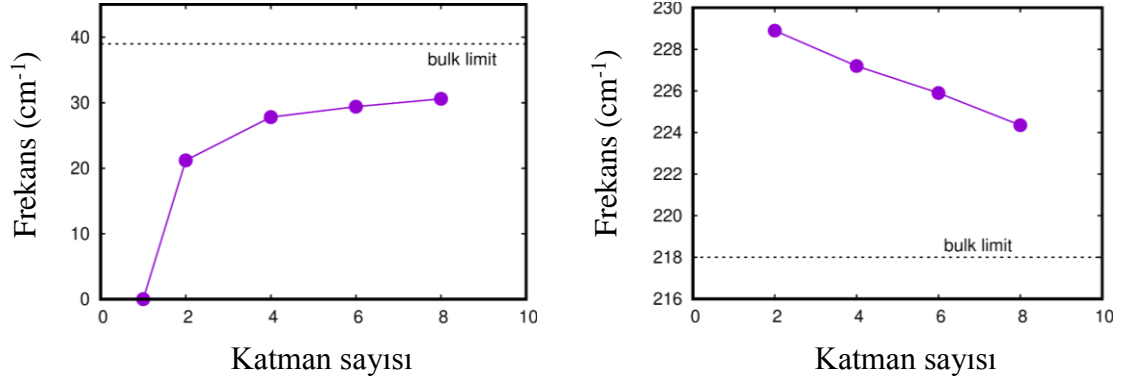
Çizelge 3.9. 8 tabakalı GeSe'in frekansları (cm^{-1}) (Şekil 3.34. c))

Y	Γ	X	S	Y
56	0	47	47	53
63	5	53	56	62
68	13	56	60	66
99	17	61	65	98
110	22	70	68	109
166	25	75	73	163
169	28	93	97	168
183	32	96	107	181
186	37	100	135	184
192	39	103	139	193
198	48	162	144	196
218	55	165	147	216
	61	168	165	
	66	173	171	
	70	178	176	
	73	184	186	
	81	205	212	
	85	212		
	89	221		
	92			
	98			
	139			
	145			
	155			
	160			
	169			
	173			
	176			
	181			
	187			
	192			
	207			
	214			
	225			

Şekil 3.34, farklı sayıda GeSe tabakasından oluşan tamamen gevşemiş levhalar için hesaplanan fonon saçılma oranlarının karşılaştırmasını sunmaktadır. Atomik tabaka sayısı arttıkça ve levha kalınlaştıkça, özellikle $\Gamma-X$ ve $\bar{\Gamma}-Y$ yönleri boyunca fonon dallarının sayısının arttığı görülmektedir. İki ve çok tabakalı GeSe plakalarının fonon dağılım modları arasındaki temel fark, artan tabaka sayısı ile önemli ölçüde artan optik dal sayısıdır. GeSe'nin hücre dinamikleri, hacim fonon dağılımlarına yaklaşmaktadır. Lokalize fonon modları, tabakaların yüzeyinden sarkan bağların titreşimlerinden dolayı yüzey / hacim oranının azalması üzerine hacim kenarlarına doğru kaymaktadır. Bu modlar, iki komşu yüzey arasındaki etkileşim nedeniyle biraz farklı frekanslara sahiptir. Levhanın kalınlığı arttığında, frekans farkı sıfıra yaklaşmaktadır, bu varsayım sonsuz bir levha için sınırlayıcı durumdur. Ayrıca, yasak boşlukta yüzey fononları olmasına rağmen fonon dallarının alt ve üst grupları arasındaki boşluk hacim değerine yaklaştıkça artmaktadır. Hacim alanında görünen fonon modları da yerleştirilmiştir. $\bar{\Gamma}$ noktasında hesaplanan yüzey fonon dağılım eğrileri *Şekil 3.33* 'te gösterilenlere benzerdir. Yüzey fonon modu frekansları aynı aralıktadır ve eğimleri $\bar{\Gamma}$ noktasının her iki tarafında neredeyse eşit görünmektedir ($\Gamma-X$ ve $\bar{\Gamma}-Y$ simetri yönleri), dik ve zikzak yönleri boyunca GeSe kristalinin örgü titreşim modlarına karşılık gelmektedir. Mevcut sonuçların *Şekil 3.33* 'te gösterilen önceden hesaplanmış fonon saçılma oranları ile karşılaştırılması, yüzey tabakasındaki fonon dalları için tatmin edici bir genel uyum ortaya koymaktadır.

Tabakalar arası titreşim modları olarak bilinen optik fonon dağılımlarının düşük frekanslı kısmı, yalnızca kovalent ve van der Waals kuvvetlerinin dahil olduğu tabaka düzlemindeki kayma ve sıkıştırma hareketlerini yansıtmaktadır. Tabakalardaki optik modlar, atomik tabakaların hareketi sırasında genel bir yük nötrlüğü bozulmasının bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Tabakalar arasındaki optik fononların frekansları, akustik modlar ve düşük optik fonon dalları arasındaki frekans farkı mevcuttur. Optik fononun $\sim 125 \text{ cm}^{-1}$ üzerindeki dalları, levha yüzeyine dik atomların düzlem içi kayma yer değiştirmeleriyle ilgilidir ve tabaka sayısından bağımsızdır. Bu doğrultuda, van der Waals'ın kuvvetleri pratikte ihmal edilebilir düzeydedir. Ara tabakanın frekansları ve en yüksek düzlem içi optik

fonon dalları, GeSe levhasının kalınlığının bir fonksiyonu olarak BZ'nin Γ noktasında (levhadaki atomik tabaka sayısı olarak) Şekil 3.35. (a) ve (b) 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.35. Farklı GeSe levha kalınlıkları için Brillouin bölgesinin Γ noktasında bulunan yüzey fonon modlarının frekansları: (a) Brillouin bölgesinin merkezindeki en yüksek yüzey fonon frekansların atomik katman sayısı ile değişimi (b) Levha kalınlıklarının bir fonksiyonu olarak en düşük yüzey fonon frekansların (Rayleigh yüzey modu) atomik katman sayısı ile değişimi.

Çizelge 3.10'da GeSe için yüzey fonon frekansların literatürdeki sonuçlarla karşılaştırmasını sunmaktadır. Bu çizelgeye bakıldığında, literatürdeki sonuçlar bu çalışmadaki sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.10. GeSe için ölçüm sonuçlarının literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılması

Y	Γ	X	S	Y
57 [Hashimzade ve ark., 2014] 56 * 55 ** 56 ***	0 [Hashimzade, ve ark.,2014] 0 * 0 ** 0 *** 0 [Gashimzade ve ark.,2013]	49 [Hashimzade, ve ark.,2014] 47 * 47 ** 47 *** 48 [Gashimzade ve ark.,2013]	49 [Hashimzade, ve ark.,2014] 48 * 47 ** 47 *** 50 [Gashimzade ve ark.,2013]	57 [Hashimzade, ve ark.,2014] 54 * 56 ** 53 ***
68 [Hashimzade, ve ark.,2014] 64, 68 * 63 ** 63, 68 *** 61 [Gashimzade ve ark.,2013]	27 [Hashimzade, ve ark.,2014] 27 * 26 ** 28 ***	55 [Hashimzade, ve ark.,2014] 51, 59 * 53 ** 53, 56 *** 53 [Gashimzade ve ark.,2013]	60 [Hashimzade, ve ark.,2014] 60 * 62 ** 60 ***	69 [Hashimzade, ve ark.,2014] 68 * 68 ** 66 *** 66 [Gashimzade ve ark.,2013]
98 [Hashimzade, ve ark.,2014] 99 * 99 ** 99 *** 97 [Gashimzade ve ark.,2013]	46 [Hashimzade, ve ark.,2014] 48 * 47 ** 48 *** 39 [Gashimzade ve ark.,2013]	68 [Hashimzade, ve ark.,2014] 70 * 69 ** 70 *** 66 [Gashimzade ve ark.,2013]	68 [Hashimzade, ve ark.,2014] 68 * 66 ** 68 *** 66 [Gashimzade ve ark.,2013]	99 [Hashimzade, ve ark.,2014] 99 * 99 ** 98 *** 99 [Gashimzade ve ark.,2013]
100 [Hashimzade, ve ark.,2014]	63 [Hashimzade, ve ark.,2014] 59 * 65 ** 61, 66 *** 68 [Gashimzade ve ark.,2013]	73 [Hashimzade, ve ark.,2014] 74 * 72 **	99 [Hashimzade, ve ark.,2014] 99 * 98 ** 97 *** 100	100 [Hashimzade, ve ark.,2014]
107 [Hashimzade, ve ark.,2014] 106 *	73 [Hashimzade, ve ark.,2014] 74 * 74 ** 73 *** 72 [Gashimzade ve ark.,2013]	76 [Hashimzade, ve ark.,2014] 75 ** 75 ***	106 [Hashimzade, ve ark.,2014] 103 * 104 ** 107 ***	107 [Hashimzade, ve ark.,2014] 106 * 108 **
112 [Hashimzade, ve ark.,2014] 111 * 110 ** 110 *** 111 [Gashimzade ve ark.,2013]	87 [Hashimzade, ve ark.,2014] 88 * 89 ** 85, 89 ***	92 [Hashimzade, ve ark.,2014] 91 * 93 ** 93 *** 89 [Gashimzade ve ark.,2013]	135 [Hashimzade, ve ark.,2014] 135 ** 135 ***	112 [Hashimzade, ve ark.,2014] 109 * 109 ***
166 [Hashimzade, ve ark.,2014] 167 * 165 ** 166 ***	94 [Hashimzade, ve ark.,2014] 99 * 98 ** 98 ***	95 [Hashimzade, ve ark.,2014] 99 * 96 ** 96 ***	140 [Hashimzade, ve ark.,2014] 143, 146 * 144, 148 ** 139, 144 ***	169 [Hashimzade, ve ark.,2014] 169 * 165 ** 168 ***
170 [Hashimzade, ve ark.,2014] 172 *	137 [Hashimzade, ve ark.,2014] 144 *	100 [Hashimzade, ve ark.,2014] 103 *	165 [Hashimzade, ve ark.,2014] 170 *	172 [Hashimzade, ve ark.,2014] 172 *

169 *** 170 [Gashimzade ve ark.,2013]	136 ** 139 ***	101, 104 ** 100 *** 104 [Gashimzade ve ark.,2013]	169 ** 165 *** 168 [Gashimzade ve ark.,2013]	
185 [Hashimzade, ve ark.,2014] 185 * 183, 186 ** 183, 186 ***	156 [Hashimzade, ve ark.,2014] 158 * 155 *** 154 [Gashimzade ve ark.,2013]	162 [Hashimzade, ve ark.,2014] 167 * 162 ** 162, 165 *** 169 [Gashimzade ve ark.,2013]	173 [Hashimzade, ve ark.,2014] 173 * 174 ** 171 *** 172 [Gashimzade ve ark.,2013]	184 [Hashimzade, ve ark.,2014] 185 * 183 ** 181, 184 *** 187 [Gashimzade ve ark.,2013]
189 [Hashimzade, ve ark.,2014] 193 * 192 *** 190 [Gashimzade ve ark.,2013]	166 [Hashimzade, ve ark.,2014] 163 * 160, 169 *** 165 [Gashimzade ve ark.,2013]	184 [Hashimzade, ve ark.,2014] 181 * 184 ** 184 ***	192 [Hashimzade, ve ark.,2014] 189 * 188 ** 186 *** 185 [Gashimzade ve ark.,2013]	189 [Hashimzade, ve ark.,2014] 195 * 186, 189 ** 191 [Gashimzade ve ark.,2013]
199 [Hashimzade, ve ark.,2014] 199 * 199 ** 198 *** 199 [Gashimzade ve ark.,2013]	188 [Hashimzade, ve ark.,2014] 189 * 187 ** 181 ***	188 [Hashimzade, ve ark.,2014] 187 * 187 ** 188 [Gashimzade ve ark.,2013]	215 [Hashimzade, ve ark.,2014] 213 * 212 ** 212 *** 219 [Gashimzade ve ark.,2013]	200 [Hashimzade, ve ark.,2014] 199 * 196 ** 196 *** 196 [Gashimzade ve ark.,2013]
221 [Hashimzade, ve ark.,2014] 219 * 218 ** 218 ***	193 [Hashimzade, ve ark.,2014] 195 * 190 ** 192 *** 193 [Gashimzade ve ark.,2013]	204 [Hashimzade, ve ark.,2014] 207 * 205 ** 205 ***		221 [Hashimzade, ve ark.,2014] 219 * 218 ** 216 *** 219 [Gashimzade ve ark.,2013]
	226 [Hashimzade, ve ark.,2014] 219 * 215, 226** 214, 225 ***	210 [Hashimzade, ve ark.,2014] 213 * 212 ** 212 ***		
	231 [Hashimzade, ve ark.,2014] 228 * 228 [Gashimzade ve ark.,2013]	218 [Hashimzade, ve ark.,2014] 220 ** 221 *** 220 [Gashimzade ve ark.,2013]		
		226 [Hashimzade, ve ark.,2014] 225 * 223 **		

* Bu çalışmanın verileri (4 tabakalı)

** (6 tabakalı)

*** (8 tabakalı)

Teorik değerlendirmeler, nano ölçekli malzemelerdeki yüzey fonon modlarının aşığıdaki temel özelliklerini açıklamaktadır (Liu, 2020, Hayashi S. and Kanamori, 1982, Hayashi S. and Yamamoto, 1990): a) yüzey fonon modları TO ve LO modlarının frekansları arasındaki frekans aralığında konumlandırılmışlar; b) yüzey fonon modlarının frekansları, ortamın dielektrik sabiti arttıkça daha düşük frekanslara kaymaktadır; c) Nano parçacıklar tarafından dağıtılan elektromanyetik dalgaların şiddeti, nanopartiküllerin ortalama boyutu azaldıkça artmaktadır.

Bu çalışmada, GeSe tabakalı kalkojenitlerin yüzey fonon dağılım modları incelenmiştir. *Şekil 3.33* ve *Şekil 3.34* 'te gösterilen hesaplamalar GeSe'de yüzey fonon modlarının varlığını göstermektedir. Yüzey fonon frekansların hacim fonon frekansları TO ve LO arasında yer aldığı bulunmuştur.

GeSe'deki yüzey lokalize fonon modlarının diğer iki özelliği Helyum Atom Saçılımı (HAS), Yüksek Çözünürlüklü Elektron Enerji Kaybı Spektroskopisi (HREELS), Raman veya yüzeyde geliştirilmiş Raman spektroskopisi ölçümleri kullanılarak incelenebilir (Esser ve Richter, 2000, Hayashi ve Yamamoto, 1990, Politano, 2017). Yüzey fononlarının frekansı bir örnek ortamın dielektrik sabitinin değerine çok duyarlıdır. Örneğin, vakum koşullarında, hava, oksijen, nitrojen, helyum ve nadir gazlar atmosferinde veya gliserol, etanol, parafin yağı ve sıvı dielektrik ortamlarda incelenen birkaç GeSe ultra ince tabakanın Raman spektrumları yeni yarılmış tabakaların yüzey titreşim modlarına benzerdir. DFPT simülasyonlarımız, yüzeyin fonon dallarının GeSe levhalarındaki atomik katman sayısından bağımsız olduğunu göstermektedir. Mikromekanik bölünme tekniği kullanılarak numunenin kalınlığını azaltarak birkaç atomik tabakadan oluşan ultra ince GeSe numunelerinin hazırlanması oldukça mümkündür. Özellikle, dielektrik ortamının değişmesi nedeniyle ultra ince GeSe numunesinin temiz yüzeyindeki yüzey fonon modlarına karşılık gelen Raman sinyalinin frekansının aşığı doğru kaymasının değerini değerlendirmek ilginçtir. GeSe 'de yüzey fononunun düşük frekans kaymasının hesabı için bir sonraki ifade kullanılabilir (Hayashi S. and Kanamori, 1982, Hayashi ve Yamamoto, 1990), Liu ve ark., 2020):

$$\omega_s = \omega_{TO} \sqrt{[\epsilon_0 + \epsilon_m(1/L) - 1 / \epsilon_\infty + \epsilon_m(1/L) - 1]} \quad (3.5)$$

burada ω_s yüzey fonon frekansıdır, ω_{TO} hacimsel TO fonon modunun frekansıdır, ϵ_m örneğin bulunduğu ortamın dielektrik sabiti, ϵ_0 ve ϵ_∞ , GeSe'nin düşük ve yüksek frekanslı dielektrik sabitidir. Burada L , nanopartiküllerin (yüzey atomların) şekline bağlı olan form faktörü veya depolarizasyon faktörüdür ($0 < L < 1$). Küre şeklindeki bir yüzey atomları için L yaklaşık olarak 1/3'e eşittir. Çevreleyen ortamın yüzey fononlarının frekansındaki kırmızı kaymalar etkisinin sayısal hesabı için, düşük ve yüksek frekanslı dielektrik sabitleri ϵ_0 ve ϵ_∞ sırasıyla 1 ve 20 olarak alınmışlar (Shun – Chang ve ark., 2017). GeSe'nin yüksek frekanslı dielektrik sabiti ϵ_∞ , görünür kırılma indisinin değerini kullanılarak hesaplanmıştır (Shun – Chang ve ark., 2017). GeSe hacimsel kristalinin Raman spektrumundan, TO fonon moduna (Dwivedi, 2000, Fukunaga, 1971) karşılık gelen 200 cm^{-1} frekans kullanılmıştır. Denklem (3.5) ten, GeSe yüzeyindeki fonon frekansların, çevreleyen ortamın dielektrik fonksiyonunun etkisiyle kırmızı bölgeye kaymaları birkaç cm^{-1} olması gerekmektedir. Örneğin, GeSe'yi çevreleyen dielektrik ortamın gliserol ($\epsilon_m \sim 50$) olduğu düşünülürse, yüzey fonon modunun frekansı yaklaşık $10 - 12 \text{ cm}^{-1}$ 'lik bir kırmızı kayma gösterebilirken, etanol ($\epsilon_m \sim 7$) veya parafin yağında ($\epsilon_m \sim 2,5$) değerler yaklaşık $3 - 5 \text{ cm}^{-1}$ olacaktır. GeSe'in TO fonon moduna karşılık gelen 200 cm^{-1} Raman piki düşük frekans tarafında iyi tanımlanmış bir omuz görünümü verir. Ultra ince GeSe örneğindeki yüzey titreşim modları, yüksek çözünürlüklü ve hassas Raman mikrospektrometre kullanılarak Raman saçılma ölçümlerinden doğru bir şekilde tespit edilebilir.

GeSe kristalinin, GeS, SnS ve SnSe adlı izomorfik bileşikler dizisi ile birlikte, D_{2h}^{16} uzaysal simetri gruplu ortorombik bir kristal yapıya sahip olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, izovalent Se ve S kalkojen atomlarının hesaplanan atom büyüklükleri oldukça farklıdır. Se'nin ($\text{Se}^{2-} \sim 1,93 \text{ \AA}$ atom yarıçapı), GeSe kristalinin örgü bölgeleri içindeki S (atomik yarıçapı $\text{S}^{2-} \sim 1,62 \text{ \AA}$) atomları izovalent değişimi ile belirli $\text{GeSe}_{1-x}\text{S}_x$ katı çözeltileri tasarlamak mümkündür.

Şekil 3.33 ve *Şekil 3.34* 'te sunulan fonon dağılım eğrilerinin ayrıntılı bir analizi, hacimsel titreşim modlarının izdüşümü ile birlikte, yansıtılan hacimsel fonon bölgesinin üzerinde yerleşen en yüksek yüzeyli iki optik fonon dalını ortaya çıkarmıştır. *Şekil 3.33* ve *Şekil 3.34* 'ten görülebileceği gibi, yüksek frekanslı yüzey fonon modu, iki boyutlu BZ'nin

tüm simetri yönleri boyunca bir düzleşme göstermektedir. Sonuçlar, bu modun herhangi bir hacimsel fonon ile karışmadığını, ancak yalnızca \bar{S} noktasında dejenere hale geldiğini göstermektedir. BZ boyunca en üst yüzey fonon dalının neredeyse yok olan dağılımı, en üst yüzey tabakası fononlarının sert titreşim modları olduğunu açıkça göstermektedir. Bu en üst yüzey fonon modlarının aşırı düzlüğü, fonon durum yoğunluğunda bir zirveye yol açmaktadır. Aslında, üst yüzey fononları GeSe titreşim modlarının yüzeyinde bulunur ve GeSe levhalarındaki atomik tabaka sayısı ile önemli ölçüde değişmemektedir. Yüzeydeki fonon dallarının frekansları, Ge ve Se iyonlarının dik ve zikzak yönleri boyunca zıt hareketine bağlıdır.

Şekil 3.33 ve Şekil 3.34 'te gösterilen GeSe'nin hesaplanmış fonon bant yapılarının ayrıntılı bir analizi, en düşük frekanslı yüzey fonon modunun dispersiyon özelliklerinin daha karmaşık olduğunu ve en üstteki frekans dallarından büyük ölçüde farklı olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu en düşük frekanslı yüzey fonon modları, hem ince hem de kalın GeSe levhalarında gözükmektedir. Brillouin bölgesinin merkezindeki en düşük frekanslı yüzey fonon modu iki kat dejenere dir. $\bar{\Gamma}$ noktasından uzak bölgedeki düşük frekanslı fonon dallarının dağılım özellikleri de tüm GeSe levhaları için benzerdir. *Şekil 3.33 ve Şekil 3.34* 'e göre bu yüzey fonon dalları doğrusal olarak $\bar{\Gamma}$ noktasından \bar{Y} ve \bar{X} sınır noktalarına doğru dağılmıştır.

\bar{X} 'in bölge sınır noktasına yakın olan bu yüzey fonon dalları neredeyse düzdür ve hacimsel fonon dalları ile karışması nedeniyle delocalize olmuş yüzey fonon modlarına dönüşmektedir. \bar{S} noktasından $\bar{S} - \bar{X}$ ve $\bar{S} - \bar{Y}$ yönlerinde bu fonon dalları daha dağınıktır ve GeSe levhaların yüzeyinde lokalize olmuş fonon durumlarıdır.

Son olarak, $\bar{\Gamma}$ noktasındaki dağılımdan dolayı, Brillouin bölgesinin merkezindeki en düşük yüzey fonon dallarının GeSe levhalarında Rayleigh yüzey dalgası (Srivastava,1990, Wallis, 1994) olarak tanımlanmıştır. Muhtemelen, GeSe'deki piezoelektrik etki (Fei ve ark., 2015), eşit sayıda atomik katmana sahip (ters çevirme simetrisinin olmaması nedeniyle) GeSe tabakalarında yatay Rayleigh yüzey modunun oluşturulmasından sorumludur.

Böylece, GeSe'in fonon bant yapılarının harmonik yaklaşım dahilinde ab initio hesaplamaları sonucunda ilk defa farklı çift sayıda atomik tabakaya sahip plakalar için Brillouin bölgesinin çeşitli yüksek simetri yönleri boyunca DFPT hesaplamalarını kullanarak fonon dağılım eğrileri elde edilmiştir. Hesaplamalardan, incelenen tüm GeSe levhalarında localize olmuş yüzey fonon modlarının varlığı bulunmuştur. GeSe levhalarında iki tür yüzey fonon modu tanımlanmıştır. En üst yüzey fonon titreşimleri, hacimsel bantlarının üzerindeki frekanslarda bulunur. Bu yüzey titreşimleri, GeSe kristalinin Brillouin bölgesinin tamamında dağılmayan yüzey fononlarıdır. Merkez bölgenin fononlarının analizi, tüm çok katmanlı GeSe levhalarında en düşük frekanslı yüzey fonon modunu bulmuştur. Bu türlü yüzeysel titreşimler, TO ve LO hacimsel fonon dalları arasındaki boşluklarda görülmektedir, $\bar{\Gamma}$ - \bar{X} ve $\bar{\Gamma}$ - \bar{Y} yönleri boyunca doğrusal ve asimetrik bir dağılım davranışına sahiptir. Brillouin bölgenin merkezinden Y simetri noktası yönünde ilerledikçe, bu fonon hacimsel modu ile karışmaktadır. Brillouin bölgesinin diğer simetri yönlerinde, düşük frekanslı yüzey fonon modları localize olmuş yüzey fononlarıdır. Mevcut sonuçlar, daha önce iki atomik tabakalı GeSe levhaları ile niteliksel uyum içindedir (Hashimzade ve ark., 2014, Hashimzade ve ark., 2015).

Fononların saçılma eğrilerinin ve durumlarının yoğunluğunu hesaplanarak için, GeSe tabakalı maddenin kalınlığı yüzeye dik yönde sonlu kalınlıklarda, ancak diğer iki yönde sonsuz ölçüde simüle edilmiştir.

Levhaların kalınlığı genellikle birkaç tabaka (iki, dört, altı ve sekiz) sayısına eşittir, burada bir katman, z yönündeki iki Ge ve iki Se atomik tabakanı içeren bir birim hücrenin derinliği olarak tanımlanmıştır.

Tüm levhalar ideal konfigürasyonda çalıştırılmıştır. Periyodik olarak düzenlenmiş levhalar arasındaki yapay etkileşimi en aza indirmek için, modele komşu levhalar arasında boşluk(vakum) bir bölge dahil edilmiştir. Boşluk bölgenin boyutu, periyodik olarak düzenlenmiş levhalar arasındaki yapay etkileşimi en aza indirecek kadar geniştir. Boşluk bölgenin boyutu tüm hesaplamalarda kontrol edilmiştir. Bu nedenle, vakumla ayrılmış iki komşu levha yüzeyini ayırmak için birkaç atomik vakum katmanı yeterlidir. Periyodik sınır koşullarında, GeSe kristali için boşluklarda ve fonon durumlarının alanında bulunan yüzey

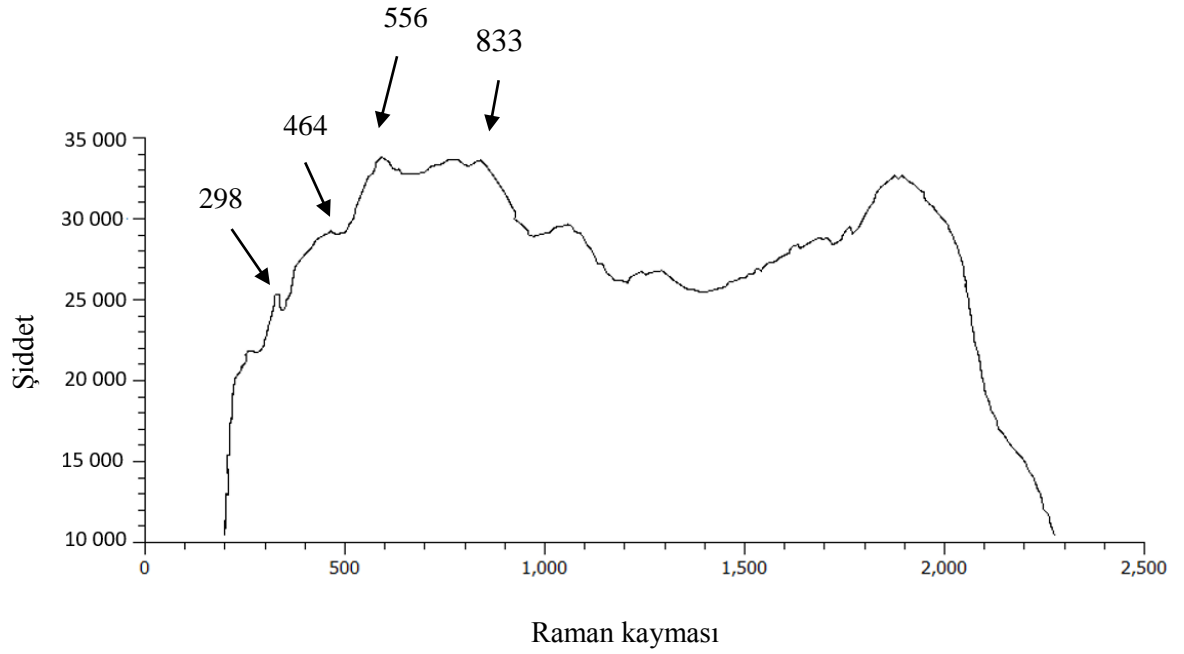
modlarının analizi yapılmıştır. Fononları elde etmek için, atomların denge konfigürasyonlarına göre küçük sapmaları hesaplandıktan sonra atomlara etki eden kuvvetler hesaplanmıştır. Levhanın yüzeyinde yer alan titreşim modlarının varlığı ortaya çıkarılmıştır. Hacimsel bantların üzerindeki enerjilerde, birkaç atomik tabakada bulunan hem boyuna hem de enine yüzey modları bulunmuştur. Yüzeylerin kalınlığına etkisi iki, dört, altı ve sekiz tabakalı levhalarda incelenmiştir.

Özetle, ilk prensip hesaplamaları, $\bar{\Gamma}$ noktasına yakın en düşük frekanslı yüzey fonon modlarının büyük olasılıkla Rayleigh yüzey dalgası olduğu sonucuna varılmıştır. Başlangıçta sunulan sonuçların Raman spektroskopisi, HAS veya HREELS teknikleri kullanılarak deneysel olarak doğrulanabileceği mümkündür. Ultra ince GeSe filmlerin yüzeyle ilgili titreşim modlarının araştırılması, iki boyutlu yarı iletken bileşiklerin IV-VI ailesindeki titreşim spektrumlarının, bağlanma koşullarının ve elektron-fonon bağlanmasının daha derin bir şekilde anlaşılması için yararlıdır.

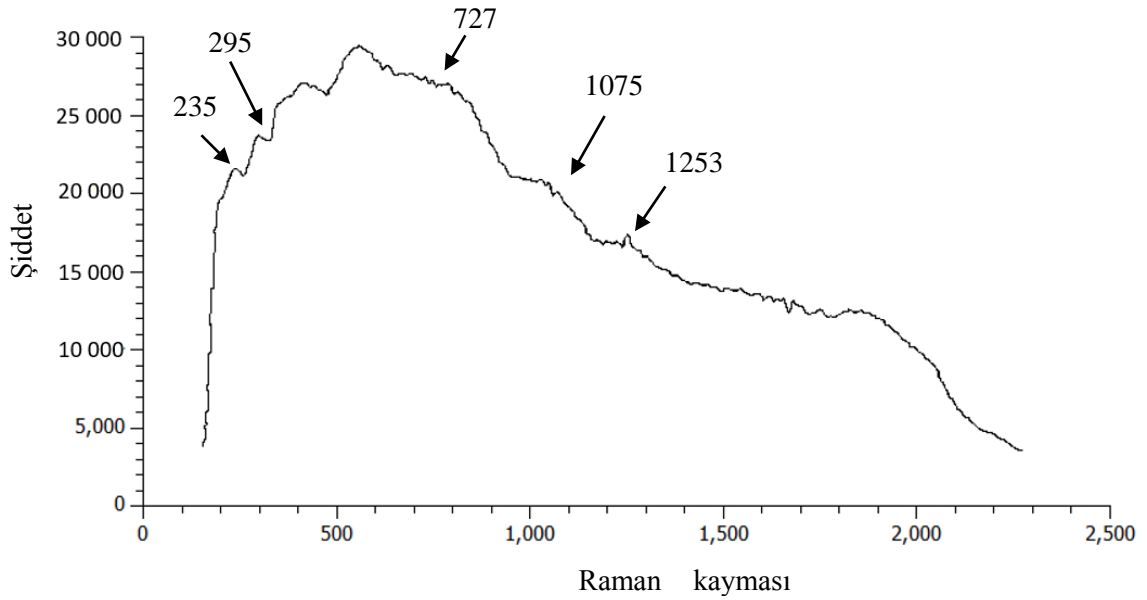
BÖLÜM 4

ARKEOLOJİK ARAŞTIRMALAR

İzmir Ulucak yerleşkesi Neolitik, Kalkolitik ve Tunç Çağlarına ait tabakalar içermektedir. Özellikle MÖ 6850-6000 yılları arasına tarihlenen Neolitik Çağ tabakaları kalın bir dolgu halindedir. Yaklaşık MÖ 6000 yıllarına tarihlenen Ulucak IV B ve IV C tabakalarından alınan “okır” olarak adlandırılan aşı boyası numuneleri, Ulucak yakın çevresindeki aşı boyası kaynağından alınan örnek üzerinde mineralojik analiz gerçekleştirilmiş ve birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak Kaynaktan alınan modern örnek ile IV B tabakasından alınan numune uyuşmuştur. Her ikisinde de yüksek oranda Kuvars (SiO_2) (*Şekil 4.1.*) ve Kalsit ($CaCO_3$) (*Şekil 4.2.*), az miktarda Hematit görülmüştür. IV C numunesinde Kuvars ile birlikte Hematit ve Rutil görülmüştür.



Şekil 4.1. Ulucak IV B Kuvars (SiO₂) için Raman spektrumu



Şekil 4.2. Ulucak IV C Kalsit (CaCO₃) için Raman spektrumu

Ulucak IV B Kuvars (SiO_2) sonuçları Ruff.info kütüphanedeki ve diğer literatürdeki sonuçları ile karşılaştırılmış ve Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Sonuçların en büyük tutarlığı 298 cm^{-1} ve 464 cm^{-1} ’dir.

Çizelge 4. 1. Ulucak IV B Kuvars Ölçüm Sonuçlarının Literatürdeki Sonuçlarla Karşılaştırılması

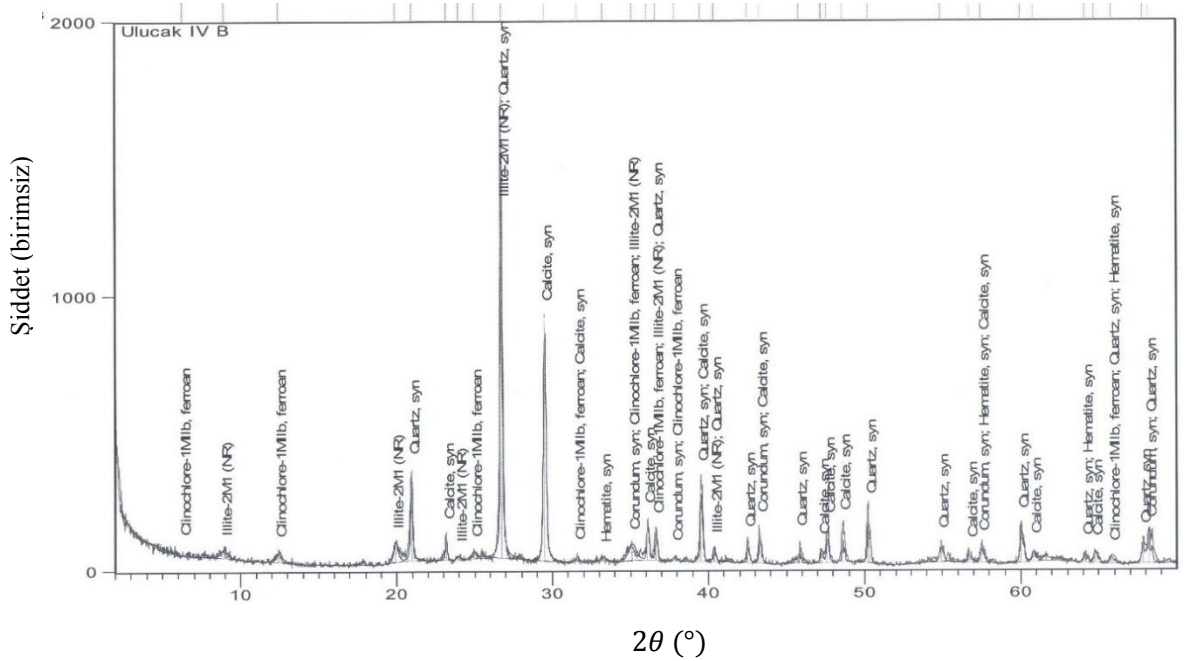
Ulucak IV B (cm^{-1})	[Downs]	[Scott]	[Gemological Institute of America]	[Pinch]	[Öztürk]	[Rosina ve ark.]	[Wojcieszak ve ark.]	[Legodi]
-	126	-	-	-	172	-	128	-
298	207	219	205	205	-	-	264	-
-	357	356	350	355	-	-	354	-
464	467	466	466	465	-	462	465	460
556	-	-	-	-	-	-	-	-
833	-	-	-	-	-	-	-	-

Çizelge 4.2 de Ulucak IV C Kalsit ($CaCO_3$) için karşılaştırma verilmiştir.

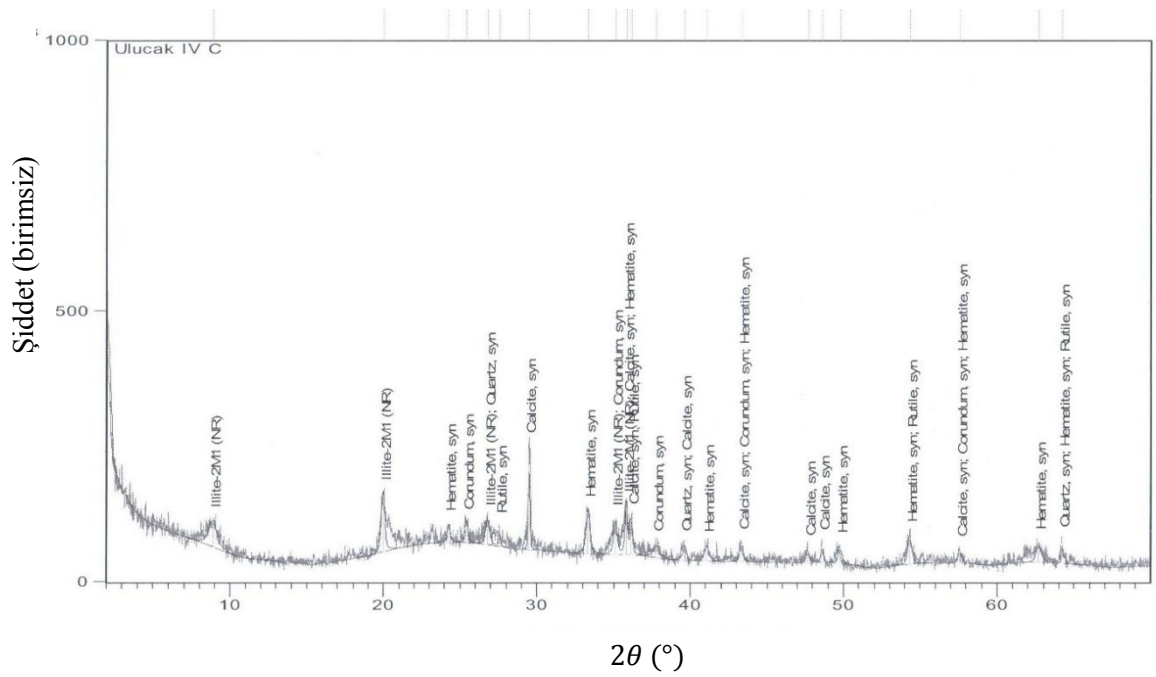
Çizelge 4. 2. Ulucak IV B Kalsit Ölçüm Sonuçlarının Literatürdeki Sonuçlarla Karşılaştırılması

Ulucak IV C (cm^{-1})	[University of Arizona Mineral Museum]	[University of Arizona Mineral Museum 13604]	[Schlepp]	[Dave Bunk Minerals]	[Morillas ve ark.]	[Öztürk]	[Almaviva ve ark.]
-	153	-	-	159	152	-	-
235	-	-	-	-	-	-	225
295	281	287	285	285	280	-	-
727	715	723	-	709	712	-	-
1075	1084	1091	1097	1091	1086	1085	-
1253	-	-	-	-	-	-	-

3 adet örnek üzerinde de yarı kantitatif element analizi (XRF) gerçekleştirilmiştir. Ulucak yerleşkesinde gene Ulucak IV B ve IVC tabakalarından alınan “okır” olarak adlandırılan aşı boyası numuneleri ile bir adet kireç olabilecek parça üzerinde analiz gerçekleştirilmiştir. Ulucak IVB numunesinde Silisyum ve Kalsiyum oranının %22 ve %17 gibi yüksek oranda olduğu Alüminyum ve Demir oranlarının %7 ve %4 olduğu görülmüştür (Şekil 4.3.). Ulucak IV C numunesinde ise Silisyum ve Alüminyumun yüksek %20 ve %17, Demir ve Kalsiyumun ise %9 ve %4 olduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.4.). Ulucak IV C numunesinde Demir oranı IV B’ye göre çok daha fazladır. Yarı kantitatif element analizi ayrıca Gökçeada’da bakır/kurşun olabilecek bir kaynaktan alınan numune üzerinde uygulanmıştır. Fakat alınan numune üzerinde hem bakır hem de kurşun oranı çok düşük çıkmıştır.



Şekil 4.3. Ulucak IV B tabakalarından alınan numunelerin XRF analizi



Şekil 4.4. Ulucak IV C tabakalarından alınan numunelerinin XRF analizi

Yarı kantitatif element analizi ayrıca bir Akeramik Neolitik Çağ (MÖ 9 ve 8 bin yıl) yerleşkesi olan Aşıklı Höyük'ten alınan “okr” olarak adlandırılan aşı boyası üzerinde ve aşı boyasının geldiği muhtemel kaynaktan alınan modern numune üzerinde gerçekleştirilmiştir. Modern numunede özellikle kalsiyum oranı çok fazladır (%20). Arkeolojik örnekte kalsiyum hemen hemen hiç görülmemektedir. Hem arkeolojik hem de modern örnekte Silisyum, Potasyum ve Demir oranı hemen hemen eşittir. Modern örnekte çok az oranda bakır ve zirkonyum da bulunmaktadır.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

1) Bu çalışmada yapılan deneysel ve teorik Raman sonuçlarının, literatürdeki sonuçlar ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

2) Gaussian 09W programında yapılan teorik hesaplamalar, deneysel olarak elde edilen frekanslar ile çakışmaktadır.

3) Propanol'un Raman 532 nm dalga boylu lazer ile ölçülen 814, 943, 1117, 1327, 1439, 2696, 2862, 2901 ve 2947 cm^{-1} pik değerlerinin Gaussian 09W program ile hesaplanan teorik ölçüm sonuçları 938, 1118, 1354, 1461, 3172 ve 3192 cm^{-1} pik değerleriyle örtüştüğü gözlemlenmiştir. Sonuçlardan Propanolun deney ve teorik frekanslarının literatürdeki frekanslar ile uyumu gözükmemektedir.

4) P-Ksilen'in ölçülen 642, 820, 1193, 1435, 1563, 1601, 2759, 2895, 2994 ve 3026 cm^{-1} pik değerlerinin Gaussian 09W program ile hesaplanan teorik ölçüm sonuçları 314, 473, 676, 840, 1228, 1455, 1532, 1614, 3032 ve 3094 cm^{-1} pik değerleriyle örtüşmüş olup bu pik değerlerine hangi titreşim modlarının sebep olduğu gösterilmiştir.

P-ksilenin Raman spektrumlarını diğer çalışmalarla karşılaştırdığımızda Raman ortak pikleri birbirlerini tamamladıkları gözlemlenmiştir. 300 cm^{-1} - 850 cm^{-1} ve 1200 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} bant aralığı özellikle benzerliğin en çok olduğu bölgedir.

5) GaS monokristalleri kuvars ampullerinde Bridgman-Stockbarger yöntemi ile büyütülmüştür. Bu çalışmada yapılan deneysel Raman ölçümler GaS ve GaSe monokristallerinde alınmışlar. GaS için Raman bantları; 161 cm^{-1} , 186 cm^{-1} , 294 cm^{-1} ve 360 cm^{-1} 'dir. En kuvvetli pik 161 cm^{-1} 'de görülmektedir. GaSe'nin Raman spektrumu 184 , 211 , 247 ve 305 cm^{-1} deki dört pik ile karakterize edilmiştir. Literatürdeki deneysel spektrumlar bu çalışmadaki spektrumlar ile uyum içindedir. GaSe'nin fotoluminesans özellikleri incelenmiştir. He-Ne lazeri $628,3\text{ nm}$ dalgaboyunda farklı voltajlar altında uyarılmış GaSe monokristalinin fotoluminesans spektrumları gösterilmiştir. Spektrumlar elektrotlar arasında 0 , 10 , 20 , 30 , 50 , 70 , 100 , 125 , 150 , 175 , 200 , 250 and 275 V değerlerinde kaydedilmiştir.

6) GeSe için yüzey fonon spektrumları gösterilmiştir. 4 , 6 ve 8 tabaka vakumla ayrılmış GeSe'nin kristal düzlemlerinden oluşan kalın levhalar için fonon saçılma modlarının temel prensip hesaplamalarının sonuçları sunulmuştur. GeSe için yüzey fonon frekansların literatürdeki sonuçlarla karşılaştırmasını yapılmıştır. Literatürdeki sonuçlar bu çalışmadaki sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmektedir. Atomik tabaka sayısı arttıkça ve levha kalınlaştıkça, özellikle Γ - X ve $\bar{\Gamma}$ - Y yönleri boyunca fonon dallarının sayısının arttığı görülmektedir. İki ve çok tabakalı GeSe plakalarının fonon dağılım modları arasındaki temel fark, artan tabaka sayısı ile önemli ölçüde artan optik dal sayısıdır. Levhanın kalınlığı arttığında, frekans farkı sıfıra yaklaşmaktadır, bu varsayım sonsuz bir levha için sınırlayıcı durumdur.

7) İzmir Ulucak yerleşkesi, yaklaşık MÖ 6000 yıllarına tarihlenen, Ulucak IV B ve IV C tabakalarından alınan "okr" olarak adlandırılan aşı boyası numuneleri, Ulucak yakın çevresindeki aşı boyası kaynağından alınan örnek üzerinde mineralojik analiz gerçekleştirilmiş. Her ikisinde de yüksek oranda Kuvars (SiO_2) ve Kalsit (CaCO_3), az miktarda Hematit görülmüştür. IV C numunesinde Kuvars ile birlikte Hematit ve Rutil görülmüştür. Kuvars 298 , 464 , 556 ve 833 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Kalsit 235 , 295 , 727 , 1075

ve 1253 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Ulucak IV B Kuvars (SiO_2) sonuçları Rruff.info kütüphanedeki ve diğer literatürdeki sonuçları ile karşılaştırılmış. Sonuçların en büyük tutarlığı 298 cm^{-1} ve 464 cm^{-1} 'dedir. Kalsit için en büyük tutarlığı 295 cm^{-1} ve 1075 cm^{-1} 'dedir.

3 adet örnek üzerinde de yarı kantitatif element analizi (XRF) gerçekleştirilmiştir. Ulucak yerleşkesinde Ulucak IV B ve IVC tabakalarından alınan “okr” olarak adlandırılan aşı boyası numuneleri ile bir adet kireç olabilecek parça üzerinde analiz gerçekleştirilmiştir. Ulucak IVB numunesinde Silisyum ve Kalsiyum oranının %22 ve %17 gibi yüksek oranda olduğu Alüminyum ve Demir oranlarının %7 ve %4 olduğu görülmüştür. Ulucak IV C numunesinde ise Silisyum ve Alüminyumun yüksek %20 ve %17, Demir ve Kalsiyumun ise %9 ve %4 olduğu anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

Abdinov A., Alekperov Y., Mamedov V. and Salaev E., Slowly Relaxing Conductivity Excited by an Electric Field in Indium and Gallium Selenide Single Crystals, *Sov. Phys. Semicond.*, 15, 113-9, (1981).

Abdinov A., Mamedov V. and Salaev E., Thermal-electrical Instability and Low-Frequency Oscillations of the Current in Gallium Selenide Single Crystals, *Sov. Phys. Semicond.*, 14, 754-9, (1980).

Almaviva S., Fantoni R., Colao F., Puiu A., Bisconti F., Fiocchi Nicolai V., Romani M., Cascioli S., Bellagamba S., LIF/Raman/XRF non-invasive microanalysis of frescoes from St. Alexander catacombs in Rome, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume 201, 207-215, Elsevier, 2018.

Bai Y., Yu Z., Liu R. et al. Pressure-Induced Crystallization and Phase Transformation of Para-xylene. *Sci Rep* 7, 5321 (2017).

Basov N., Bogdankevich O., Pechenov A., Abdullaev G., Akhundov G. and Salaev E., Radiation Recombination in GaSe Single Crystals Induced by Excitation with Fast Electrons, *Soviet Physics-Doklady*, 10, 329-30, (1965).

Bradley C., and Cracknell A., *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids*, 1972 (Clarendon Press, Oxford).

Brebner J., The Optical Absorption Edge in Layer Structures, *J. Phys. Chem. Solids*, 25, 1427-33, (1964).

Bright Wilson E., Decius J. C., C. Cross Paul, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover publication ING, New York

Chung J. H., Cho S. G., *Nanosecond Gated Raman Spectroscopy for Standoff Detection of Hazardous Materials*, *Bulletin- Korean Chemical Society*, Vol. 35(12): 3547-3552, 2014

Clark R. J. H., Gibbs P. J., *Identification of lead (II)sulfide and pararealgar on a 13th century manuscript by Raman microscopy*, *Chemical Communications*, Issue 11,1003-1004,1997.

Clark R. J. H., Mirabaud S., *Identification of the pigments on a sixteenth century Persian book of poetry by Raman microscopy*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006.

Didem Öztürk A., *Bazı tarihi eserlerin Kırmızıaltı ve mikro Raman spektroskopileri ile incelenmesi*, Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2011

Dimitrevska M., *Primena uredjaja Centice MMS Raman spektrometra u ispitivanju structure materijala*, Yüksek lisans tezi, Novi Sad Üniversitesi, Novi Sad, 2011.

Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., and Jorio A., *Group Theory Application to the Physics of Condensed Matter 2008* (Springer - Verlag Berlin Heidelberg).

Dwivedi P. K., Tripathi S. K., Pradhan A., Kulkarni V. N., Agarwal S. C., *J. Non – Cryst. Solids* 266 - 269, 924 (2000).

Ellis D. I., Cowcher D. P., Ashton L., O'Hagana S., Goodacreab R., *Illuminating disease and enlightening biomedicine: Raman spectroscopy as a diagnostic tool*, *Analyst*, 2013.

Er E., *Konfokal Raman yöntemleri*, Yüksek lisans tezi, Trakya Üniversitesi, 2010.

Erim A. S., *Tabakali Yarıiletkenlerin Konfokal Raman ve Fotoluminesans Spektrumları*, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, 2011.

Esser N. and Richter W., *Raman Scattering from Surface Phonons*, pp. 96 – 168 (in *Light Scattering in Solids VIII. Fullerenes, Semiconductor Surfaces, Coherent Phonons* ed. by M. Cardona, and G. Giintherodt 2000, Springer, Berlin, Heidelberg).

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

Fei R., Li W., Li J. and Yang L., *Appl. Phys. Lett.* 107, 173104 (2015).

Ferraro J. R., *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd edn., Academic Press; New York, 2002.

Fukunaga T., Sugai S., Kinosada T. and Murase K., *Sol. St. Com.* 38, 1049 (1981).

Gans P., *Vibrating Molecules*, Chapman and Hall, London, 1971.

Gashimzade, F.M., Guseinova, D.A., Jahangirli, Z.A. et al., Ab initio calculation of vibrational spectra of orthorhombic IV–VI layered crystals, *Phys. Solid State* 55, 1802–1807 (2013).

Gauglitz G., Vo-Dinh T., *The Handbook of Spectroscopy*, 2003 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003

Goedecker S., Teter M., and Huetter J., *Phys. Rev. B* 54, 1703 (1996).

Gong X., Wu H., Yang D., Zhang B., Peng K., Zou H., Guo L., Lu X., Chai Y., Wang G., Zhou X., Temperature dependence of Raman scattering in single crystal SnSe, *Vibrational Spectroscopy*, Elsevier, Volume 107, 2020.

Gonze X., Beuken J. M., Caracas R., Detraux F., Fuchs M., Rignanese M., Sindic L., Verstraete M., Zerah G., Jallet F., *Comput. Mater. Sci.* 25, 478 (2002).

Hartwigsen C., Goedecker S., and Hutter J., *Phys. Rev. B* 58, 3641 (1998).

Hashimzade F. M., Huseinova D. A., Jahangirli Z. A., Mehdiyev B. H.. *Fizika XXI*, 30 (2015).

Hashimzade F.M., Huseinova D.A., Jahangirli Z.A., Mehdiyev B.H., Surface phonons in two-layer thin films of GeSe, Institute of Physics, National Academy of Sciences of Azerbaijan, AZ 1143, Baku, Azerbaijan, (2014)

Hayashi S. and Kanamori H., *Phys. Rev. B* 26, 7079 (1982).

Hayashi S. and Yamamoto K., Phase Transitions 24 – 26, 641 (1990).

Hofmann P., Solid State Physics, Wiley-VCH, Almanya, 2015.

Hosseini Almadvari R. et al, Engineering of electronic and optical properties of monolayer gallium sulfide/selenide in presence of intrinsic atomic defects, 2020 Mater. Res. Express 7 015915

Hsueh H. C., Vass H., Clark S. J., Ackland G. J. and Crain J., Phys. Rev. B 51, 16750 (1995).

<http://turkish.unicompxray.com/news/how-x-ray-fluorescence-spectrometer-assure-the-restriction-of-hazardous-substances-41397.html> X-Işını Floresans Spektrometresi Nasıl Tehlikeli Maddelerin Kısıtlanmasını Sağlar

<http://web.mit.edu/spectroscopy/history/history-classical.html> The Era of Classical Spectroscopy

<http://www.hqgraphene.com/GaS.php> Gallium Sulfide

<http://www.hqgraphene.com/GaSe.php> Gallium Selenide

<http://www.hqgraphene.com/GeSe.php> Germanium Selenide

<https://cccbdb.nist.gov/vibs3x.asp?method=1&basis=2> Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase

https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Arkansas_Little_Rock/Crystal_Lattices_and_Unit_Cells The LibreTexts Chemistry Library – Crystal Lattices and unit cells

<https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/atomic-scale-structure/intro.php> Atomic Scale Structure of Materials – University of Cambridge

<https://www.worldofchemicals.com/bio-based-paraxylene-in-bioplastics-pet-bottles-to-create-new-opportunities.html> Paraxylene in bioplastic PET bottles

<https://www.differencebetween.com/difference-between-atomic-spectroscopy-and-molecular-spectroscopy>. Atomic and molecular spectroscopy

<https://kibrisdoktor.com/3908750-x-ray-spectroscopy-procedure-description>

Rendgenska spektroskopija: opis postupka

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Propanol>

National Center for Biotechnology Information (2020). PubChem Compound Summary for CID 1031, Propanol.

<https://rruff.info/calcite/display=default/R040070> RRUFF database Calcite R040070

<https://rruff.info/calcite/display=default/R040170> RRUFF database Calcite R040170

<https://rruff.info/calcite/display=default/R050009> RRUFF database Calcite R050009

<https://rruff.info/calcite/display=default/R050128> RRUFF database Calcite R050128

<https://rruff.info/quartz/display=default/R040031> RRUFF database Quartz R040031

<https://rruff.info/quartz/display=default/R060604> RRUFF database Quartz R060604

<https://rruff.info/quartz/display=default/R100134> RRUFF database Quartz R100134

<https://rruff.info/quartz/display=default/X080015> RRUFF database Quartz X080015

<https://spectrabase.com/spectrum/3beUGHyJIDJ>

John Wiley & Sons, Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=7gtXlA6hxFo SpectraBase Spectrum ID=3beUGHyJIDJ

<https://spie.org/samples/FG08.pdf> Spectroscopy and Regions of the Spectrum

<https://www.alineason.com/en/knowhow/crystal-growth/>

Alineason Materials Technology – Crystal growth

<https://www.armi.com/blog/the-5-most-common-ways-to-prepare-samples-for-xrf-analysis>

The 5 most common ways to prepare samples for XRF analysis

<https://www.britannica.com/science/electromagnetic-radiation>

Britannica - Electromagnetic radiation by Melba Phillips

<https://www.labcompare.com/Spectroscopy/177-X-Ray-Spectrometer-X-Ray-Diffraction>

X-Ray Analysis: In and Outside of the Laboratory

<https://www.makaleler.com/spektroskopi-nedir> Spektroskopi Nedir? (Özellikleri, Çeşitleri) by Uğur Eskier

<https://www.nanophoton.net/raman-spectroscopy/lessons/lesson-1> Raman spectroscopy

<https://www.raa2019.de/> International Congress on the Application of Raman Spectroscopy in Art Archeology

<https://www.renishaw.com/en/raman-spectra-explained--25807> Raman spectra

<https://www.slideserve.com/sahkyo/chemistry-atoms-first-julia-burdge-jason-overby>
Chapter 12. Chemistry: Atoms First Julia Burdge & Jason Overby. Intermolecular Forces and the Physical Properties of Liquids and Solids. Kent L. McCorkle Cosumnes River College Sacramento, CA. 12.

<https://www.studyread.com/types-of-spectroscopy/> 9 Different Types of Spectroscopy Techniques & their Uses

<https://www.thoughtco.com/definition-of-spectroscopy-605676> Spectroscopy Definition By Anne Marie Helmenstine, Ph.D.

<https://www.timelinefy.com/view/event/17/104/1723/raman-scattering/> Raman scattering

<https://xrf-spectroscopy.com/> X-Ray Fluorescence Measuring Systems by Helmut Fischer

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

Iwamura Y., Moriyama M., and Watanabe N., New Light Modulator Using Gase Layered Crystal, Jpn. J. Appl. Phys., 29, L 42-L44, (1991).

Kador L., Braun M., Allakhverdiev K., Salaev E., Second-Harmonic Generation in GaSe Crystals Investigated with the Maker Fringe Technique, Optics Commun., 143, 62-6, (1997).

Kador L., Haarer D., Allkhverdiev K., and Salaev E., Phase-Matched Second-Harmonic Generation at 789.5 nm in a GaSe Crystal, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 731-33, (1996).

Kır M., Raman mikrospektroskopi araştırmaları, Doktora tezi, Trakya Üniversitesi, 2015.

Kittel C., *Katıhal Fiziğine Giriş*, Güven Yay., İstanbul, 1996.

Kittel C., *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition, John Wiley and Sons Eds., 2004

Krstulović N., Efekti dvostruke laserske ablacije, Doktora tezi, Zagreb Üniversitesi, Hırvatistan, 2010.

Krüger J., Kautek W., *The Femtosecond Pulse Laser: a New Tool for Micromachining*, Laser Physics, 1999.

Kuzmany H., *Solid-State Spectroscopy*, 2nd edn., Springer-Verlag, Berlin, 2009.

Lakowicz J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd edn, Springer, USA, 2006

Legodi M. A., De Waal D., Raman spectroscopic study of ancient South African domestic clay pottery, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume 66 ,135-142, Elsevier, 2007.

Liu X., Lee S., Furdyna J. K., Luo T., and Yong - Hang Zhang, *Chalcogenide. From 3D to 2D and Beyond*, 2020, (Elsevier Ltd)

Maschke K. and Levy F., 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, (1983). Pp: 9.

Monkhorst H. and Pack J., *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).

Mooser E. and Schlüter M., *The Band-Gap Excitons in Gallium Selenide*, *IL Nuovo Cimento*, 18 B, 164-208, (1973).

Móricz Á. M., Horváth E., Ott P. G., Tyihák E. T., Raman Spectrosc, Journal of Raman Spectroscopy, Vol.39, NO.1332-1337, 2008.

Morillas H., Huallparimachi G., Maguregui M., Marcaida I., Gallego-Cartagena E., Astete F., Madariaga J. M., Characterization of restoration lime mortars and decay by-products in the Meditation area of Machu Picchu archaeological site, Science of The Total Environment, Elsevier, 2019.

Mukherjee B., Cai Y., Tan H. R., Feng Y. P., Tok E. S., Sow C. H., ACS Appl. Mater. Interfaces 5, 9594 (2013).

Muralha V. S. F., Burgio L., Clark R. J. H., Raman spectroscopy analysis of pigments on 16–17th c. Persian manuscripts, Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Elsevier, 2012.

Muralha V. S. F., Miguel C., Melo M. J., Micro-Raman study of Medieval Cistercian 12–13th century manuscripts: Santa Maria de Alcobaça, Portugal, Journal of Raman Spectroscopy special issue Raman spectroscopy in art and archaeology, 1737-1746 ,2012.

Nikolić P. M., Milković Lj., Mihajlović P., Lavrenčić B., Raman scattering in SnSe, Czechoslovak Journal of Physics B 28,456–459, 1978.

Okazaki Atsushi, J. Phys. Soc. Japan 13, 1151 (1958).

Park M., Choi J.S., Yang L., et al., Raman Spectra Shift of Few-Layer IV-VI 2D Materials, Scientific Reports 9, 2019.

Perez Leon C., and Kador L., Allakhverdiev K., Baykara T., and Kaya A., Comparison of the Layered Semiconductors GaSe, GaS, and GaSe_{1-x}S_x by Raman and Photoluminescence Spectroscopy, J. Appl. Phys., 98, 103103-1 – 103103-5, (2005).

Politano Antonio, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 42, 99 (2017).

Ramachandran V.S., Beaudoin J. J., Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology, 2001.

Ramos P. M., Ruisánchez I., Andrikopoulos K. S., Micro-Raman and X-ray fluorescence spectroscopy data fusion for the classification of ochre pigments, *Talanta*, Volume 75, 926-936, Elsevier, 2008.

Rosina P., Collado H., Garces S., Gomes H., Eftekhari N., Nicoli M., Vaccaro C., Benquerencia (La Serena - Spain) rock art: An integrated spectroscopy analysis with FTIR and Raman, *Heliyon*, Elsevier, 2019.

Schrader B., *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH, New York, 1995.

Segura A., Andres M. and Munoz V., Comments on Anomalously Large Shift of Absorption Edge of GaSe- based Layered Crystals by Applied Electric Field, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, L608-L609, (1991).

Sharma B. K., *Spectroscopy*, GOEL Publishing House, Delhi, 1981.

Shi J., Miao X., Liu Y., Tan Y., Zhang M. and Cai H., Raman spectrum calculation and analysis of p-xylene, 2014 International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO), Taipei, 2014, pp. 295-298, doi: 10.1109/3M-NANO.2014.7057358.

Shun - Chang Liu, Yang Mi, Ding - Jiang Xue, Yao - Xuan Chen, Chao He, Xinfeng Liu, Jin-Song Hu, and Li - Jun Wan, *Adv. Electron. Mater.* 3, 1700141 (2017).

Sinsermuksakul P., Heo J., Noh W., Hock A. S., Gordon R. G., Atomic Layer Deposition of Tin Monosulfide Thin Films, *Advanced Energy Materials*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2011.

Sist M., Gatti C., Nørby P., Cenedese S., Kasai H., Kato K., Iversen B. B., High-Temperature Crystal Structure and Chemical Bonding in Thermoelectric Germanium Selenide (GeSe), *In Chemistry: A European Journal*, 23 (28), 6888-6895, (2017)

Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., *Principles Instrumental Analysis*, fifth edition, 1992.

Srivastava G. P., *The Physics of Phonons*, 1990 (CRC Press).

Sulewski P., Bucher E., Staecheli N., Oglesby C., Friemelt K., Vogt M., Baumann J., and Kloc Ch., Search for Giant Franz-Keldysh-Like Effects in GaSe and Other Layered Semiconductors, *Appl. Phys., A* 54, 79-83, (1992).

Tajalli H., Kalafi M., Bidadi H., Salmanov V., Influence of the Electric Field on the Transmission Spectrum of a GaSe Crystal, *Optical Materials*, 6, 17- 20, (1996).

Tjagaj V. and Snitko O., *Electroreflection in Semiconductors*, Naukova Dumka, Kiev, (in Russian), 1980. Pp: 47.

Wahadoszamen M., Rahaman A., Rakinul Hoque N. M., Talukder A. I., Abedin K. M., Yusuf Haider A. F. M., Laser Raman Spectroscopy with Different Excitation Sources and Extension to Surface Enhanced Raman Spectroscopy, *Journal of Spectroscopy*, Vol 2014(895317), 2014.

Wallis R., *Surf. Sci.* 299-300, 612 (1994)

Wojcieszak M., Wadley L., Raman spectroscopy and scanning electron microscopy confirm ochre residues on 71 000-year-old bifacial tools from Sibudu, South Africa, *Archaeometry*, Volume 60, 1062-1076, 2018.

Xu Z., He Z., Song Y., Fu X., Rommel M., Luo X., Hartmaier A., Zhang J., Fang F., Application of Raman Spectroscopy Characterization in Micro/Nano-Machining, *Micromachines* 2018, 9(7), 361

Zhao S., Wang H., Zhou Y., Liao L., Jiang Y., Yang X., Chen G., Lin M., Wang Y., Peng H., Liu Z., Controlled synthesis of single-crystal SnSe nanoplates, *Nano Research*, Springer Nature, 2015.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Prijepolje’de (Sırbistan) doğdu. İlkokulu ve ortaokulu Jovan Jovanoviç Zmaj Okul’unda (Novi Pazar/Sırbistan) ve liseyi Gimnazija Lisesinde (Novi Pazar/Sırbistan) tamamladı. 2010-2014 yılları arasında Novi Pazar Devlet Üniversitesi Matematik ve Fizik Bölümü’nde eğitimime devam etti. 2014 yılında aynı bölümünde yüksek lisansa başladı ve bir yıl sonra mezun oldu. 2016 yılından itibaren, bir yıl Türkçe hazırlık eğitiminden sonra doktora eğitimine başladı.

TEZ ÖĞRENCİSİNE AIT TEZ İLE İLGİLİ BİLİMSEL FAALİYETLER

Arif Pashayev, Aydın Ulubey, Kerim Allahverdiev, Sami Sozeri, Majda Hadzic, *Spectral Properties of GaS Nanoparticles Obtained by Laser Ablation*, International Journal of Materials Science and Applications, Vol. 7, No. 1, 2018, pp. 1-5. doi: 10.11648/j.ijmsa.20180701.11 (Ocak 2018)