

**III-V GRUBU YARIİLETKEN BİLEŞİKLERİN RAMAN
ÖZELLİKLERİ**

Elif GÜÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AĞUSTOS 2005
ANAKARA**

Elif GÜÇ tarafından hazırlanan III-V GRUBU YARIİLETKEN BİLEŞİKLERİN RAMAN ÖZELLİKLERİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Mahir BÜLBÜL
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : _____

Üye : _____

Üye : _____

Üye : _____

Üye : _____

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

III-V GRUBU YARIİLETKEN BİLEŞİKLERİN RAMAN ÖZELLİKLERİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Elif GÜÇ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2005

ÖZET

Bu çalışmada, InP (ile $x+y \approx 47\%$)'a uygun-örgü $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}$ dörtlü alaşımlardaki boyuna optiksel fononların Raman saçılması incelendi. Dörtlü alaşım numuneler moleküler demet büyültme (MBE) ile (001) InP alttaşlar üzerine tabakalar halinde büyütüldü. Raman fonon spektrumu, InAs-, GaAs- and AlAs-benzer boyuna optik fonon modlarını sağlayan bir üç-mod davranışı gösterdi. GaAs ve AlAs-benzer modların frekansları, Ga (veya Al) yoğunlukları ile lineer olarak değişirken InAs-benzer fononun konumu neredeyse sabit kalmaktadır. Modların şiddet oranlarının, bileşimlerine karşılık gelen oranla orantılı olduğu görüldü. Düzensiz-etkiler sebebiyle oluşan LO fonon modlarının Raman çizgi şekillerin asimetric genişliği “konumsal koralasyon” yaklaşımı ile en iyi şekilde açıklanabildi.

Bilim Kodu : 4040501
Anahtar Kelimeler : Dörtlü bileşikler, fonon modları, Raman spektrumu, RCI model
Sayfa Adedi : 51
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. M. Mahir BÜLBÜL

THE RAMAN PROPERTIES OF SEMICONDUCTOR COMPOUNDS**(M. Sc. Thesis)****Elif GÜÇ****GAZI UNIVERSITY****INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY****August 2005****ABSTRACT**

In this work, Raman scattering by longitudinal optical phonons in $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}$ quaternary alloys lattice-matched to InP (with $x+y \approx 47\%$) was investigated. The quaternary alloy samples were grown as epilayers on (001) InP substrates by molecular beam epitaxy. The Raman phonon spectra show a three-mode behaviour involving the InAs-, GaAs- and AlAs-like longitudinal optic phonon modes. The frequencies of GaAs and AlAs-like modes vary linearly with the concentration of the Ga (or Al) while the position of the InAs-like phonon remains nearly constant. We show that the ratio of intensities of the modes is proportional to the corresponding ratio of their compositions. The asymmetric broadening in the Raman line shapes of the LO phonon mode due to the disorder-activations can adequately be explained by a spatial correlation approach.

Science Code : 4040501**Key Words : Quaternary, phonon modes, Raman spectra, RCI model****Page Number : 51****Adviser : Asist. Prof. Dr. M. Mahir BÜLBÜL**

TEŞEKKÜRLER

Çalışmalarım sırasında desteği ve yardımlarıyla beni yönlendiren değerli Hocam Yrd. Doç. Dr. M. Mahir BÜLBÜL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan sevgili annem Mecburiye ŞAHİN'e ve çok değerli kardeşim Mehmet GÜÇ'e teşekkür ederim.

Bu tez 2001 K120590 nolu proje kapsamında DPT tarafından kısmen desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. RAMAN ETKİLERİ	3
2.1. Raman Etkisinin Temelleri.	3
2.2. Raman Saçılım Şiddeti.....	8
2.3. Klasik Teori.....	9
2.4. Kuantum-Mekaniksel Teori	14
3. RAMAN SAÇILIM SİSTEMİ.....	18
3.1. Raman Optik Sistemi.....	20
3.1.1. Optik bileşenler.....	21
3.1.2. Raman spektrometre	24
3.1.3. Fotoçoğaltıcı sistemler (dedektörler)	26
3.1.4. Bilgisayar kontrol sistemi.....	27
4. $In_{1-x-y}Ga_xAl_yAs/InP(001)$ YARIİLETKEN İNCE FİLMLEDEKİ RAMAN ÇALIŞMALARI	28
4.1. Fononlar	29
4.1.1. III-V ikili yarıiletkenlerde fononlar	29

	Sayfa
4.1.2. Alışım yarıiletkenlerde fononlar	31
4.2. Deneysel Ayrıntılar.....	33
4.3. Deneysel Sonuçlar	34
4.3.1. Alışım materyallerdeki fonon özellikleri	34
4.3.2. Modların çizgi şekli ve profili	37
4.3.3. Şiddet oranları.....	44
5. SONUÇ.....	46
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	51

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Frekans bileşenin k indeks değerlerinin saçılım frekansı ile ilişkisi.....	14
Çizelge 4.1. Bazı üçlü karışım alaşımlarda fonon hareketi.....	33
Çizelge 4.2. In _{1-x-y} GaxAlyAs /InP bileşiğindeki bileşim, optiksel fonon frekansları (cm ⁻¹) ve çizgi genişliği (cm ⁻¹).....	36

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. $In_{1-x-y}Ga_xAl_yAs$ dörütlü yarıiletken sisteminin kristal yapısı	3
Şekil 2.1. Saçılan ışığın frekans spektrumu	6
Şekil 2.2. (a) Stokes saçılımı ve (b) anti-Stokes saçılımı için momentum korunumunun vektör diyagramı.	8
Şekil 2.3. Raman saçılımı için enerji seviye diyagramı: (a) Rayleigh saçılımı (b) Stokes saçılımı (c) anti-Stokes saçılımı	16
Şekil 3.1. Raman saçılım optik sisteminin sistematik diyagramı	21
Şekil 3.2. Tipik bir Argon iyon lazerinin sistematik diyagramı	21
Şekil 3.3. Dik açı (90^0) saçılım geometrisinin sistematik diyagramı	22
Şekil 3.4. Geri saçılım geometrisinin sistematik diyagramı.....	23
Şekil 3.5. Spex 1401 çift monokromatör içindeki bileşenlerin sistematik diyagramı	25
Şekil 4.1. Çinko-blende yarıiletken kristalin (a) enine optik modlarının (b) boyuna optik modlarının titreşimleri.....	30
Şekil 4.2. Yüzey merkezli kübik örgünün birinci Brillouin bölgesi.....	30
Şekil 4.3. Üçlü karışım alaşımların fonon hareketi. o, bir bölge mod frekansı tanımlar.	33
Şekil 4.4. $T=300$ K de $In_{1-x-y}Ga_xAl_yAs$ ince filmlerinin farklı bileşenlerinden birinci-dereeden Raman saçılması	36
Şekil 4.5. MBE539, $x=0.32$ ve $y=0.15$ olan $In_{1-x-y}Ga_xAl_yAs$ ince film numunemizin Raman spektrumu.....	37
Şekil 4.6. Oda sıcaklığında $z(x,x+y) \bar{z}$ geometrisine sahip temsili bir MBE539, $In_{0,53}Ga_{0,32}Al_{0,15}As$, numunesinden alınan Raman spektrumu.....	39
Şekil 4.7. GaAs-benzer LO çizgisi için kompozisyon değişimlerine karşı Γ_a ve Γ_b iki yarım-genişlikleri.....	40

Şekil	Sayfa
Şekil 4.8. $y=0,15$ olan $In_{1-x-y}Ga_xAl_yAs$ den GaAs-benzer LO modundaki fonon mod yapısının Raman spektrumu	42
Şekil 4.9. $In_{0.53}Ga_{0.47-y}Al_yAs$ alaşımındaki AlAs-benzer LO modları için Uzaysal bağlaşım uzunluğu L 'nin bir fonksiyonu olarak Γ toplam çizgi genişliği ve $r = \Gamma_a/\Gamma_b$ asimetrisi arasındaki ilişki.....	43
Şekil 4.10. GaAs- ve InAs-benzer LO fonon modlarının Raman pik şiddetlerinin oranı.....	45

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
ν_i	Gelen ışının frekansı
ν_s	Saçılan ışının frekansı
λ	Elektromanyetik dalganın dalga boyu
E	Elektromanyetik dalganın elektrik alanı
α	Molekülün polarizabilitesi
μ	İndüklenen elektriksel dipol moment
μ_n	Elektron mobilitesi
n	Elektron konsantrasyonu
k	Dalga vektörü
k_b	Boltzman sabiti
Γ	Elektriksel dipol moment
a	Örgü sabiti
E_g	Enerji aralığı
η	Kırılma indisi
ϵ_0	Dielektrik katsayısı
κ	Termal iletkenlik
ζ	Çizgi genişliği
f	Odak uzaklığı
T	Mutlak sıcaklık
c	Işık hızı

Kısaltmalar**Açıklama****IR**

Kızılötesi spektrometresi

LED

Işık veren diyot

LD

Lazer diyot

LO

Boyuna optik

LPG

Sıvı faz epitaksi

MBE

Moleküler demet büyütme

MOCVD

Metalorganik kimyasal buhar püskürtme

MOVPE

Metalorganik buhar fazlı büyütme

RS

Raman saçılması

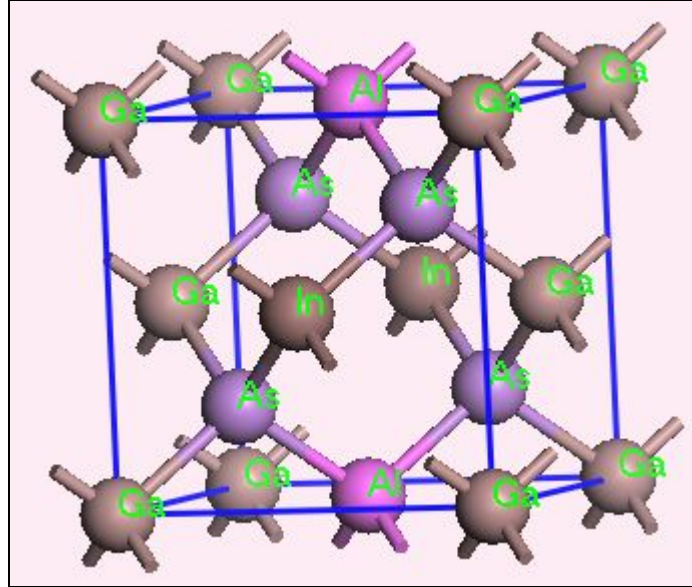
TO

Enine optik

1. GİRİŞ

$\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}$ dörütlü yarıiletken sistemi, optiksel vericiler, dalga kılavuzları ve dedektörler gibi optiksel iletişim düzeneklerinde potansiyel olarak çok önemli malzemelerdir. Bu materyalin, çiftkutuplu heteroeklem transistörlerde kullanılmaları da oldukça elverişlidir (1).

$x + y \cong 0,47$ şartında InP 'a uygun örgü büyütülebilir. Bu durumda enerji bant aralığının $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ (0,76 eV, 1,63 μm) ve $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}$ (1,46eV, 0,85 μm) arasında ayarlanabilir olması beklenir (2). Bu spektral dağılım, modern optiksel fiberlerde en az kaybın ve en az dağılımın olduğu bölgedir. Bu dörütlü sistem, daha çok çalışılan $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ (0.76-1,35 eV / InP örgü uyumlu) sistemine göre çok daha geniş spektral dağılım kaplayabilmesine rağmen bu sistemin fiziksel özellikleri ile ilgili bilinenler çok azdır. Deneysel çalışmaların azlığı çoğunlukla sıvı faz epitaksi (LPG) ile kristal hazırlamanın zor olmasına bağlıdır. $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}$ dörütlü yarıiletken sisteminin kristal yapısı Şekil 1.1'de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}$ dörütlü yarıiletken sistemine ait kristal yapısı

Alüminyum, geniş bir dağılım sabitine sahip olduğu için sıvı faz epitaksi (LPG) ile düzgün kompozisyonlu tabakalar şeklinde büyütülmesi zordur (3). Buna karşın yalnızca bir V grubu element kullanıldığında bunu III grubu atomların yapışma sabitleri ile uyumlu tutmak kolay olduğu için moleküler demet epitaksi (MBE) büyütme işlemlerindeki III grubu atomlar büyük esneklik sağlar ve alaşımın kompozisyonunu kontrol altında tutmayı mümkün kılar. MBE yöntemi kullanılarak alaşım kalıntısına rastlanmayan yüksek kalitede materyaller büyütülebilmektedir (4). Çiftli kristal x-ray kırınım ve fotoluminesans çizgi genişlikleri için verilen değerler oldukça dar olup Al mol yüzdesine bağımlı değildir (6,7).

Bu çalışmada, InP ile örgü uyumlu $In_{1-x-y}Ga_xAl_yAs$ dördü yarıiletken sistemlerdeki optiksel fonon modlarının Raman saçılma (RS) çalışmalarını sunduk. Bu sistemlerin alaşım frekanslarını, nisbi şiddetlerini, çizgi şekillerini ve görünümünü inceledik.

Numunelerimiz, Ulusal Singapur Üniversitesinde (NUS) de MBE ile (001) yüzeyli yarı yalıtkan InP alttaş üzerinde büyütüldü.

Alaşımaları analiz etmek için Raman saçılmasının basit ve kesin bir yol sağlaması araştırmalarımızın önemli bir sonucudur. Geniş çaplı Raman çalışmaları bunun diğer III-V dördü ve üçlü yarıiletkenler için de geçerli olduğunu göstermektedir (7-10).

$In_{1-x-y}Ga_xAl_yAs$ numunesinden alınan Raman verileri, üç-mode davranışı gösterir. AlAs- ve GaAs-benzer LO frekanslarının y bağımlılığı lineerdir. InAs-benzer LO fonon mode y' ye lineer olmayan zayıf bir bağımlılık gösterir ve çok bağımlı değildir. Yaptığımız ölçümler daha önce yapılan çalışmalarla uyum içindedir (4).

2. RAMAN ETKİSİ

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

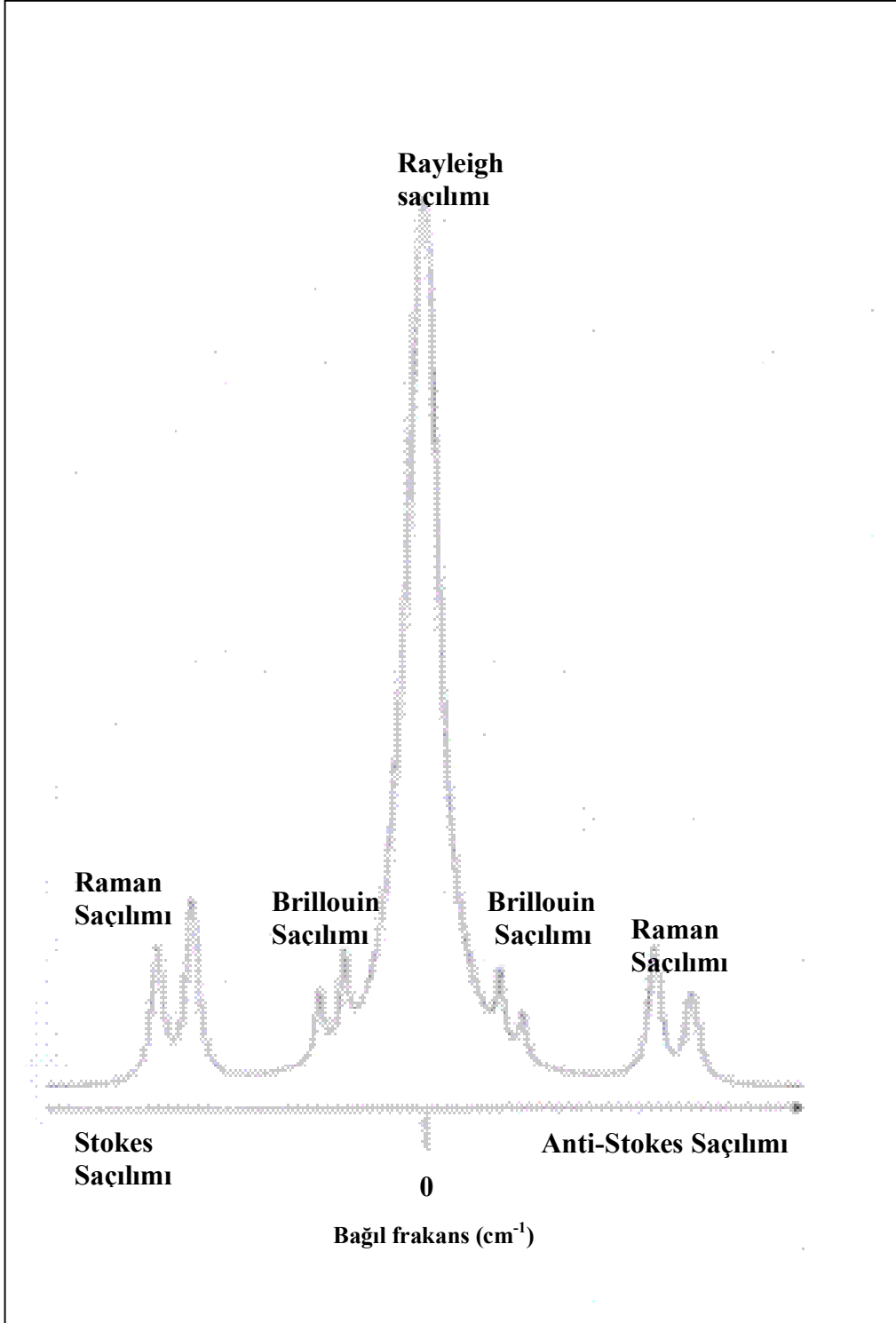
Titreşimsel Raman etkisi, 1934 ile 1937 yılları arasında Placzek tarafından iyice anlaşılabilir olarak geliştirilmiştir. 1953'de de Menzies tarafından gözlenmiş ancak 1960'lara kadar ilgilenilmemiştir. 1960 yıllarında lazer ve optik spektrometrenin keşfi ile tekniğin tam potansiyeli anlaşılabilir olmuştur. Daha sonraki Raman spektroskopisi ile ilgili çalışmalar, 1978 yılında Hayes ve Loudon tarafından teorik olarak desteklenmiştir (11).

Bu teknikle; katı, sıvı ve gaz numunelerin spektrumları alınarak karakterize edilmesi yoluna gidilmiştir. Bu yöntemle benzer bir çok farklı yöntemde vardır. Bunlar, infrared (kırmızı ötesi) spektroskopisi, nötron saçılması, X-ray kırınımı ve elektron mikroskopu gibi diğer spektroskopik tekniklerdir.

2.1. Raman Etkisinin Temelleri

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

Şekil 2.1 de görülen saçılan ışık, ν_s frekansının fonksiyonu olarak, I_s şiddeti için analiz edilmiştir (11).



Şekil 2.1. Saçılan ışığın frekans spektrumu

Burada; saçılan ışığın şiddet dağılımı, üç kısımda incelenebilir.

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

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{w}{2\pi} \quad [2.1]$$

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

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

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

Gönderilen ışıkla, moleküller arasında etkileşmeler meydana gelmesi durumunda enerji seviyelerinde değişmeler meydana gelir. Bu etkileşme sonucunda madde ile ışın arasında esnek veya esnek olmayan çarpışmalar gerçekleşir. Saçılan ışığın frekansının, gelen ışığın frekansına eşit olduğu durumdaki saçılmalar *Rayleigh Saçılması* diye adlandırılır. Gelen ve saçılan fotonların enerjilerinin dolayısıyla da frekanslarının farklı olduğu durumdaki saçılmalar *Raman Saçılması* diye adlandırılır. (ν_s) saçılan ışık frekansı, (ν_i) gelen ışık frekansından daha küçükse spektrum Stokes Bileşeni olarak adlandırılır ve *Stokes Saçılması* denir. (ν_{AS}),

saçılan ışık frekansının, (ν_i) gelen ışık frekansından daha büyük olduğu durumda ise, spektrum *anti-Stokes Bileşeni* olarak adlandırılır ve *anti-Stokes saçılması* denir (11).

$$\nu = \nu_i - \nu_s \quad (\text{Stokes Saçılması}) \quad [2.2]$$

$$\nu = \nu_{AS} - \nu_s \quad (\text{anti-Stokes saçılması}) \quad [2.3]$$

ν_i = Gönderilen ışın frekansı

ν_s = Stokes bileşeni için saçılan ışın frekansları

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

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

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

Bu saçılmanın bağıl şiddeti, Boltzman faktörü ile verilir.

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = W \exp\left(-\frac{\hbar\nu}{k_B T}\right) \quad [2.4]$$

Burada; k_B Boltzman sabiti, T mutlak sıcaklık, ve W tesir kesiti (bir çok deney için $W=1$), \hbar , Planch sabiti, I_{AS} , anti-Stokes şiddeti ve I_S de Stokes şiddetidir.

“Eş. 2.4” ifadesinden de görüldüğü gibi; $T=0$ için, $I_{AS}=0$ olacaktır (uyarılmış atom). Bu durum deneysel çalışmaların sadece Stokes bileşenleriyle sınırlı olmasından kaynaklanır.

“Eş. 2.2” ve “Eş. 2.3”, esnek olmayan ışık saçılım işlemlerinde enerjinin korunumunu açıklar. Bu eşitlikler ile dalga vektörlü gelen ışık için k_i , saçılan ışık için k_s veya k_{AS} olarak belirtilirse, ortamdaki uyarımların dalga vektörleri cinsinden belirlenmesi aşağıdaki gibi olur (11).

$$q = k_i - k_s \quad [2.5]$$

$$q = k_{AS} - k_i \quad [2.6]$$

$q \rightarrow$ Ortamdaki uyarımların dalga vektörleri

Stokes ve anti-Stokes saçılmalarında lineer momentum korunumları ve vektör diyagramı kullanılmaları Şekil 2.2’de verilmiştir (9). Bu durumun Stokes saçılma dalga vektörlerini bazı özel durumlar için inceleyelim; $\phi =$ Saçılma açısı ve $k=q$ dalga vektörlerinin büyüklükleri ise

$$q^2 = k_i^2 + k_s^2 - 2k_i k_s \cos \phi \quad [2.7]$$

$$q = 2k_i \sin^2 \frac{\phi}{2} \quad [2.8]$$

Geri saçılma durumu ($\phi=180^0$); q 'nun değeri, $2 k_i$ olur.

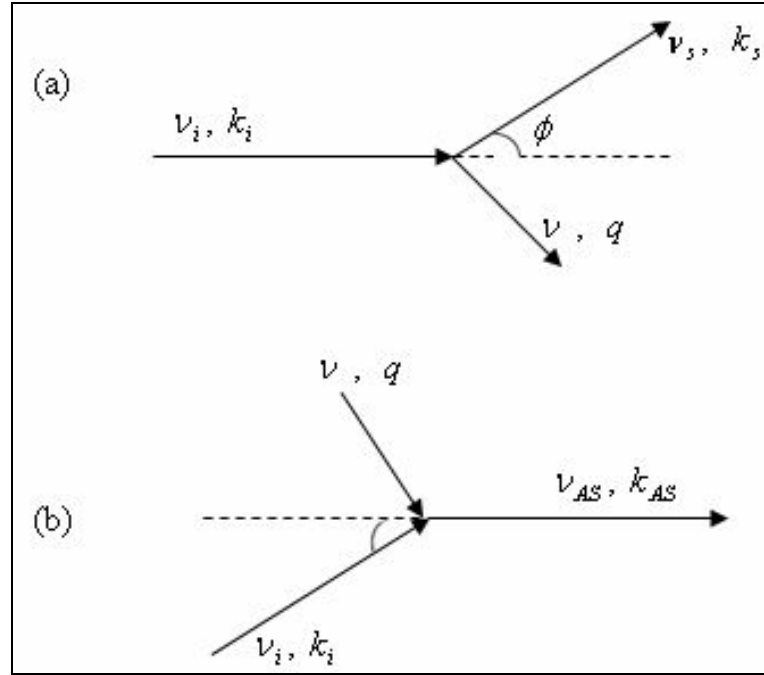
Dik açı saçılma durumu ($\phi=90^0$); q 'nun değeri, $\sqrt{2} k_i$ olur.

Örnek; GaAs kristali için geri saçılma durumu için, $Ar^{(+)}$ lazer üzerinden gelen 514,5 nm ve gelen ışın için q değeri, $4,10^7 m^{-1}$, dir.

1. Birilluoin bölgesi için karşılaştırma yaptığımızda kristal uyarılma seviyeleri için,

max. dalga vektörünün $q_{\max} = \frac{\pi}{a}$ olduğu görülür.

Burada; $a \rightarrow$ örgü sabiti $q \rightarrow$ dalga vektörü



Şekil 2.2. (a) Stokes saçılımı ve (b) anti-Stokes saçılımı için momentum korunumunun vektör diyagramı

Geri saçılma geometrisi, yaklaşık $1,10^{10} \text{ m}^{-1}$ değeri için q_{\max} olarak elde edilen $q=4,10^7 \text{ m}^{-1}$ değerinin 1000 kat daha büyük olduğu görülmektedir. Raman saçılması kristalin 1. Brillouin merkez bölgesi tarafından merkezinde ($q \approx 0$) zorunlu durumu ortaya çıkar ve uyarımlara bağlı olarak saçılır. Bu durum, örgü titreşimlerinin özelliklerinin araştırılmasını sağlar.

2.3. Raman Saçılım Şiddeti

Bu bölümde, molekül özelliklerinin Raman sinyallerini nasıl etkilediğini bulunmaya çalışılmıştır.

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

Raman spektroskopisinde, numune üzerine görünür bölgede monokromatik (tek frekanslı) bir elektromanyetik dalga gönderilerek saçılan ışınım incelenir. Bir

numuneden ışık saçıldığı zaman bir çok molekülün frekansında değişiklik meydana gelir. Frekansta meydana gelen bu değişimler titreşim frekansına eşit olur. Saçılan spektrumun incelenmesiyle molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar gibi molekül yapısı ile ilgili bilgiler elde edilebilir. Ayrıca moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve molekül arası kuvvetler, molekülün elektronik dağılımı ile ilgili bilgiler de elde edilebilir.

Raman saçılımı, klasik ve kuantumsal olarak iki şekilde açıklanabilir.

2.3.1. Klasik teori

Madde özelliklerinin basit anlamda belirlenmesi, klasik ışık saçılımı teorisi ile yapılabilir.

Raman spektroskopisinde, örnek moleküller üzerine görünür bölgede monokromatik (ν_i frekanslı) bir elektromanyetik dalga gönderilir. Elektromanyetik dalganın elektrik alanının ($E = E_0 \sin(2\pi\nu_i t)$), molekülün elektronlarına ve çekirdeğine etki ederek molekül üzerinde bir kuvvet oluşmasına sebep olur. Bu nedenle; molekülün başlangıçta bir elektrik dipol momenti yoksa bile, etkiden dolayı molekül üzerinde bir elektrik dipole momenti oluşur. Eğer molekülde elektrik dipol momenti varsa, bu dipol momenti etkilenecek değişir. Ancak dipol momentin oluşumu veya değişimi, ν_i frekanslı E_0 elektrik alana sahip olan monokromatik elektromanyetik ışının kendi dalga boyundan çok daha küçük çapı olan moleküllere uygulanmasıyla ($d_{\text{molekül}} < \lambda=0,05$) gerçekleşir. Dipol moment matematiksel olarak bir sinüsoidal dalga fonksiyonla gösterilebilir. Çünkü dipol moment birçok farklı harmonik frekanslara sahip dalganın bileşmesinden oluşur. Bunların her biri "Eş. 2.9" ile açıklanabilir.

$$\mu(t) = \mu_0 \sin(2\pi\nu_{sc} t) \quad [2.9]$$

$\nu_{s\check{c}}$ → Saçılan dipolün salınım frekansı (Hz)

μ_0 → μ 'nün verilen frekans bileşeni için, max. indüklenen elektriksel dipol moment

“Eş. 2.9” daki indüklenen dipol momentini oluşturan elektrik alanın fazla büyük olmaması durumunda bu ifade “Eş. 2.10” şeklinde yazılabilir (11).

$$\mu(t) = \alpha E_0(t) \quad [2.10]$$

$\mu(t)$ → indüklenen elektriksel dipol moment

$E_0(t)$ → uygulanan elektrik alan

α → molekülün polarizabilitesi (kutuplanabilme yatkınlığı) [$\text{C}^2\text{m}^2\text{J}^{-1}$]

“Eş. 2.10” matris formunda yazılabilir.

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad [2.11]$$

α kutuplanabilme polarizebilitesinin, dokuz elemanlı simetrik bir tensör özelliği göstermesinden dolayı μ , E ile farklı doğrultudadır. μ elektrik dipol momentini, elektromanyetik dalganın titreşen alanının etkisiyle titreşir. Böylece gönderilen dalga ile aynı frekansta dalga yayar ($\nu_{s\check{c}} = \nu_{gelen(i)}$). Klasik teoriye göre bu saçılmaya *Rayleigh saçılması* denir.

Polarizebilite, dış elektrik alanının varlığıyla hangi moleküler yörüngelerin bozulduğunu kolayca açıklar. Genellikle moleküler yörüngelerin hacimleri arttıkça, molekülün polarizebilitesi de artar. Yani polarizebilite daha kolay olur. Hem α hem de E_0 , harmonik fonksiyonlarla tanımlanabilir.

Polarizebilite tensörü, molekülün şekline ve titreşimine göre değişebilmektedir. Molekülün tüm J titreşim modlarından dolayı α_{ij} tensör elementleri, normal koordinatlardaki Q denge atomlarının denge pozisyonları seviyelerinde, Taylor açılımından türetilmiştir (“Eş. 2.11”) (12).

$$\alpha = \underbrace{\alpha_0}_{\text{Rayleigh}} + \underbrace{\sum_{k=1} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k=1} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k^2} \right) (Q_k)^2 + \dots}_{\text{Raman ve Harmonikleri}} \quad [2.12]$$

$\alpha_0 \rightarrow$ Denge konumu civarındaki kutuplanma yatkınlığı tensörü

$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \rightarrow$ k’inci normal kip için titreşim sırasında kutuplanma yatkınlığının değişimi

“Eş. 2.12” den görüldüğü gibi, k titreşimsel modunun sıfır olduğu durumdan (k=0) Rayleigh saçılması; k titreşimsel modunun sıfır olmadığı durumda ise (k \neq 0) Raman saçılması söz konusudur.

k=0 \rightarrow Rayleigh saçılması

k \neq 0 \rightarrow Raman saçılması

Q_k , zamana bağlı olan normal koordinatlardır.

$Q_k(t) = k$ ’inci titreşimsel modu için denge pozisyonundan yer değişimidir.

$$Q_k(t) = Q(t) - Q_{\text{denge}}(t)$$

[2.13]

$$Q_k = Q_0 \sin(2\pi \nu_{\text{titreşit}} t)$$

$\nu_{\text{titreşim}}(\nu_k) \rightarrow$ k’inci modun titreşimsel frekansı

Raman spektroskopisinde, moleküle ν_i frekanslı monokromatik bir ışın gönderilirse, indüklenen dipol moment aşağıdaki şekilde olur.

“Eş. 2.14” , “Eş. 2.9” ve “Eş. 2.12”den yararlanarak elde edilir.

$$\mu = \alpha E = + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} E \quad [2.14]$$

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu_i t) \quad [2.15]$$

Moleküller üzerine gönderilen elektromanyetik alanın elektri alan ifadesi “Eş. 2.14” de kullanılarak, dipol moment ifadesi “Eş. 2.16” ya dönüşür (12).

$$\mu(t) = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu_i t) + E_0 \sin(2\pi\nu_i t) \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} \quad [2.16]$$

“Eş. 2.14” de α_0 ın her bileşeni basit bir moleküler sabitken, E’nin her bileşeni gelen ışının ν_i frekansıyla titreşmektedir.

İndüklenmiş dipol momentin x,y,z bileşenlerinden x bileşeni aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\Pi_x = (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_y + (\alpha_{xz})_0 E_z + \left\{ \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_k} \right)_0 E_x + \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 E_y + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_k} \right)_0 E_z \right] Q_k \right\} \quad [2.17]$$

“Eş. 2.17” de α_0 ‘ın her bileşeni moleküler sabitken, E’nin her bileşeni gelen ışının ν_i frekansıyla titreşmektedir. “Eş. 2.17” de Π elektriksel dipol momentin bileşenleri de aynı frekansla titreşir ve gelen ışının molekül ile etkileşmesinden sonra çeşitli titreşimlere karşılık gelen ışınlar yayınlanır. Yayınlanan bu ışınlar Raman saçılmasıdır.

“Eş. 2.17” nin sağ tarafındaki ikinci kısım yani türevli tensörün her bileşeni

$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0$ ise sabittir. Q_k ise zamana bağlı olan normal koordinatlardır. Q_k lar normal titreşim frekansı olan $\nu_{\text{titreşim}}$ ile titreşir. E ise ν_i frekansı ile titreşir. ($Q_k = Q_0 \sin(2\pi \nu_{\text{titreşim}} t)$)

Böylece Π elektriksel dipol moment aşağıdaki ifadeye dönüşür.

$$\Pi = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \sin(2\pi \nu_{\text{tit}} t) \right] E_0 \sin(2\pi \nu_i t) \quad [2.18]$$

Aşağıdaki trigonometrik özdeşlikler kullanılarak “Eş. 2.19” elde edilir.

$$\sin(f_1) \sin(f_2) = \frac{1}{2} [\cos(f_2 - f_1) - \cos(f_1 + f_2)]$$

$$\Pi = \underbrace{\alpha_0 E_0 \sin(2\pi \nu_i t)}_{\text{Rayleigh}} + \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 E_0 Q_0 [\cos 2\pi(\nu_i - \nu_{\text{tit}}) t - \cos 2\pi(\nu_i + \nu_{\text{tit}}) t]}_{\text{Raman}} \quad [2.19]$$

İlk terim, Rayleigh saçılmasına karşılık gelir. Diğer iki terim Raman saçılmasından olan Stokes ve anti-Stokes saçılmalarına karşılık gelir.

Titreşim frekansının Raman’da gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir. Yani $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)$ değeri, sıfırdan farklı olmalıdır.

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right) \neq 0 \quad (i, j = x, y, z) \quad [2.20]$$

Çizelge 2.1. Frekans bileşenin k indeks değerlerinin saçılım frekansıyla ilişkisi

index	Saçılma frekansı ($\nu_{\text{saçılan}}$)	Saçılma tipi
$k < 0$	$\nu_{\text{gelen}} - \nu_{\text{tit}}$	Stokes saçılması (Raman)
$k = 0$	ν_{gelen}	Rayleigh saçılması
$k > 0$	$\nu_{\text{gelen}} + \nu_{\text{tit}}$	anti-Stokes saçılması (Raman)

Çizelge 2.1’de, frekans bileşenin k index değerlerinin saçılım frekansıyla ($\nu_{\text{saçılan}}$) olan ilişkisi gösterilmektedir (12).

İdeal bir Raman spektrumun alması gereken değer Çizelge 2.1 ve Şekil 2.1’de verilmiştir. Saçılım sinyali, dalga sayılarının fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Bu gösterimde, Raman saçılım modları ile Rayleigh saçılım modlarına dikkat çekilmiştir.

Polarizebilite tensörünü, ilk türevinden daha büyük olması beklenir. Bu durumda Raman saçılması, Rayleigh saçılmasına göre az gözlenmesine neden olur. Deneysel çalışmalar Rayleigh saçılımının, Raman saçılımından yaklaşık olarak 3 mertebe daha büyük (10^3) olduğu gösterilmiştir (Bkz. Şekil 2.1).

Klasik Raman saçılma teorisine göre; saçılımın dalga boyu uzunluğuna bağlı olarak anti-Stokes saçılması, Stokes saçılmasından daha güçlü olması gerekir. Ancak deneysel çalışmalarda Stokes çizgilerinin genellikle anti-Stokes çizgilerinden daha büyük gözlenmektedir. Yani deneysel olarak yapılan hesaplarda Stokes saçılması, anti-Stokes saçılmasından daha güçlü olduğu görülmektedir. Burada teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki bir çelişki söz konusudur.

2.3.2. Kuantum-mekaniksel teori

Kuantum-mekaniksel teori, gelen radyasyon ve molekülleri kuantum parçacıkları olarak inceler. Raman saçılımının kuantum-mekaniğine göre açıklanmasında, örnek

kristal üzerine ν_i frekanslı elektromanyetik dalga gönderilerek, $h\nu_i$ enerjili fotonlarla, örnek molekül arasında esnek ve esnek olmayan çarpışmalar incelenir.

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

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

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

Raman saçılması olayında maddenin atomları fotona enerji verir veya foton maddenin atomlarına enerji verir. Foton ve madde arasında esnek olmayan çarpışma sonucu, örnek moleküllerin enerji düzeylerinde değişimler meydana gelir. Taban titreşim enerji seviyesinde bulunan atomlar çarpışma sonucunda $h\nu_i$ enerjisini alarak kararsız bir üst titreşim enerji düzeylerine uyarılırlar. $h(\nu_i - \nu_{tit})$ enerji yani $h\nu_s$ enerjili fotonlar yayınlayarak birinci uyarılmış titreşim düzeyine geçiş yaparak Stokes Saçılması oluşturur. Böylece $h\nu_{tit}$ titreşim enerjili uyarımlar ortaya çıkar (13).

Birinci uyarılmış titreşim düzeyinde bulunan atomlar $h\nu_i$ enerjisini alarak daha kararsız üst titreşim enerji düzeyine uyarılırlar ve daha sonra $(\nu_i + \nu_{tit})$ frekansında saçılarak anti-Stokes Saçılması oluşturur (13). Bu durumda da $h\nu_{tit}$ enerjili

uyarımlar yok olur. Şekil 2.3'te, Raman saçılımının kuantum mekaniksel açıklaması şematik olarak gösterilmiştir (13).

Şekil 2.3'e göre, "Eş. 2.2" ve "Eş. 2.3" tekrar verilirse;

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

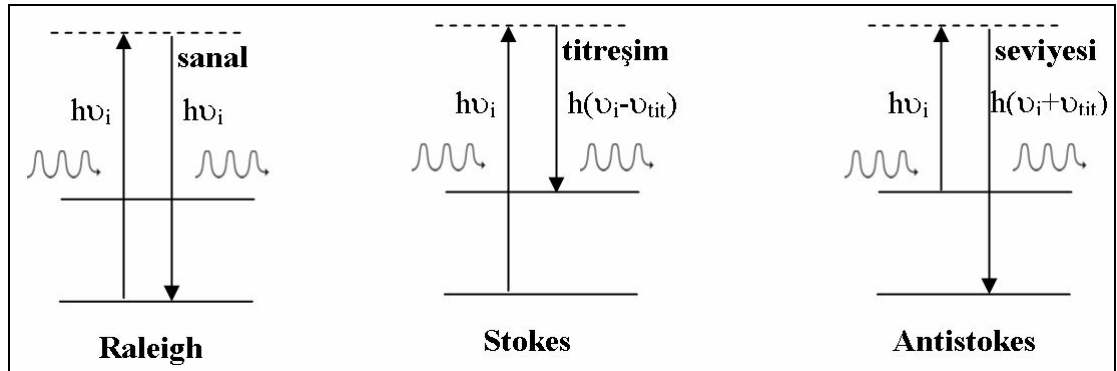
$$\nu_{\text{tit}} = \nu_{\text{AS}} - \nu_i \quad (\text{anti-Stokes}) \quad (\text{Yok olan uyarma frekansı})$$

$$\nu_i = \text{Gelen radyasyonun frekansı}$$

$$\nu_s = \text{Stokes bileşeni için saçılan radyasyonlarının frekansları}$$

$$\nu_{\text{AS}} = \text{anti-Stokes bileşeni için saçılan radyasyonlarının frekansları}$$

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



Şekil 2.3. Raman saçılımı için enerji seviye diyagramı:

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

Klasik teori; Raman saçılma deneyinde, Stokes saçılması (titreşimsel enerjisinin kazancı) veya anti-Stokes saçılması (titreşimsel enerjisinin kaybı) aynı ihtimalle sahip olarak yerleşir. Kuantum mekaniksel olarak, atomlar en düşük titreşim seviyesinde bulunmak isteyeceklerdir ($\nu=0$). Yani sistemdeki atomlar uyarılmamışsa,

Stokes saçılması gözlenir. Anti-Stokes saçılımının oluşması için uyarılmış bir üst seviyeden geçişlerin olması gerekir.

Bu çalışmanın en önemli noktası, ışık saçılımının kuantum-mekaniksel değerlendirmesinde, molekülün iki sabit durumu arasındaki geçişten dolayı Raman saçılımının oluşmasıdır.

3. RAMAN SAÇILIM SİSTEMİ

Günümüzde Raman saçılım sistemleri, yarıiletken katmanların, arayüzeylerin ve farklı yapıların incelenmesinde çok yaygın olarak kullanılan bir teknik haline gelmiştir. Tek tabaka kalınlığına indirilebilen ince filmlerin yarıiletken üretimindeki uygulamaları bu tekniğe büyük bir avantaj sağlamıştır. Bu teknikle, yüzey bölgeye hasar vermeksizin nanometre seviyelerinden, mikrometre seviyelerine kadar araştırma imkanı sağlamaktadır. Çok kanallı dedektör sistemlerinin ve lazer ışık kaynaklarında meydana gelen geliştirilmesinden sonra Raman deneyleri çok daha hassas hale gelmiştir (14).

Raman tekniği kullanım alanları, yarıiletkenlerin *örgü dinamik özelliklerini* yani materyallerin yapısal bilgilerini, ara yüzeylerdeki faz etkileşmelerini ve kristal yapılarını yansıtır. Bu bilgiler, Raman spektrumundaki; fonon frekans değerlerinden pik yarı genişliğinden ve fononların saçılımından elde edilebilir. Örgü dinamik özelliklerinin yanı sıra elektronik bant yapısı, kirlilik oranı, serbest taşıyıcı konsantrasyonu ve arayüzeylerdeki bant katlanması gibi *elektronik özellikler* hakkında da bilgi elde edilebilir (14).

Raman spektroskopisi yöntemi inorganik ve organik materyallerin nitelik ve nicelik ölçümleri için kullanılmaktadır. Bu spektroskopi yardımı ile kimyasal yapıların belirlenmesi gibi karışık analitik problemler de çözümlenebilir. Gazlar, buharlar, aerosol (havadaki toz-duman karışımı), sıvılar ve katılar bu teknikle analiz edilebilirler (14).

Modern Raman teknikleri, zayıf Raman etkisini çok daha duyarlı hale getirebilmektedir. Deneysel tekniklerde ve Raman düzeneğinde meydana gelen gelişmeler, Raman spektroskopisinin başarısını oldukça artmış ve analitik isteklerin karşılanmasında önemli rol oynamıştır.

Raman spektroskopisinde uyarım kaynağı olarak kullanılan Argon ve Kripton iyon lazerlerin gelişimi ile Raman spektroskopisinin kullanımı da önemli derecede

gelişmiştir. Lazer Raman spektroskopisi katı, sıvı ve gazlı örnekler gibi herhangi bir maddenin bir parça örneğinden saçılan ışının ölçülmesi yöntemini kullanır (12).

Raman ölçümleri, genellikle gönderilen ışımının dalga sayısı (cm^{-1}) cinsinden kaymalar incelenerek elde edilir. Bu dalga sayılarındaki kaymalar (değişiklikler) molekülün öz durumları arasındaki mutlak enerji farkına bağlı olup, gelen ışınların dalga boyuna bağlı değildir. Titreşimsel Raman spektroskopisindeki dalga sayıları değişimleri ile IR soğurma spektroskopisinde gözlenenler arasında direk bir uyum vardır.

Raman saçılımı, organik bileşiklerin yapısının belirlenmesinde de kullanılabilir. Ancak her organik bileşiğin yapısını sadece Raman saçılımı ile belirlemek zordur. Bu nedenle, organik bileşiklerin yapısının belirlenmesinde Raman spektroskopisi ve kızılötesi (IR) spektroskopisi beraber kullanılır. Raman spektroskopisi ve kızıl ötesi (IR) spektroskopisi, sistem olarak farklı olmasına rağmen birbirini tamamlayıcı özellik gösterirler. Molekülün Raman saçılımı üretme olasılığı, IR bölgesinde soğurma olasılığından daha azdır. Bu nedenle Raman saçılım etkisi, yüzey arttıran ve rezonans Raman etkileri kullanılarak artırılabilir.

Raman spektroskopisi günümüzde, endüstriyel işlem kontrollerindeki ortamların analizlerinden, biyotıp analiz alanlarına kadar bir çok alanda kullanılan güçlü bir teknik haline gelmiştir. Bu spektroskopisinin nicel analiz yöntemlerindeki kullanımı da oldukça artmıştır (12).

3.2. Raman Optik Sistemi

Bu kısımda, Raman saçılım sisteminde kullanılan parçalar ve bu parçaların fonksiyonları tanıtılmıştır.

Raman Saçılım sistemi; fotonların elektronlara göre daha derine ulaşabilme kabiliyetlerinden dolayı, Raman saçılım deneyleri ara yüzeylerin incelenmesinde

elektron saçılım deneylerine göre daha etkilidir. Ara yüzeylerin incelenmesinde Raman saçılım deneylerinden daha iyi sonuçlar alınabilir.

Raman saçılım deney düzeneğinde kullanılan parçalar şunlardır:

1. Işık kaynağı ‘Ar⁽⁺⁾ lazer’
2. Optik bileşenler
3. Çift monokromatör spektrometre
4. Çok hassas foton dedektörü
5. PC bilgisayarı

Kroystat, düşük sıcaklık ölçümleri ölçüm almak için; 300 ⁰K ile 77 ⁰K arasındaki sıcaklıklar için sıvı azot, 77 ⁰K ile 4 ⁰K arasındaki sıcaklıklar için de sıvı Helyum kullanılabilir.

Ancak bu çalışmalarda kroystat kullanılmamıştır.

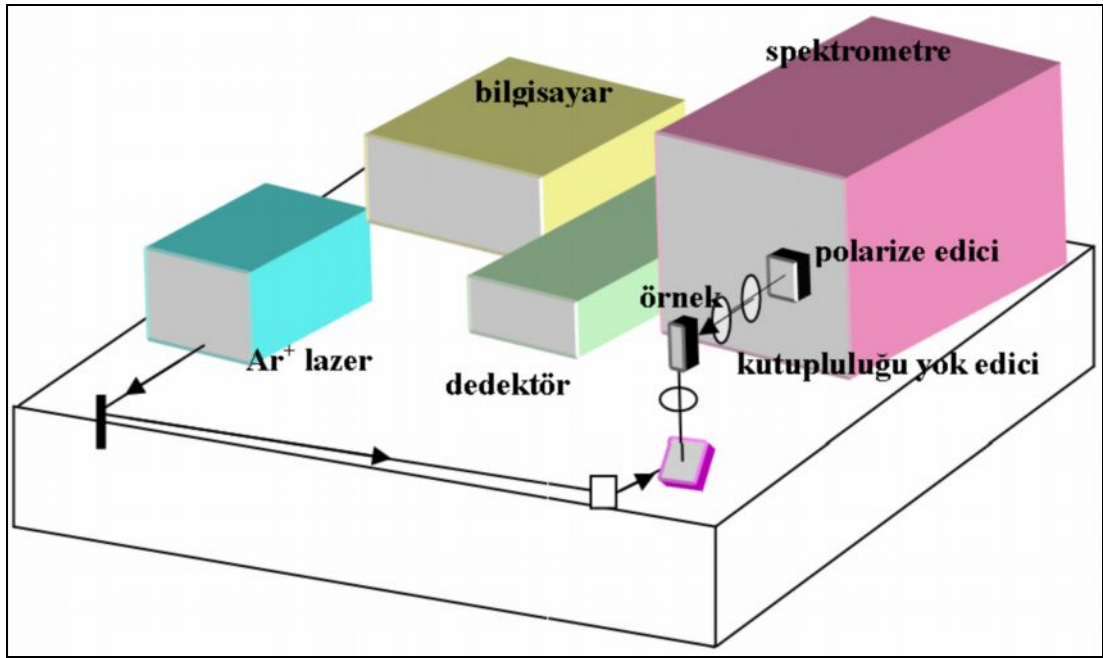
Şekil 1’de Raman saçılım optik sisteminin sistematik diyagramı gösterilmektedir (15).

3.2.1. Optik bileşenler

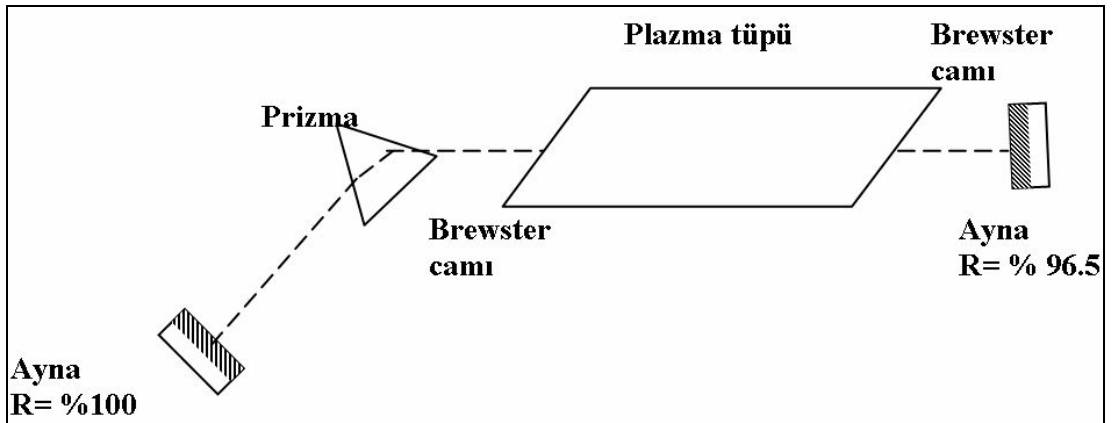
Lazer kaynağından saçılan ışının bir lens sistemi kullanılarak spektrometrenin yarık girişi üzerine odaklanması sağlanır. Öncelikle, düşey olarak polarize edilmiş lazer ışını masa etrafında döndürülerek aynadan yukarı doğru yansıtılır. Yansıyan ışın, odak uzunluğu 80 mm olan lens kullanılarak örnek üzerine odaklanır. Örnekten gelen yansıyan ışınları toplamak ve spektrometrenin yarık girişine odaklamak için, odak uzunluğu 50 mm ve genişliği f/1,4 olan kamera lens kullanılır.

$\frac{\text{odak - uzaklı.}}{\text{lens - çapı}} = \frac{f}{D} = 1,4$ Spektrometrenin giriş yarığı oldukça dar olmalı ve gerekli

spektral çözünürlüğü sağlanmalıdır.



Şekil 3.1. Raman saçılım optik sisteminin sistematik diyagramı

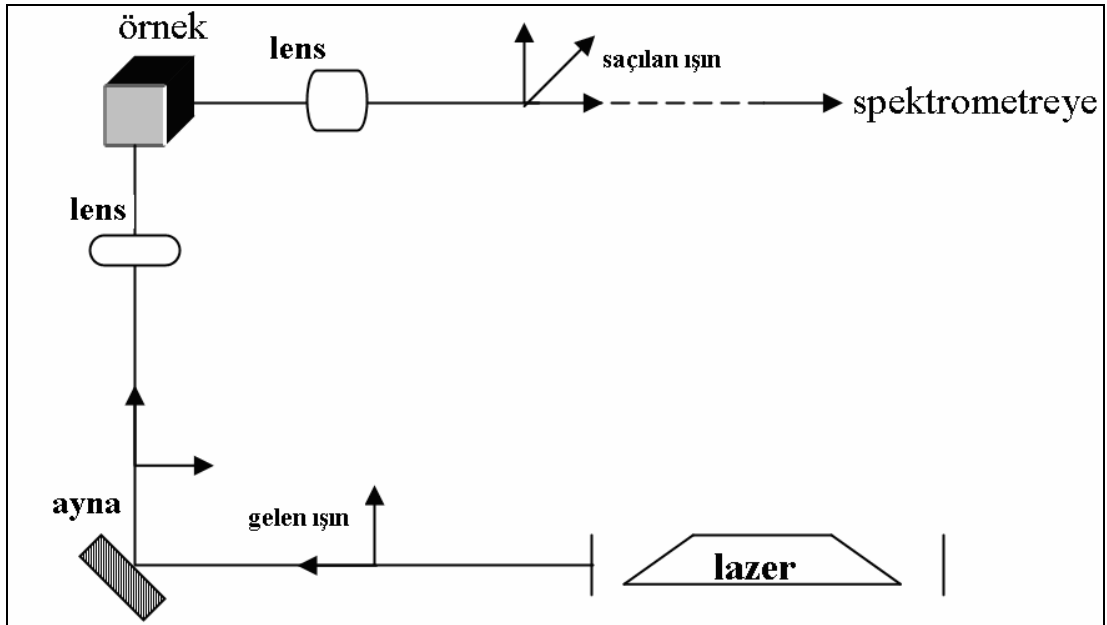


Şekil 3.2. Tipik bir Argon iyon lazerinin sistematik diyagramı

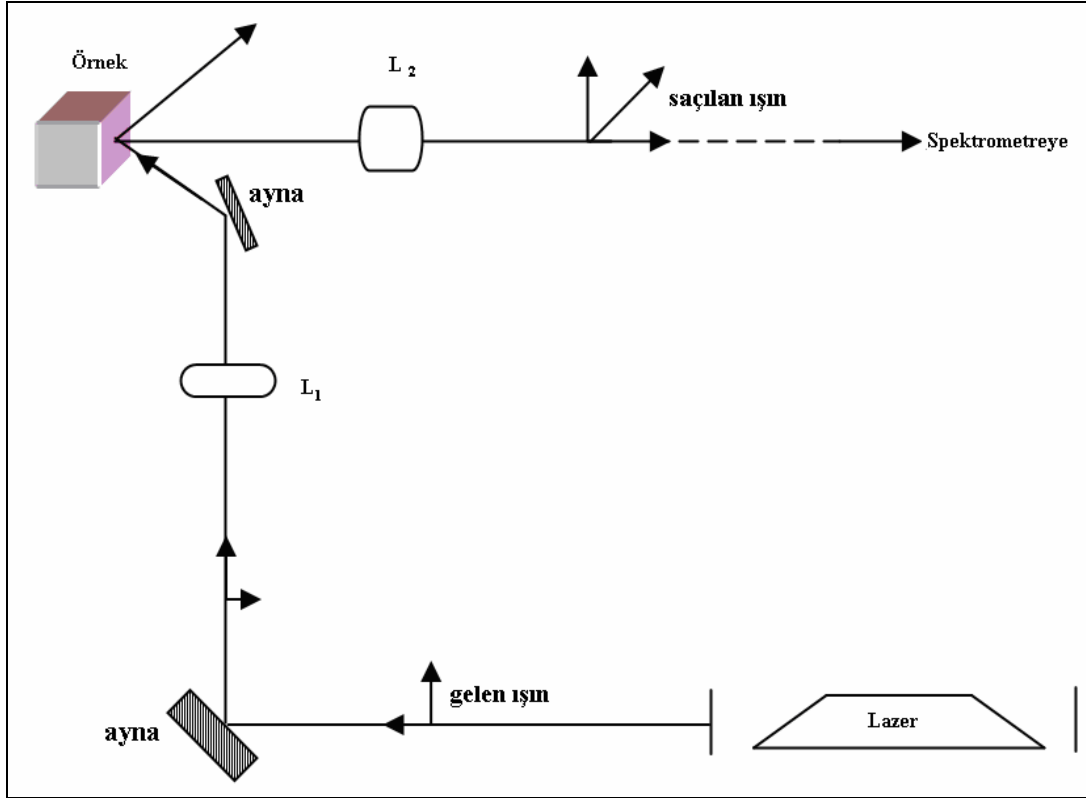
Raman optik sistemi saçılan ışığın polarizasyonunu belirlemek için lens ve spektrometre arasına polarize edici olarak konulur. Numunenin kristal simetrisinden kaynaklanan farklı polarizasyonu, spektrumun gözlenmesinde önemli bir özelliktir.

Deney düzeneğinde, *yarı geri saçılım geometrisi* ve *dik açı geometrisi* kullanılmıştır. Gelen ışının dış açısı yaklaşık 70° dir.

Şekil 3.3’de dik açı saçılma geometrisi ve şekil 3.4’de geri saçılım geometresinin sistematik diyagramları verilmiştir.



Şekil 3.3. Dik açı (90°) saçılım geometrisinin sistematik diyagramı



Şekil 3.4. Geri saçılım geometrisinin sistematik diyagramı

Raman spektrometresinin polarizasyon düzenini açıklamak için Porto notasyon olarak adlandırılan notasyonu kullanmışlardır. Bu notasyonda 4 tane sembol ile deneysel parametreler açıklanır.

Şekil 3.4'deki geri saçılım geometrisinde gelen ışının z doğrultusunda, polarize edilenin x doğrultusunda olduğu görülmektedir. Saçılan ışık, ya x veya y polarizasyon doğrultusuyla $\bar{z}(-z)$ boyunca yayılır. Verilenler Porto notasyona uygun olarak yazılırsa, aşağıdaki durum;

Gelen ışığın yayılma yönü \rightarrow gelen yayılma

Saçılan ışığın yayılma yönü \rightarrow saçılan yayılma

Gelen ışığın polarizasyon yönü \rightarrow gelen polarizasyon

Saçılan ışığın polarizasyon yönü \rightarrow saçılan polarizasyon

Gelen yayılma = z

Saçılan polarizasyon = x veya y

Gelen polarizasyon = x Saçılan yayılma = \bar{z}

Gelen yayılma (Geşen polarizasyon Saçılan polarizasyon) Saçılan yayılma
 $z(xy) \bar{z}$ veya $z(xx) \bar{z}$ olur.

Şekil 3.3'deki 90^0 (dik açı) saçılım geometrisinde de benzer yolla, Porto notasyona uygun olarak aşağıdaki durum gerçekleşir.

Gelen yayılma=x Saçılan polarizasyon = x veya y

Gelen polarizasyon=z Saçılan yayılma= $-z(\bar{z})$

Gelen yayılma (Gelen polarizasyon Saçılan polarizasyon) Saçılan yayılma; $x(zx) \bar{z}$
veya $x(zy) \bar{z}$.

3.2.3. Raman spektrometresi

Raman spektrometresi, bir spektral analizleyici görevi yaparak gelen ışınları dalga boylarına göre ayırır. Yansıyan ışığın frekans analizini yapmak için bir monokromatör kullanılmalıdır. "Spex 1401" çift monokromatör spektrometre, materyalin titreşim frekanslarını incelemek için saçılan ışığı dağıtmakta kullanılır.

Bu spektrometre, f/6,8 genişliğinde ve 0,85 m 'lik çift bir ızgaralı monokromatör içerir. Ayırıcılar (Gratings) 1180 oluk/mm'lik ızgaralara sahip olup, 5000 Å dalga boyu için düzenlenmiştir. Bu dalga boyunda %70'lik max. verim alınabilmektedir.

Şekil 3.5 'de "Spex 1402" çift monokromatörün içindeki bileşenlerin, sistematik diyagramı gösterilmektedir (11).

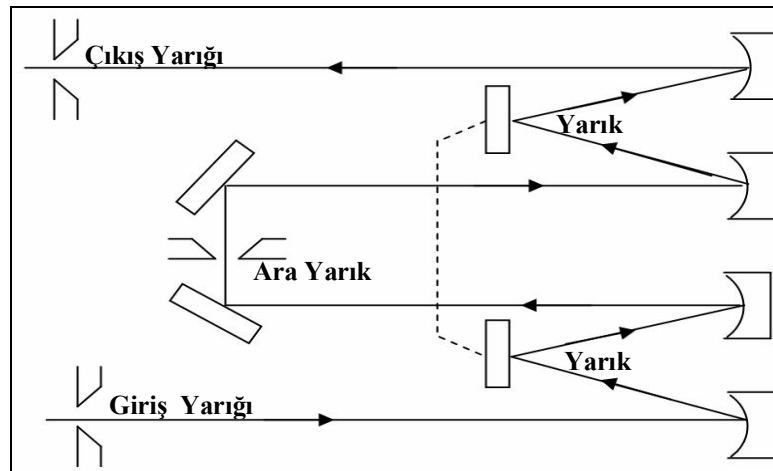
Spektrometrenin çözünürlüğü, hem gelen ışının dalga boyuna hem de spektrometrenin giriş ve çıkış genişliklerine bağlıdır. Ancak spektrometrenin gerçek

çözünürlüğü, beklenen teorik değerlerden farklıdır. Bu farklılık, iki ızgaranın az da olsa birbirlerine olan farklı uyumlarından veya ızgaralardaki kusurlardan kaynaklanabilir.

Şekil 3.5 spektrometrenin yarıklarındaki çözünürlüğü gösteriyor. Çalışmalarda çoğu zaman giriş ve çıkış yarığı, 100-150 μm ' ye uygun alınmıştır (yaklaşık 2-3 cm^{-1} lik bir çözünürlük sağladığı için). Görevi istenmeyen ışığın spektrometrenin iki yarısının arasından geçmesini engellemek olan ortadaki yarığın çözünürlüğü (dağılımı) çok az etkiler. Bu ara yarığın genişliği ise yaklaşık 300 μm 'de sabit tutulur.

Spektrometrenin ızgarası, ızgaranın yönüne paralel olan polarize edilen ışığa daha duyarlıdır. Bundan dolayı; kutuplanmayı yok eden bir filtre spektrometrenin giriş yarığı önüne konulur. Böylece, spektrometrenin duyarlılığı, gelen ışının polarizasyonuna duyarlı olmaz. Saçılan ışığın polarizasyona bağlı ölçümleri için, ışık toplama lensi ile polarizasyonu yok eden filtre arasına bir polarize edici yerleştirilir (11).

Spektrometre, 0 ve 100 cm^{-1} /görüş arası tarama hız seçimine sahip Spex bilgisayar sürücüsü yardımıyla elle veya hareket tarama seçimlerinin her ikisini de çalıştırabilen PC yardımıyla kontrol edilebilir.



Şekil 3.5. Spex 1401 çift monokromatör içindeki bileşenlerin sistematik diyagramı

3.2.4. Fotoçoğaltıcı sistemler (dedektörler)

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

Spektrometrenin çıkış yarığında saçılan ışık, foton sayma tekniği kullanılarak ölçülür. 200 mW gücü için katılardan Raman saçılması söz konusu olduğunda, gelen ışığın miktarı örneğe çarptığında yaklaşık olarak 100 foton/sec. olur. Aşırı derecede güçsüz olan bu sinyal, fotoçoğaltıcı veya başka bir gürültü kaynağı tarafından üretilebilecek *arka plan* gürültüsünden dolayı kolayca kaybolabilir. Bundan dolayı, yüksek etkili foton sayma sistemi, sisteminin gürültüsüne rağmen sinyalin kaliteli bir şekilde ölçülmesini sağlar.

Çalışmalarda kullanılan fotoçoğaltıcılar, EMT tip D307'dir. Bu çoğaltıcılar, 2,1 KV max. çıkış voltajı olan Brandeburg 472 K güç kaynağı ile beslenmektedir. S-20 diye adlandırılan, duyarlılığa sahip ve görünür bölgede daha çok etkili olan üç alkali fotokatotlu fotoçoğaltıcılar, termo elektrik soğutucusuyla çevrelenerek, spektrometrenin çıkış yarığına yerleştirilir. Bu fotoçoğaltıcının kuantum verimi, 4000 Å 'da %25 olup çok küçük etkili fotokatot yüzeyine sahiptir (15).

Sahte signalleri yok etmek için, fotoçoğaltıcıdan gelen çıkış pulsları Malvern aletlerinden tip RR63 olan yükseltici ayıklayıcı tarafından desteklenir. Uygun enerjili pulslar bu ayıklayıcı tarafından kabul edilirken, arka plan ışınımından meydana gelen pulslar bu ayıklayıcı tarafından reddedilir ya da bu pulsların sayıları oldukça azaltılır. Böylece ayıklayıcı, yeniden biçimlenmiş standart çıkış pulsları elde eder. Elde edilen pulslar (20 ns-1,2), bazı ara yüzey elektronikleri yoluyla kontrol bilgisayarına gönderilir.

Daha sonra, 10 MHz üzerindeki bir hız sayımı ile hız ölçere gönderilir. Raman çizgilerinin saçılım şiddetlerini max. ulaştırmak için optik bileşenlerin ayarlanmasından hız ölçer kullanılır.

3.2.5. Bilgisayar kontrol sistemi

Raman sistemi, PC bilgisayarı kullanılarak otomatikleştirilmiştir. Deneyleri kontrol etmek ve çıkış datalarını kaydetmek için spektrometreye ve dedektöre PC bilgisayarı bağlanır.

Bu bilgisayar, tarama monokromatörün hareketini aynı anda monitörde belirleyebilirken foto çoğaltıcı dedektörden gelen dataları da kontrol için kullanılabilir.

4. $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}/\text{InP}(001)$ YARIİLETKEN İNCE FİLMLERDEKİ RAMAN ÇALIŞMALARI

$\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}$ dörütlü yarıiletken sistemi bir çok optiksel iletişim düzeneği için çok önemli bir malzemedir.

$x + y \cong 0,47$ şartında InP'a uygun örgü büyütülebilir. Bu durumda enerji bant aralığının $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ (0,76 eV, 1,63 μm) ve $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}$ (1,46eV, 0,85 μm) arasında ayarlanabilir olması beklenir (2). Bu spektral dağılım, modern optiksel fiberlerde en az kaybın ve en az dağılımın olduğu bölgedir. Bu dörütlü sistem, daha çok çalışılan $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ (0.76-1,35 eV /InP örgü uyumlu) sistemine göre çok daha geniş spektral dağılım kaplayabilmesine rağmen bu sistemin fiziksel özellikleri ile ilgili bilinenler çok azdır. Deneysel çalışmaların azlığı çoğunlukla sıvı faz epitaksi (LPG) ile kristal hazırlamanın zor olmasına bağlıdır.

Bu çalışmada, InP ile örgü uyumlu $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}$ dörütlü yarıiletken sistemlerdeki optiksel fonon modlarının Raman saçılma (RS) çalışmaları sunuldu. Alaşım frekanslarının nispi şiddetleri, çizgi şekilleri ve görünümleri incelendi.

Alaşımaları analiz etmek için Raman saçılmasının basit ve kesin bir yol sağlaması araştırmalarımızın önemli bir sonucudur. Geniş çaplı Raman çalışmaları bunun diğer III-V dörütlü ve üçlü yarıiletkenler için de geçerli olduğunu göstermektedir (7-10).

$\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}$ numunesinden alınan Raman verileri, üç-mode davranışı gösterir. AlAs- ve GaAs-benzer LO frekanslarının y bağımlılığı lineerdir. InAs-benzer LO fonon mode y' ye lineer olmayan zayıf bir bağımlılık gösterir ve çok bağımlı değildir. Yaptığımız ölçümler daha önce yapılan çalışmalarla uyum içindedir (4).

4.1. Fononlar

4.1.1. III-V ikili yarıiletkenlerde fononlar

Kübik III-V ikili yarıiletkenlerde ilkel hücre başına iki atom bulunur ve kristal yapısında her iki atom konumu için (T_d) nokta grubuna aittir. Bölge merkezli fonon modları hem IR hem de Raman aktif olan T_2 simetrisine sahip ve 6 tane fonon modlarından 3 tanesi akustik, 3 tanesi de optiktir (11).

T_d simetrikli kübik yapının optik fonon modları için Raman polarizabilite tensörlerinin (genelleştirilmiş vektör) bileşenleri “Eş. 4.1” de verilmiştir (11).

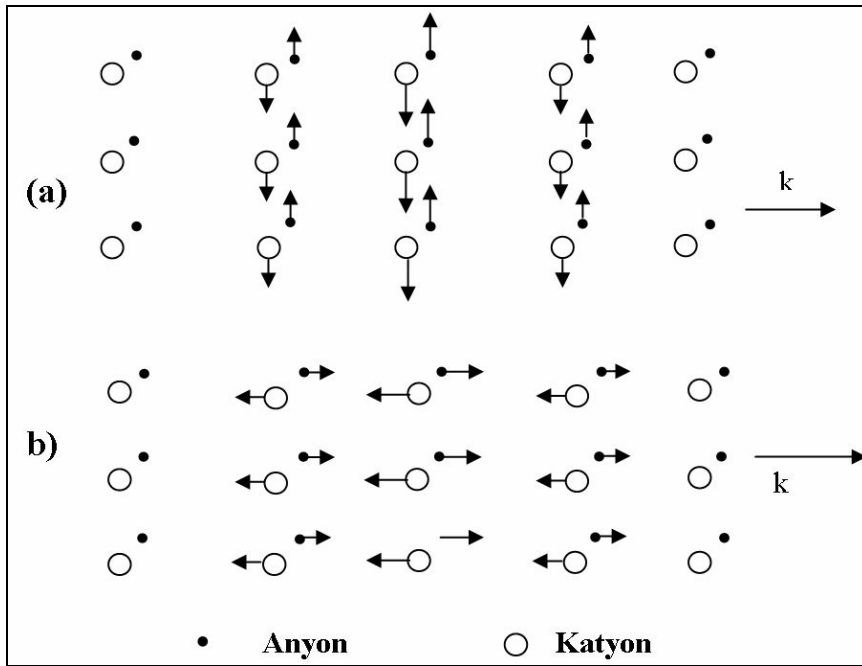
$$\begin{array}{ccc}
 \text{(x)} & \text{(y)} & \text{(z)} \\
 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
 & & [4.1]
 \end{array}$$

T_2 örgü titreşimsel modları TO (enine optik) titreşimler ve LO (boyuna optik) titreşimler olan iki bileşene ayrılacaktır.

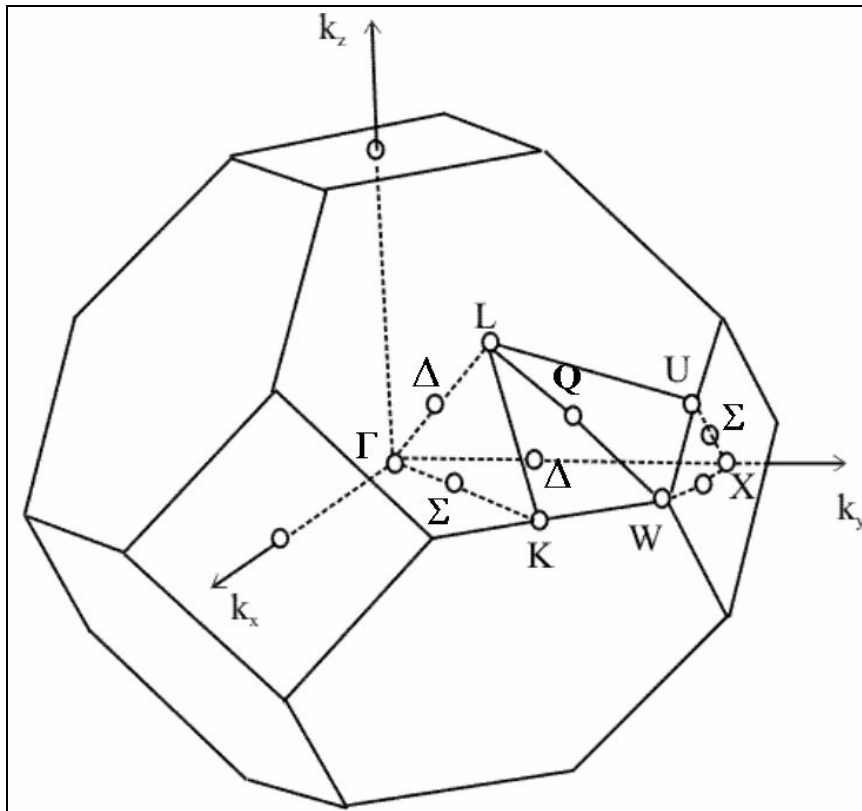
Şekil 4.1’de, kübik zink-blende yarıiletken kristalin optik modlarının titreşimleri verilmiştir. Raman saçılım ölçümlerinde kristal yönünde oluşan titreşimler *boyuna titreşimler*, kristal yönüne dik oluşan titreşimler de *enine titreşimler* olarak nitelendirilirler.

Şekil 4.1’deki enine modlar ve boyuna modlar $k \rightarrow 0$ limitinde farklı elektrositatik kuvvetlerin etkisi altındadırlar. Bu elektrositatik kuvvetler TO ve LO fonon frekanslarının farklı olmasına neden olmaktadır. TO ve LO fonon modları için bağlı Raman şiddetleri kristal yüzey yönüyle belirlenmiştir.

Yüzey merkezli kübik örgünün birinci Brillouin bölgesi Şekil 4.2.’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Çinko-blende yarıiletken kristalin (a) enine optik modlarının (b) boyuna optik modlarının titreşimleri



Şekil 4.2. Yüzey merkezli kübik örgünün birinci Brillouin bölgesi

4.1.2. Alaşım yarıiletkenlerde fononlar

Dörtlü alaşım yarıiletkenlerdeki fonon özelliklerini anlamak için üçlü alaşım yarıiletkenlerdeki fonon özelliklerinin anlaşılması gerekir.

Raman saçılması, özellikle bir alttaş üzerine ince tabakalar halinde büyütülen karışık alaşımların kristal yapılarını belirlemede kullanılan zone-merkezli fonon özelliklerini araştırmak için kullanılmaktadır.

Konak bir kristale saf olmayan bir atom eklenmesi genelde iki büyük etkinin oluşması ile sonuçlanır. Birincisi, kristalin öteleme simetrisini bozar, bu durum frekanslarında bazı etkilerin olması ile örgünün titreşimsel modlarının gözlenebilmesi için kullanılan seçim kurallarını etkiler. İkincisi, safsızlık atomunun titreşimsel özellikleri ile ilişkili yeni modlar oluşturur. Bu etkilerin büyüklüğü doğal olarak safsızlık yoğunluklarına bağlıdır ve safsızlık yoğunluğu, safsızlıklar arasındaki etkileşmelerin belirgin olduğu bir yüksekliğe ulaştığında, bu kristale düzensiz örgü veya alaşım (izotropik karışım) denir.

Safsızlıkların varlığı, konak hücrenin Raman spektrumunu belirgin şekilde etkileyebilir. Simetrinin bozulması sonucunda, saçılma işlemlerindeki dalga vektörü korunumunun bozulması, saçılma işlemlerine ek bir durum yoğunlukları katkısı getirir. Bu durum ise durum yoğunluğunun en büyük olduğu bölge sınır modları olarak belirgin bir şekilde görülebilir (16, 17). Konak örgünün fonon modlarındaki değişim de görülebilir.

Bir safsızlık atomunun titreşimsel modları, konak atomların indirgenmiş kütlesi ile ilgili safsızlığın kütlesine bağlı olarak bir bölge veya bir aralık modu olarak sınıflandırılabilir. Bir bölge modu konak kristalin optik titreşimlerinden daha yüksek bir frekansta bölge mod frekansı ω_L 'nin olduğu yerdir ve safsızlıklardan uzaklaştıkça keskin şekilde azalan çok sınırlı bir genliğe sahiptir. Buna karşın bir aralık modu, konak örgünün akustik ve optik sınır bölgesi arasındaki bir frekansta oluşur.

AB_xC_{1-x} gibi alaşımların titreşimsel özellikleri, Şekil 4.3. 'de gösterildiği gibi üç kategoriye ayrılır.

- (a) “bir mod” alaşımlar, bunlarda $q=0$ fonon frekansları , saf bir kristalin (AB) frekanslarından diğer saf kristalin (AC) frekanslarına, alaşım konsantrasyonunda sürekli değişirler. Bu değişim hemen hemen x 'e liner bağımlı olacak şekilde olur. Örneğin $Cd_xZn_{1-x}S$ ve $ZnSe_xTe_{1-x}$.
- (b) Karışım mod hareketlerinde, alaşım kompozisyonunun bir dağılımı için ($0 < x < x_c$) kristal, bir mod hareketi gösterirken, dağılımın geri kalanı üzerinden iki mod hareketi gözlenir. Örneğin $In_xGa_{1-x}As$ (18).
- (c) “iki mod” alaşımlar, bir orta alaşım yoğunluğu için ($0 < x < 1$) iki saf kristalin frekanslarına yakın frekanslarda oluşan iki fonon mod 'a sahiptir. Örneğin $Al_xGa_{1-x}As$ ve CdS_xSe_{1-x} .

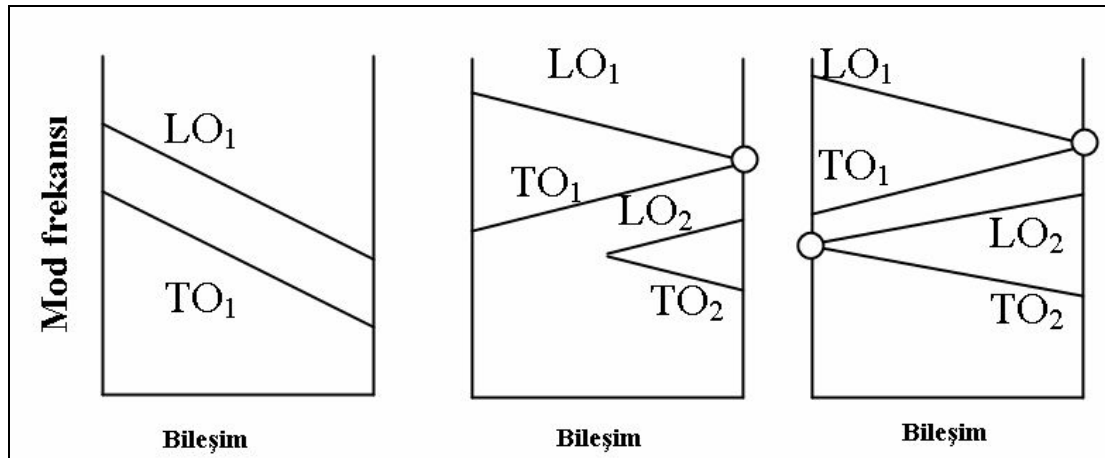
Alaşımlardaki fonon hareketini tahmin etmek için, bir bölge veya bir aralık modun oluşumunu temel alan basit bir kriter kullanılır. Buna göre, eğer her iki sınır sonunda da bölge mod görünürse, bir üçlü alaşım iki mod sistemi olacaktır(c), eğer bir sınır yalnızca bir bölge modu gösterirse, bir karışım mod sistemi olacaktır (b), hiç bir bölge modu görülmez ise bir mod sistemi olacaktır (a). Bölge modunun görünümü, kuvvet sabitine ve safsızlık atomunun kütlesine bağlıdır. Kuvvet sabitinin değişimi ihmal edilir ve yalnızca safsızlık atomunun atomik kütlesi hesaba alınırsa karışım alaşımlardaki fonon hareketinin tipini tahmin etmek mümkün olur. Bunun üzerine bir kaç model geliştirilmiştir. Bunların arasında, REI model basit ve kullanışlıdır (19). AB_xC_{1-x} ($M_B > M_C$ iken) karışım alaşımı için, $M_B > M_{AC}$ ve $M_C < M_{AB}$ şartları sağlandığında bir-mod veya bir ve iki-mod hareketi gösterir. Eğer $M_B > M_{AC}$ ve $M_{AB} > M_C$ karışım alaşımları iki-mod hareketi gösterirse, burada M_{BC} indirgenmiş kütlelerdir ve aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi tanımlanır.

$$M_{BC} = \left(\frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C} \right)^{-1} \quad [4.2]$$

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi, bu basit model III-V karışım alaşım sistemleri için çok kullanışlıdır. Fakat hiç bir basitleştirilmiş model 100% güvenilir değildir.

Çizelge 4.1. Bazı üçlü karışım alaşımlarda fonon hareketi

Alaşım	Kütle kriteri tahmini	Deneysel sonuçlar	Referanslar
AlGaAs	İki mod	İki mod	
InAlAs	İki mod değil	Bir ve iki mod	
InGaAs	İki mod değil	Bir ve iki mod	
AlGaP	İki mod	İki mod	
InAlP	İki mod	İki mod	
InGaP	İki mod değil	Bilinmiyor	



Şekil 4.3. Üçlü karışım alaşımların fonon davranışı. \circ , bir bölge mod frekansı tanımlar. (a) Bir mod sistemi (b) Bir ve iki mod sistemi (c) İki mod sistemi

4.2. Deneysel Ayrıntılar

Burada incelenen $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}$ kristalleri (001) yüzeyli yarı-yalıtkan InP alttaşlarla uyumlu nominal örgü ile büyütüldü. Bütün tabakalar, yanal homojen kompozisyona ve yaklaşık 0.53 ± 1 miktarda ortalama bir In 'a sahiptir. Numunelerin toplam tabaka kalınlığı yaklaşık $1.5 \mu\text{m}$ dir.

Raman deneyleri genelde yaklaşık 200 mW lık güçte çalışan bir Ar⁺ lazerin 488 nm ve 514.5 nm olan iki temel çizgisi kullanılarak oda sıcaklığında yapıldı. Numune üzerindeki lazer demetinin nokta boyutu yaklaşık 20 µm dir. Spektrum, 1cm⁻¹ ve 3cm⁻¹ arasındaki bir spektral çözünürlükle kayıt edildi. Spektrometrenin tarama hızı yaklaşık dakikada 1cm⁻¹ dir.

Saçılan ışık, bir Spex çiftli monokromotör spektrometre ile analiz edildi ve standart foton sayma tekniği ile bulundu. Spektra genelde z(x,-)z̄, z(xy)z̄ ve z(xx)z̄ geri saçılma konfigürasyonunda kayıt edildi. Burada z, tabakalara normaldir ve xy [100] ve [010] yönleri boyuncadır [q_i(α_i, α_s)q_s notasyonu, α_i, α_s polarizasyonları ile q_i yönü boyunca gelen demete ve q_s de daha önceden de belirttiğimiz gibi saçılan demete tekabül eder]. Bu geometri Raman saçılması seçim kurallarının (001)'e paralel dalga vektörlü LO modlarının gözlemine mümkün kılar.

4.3. Deneysel Sonuçlar

4.3.1. Alaşım materyallerdeki fonon özellikleri

Bu çalışmada altı tane In_{1-x-y}Ga_xAl_yAs /InP numunesi incelendi. Bu numuneler çizelge 4.2.'de gösterildi. Şekil 4.4 tipik spektrumu ve şekil 4.5 de y(Al) 'nin bir fonksiyonu olarak mod frekaslarını gösterir.

Şekil 4.4'de In_{1-x-y}Ga_xAl_yAs /InP ince filminden alınan spektrum, 236-237 cm⁻¹, 253-268 cm⁻¹ and 349- 367 cm⁻¹ de isimleri sırasıyla LO₁, LO₂ and LO₃ olan üç tane güçlü fonon bandı gösterdi ve bunlar üçlü karışık alaşım sistemleri düşünüldüğünde sırasıyla, InAs-, GaAs-, and AlAs-like LO fonon modları ile ilişkilendirilebilir.

Spektrum, numune yüzeyinin normaline gelen ışının geniş bir açıda (≈60⁰) düşürülmesi ile ölçüldü. Düşen ışığın dalgavektörü, yüzeye paralel olan (100) yöneliminde önemli bir bileşene sahiptir. Bu durum konfigürasyonda çok küçük

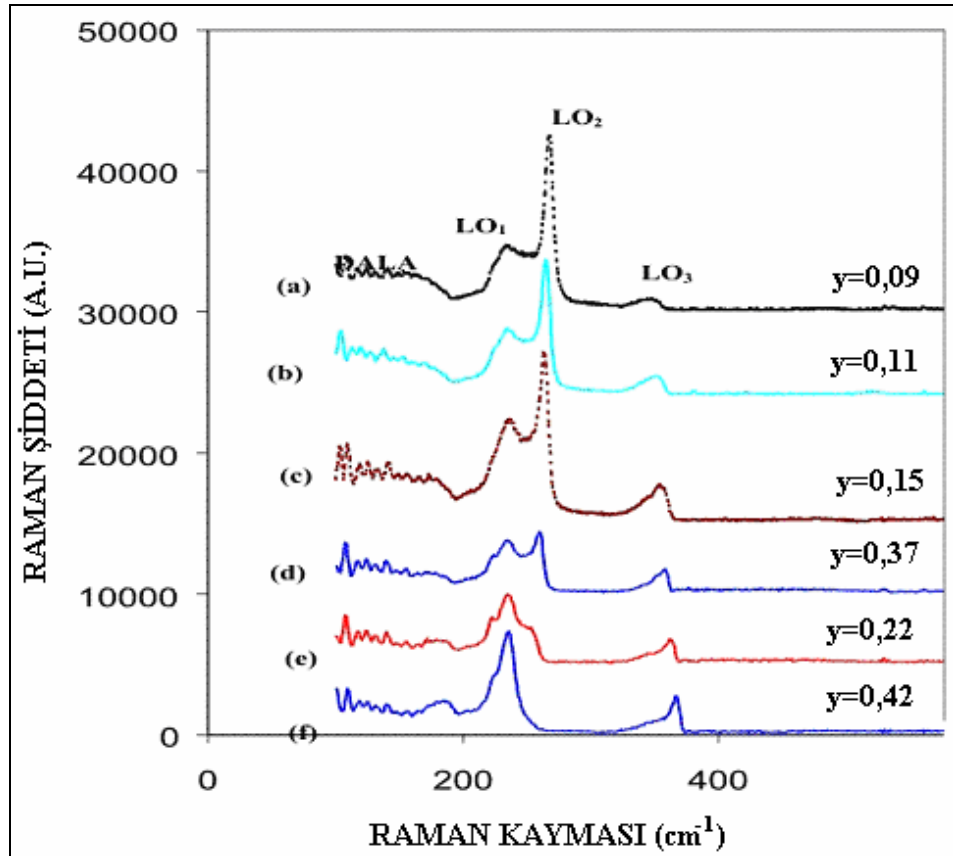
piklerin niçin hala kaldığını açıklar. Boyuna akustik fononlar tarafından düzensiz-etkilenen alaşım saçılması sebebiyle yaklaşık $179-190 \text{ cm}^{-1}$ aralığında düzensiz uyarılmış boyuna akustik (DALA) titreşimler oluşur. (20,21). Biz de akustik bandın pozitif bir kaymaya (shift e) meyilli olduğunu gördük. Maksimumu, yaklaşık 190 cm^{-1} de dir. y' nin artması ile dörtlü numunelerdeki düzensiz-etki özelliğinin oldukça azaldığı ve akustik fononun da farkedilir şekilde görüldüğü gösterilmektedir.

Yaklaşık $254-268 \text{ cm}^{-1}$ deki baskın özellik GaAs-benzer LO fonon moduna karşılık gelir. $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}$ numunelerinin spektrumu ($y = 0.09, y = 0.11, y = 0.15, y = 0.22$) , yaklaşık 350 cm^{-1} de görülen AlAs-benzer modlarının y nin artması ile daha güçlü olurken GaAs-benzer fonon modlarının şiddetinin y nin artışı ile azaldığını gösterir. Ancak InAs-benzer fonon-modun y ye bağımlılığı oldukça zayıftır. Bu, $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ ve $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ de y nin zayıf bağımlılığı ile tutarlıdır (20-22).

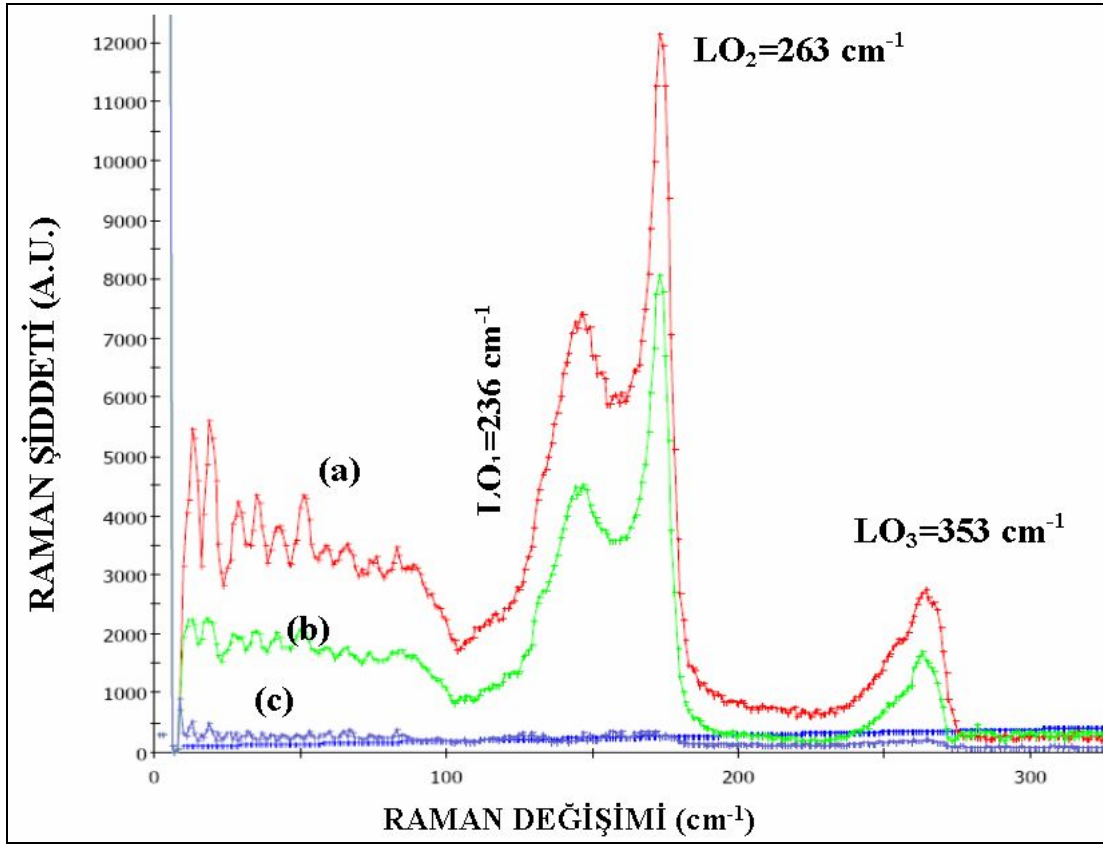
Tüm $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}$ dörtlü numunelerin hepsinde TO modları yüzeyden geri saçılmada ayırt edilemezler. Fonon modlarının görevini doğrulamak için Raman saçılması ölçümleri $z(x, x+y)\bar{z}$, $z(x, y)\bar{z}$ ve $z(x, x)\bar{z}$ yönelimlerinde bir 488 nm lazer çizgisi kullanılarak $x=0.32$ ve $y=0.15$ olan MBE539 numunesinde çalıştırıldı. Düzenlemede, hem LO ve hemde TO fonon modları yasaklıdır. Spektrum Şekil 4.5'dedir. Şiddet, $z(x, x+y)\bar{z}$ and $z(x, y)\bar{z}$ düzenlemeleri ile gözlemlendi ve beklendiği gibi $z(x, x)\bar{z}$ düzenlemesinde hemen hemen hiç görünmedi. Saçılma seçim kuralları, Çinko blende kristaller için geçerlidir. (23), $z(x, y)\bar{z}$ geri saçılma konfigürasyonunda yalnız LO fonon modlarının izinli olduğunu ve $z(x, x)\bar{z}$ konfigürasyonunda birinci dereceden saçılmanın izinli olmadığını tahmin etti.

Çizelge 4.2. $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}$ /InP bileşiğindeki bileşim, optiksel fonon frekansları (cm^{-1}) ve çizgi genişliği (cm^{-1})

NUMUNELER						
Bileşim	MBE542	MBE540	MBE539	MBE538	MBE537	MBE543
x(Ga)	0,37	0,35	0,32	0,24	0,10	0,06
y(Al)	0,09	0,15	0,15	0,22	0,37	0,42
FREKANSLAR						
MODLAR						
DALA	175	176	179	180	187	189
InAs-benzer LO	235	235	236	235	236	236
GaAs-benzer LO	268	265	263	258	254	-
AlAs-benzer LO	348	352	356	358	363	367
LO Çizgi genişliği	$\Gamma=\Gamma_a+\Gamma_b$					
GaAs-benzer	$\Gamma_a=4,5$ $\Gamma_b=4$ $\Gamma=8,5$	$\Gamma_a=5$ $\Gamma_b=4$ $\Gamma=9$	$\Gamma_a=6$ $\Gamma_b=4,5$ $\Gamma=10,5$	$\Gamma_a=8,5$ $\Gamma_b=5,5$ $\Gamma=14$	(15)	
GaAs-benzer	$\Gamma_a=19,5$ $\Gamma_b=7$ $\Gamma=26,5$	$\Gamma_a=16,5$ $\Gamma_b=6$ $\Gamma=22,5$	$\Gamma_a=13$ $\Gamma_b=5$ $\Gamma=18$	$\Gamma_a=9,5$ $\Gamma_b=4$ $\Gamma=13,5$	$\Gamma_a=6,5$ $\Gamma_b=3$ $\Gamma=9,5$	$\Gamma_a=4,5$ $\Gamma_b=2,5$ $\Gamma=7$



Şekil 4.4. $T=300$ K de $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}$ ince filmlerinin farklı bileşimlerinden birinci-dereeden Raman saçılması. Spektrum sunumun daha iyi anlaşılabilmesi için dikey olarak gösterildi



Şekil 4.5. MBE539, $x=0.32$ ve $y=0.15$ olan $In_{1-x-y}Ga_xAl_yAs$ ince film numunemizin Ramanspektrumu: (a) $z(x, x+y)\bar{z}$, (b) $z(xy)\bar{z}$ ve (c) $z(xx)\bar{z}$ düzenlemeleri

4.3.2. Modların çizgi şekli ve profili

Alaşım yarıiletkenlerdeki örgü titreşimi, bazı ilginç özellikler gösterir. Raman saçılması, çok küçük bir örgü sabiti derecesinde bir katının doğası hakkında önemli bilgiye sahip olan çok kullanışlı bir teknik olduğu için yapısal veya yüzeysel düzensizliklerin mikroskopik doğasını çalışmak için kullanılabilir.

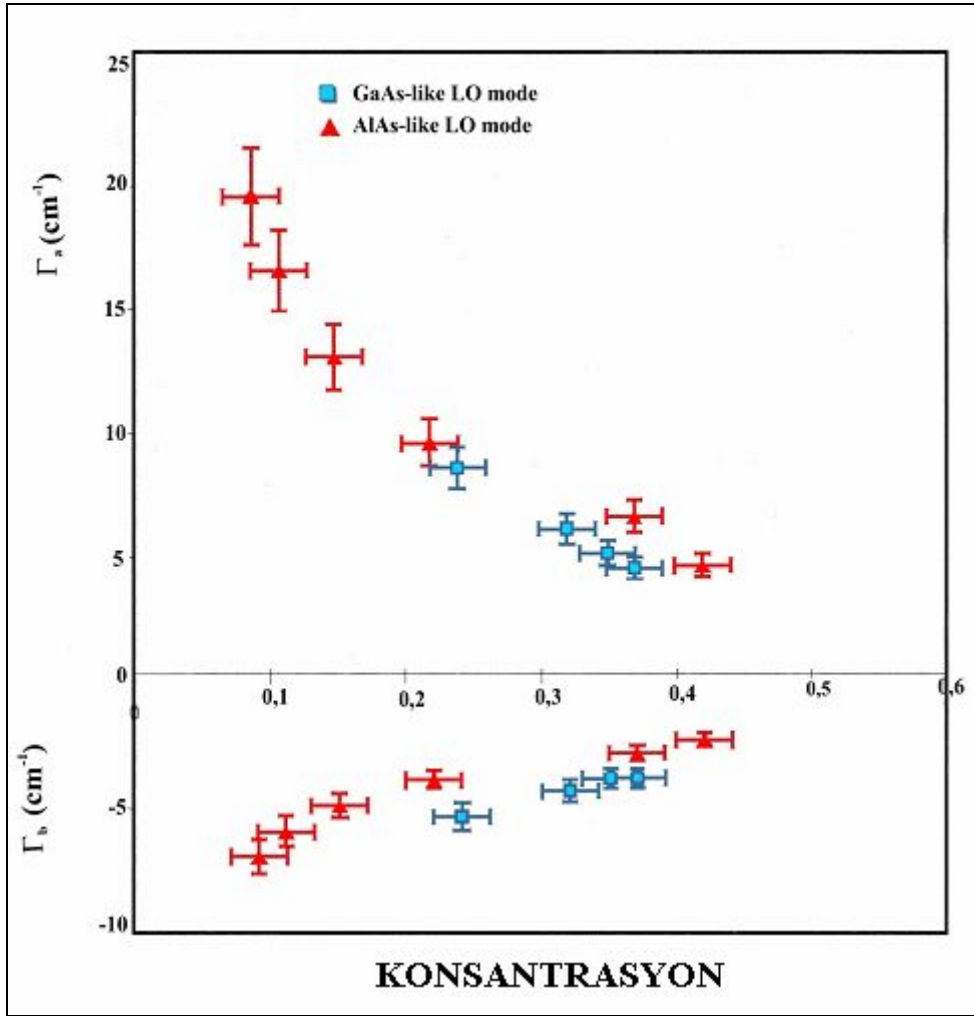
Alaşım yarıiletkenlerin Raman incelemeleri ile ilgili pek çok sayıda çalışma olmasına rağmen sadece bir kaç bilim adamı, fonon modlarının çizgi şekli ve alaşım düzensizliği arasındaki ilişkiyi bildirmektedir (24, 25, 26). Görünüm ve çizgi genişliği araştırmaları yalnızca GaP ve GaAs gibi saf olan birkaç yarıiletken üzerinde uygulanabilmektedir (25, 26). $In_{1-x}Ga_xP$ karışık kristallerde de bu türlü

çalışmalar yapıldı. Burada çizgi şeklinin asimetric oluşu, bileşimin bir fonksiyonu olarak çalışıldı. GaAs gibi saf bir kristalin çalışmasında LO ve TO fonon modları simetric bir görünüm gösterir ki bu, alaşımlarda asimetrictir. Şekil 4.6'de bu asimetriclik gösterilmektedir. Bu çalışmada, incelediğimiz altı numune için temel LO fonon modlarının çizgi genişliğine de dikkat çekildi.

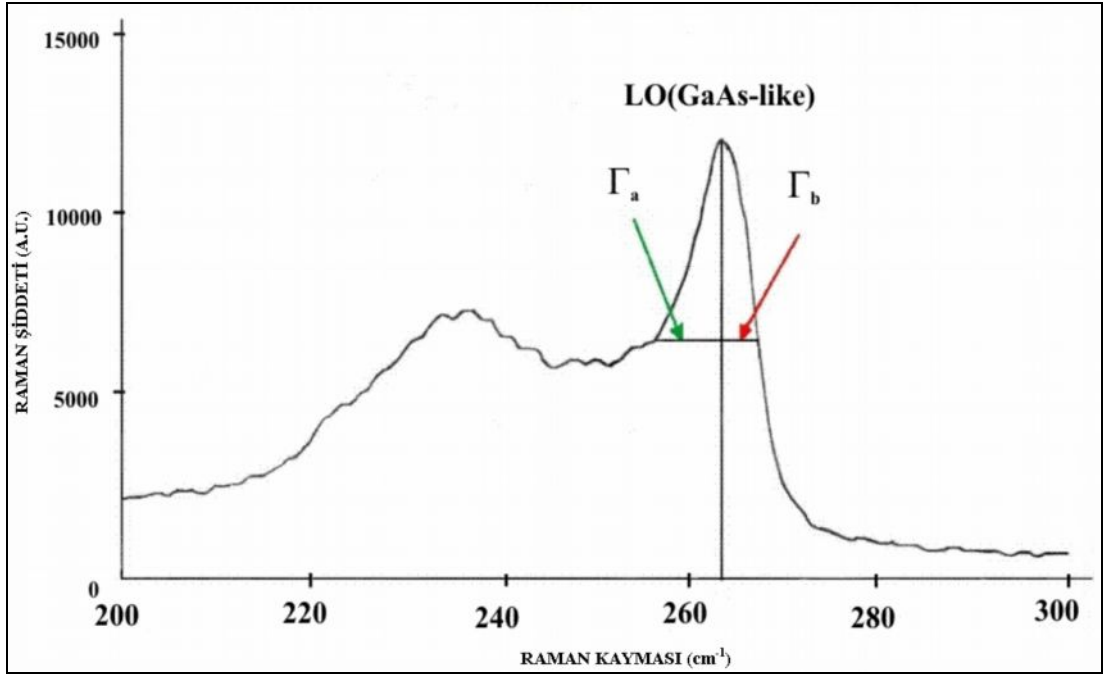
InAs-,GaAs- ve AlAs-benzer fonon modları için sonuçlarımız çizelge 4.2 de verildi. Bu verilerde en çok dikkatimizi çeken durum, numune bileşimi, Ga bakımından zengin olduğunda GaAs-benzer fonon modunun ve Al bakımından zengin olduğunda ise AlAs-benzer fonon modunun çizgi genişliğinin darlaşmasıdır.

Şekil 4.6. de oda sıcaklığında, bir düşük enerji kuyruğu da gözlemlendi ve Γ_a ve Γ_b , yarım maksimumda iki farklı yarım genişlik olarak tanımlandı. Raman çizgisinin asimetric sınırı için iki farklı yorum yapılabilir: ya GaP da olduğu gibi, (eşit büyüklüğe ve karşıt yönetime sahip) iki akustik fononun bir düzensiz ortamdaki anharmonikliği veya düzensiz oluşan bir etkidir (25, 28). $Ga_{1-x}Al_xAs$ deki asimetricliğin sıcaklıkla önemli ölçüde değişmediğini gösterildi (17). Bu sebeple oluşan-düzensiz bir etkinin, önceki etkilerden daha baskın olduğu görülür.

$In_{1-x-y}Ga_xAl_yAs$ örneğimizdeki GaAs-benzer modunun asimetric görünümü, Şekil 4.7'de açıkça görülebilmektedir. Bu asimetriclik, Γ_a ve Γ_b , çizgi genişliği parametrelerinin ölçümü ile karakterize edilebilir. Γ_a ve Γ_b parametreleri, sırasıyla, aşağı ve yukarı merkezi maksimumları gösteren frekans piki ve şiddet -yarımı arasındaki frekans açıklığı olarak tanımlanır. Şekil 4.7 AlAs- ve GaAs-benzer LO modlarının konsantrasyonlarına karşı Γ_a ve Γ_b verilerini göstermektedir. Bu asimetric, $\Gamma_a > \Gamma_b$ olduğu için fonon profilindeki (yapısındaki) düşük bir enerji ucu oluşumunu alır ve $r = \Gamma_a / \Gamma_b$ olan asimetric bir parametre ile tanımlanabilir. Numune kompozisyonu, Ga bakımından zengin olduğunda GaAs-benzer fonon modunun ve Al bakımından zengin olduğunda ise AlAs-benzer modunun tüm çizgi genişliğinin, $\Gamma = \Gamma_a + \Gamma_b$, daraldığına ve asimetric r parametresi yaklaşımının simetric $r=1$ değerine karşılık geldiğine dikkat edin.



Şekil 4.6. GaAs-benzer LO çizgisi için bileşim değişimlerine karşı Γ_a ve Γ_b iki yarı-geçirgenlikleri. Γ_a düşük frekans tarafı ile bağdaştırılır



Şekil 4.7. Oda sıcaklığında $z(x,x+y)\bar{z}$ geometrisine sahip temsili bir MBE539, $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,32}\text{Al}_{0,15}\text{As}$, numunesinden alınan Raman spektrumu

Biz burada, oluşan-düzensiz etkinin sebep olduğu birinci-dereceden Raman çizgi şeklini (genişleyen asimetrikliğini) detaylı olarak anlatan bir model sunduk. Düzensiz alaşımların mikroskobik doğası nedeni ile oluşan q-vektör gevşemesi ile ilgili sonlu fonon korelasyonuna dayanan “uzaysal bağlaşım” (spatial correlation) modelini kullanarak alaşım yarıiletkenlerimizdeki boylamsal-optik (LO) fonon çizgi şeklini analiz ettik. Kusursuz bir kristalde (öteleme simetrisine sahip v.b.) fononun spatial correlation uzunluğunun genişliği sonsuzdur ve fonon öz durumlarının düz dalga olması dolayısı ile Raman saçılmasının her zamanki $\Delta q = 0$ momentum seçim kurallarına götürür (28). Ancak kristal grup III atomlarının düzensiz katılması gibi her hangi bir yolla düzensizleştirilirse, korelasyon uzunluğu sonlu olur ve $\Delta q = 0$ momentum seçim kuralında bir gevşeme oluşur (29). Gaussian spatial korelasyon fonksiyonu $\exp(-2r^2 / L^2)$, sonlu-boyut etkileri ve yapısal bozuklukları (iyon-hasarlı materyaller) ile ilişkili q-vektör gevşemesini açıklamak için başarıyla kullanılmaktadır (28). w frekansındaki $I(w)$, Raman şiddeti için aşağıdaki ifadeyle yazılabilir.

$$I(w) = N \int_0^1 q^2 dq \frac{e^{-q^2 L^2 / 4}}{[w - w(q)]^2 + \left[\frac{\Gamma_0}{2} \right]^2} \quad [4.3]$$

Burada, q , $2\pi/a$ biriminde a örgü sabitli dalga vektörü ve $w(q)$, q dalga vektörüne sahip fonon mod frekansıdır ve Γ_0 , oluşmuş-kusur yokken ki doğal çizgi genişliği olarak kabul edilmiştir. L , a birimindeki korelasyon uzunluğudur ve N de bir normalizasyon katsayısıdır. Basitlik için bir boyutlu lineer zincir ifadesi ile verilen $w(q)$ lu bir küresel Birillon bölgesi olduğunu varsaydık (31).

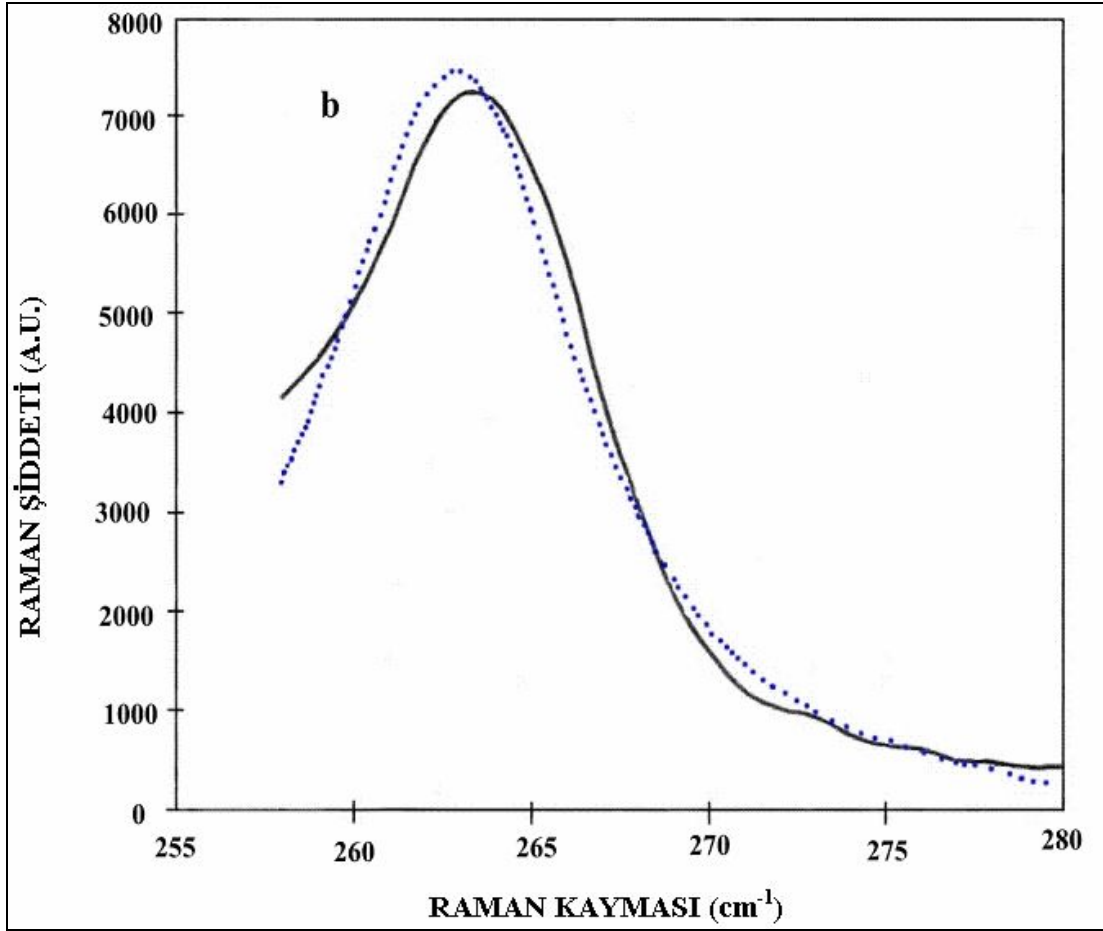
$$w(q)^2 = \frac{1}{2} \left[w_0^2 + \sqrt{w_0^4 - 2w_z^2 (w_0^2 - w_z^2 (1 - \cos(\pi q)))} \right]^2 \quad [4.4]$$

w_0 , $q=0$ ikenki bölge-merkezi frekansı ve w_z , $q=1$ ikenki bölge sınır frekansdır.

Şekil 4.8. $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,32}\text{Al}_{0,15}\text{As}$ numunesi için GaAs-benzer LO yapısı ile kıyaslanan, 4.3. eşitliğinden üretilen simetri tipini gösterir.

Şekil 4.9, “Eş. 4.3” deki L korelasyon uzunluğunun değişimi ile üretilen teoriksel eğri ile deneysel sonuçların karşılaştırmasını yaparak AlAs-benzer LO fonon modları için asimetric parametre ile toplam çizgi genişliği arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Burada w_0 ve w_z ; $w_0=405 \text{ cm}^{-1}$ ve $w_z=320 \text{ cm}^{-1}$ olarak alındı. L 'nin değerleri şeklin sağ tarafındadır; L , Al kosastrasyonu, y ile yaklaşık doğru orantılı olarak artar.

Deneysel noktalar etiketli değerleri ile birlikte kareler olarak gösterilmektedir. Noktalı eğri 4.3. eşitliği kullanılarak üretilen teorik değerlerdir. Teoriksel eğri ile ilişkili korelasyon uzunluğu L de şeklin sağ tarafında skalalı olarak gösterilmektedir.

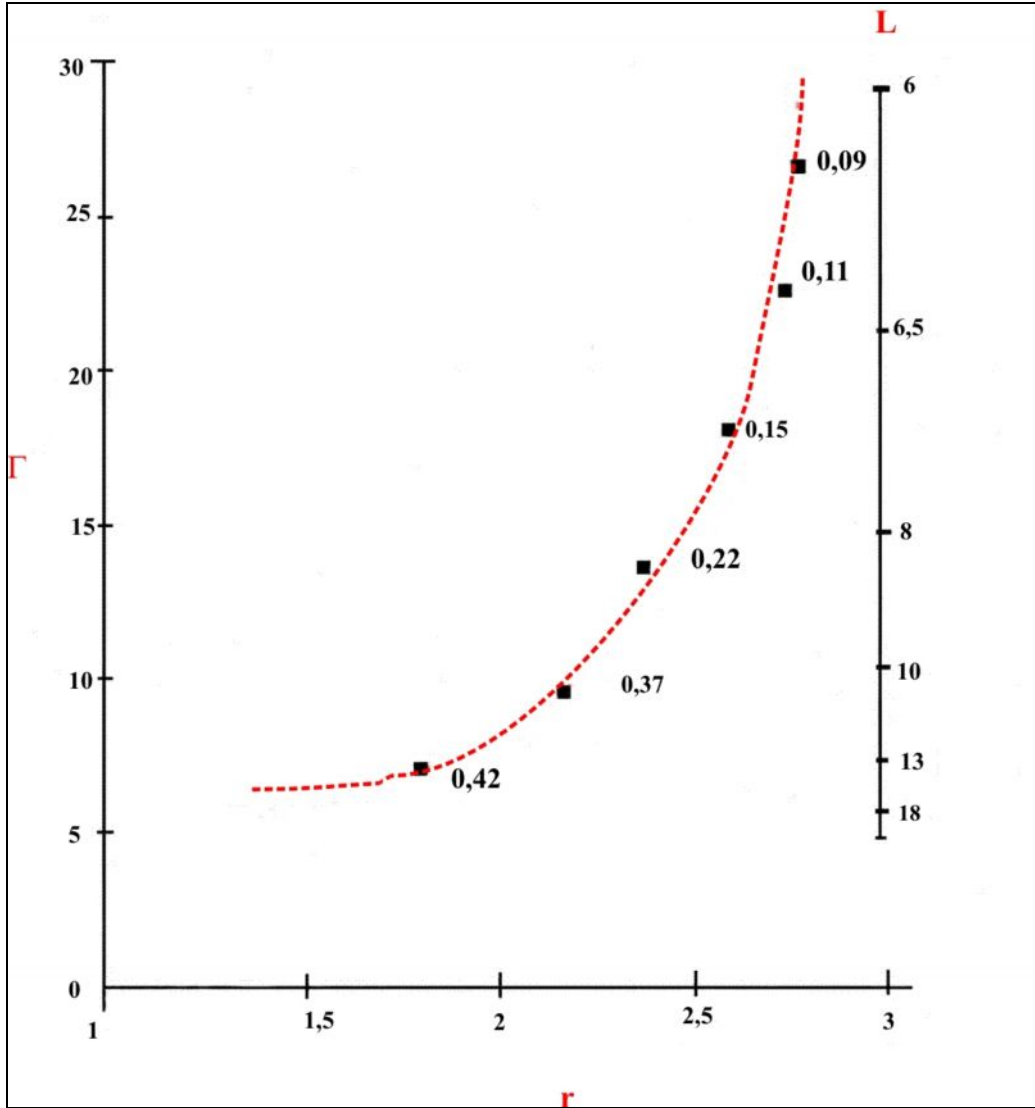


Şekil 4.8. $y=0,15$ olan $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}$ den GaAs-benzer LO modundaki fonon mod yapısının Raman spektrumu. (“Eş. 4.3” de elde edilen deneysel değerler, katı-eğri ile ve teoriksel sonuçlarda da noktali eğri ile verilmektedir)

Şekil 4.9’da özgün çizgi genişliği parametresi, Γ_0 , nin alaşım konsantrasyonu ile değişmesi mümkün olmadıkça daha kısa koralasyon uzunluklarında deneysel ve teoriksel sonuçlar arasındaki uyum iyi değildir. Al oranını belirten y nin azalması ile Γ_0 in azaldığını gösterir. Bunun olabilmesi için şekil 4.9’da

$$\Gamma_0 = (0,9 + 0,15 L) \text{ cm}^{-1} \quad [4.5]$$

olarak alındı.



Şekil-4.9. $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47-y}\text{Al}_y\text{As}$ alaşımındaki AlAs-benzer LO modları için Uzaysal bağlaşım uzunluğu L 'nin bir fonksiyonu olarak Γ toplam çizgi genişliği ve $r = \Gamma_a/\Gamma_b$ asimetrisi arasındaki ilişki

Şekil 4.9'da teoriksel ve deneysel verilerin arasındaki uyum, çizgi şeklindeki asimetrikliğin orijini için genişlemenin geçerliliğini gösterir. Aynı şekilde GaAs-benzer LO phonon modları da GaAs için çok az farklı bir koralasyon uzunluğu gösterir. Bu küçük farklılığın sebebi InAs-benzer fonon modlarının yakınlığı olabilir.

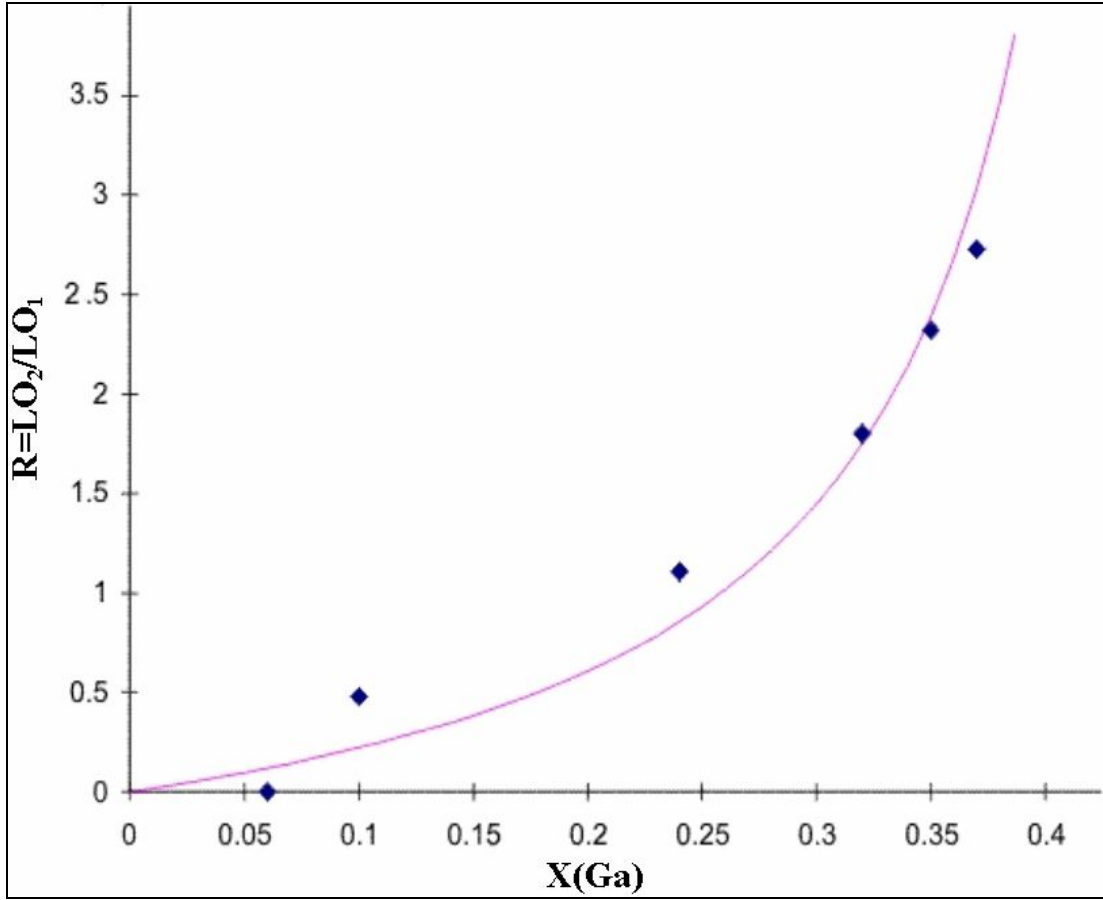
4.4.3. Şiddet oranları

GaAs- GaAs- ve AlAs-benzer Raman piklerinin ilgili şiddetleri, bu LO modların üç-mod doğasının ispatını gösterir. Deneylerden elde edilen bu modların $R=I_{\text{GaAs}}/I_{\text{InAs}}$ oranı x (Ga) in bir fonksiyonu olarak şekil 4.6' da gösterilmektedir.

Karışık lineer zincir hesaplamalarının kullanılması ile sırasıyla yoğunluklarla orantılı mod kuvvetleri gösterildi. Bir üç-mod doğası için Raman şiddetlerinin R oranı aşağıdaki hesaplama ile elde edilir.

$$R = g \left[\frac{x}{(0,47 - x)} \right] \quad [4.7]$$

Bu denklemdeki g , şiddet oranları tarafından belirlenen uygun bir parametredir ve bileşime bağlılığının zayıf olması beklenir. $g= 0,82$ için 4.7 eşitliği ile tanımlanan sonuçlar şekil 4.10 da da katı çizgi ile gösterilmektedir. GaAs- ve InAs-benzer fonon mod şiddetinin oranının eşitlik 4.7 gibi basit şekilde yoğunluğa bağlı olduğunu gördük fakat AlAs- ve InAs-benzer fonon mod şiddetlerinin oranı için bu tür bir bağımlılığı göremedik. Ancak $\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$ için bu oranın yoğunluğa bağımlılığı gözlemlendi (32).



Şekil 4.10. GaAs- ve InAs-benzer LO fonon modlarının Raman pik şiddetlerinin oranı. $g=0,82$ olan eşitlik 4.7 katı çizgi ile gösterilir

Numune kompozisyonu Ga bakımından zengin olduğunda GaAs-benzer fonon modunun toplam çizgi genişliğinin ve Al bakımından zengin olduğunda ise AlAs-benzer fonon modunun toplam çizgi genişliğinin darlaştığı ve asimetrik parametre r 'nin simetrik değer $r=1$ e yaklaştığı görüldü.

Düzensiz-etkiler sebebiyle oluşan LO fonon modlarının Raman çizgi şekillerinin asimetrik genişliği konumsal koralasyon modeli ile en iyi şekilde açıklandı.

5. SONUÇ

Biz bu çalışmamızda MBE yöntemi ile büyütülen $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}$ dörtlü yarıiletken tabakaların titreşimsel özelliklerini ve karakterizasyonların Raman saçılma yöntemi incelenmiştir. Bu numunenin önemli özelliklerini veren Raman spektrumu elde edilerek bu yöntemin çok kullanışlı bir teknik olduğu gösterilmiştir. InP'a uygun örgü yapısına sahip olan $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}$ dörtlü yarıiletken numunelerin fonon mod özellikleri araştırılmıştır. Özellikle; titreşimsel özelliklerin, siddet oranlarının ve çizgi şekli ve profillerin numunenin bileşimlerine bağlılığı incelenmiştir.

Dörtlü yarıiletken numunelerin Raman spektrumunun, InAs-, GaAs- ve AlAs-benzer LO modlarını gerektiren üç mod hareketi yaptığı gösterildi. Bu modların şiddet oranlarının bileşimlerinin oranları ile orantılı olduğu gösterildi. Numune bileşiminde Ga zengin olduğu zaman GaAs benzer fononlarının çizgi genişliğinin ve Al kompozisyonu yüksek olduğu zaman da AlAs benzer fonon modların çizgi genişliğinin darlaştığına dikkat çekildi. Ayrıca $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}$ sisteminin bileşiminin GaAs- veya AlAs-benzer LO fonon piklerinin frekanslarının konumlarından da belirlenebileceğini gösterildi.

Ayrıca III ve IV elementlerinin atomik düzensizlik sebebi ile akustik fonon bölgelerde oluşan düzensiz etkilerinin katkısı da gözlemlendi.

KAYNAKLAR

1. Hiyamizu, T., Fujii, S., Mato, T., Inata, Y., Nakata, Y., Sugiyama, Y., Sasa, S., "MBE growth of InGaAs-InGaAlAs heterostructures for applications to high-speed devices", *J. Cryst. Growth*, 81: 349-358 (1987).
2. Pearsall, T.P., "Ga_{0.47}In_{0.53}As: A Ternary Semiconductor for hotodetector applications", *Quantum Electron*, 16: 709-720 (1980).
3. Nakajima, K., Akita, J., "Calculation of the Al-Ga-In-As phase diagram and LPE growth of Al_xGa_yIn_{1-x-y}As on InP", *Cryst. Growth*, 54: 232-238 (1981).
4. Borroff, R., Merlin, R., Chin, A.H., Bhattacharya, P.K., "Raman scattering by optical phonons in In_{1-x-y-z}Al_yGa_xAs", *Appl. Phys. Lett.*, 53: 1652-81409 (1988).
5. Cacciatore, C., Campi, D., Coriasso, C., Rigo, C., Allibert, C., "Photoreflectance characterization of InAlGaAs molecular beam epitaxy layers and quantum wells", *Thin Solid Films*, 197: 1-8 (1991).
6. Scott, E.G., Andrews D.A., Davies, G.J., "MBE growth of Ga-Al-In-As ternary and quaternary alloy compositions", *J. Cryst. Growth*, 81: 296-297 (1987).
7. Kopf, R.F., Perley, H.P., Livescu, G., "Electron effective mass and band-gap dependence on alloy composition of Al_xGa_{1-x}In_{1-x-y}As, lattice matched to InP", *Appl. Phys. Lett.*, 60: 2386-2388 (1992).
8. Emura, S., Nakagawa T., Gonda, S., Shimizu, S., "Properties of high-purity Al_xGa_{1-x}As grown by the metal-organic vapor-phase-epitaxy technique using methyl precursors", *J. Appl. Phys.*, 62: 632-643 (1987).
9. Kakimoto, K., Katoda, T., "Raman spectra from Ga_{1-x}In_xAs epitaxial layers grown on GaAs and InP substrates", *Appl. Phys. Lett.*, 40: 826-830 (1982).

10. Jain, K.P., Soni, R.K., Abbi, S.C., Balkanski, M., “Resonant Raman scattering at the saddle-point singularity in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ”, *Phys. Rev.*, 32: 1005-1007 (1985).
11. Hayes, W., Loudon, R., “Scattering Of Light By Crystals”, *John Willy & Sons Inc.*, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 6-87 (1978).
12. Laserna, J.J., “Modern Techniques In Raman Spectroscopy”, *John Willy & Sons Inc.*, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1-15 (1996).
13. Chang, I.F. ve Mitra, S.S., “Long Wavelength Optical Phonons in Mixed Crystals”, *Adv. Phys.*, 20: 359-361 (1971).
14. Bauer, G., Richter, W.G., “Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers”, *Springer*, Berlin, Heidelberg, New York, 129-149 (1996).
15. Ferraro, J., Nakamoto, K., “Introductory Raman Spectroscopy”, *John Willy & Sons Inc.*, Boston, San Diego, Toronto, New York, 96-103 (1994).
16. Saint-Cricq, N., Carles, R., Renucci, J.B., Zwick, A., Renucci, M.A., *Solid State Communication*, 39: 1137-1139 (1981).
17. Jusserand, B., Sapriel, J., “Raman investigation of anharmonicity and disorder-induced effects in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ epitaxial layers”, *Phys. Rev.*, 24: 7194-7195 (1981).
18. Brodsky, M.H., Lucovsky, G., “Infrared reflection spectra of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$: A new type mixed-crystal behavior”, *Phys. Rev. Lett.*, 21: 990-992 (1968).
19. Chang, I.F., Mitra, S.S., “Application of a modified random-element-isodisplacement model to long-wavelength optic phonons of mixed-crystals”, *Phys. Rev.*, 172: 924-925 (1968).
20. Kakimoto K., Katoda, T., “Raman Spectra from $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ Epitaxial Layers Grown on GaAs and InP Substrates”, *Appl. Phys. Lett.*, 40: 826-830 (1982).

21. Jain, K. P., Soni, R. K., Abbi, S. C., Balkanski, M., “Resonant Raman scattering at the saddle-point singularity in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ”, *Phys. Rev.*, 32: 1005-1007 (1985).
22. Emura, S., Nakagawa T., Gonda, S., Shimizu, S., “Properties of high-purity $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ grown by the metal-organic vapor-phase-epitaxy technique using methyl precursors”, *J. Appl. Phys.*, 62: 632-643 (1987).
23. Parayanthal, P., Pollak F. H., Wooddall, J.M., “Raman scattering characterization of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ heterojunctions: Epilayer and interface”, *Phys. Rev. Lett.*, 40: 895-896 (1982).
24. Krabach, T.N., Wada, N., Klein, M.V., Kadien, K.C., Greene, J.E., “Raman scattering from crystalline and amorphous $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Ge}_x$ semiconducting films”, *Solid State Communication*, 45: 895-898 (1983).
25. Weinstein, B.A., “Pressure dependent optical phonon anharmonicity in GaP”, *Solid State Communication*, 20: 999-1003 (1976).
26. Beserman, R., Hirliman, C., Balkanski, M., Chevallier, J., “Raman detection of phonon-phonon coupling in $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ ”, *Solid State Communication*, 20: 485-488 (1976).
27. S. Shah, A E. Di Giovanni, T C. Damen and B I. Miller, “Resonant Raman Scattering from $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ”, *Phys. Rev.*, 7: 3481-3487 (1973).
28. H. Richter, Z.P. Wang, and L.Ley, “The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon”, *Solid State Communication*, 39: 625-929 (1981).
29. R. Shuker and R. W. Gammon, “Raman-Scattering-Selection Rule Breaking and The Density of States in Amorphous Materials”, *Phys. Rev. Lett.*, 25: 222-225 (1970).
30. K.K. Tiong, P.M. Amirtharaj, F.H, Pollak, and D.E. Aspnes, “Raman spectrum in microcrystalline silicon”, *Appl. Phys. Lett.*, 44: 122-227 (1984).
31. P. Parayanthal and F. H. Pollak, “Raman Scattering in Alloy Semiconductors”, *Phys. Rev. Lett.*, 52: 1822-1825 (1984).

32. S. Emura, S. Conda, Y. Matsui, H. Hayashi, Properties of high-purity $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ grown by metal-organic vapor-phase-epitaxy technique using methyl precursors *Phy. Rev.*, B 38: 3280-3643 (1988).

ÖZGEÇMİŞ

1980'de Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 2002 yılında Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldu. 2003 güz döneminde Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans programına kayıt oldu.