

**T.C.
MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**TlGaS₂ ve GaS_xSe_{1-x} KRİSTALLERİNİN
OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZLEM NEVAL ÖZDEŞ

MUĞLA 2006

ÖNSÖZ

Öncelikle, bu çalışma esnasındaki sonsuz yardımları ve anlayışından dolayı, bütün bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan hocam Prof. Dr.Aydın Gulubayov'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Tübitak Mam'da çalıştığım laboratuvarın sorumlusu olan Prof. Dr. Kerim Allahverdi'ye , Kimya bölümünde Shimadzu UV-1601 Spektrometresi ile yaptığım çalışmalar sırasındaki yardımlarından dolayı Prof. Dr. Ahmet Balcı'ya ve çalışmalarım sırasında bize laboratuvarını açan ODTÜ Fizik Bölümüne teşekkür ederim

Eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme saygı ve şükranlarımı sunuyorum

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

Çalışmalarım esnasında, benden manevi desteğini asla esirgemeyen, her konuda elinden geldiğince yardımcı olan nişanlım Aydoğan ASLAN'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	V
ABSTRACT	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLOLAR/ ÇİZELGELER DİZİNİ	X
GRAFİKLER DİZİNİ	XI
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XI
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Kristal Yapı	3
2.1.1. Hegzagonal yapı	6
2.1.2. Monoklinik yapı	7
2.2. Atomlar Arası Kuvvetler	8
2.2.1. İyonik bağlanma	9
2.2.2. Van der waals bağlanma	10
2.2.3. Kovalent bağlanma	11
2.3. Bir Boyutlu Kristallerin Örgü Titreşimleri	13
2.3.1. İki tür atomlu zincir	13
2.4. Üç Boyutlu Kristallerde Örgü Titreşimleri	20
2.4.1. Fononlar.....	22
2.4.2. Atomik titreşimler	23
2.4.3. Bağ sabiti	24
2.5. Kristallerin Örgü Dinamiği	25
2.6. Bridgman Stockbarger Metodu İle Kristal Büyütme	26
2.7. Titreşim Modeli.....	27
2.7.1. Kuvvet sabiti	29
2.8 Yarıiletkenlerin Optiksel Özellikleri	29
2.8.1. Soğurma	29
2.8.1.1. İzinli doğrudan geçişler	30
2.8.1.2. Yasak doğrudan geçişler	32
2.8.1.3. Dolaylı enerji bantları arasındaki dolaylı geçişler	33
2.8.2. Yüksek enerji geçişleri	36
2.8.3. Eksiton soğurması	37
2.8.3.1. Doğrudan ve doğrudan olmayan eksitonlar	37
2.8.4. Bantlar arası geçişler	39
2.8.4.1. P-tipi yarıiletkenler	39
2.8.5. Örgü soğurması	40
2.9. Optiksel Sabitler Arasındaki İlişkiler	40
2.9.1. Absorpsiyon sabiti	40
2.9.2. Kırılma indisi	41
2.9.3. Kramers-Kronig bağıntıları.....	44
2.9.4. Yansıma katsayısı	45
2.9.5. Geçirme	46
2.9.6. Taşıyıcıların etkin kütlelerinin belirlenmesi	47

2.10. Elektromagnetik Spektrum	48
2.10.1. Görünür ve kızılötesi bölge	50
2.10.1.1. Titreşim/dönme geçişleri	50
2.10.1.2. Titreşim ve dönme arasında dipol değişimleri	50
2.10.1.3. Moleküler titreşim pikleri	51
2.11. Simetri	52
2.11.1. Dönme işlemi ve simetri elemanı	52
2.11.1.1. Dönme eksenini, C_n	52
2.11.1.2. Simetri düzlemi, σ	53
2.11.1.3. Yansıma noktası, i	54
2.11.1.4. Dönme-yansıma eksenini, S_n	54
2.11.1.5. Özdeşlik, E	54
2.11.2. Nokta grupları	54
2.11.3. Karakter çizelgeleri	57
2.12. Spektroskopi	58
2.12.1. Görünür bölge spektroskopisi	59
2.12.2. Kızılötesi (IR) spektroskopisi	59
2.12.4. Konfokal mikrospektroskopi	60
2.12.5. Lüminesans	61
2.12.5.1. Fotolüminesans	62
3. MATERYAL VE YÖNTEM	65
3.1. $TiGaS_2$ ve GaS_xSe_{1-x} Kristallerinin Özellikleri	65
3.1.1. $TiGaS_2$	65
3.1.2. GaS_xSe_{1-x}	66
3.2. Kullanılan Spektroskopik Yöntemler	70
3.2.1. Fourier transformlu IR spektroskopisi (FTIR)	70
3.2.2. Görünür Bölge Spektroskopisi	72
3.2.3. Konfokal Mikrospektroskopi	73
3.2.4. Fotolüminesans	74
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	76
4.1. Bant Aralığının Belirlenmesi	76
4.2. Bant İçindeki Geçişlerin Belirlenmesi	83
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	88
KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ	96

TlGaS₂ ve GaS_xSe_{1-x} KRİSTALLERİNİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

ÖZLEM NEVAL ÖZDEŞ

**MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

2006

ÖZET

Yarıiletkenler bilim ve teknoloji için oldukça önemlidir. Çeşitli alanlarda geniş uygulama potansiyeline sahiptirler. TlGaS₂, GaSe, GaS ve onların GaS_xSe_{1-x} katı çözeltilerinin fiziksel özellikleri, optoelektronik katı durum cihazlarındaki onların uygulamaları sebebiyle, temel bilimler ve teknolojik ilgiler açısından oldukça önemlidir. Optik haberleşme sistemlerinde ışığın polarizasyonunu analiz etmek için foto-algılayıcılar gereklidir. Bu algılayıcılar geniş aralıklı III-IV yarıiletken bileşimlerinden ve onların kristal yapılarının anizotropisi ve iyi fotoelektrik ve lüminisans özellikleri sebebiyle onların karışım kristallerinden yapılır.

Optik spektrumlarından; TlGaS₂ ve GaS_xSe_{1-x} tabakalı kristallerin fononları, kuvvet sabitleri ve sonsuz frekanstaki dielektrik sabitleri incelendi. Teorik ve deneysel fononları literatür ile karşılaştırıldı. Fiziksel özelliklerinin incelemesinden yeni uygulama alanları saptandı.

Bu çalışmada tabakalı TlGaS₂ ve GaS_xSe_{1-x} kristallerinin kristal yapısı, optiksel özellikleri, görünür ve kızılötesi spektrum aralığında incelendi. Görünür bölge spektroskopisiyle malzemelerin yasak bant genişlikleri, kızılötesi bölgesi spektroskopisiyle de bantlar içerisindeki fonon geçişleri belirlendi.

Havası boşaltılmış ampullerde, yatay yöntemle Bridgman metodu kullanılarak büyütülen kristaller kullanıldı. Optiksel geçirgenlik (transmisyon) deneyleri E_⊥c geometrisinde yapıldı. Görünür ve kızılötesi spektrumları oda sıcaklığında yapıldı. Görünür bölgede 400-800 nm aralığında yapılan analizler, bu kristallerin doğrudan bant genişliğini verdi. UV-VIS “Shimadzu 1601” spektrometresi kullanılarak yapılan ölçümlerde, kristallerin yasak bant genişliklerinin; TlGaS₂ için 523nm (2,3eV), GaSe

için 618nm (2 eV), GaS için 491 nm (2,5 eV), GaS_{0,4}Se_{0,6} için 558 nm (2,2 eV), GaS_{0,15}Se_{0,85} için 597nm (2,07 eV), GaS_{0,8}Se_{0,2} için 536nm (2,3eV), GaS_{0,6}Se_{0,4} için 520 nm(2,4 eV) olduğu belirlendi. TlGaS₂ kristali için E_g^d ve E_g^i değerleri sırasıyla 2,5 eV ve 2,35 eV olarak bulundu. GaSe kristali için E_g^d ve E_g^i değerleri sırasıyla 2130 ve 1930 meV; GaS kristali için bu değerler sırasıyla 2540 ve 2335 meV'dir.

Görünür bölge kenar ölçümleri, ODTÜ'de yapılan lüminisans ölçümleri ile desteklendi. Bu kristallerin 7800-350 cm⁻¹ aralığında kızılötesi spektrumları incelendi. Aynı kristaller TÜBİTAK-MAM 'da Konfokal Raman Mikrospektroskopisi yöntemi ile incelendi.

İncelemeler sonucunda , GaSe kristalindeki Se atomunun yerini S atomu aldıkça, yapı değişmesi nedeniyle, kenar soğurmasının azaldığı, fonon geçişlerinin ise TlGaS₂ kristali için N, Σ ve T noktaları arasında ve GaS_xSe_{1-x} kristalleri için Γ ve K noktaları arasında olduğu ve geçitlerin türünün değiştiği görüldü. TlGaS₂ kristalinin bağ sabitlerinin daha büyük çıkması ise, tabakalar arası ve tabaka içi kuvvetlerinin diğer kristallere göre daha güçlü olduğunu gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Yarıiletken, Tabaka, Geçirme, Soğurma, Fonon, Görünür ve Kızılötesi Spektroskopisi, Raman Saçılması, Uzay Simetri Grubu, Konfokal Raman Mikrospektroskopisi

Sayfa Adedi : 96

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Aydın GULUBAYOV

INVESTIGATION OF OPTICAL PROPERTIES OF $TlGaS_2$ AND GaS_xSe_{1-x} CRYSTALS

(M. Sc. Thesis)

ÖZLEM NEVAL ÖZDEŞ

MUĞLA UNIVERSITY
INSTITUTE of SCIENCE PHYSICS

2006

ABSTRACT

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

The physical properties of $TlGaS_2$, GaSe, GaS and their GaS_xSe_{1-x} solid solutions are considerable fundamental and technological interest because of their applications in optoelectronic solid state devices. For example photo-detectors are necessary to analyze the polarization of light optical communication systems. These detectors are made of wide gap III-VII semiconductor compounds and their mixed crystals structure and good photoelectric and luminescence properties.

The materials were synthesized by the horizontal method in an evacuated quartz ampoules, after homogenization process the crystals were grown by the Bridgman method.

Cleavage property favours to study the optical transmission (reflection) in $E \perp c$ geometry. The visible and infrared (IR) transmission spectra were measured at room temperature. The thicknesses of the samples varied in the range from 10 μm to 2mm. The analysis allowed to determine the direct band gaps for these crystals in visible range for 400-800 nm. By using UV-VIS "Shimadzu 1601" spectrometer we calculate the forbidden band values (for $TlGaS_2$ 523nm (2,3eV), for GaSe 618nm (2 eV), for GaS 491 nm (2,5 eV), for $GaS_{0,4}Se_{0,6}$ 558 nm (2,2 eV), for $GaS_{0,15}Se_{0,85}$ 597nm (2,07 eV), for $GaS_{0,8}Se_{0,2}$ 536nm (2,3eV), for $GaS_{0,6}Se_{0,4}$ 520 nm(2,4 eV)). The edge of absorption measurements have confirmation in luminescence in METU. IR spectra were investigated for 7800-350 cm^{-1} of spectra. Same crystals were investigated with confocal Raman microspectroscopy method in TUBITAK-MAM .

When S atoms substitute Se in GaSe crystal, edge absorption is decreasing. For TlGaS₂ crystal phonon transitions in N, Σ ve T points and GaS_xSe_{1-x} in Γ ve K Points observed. For TlGaS₂ crystal force constants, more strong inter and intra layer forces was more strong in compare other crystals.

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

Page number: 96

Adviser : Prof. Dr. Aydın GULUBAYOV

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>		<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	Grafitte karbon atomlarının iki boyutlu kristali için düzenli altıgenlerin köşelerinde atomların yerleşmesi	3
Şekil 2.2	İki boyutta bir uzay örgüsünün örgü noktaları	4
Şekil 2.3	Üç boyutlu bir kristal örgü için	5
	kristalografik eksenler ve birim hücre	
Şekil 2.4	Wigner-seitz ilkel hücresi	5
Şekil 2.5	Hekzagonal sistem için kristalografik eksenler ve ilkel hücre	7
Şekil 2.6	Monoklinik sistem için kristalografik eksenler ve ilkel hücre	8
Şekil 2.7	Cl molekülünün atomları arasındaki bağlar	11
Şekil 2.8	H ₂ molekülünün, birbirinden uzak nötr atomlara göre enerjisi ...	13
Şekil 2.9	Yaylarla bağlı eşit olmayan iki kütle içeren bir zincir	14
Şekil 2.10	İki tür atomdan oluşan bir zincirin normal kip frekansları	17
Şekil 2.11	m→M olması durumunda B ve C noktaları bir noktada	19
	birleşir ve dağılım bağlantısı kesikli çizgi yardımıyla gösterilir.	
Şekil 2.12	İki boyutlu kristalde x doğrultusu boyunca	24
	titreşimin dört modunun örneği.	
Şekil 2.13	İzinli doğrudan geçişler	31
Şekil 2.14	Doğrudan olmayan geçişler	33
Şekil 2.15	Fonon soğurması ve fonon emisyonunun sıcaklığa bağımlılığı ...	35
Şekil 2.16	Germanyumun enerji bant yapısının şematik diyagramıdır	36
Şekil 2.17	GaAs'ın temel soğurma kenarının spin-orbital yarılmaları	37
Şekil 2.18	GaP için soğurma kenarında fonon emisyonu ile	38
	eksitonların oluşumu için eşik enerjileri	
Şekil 2.19	Değerlik altbant yapısı ve bant içi geçişler	39
Şekil 2.20	Çoklu iç yansımalar	46
Şekil 2.21	Moleküler titreşim tipleri	51
Şekil 2.22	Su molekülünde dönme eksenleri	53
Şekil 2.23	BH ₃ molekülünde simetri elemanları	53
Şekil 2.24	Bir karakteristik lüminesans maddede	63
	en yakın komşu iyon mesafesi R'nin bir fonksiyonu olarak bir safsızlık iyonunun iki elektron enerji seviyelerinin enerjisindeki değişimin şematik diyagramı	
Şekil 3.1	TlGaSe ₂ kristalinin bant yapısı	65
Şekil 3.2	GaSe kristalinin taramalı elektron mikroskopta alınan.....	66
	üç boyutlu görüntüsü	
Şekil 3.3	Hekzagonal GaSe'un kristal yapısı	67
Şekil 3.4	Tek tabaka içerisinde atomların dizilişi	67
Şekil 3.5	GaSe'un dört modifikasyonu	68
Şekil 3.6	Hekzagonal GaSe'un I.Brillouin bölgesi	68
Şekil 3.7	GaSe'in bant yapısı	69
Şekil 3.8.a	GaSe kristalinin bant yapısı	69
Şekil 3.8.b	GaS kristalinin bant yapısı	70
Şekil 3.9	Michelson Interferometre	71
Şekil 3.10	Bilgisayardan alınan interferogram	71

Şekil 3.11	Perkin Elmer “FT-IR System Spectrum BX”	72
Şekil 3.12	Spektrofotometreler için uzayda birbirinden ayrılan çift-ışınlı cihaz tasarımı	73
Şekil 3.13	UV-VIS Spektrofotometer “Shimadzu 1601”	73
Şekil 3.14	Konfokal Mikrospektroskop	74
Şekil 3.15	Fotoluminesans düzeneği (ODTÜ).....	74
Şekil 3.16	Fotoluminesans şeması (ODTÜ).....	75
Şekil 4.1	Bant yapılarının kayma şeması	82

TABLolar/ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa No</u>	
Tablo 2.1	Üç boyutta 7 örgü türü	6
Tablo 2.2	Bazı bağ türleri için molekül başına bağlanma enerjileri	8
Tablo 2.3	Kristal sistemlerinde simetri elemanları	55
Tablo 2.4	Her bir kristal sınıfı ile beraber seviyelendirilmiş 32 kristalografik nokta gruplarının simetrisi	55
Tablo 2.5	Nokta grup sembolleri	57
Tablo 2.6	Simetri gösterimi için kullanılan harfler ve..... önalta konulan numaraların anlamları	58
Tablo 4.1	Lüminisans ve görünür bölge ölçümlerinden elde edilen	76
	sonuçlar.	
Tablo 4.2	TlGaS ₂ kristali için Raman ve kızılötesi spektrumundan	84
	elde edilen frekanslar	
Tablo 4.3	Kristallerin bağ sabitleri	85
Tablo 5.1	Görünür bölgeden elde edilen deneysel sonuçların	88
	literatür ile karşılaştırılması	
Tablo 5.2	TlGaS ₂ kristali için kenar soğurmasının	89
	literatür ile karşılaştırılması	
Tablo 5.3	GaSe ve GaS kristalleri için doğrudan ve	89
	dolaylı geçişler için enerji değerleri	
Tablo 5.4	GaS _x Se _{1-x} ve TlGaS ₂ kristalleri için deneysel kızılötesi ve.....	90
	raman değerleri ile literatür değerleri	
Tablo 5.5	Kristallerin ϵ_0 , dielektrik sabiti değerleri.....	92

GRAFİKLER DİZİNİ

<u>Grafik No:</u>	<u>Sayfa No</u>
Grafik 4.1 TlGaS ₂ 'in görünür bölge spektrumu	77
Grafik 4.2 GaSe'in görünür bölge spektrumu	77
Grafik 4.3 GaS ₁₅ Se ₈₅ 'in görünür bölge spektrumu	78
Grafik 4.4 GaS ₄₀ Se ₆₀ 'in görünür bölge spektrumu	78
Grafik 4.5 GaS ₆₀ Se ₄₀ 'in görünür bölge spektrumu.....	79
Grafik 4.6 GaS ₈₀ Se ₂₀ 'in görünür bölge spektrumu	79
Grafik 4.7 GaS'in görünür bölge spektrumu	80
Grafik 4.8 GaS-GaSe katı çözeltilerinin soğurma kenarı spektrumu.....	80
Grafik 4.9 TlGaS ₂ kristalinin soğurma kenarı spektrumu.....	81
Grafik 4.10 Kenar soğurmanın enerji konumunun x'e bağılılığı.....	83
Grafik 4.11 TlGaS ₂ 'in kızılötesi bölge spektrumu.....	84
Grafik 4.12. Boyuna(LO) ve enine(TO) optik fononların konsantrasyon ... bağımlılığı	86

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

TlGaS ₂	Talyum Galyum di Sülfat
GaS	Galyum Sülfür
GaSe	Galyum Selenyum
TÜBİTAK-MAM	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu-Marmara Araştırma Merkezi
ODTÜ	Ortadoğu Teknik Üniversitesi

1. GİRİŞ

Bir kristal yapı kararlı bir ortamda büyümeye başladığında meydana gelen yapı, birbirine özdeş atom veya atom gruplarının artarda eklenmesi ile oluşur. İdeal bir kristal özdeş yapı taşlarının uzayda sonsuza kadar dizilişi ile oluşur.

Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Çünkü her atom, o atomun denge konumuna yerleştirilen geometrik bir nokta ile temsil edilir. Böylece kristalinkiyle aynı geometrik özelliklere sahip noktaların bir deseni elde edilir. Bu geometrik desene kristal örgü veya sadece örgü adı verilir. Katının fiziksel özellikleri genellikle kristalin yapısına göre değişir. Atomların yerleşiminin geometrisine bağlı olarak değişen çok sayıda kristal yapı tipi vardır.

Tabakalı kristaller, atomlar arası bağlar çok zayıf olduğu için çok kolay ayrılabilir özelliktedir. Bunun bir sebebi de atomlar arası bağların çok yüksek anizotropiye sahip olmasıdır. $TlGaS_2$ kristali üç tabakalı, GaSe ve GaS kristali ise iki tabakalı yapıdadır.

Bu kristallerin sentezi havası boşaltılmış ampullerde yatay yöntemle yapılmıştır ve kristaller Bridgman metodu ile büyütülmüştür. Tabakalı $TlGaS_2$ ve GaSe kristallerinin yapısı, optiksel özellikleri, görünür ve kızılötesi spektrum aralığında incelendi.

Görünür bölgede yapılan ölçümlerin amacı, kristallerin kenarlarının belirlenmesi ve eğer varsa katkıların hangi dalga boyunda ortaya çıktığını belirlemektir. Elde edilen dalgaboyuna bağlı geçirgenlik spektrumlarında yapılan istatistik sonucu kristallerin hangi dalgaboyu aralığında iyi bir geçirgen, yada iyi bir soğurucu olduğu belirlenebilir. Elde edilen sonuçlardan yararlanarak teorik hesaplar yapıldı. Kristalin yasak bant genişliği belirlendi.

Örgü titreşimlerini incelemek ve örgü titreşim kipinin uyarma kuantumu olarak fononlar kavramını ortaya atmak sıkça başvurulan bir yöntemdir. Titreşim geçişlerine ilişkin bantlar elektromagnetik spektrumun kızılötesi (infrared, IR) bölgesinde ortaya çıkmaktadır. IR spektrumlarındaki bantlar titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri göstermektedir. IR spektrumundan titreşim geçişlerinden kaynaklanan çizgilerin frekansları yada dalga sayıları ayrı ayrı okunabilmektedir. Soğurmadaki artışlar akustik, optik, boyuna ve enine fononların enerjilerini belirlemektedirler. Elde edilen spektrumlardan yararlanarak kristallerin hangi dalga

boylarında titreşim yaptığı belirlenmiştir. Ölçümler sonucunda tekrarlanan her bir pik değeri TÜBİTAK-MAM'da alınmış olan Raman sonuçları ve literatür ile karşılaştırıldı. Raman bölgesinde yapılan ölçümlerle karşılaştırıldığında yeni pikler tespit edildi. İncelenen kristallerin titreşimlerinin hangi bölgede aktif olduğunun sonuçları belirlendi. Teorik ve deneysel fononların karşılaştırılması yapıldı. Kristalin bant içindeki fonon geçişlerinin enerji değeri hesaplandı. Titreşim frekanslarından yararlanarak bağ sabiti ve dielektrik sabiti hesaplandı.

Anorganik malzeme olarak incelenen kristallerin teknolojiye, bilimde ve sanayide büyük uygulama potansiyelleri vardır. Uygulamalarda filtreler, modülatörler, kutuplayıcılar, analizörler, polarizatörler, foto detektörler, ışık salan diyotlar gibi kullanılırlar. Fiziksel özelliklerinin incelemesinden yeni uygulama alanları saptanacaktır.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. KRİSTAL YAPI

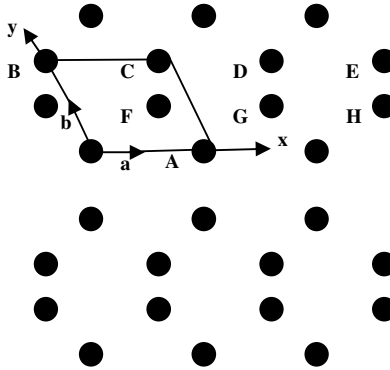
Bir kristal yapı kararlı bir ortamda büyümeye başladığında meydana gelen yapı, birbirine özdeş atom veya atom gruplarının artarda eklenmesi ile oluşur. İdeal bir kristal özdeş yapı taşlarının uzayda sonsuza kadar dizilişi ile oluşur. Yani kristal atom gruplarından oluşan üçboyutlu bir örgüdür. Basit kristallerde (bakır, gümüş, altın ve alkali metal) en küçük yapısal birimler tek atomlardır. Ancak en küçük yapısal birim birkaç atom veya molekül olabilir.

Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir (Kittel,1996) .

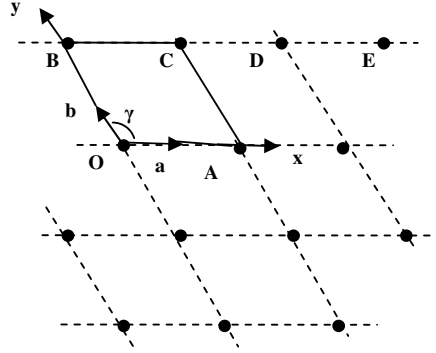
Şekil 2.2' deki gibi belirlenen özdeş noktaların meydana getirdiği takıma kristal örgü denir.

Her iki şeklin karşılaştırılması örgünün genel olarak yapı ile aynı olmadığını gösterir. Örgü başlangıç noktasının seçiminden bağımsızdır.

Şekil 2.3'te görülen kristalografik x,y ve z eksenleri boyunca olan en yakın örgü noktalarının mesafeleri ve doğrultuları üç tane a,b ve c örgü vektörleri tarafından



Şekil 2.1.Grafitte karbon atomlarının iki boyutlu kristali için düzenli altıgenlerin köşelerinde atomların yerleşmesi



Şekil 2.2 İki boyutta bir uzay örgüsünün örgü noktaları

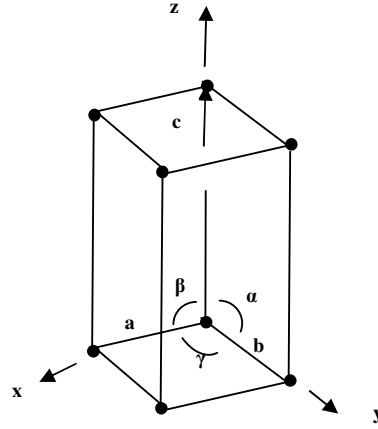
belirlenir. Örgü a, b ve c 'nin uzunlukları ile bunların arasındaki α, β ve γ açıları verilerek tümüyle belirlenir. Tüm örgü noktalarının konumlarına aşağıdaki biçime sahip olan mümkün tüm vektörler başlangıç noktasından itibaren çizilerek ulaşılır:

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (u, v \text{ ve } w \text{ tam sayılardır})$$

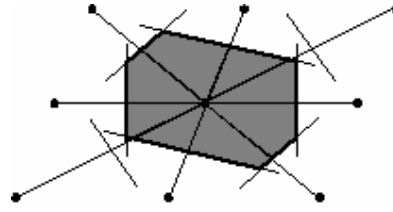
Kristal yapılı bir malzeme bu tür örgüye sahip bir malzeme olarak tanımlanabilir. Kristalin öteleme değişmezlik özelliği yukarıdaki denklemin tüm konumlarından kristalin özdeş olarak görünmesidir. (Hook ve Hall, 1999)

a, b, c ilkel eksenleri ile tanımlanan paralel kenar prizmaya ilkel hücre adı verilir. İlkel hücre kristal öteleme işlemini tekrarlamak sureti ile tüm uzayı doldurur. İlkel hücre aynı zamanda minimum hacimli hücredir. İlkel hücrede her zaman bir örgü noktası vardır. Bir paralel kenar prizma şeklindeki ilkel hücre sekiz köşesinde de birer örgü noktasından oluşuyorsa her bir örgü noktası sekiz ilkel hücre tarafından paylaşılıyor olacağından, hücredeki toplam örgü noktası sayısı 1 olur: $8 \times 1/8 = 1$.

İlkel hücre içindeki baza ilkel baz denir. İlkel bazdan daha az sayıda atom içeren baz olamaz. İlkel hücre seçimi için bir diğer yolda Şekil 2.4 te gösterilen Wigner-Seitz hücresidir.



Şekil 2.3 Üç boyutlu bir kristal örgü için kristalografik eksenler ve birim hücre



Şekil 2.4 Wigner-seitz ilkel hücresi

Buna göre ilkel hücrenin seçilmesi için öncelikle verilen bir örgü noktasını en yakın komşuları ile birleştiren doğru parçaları çizilir. Bu doğruların orta dikmeleri olan doğrular (veya 3 boyutta düzlemler) çizilir. Böylece oluşan en küçük alanlı (hacimli) bölge Wigner-Seitz ilkel hücresidir. Tüm uzay bu hücrelerle tamamen doldurulabilir.

Kristal örgüler öteleme ve diğer simetri işlemleri ile kendi üzerlerine dönüştürülebilirler. Tipik bir simetri işlemi bir örgü noktasından geçen eksen etrafında dönme işlemidir. Her biri sırasıyla 2π , $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$, $2\pi/6$ radyanlık dönme işlemlerine karşılık gelen bir-,iki-,üç-,dört-, ve altı-kat simetriye sahip dönme

Tablo 2.1. Üç boyutta 7 örgü türü

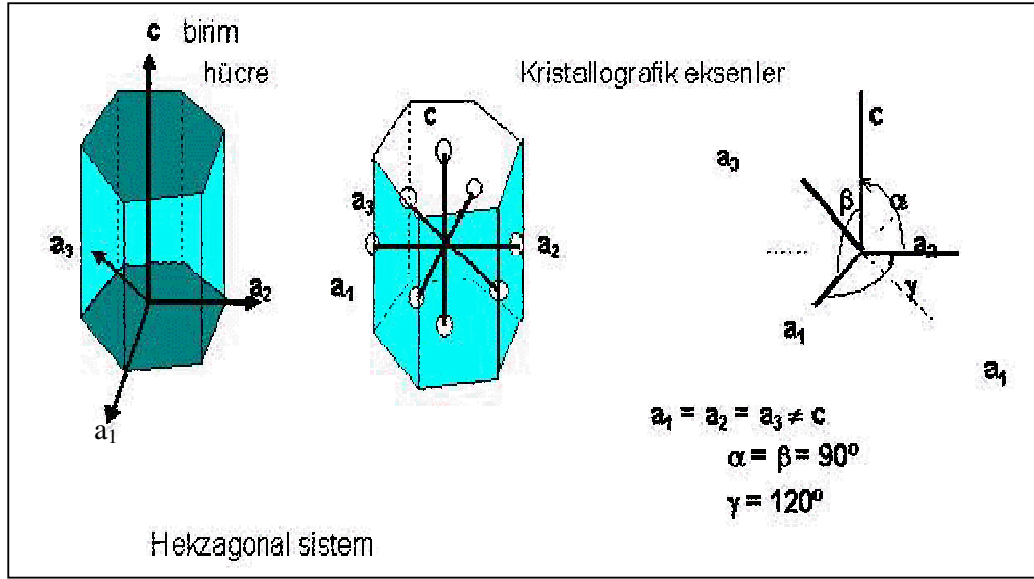
Sistem	Örgü sayısı	Birim hücre eksen ve açılarının özellikleri
Triklinik	1	$a \neq b \neq c \neq$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$a \neq b \neq c \neq$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorombik	4	$a \neq b \neq c \neq$ $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a = b = c$ $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Kübik	3	$a = b = c$ $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Trigonal	1	$a = b = c$ $\alpha = \gamma = \beta < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hekzagonal (altıgen)	1	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

eksenleri bulunabilir. Bu dönme eksenleri 1,2,3,4 ve 6 sembolleriyle gösterilirler. Tek bir örgü istenilen katlılıkta örgü noktasına sahip olabilir, ama sonsuz bir örgü bu özelliğe sahip olamaz. Örneğin beş katlı simetriye sahip moleküller kullanarak bir kristal yapabiliriz, ama bu kristalin beş kat simetriye sahip olması beklenemez.

Çeşitli dönme simetrisi işlemleri altında ($2\pi/3$, $2\pi/4$, $2\pi/6$...gibi) değişmeden kalan bir örgü yapısı istediğimiz için üç boyutlu uzayda örgü sayısı 14'e iner. Elde edilen bu örgü türlerine Bravais örgüleri adı verilir. Bunlar hücre yapısı özelliklerine göre ayrılmak istendiğinde, kübik, triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, trigonal ve hekzagonal (Tablo 2.1) olmak üzere 7 farklı hücre türüne dayanır (Kittel,1996).

2.1.1. Hekzagonal yapı

Bu sistemde a_1 , a_2 , a_3 olmak üzere 3 yatay ve birde c dikey eksenidir. Bu dört eksenden a_1 , a_2 , a_3 birbirine eşit boyda ve c eksenidir bunlardan daha uzun boyda ve diğer eksenlere dikey durumdadır. a_1 , a_2 , a_3 eksenleri arasında 120° lik bir açı varken



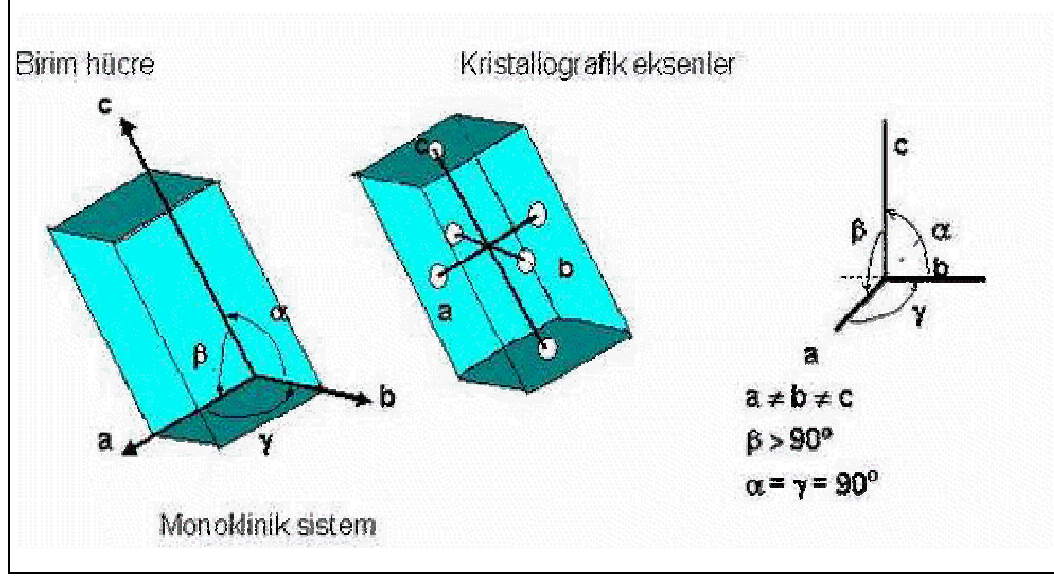
Şekil 2.5 Hekzagonal sistem için kristalografik eksenler ve ilkel hücre

bunlarla c eksenini arasındaki açı 90° dir. Tipik şekli altıgen tabanlı dik prizmadır. Özdeş küreleri uzayda yerleştirirken paketleme oranını maksimum kılacak yöntemlerden biridir. Bu yapıda toplam hacmin kullanılma oranı %74 tür.

Küreler önce bir düzlemde, her küre komşu altı küreye değecek şekilde sıkı paketlenmiş bir A tabakasına yerleştirilirler. İkinci bir B tabakası bunun üstüne ve alt tabakadaki üç küreye değecek şekilde yerleştirilir. Üçüncü tabaka ise birinci tabakadaki kürelerin tam üstüne gelecek şekilde yerleştirilir. Bunun sonucunda ABABAB... dizilişi elde edilir ve sıkı paketli altıgen yapı da dediğimiz hekzagonal yapı (hcp) oluşur. hcp yapısı altıgen örgünün ilkel hücresini oluşturur, ancak iki atomlu bir baza sahiptir. Bu yapıda c/a oranı $(8/3)^{1/2} = 1,633$ tür. Gerçek bir kristalde bu teorik değer oluşmasa bile genellikle bu yapıya hcp yapı adı verilir.(Şekil 2.5)

2.1.2. Monoklinik yapı

Birbirinden farklı boylarda a , b , c eksenleri vardır. a ve c eksenleri arasındaki açı β , a ve b eksenleri arasındaki açı γ , b ve c eksenleri arasındaki açı ise α ile



Şekil 2.6 Monoklinik sistem için kristalografik eksenler ve ilkel hücre

gösterilmiştir. a eksenini ile c eksenini arasındaki açı 90° den büyüktür, diğer bir deyimle a eksenini dolayısı ile a-b düzlemi öne doğru eğiktir. Diğer α ve γ açıları ise 90° dir.

2.2. Atomlar Arası Kuvvetler

Atomların dış elektron yörüngeleri arasındaki ilişkiler, atomlar arası elektron transferi ile oluşan kuvvetler (kimyasal bağlar) atomları birbirine bağlar. Kimyasal bağlar sonucunda atomlar bir arada ve düzenli olarak tutularak belli bir geometri oluştururlar. Minerallerdeki sertlik, dilinim, erime, elektriksel ve ısısal iletkenlik gibi

Tablo 2.2 Bazı bağ türleri için molekül başına bağlanma enerjileri

Bağ Türü	Molekül Başına Bağ Enerjisi
İyonik Bağ	5-10 eV
Kovalent Bağ	10eV
Van der Waals Bağı	0,1-0,5 eV

fiziksel özellikler elektriksel bağların cinsine bağlıdır. Bağ kuvvetlendikçe kristalin sertliği artar, erime noktası yükselir, ısıl genleşme katsayısı küçülür. Kimyasal bağlar metalik bağ, kovalent bağ, iyonik bağ, Van der Waals bağı, hidrojen bağıdır. Bu bağlardan bazıları için molekül başına bağlanma enerjileri aşağıdaki tablodaki gibidir.

2.2.1. İyonik bağlanma

Elektropozitif olan alkali metaller ile elektronegatif olan halojenlerin elektron paylaşımı sonucu oluşturdukları bağıdır. Alkalilerin en dış yörüngelerinde elektron fazlası halojenlerin en dış yörüngelerinde ise elektron eksikliği vardır. Bu nedenle alkali atomu elektronunu halojen atomuna vererek bağ yapar ve kararlı duruma geçer. Kararlı durumdaki atomların son yörüngeleri tamamen doludur.

Basit iyonik yapıları kristallerdeki iyonlar, asal gazlarda olduğu gibi tamamen elektronik yörüngelere sahiptirler. Asal gaz atomları dolu yörüngelere sahip ve yük dağılımları küresel simetrik olduğu için iyonik bağların yük dağılımlarının da küresel simetrik olmasını bekleriz, ancak komşu atomların temas noktalarında bu simetriden sapma olabilir.

İyonik kristallerin bağlanma enerjileri büyük oranda elektrostatik kuvvetlerden kaynaklanır. Bir Na atomunun son yörüngesinden bir elektron sökmek için gerekli enerji 5,1 eV kadardır. Öte yandan bir Cl atomunun elektron ilgisi -3,8 eV kadardır. Buradan Na ve Cl iyonlarının oluşum denklemi; $Na + Cl + 1,3 eV \rightarrow Na^+ + Cl^-$ şeklinde bulunur, buradaki iyonlar birbirinden çok uzaktadırlar. İki iyon arasındaki uzaklık $4A^\circ$ olduğunda iyonlar kararlı bir NaCl molekülü oluştururlar. Kararlı molekülün coulomb potansiyeli $U(r) = ke^2/r = 3,6 eV$ kadardır. Bu durumda tepkime denklemi $Na + Cl + 1,3eV \rightarrow (Na^+ + Cl^-) + 3,6eV$ dur. Sonuçta; $Na + Cl \rightarrow NaCl + 2,3eV$ bulunur ki bu durum molekülün oluşum süreci sonunda 2,3eV'luk enerjinin ortaya çıktığını gösterir. $2,4 A^\circ$ uzaklıkta molekülün tam kararlı olduğu gözlenmiştir. Molekül atomları birbirine bu uzaklıkta iken Coulomb potansiyeli -6eV kadardır. Buradan molekülün çözüme enerjisi de $D = -(6 - 1,3) = -4,7eV$ olarak bulunur. Bu durumdaki oluşum denklemi ise $Na + Cl \rightarrow NaCl(r_0 = 2,4A^\circ) + 4,7 eV$ şeklindedir.

NaCl molekülünün kimyasal yapısı daha ayrıntılı incelendiğinde potansiyel enerjinin sadece coulomb potansiyelinden ibaret olmadığı görülür. Öncelikle potansiyel kristalin yapısına bağlı α Madelung sabitine bağlıdır. Ayrıca iyon

bulutlarının katlanması sonucu çekiciliğin azalması ve nükleer kuvvetlerin itici etkisinin ortaya çıkması söz konusudur. Buna göre gerçek potansiyel:

$$U(r) = -\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} + Ae^{-r/\rho} \quad (2.1)$$

şeklinde. Burada birinci terim çekici, ikinci terim itici potansiyeldir.

2.2.2. Van der Waals bağlanma

Nötr molekülleri, yüzeylelerinde kalmış olan çok zayıf bir elektrik yükü bir arada ve düzenli bir iç yapıda tutan bağ türüdür. Bu bağ bilinen kimyasal bağların en zayıfıdır. Daha çok organik bileşikler ve katılmış gazlarda görülür. Minerallerde ise pek yaygın değildir. Nadir hallerde çok düşük bir sertlik ve dilimlenmenin gelişimine sebep olur. Grafit minerallerinde dilinim düzlemlerinin bağlanma şekli bu bağın mineraller için en tipik örneğidir. Van der Waals tipi bağlanma, dışarıya karşı nötr olan gaz ortamlarında görülür. Örneğin (H₂)₂, (O₂)₂, Ar-HCl, H₂-Ne, H₂-Kr, ve H₂-Xe gibi ikli molekül bağları oluşturan yapılar(dimerler) sayılabilir. Bu tip atom ya moleküller belli bir uzaklığa geldiğinde aralarında etkileşme başlar. Bir atomun dipol momentinin zaman ortalaması sıfır olmasına rağmen çok küçük bir zaman aralığında ise sıfır olmaz. Bu nedenle atomlar arası uzaklık belli bir r<0 değerine geldiğinde kararlı bağlanma oluşur. İşte buna Van der Waals bağlanma denir. Bu durumda elektrik dipollerinin oluşturduğu potansiyel enerji,

$$U(r) = -\frac{2P_1P_2}{r^3} = -\frac{4\beta P_1^2}{r^6} = -\frac{4\beta e^2 r_0^2}{r^6} = -\frac{B}{r^6} \quad (2.2)$$

Burada P dipol moment, β elektronik kutuplanma sabiti, r ise uzaklıktır. Bu enerji çekici Van der Waals etkileşme potansiyelidir. Atomlar birbirlerine daha da yaklaştıklarında (+) ve (-) iyon bulutlarının katlanması sonucunda Ae^{-r/ρ} itici potansiyel etkili olmaya başlar ve bu durumda gerçek potansiyel enerji :

$$U(r) = -\frac{B}{r^6} E_g + E_p \quad (2.3)$$

olur.

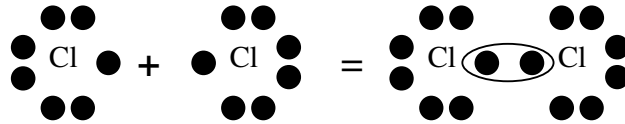
2.2.3. Kovalent bağlanma

Her biri farklı iki atomdan olmak üzere, iki atom bir elektron çiftini paylaşırsa buna kovalent bağ adı verilir. Örneğin klor atomlarının dış elektron kabuklarında çiftleşmemiş birer elektronunu birleşmesi ile Cl₂ molekülü oluşur. Bu tür bağ metalik olmayan elementler ve sülfürler arasında yaygın izlenir. En tipik örneği elmadır. elmadı her bir karbon atomu 4 karbon atomu ile çevrelenir ve bunların her biri bir elektronu merkezdeki atom ile paylaşır. Aşağıda Cl molekölünün atomları arasındaki bağlar gösterilmiştir.

Aynı türden ya da farklı atomların bir veya iki elektronu paylaşmaları ile oluşan bağa kovalent bağ denir. Kovalent bağın açıklaması tamamen kuantum mekanikseldir. N₂, O₂, H₂O, SiC... gibi moleküllerde ya da kristallerde atomlar kovalent bağ ile bağlanırlar. İki atomlu bir moleköl olan H₂ nin elektron spinleri birbirine zıt yönelmiş olup, Pauli Dışarlama İlkesine uyarlar. Bu moleköl için kovalent bağ enerjisi Schrödinger denkleminin çözümlerinden bulunur. Denklemdaki potansiyel enerji

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{1}{r_{11}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{21}} - \frac{1}{r_{22}} + \frac{1}{r_e} + \frac{1}{r_p} \right] \quad (2.4)$$

şeklindedir. Buradaki r₁₁, r₁₂, r₂₁, r₂₂ protonlarda elektronlara olan uzaklık, r_e elektronlar arası uzaklık, r_p ise protonlar arası uzaklıktır. Hidrojen molekölü için



Şekil 2.7. Cl molekölünün atomları arasındaki bağlar.

yazılan Schrödinger denklemindeki dalga fonksiyonlarının simetrik ve anti simetrik olması durumunda farklı çözümler elde edilir ve bulunan sonuçlar kuantum mekaniksel olarak yorumlanır.

Kovalent bağ, komşu atomların valans elektronlarının paylaşılmasıyla oluşan bir bağ olduğu için genellikle periyodik cetvelin III, IV ve V. gruplarını teşkil eden elementlerde görülür. Ge, Si ve C gibi periyodik cetvelin IV. grubunu oluşturan kristallerin 4 değerlikli atomlarının bir araya gelmesinde dış yörüngedeki 4 elektronu ortaklaşarak kovalent bağ şeklinde bağlanırlar ve böylece saf kristalleri oluştururlar. Bu kristallerin içinde $1/10^5$ oranında In, Ga, Al gibi +3 değerlikli katkı maddeleri bulunduğu p- tipi ve aynı oranda As, P, Sb gibi +3 değerlikli katkı maddeleri bulunduğu n- tipi kristal elde edilmesi kovalent bağ ile açıklanır. Bu tip kristaller yarı iletken teknolojisinde kullanılır.

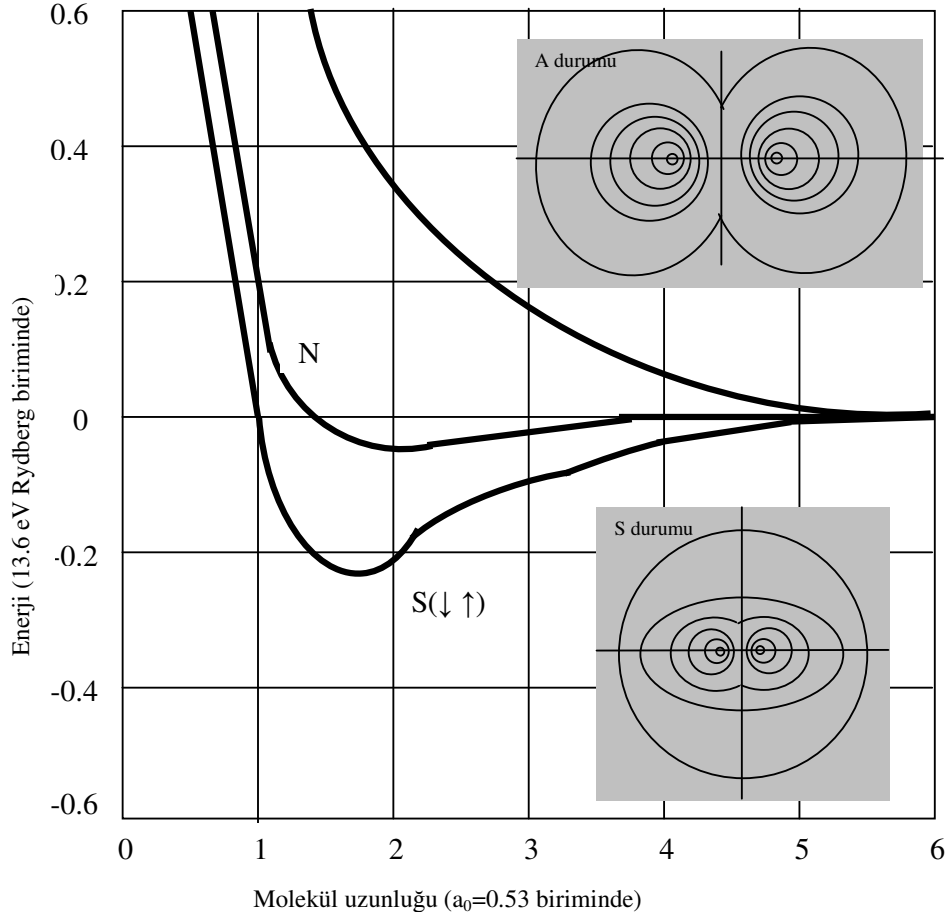
Kovalent bağ özellikle organik kimyada bilinen elektron bağı veya eş kutuplu bağıdır. Bu kuvvetli bir bağıdır; elmasa iki karbon atomu arasındaki bağ iyonik kristaldeki bağ kadar kuvvetlidir.

Kovalent bağın özellikleri yöne çok bağlıdır. Bu nedenle karbon silisyum ve germanyum elmas yapısında bulunurlar. Bu yapıda atomlar en yakın 4 komşuya düzgün dörtyüzlünün açılarıyla bağlanırlar. Bu düzenin dolgu faktörü 0.34 gibi düşük bir değer olmasına rağmen, dolgu faktörü 0.74 olan ve 12 en yakın komşulu sıkı paketli altıgen yapı kadar kararlıdır.

Şekil 2.8'de negatif enerji bağı durumu gösterir. N enerjisi serbest atom yoğunluklarına bağlı klasik hesabı gösterir. A eğrisi Pauli ilkesini hesaba katan paralel spinli durum içindir. Kararlı durum olan S eğrisi ise antiparalel spinli durumu gösterir. A ve S için yük yoğunlukları kontur eğrileri olarak verilmiştir.

Kovalent bağ iki atomun iki elektrona ortak olması ile sağlanır. Bağı oluşturan elektronlar kısmen bu iki atom arasındaki bölgede yer alırlar. Bağdaki iki elektronun spinleri anti paralel olur.

Kovalent bağ için basit ve iyi bir örnek H atomudur. En kuvvetli bağ elektron spinleri anti paralel olduğunda oluşur. Bağ enerjisinin bu spinlerin yönlerine bağlı olması spinler arasında manyetik dipol kuvvetleri oluşmasından dolayı değildir. Pauli ilkesine gereğince spin yönlerine bağlı olarak yük dağılımları farklı şekilde değişir.



Şekil.2.8. H₂ molekülünün, birbirinden uzak nötr atomlara göre enerjisi.

Pauli ilkesi yörüngeleri tamamen dolu atomlar arasında çok kuvvetli bir itici etkileşmeye yol açar. Yörüngeler yarı dolu ise elektronların daha yüksek enerjili durumlara uyarılmasına gerek kalmadan, elektron yoğunluklarının birbirini örtmesi sağlanabilir. Bu durumda bağ uzunluğu daha kısa olur.

2.3. Bir Boyutlu Kristallerin Örgü Titreşimleri

2.3.1. İki tür atomlu zincir

Şekil 2.9'da görüldüğü gibi yay sabiti K olan özdeş yaylarla bağlanmış, kütleleri M ve m olan iki tür atom içeren bir zincir iyonik bir kristalin en basit modelidir. Burada sadece en yakın komşular arasındaki kuvvetlerin dikkate alınması

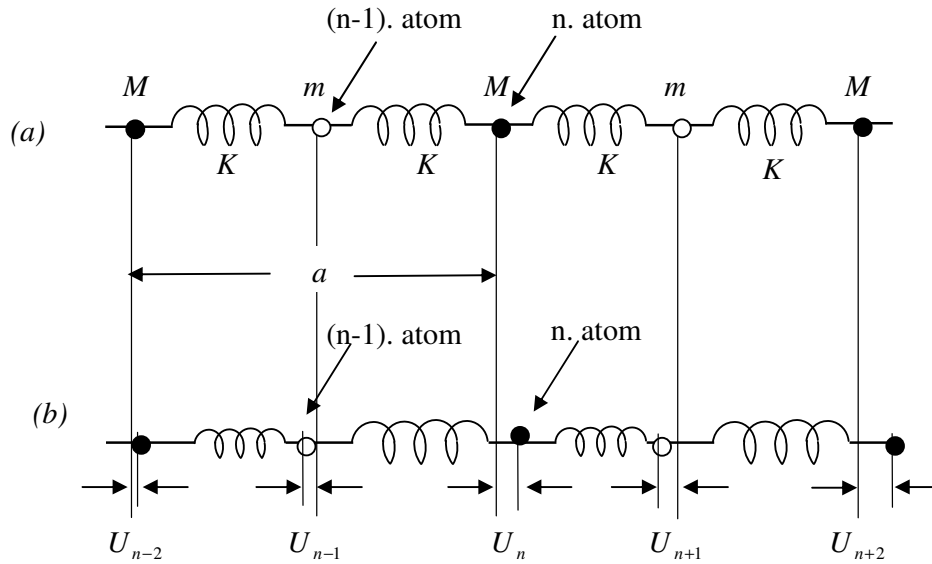
varsayımı, iyonlar arasında uzun mesafeli bir doğaya sahip olan Coulomb etkileşmesi sebebiyle , iyonik kristaller için kötü yaklaşıklıkır.

Birden fazla türde atom olduğunda mümkün olan daha karmaşık hareketleri vurgulamak için , iki tür atomun zıt yönlerde yer değiştirdiği bir şekillenimi şekin b kısmında gösterdik. Kristalin birim uzunluğunu (örgü sabiti) belirtmek için a 'yı kullandık.

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

$$M \frac{d^2 u_n}{d^2 x} = K(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) \quad (2.5)$$

$$M \frac{d^2 u_{n-1}}{d^2 x} = K(u_n - 2u_{n-1} + u_{n-2}) \quad (2.6)$$



Şekil 2.9. Yaylarla bağlı eşit olmayan iki kütle içeren bir zincir:(a) $x_n^0 = na/2$ denge konumlarında; (b) $x_n = na/2 + u_n$ yer değiştirmiş konumlarda.Buradaki a birim ilkel hücrenin boyudur.

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

$$u_n = Ae^{i(kx_n^0 - \alpha)} \quad (2.7)$$

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

$$u_n = \alpha Ae^{i(kx_n^0 - \alpha)} \quad (2.8)$$

Burada α , bağıl genlik ve fazı veren kompleks sayıdır.

Bu son bağıntıyı 2.5 ve 2.6 denklemlerinde yerine koyup, ortak çarpanları sadeleştirdiğimizde,

$$\begin{aligned} -\omega^2 M &= 2K[\alpha \cos(\frac{1}{2} ka) - 1] \\ -\alpha \omega^2 m &= 2K[\cos(\frac{1}{2} ka) - \alpha] \end{aligned} \quad (2.9)$$

sonucuna varılır. Böylece ω 'nın k 'ya göre fonksiyonu için bir tek cebirsel denklem yerine, şimdi k 'nın fonksiyonu olarak α ve ω için bir çift cebirsel denkleme sahip oluruz. Daha öncede olduğu gibi (2.9) denkleminde n 'nin olmaması gerçeği, kabul edilmiş olan çözümün doğru olduğunu işaret eder. Denklem 2.9 aşağıdaki biçimde de yazılabilir:

$$\alpha = \frac{2K \cos(\frac{1}{2} ka)}{2K - \omega^2 m} = \frac{2K - \omega^2 M}{2K \cos(\frac{1}{2} ka)} \quad (2.10)$$

Bu denklemde içler dışlar çarpımı yaparak , ω^2 için aşağıdaki karesel denklem elde edilir.

$$mM\omega^4 - 2K(M+m)\omega^2 + 4K^2\sin^2(\frac{1}{2}ka)=0 \quad (2.11)$$

Bu denklemin çözümleri ise,

$$\omega^2 = K \frac{(M + m)}{Mm} \pm K \left[\left(\frac{M + m}{Mm} \right)^2 - \frac{4}{Mm} \sin^2 \left(\frac{1}{2} ka \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

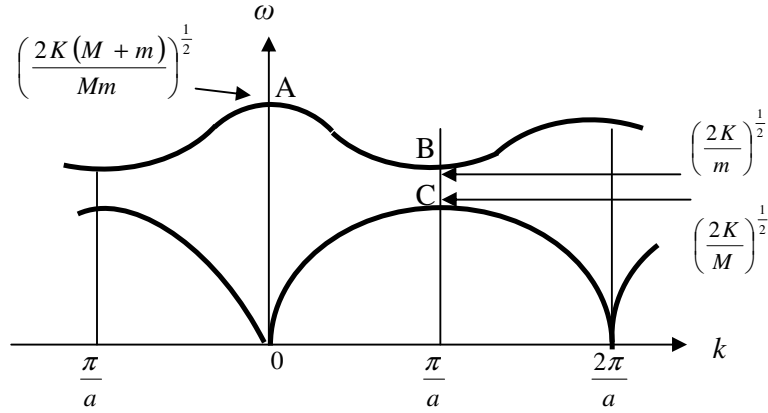
biçimindedir.

Bu denklemin iki kökü aşağıdaki şekilde çizilmiştir. Her k değeri için ω 'nın iki değeri olduğundan, dağılım bağıntısının iki dala sahip olduğu söylenir. Şekildeki üst ve alt dallar, sırasıyla Denklem 2.12 deki + ve - işaretlere karşılık gelirler. İki tür atom içeren zincirlerin bir atom içeren zincirlerle şu özelliği paylaştığı görülür: dağılım bağıntıları, k 'ya göre $2\pi/a=2\pi/(\text{birim hücreye boyu})$ periyoduna sahip olacak şekilde, periyodiktir. Bu sonuç, birim hücre başına keyfi sayıda atom içeren bir zincir için de geçerlidir.

Kristal N tane birim hücreden oluşursa, titreşimin $2N$ tane normal kipini bulmayı ümit ederiz. Bu da toplam atom sayısı ve böylece hareket denklemlerinin (Denklem 2.5 ve 2.6) toplam sayısıdır. Kristalin uçlarının bir halka oluşturacak biçimde birleştirilmesi , atomik yerdeğıştirmelerin periyodik sınır şartlarını $u_n = u_{2N+n}$ sağlamlasını gerektirir. Bu da, bir tür atom içeren kristalde k 'nın mümkün değerleri için bulunduğu gibi aşağıdaki ifadeye götürür:

$$k = \frac{2\pi}{Na}$$

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



Şekil 2.10. İki tür atomdan oluşan bir zincirin normal kip frekansları.

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

A noktasında iki tür atom, kütle merkezleri durgun olacak biçimde, zıt fazda salınım yapmaktadır (Şekil 2.10). B noktasında, daha hafif olan m kütlesi salınım yapmakta ve M kütlesi ise durgun kalmaktadır. C’de, M salınım yapmakta m ise durgun kalmaktadır.

Şekil 2.10’daki O,A,B ve C noktaları yakınında Denklem 2.12’nin yaklaşık çözümlerini incelemek bilgi verici olur. $ka \ll 1$ için, $\sin(\frac{1}{2}ka) \approx \frac{1}{2}ka$ ve

$$\begin{aligned} \omega^2 &\approx \frac{K(M+m)}{Mm} \left[1 \pm \left(1 - \frac{mM}{(M+m)^2} k^2 a^2 \right)^{1/2} \right] & (2.13) \\ &\approx \frac{K(M+m)}{Mm} \left[1 \pm \left(1 - \frac{mM}{2(M+m)^2} k^2 a^2 \right) \right] \\ &\approx \frac{2K(M+m)}{Mm} \quad \text{veya} \quad \frac{Kk^2 a^2}{2(M+m)} \end{aligned}$$

sonucuna varılır. ω 'nın bu değerlerini denklem 2.10 da yerine koyarak ve $ka \ll 1$ için $\cos\left(\frac{1}{2}ka\right) \approx 1$ değerini kullanarak, bu duruma karşılık gelen α 'yı,

$$\alpha \approx -M/m \text{ veya } 1$$

biçiminde buluruz. İlk çözüm, şekil 2.10'daki A noktasına karşılık gelir. α 'nın değeri, kütle merkezleri durgun olacak şekilde M ve m'nin zıt fazda salınım yapmalarına karşılık gelir ve böylece frekans $2K$ yay sabiti ve $M^*=Mm/(M+m)$ ile belirlenir. İkinci çözüm Şekil 2.10'daki O noktası komşuluğundaki uzun-dalgaboylu ses dalgalarını temsil eder. İki tür atom aynı genlik ve faz ile salınım yaparlar ve ses dalgasının hızı

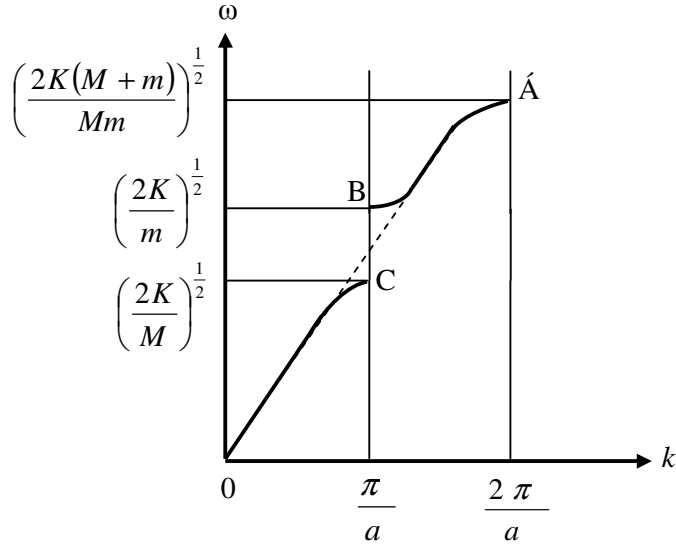
$$v_s = \frac{\omega}{k} = \alpha \left(\frac{K}{2(M+m)} \right)^{1/2}$$

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

Denklem 2.12'nin diğer yaklaşık çözümleri, $ka = \pi$ yani $\sin\left(\frac{1}{2}\right)ka = \pi$ için elde edilir. Bu durumda

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{K(M+m)}{Mm} \pm K \left[\left(\frac{M+m}{Mm} \right)^2 - \frac{4}{Mm} \right]^{1/2} \\ &= \frac{K(M+m) \pm K(M-m)}{Mm} \\ &= 2K/m \text{ veya } 2K/M \end{aligned}$$

ifadeleri yazılabilir. Denklem 2.10'dan faydalanarak bunlara karşılık gelen genlik oranları sırasıyla $\alpha = \infty$ ve $\alpha = 0$ bulunur. Bu sınırdaki yarı dalgaboyu a 'ya yani



Şekil 2.11 $m \rightarrow M$ olması durumunda B ve C noktaları bir noktada birleşir ve dağılım bağlantısı kesikli çizgi yardımıyla gösterilir. A' deki atomik yerdeğişmeler, Şekil 2.10'da görülen A noktasındaki atomik yerdeğişmelerle aynıdır.

aynı tür atomlar arasındaki mesafeye eşittir. İlk çözümde m salınım yapar ve M ise durgundur (Şekil 2.10'da B noktası, $M > m$ ise) ve böylece frekans sadece m 'ye bağlıdır. İkinci çözümde M salınım yapar ve m ise durgundur (Şekil 2.10'da C noktası).

Burada sonuçlar bir önceki kısımdaki tek atom zinciri için elde edilen sonuçlarla karşılaştırılırsa, Şekil 2.10'nun düşük frekans dalı Şekil 2.11'in $k < \pi/a$ bölgesinde ve yüksek frekans dalı ise Şekil 2.11'in $\pi/a < k < 2\pi/a$ bölgesinde çizilmiştir. Eğer $m \rightarrow M$ olmasına izin verilirse Şekil 2.10'daki B ve C noktaları bir araya gelir .

Böylece iki atomlu bir örgünün kiplerinde k değerinin nasıl tahsis edileceği hakkında belli bir keyfilik vardır. Tek atomlu örgü ile en doğrudan kıyaslama Şekil 2.11 de gösterilen gösterimle elde edilir. Burada her k değeri için sadece bir ω vardır ve $-\pi/a < k \leq \pi/a$ bölgesinde ise $2N$ tane kip vardır. Bununla beraber Şekil 2.10 da olduğu gibi her kipe mümkün olan en küçük k değerini tahsis etmek daha alışılmış bir durumdur. Şimdi $-\pi/a < k \leq \pi/a$ bölgesinde her dalda N tane kip olan iki dal vardır. Belirtilen bu son yaklaşım alışılmış olandır ve birim hücredeki

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

En yakın komşu kuvvetlerin dikkate alındığı sınırlama kaldırıldığı zaman, dağılım bağıntısı Denklem 2.12 ile verilememesine karşın, dağılım bağıntısının doğası hakkında yukarıda çıkarılmış olan nitel sonuçların çoğu doğruluğunu korur. Özellikle dağılım bağıntısı ω/k , her ikisi de k uzayında $2\pi/a$ periyoduna sahip olacak şekilde periyodik olan, iki dala sahiptir. Dallardan sadece biri, uzun dalga boyunda ($k \rightarrow 0$ oldukça $\omega/k \rightarrow \text{sabit}$), ses dalgalarının limit durumundaki biçimine sahiptir. Bu dal, Şekil 2.10'daki alt dal, akustik dal olarak bilinir. Diğer dal ise optik dal olarak bilinir. $k \rightarrow 0$ oldukça bu dalda iki tür atomun titreşimleri zıt fazda olur. İyonik bir kristalde oluşan bu yük salınımları Şekil 2.10'daki A noktasının frekansındaki elektromanyetik dalgalara kuvvetli bir çiftlenim oluşturur.

2.4. Üç Boyutlu Kristallerde Örgü Titreşimleri

Üç boyutlu bir kristalde, belli bir yöndeki örgü titreşim dalgaları için Şekil 2.10'dakine benzer dağılım bağıntıları vardır. Dağılım bağıntısının herhangi bir dalı üzerine ω , k dalga vektörünün periyodik bir fonksiyonudur.

Sadece bir atom içeren birim hücre için, üç boyutlu durumda özdeş atomlar için ortaya çıkan başlıca fark, dağılım bağıntısında üç tane dalın varlığıdır. Dalga sayısı $|k| \rightarrow 0$ oldukça her dal, mümkün üç ses dalgasından birisi olma eğilimi gösterir ve böylece üç dalın tümü akustiktir. Her dala eşlik eden örgü kiplerinin sayısı, bir boyutlu kristallerde olduğu gibi, N 'dir ve bu da kristaldeki birim hücre sayısıdır. Böylece toplam $3N$ tane kip vardır. Bu sebeple, beklenildiği üzere, kiplerin sayısı hareket denklemlerinin sayısına eşittir.

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

Üç boyutlu bir kristal içindeki atomların hareketinin belirlenmesi için şu yöntem izlenir. Atomun kütesinin çoğu çekirdekte olduğu için bizi ilgilendiren çekirdeğin hareketidir. Çekirdeğin büyük olan kütesi problemin kavramsal ve matematiksel

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

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

$$E_{top} = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{Q_i Q_j}{|R_i - R_j|} + E_e(R_1, R_2, \dots, R_N) \quad (2.14)$$

denklemlerle verilir. Burada P_i , M_i ve Q_i sırasıyla i. çekirdeğin momentumu, kütlesi ve yüküdür. Denklem 2.14'teki ilk terim çekirdek kinetik enerji, ikinci terim çekirdeklerin elektrostatik potansiyel enerjisi ve son terim elektronik enerjidir. $E_e(R_1, R_2, \dots, R_N)$ nin çekirdekler arasında ek bir potansiyel enerji olarak görünür.

Örgü titreşimlerinin tam bir kuantum hesabına, çekirdek hareketleri için schrödinger denklemini çözülerek başlanabilir. Denklem 2.14 teki P_i momentumları yerine bunların kuantum mekaniksel işlemcileri $-i\hbar\nabla$, konularak elde edilen Hamiltoniyen kullanılır. Klasik işlem , Denklem 2.14'teki son iki terim ile verilen $V(R_1, R_2, \dots, R_N)$ potansiyelinde hareket eden N iyonun her biri için Newton yasasını yazarak yapılır.

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

2.4.1 Fononlar

Şu ana kadar bulduğumuz normal kiplerin gerçekten bağımsız oldukları ölçüde ω frekanslı bir örgü titreşim kipinin basit harmonik salıngan gibi davranacağı ve aşağıdaki enerji değeri ile sınırlı kalacağı varsayılarak, kuantum mekaniğine kolaylıkla geçiş yapılır:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (2.15)$$

Denklem 2.15 düzgün olarak sıralanmış enerji düzeylerinin bir takımını temsil ettiği için, ε_n durumunun, her birinin enerjisi $\hbar \omega$ olan n tane ‘uyarma kuantumu’nun taban durumuna eklenerek oluşturulabilir. Bu halde ε_n durumunun, her birinin enerjisi $\hbar \omega$ olan n tane fotonun varlığına karşılık geldiğini söyleriz.

Örgü titreşimlerini benzer bir yolla incelemek ve ω açısal frekanslı örgü titreşim kipinin uyarma kuantumu olarak $\hbar \omega$ enerjili *fononlar* kavramını ortaya atabiliriz. Normal kiplerimiz kristal boyunca yayılan düzlem dalgalarıdır. Bunlara karşılık fononlar yerleşmiş parçacıklar değildir. $\hbar k$ momentumunun tam olarak bilindiği için belirsizlik ilkesi konumun belirlenemeyeceğini vurgular. Ancak foton ve elektronlarla olduğu gibi hafifçe farklı frekans ve dalga boylu kipleri birleştirerek oldukça yerleştirilmiş olan bir dalga paketi oluşturulabilir. Eğer k nın $\frac{\pi}{10a}$ mertebesinde olan bölgesindeki dalgaları göz önüne alırsak yaklaşık on birim hücre içinde yerleştirilmiş bir dalga paketi yapabiliriz. Böyle bir dalga paketi

$\frac{d\omega}{dk}$ grup hızı ile hareket eden oldukça yerleşmiş bir fononu temsil eder. Bu nedenle fononları belirsizlik ilkesinin sınırları içinde, yerleşmiş parçacıklar olarak inceleyebiliriz. Örgü titreşimleri için $\omega(k)$, her iki eksen \hbar ile çarpılırsa, fononlar için enerji ve momentum arasındaki bağıntı

$$E = \hbar\omega, p = \hbar k$$

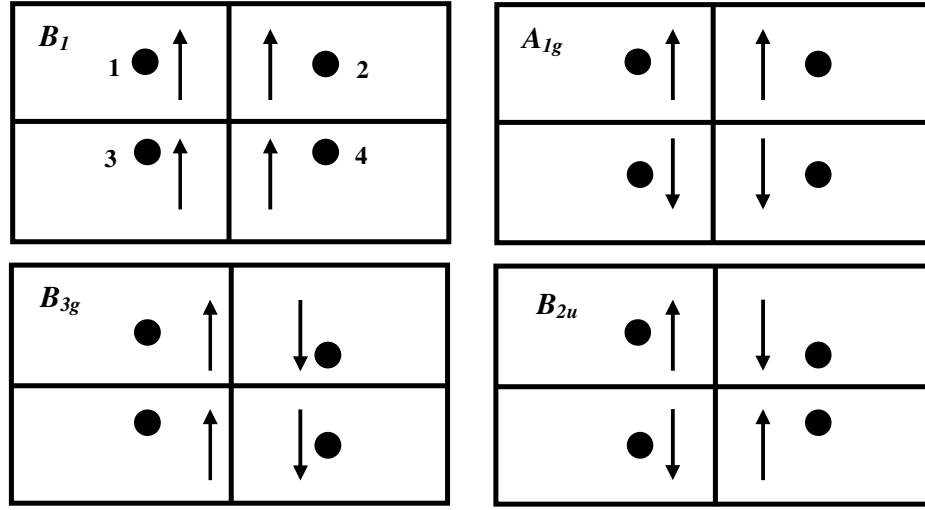
$\hbar k$ 'yi, kinematik bir momentum olmamak üzere, bir fononun momentumu olarak yorumlarız. Yani bir fonona k 'nin tek bir değerini atfetmek mümkün değildir. $\hbar k$ büyüklüğünün momentumun pek çok özelliğine sahip olduğu görülür. Genellikle *kristal momentumu* olarak anılır.

Fononlar fotonlar gibi bozon olup, korunumlu değildirler. Bunlar çarpışmalarda yaratılabilirler veya yok edilebilirler. Böylece denklem 2.24'ten herhangi bir değeri alabilir ve zamanla değişebilir.

2.4.2 Atomik titreşimler

x doğrultusu boyunca bütün hareketler hem negatif hem de pozitif yönde $k \rightarrow 0$ iken birim hücredeki dört atomun durumunun düşünülmesiyle akustik ve optik modların tanımlanması güçlendirilebilir. Bu dört hareket Şekil 2.12' de gösterilir. Dört atomun hareketlerinin kombinasyonu +++,+--,+-,--+ şeklinde yazılabilir. Bunlar pozitif ve negatif yerdeğişimlerin sadece dört bağımsız lineer kombinasyonudur. Son üç kombinasyon için toplam yerdeğiştirme sıfırdır. Bundan dolayı bu hareketler optik moda uygundur. Birinci durumda hareket eden tüm atomlar akustik modadır. Bütün diğer muhtemel yerdeğişim modelleri bu temel modların lineer bir kombinasyonuna uygun haldedir. Bu duruma Z atomlu her hücre için genelleştirilebilir. Bir doğrultu boyunca yerdeğiştirmelerde bir tane akustik mod, $(Z-1)$ tane optik mod olur. y ve z doğrultularındaki yer değiştirmelerde düşünüldüğünde 3 tane akustik mod, $(3Z-3)$ tane optik mod olacaktır.

Optik ve akustik modlar arasındaki temel farkın limit k sıfıra gitmesiyle açıklayabiliriz. Çünkü akustik moddaki bütün atomlar aynı fazda hareket ederler, fakat optik moddaki atomlar ise farklı fazda hareket ederler. Yüksek simetrikli



Şekil 2.12 İki boyutlu kristalde x doğrultusu boyunca titreşimin dört modunun örneği. B_{1u} akustik modda, diğer üçü ise optik modadır (Dove, 2003)

durumlarda boyuna optik modları (LO) enine optik modlardan(TO) ayırmak mümkündür.

2.4.3. Bağ sabiti

Herhangi bir yer değiştirme sonucunda ortaya çıkan dalganın kristal içinde ilerlemesi fononlar ile gerçekleşir. Kristal örgülerin yaptıkları titreşimler kuantumlanmıştır ve kuantum enerjisi elektromagnetik dalgalardaki fotona benzer, fonon olarak isimlendirilir (Hook ve Hall, 1990). Denklem 2.16 düzgün olarak sıralanmış enerji düzeylerinin bir takımını temsil ettiği için, E_n durumunun, her birinin enerjisi $\hbar\omega$ olan n tane uyarma kuantumu'nun taban durumuna eklenerek oluşturulabileceği şeklinde göz önüne alınması mümkündür. E_n durumunun, her birinin enerjisi $\hbar\omega$ olan n tane fotonun varlığına karşılık geldiğini söyleriz. Kristallerdeki elastik dalgalar fononlardan oluşmuştur. ω açısal frekanslı elastik kipi enerjisi;

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad n = 0,1,2,\dots \quad (2.16)$$

Burada m , molekülün etkin kütesidir. Atom kütleleri m_A ve m_B olan iki atomlu bir molekül için her iki atom da titreşim sırasında hareket eder ve etkin kütle

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \quad (2.17)$$

ile verilir. A çok ağır olursa yalnızca B titreşir, titreşim sırasında algılanır derecede hareket eder ve titreşim enerji düzeyleri genellikle hafif atomun tek başına kütlesi olan m_B tarafından belirlenir. Kuvvet sabiti büyük olduğu zaman (kuvvetli bir bağ) ω frekansı yüksek, titreşen atomun kütlesi düşük olur. Moleküller artan kuvvet sabiti (bağın sağlamlığı) ve azalan etkin kütle ile artan bir frekansla titreşirler (Shriver ve Atkins, 1999).

$$\bar{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c} \quad (2.18)$$

Bağ kuvvetli ve titreşen atomların kütleleri küçük ise titreşimler ayırt edilebilir. Titreşim geçiş enerjileri normalde dalga sayısı (dalga boyu tersi) ile ifade edilir.

2.5. Kristallerin Örgü Dinamiği

60'lı yılların ilk dönemlerinde örgü dinamiği modelleri geliştirilirken, ilk deneysel verilerin tanımlanması için modeller kullanıldı. Daha sonraları ise iyonik polarlanabilirliğin hesaba katılmasının gerektiği fark edildi. Basit kübik iyonik materyallerin bu ilişkisi Lyddane- Sachs- Teller (LST) ilişkisi olarak adlandırıldı. Elektrik alanda sıfır ve sonsuz frekanslar için dielektrik sabitleriyle, k sıfıra yaklaşırken optik modların limit değerlerinin ilişkisi

$$\frac{\epsilon(\omega = 0)}{\epsilon(\omega = \infty)} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} \quad (2.19)$$

denklemindeki gibidir. Orandaki titreşimler, benzer atomik modlardan boyuna ve enine optik modlar içindir. Bu ω_{LO} ve ω_{TO} arasındaki bağıntının yalnızca makroskopik dielektrik sabiti ile belirlendiğini gösterir. (Hook ve Hall 1999). Örneğin LST ilişkisi, $k = [\eta, 0, 0]$, ($\eta = 0$) formundaki dalga vektörlü titreşimlere uygulanırsa LO modlarının, karşıt doğrultularda $[110]$ ' a paralel hareket eden anyon ve katyonlara,

TO modlarının ise zıt doğrultularda [110]' a dikey hareket eden anyon ve katyonlara sahip olduğu görülür. Hareketin her iki tipi simetrik biçimde denk doğrultular boyunca olduğundan, $k=0$ olduğunda hareketin türü kesinlikle aynı olur. Bu durumda LO ve TO modlarının eşit olması beklenir. Fakat $k=0$ ' a yakın dalga vektörleri için gerçekte mod frekansında belli etkiye sahip optik modun yayılma yönüne hem dikey hem de paralel elektrik alan uzun dalga boylu optik modu oluşturur $\epsilon(\omega=0) > \epsilon(\omega=\infty)$ olduğundan $\omega_{LO}^2 > \omega_{TO}^2$, $k=0$ ' da frekansları aynıdır.

İyonik polarlanabilirliğin önemi, polarlanmaksızın 1 değerine sahip $\epsilon(\omega=\infty)$ 'un büyüklüğünü belirler. Bu $\epsilon(\omega=0)$ 'a belirli bir katkı sağlar. Aksi taktirde iyonların yerdeğişimde kristal yapıların polarlanabilirliği ile açıklanabilir. $\epsilon(\omega=\infty)=1$ olduğu durumda polarlanma yoktur. $\epsilon(\omega=0)>1$ olduğu durumda polarlanmanın varlığından bahsedilebilir (Dove, 2003).

2.6. Bridgman Stockbarger Methodu İle Kristal Büyütme

GaSe ve GaS , galyumun yarı iletken bileşenleri arasında en umut verici materyallerdir.Tabakalar arasındaki zayıf bağlanmalardan dolayı 0001 yarık düzlemi boyunca mükemmel bir şekilde tabaka yapısında kristalize olurlar. B-S yöntemiyle kristal büyütme esnasında kullanılan ampullerin sivri uçlu, yuvarlak ve düz şekilde üç farklı taban şekli vardır.Bunlar kullanımdan önce temizlenirler, %50 lik HF ile içinde oyulurlar , sonar da %37 lik HCl ile işlemden geçirilirler. Su ile yıkanılır ve saflaştırılmış yüksek sıcaklıktaki suda kaynatılırlar. Son olarak ampuller 1000 C derecede vakumla ısıtılır, yüklenir ve yarıkları doldurulur. Burada dikey iki bölge boru şeklinde kazan kullanılmıştır. Bağımsız ısıtılmış bu iki bölgedeki sıcaklık otomatik kontrolör tarafından kontrol edilir. Ve $\pm 1^{\circ}C$ derecede sabit tutulur. Eğer ampulün çapı 10mm den küçük ve fırın içindeki hareketinin hızı 1.5mm/saat olduğunda mükemmel ve yönelimli bir kristal elde edilir. Bu mükemmellik ve yönelim taban biçimine ve kazanın içindeki yönelime de bağlıdır. Bu kristalleri elde etmek için en uygun olan sivri ve düz tabanlı ampullerdir.

2.7. Titreşim Modeli

Titreşim IR spektroskopisinde soğurulan ışınların enerjileri , söz konusu madde moleküllerinin titreşim enerjileri kadardır. Madde moleküllerinin titreşimlerini anlayabilmek için basit bir model düşünüp, buradan moleküllerin titreşimlerine geçebiliriz.

Esnek bir yayın ucuna takılmış iki farklı küreye sahip olduğumuzu ve bunları ortasından ince bir iplikle astığımızı düşünelim. Yay gerip bıraktığımızda model sabit bir frekansla titreşecektir. Bu titreşimin frekansı ν kullanılan yayın esnekliğine ve yayın ucundaki kütlelere,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

formülü ile bağlıdır. Formüldeki ν frekans, k yayın esneklik katsayısı, μ topların indirgenmiş kütlesidir. İndirgenmiş kütle, kürelerin kütleleri m_1 ve m_2 olduğuna göre,

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

eşitliğinden bulunur ve değeri,

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

bulunur. Eşitlikten de görüldüğü gibi kullanılan yayın kütlesi hesaba katılmamaktadır. Bu harmonik titreşimdir.

Bu anlatılanları moleküllere uyarlırsak , küreler atom ve yay ise moleküller arası bağlıdır. Atomlarda aynı yaya bağlı küreler gibi titreşim yaparlar. Bağın kütlesi yok kabul edilir.

Yukarıda verilen eşitlikte titreşim enerjilerinin kuantlanmış olduğu görülmektedir. Basit harmonik model alınıp, titreşimin potansiyel enerjisi, dalga mekaniğine göre çözümlerse,

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik dikkatlice incelendiğinde titreşimin mekanik modeldeki titreşimin aynısı olduğu görülür. Bu nedenle bu eşitlik

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

şeklinde yazılabilir.

Eşitlikte h Planck sabiti ($6,6256 \cdot 10^{-27}$ erg.s), ν frekans, n de titreşim kuantum sayısıdır ve 1,2,3,..... gibi tam sayı değerlerini alır. $n=0$ olduğu zaman molekül temel halde, $n=1$ olduğu zaman en düşük enerji ile uyarılma halindedir. Söz konusu molekülün enerjisi n 'nin aldığı değerlere göre değişir. Ancak bir çok kuantumlu değişmelerde olduğu gibi n 'nin değerleri sınırlıdır ve $\Delta n = \pm 1$ dir. Buna göre herhangi bir molekülün bir bağının temel hali $n=0$ ile en düşük enerji ile uyarılmış $n=1$ hali arasındaki ΔE enerji farkı

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \left(1 + \frac{1}{2} \right) h\nu - \left(0 + \frac{1}{2} \right) h\nu = h\nu$$

dır. Benzer şekilde birinci uyarılmış hal ile ikinci uyarılmış hal arasındaki enerji farkı da $h\nu$ kadardır. Polar bağlı moleküllerde bir dipol momentı vardır. Bu dipol moment bağın uzaması kısılması esnasında değişir. Bağın dipol momentı elektrik alanın üzerine düşen uygun frekanstaki ışının elektrik vektörüyle etkinleşir ve böylece ışın enerjisi molekül tarafından soğurulur. Bir molekülün ışın enerjisini soğurarak bir üst enerji düzeyine çıkmasına geçiş veya uyarılma denir. Oda sıcaklığında bulunan moleküller genelde $n=0$ temel halde bulunurlar. (Gündüz, 1993)

2.7.1. Kuvvet sabiti

Bir bağı kuvvet sabiti ve bağı iki yanındaki atomlar bilinirse bağı frekansı hesaplanabilir. Kuvvet sabiti, bağı esneme titreşimlerine karşı gösterdiği dirençtir. Bağı ne kadar sağlam ise esneme titreşimine karşı gösterdiği direnç veya titreşimi o kadar büyüktür. Moleküller arası bağı sayısı arttıkça kuvvet sabiti de artar. (Gündüz, 1993)

2.8. Yarıiletkenlerin Optiksel Özellikleri

2.8.1. Soğurma

Çesitli dalga boylarında ışın içeren bir demet, şeffaf bir ortamdan geçirilirse, içinden bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Buna ışığın absorplanması denir (Gündüz, 1993). Yarıiletkenlerin bant yapısının incelenmesi için en basit metot soğurma spektrumunun ölçülmesidir. Soğurma sürecinde, enerjisi bilinen bir fotonla bir elektronu düşük enerji seviyesinden yüksek enerjisine uyarır .

Soğurma sabiti $\alpha(h\nu)$, $L(h\nu)$ ışık yoğunluğundaki düşüşün oranıyla ifade edilir.

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} = \frac{d[L(h\nu)]}{dx}$$

Soğurma; banttan banda yada eksiton geçişlerini ifade eder. Yani bir elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılmasıdır. Absorpsiyondaki hızlı artış ile kendini gösteren temel soğurma yarıiletkenin enerji aralığının belirlenmesinde kullanılır. Bununla beraber, geçişler için seçim kuralları vardır . Soğurma süreçleri hesaba katıldığı için, soğurma kenarında enerji aralığının sonuçları doğrudan geçiş süreçleri değildir.

Bir fotonun momentumu için h/λ (λ , ışığın dalgaboyu), kristal momentumu h/a (a , örgü sabiti) ile karşılaştırıldığında çok küçüktür. Foton soğurma sürecinde elektronun momentumu korunur. $h\nu$ enerjisi ile verilen bir foton için $\alpha(h\nu)$ soğurma sabiti, ilk durumdan son duruma geçiş olasılığı olan P_{if} ilk durumdaki elektronların n_i yoğunluğu ve son durumdaki n_f yoğunluğu ile orantılıdır. Ve bu durum $h\nu$

enerjisine eşit, farklı enerjilerle ayrılabilen mümkün olan tüm geçişlerin toplamı kadar olmak zorundadır .

$$\alpha (h\nu)=A\sum P_{if} n_i n_f \quad (2.20)$$

Bütün düşük seviyelerin dolu ve üst seviyeleri boş olduğu durumda katkısız yarıiletkenler 0 K'dedir (Pankove, 1971).

2.8.1.1. İzinli doğrudan geçişler

Şekil 2.13'te enerji bantlarının maksimumları arasında momentumun korunduğu tüm absorpsiyon geçişleri gösterilmektedir. Burada P_{if} olasılığındaki geçişler fotonun enerjisinden bağımsızdır .

$$E_f = h\nu - |E_i|$$

Denklemden de görüldüğü gibi, E_i enerjisindeki her ilk durum, E_f enerjisindeki son duruma bağlıdır .

Parabolik bantlarda ise E_i ve E_f enerjileri,

$$E_f - E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$$

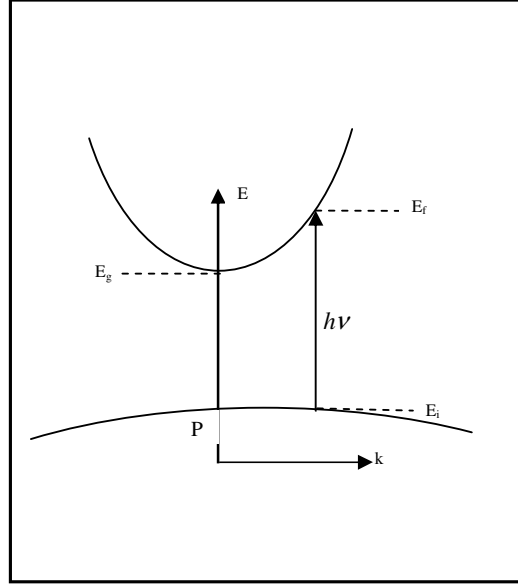
ve

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}$$

şeklindedir. Bununla beraber,

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

ve direkt geçişler için toplam durum yoğunluğu aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.13. İzinli doğrudan geçişler

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

ve direkt geçişler için toplam durum yoğunluğu aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned} N(h\nu) d(h\nu) &= \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} \\ &= \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (h\nu - E_g)^{1/2} d(h\nu) \end{aligned}$$

Burada,

$$m_r = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$$

bağıntısı ile verilen m_r indirgenmiş kütedir ve böylece soğurma katsayısı

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.21)$$

ile verilir. Burada

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (2.22)$$

ile belirlidir

Kırınım indisi $n=4$ kabul edildiğinde ve boşluk ve elektronun efektif kütlelerinin serbest elektronun kütlesine eşit olduğu var sayıldığında $\alpha(h\nu)$ aşağıdaki gibi olur.

$$\alpha(h\nu) \approx 2.10^4 (h\nu - E_g)^{1/2} \text{ cm}^{-1}$$

Burada $h\nu$ ve E_g , eV ile ifade edilmektedir.

2.8.1.2. Yasak doğrudan geçişler

Şekil 2.13'teki modelde de görüldüğü gibi geçiş olasılığı $(h\nu - E_g)$ ile orantılı olarak artar. Doğrudan geçişlerdeki durumların yoğunluğu $(h\nu - E_g)^{1/2}$ ile orantılıdır, soğurma sabiti spektral bağılılığı

$$\alpha(h\nu) = A' (h\nu - E_g)^{3/2} \quad (2.23)$$

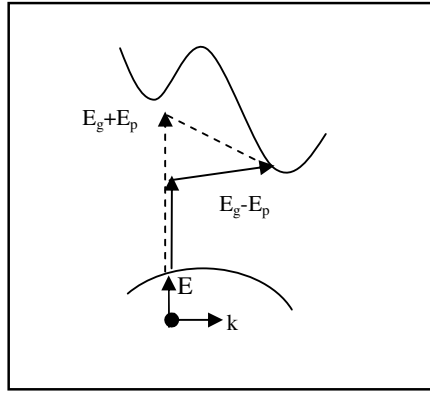
şeklindedir . Burada A' aşağıdaki gibi verilir.

$$A' = \frac{4}{3} \frac{q^2 \left(\frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{nch^2 m_e^* m_h^* h\nu} \quad (2.24)$$

Eşitliğin paydasındaki $h\nu$, $(h\nu - E_g)^{3/2}$ ile karşılaştırıldığında yavaş değişir.

2.8.1.3. Dolaylı enerji bantları arasındaki dolaylı geçişler

Geçiş, enerji ve momentumun her ikisinde de bir değişim gerektirdiğinde bu süreç iki adımda gerçekleşir. Çünkü foton momentumda bir değişim sağlamaz. Şekil 2.14'te gösterilen fonon etkileşimi yoluyla momentum korunur. Fonon, örgü titreşiminin bir kuantumudur. Fononların geniş bir spektruma uygun olmasına rağmen, sadece fononlar gereken momentum değişimiyle kullanılır. Bunlar genellikle boyuna ve enine akustik fononlardır. Bu fononların her biri karakteristik E_p enerjisine sahiptir.



Şekil 2.14 Doğrudan olmayan geçişler

Bu nedenle E_i 'den E_f 'ye geçişi tamamlandığında bir fonon yayınlanır ya da soğurulur. Bu iki durum sırasıyla şöyle belirtilir.

$$\begin{aligned} h\nu_e &= E_f - E_i + E_p \\ h\nu_a &= E_f - E_i - E_p \end{aligned} \quad (2.25)$$

Doğrudan olmayan geçişlerde, iletkenlik bandının bütün boş durumları, tamamıyla değerlik bandının işgal edilmiş durumlarına bağlıdır. E_i enerjisindeki ilk durumların yoğunluğu

$$N(E_i) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_h^*)^{3/2} |E_i|^{1/2} \quad (2.26)$$

ve E_f enerjisinde durumların yoğunluğu,

$$N(E_f) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_e^*)^{3/2} (E_f - E_g)^{1/2}$$

şeklinde verilir. Denklem (2.11) yerine yazılırsa,

$$N(E_f) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_e^*)^{3/2} (h\nu - E_g \mp E_p + E_i)^{1/2} \quad (2.27)$$

elde edilir. Soğurma katsayısı , denklem 2.26'da verilen ilk durumların yoğunluğu, $h\nu \pm E_p$ 'yle ayrılmış olan mümkün olan bütün durumların toplamı şeklinde denklem 2.27'de verilen son durumun çarpımıyla orantılıdır. α , fononların etkileşiminin olasılığı ile orantılıdır. Bu olasılık E_p enerjili N_p fononun bir fonksiyonudur ($f(N_p)$). Bose-Einstein istatistiği ile verilen fononların sayısı aşağıdaki gibidir.

$$N_p = \frac{1}{\exp \frac{E_p}{kT} - 1} \quad (2.28)$$

Böylece

$$\alpha(h\nu) = A f(N_p) \int_0^{-(h\nu - E_g \mp E_p)} |E_i|^{1/2} (h\nu - E_g \mp E_p + E_i)^{1/2} dE_i \quad (2.29)$$

yazılır. Denklem 2.28, Denklem 2.29'da yerine yazıldıktan sonra integrali alındığında , fonon soğurmasıyla bir geçiş için soğurma katsayısı $h\nu > E_g - E_p$ olduğu durumda aşağıdaki gibi yazılabilir.

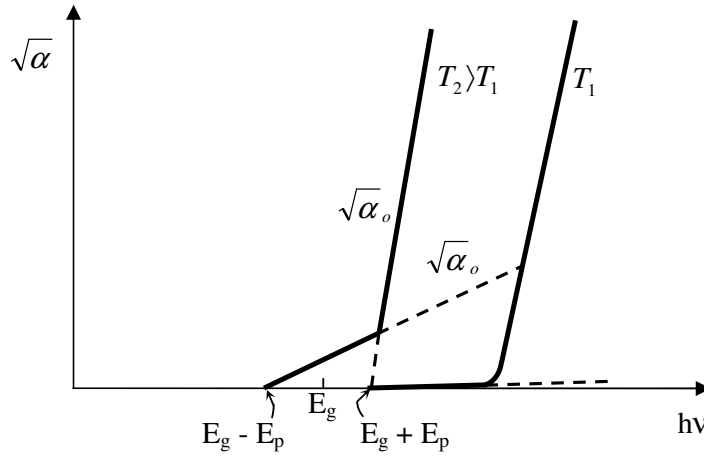
$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} \quad (2.30)$$

Fonon yayılmasının olasılığı N_p+1 'e oranlanırsa, fonon yayılımı ile bir geçiş için soğurma katsayısı $h\nu > E_g - E_p$ olduğu durumda

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (2.31)$$

şeklinde yazılabilir.

$h\nu > E_g + E_p$ olduğu durumda fonon yayılımı ve fonon soğurmasının her ikisinin de olması mümkündür. Bu durumda soğurma katsayısı için



Şekil 2.15. Fonon soğurması ve fonon emisyonunun sıcaklığa bağımlılığı

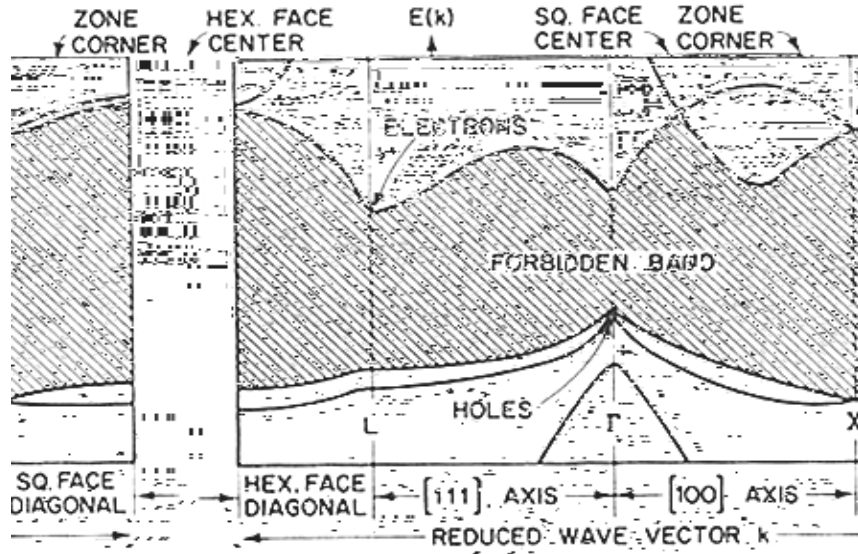
$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad (2.32)$$

yazılır.

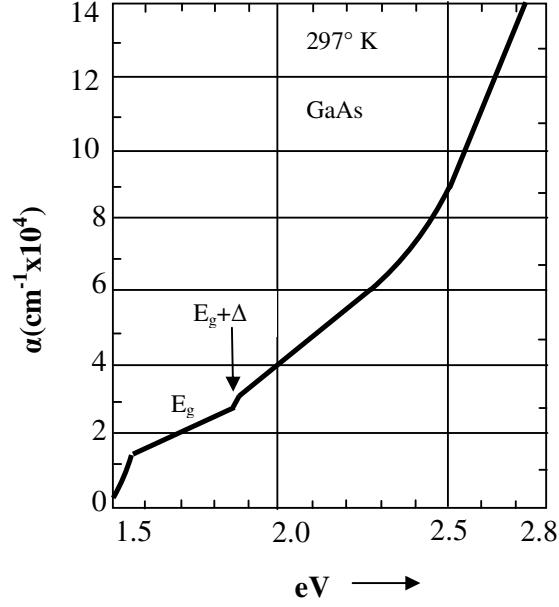
Çok düşük sıcaklıklarda fonon yoğunluğu çok küçük (Denklem 2.31'de payda büyük), bununla beraber, α_a 'da çok küçük olur. α_a ve α_e 'nin sıcaklığa bağlılığı Şekil 2.15'te gösterilmiştir. Burada görüldüğü gibi α nın karekökü $h\nu$ ile doğru orantılıdır.

2.8.2. Yüksek enerji geçişleri

Şekil 2.16'da iletkenlik bandından en düşük enerji bandına doğru giderken yüksek enerjilerde, değerlik bandından iletkenlik bandının ayrıldığı enerji-momentum diyagramı görülmektedir. Değerlik bandından iletkenlik bandına doğrudan geçişler momentum uzayında hemen hemen bütün noktalarda ortaya çıkabilir (Seçim kurallarıyla yasaklanan noktalar dışında). Bu geçişler, enerji aralığından daha büyük enerjilere sahiptir. Sonuç olarak yüksek geçişlere izin verilen iletkenlik ve değerlik bandının her ikisinde de alt bantlar vardır.



Şekil 2.16. Germaniumun enerji bant yapısının şematik diyagramıdır.



Şekil 2.17. GaAs'ın temel soğurma kenarının spin-orbital yarılmaları

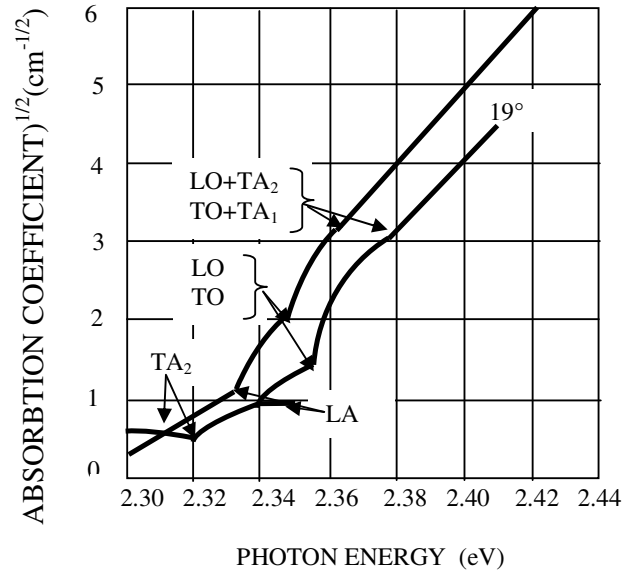
En yaygın IV. tip ve III-V tip yarıiletkenlerden değerlik bandı spin-orbital etkileşimiyle yarılr. Bunun için soğurma spektrumunda değerlik bandının en üstünden doğrudan bir geçiş, Şekil 2.17'de düşük alt banttan bir geçişe uygun yavaş değişen yüksek bir enerjide küçük bir pik yada basamakla ilgili olabilir.

2.8.3. Eksiton soğurması

2.8.3.1. Doğrudan ve doğrudan olmayan eksitonlar

Doğrudan aralıklı yarıiletkenlerin kenar soğurmalarında keskin pikler genellikle eksitonların yapısında ortaya çıkar , yada doğrudan olmayan aralıklı yarıiletkenlerin soğurma kenarlarında basamaklar şeklinde ortaya çıkar.

Doğrudan aralıklı yarıiletken materyallerde foton enerjisi $h\nu = E_g - E_x$ (E_x : eksitonun bağlanma enerjisi) olduğu zaman serbest eksitonlar ortaya çıkar. $k=0$ 'da, Şekil 3.24'de (Pankove,1971) sıcaklıkla genişleyerek kendini gösteren geçiştir. Eksitonlar düşük kinetik enerjiyle oluşturabildiklerinden, yüksek enerjili fotonlar



Şekil 2.18. GaP için soğurma kenarında fonon emisyonu ile eksitonların oluşumu için eşik enerjileri

tarafından da katkı sağlanabilir. Bu yüzden banttan banda geçiş bölgesinde, soğurma katsayısına bir bileşen katkıda bulunur.

Doğrudan olmayan aralıklı materyallerde, fonon katılımında momentum korunumuna ihtiyaç vardır. Bundan dolayı soğurma katsayısındaki artış,

$$h\nu = E_g - E_p - E_x$$

şeklinde fonon soğurmasıyla geçiş için yazılabilir. Fonon yayınlı geçiş için,

$$h\nu = E_g + E_p - E_x$$

şeklinde yazılabilir. Fonon spektrumunun optiksel (*O*) ve akustik (*A*) dalların her birinde iki enine (*T*) ve bir boyuna (*L*) fononları vardır.

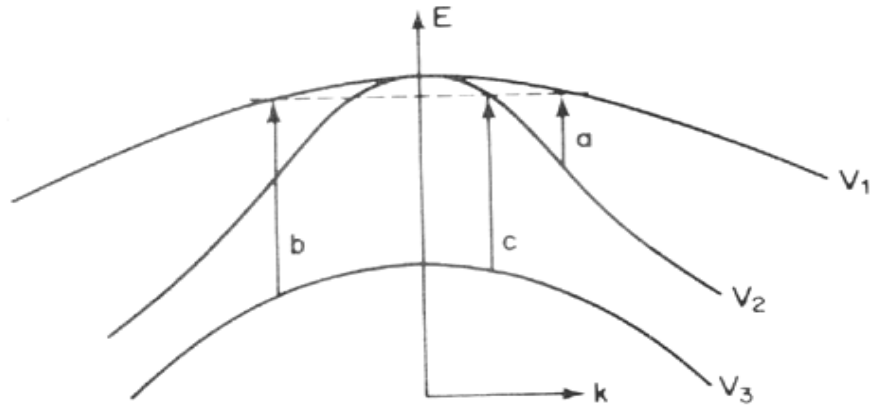
Geçişlerde birden fazla fononun katkısı vardır ve bu geçişler soğurma yada ışımanın farklı kombinasyonları olabilir. Bunun için şekil 2.18'deki gibi düşünülebilen soğurma kenarında basamakların sayısı fazladır.

2.8.4. Bantlar arası geçişler

2.8.4.1. P- tipi yarıiletkenler

Birçok yarıiletkenin değerlik bandı, spin-orbital etkileşimleriyle ayrılmış üç alt banttandır. Bant yapısı Şekil 2.19'da görülmektedir. P tipi yarıiletkenlerde, boşluklarda değerlik bandının en üstü doldurulduğu zaman, foton-soğurma geçişlerinin üç tipini yapması mümkündür.

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



Şekil 2.19. Değerlik altbant yapısı ve bant içi geçişler

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

2.8.5. Örgü soğurması

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

2.9. Optiksel Sabitler Arasındaki İlişkiler

2.9.1. Absorpsiyon sabiti

İşımıyı v hızıyla x doğrultusunda yayılan ν frekanslı basit bir dalga olarak alalım.

$$E = E_0 \exp\{i2\pi\nu[t - (x/v)]\} \quad (2.33)$$

Kompleks kırılma indisine sahip bir yarıiletkenin içerisinde yayılma hızı :

$$n_c = n - ik \quad (2.34)$$

boşlukta yayılma hızı , c ,

$$v = \frac{c}{n_c} \quad (2.35)$$

şeklindedir. Bu nedenle

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

yazılır. (2.19) denklemini yerine yazılırsa ,

$$E = E_0 \exp(i2\pi vt) \exp(i2\pi x n/c) \exp(-\pi vkx/c) \quad (2.36)$$

bulunur. Denklem 2.36'daki son terim *azalma faktörü*'dür. σ iletkenliğiyle materyalin içerisine x mesafesinde yayıldıktan sonra ışığın gücünün bir kısmı

$$\frac{P(x)}{P(0)} = \frac{\sigma E^2(x)}{\sigma E^2(0)} = \exp(-4\pi vkx/c) \quad (2.37)$$

şeklinde gösterilir . α absorpsiyon sabitinin terimlerinde

$$\frac{P(x)}{P(0)} = \exp(-\alpha x) \quad (2.38)$$

yazılabilir . Buradan α için;

$$\alpha = \frac{4\pi vk}{c} \quad (2.39)$$

bulunur. Burada k , n_c 'nin sanal kısmı, "*soğurma katsayısı*" olarak adlandırılır.

2.9.2. Kırılma indisi

μ geçirgenliğine sahip yüksüz homojen bir yarıiletkenin içerisine yayılan ışığa, dielektrik sabiti ϵ ve elektriksel iletkenlik σ Maxwell denklemlerine uygundur.

$$\nabla \times E = -\frac{\mu}{c} \frac{dH}{dt} \quad (2.40)$$

$$\nabla \times H = \frac{4\pi\sigma}{c} E + \frac{\mathcal{E}}{c} \frac{dE}{dt} \quad (2.41)$$

$$\nabla \cdot H = 0 \quad (2.42)$$

$$\nabla \cdot E = 0 \quad (2.43)$$

Denklem 2.40 ve 2.41 birleştirildiğinde,

$$\begin{aligned} \nabla \times \nabla \times E &= -\frac{\mu}{c} \frac{d}{dt} (\nabla \times H) \\ &= -\frac{\mu}{c^2} 4\pi\sigma \frac{dE}{dt} - \frac{\mu\mathcal{E}}{c^2} \frac{d^2E}{dt^2} \end{aligned}$$

elde edilir. Fakat $\nabla \times \nabla \times E = \nabla(\nabla \cdot E) - \nabla^2 E$ ve denklem 2.43 düşünüldüğünde,

$$\frac{d^2E}{dx^2} = -\frac{\mu}{c^2} 4\pi\sigma \frac{dE}{dt} + \frac{\mu\mathcal{E}}{c^2} \frac{d^2E}{dt^2} \quad (2.44)$$

yazılabilir . Denklem 2.33 üzerine denklem 2.44 uygulandığında

$$\begin{aligned} -\frac{(2\pi\nu)^2}{v^2} &= i2\pi\nu \frac{\mu}{c^2} 4\pi\sigma - \frac{\mu\mathcal{E}}{c^2} (2\pi\nu)^2 \\ \frac{1}{v^2} &= \frac{\mu\mathcal{E}}{c^2} - i \frac{\mu 4\pi\sigma}{2\pi\nu c^2} \end{aligned} \quad (2.45)$$

Bütün yarıiletkenler için $\mu=1$ alınır . Denklem 2.45 tekrar yazıldığında

$$\frac{1}{v^2} = \frac{\mathcal{E}}{c^2} - i \frac{2\sigma}{vc^2} \quad (2.46)$$

elde edilir . Denklem 2.35 yazılırsa;

$$\frac{1}{v^2} = \frac{n_c^2}{c^2} = \frac{n^2}{c^2} - \frac{i2nk}{c^2} - \frac{k^2}{c^2} \quad (2.47)$$

elde edilir. Denklem 2.46 ve denklem 2.47'nin reel ve sanal kısımları eşleştirilirse,

$$n^2 - k^2 = \mathcal{E} \quad (2.48)$$

$$nk = \frac{\sigma}{v} \quad (2.49)$$

yazılır. n ve k için çözüm yapılırsa,

$$\begin{aligned} n^2 - k^2 &= (n+k)(n-k) \\ \mathcal{E}^2 &= (n^2 + k^2 + 2nk)(n^2 + k^2 - 2nk) \\ &= (n^2 + k^2)^2 - (2nk)^2 \\ &= (n^2 + k^2)^2 - \left(\frac{2\sigma}{v}\right)^2 \end{aligned}$$

$$n^2 + k^2 = \left[\mathcal{E}^2 + \left(\frac{2\sigma}{v}\right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.50)$$

Denklem 2.48 ve 2.50 birleştirildiğinde

$$n^2 = \frac{1}{2} \mathcal{E} \left\{ \left[1 + \left(\frac{2\sigma}{v\mathcal{E}}\right) \right]^{1/2} + 1 \right\} \quad (2.51)$$

$$k^2 = \frac{1}{2} \mathcal{E} \left\{ \left[1 + \left(\frac{2\sigma}{v\mathcal{E}}\right) \right]^{1/2} - 1 \right\} \quad (2.52)$$

Yalıtkan materyallerde, σ sifira yaklaşıırken,kırılma indisi (n) $\sqrt{\mathcal{E}}$ 'ye ve soğurma katsayısı k 'da sifira yaklaşıır. Bundan dolayı materyal saydamdır. Burada yarıiletkenin kırılma indisi ve enerji aralığı arasında deneysel ilişki, $n^4 E_g=77$ şeklindedir. Moss kuralı olarak adlandırılan bu kurala 30'dan 440'a kadar olan aralıktaki yarıiletkenler uyar .

2.9.3. Kramers-Kronig bağıntıları

Elektromagnetik dalğanın ω frekansında bağılı olduğı kompleks dielektrik sabiti $\mathcal{E}_c = n_c^2$ 'yi belirleyelim . Gerçel ve sanal kısımları, sırasıyla \mathcal{E}_1 ve \mathcal{E}_2 , Kramers-Kronig bağıntılarına göre birbirine bağılıdır:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{(\omega')^2 - \omega^2} \quad (2.53)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} \quad (2.54)$$

şeklindedir . Burada P integralinin değeri, Cauchy ilkesiyle :

$$P \int_0^{\infty} \equiv \lim_{a \rightarrow 0} \left(\int_0^{\omega-a} + \int_{\omega+a}^{\infty} \right)$$

şeklindedir.

$E= h\nu$ enerjisine sahip fotonun optiksel soğurma spektrumu $\alpha(E)$, $\alpha(E)$ 'nin terimlerinde $n(E)$ kırılma indisi için dispersiyon ilişkisi ifade edebilir. Denklem 2.53'un eşiti olan bağıntı, kompleks kırılma indisi ($n_c=n-ik$) için düşünülürse,

$$n(E) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{E'k(E')}{(E')^2 - E^2} dE' \quad (2.55)$$

Denklem 2.53'ten elde edilen $k(E') = hc\alpha / 4\pi E$ için denklem 2.55' teki ilişki oluşur.

$$n(E) - 1 = \frac{ch}{2\pi^2} P \int_0^{\infty} \frac{\alpha(E')}{(E')^2 - E^2} dE' \quad (2.56)$$

Soğurma spektrumu $\alpha(E)$ tamamen bilindiği zaman $n(E)$ hesaplanabilir . Pratikte $\alpha(E)$, sınırlanan bir aralık üzerinden belirlenir.

2.9.4. Yansıma katsayısı

Yansıyan ışığın şiddeti , ışımının yoğunluğu , normalle gelen için yansıtma sabiti etkisi,

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.57)$$

ile verilir . $k=0$ olduğu zaman , yani saydam aralıkta

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (2.58)$$

şeklinindedir . Eğer $n=0$ ise $R=1$ olur ve yarıiletken tümünü yansıtır . Her iki durumda da hem k hem de n 'nin 0 olmasını yada $\sigma=0$ olmasını gerektirir . Yani ortamda kayıplar oluşmaz .

Eğer $\sigma \neq 0$ ise materyal ne yansıtır ne de geçirir ve ışıma ifadeleri kaybolur . Denklem 2.39'da, soğurma sabitinde bu açıkça görülür . Böylece

$$k = \frac{c\alpha}{4\pi\nu} \quad (2.59)$$

yada denklem 2.49'dan k 'nın değeri yerine konursa

$$\alpha = \frac{4\pi\sigma}{nc} \quad (2.60)$$

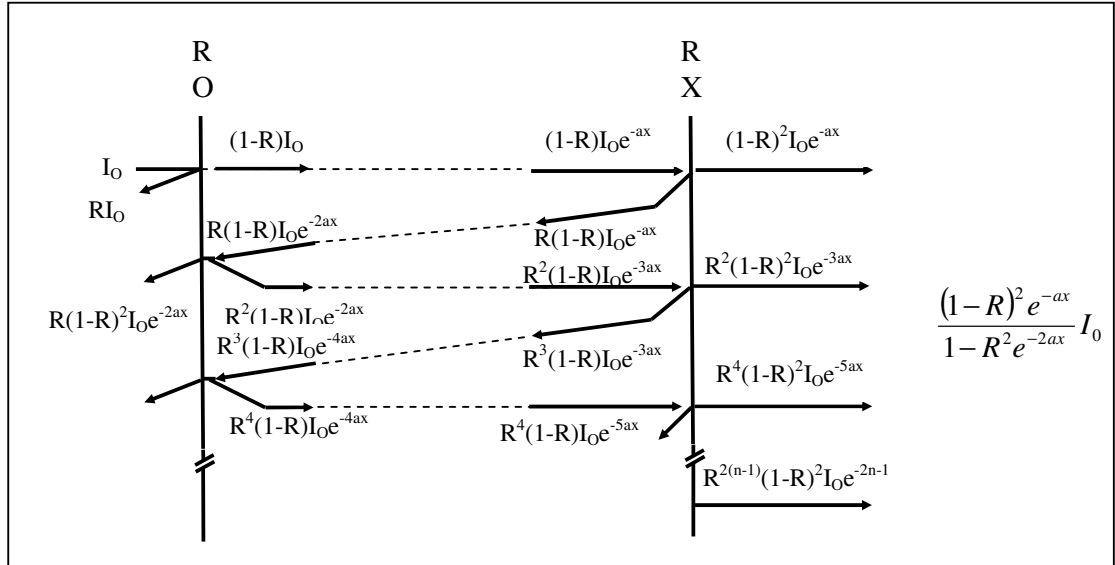
elde edilir.

2.9.5. Geçirme

Geçirme sabiti , geçen ışığın gücünün gelen ışığın gücüne oranı ile belirlenir . Eğer x kalınlığında soğurma sabiti α ve yansıtma sabiti R olan bir numune , ilk ara yüzeydeki ışımaya incelenirse $(1-R)I_0$, ikinci ara yüzeyde ulaşılan ışımaya;

$$(1-R)I_0 \exp(-\alpha x)$$

ve sadece numunenin bir bölümünde ışımaya $(1-R)(1-R)I_0 \exp(-\alpha x)$ ortaya çıkar. Çeşitli iç yansımalar Şekil 2.20'de gösterilmektedir.



Şekil 2.20 Çoklu iç yansımalar

Sonuçta tüm geçirme

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha x)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha x)} \quad (2.61)$$

ile verilir . αx çarpımı büyük olduğu zaman , paydadaki ikinci terim ihmal edilir ve

$$T \approx (1 - R)^2 e^{-\alpha x} \quad (2.62)$$

elde edilir.

Eğer R ve x bilinirse eşitlik 2.61'de α için çözüm yapılabilir. Eğer R bilinmiyorsa, x_1 ve x_2 kalınlıklarına sahip iki örneğin geçirgenlikleri ölçülür. Sonra α ,

$$\frac{T_1}{T_2} \approx e^{-\alpha(x_2 - x_1)} \quad (2.63)$$

eşitliğinden belirlenebilir. Dikkat edilirse $T_1 = I_1 / I_0$ ve $T_2 = I_2 / I_0$ 'dan dolayı kullanılan eşitlik 2.63'te I_0 'ın bilinmesine gerek yoktur . Burada T_1/T_2 , I_1/I_2 ile yer değiştirebilir.

2.9.6. Taşıyıcıların etkin kütlelerinin belirlenmesi

Dielektrik sabiti ε ile kutuplanma terimi χ arasındaki bağıntı

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \chi \quad (2.64)$$

ile ifade edilebilir. Serbest elektronlar $N(\text{cm}^{-3})$ konsantrasyonu ile katkıda buldukları zaman χ 'nın değeri

$$\chi = \frac{Nq^2}{(2\pi\nu)^2 < m^* >} \quad (2.65)$$

olur . Burada $\langle m^* \rangle$ ortalama etkin kütlelerdir . Ortalama alma işlemi hızlı elektronlara daha çok değer verir . Küresel enerji yüzeyleri için tek bir m^* kullanılır . Böylece mümkün olan etkin kütle eşitlik 2.65'ten 2.64 ve 2.48 yardımıyla , eşitlik 2.63'den k , 2.49 yada 2.58'den n türetilir .

$\alpha(v)$, soğurma spektrumu ve N hole etkisi ölçüsünden bulunur

$$\sigma = \frac{Nq^2}{m^*} \tau \quad (2.66)$$

Denklem 2.66, τ carrier durulma zamanının hesaplanmasına izin veren iletkenlik değeri arasındaki ilişkidir.

2.10. Elektromagnetik Spektrum

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

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

Uzayda sabit tutulan bir noktadan ardışık maksimumlar veya minimumların geçmesi için gerekli saniye biriminde zamana ışının periyodu (p) adı verilir. Frekans(ν) ise alanın saniyedeki salınımlarının sayısıdır ve $1/p$ 'ye eşittir. Dalgaboyu (λ), ardışık dalgalar üzerinde iki eşdeğer nokta arasındaki doğrusal mesafedir.

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

$$v_i = v \lambda_i \quad (2.67)$$

Denklem 2.67, bir ışın demeti için, frekansının ışın kaynağına bağlı olduğu ve değişmez değerde olduğudur. Işının hızı ise geçtiği ortamın bileşimine bağlıdır. Denklem 2.67 ışının dalga boyu ortama bağlı olduğunu göstermektedir. i alt indisi bu bağımlılıkları ifade eder.

Işının frekansı kaynağa bağlı ve değişmez olduğundan, ışının boşluktan başka bir ortama geçerken dalgaboyu küçülmelidir (Denklem 2.67). bu etki monokromatik bir görünür ışın demeti için denklem 2.68'deki gibi gösterilir.

$$c = v \lambda \quad (2.68)$$

Dalga sayısı ($\bar{\nu}$), santimetre cinsinden dalga boyu tersi olup, elektromagnetik ışının başka bir tanımlamasıdır. $\bar{\nu}$, için cm^{-1} birimi kullanılır. Dalga sayısı kızılötesi spektroskopide yaygın olarak kullanılır. Işının frekansı, dolayısıyla enerjisi ile doğru orantılıdır. Böylece

$$\bar{\nu} = k \nu \quad (2.69)$$

yazabiliriz. Burada k ortama bağlı orantı sabitidir (Denklem 2.67). Işının gücü (P), belli alana saniyede düşen ışın enerjisidir; ışın şiddeti (I) ise birim katı açı için ışın gücüdür. Bu büyüklükler genliğin karesiyle ters orantılıdır.

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

2.10.2. Görünür ve kızılötesi bölge

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

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

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

2.10.1.1. Titreşim/dönme geçişleri

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

2.10.1.2. Titreşim ve dönme sırasında dipol değişimleri

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

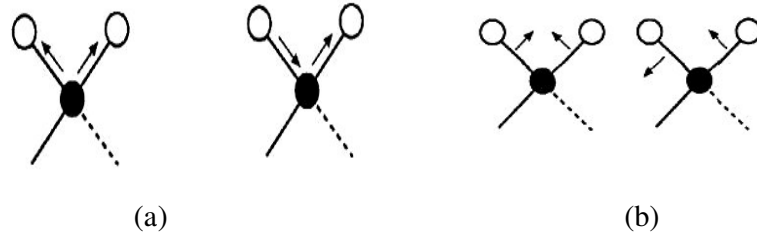
Bir molekülün kızılötesi ışının soğurabilmesi için titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden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

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

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

2.10.1.3. Moleküler titreşim pikleri

Bir moleküldeki atomların birbirine göre yerleşim durumları tam olarak sabit değildir. Yerleşim durumları, moleküldeki bağlar etrafında çok sayıda titreşim ve dönme sonucu devamlı değişir. Basit iki veya üç atomlu moleküller için böyle titreşimlerin sayısını, özelliğini ve bu titreşimlerle soğurulan enerji arasındaki ilişki



Şekil 2.21. Moleküler titreşim tipleri
(a) Simetrik ve asimetrik (b) Açığa bağlı titreşim

açıklanabilir. Büyük moleküllerde çok sayıda titreşim merkezi bulunmasının yanında, bazı titreşim merkezleri arasında etkileşim de söz konusudur.

Titreşimler gerilme ve eğilme denilen iki grupta toplanabilir. Gerilme titreşiminde, iki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklık devamlı değişir. Bu titreşimler simetrik ve asimetrik titreşimler olarak adlandırılır (Şekil 2.21). Eğilme titreşimleri ise iki bağ arasında açının değişmesi ile karakterize edilir (Shriver ve Atkins, 1999).

2.11. Simetri

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

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

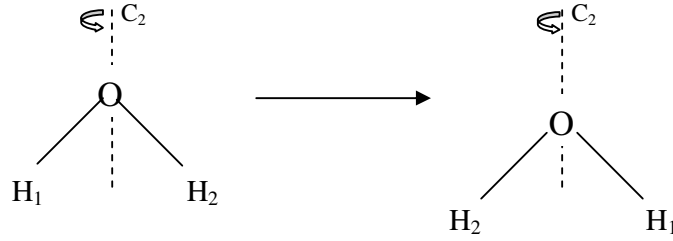
Mesela su molekülü oksijenden geçen eksen çevresinde 180° döndürüldüğünde ayırt edilemeyen bir başka duruma gelir.

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

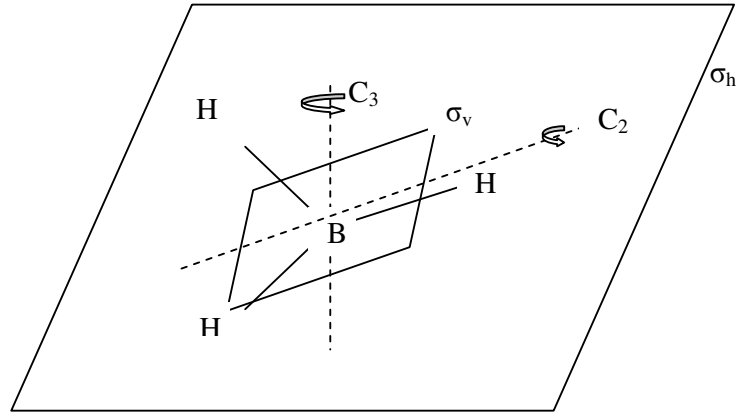
2.11.1. Dönme işlemi ve simetri elemanları

2.11.1.1. Dönme eksenini, C_n

Çevresinde yalnızca dönme işleminin yapıldığı eksendir. Örneğin 180° döndürüldüğünde başlangıçtakinden ayırt edilemeyen duruma gelen bir su molekülü (Şekil 2.22) C_2 eksenine göre simetriktir. Yine BH_3 molekülü gibi H molekülleri arasında 120° açı bulunan bir molekülde C_3 dönme eksenini ve buna dik C_2 dönme eksenleri bulunur (Şekil 2.23). Bu gibi moleküllerde kat sayısı en yüksek olana (C_3) ana eksen denir.



Şekil 2.22. Su molekülünde dönme eksenini



Şekil 2.23. BH₃ molekülünde simetri elemanları

2.11.1.2. Simetri düzlemi, σ

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

2.11.1.3. Yansıma noktası, i

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

2.11.1.4. Dönme-yansıma Ekseni, S_n

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

2.11.1.5. Özdeşlik, E

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

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

2.11.2. Nokta grupları

Eğer cisim üzerinde uygulanan simetri işlemleri cismin bir noktasını ,örneğin ağırlık merkezini, değiştirmiyorsa bu simetri işlemlerinden oluşan gruba nokta grubu denir. Ortak noktada kesişen simetri elemanları (Tablo 2.3) nokta grubu oluşturur.

Örneğin su molekülünde E, C_2 ve $2\sigma_v$ simetri elemanları vardır. Bu dört simetri elemanını içeren nokta grubu C_{2v} sembolü ile gösterilir.

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

Yine aynı biçimde amonyakta E, C_3 ve bu eksenden geçen üç σ_v düzlemi vardır. Molekülün nokta grubu Tablo 2.4' teki gibidir.

Tablo.2.3. Kristal sistemlerinde simetri elemanları

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

Tablo.2.4. Her bir kristal sınıfı ile beraber seviyelendirilmiş 32 kristalografik nokta gruplarının simetrisi.

Monoklinik	Nokta Grubu	Schoenflies Sembolleri	$\bar{1}$	$[010]$		
	2	C_2	No	2		
	m	$C_s(C_{1h})$	No	m		
	$2/m$	C_{2h}	Yes	$2/m$		
Hekzagonal	Nokta Grubu	Schoenflies Sembolleri	$\bar{1}$	$[100]$	$[110]$	$[001]$
	6	C_6	No	1	1	6
	$\bar{6}$	C_{3h}	No	1	1	$\bar{6} = 3/m$
	$6/m$	C_{6h}	Yes	1	1	$6/m$
	622	D_6	No	2	2	6
	$6mm$	C_{6v}	No	m	m	6
	$\bar{6} m2$	D_{3h}	No	m	m	$\bar{6}$
	$6/mmm$	D_{6h}	Yes	$2/m$	$2/m$	$\bar{6}$

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

BF₃ molekülünde ana eksen C₃ tür. Bu eksene dik üç tane C₂ eksenidir. Ana eksene dik bir σ_h yatay düzlemi vardır. Ayrıca C₃ ve C₂ eksenlerinin her birinden geçen üç tane σ_v düşey düzlemi vardır. Ana eksen C₃ e dik σ_h düzlemi olduğundan bir tane dönme yansıma eksenidir S₃ vardır. Bunların oluşturdukları nokta grubu D_{3h} sembolü ile gösterilir ve aşağıdaki gibidir,

$$D_{3h}: E, C_3, 3C_2, \sigma_h, S_3, 3\sigma_v$$

Eğer ana eksene dik C₂ eksenleri varsa nokta grubu D sembolü ile gösterilir. Nokta grubunun σ_h yatay düzleminin bulunması D sembolünün altına h indisi yazılarak belirtilir.

Nokta grupları C grubu, D grubu ve özel grup olmak üzere sınıflandırılır. Özel grup yüksek simetrik tetrahedral (T_d), oktahedral (O_h) ve ikozohedral (I_h) nokta gruplarını içerirler.

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

Kristallerde toplam 32 adet simetri sınıfı vardır. Bu sınıflar 7 kristal sistemine her sistemin sahip olabileceği en basit simetri elemanları cinsinden bölünür ve ortaya çıkan durum Tablo.2.4'teki gibidir.

2.11.3. Karakter çizelgeleri

Karakter çizelgeleri, farklı geometrilere sahip molekülleri oluşturan atom orbitallerinin veya ligand grup orbitallerinin simetri işlemlerinde nasıl davrandıklarını gösterir. Tablonun sol tarafında molekülün nokta grubu bulunur (Tablo 2.5). Nokta grubu ile ilgili E, C_3, σ_v gibi simetri elemanları sütun başlıkları olarak verilmiştir. Sütunlarda karakter adı verilen 1, -1, 0, 2 sayıları bulunmaktadır (Tablo 2.6).

Karakterler, bir orbitaller veya orbital grubunun simetri işlemlerinde davranışlarını göstermektedir. Karakterin 1 olması, orbitallerin simetri işleminden sonra ayırdilemeyen bir duruma geldiğini ve dolayısıyla orbitalin işaretinin değişmediğini gösterir. İkili enerjili hallerde her iki orbitalinde işareti aynı kalıyorsa 2, ikisi de değişiyorsa -2, yalnız biri değişiyorsa 0 karakteri kullanılır. Daha karmaşık davranışlarda trigonometrik fonksiyonlar içeren karakterler vardır. Özdeşlik elemanı E 'nin altındaki sütünde görülen karakterler eş enerjilik sayısını gösterir.

Tablo 2.5. Nokta grup sembolleri

C Grupları	C_1 E, özdeşlik C_s Simetri düzlemi C_i Yansıma noktası C_n n katlı dönme eksenini C_{nv} n katlı dönme eksenini, n tane düşey düzlem C_{nh} n katlı dönme eksenini, yatay düzlem $C_{\infty h}$ ∞ katlı dönme eksenini, ∞ tane düşey düzlem (simetrik olmayan doğrusal moleküller)
D Grupları	D_n C_n eksenini ve ona dik n tane yatay C_2 eksenini D_{nh} C_n eksenini, ona dik n tane C_2 eksenini ve σ_h yatay düzlemi D_{nd} C_n eksenini, ona dik n tane C_2 eksenini ve bunların açıortaylarından geçen σ_d düşey düzlemler $D_{\infty h}$ C_{∞} eksenini, ona dik ∞ tane C_2 eksenini ve σ_h yatay düzlemi (doğrusal simetrik moleküller)
Özel Gruplar	T_d Dört tane C_3 eksenini, üç tane S_6 eksenini, bir kenar ve karşı kenarortayını içeren altı tane düzlem O_h Üç tane C_4 eksenini, dört tane C_3 eksenini ve altı tane düzlem I_h O_h grubuna ait simetri elemanlarına ek olarak altı tane C_5 eksenini

Tablo 2.6. Simetri gösterimi için kullanılan harfler ve önalta konulan numaraların anlamları

A, B	Eş enerjili olmayan orbitaller
E	İkili enerjili orbitaller
T	Üçlü enerjili orbitaller
A	Ana eksene göre simetrik olan
B	Ana eksene göre simetrik olmayan
1(A ₁ gibi)	Ana eksenden sonra gelen simetri elemanına göre simetrik olan
2 (A ₂ gibi)	Ana eksenden sonra gelen simetri elemanına göre simetrik olmayan
G(E _g gibi)	Simetri merkezine göre simetrik olan(gerade)
U(E _u gibi)	Simetri merkezine göre simetrik olmayan(ungerade)

Atom orbitalleri, orbital grupları veya molekül orbitalleri simetri davranışları yönünden belirli gruplar oluşturur. Bu simetri davranışları gruplarına simetri gösterimi denir. Büyük harflerle (A, B, E,...) gösterilen simetri gösterimleri, karakter çizelgesindeki yatay sıraların başında bulunur. Simetri gösterimi için kullanılan harfler şu anlamdadır:

Çizelgenin son sağ sütununa konulan x, y, z, xy gibi semboller orbitallerin yerdeğiştirme hareketinin hangi koordinat eksenini ağırlıklı olduğunu göstermektedir. R_x, R_y, sembolleri ise hangi eksen çevresinde dönme hareketi olabileceğini göstermektedir.

2.12. Spektroskopi

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

Spektroskopinin temelleri 1665-1666 yıllarında bir ışığı bir prizmadan geçirerek kırmızıdan mora doğru yedi renge ayıran Newton tarafından atılmıştır. Elektromagnetik spektrumdaki görünen ışınlar ışık denir. Einstein tarafından ileri sürülen bu kurama göre ışınlar birer kütsüz parçacık olan fotonlar şeklinde yayılmaktadır ve enerjisi $h\nu$ 'dür (Sarıkaya, 2000). Elektromagnetik dalgaların hepsi aynı hızla (ışık hızı: 3×10^8 m/s) yayılır ve bir elektromagnetik dalga, yayılma doğrultusunda birbirine dik düzlemler içinde elektriksel ve magnetik bileşenlerden oluşur. Spektroskopik çalışmalarda bir elektromagnetik dalganın daha çok elektriksel bileşeni önemlidir (Erdik, 1998). Spektroskopik yöntemlerde Lambert-Beer yasasına göre soğurmalar gerçekleşir.

2.12.1. Görünür bölge spektroskopisi

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

2.12.2. Kızılötesi (IR) spektroskopisi

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

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

Hook yasasına göre; nokta yükler olarak düşündüğümüz atomların titreşmesi sonucu molekülün bir dipol momenti vardır. Elektromagnetik ışın bu yükleri polarize eder ve titreşme sırasında nokta yükler denge durumundan uzaklaştıkça sistemin polarizasyonu ve dipol momenti de değişir. Dipol momentin değişmesi yeni bir alternatif elektrik alan doğurur. Bu alanın değeri, belli bir frekans ile periyodik olarak değişirse bu alan Elektromagnetik ışın ile etkileşir. Eğer elektromagnetik ışının frekansı, sistemdeki (atom grubu veya molekülün bir bölümü veya tümü) dipol moment değişikliğinin yol açtığı alternatif elektriksel alanın frekansına eşit olursa, titreşme kuantum düzeyi uyarılır ve ışın soğurulur. Yani, ışın sistemde dipol moment değişikliğine yol açmazsa soğurulmaz (Erdik, 2001).

2.12.4. Konfokal mikrospektroskopi

Pensipleri 1955’de M.Minsky (MIT, ABD) tarafından bulunmuştur ve 1980’den beri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu metot X-Y düzleminde yaklaşık olarak 0.51 mikron’luk bir yanal çözünürlük ve Z- düzleminde yaklaşık 1 mikron’luk bir derinlik çözünürlüğü sunar. Lazer Konfokal Fotoluminesans Spektro-Mikroskopisinin optoelektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan tabakalı GaSe (Singh vd.,1998) kristalleri için çok yararlı olduğu bilinmektedir (Fan vd., 2002; Fan vd., 2002) . Malzemelerin mikro yapısını incelemek için geliştirilmiş olan bir çok dolaylı metot bulunmaktadır. Konvensiyonel metotlarda numune homojen olarak aydınlatılmakta ve bu nedenle de tüm numune alanından aynı anda kümülatif olarak bilgi alınmaktadır. Bu durumda odak dışında kalan unsurlardan da istenmeyen sinyallerin gelmesi söz konusudur. Konfokal metotta, aydınlatmanın ve bilgi toplamanın yapıldığı alan aynıdır ve 1 mikrondan daha küçük bir çapa sahiptir. Lazer ışının odaklanması ve saçılan radyasyonun toplanması aynı objektifle yapılır. Derinlik seçiminin detektör önüne konulan bir iğne deliği apertürle yapılması mümkündür. İncelenen filmin iki tarafının polisajlı olması gerekli değildir ve analiz için bir yüzey kullanılır. Malzemenin lokal bir noktada üç boyutlu görüntüsünü verir ve X-Y-Z doğrultularında tarama yapılarak X-Y düzleminde 400 µm’lik bir bölgenin haritası elde edilebilir. EM ve SEM metotları ile karşılaştırdığında- daha basit, daha ucuz, kullanıcı için daha kolay ve tahribatsız bir analiz yöntemidir.

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

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

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

2.12.5. Lüminesans

Herhangi bir cins enerji sağlandığında bir katıdan radyasyon salınımı yapma işlemi genel olarak “lüminesans” (parıldama) olarak adlandırılır ve uyarma yollarına

göre *Fotolüminesans*, *Katodolüminesans* ve *Elektrolüminesans* gibi alt gruplara ayrılabilir. Kullanılan enerji tipinden bağımsız olarak Lüminesans işleminin son halinde, E1 ve E2 olarak adlandırılan enerji seviyeleri arasında bir elektronik geçiş olacaktır. Uyarma mekanizması kapatıldığında parıldamanın E1 ve E2 enerji seviyeleri arasındaki geçişin ömrüne eşit bir zaman daha devam etmesi durumuna *floresans*, söz konusu sürenin beklenenden daha uzun olmasına ise *fosforesans* adı verilir.

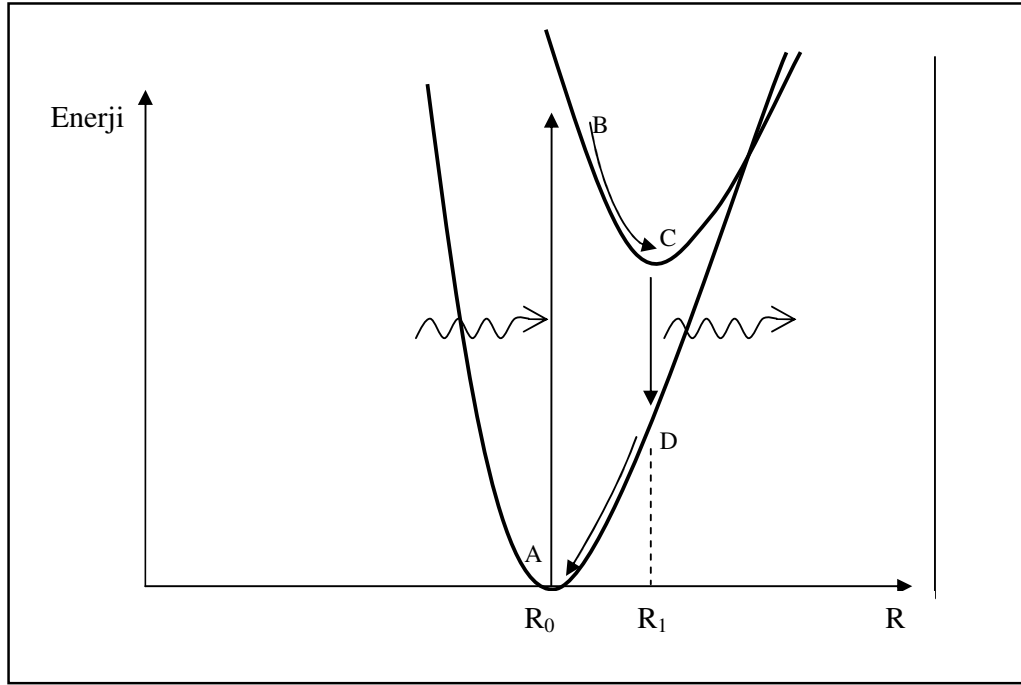
Enerji seviyelerinin iki ana tipi birbirlerinden, aktivatör iyonunun durumu göz önüne alınarak, *karakteristik* ve *karakteristik olmayan* isimleriyle ikiye ayrılır. Karakteristik lüminesansta uyarma enerjisi genelde aktivatör iyonuna çok hızlı bir şekilde (10 nanosaniyeden daha az) aktarılır. Karakteristik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

2.12.5.1. Fotolüminesans

Fotolüminesans işleminde enerji kristale bir fotonun soğurulmasıyla aktarılır. Karakteristik lüminesans maddelerinde, aktifleyici iyonun kendi doğrudan fotonu soğurur. Böylece, salınmada olduğu gibi soğurmada da aynı enerji seviyeleri içerildiğinden soğurma ve yayma dalga boylarının özdeş olmaları beklenebilir. Esasında, salma dalga boyunun, soğurma spektrumunun tepe değeriyle karşılaştırıldığında spektrumun kırmızı bölgesine kaydığı gözlenmiştir. “*Stokes kayması*” olarak adlandırılan bu olay, aktifleyici iyonlarının enerji seviyeleri üzerinde etraftaki kristal örgüsünün titreşimlerinin etkisi hesaba katılarak aydınlatılabilir. Son bahsedilen aktifleyici iyonlar, Cr^{3+} ve Mn^{2+} örneklerinde olduğu gibi, pozitif yüklü olmalarına rağmen kesin yük durumu, içinde bulunulan maddeye bağlıdır. Daha açık olarak, her bir aktifleyici iyonunun pozitif yüklü ve çevredeki altı eş mesafeli iyonun R mesafesinde negatif yüklü oldukları varsayılmaktadır. Ayrıca, grubun en önemli titreşim modunda, çevreleyen altı negatif iyonun radyal ve aynı fazda titreşirken aktifleyici iyonun durgun kaldığı da varsayılmaktadır.

Elektrostatik etkileşmeler sebebiyle aktifleyici iyonun enerji seviyelerinin konumu R'ye bağlıdır. İki enerji seviyesi için bu değişmeyi gösteren bir şematik diyagram Şekil 2.24'te gösterilmektedir.

Aktifleyicinin taban durumunda, R için en mümkün değerin R_0 (minimum enerji konumu) olduğunda, foton soğurulmasını inceleyelim: Foton soğurma çok hızlı bir işlemdir ve çevreleyen iyonların titreşimi göz önüne alındığında çok kısa bir sürede oluşur. Böylece, enerji seviyesi diyagramında işlem bir dikine geçiş ile temsil edilebilir. (R 'nin sabit olduğu varsayımıyla) Uyarılmış seviyeye geçişten hemen sonra çevreleyen iyonlar bu hal için kendi konumlarında olmayacaklar ve sonuçta yeni denge konumlarına (Şekil 2. 24'te $R=R_1$ 'de) ineceklerdir. Bir aşağı yönde geçiş olduğunda R yine sabit kalır ve Şekil 2.24'ün incelenmesi, yayımlanan fotonun soğurulan fotondan daha az enerjiye sahip olacağını gösterir. Burada "en mümkün" geçiş açıklanmaktadır. Aktifleyiciyi çevreleyen iyonlar daima titreşim (osilasyon) halinde olacak ve böylece soğurma anında R 'nin değeri R_0 'dan oldukça farklı olabilecektir.



Şekil 2.24. Bir karakteristik lüminesans maddede en yakın komşu iyon mesafesi R 'nin bir fonksiyonu olarak bir safsızlık iyonunun iki elektron enerji seviyelerinin enerjisindeki değişiminin şematik diyagramı.

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

Eğer iyon başlangıçta Şekil 2.24'de gösterilen A noktasındaysa ($R=R_0$), bu durumda foton soğurulması gerçekleşecek ve iyonun enerjisi B noktasındaki değeri alacaktır. Çevreleyen iyonlar böylece bir yeni denge konumuna (R_1) gevşeyecek ve safsızlık iyonu enerjisini foton salınımı ile kaybederek B'den C'ye hareket edecektir. Safsızlık iyonu bundan sonra D noktasına geçiş yapabilecek ve bir foton yayabilecektir. D noktasında çevreleyen iyonlar R_0 'a geri dönecek ve safsızlık iyonunu yine fonon yayımı ile enerjisini kaybederek A noktasına geri dönecektir. Bu diyagramın en önemli özelliği, iki eğrinin minimumlarının aynı R noktasında olmamasıdır. Aktifleyici iyonu etrafındaki yükün denge dağılımı iki halde bulunması durumunda (iyon etrafında farklı yük dağılımlarına yaptıklarına karşılık olarak) farklı olacaklarından bu çok sürpriz sayılmamalıdır.

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

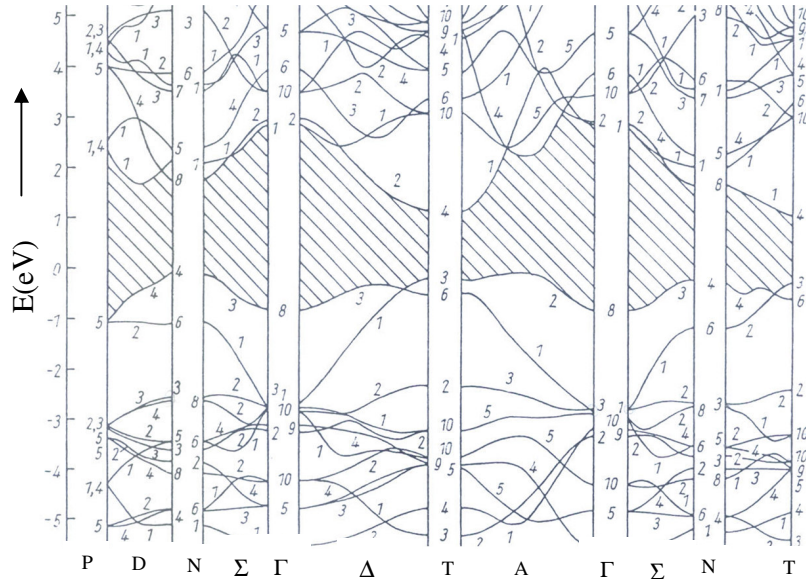
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. TlGaS₂ ve GaS_xSe_{1-x} Kristallerinin Özellikleri

3.1.1. TlGaS₂

TlGaS₂ kristali yüksek anizotropili kristal grubuna aittir. TlGaS₂, TlSe tipli kristallerin tetragonal yapısını göstermektedir. Bu monokristalin yapısı tetragonal yapıdan küçük bir fark ($a \approx b$, $b \neq c$) göstermektedir. Bunun yanında parametreleri monoklinik yapıya daha yakındır. Bu kristalin örgüsü (001) düzlemine paralel dizilmiş olarak iki boyutlu tabakalardan oluşur. TlGaS₂ dolaylı bant genişliği 2,46 eV olan bir yarıiletkenidir.

Elementar yapısı 16 formüllüdür ve dört tabakalıdır. Ve hacmi TlSe'un dört katıdır. İncelemeler sonucunda TlGaS₂ nin, TlGaSe₂ ile benzer raman spektrumları gösterdiği görülmüştür. Her ikisinin uzay grubu C_{2h}^2 olarak belirlenmiştir. Bu kristallerin Raman ve IR spektrumları benzer çıkmıştır. Bunlardan iki tabakalı olan iki frekansa dört tabakalı olan dört frekansa ayrılır. Şekil 3.1 de TlGaS₂'ye benzer olduğu için TlGaSe₂'nin bant yapısı görülmektedir. Davydov ayrışması olmamakta



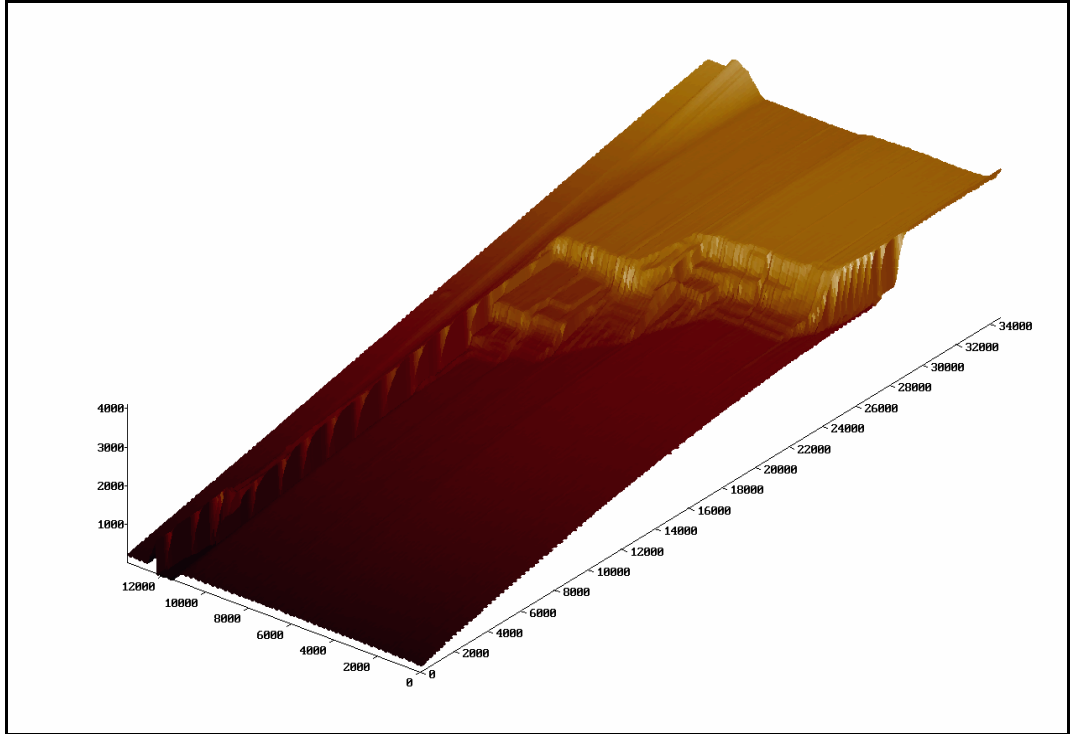
Şekil 3.1. TlGaSe₂ kristalinin bant yapısı

ve IR spektrumlarında A_u^- ve B_u^- titreşimleri büyük farklılık göstermektedir . Bu, kristallerde tabakalar arası bağların spesifik olduğunu göstermektedir.(Vinogradov vd., 1979)

3.1.2. GaS_xSe_{1-x}

Tabakalı GaSe kristali D_{3h}^1 uzay grubunda, kristal bir yapıdadır. Kristal özellikteki her bir tabakasında dört sıkı paket alt tabakaya sahiptir. Her bir düzlem yüzeydeki atomlar hegzagonal biçimde düzenlenmiştir (Kamimura ve Nakao, 1968). Yapılan çalışmalar esnasında GaSe kristalinin taramalı elektron mikroskopta alınan üç boyutlu görüntüsü Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

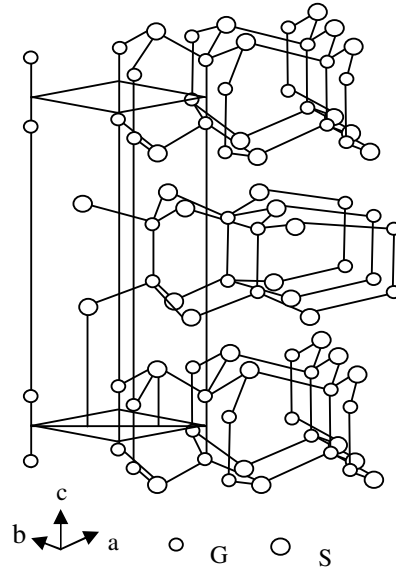
Şekil 3.3’de gösterildiği gibi her bir tabaka, Se-Ga-Ga-Se dizisinde dörtlü sıkı paket alt tabakalardan oluşur. GaSe için alt tabakalar arasındaki atomlar arasındaki en kısa mesafe 3.84 Å’dur.



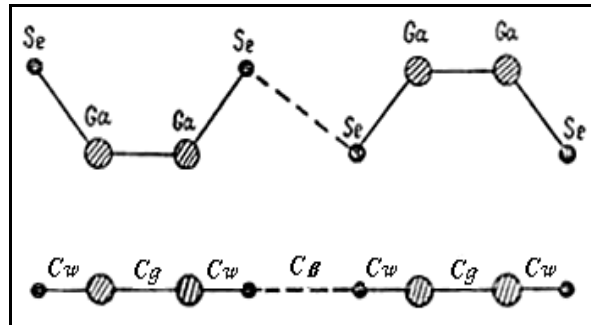
Şekil 3.2. GaSe kristalinin taramalı elektron mikroskopta alınan üç boyutlu görüntüsü

Bu aynı zamanda Se-Se içinde aynı değerdedir (Kamimura ve Nakao, 1968). Ga-Ga ve Ga-Se içinde dörtdü tabakada bağ uzunluğu sırasıyla 2.39 ve 2.37 Å'dur.

Şekil 3.4'de birim hücre, dörtdü tabakaları oluşturan her iki tabakada, 2 Ga, 2 Se olmak üzere 8 atom içerir. Tabaka içindeki dörtdü katman tabakaları bir arada tutan kuvvet Van der Waals tipinde, tabaka içerisindeki atomları bir arada tutan bağ kovalent tiptedir (Abay vd., 1999). GaSe'un dört farklı β , γ , δ ve ϵ politipi



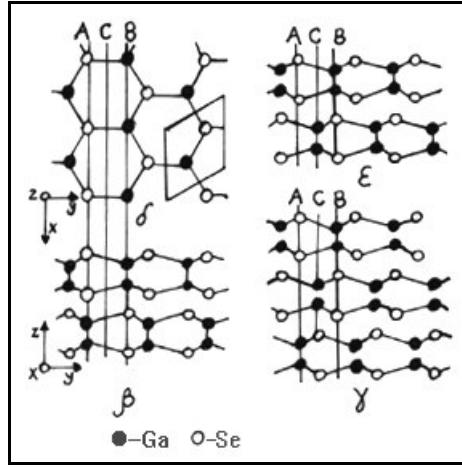
Şekil 3.3. Hegzagonal GaSe'un kristal yapısı



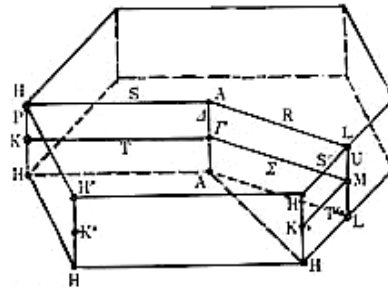
Şekil 3.4. Tek tabaka içerisinde atomların dizilişi

bulunmaktadır (Şekil 3.5). Bunların dörtlü katman tabakalarının farklı diziliş sıralarıyla farklı özellikleri vardır (McCanny ve Murray, 1977).

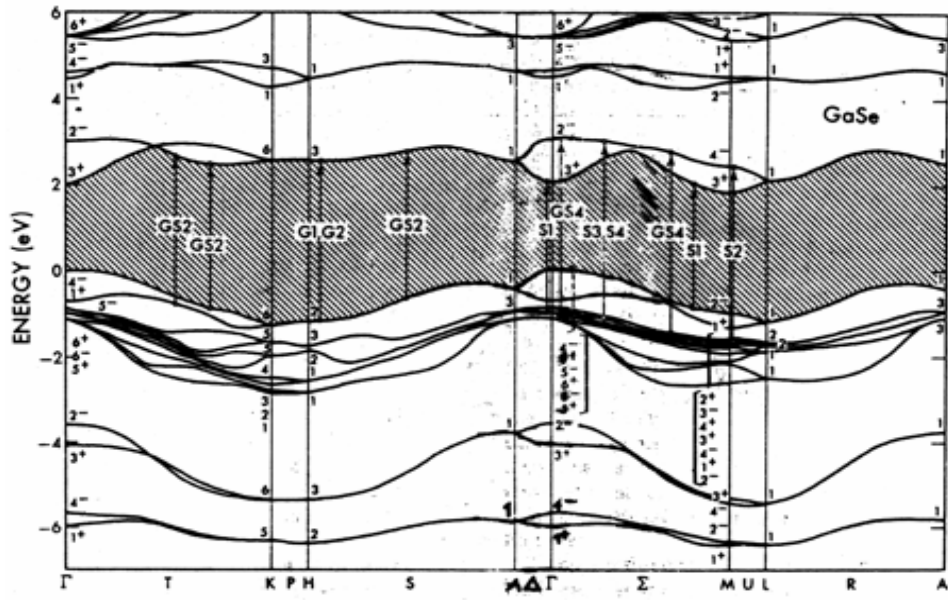
I.Brillouin bölgesi Şekil 3.5'teki gibidir. İnce bir hegzagonal prizma şeklindedir.Ga ve Se atomları sırasıyla üç ve altı değerlik elektronlarına sahiptir. Bu elektronlar, p_z orbitalinde tabakaya dikey bir şekilde iken, tabaka da uzanan p_x ve p_y 'nin olduğu sıkı katmanın dışında Ga ve Se s, p_x , p_y ve p_z orbitallerini işgal eder. Böylece tabakalı tipteki yarıiletkenlerin doğası p_z orbitallerini işgal eden elektronlarla karakterize edilir (Kamimura ve Nakao, 1968). GaSe'a ait bantlar arasındaki ve bant içersindeki geçişler Şekil 3.7'daki bant yapısında görülmektedir.



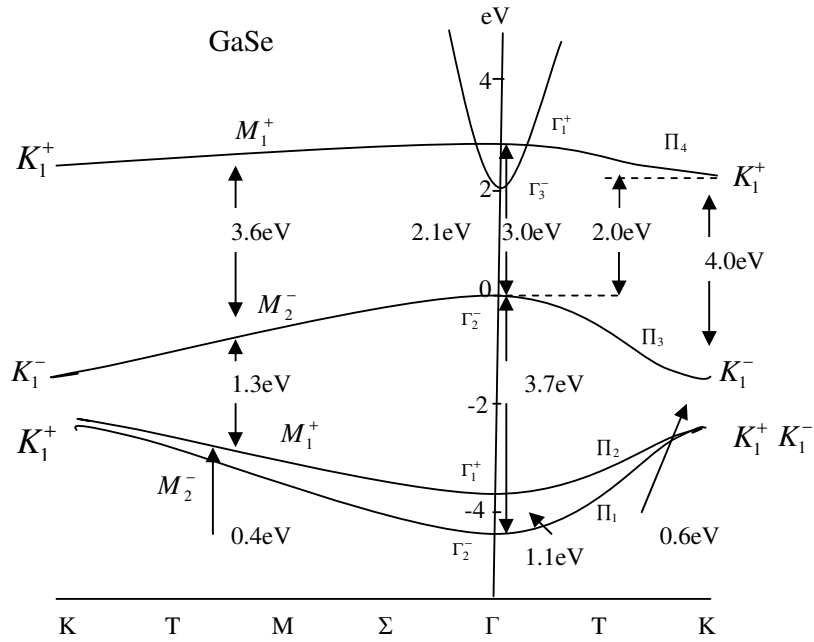
Şekil 3.5. GaSe'un dört modifikasyonu



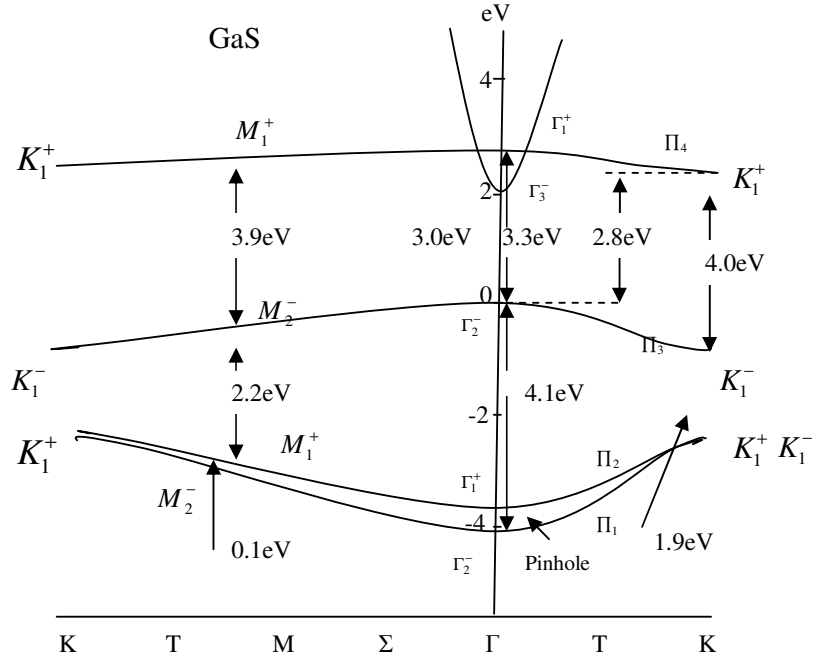
Şekil 3.6. Hegzagonal GaSe'un I.Brillouin bölgesi



Şekil 3.7. GaSe'in bant yapısı (Schlüter, 1976)



Şekil 3.8 (a). GaSe kristalinin bant yapısı



Şekil 3.8 (b). GaS kristalinin bant yapısı

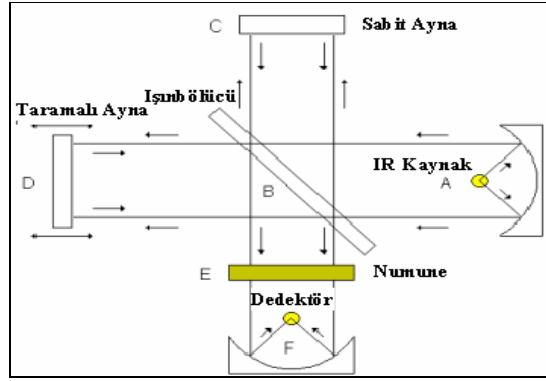
GaSe ve GaS'in bant yapısı diagramları (Kamimura ve Nakao, 1968), Şekil 3.8(a) ve Şekil 3.8(b) de gösterilmiştir.

3.2. Kullanılan Spektroskopik Yöntemler

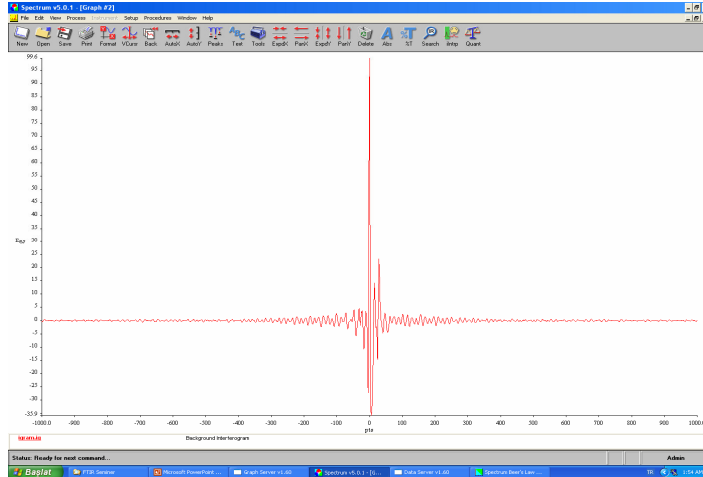
3.2.1. Fourier transformlı IR spektroskopi (FTIR)

Çalışma esnasında FTIR spektrometresi kullanılmıştır. Kızılötesi ışınlar iki demete ayrılmakta ve demetin biri veya ikisi örnekten geçirilmektedir, fakat bir demetin diğerinden daha uzun yol alması sağlanmaktadır. İki demetin birleştirilmesi, demetteki her dalga boyu tarafından oluşturulan girişim ağlarının toplamı olan bir girişim ağı verir. İki demet arasındaki fark sistematik olarak değiştirilirse, girişim ağları da değişerek ışınım yolları farkına bağlı olarak değişen ve detektöre kaydedilen bir sinyal oluşturur. Bu amaçla Michelson interferometresi (Şekil 3.9) kullanılır ve elde edilen sinyallerin kaydı interferogram (Şekil 3.10) olarak adlandırılır; bu nedenle Fourier transformasyonu dönüşümü spektrometreye bağlanmış bir

bilgisayarda yapılır, dalga sayısı veya dalga boyuna karşı soğurma yada geçirme kaydedilir. Her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için duyarlılık değişmeden, yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir; yani hız ve duyarlılık açısından FTIR'ın belirgin bir üstünlüğü vardır. Spektrum bilgisayarda kaydedilebildiğinden bir spektrumun diğer bir spektrumdan çıkarabilme imkanı vardır.



Şekil 3.9. Michelson Interferometre (Anonim)



Şekil 3.10. Bilgisayardan alınan interferogram



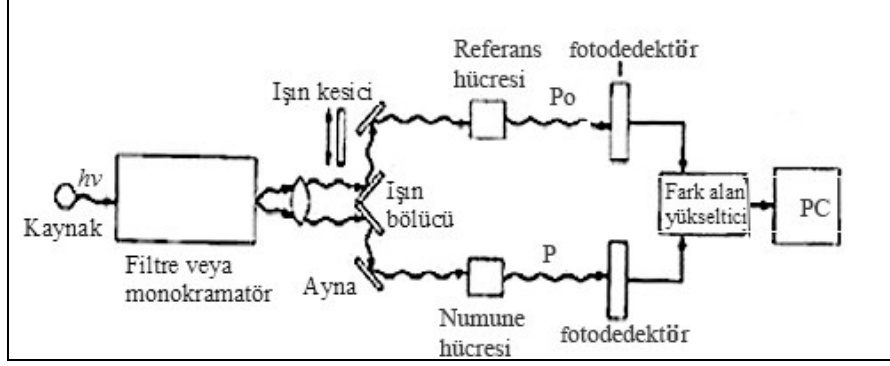
Şekil 3.11. Perkin Elmer “FT-IR System Spectrum BX”

Kristallerin kızıl ötesi spektrumları Perkin Elmer “FT-IR System Spectrum BX” cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.11).

3.2.2. Görünür bölge spektroskopisi

Şekil 3.12’de görülen ultraviyole-visible spektrometresiyle ışın bölücü olarak adlandırılan V-şeklindeki bir ayna ile oluşturulan iki ışından biri referans numuneden geçerek transdusere ulaşır ve ikinci ışında aynı anda numuneden geçerek ikinci bir eşdeğer transdusere ulaşır. İkinci transduserin cevapları yükseltilir ve cevapların oranı elektronik olarak ölçülür ve bilgisayardan grafiksel olarak sonuçlar elde edilir. Geçirgenlik ve absorbansın dalgaboyuna olarak grafiği elde edilir. Cihazın dalgaboyu aralığı 190-800 nm, bant genişliği 4 nm, fotometrik doğruluğu % 0.5 T; 240-340 nm’de kaçak ışınlar, ışık şiddetinin % 0.1 ‘den daha azdır (Skoog, Holler ve Nieman, 2001)

Kristallerin görünür bölgedeki ölçümleri Muğla Üniversitesi Kimya Bölümü’nde UV-VIS Spektrofotometre “Shimadzu 1601” ile oda sıcaklığında yapılmıştır (Şekil 3.13).



Şekil 3.12. Spektrofotometreler için uzayda birbirinden ayrılan çift-ışınlı cihaz tasarımı

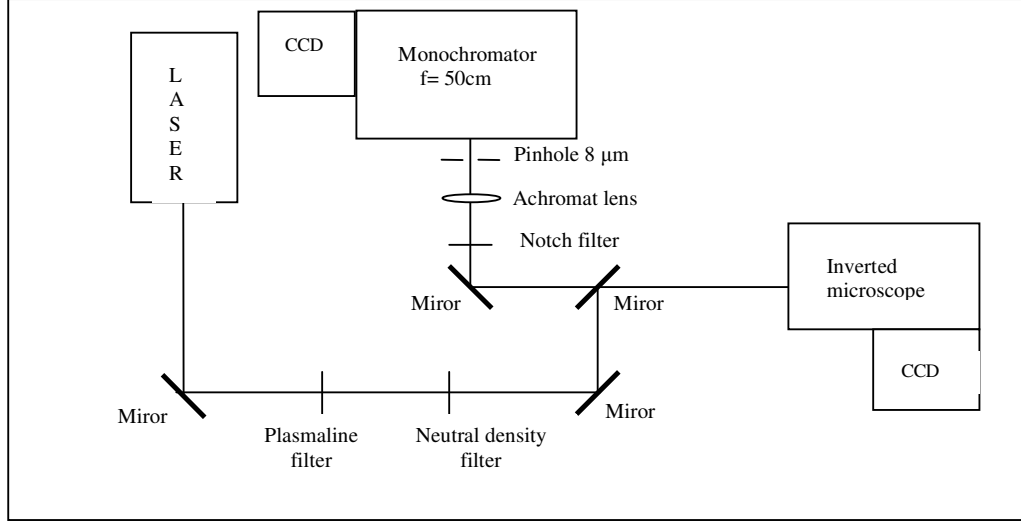


Şekil 3.13. UV-VIS Spektrofotometer “Shimadzu 1601”

3.2.3. Konfokal mikrospektroskopi

Konfokal mikrospektroskopi deneyleri TÜBİTAK-MAM’ da yapılmış olup, sistemin şeması şekil 3.14’te görüldüğü gibidir. Kullanılan cihaz, konfokal raman etkisi dışında, fotoluminesans araştırmalarında da kullanılabilir.

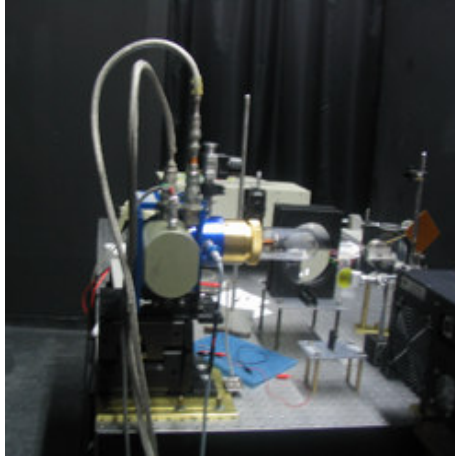
Tarama alanı $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}$, optik çözünürlüğü $373\text{nm}- 633 \text{ nm}$ laser dalga boyundadır ve dedektör olarak avalanç fotodiyot kullanılmıştır. Cihazda incelenen malzemenin üzerine düşen ışığın dalga boyu lazer değişimiyle ayarlanabilmektedir.



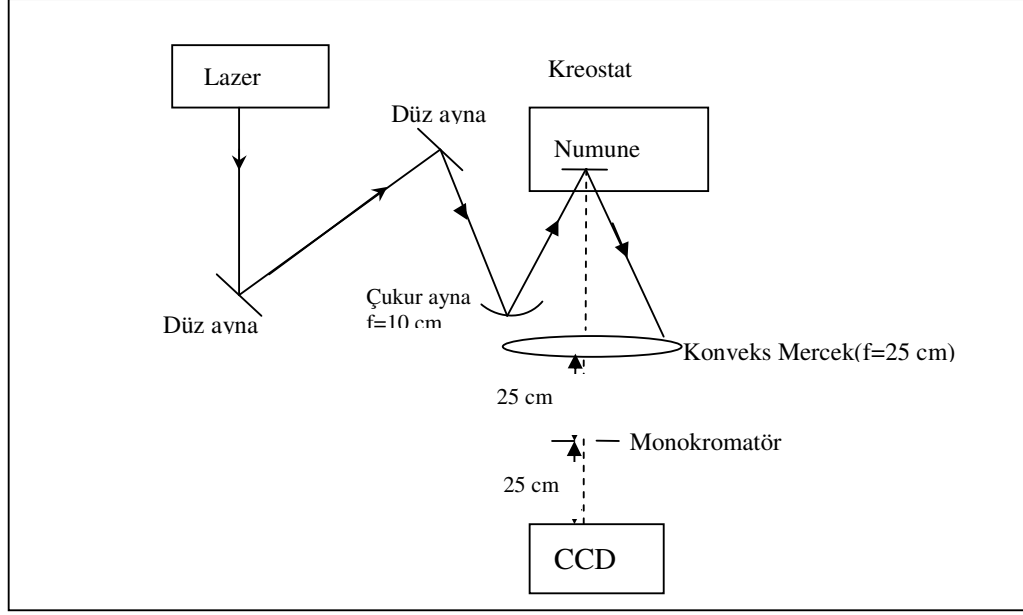
Şekil 3.14. Konfokal Mikrospektroskop

3.2.4. Fotolüminesans

Şekil 3.15 ve 3.16’da ODTÜ’ de yapılan fotolüminesans düzeneği ve şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 3.15. Fotolüminesans düzeneği (ODTÜ)



Şekil 3.16. Fotolüminesans şeması (ODTÜ)

Burada lazerden çıkan ışın demeti çeşitli aynalar yardımı ile kreostat içinde bulunan numune üzerine düşer ve monokromatörden geçerek bir CCD dedektör tarafından algılanır. Kullanılan lazerin dalga boyu sırasıyla 532 nm ve 488 nm , gücü ise 3 watt ve 300mwatt'tır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülmüş $TlGaS_2$ ve GaS_xSe_{1-x} kristallerinin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla görünür ve kızılötesi bölgelerde oda sıcaklığında (300K) alınan spektrumlarına ait ölçüm sonuçları değerlendirilecektir.

4.1. Bant Aralığının Belirlenmesi

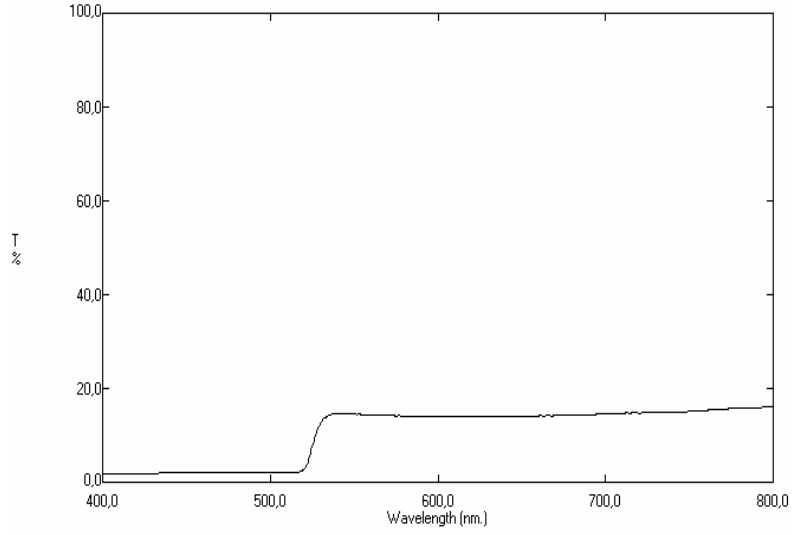
Kristallerin bant aralığının belirlenmesi için görünür bölgede geçirgenlik spektrumları incelendi. Kullanılan kristallerin kalınlıkları $100\mu m$ 'den birkaç mm 'ye kadar değişiyordu.

UV-VIS “Shimadzu 1601” spektrometresi kullanılarak yapılan ölçümlerde, kristallerin yasak bant genişliklerinin; $TlGaS_2$ için $523nm$ (2,3eV), GaSe için $618nm$ (2 eV), GaS için $491 nm$ (2,5 eV), $GaS_{0,4}Se_{0,6}$ için $558 nm$ (2,2 eV), $GaS_{0,15}Se_{0,85}$ için $597nm$ (2,07 eV), $GaS_{0,8}Se_{0,2}$ için $536nm$ (2,3eV), $GaS_{0,6}Se_{0,4}$ için $520 nm$ (2,4 eV) olduğu belirlendi. Bu değer bant yapısı ile karşılaştırıldığında Brillouin bölgesinin yüksek simetrik Γ noktalarına karşılık gelmektedir. Elde edilen değerler literatür ile uyumaktadır(Karpovich, 1974).

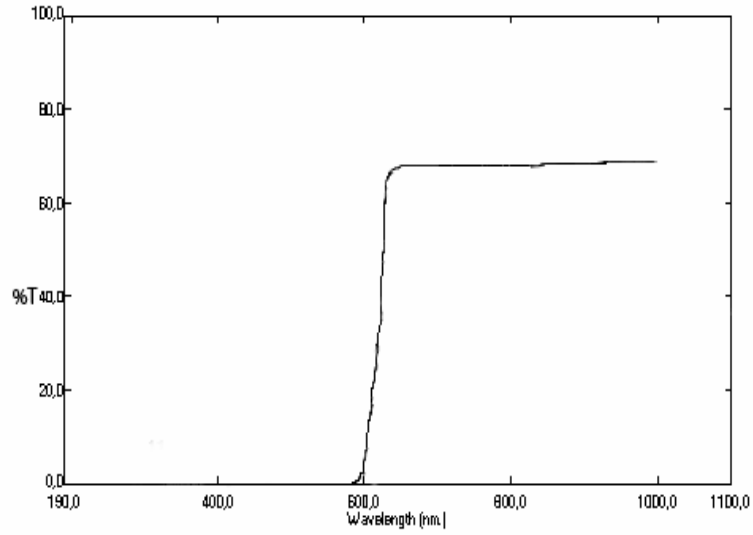
Tablo 4.1. Lüminisans ve görünür bölge ölçümlerinden elde edilen sonuçlar.

Kristaller	Lüminisans		Görünür bölge	
	Dalgaboyu		Dalgaboyu	
	nm	eV	nm	eV
GaSe	605	2,05	618	2
$GaS_{0,15}Se_{0,85}$	-	-	597	2,07
$GaS_{0,2}Se_{0,8}$	587	2,11	-	-
$GaS_{0,4}Se_{0,6}$	558	2,2	558	2,2
$GaS_{0,6}Se_{0,4}$	-	-	520	2,4
$GaS_{0,8}Se_{0,2}$		-	536	2,2
GaS	617	2	491	2,5

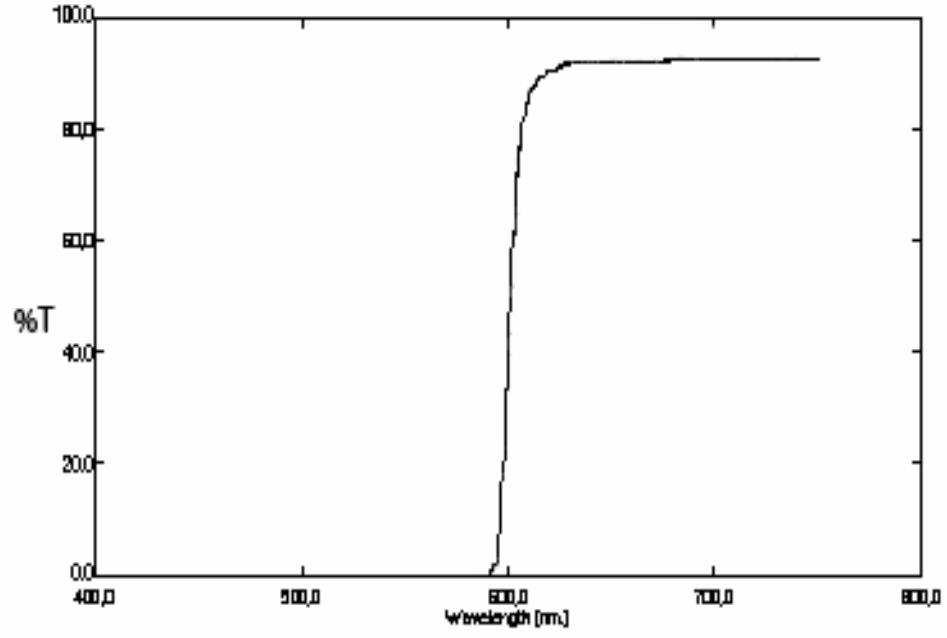
Bunun yanında, Tablo 4.1’de belirtilen kristallerle ODTÜ’de yapılan Lüminisans ölçümleri sonucunda elde edilen değerler, UV spektrometreden alınan görünür bölge spektrumundaki değerler ile örtüşmektedir. Yine bu sonuçlar literatür ile uyumludur.



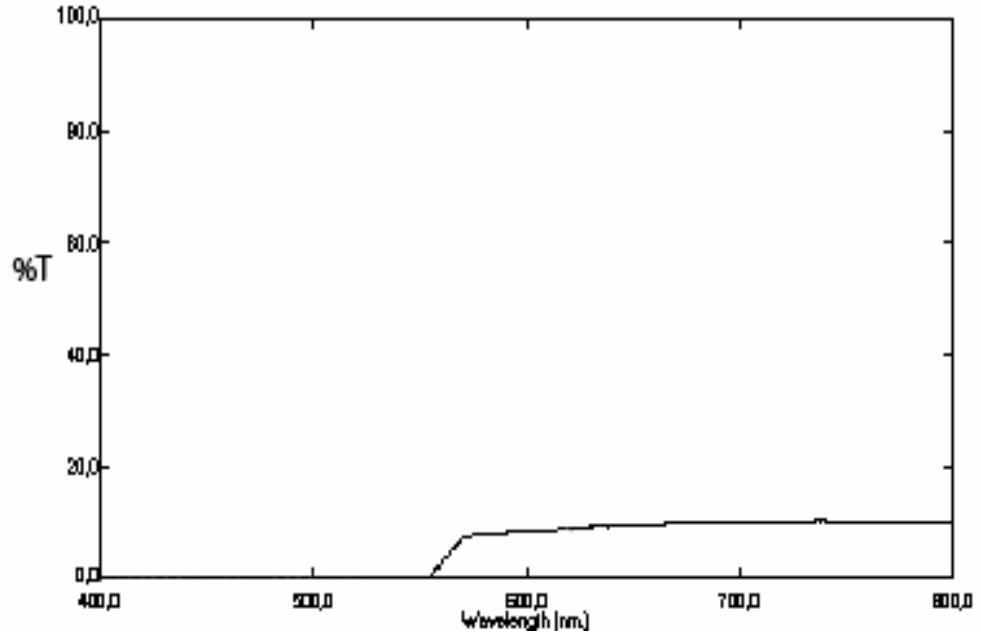
Grafik 4.1. TlGaS₂'ın görünür bölge spektrumu (T=300 K)



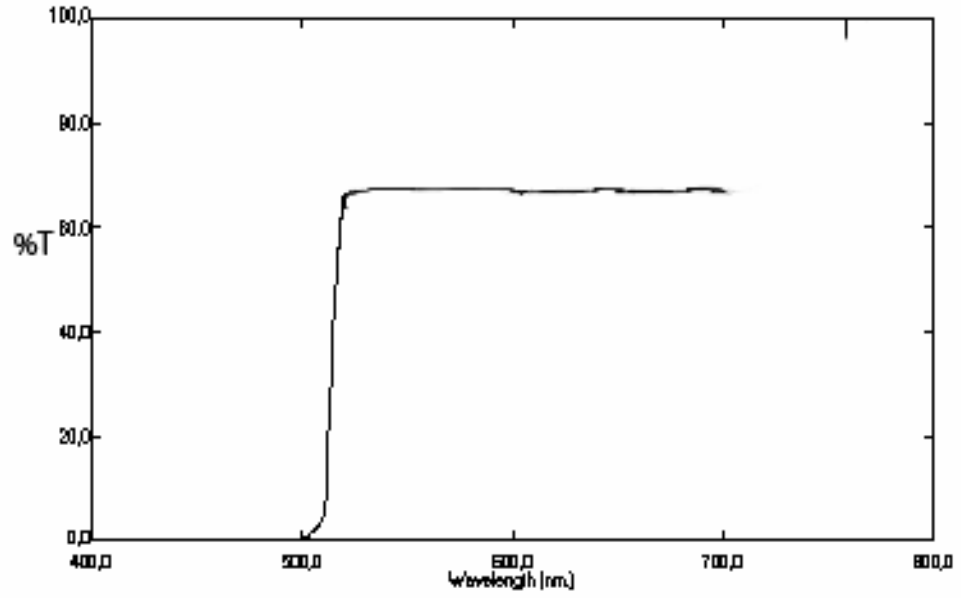
Grafik 4.2. GaSe'in görünür bölge spektrumu (T=300 K)



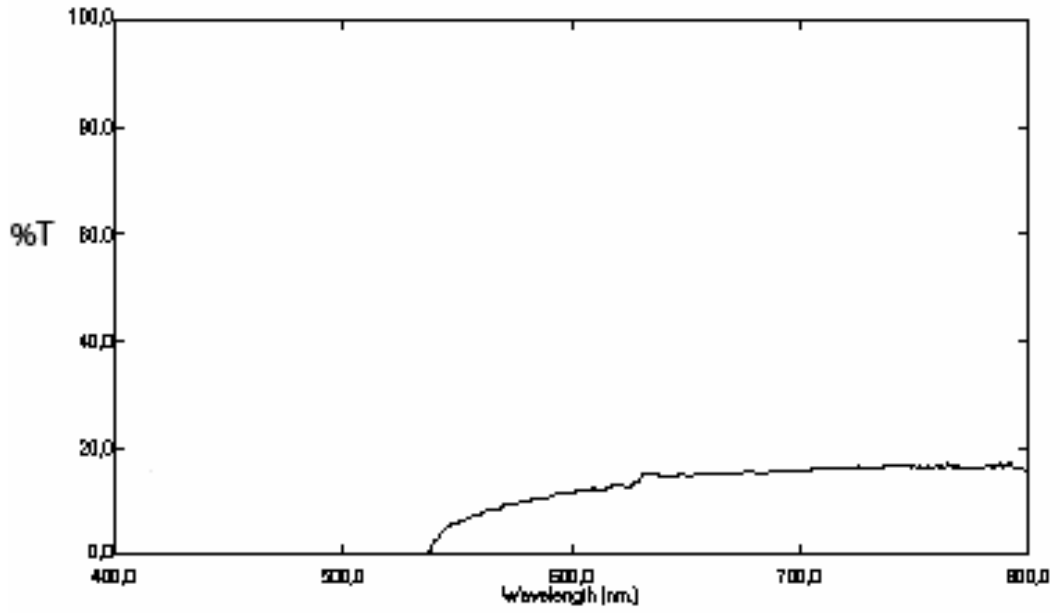
Grafik 4.3. GaS_{0.15}Se_{0.85}'in görünür bölge spektrumu (T=300 K)



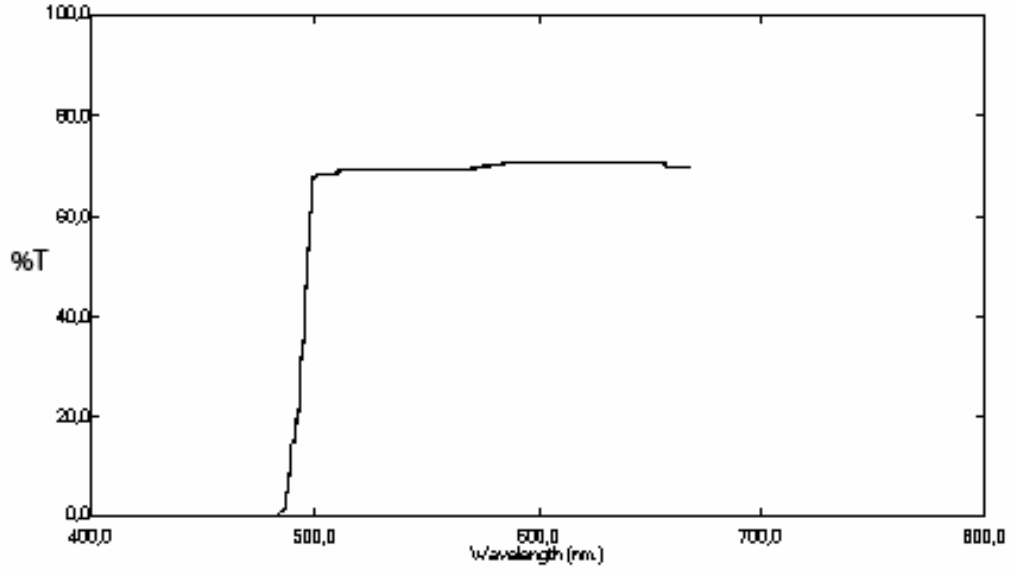
Grafik 4.4. GaS_{0.4}Se_{0.6}'in görünür bölge spektrumu (T=300 K)



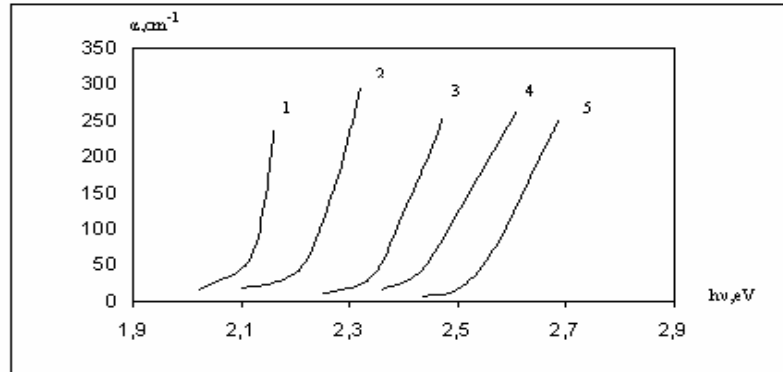
Grafik4.5. GaS_{0.6}Se_{0.4} 'in görünür bölge spektrumu (T=300 K)



Grafik 4.6. GaS_{0.8}Se_{0.2}'in görünür bölge spektrumu (T=300 K)



Grafik 4.7. GaS'ın görünür bölge spektrumu (T=300 K)

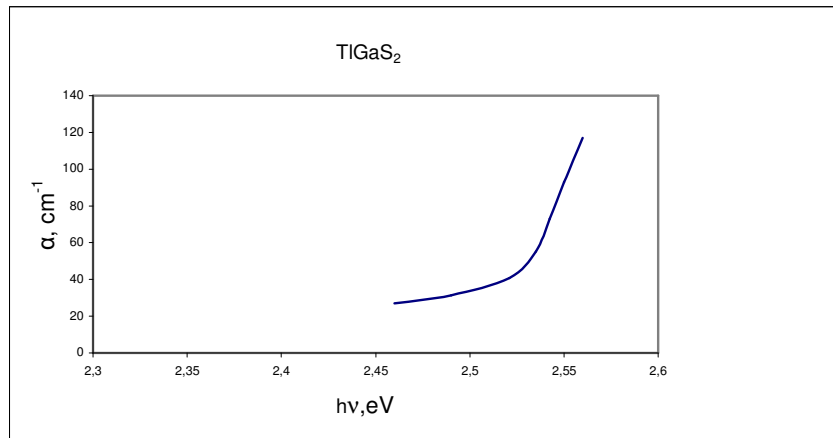


Grafik 4.8. GaS-GaSe katı çözeltilerinin soğurma kenarı spektrumu
 1. GaSe 2. $\text{GaS}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ 3. $\text{GaS}_{0.47}\text{Se}_{0.53}$ 4. $\text{GaS}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ 5. GaS

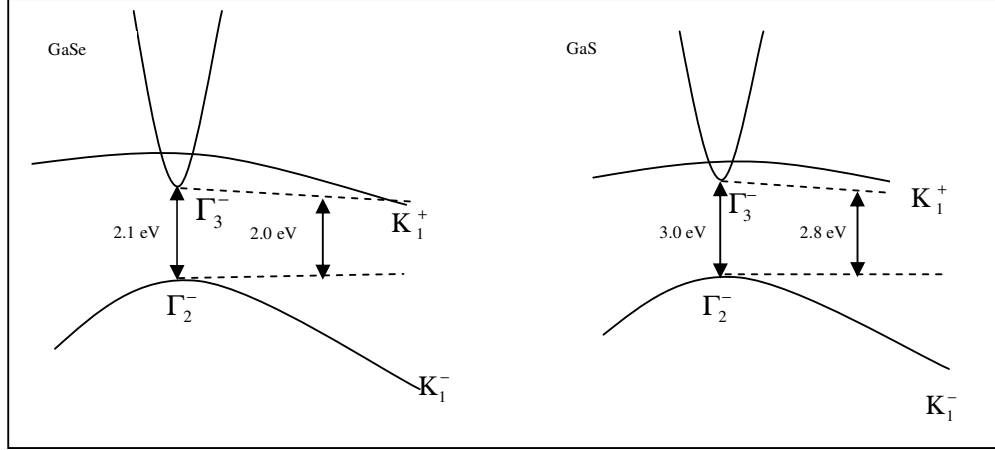
Kristallerin görünür bölge spektrumlarında elde edilen geçirgenlik spektrumlarından ve Denklem 2.62'den yararlanarak soğurma katsayıları elde edildi. Bu katsayılara karşılık gelen enerji değerleri hesaplandı. Bu sonuçlardan yararlanarak kristallerin $\alpha(\text{cm}^{-1})-h\nu(\text{eV})$ grafikleri çizdirildi.

$\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ve TlGaS_2 kristallerinin soğurma kenarının optik ölçümleri sırasıyla Grafik 4.8 ve Grafik 4.9'da gösterilmektedir. Şekil 4.8 den görüleceği gibi, $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ katı çözeltilerinin içindeki Se atomunun yerini S atomu aldıkça, kenar soğurma değeri düşmektedir. Dolayısıyla bu düşüş bize, GaS ve GaSe kristalleri arasındaki yapısal farklılığı gösterir. TlGaS_2 kristali için Grafik 4.9'daki eğriden faydalanılarak E_g^d ve E_g^i değerleri sırasıyla 2,5 eV ve 2,35 eV olarak bulundu. Bu değerler ve literatür ile karşılaştırılmaları Tablo 5.2'deki gibidir. Tablodan da görüleceği gibi çıkan sonuçlar literatür ile oldukça yakındır.

Absorpsiyon katsayıları T'nin geçirme, R'nin yansıma, d'nin örnek kalınlığı ve α 'nın absorpsiyon katsayısı olduğu $T=(1-R)^2\exp(-\alpha d)$ denklemini kullanarak, geçirme verilerinden elde edildi. Bu eğrilerin analizi, absorpsiyon spektrumunun doğrudan izinli geçişler için $k=2$ olduğu ve dolaylı izinli geçişler (spektrumun düşük enerjili bölümü) için $k=0,5$ olduğu yerde, $\alpha^k = A(h\nu-E_g)$ formülü ile tanımlanabildiğini gösterir.



Grafik 4.9. TlGaS_2 kristalinin soğurma kenarı spektrumu



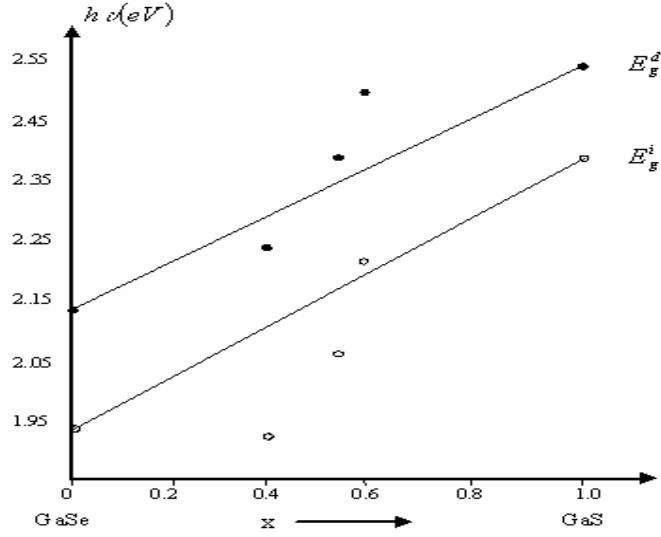
Şekil 4.1. Bant yapılarının kayma şeması

Elde edilen deneysel veriler , bant aralığı değerlerinin bileşimine bağlı olarak farklılık gösterdiğini doğrulamaktadır.Üç boyutluluk zayıflığa rağmen (Schluter, 1973), valans bant pozisyonlarını etkilediği için , sıkı bağ yaklaşımında uygulanan teorik hesaplamaları, kullanıldı (Kamimura ve Nakao, 1968). Bu Se'yi S ile değiştirdiğimiz zaman Γ noktasının doğrudan ve dolaylı geçişler için 900 ve 800 meV kaydığını gösterir. Grafik 4.8'de belirtilen deneysel sonuçların kullanımıyla, GaSe'den GaS'e geçtiğimizde kenar soğurma enerjisi büyümektedir. Bu deneysel sonuçlar bant yapılarının kayma şemasına uygundur.(Şekil 4.1)

GaSe kristali için E_g^d ve E_g^i değerleri sırasıyla 2130 ve 1930 meV; GaS kristali için bu değerler sırasıyla 2540 ve 2335 meV'dir. Tablo 5.2'te de görüldüğü gibi deneysel olarak, Γ_3 noktasındaki iletim bandının altı ve K_1 noktasındaki iletim bandının altı sırasıyla 410 ve 405 meV değerlerine kayar (Şekil 4.1).

Deneysel olarak, kenar soğurmanın enerjisel durumunun x 'e bağımlılığı Grafik 4.10' daki gibidir. Bu bağımlılık tüm x değerleri $0 \leq x \leq 1$ için doğrusaldır. Deneysel ve teorik hesaplamaların karşılaştırılması bant aralığı değerlerinin, Ga-S-Se bileşimine bağlı olarak farklılık gösterdiğini doğrular. Bu türlü değişimler, GaSe'nin efektif deformasyonuna bağlıdır.

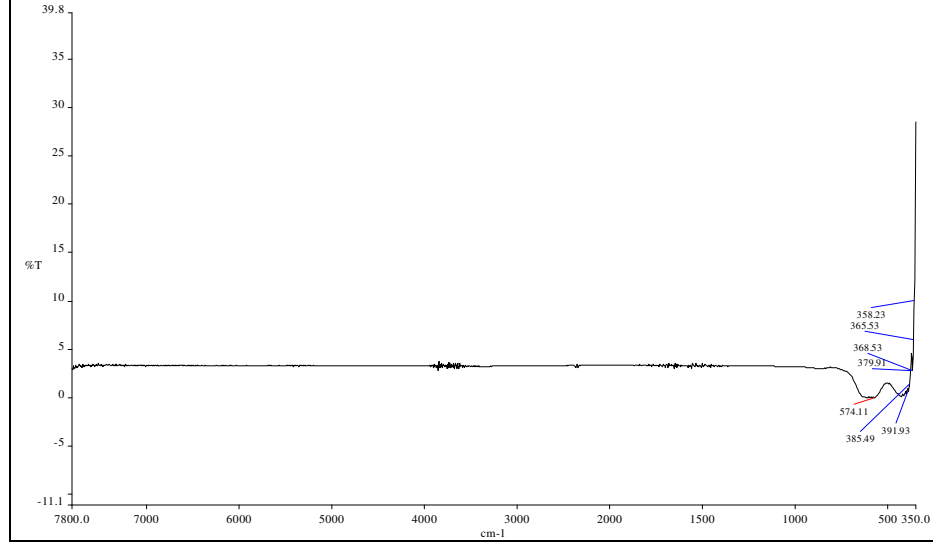
Karakteristik enerji kayması S ve Se'nin atomik spektral özellikleri ile doğrudan ilişkili olabilir.



Grafik 4.10. Kenar soğurmanın enerji konumunun x 'e bağıllığı

4.2. Bant İçindeki Geçişlerin Belirlenmesi

$\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ kristallerinin örgü titreşim özellikleri Raman ve absorpsiyon ölçümleri ile incelendi. Bu ölçümler sonucunda titreşim geçişleri belirlendi. Kristallerin her biri için elde edilen spektrumlardan yararlanarak kristalin hangi frekanslarda titreşim yaptığı belirlenmiştir. Bu değerler TÜBİTAK-MAM'da yapılmış olan konfokal mikrospektroskopi sonuçlarıyla da karşılaştırıldı. Alınan sonuçlara göre, Raman'da aktif olan bazı değerler kızıl ötesi bölgede de aktiftir. Bunun dışındaki titreşimler literatürden taranıp, kızılötesi bölgede aktif olan diğer titreşimlerde belirlendi. İncelenen numunelerin titreşimlerinin hangi bölgede aktif olduğunun sonuçları belirlendi.



Grafik 4.11. TlGaS₂'ın kızılötesi bölge spektrumu (T=300 K)

Tablo 4.2. TlGaS₂ kristali için raman ve kızılötesi spektrumundan elde edilen frekanslar

FIT-IR			RAMAN		
Dalgaboyu			Dalgaboyu		
cm ⁻¹	μm	eV	cm ⁻¹	μm	eV
574,1	17,42	0,071	394	25,38	0,049
391,9	25,51	0,049	353,4	28,30	0,044
385,5	25,94	0,048	350,3	28,55	0,043
379,9	26,32	0,047	328,5	30,44	0,041
368,5	27,14	0,046	297,2	33,65	0,037
365,5	27,36	0,045	288	34,72	0,036
358,2	27,91	0,044	218,5	45,78	0,027
			190	52,63	0,024

Kristallerin titreşim frekanslarından yararlanılarak bağ sabitleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'de verildi.

Tablo 4.3. Kristallerin bağ sabitleri

GaSe		GaS		TlGaS ₂	
ω (cm ⁻¹)	$\beta \times 10^3$ (dyn/cm)	ω (cm ⁻¹)	$\beta \times 10^3$ (dyn/cm)	ω (cm ⁻¹)	$\beta \times 10^3$ (dyn/cm)
256	2424	356	2775	574,1	9459
208	1601	292	1867	391,9	4408
GaS _{0,8} Se _{0,2}		GaS _{0,6} Se _{0,4}		385,5	4265
341	4814	335	5701	379,9	4142
282	3292	260	3434	368,5	3897
225	2095	236	2829	365,5	3834
207	1774	206	2155	358,2	3682

Literatür araştırmasında sadece GaSe kristali için sonuçlar bulunmuştur. Elde edilen sonuç literatüre yakındır (Wieting ve Verble, 1973). Literatürde TlGaS₂ kristalinin hesaplanmış bağ sabiti değerleri bulunamamıştır. Titreşimlerde enine ve boyuna optik fononlar gözlenmiştir. Bu fononların titreşimlerinden dielektrik sabitlerine geçiş yapılabilir. Dielektrik sabitinin hesabı için;

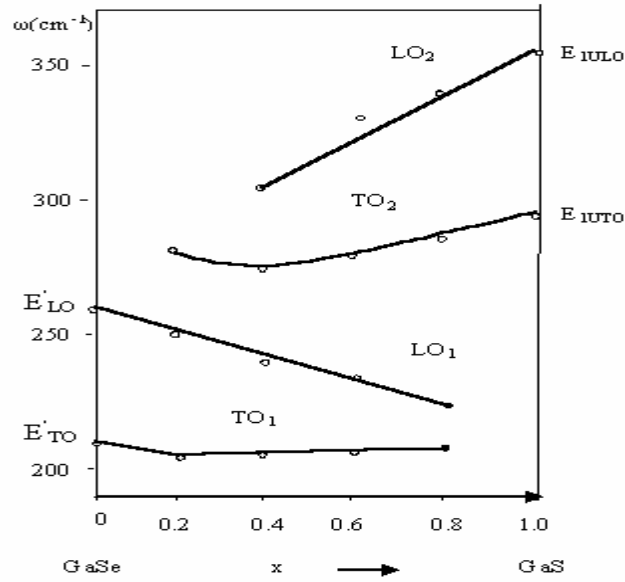
$$\frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_0} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}$$

denklemini kullanıldı.

Buradan elde edilen sonuçlara göre, literatürde ω_{LO} ve ω_{TO} değerleri bulunan kristallerin dielektrik sabitleri şöyledir:

GaS	11,6
GaS _{0,8} Se _{0,2}	7,6
GaS _{0,6} Se _{0,2}	7,2
GaSe	11,3

GaS_xSe_{1-x} kristallerinin örgü titreşim özellikleri Raman ve absorpsiyon ölçümleri ile incelendi (Allakhverdiev ve Tagyev, 1977). Kızılötesi aktif kiplerin tipik iki-mod davranışları gösterdiği tespit edildi. Kızılötesi aktif optik kip frekansları modifiye edilmiş rastgele eleman eşkayması (MREI) ile tanımlanabilir (Chang ve Mitra ,1971). Katı çözeltilerde hem GaS hem de GaSe benzeri modların varlığı ve onların bileşimindeki salınımın x 'e lineer bağımlılığı tipik iki mod davranışlarıdır (Chang ve Mitra ,1971). Şekil 4.12'de görüleceği gibi kuvvet sabitlerinin bileşik bağımlılığı örgü parametrelerinin bileşik bağımlılığından etkilenir (Whitehouse ve Balchin, 1978). Katı çözeltilerin her bir fonon modunun uzunluğu onu temsil eden bileşenin mol katkısı ile orantılıdır. Katı çözeltilerinin davranış hesaplamaları Langer (1966) tarafından verilmiştir. Langer (1966) tarafından oluşturulan model iki optik modu öngörür ve deney sonuçları ile çok iyi örtüşür.



Grafik 4.12. Boyuna(LO) ve enine(TO) optik fononların konsantrasyon bağımlılığı. Noktalar deney sonuçlarını, çizgiler CM (Chang ve Mitra, 1971) modeli hesaplarını göstermektedir.

Chang ve Mitra (1971) tarafından verilen teori, AB_xC_{1-x} şeklinde bir kristalin tek veya iki modlu olup olmadığını ve optik fonon frekanslarının x 'e bağımlılığını göstermektedir.

Katı çözeltili bileşimlerinin fononlarının x 'e bağımlılığı Grafik 4.12'de gösterilmektedir. Bu bağımlılıkların tümü sunulan verilerle uyumludur(Allahverdiev ve Tagyev, 1977). Spektrumun düşük frekans bölgesi, katı çözeltilerin tüm konsantrasyonlarında bir tabakalar arası kayma modu gösterir. GaSe'deki S'nin yerel titreşimi ve GaS'deki Se'nin aralık mod frekansı sırası ile, 280 ve 210 cm^{-1} e eşittir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada yapılan ölçümler ile incelenen $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ve TlGaS_2 kristallerinin optiksel özellikleri belirlenmeye çalışıldı.

Öncelikle oda sıcaklığında UV-VIS spektroskopisiyle yapılan ölçümlerde elde edilen bant genişlikleri (kenar değerleri) ve bunların literatür karşılaştırmaları Tablo 5.1’de gösterildiği gibidir.

Bu kristaller için alınan görünür bölge ve lüminisans ölçümleri, genellikle, birbiri ile ve literatür ile uyumlu çıkmıştır (Tablo 5.1). TlGaS_2 , $\text{GaS}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$, $\text{GaS}_{0,6}\text{Se}_{0,4}$ kristalleri için lüminisans ölçümü alınamamıştır. $\text{GaS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ ve GaS kristallerinin değerleri literatürden farklı çıkmıştır.

Tablo 5.1. Görünür bölgeden elde edilen deneysel sonuçların literatür ile karşılaştırılması.

	<u>Dalgaboyu</u>						
	Lüminisans		Görünür		Literatür		
	nm	eV	nm	eV	nm	eV	
TlGaS_2	-	-	523	2,3	520	2,4 (2)	Karpovich (1974)
GaSe	605 1000	2,05 1,24	618	2		2,070 2,06(1)	Allakhverdiev (1986)
$\text{GaS}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$	-	-	597	2,07	-	-	-
$\text{GaS}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$	587	2,11	-	-		2,276, 2,172(1)	Allakhverdiev (1986)
$\text{GaS}_{0,4}\text{Se}_{0,6}$	558	2,2	558	2,2		2,482 (3)	Belenkii vd. (1975)
$\text{GaS}_{0,6}\text{Se}_{0,4}$	-	-	520	2,4		2,688 (3)	Belenkii vd. (1975)
$\text{GaS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$		-	536	2,2		2,894 (3)	Belenkii vd. (1975)
GaS	617	2	491	2,5		2,997 (3)	Belenkii vd. (1975)

TlGaS₂ kristalinin yasak bant genişliği deneysel olarak 523nm (2,4 eV) olarak bulunan değeri literatürdeki değeri ile uyumludur (2). TlGaS₂ için doğrudan ve dolaylı geçişlerin enerji değerleri ve literatür karşılaştırmaları Tablo 5.2’de gösterilmiştir. TlGaS₂ kristali için kendisine yapısal özellikler bakımından çok benzeyen TlGaSe₂ kristalinin bant yapısı diagramı kullanılmıştır.

Deneysel olarak elde edilen ve kenar soğurma değerlerini veren doğrudan ve dolaylı geçişleri literatürdeki bant yapısıyla uyum göstermektedir. Bant yapısı diyagramlarında bu geçişler Brillouin bölgesindeki yüksek simetrik Γ noktalarına karşılık gelmektedir. Doğrudan geçişler $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_3$, dolaylı geçişler $\Gamma_2 \rightarrow K_1$ noktalarında gerçekleşmektedir.

Tablo 5.2. TlGaS₂ kristali için kenar soğurmasının literatür ile karşılaştırılması

	<u>Deneysel (eV)</u>	<u>Literatür (eV)</u>	<u>Kaynak</u>
E_g^d	2,51	2,53 2,54	Hanias, 1992
E_g^i	2,35	2,38 2,46	Hanias , 1992

Tablo 5.3. GaSe ve GaS kristalleri için doğrudan ve dolaylı geçişler için enerji değerleri

	Deneysel Değerler (meV)		Teorik Değerler (meV)		Literatür (meV)	
	GaSe	GaS	GaSe	GaS	GaSe	GaS
E_g^d	2130	2540	2100	3000	2082 Mushinski (1998)	2594 Belenkii (1978)
E_g^i	1930	2335	2000	2800	2101 Gamarts (1980)	-

Tablo 5.4. GaS_xSe_{1-x} ve TlGaS₂ kristalleri için deneysel kızılötesi, raman ve literatür değerleri

	DENEYSEL						LİTERATÜR
	Kızıl Ötesi Bölge			Raman			
	cm ⁻¹	µm	eV	cm ⁻¹	µm	eV	
TlGaS ₂	574,1	17,42	0,071				
	391,9	25,51	0,049	394	25,38	0,049	387 (1), 386 (2)
	385,5	25,94	0,048	-			
	379,9	26,32	0,047	-			
	368,5	27,14	0,046	-			
	365,5	27,36	0,045	-			
	358,2	27,91	0,044	353,4	28,30	0,044	
	-			350,3	28,55	0,043	349 (1), 348 (2), 350
	-			328,5	30,44	0,041	323 (1), 322 (2), 324
	-			297,2	33,65	0,037	
	-			288	34,72	0,036	
	-			218,5	45,78	0,027	211 (1),
	-			190	52,63	0,024	185 (1), 185 (3)
GaSe				312	32	0,039	
	260	38,5	0,032	254	39,4	0,031	252.1(4), 254 (5), 256.7
	208	48	0,026				214(4), 211 (5), 212.5
GaS _{0,2} Se _{0,8}	250	40	0,031				241(5)
	204	49	0,025				207 (5)
GaS _{0,47} Se _{0,5}	306	32,7	0,038				
	246	40,6	0,031				
	240	41,7	0,030				
	205	48,8	0,025				
GaS _{0,6} Se _{0,4}	335	29,9	0,041	347	28,8	0,043	334 (5)
				294	34	0,036	284 (5)
	260	38,5	0,032	272	36,8	0,034	
	235	42,6	0,029	222	45	0,028	222 (5)
	206	48,5	0,026				213(5)
GaS _{0,8} Se _{0,2}	341	29,3	0,042	348	28,4	0,043	350(5)
	282	35,5	0,035	294	34	0,036	291 (5)
				269	37	0,033	
	225	44,4	0,028	222	45	0,028	227(5)
	207	48,3	0,026				214(5)
GaS				394	25,38	0,049	
	356	28,1	0,044	350	28,6	0,043	358 (5)
				325	30,8	0,043	
	292	34,3	0,036				297(5)
				219	45,7	0,027	
				190	52,63		

- ¹¹ 1. Mavrin (1977)
2. Henkel (1982)
3. Vinogradov (1979)
4. Hoff (1975)
5. Abdullaev (1979)
6. Gasanly (2002)

GaS_xSe_{1-x} kristalleri için doğrudan olmayan geçişlerin enerji değerleri ve literatür karşılaştırmaları Tablo 5.2’de gösterilmiştir. GaS_xSe_{1-x} kristalindeki Se atomu S atomu ile yerdeğiştirdiğinde, deneysel olarak Γ noktasının, doğrudan ve dolaylı geçişler için sırasıyla 410 ve 405 meV kaydığı belirlenmiştir. Bu değerler teorik olarak 900 ve 800 meV olarak hesaplanmıştır. Teorik hesaplamalarda hata payı deneysel göre daha fazla olduğundan, teorik değerler daha fazla çıkmıştır. Literatürdeki doğrudan ve dolaylı geçişler için enerji değerleri ile karşılaştırıldığında, deneysel değerlerin bunlarla uyumlu olduğu görülmüştür.

Kızılötesi bölgede oda sıcaklığında alınan spektrumda tekli fonon soğurmalarına bakılmıştır. Bu sonuçlar Raman’ dan alınan veriler ile desteklenmiştir. Bu sonuçların literatür ile karşılaştırılması Tablo 5.3’teki gibidir.

TlGaS₂ kristali için Raman ölçümlerinin, literatürle son derece uyumlu olduğu görülmüştür. Fakat kızılötesi bölgede beklenen sonuçlar elde edilememiştir. Bu bölgede diğer yapılan çalışmalarla uyumlu olan iki pik; 391,9 ve 358,2 cm⁻¹’dir. GaS_{0,47}Se_{0,53} kristali için literatürde herhangi bir değere rastlanamamıştır. Bunların dışındaki diğer kristallerde literatürle uyumlu sonuçlar alınmıştır.

TlGaS₂ ve GaS-GaSe kristalleri için bant yapısı diyagramları (Şekil 3.1 ve Şekil 3.7) incelendiğinde valans bandı geçişleri; TlGaS₂ kristali için N, Σ ve T noktalarında, GaSe ve GaS kristallerinde ise Γ ve K noktaları arasında gerçekleşmektedir.

GaS, GaSe, GaS_{0,6}Se_{0,4}, GaS_{0,8}Se_{0,2}, TlGaS₂ kristalleri için hesaplanan bağ sabitleri Tablo 4.3’te gösterilmiştir. Bunlar içinde sadece GaSe’nin bağ sabiti değerine literatürde rastlanmıştır. Bu değer literatür ile uyumludur. Bunun dışındaki diğer kristalleri karşılaştırma olanağı bulunamamıştır.

Kristallerdeki polarlanabilirliğin belirlenmesi için sonsuzdaki dielektrik sabitine bakılır. Burada literatürde ω_{LO} ve ω_{TO} değerleri bulunan kristaller için hesaplamalar yapılmış, GaS ve GaSe kristallerinin dielektrik sabitleri literatüre yakın çıkmıştır.

Tabolo 5.5. Kristallerin ϵ_0 , dielektrik sabiti değerleri

	GaS	GaS _{0,8} Se _{0,2}	GaS _{0,6} Se _{0,2}	GaSe
Deneysel	11,6	7,6	7,2	11,3
Literatür	11,4 (Allakhverdiev,1979)	-	-	9,8

Sonuçları özetleyecek olursak,

1. GaSe kristalindeki Se atomunun yerini S atomu aldıķça, kristalin kenar soğurma değerinin küçüldüęü görüldü.
2. GaSe kristalindeki Se atomunun yerini, S atomu aldıķça doğrudan geçişler için 410 meV , dolaylı geçişler için 405 meV kayma olduğu görüldü.
3. TlGaS₂ kristalinin valans bandı geçişleri N, Σ ve T noktaları arasında, GaSe kristalinin valans bandı geçişleri Γ ve K noktaları arasında gerçekteştiği görüldü.
4. Yapılan çalışmada TlGaS₂ kristalinin hesaplanan bağ sabitinin GaS_xSe_{1-x} katı kristallerinin bağ sabitlerinden daha büyük olduğu görüldü.
5. GaS kristalinin dielektrik sabiti 11,4 , GaSe kristalininki ise 9,8 olarak hesaplandı.

KAYNAKLAR

- Abay, B., Güder, H.S., Yoğurtçu, Y.K. 1999. Urbach-Martienssen's Tails in Layered Semiconductor GaSe. *Sol. Stat. Commun.*,112:489-494
- Abdullaev, G.B., Allakhverdiev, K.R., Nani, R.K., Salaev, E.Y., Tagyev, M.M.,1979. Neutron Diffraction , Infrared, and Raman Scattering Investigations of the Layered GaS_xSe_{1-x} System. *Phys. Stat. Sol. A*. 53: 549-555
- Allakhverdiev, K.R., Babaev, S.S., Tagiev, M.M., 1979. *Physics Stat. Sol. B*. 93: K 67
- Allakhverdiev, K.R.,Mamedov, T.G., Subbotin, S.I., Shukyurov, M.M., 1986. Phase Transitions Under Pressure and The Exciton –Phonon Interaction in GaS_xSe_{1-x} Crystals. *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)*. 28: 1824-1828
- Allakhverdiev, K.R., Tagyev, M.M.,1977. Infrared Investigation of GaS_xSe_{1-x} Crystal System. *Phys.Status Solidi A*.39:K111-113
- Belenkii, G.L., Godzhaev, M.O., 1978. Excitons in Gallium Sulphide. *Phys. Stat. Sol. B*. 85: 453-458
- Belenkii, G.L., Nani, R.K., Salaev, E.Y., Suleimanov, R.A.,1975. Edge luminescence and Light Absorption in GaS_xSe_{1-x} Solid Solutions at Low Temperatures. *Phys. Stat. Sol. A*. 31: 707-711
- Chang, I.F., Mitra, S.S..1971. Long wavelength optical phonons in mixed crystals. *Adv.Phys.*. 20: 359-404
- Dove, M.T., 2003. *Structure and Dynamics*, Oxford Univ. Press, Oxford, 334 p.
- Erdik, E., 1998. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kit., Ankara, 572 p.
- Fan Y., Schittkowski T., Baurer M., Kador L, Allakhverdiev K.R., Salaev E.Yu.. 2002. Confocal photoluminescence studies on GaSe single crystals. *J. Luminesc.*. 98 (7):13
- Fan, Y., Bauer, M., Kador, L., Allakhverdiev, K., Salaev, E.Yu.. 2002. Photoluminescence frequency up-conversion in GaSe single crystals as studied by confocal microscopy. *J. Appl. Phys.*, 91(3):1081-1086
- Gamarts, E. M., Ivchenko, E.L., Pikus, G. E., Razbirin, B.S., Starukhin, A.N.,1980. Polarized Luminescence of GaS-GaSe Mixed Crystals in a Magnetic Field. *Soviet Physics Solid State*. 22(12): 2119-2123
- Gasanly, N.M., Aydınli, A., 2002.Low-Temperature Raman Scattering Spectra of GaS_xSe_{1-x} Layered Mixed Crystals. *Cryst. Res. Technol.* 37(9): 1011-1017
- Gasanly, N.M., Aydınli, A., Bek, A., Yılmaz, I.,1998. Low-Temperature Photoluminescence Spektra Of Layered Semiconductor TlGaS₂. *Solid State Communications*. 105(1): 21-24
- Gasanly, N.M., Aydınli, A., Özkan, H. Kocabaş, C., 2002. Temperature- dependent Raman Scattering Spectra of ε-GaSe Layered Crystal. *Materials Research Bulletin*. 37: 169-176

- Gulubayov, A., Taşarkuyu, E., Özdes, Ö.N., 2005. GaS_xSe_{1-x} Katı Çözeltilerinin Optik Özellikleri, TFD 2005 Konresi Özet Kitabı
- Gündüz, T., 1993. *Instrumental Analiz*, Bilge Yay., Ankara, 607p.
- Hanias M. P., Anagnostopoulos A.N., Kambas, K. and Spyridelis, J. 1992. Electrical and Optical Properties of As-Grown TlInS₂, TlGaSe₂ and TlGaS₂ Single Crystal. *Mat. Res. Bull.* 27:25-38
- Henkel, W. , Hochheimer, H.D., Carlone C. ,Werner A., Ves S., Schnering H.G. 1982. High Pressure Raman Study of The Ternary Chalcogenides TlGaS₂, TlGaSe₂, TlInS₂, and TlInSe₂. *Phys.Rev. B*, 26:3211-3221
- Hoff, R.M., Irwin, J.C., Lieth, R.M.A., 1975. Raman Scattering in GaSe. *Canadian Journal of Physics.* 53: 1606-1614
- Hook, J.R., Holl, H.E., 1999. *Katıhal Fiziği*, Literatür Yay., İstanbul, 467 p.
- Kamimura, H., Nakao, K., 1968. Band Structure and Optical Properties of Semiconducting Layer Compounds GaS and GaSe. *Journal of the Physical Society of Japan.* 24(6): 1313-1325.
- Karpovich, I.A., 1974. Forbidden Band for TlGa(S,Se)₂. *Nonorganic Materials* 10(12): 2216-2218
- Kittel, C., 1996. *Katıhal Fiziğine Giriş*, Güven Yay., İstanbul, 428 p.
- Langer D.W., Park, Y.S., Euvema, 1966. Phonon Coupling in Edge Emission and Photoconductivity of CdSe and Cd(Se_xS_{1-x}) *Phys.Rev.* **152**, 778-796
- Mavrin B.N., Sterin K.E., Gasanly N.M., Khalafov Z.D., Salayev E.Y., Allakhverdiev K.R., Sardarly R.M. 1977. *Sov. Phys. Solid State*, 19:1734–1736
- McCanny, J.V., Murray, R.B. 1977. The Band Structures of Gallium and Indium Selenide. *J. Phys. C:Sol.State Phys.*, 10:1211-1222
- Osman, M.A., 2000. Optical Properties of GaS-GaSe. *Physica B* 275: 351-359
- Pankove, J.I., 1971. *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Pub., Newyork, 422 p.
- Riede, V., Neumann, H., Sobotta, H., 1980. Infrared Reflectivity Spektra of GaS_xSe_{1-x} Mixed Crystals. *Solid State Communications.* 34: 229-321
- Sarıkaya, Y., 2000. *Fizikokimya*, Gazi Kit., Ankara, 1149 p.
- Schluter M., 1973. Electronic properties of GaSe monocrystals. *Nuovo Cimento B.* 13: 313
- Shriver, D.F., Alkins, P.W., 1999. *Anorganik Kimya*, Bilim Yay., Ankara, 620 p.
- Singh N.B., Suhre D.R., Balakrishna V., Marable M., Meyer R., Fernelius N., Hopkins F.K., Zelmon D.. 1998. Far-infrared conversion materials: Gallium Selenide for far-infrared conversion applications. *Progr. Cryst. Growth and Charact.* 37(47):102.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 2001. *Enstrumental Analiz*, Bilim Yay., Ankara, 931 p.

- Tunalı, N.K., Özkar, S., 1993. *Anorganik Kimya*, Gazi Üniv. Yay., Ankara, 573 p.
- Vinogradov, E.A., Zhızhın, G.N. , Melnik, N. N., Subbotin, S.I. , Panfilov, V.V., Allakhverdiev K.R., Salaev E.Yu., Namı R.Kh., 1979. Raman Scattering and Phase Transformations of TlGaSe₂ TlGaS₂ under Pressure. *Phys. Stat. Sol. B* 95: 383-390
- Wieting T.J. and Verble, J.L. Interlayer Bonding and the Lattice Vibrations of β -GaSe. 1971. *Phys.Rev. B* 5 :1473-1479
- Whitehouse, C.R., Balchin, A.A..1978.Structural studies of compounds in the series GaS_xSe_{1-x} (0≤x≤1) grown by iodine vapour transport. *Journal of Materials Science* 13: 2394-2402
- Mushinski, V., Caraman, M., Lazar, G. and Lazar, I. 1998. Some Optical Absorption Critical Points in Layered GaS_xSe_{1-x} Crystals. *Pure Appl. Opt.* 7: 475- 481

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında İzmir’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini sırasıyla, Kurtuluş İlkokulu (Turgutlu/Manisa), Turgutlu Ortaokulu ve Turgutlu Lisesi’nde (Turgutlu/Manisa) tamamladı. 1994 yılında, Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümü’nü kazandı. Bir yıl almanca hazırlık eğitimi dahil 1999 yılında mezun oldu. 2001 yılında Milli Eğitim Bakanlığı bünyesinde öğretmen olarak atandı. 2003 yılında Muğla Üniversitesi’nde yüksek lisansa başladı. Halen, Milli Eğitim Bakanlığı’na bağlı olan Hüseyin DURMAZ İlköğretim Okulu’nda (Hisarönü/Marmaris) Fen Bilgisi öğretmeni olarak çalışmaktadır.