

BOR KATKILI SİLİSYUMUN
OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ

Emrah SARIOĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Şubat - 2008

BOR KATKILI SİLİSYUMUN OPTİKSEL
ÖZELLİKLERİ

Emrah SARIOĞLU

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Senem AYDOĞU

Şubat - 2008

KABUL ve ONAY SAYFASI

Emrah SARIOĞLU'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı BOR KATKILI SİLİSYUMUN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

...../...../.....

Üye :

Üye :

Üye :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr.M.Sabri ÖZYURT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BOR KATKILI SİLİSYUMUN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ

Emrah Sarıoğlu

Fizik, Yüksek Lisans Tezi, 2008

Tez Danışmanı: Yrd. Doç.Dr.Senem Aydoğu

ÖZET

Araştırmadaki amaç bor katkılı silisyumun optik özelliklerini, x ışını ve FTIR spektrumu ile incelemektir.

Katı materyaller, kristal bir yapı oluştururlar. Silisyum, kristallerden oluşmuş bir materyaldir. Silisyum kristali bor ile katılandığında p-tipi bir yarıiletken bileşiği oluşur. Araştırmada kullanılan spektroskopik metodlar, hangi tür moleküllerin hangi tür ışımayı soğuracakları sorusunu yanıtlar. Bu yolla, araştırmada kullanılan bileşiğin yapıları incelenebilir. Değişik ışım türlerinin soğurma spektroskopilerinde kullanılması ile yapıya ilişkin örneğin yasak enerji aralığı, absorbans, transmittans, yansıma, kırılma indisi v.b. optik özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu özelliklere dayanılarak, bu yarıiletken bileşikleri nanoteknoloji, güneş pilleri, transistör ve diyotlar gibi cihazlarda kullanılmaktadır. Czochralski yöntemiyle elde edilen yarıiletken bileşiğinin optik özellikleri incelenerek, bu uygulama alanları için kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Akseptör, bor katkılı silisyum, donör

BORON DOPED SILICON OPTICAL PROPERTIES

Emrah Sarioğlu

Physics, M.S.Thesis, 2008

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. Senem AYDOĞU

SUMMARY

The aim in this study the optical properties of boron doped silicon are examined by x ray and FTIR spectroscopies.

Solid materials consist of crystal structure. Silicon is a material which consist of crystals. When the crystal of silicon is doped with boron, the atoms in the crystal structure bond eachother with covalence. Thus, type-p which is a semiconductor compound is formed. The use spectroscopies methods in the work, reply the question of which molecules absorb which radiation. In this wise, boron doping silicon used in the search absorbed radiation types, absorbans intensity, that is to say through examined spectrum, the structure of molecules are found and absorbans spectroscopies of different radiation types are used so we are informed about the energy gap of example which related to the structure absorbans, transmittans, reflection, indice of diffraction etc. optical properties. By virtue of these properties, nanotechnology which is implementation scope of these semiconductor compound is used in the battery of sun, transistor, and diode etc. device. The method of Czochralski, optical properties of semiconductor compound are examined. It is important that examine for these implement scope which are usable.

Keywords: Acceptor, boron doped silicon, donor

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca beni yönlendiren, her konuda kendisine danıştığım, tüm sorularıma bıkmadan cevap veren, yardım ve desteği ile her zaman yanımda olan, kendime örnek aldığım saygıdeğer hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Huriye Senem AYDOĞU' ya en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmamda, Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Sedat ZEYREK'e bor katkılı silisyum numunesini temin etmesi ve her konuda yardımcı olmasından dolayı, Yrd. Doç. Dr. Zeki KARTAL'a FTIR ölçümlerini almamızdaki yardımlarından dolayı, Yrd. Doç. Dr. Hamza Yaşar OCAK'a UV ölçümlerini yorumlamamızda yardımlarından dolayı, Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE ve Doç. Dr. Ferhunde ATAY'a UV ölçümlerindeki yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili eşim Yeter SARIOĞLU' ya ve bugünlere gelmemde ve eğitim yaşamım boyunca beni hep destekleyen, her zaman yanımda olan ve moral kaynağım olan değerli AİLEME hürmetlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	IV
SUMMARY.....	V
TEŞEKKÜR.....	VI
İÇİNDEKİLER.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XIII
1. GİRİŞ.....	1
2. YARIİLETKENLER.....	5
2.1 Saf Yarıiletken.....	5
2.2 Yarıiletkenlerde Elektriksel İletim.....	8
2.3. Katkılı Yarıiletkenler.....	9
2.3.1. n Tipi Yarıiletken.....	9
2.3.2. p Tipi Yarıiletken.....	10
2.3.3. p-n Ekleme.....	13
3. SİLİSYUM KRİSTALİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ.....	14
3.1. Silisyum Kristalinin Hücre Yapısı.....	14
3.2. İletkenlik Bandı, Valans Bandı, ve Enerji Bant Aralığı.....	18
3.3. T=0 K deki bir Silisyum Atomu.....	20
3.4. Oda Sıcaklığında Bir Silisyum Kristali.....	20
3.5. Bir Silisyum Kristalindeki Elektronlar ve Deşikler.....	21
3.6. Oluşum ve Birleşim Elektron-Deşik Çifti.....	22
4. BOR KRİSTALİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ.....	27
4.1. Bor Kristalinin Hücre Yapısı.....	27
5. SİLİSYUMU BOR İLE AŞILAMA İŞLEMİ.....	31

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6. BANT ARALIĞININ BULUNMASI.....	32
7. SPEKTROSKOPİ VE ARAŞTIRMADA KULLANILAN YÖNTEMLER.....	35
7.1. Elektromanyetik Işımanın Dalga ve Parçacık Özelliği.....	35
7.2. Moleküler Spektroskopisi.....	36
7.2.1. Moleküllerin uyarılması (Moleküler geçişler).....	37
7.2.2. Moleküllerdeki Elektronların uyarılması (Elektronik geçişler).....	37
7.2.3. Çekirdek spinlerinin uyarılması (Çekirdek spini geçişleri).....	38
7.3. Spektroskopisi Cihazları	39
7.4. Soğurma (absorbsiyon) Spektroskopisinin Esasları	39
7.4.1 Beer-Lambert Yasası.....	41
7.5 UV ve Görünür Bölge Absorbsiyon Spektroskopisi.....	44
7.5.1. Işık Kaynakları.....	44
7.5.2 Dedektörler.....	45
7.5.3. Monokromatörler (Dalga Boyu Seçicileri).....	46
7.6. IR (Kızıl Ötesi) Spektroskopisi.....	47
7.6.1. IR’de Örnek İncelenmesi	50
7.6.2. IR Spektroskopisi Uygulama Alanları.....	50
7.6.2.1. Yapı Bulunması.....	50
7.6.2.2. Kalitatif Analiz.....	50
7.7. X Işımı Spektroskopisi.....	50
7.7.1. Kırınım Doğrultuları.....	53
7.7.2. İdeal Olmayan Şartlar Altında Kırınım.....	55
8. GENEL SONUÇLAR.....	60
8.1. Bor Katkılı Silisyumun FTIR Spektroskopisi.....	60
8.2. Bor Katkılı Silisyumun X Işımı Spektroskopisi.....	61
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	63
EK	
1. Bor Katkılı Silisyumun X Işımı Grafiği	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Altı Atomdan Oluşan Bir Katıda 2S Düzeyindeki Yarılımlar.....	1
1.2. Bir Katıda Elektronlar İçin İzinli ve Yasak Enerji Bölgeleri.....	2
1.3. $T = 0K$ (Mutlak Sıfır) Sıcaklıkta İletim İle Valans Bantlarındaki Elektron Doluluk Durumları ve Bantların Enerji Eksenine Göre Konumları.....	3
1.4. Çekirdekten Uzaklıklarına Göre Enerji Seviyeleri.....	4
2.1. Has Yarıiletkenin Farklı Sıcaklıklardaki İletim ve Valans Bandı.....	5
2.2. Si Kristalinde Elektron-Deşik Oluşumu ve Bunların Bir Elektrik Alanda Hareketleri.....	6
2.3 a) Şematik Band Diagramı b) Elektron Deşik Yoğunluğu.....	7
2.4. Fosfor Katkılı Si Kristali.....	10
2.5. (a) Akseptör Atomuyla Katkılanmış Silisyum Atomunun İki-Boyutlu Gösterimi (b) Akseptör Atomunun Enerji Seviyesi.....	11
2.6. Serbest Elektronların Sıcaklık Oluşturması İle Meydana Gelen Hareket.....	12
2.7. p-n Eklemine Denge İletimi.....	13
3.1. (a) Silisyum Birim Hücre (Elmas Kristal Yapılı) (b) Silisyum Küp Tetrahedral Birim Hücre.....	14
3.2. Silisyum Kristalinin İki Boyutlu Gösterimi.....	16
3.3. Silisyumun Kristal Yapısı ve Çeşitli Düzlemlerdeki Atomik Yoğunluk.....	16
3.4. Silisyumda Bulunan İki Yüzey Merkezli Kübik Hücre.....	17
3.5. Silisyum Kristali Birim Hücresinde Tetrahedral Bağlar.....	17
3.6. Elektron Enerji Seviye Numarasına Bağımlı Silisyum Atomları Arasındaki İnteratomik Uzay.....	19
3.7. Valans Bandının İçindeki Bir Boşluk ile Meydana Gelen Serbest yada İletkenlik Elektronu.....	21
3.8. Oluşum ve Birleşim.....	22
6.1. İzole Atomlarda Foton Emilimi.....	32
6.2. Yarıiletkenlerde Foton Absorbsiyonu.....	33
6.3. Deneysel Düzenek.....	34
7.1. Tipik Enerji Düzey Diyagramı.....	41
7.2. Enerji Düzey Diyagramında Özel Enerji Geçişlerinin Arasında İlişki	42

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.3. Absorbans Tayfi Grafiği.....	43
7.4. Örnek Kabına Gelen Işıklar.....	43
7.5. Bir Spektrometrenin Temel Bileşenleri.....	44
7.6. D ₂ , W, H ₂ ve Xe, Lambalarının Yaydıkları Işımanın Spektrumları	45
7.7. (a) Cornu ve (b)Littrow Türü Prizmalarda Dalga Boyu Seçimi.....	47
7.8. Moleküllerde Eğilme Bükülme Hareketleri	48
7.9. Elektromanyetik Işımların Sınıflandırılması.....	49
7.10. Uyarılmış İç Kabuk Elektronları.....	52
7.11. X Işını Spektrometresi.....	53
7.12. (a) Bir Birinci Mertebeden 100 Yansımasının ve (b) Bir Birinci Mertebeden 200 Yansımasının Denkliği.....	54
7.13. Yol Farkının İzafi Faz Üzerine Tesiri.....	56
7.14. Kristal Büyüklüğünün Difraksiyon Üzerine Etkisi.....	57
7.15. Zerrelerin Çok Küçük Olmasının Difraksiyon Eğrisine Tesiri.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge-1. Farklı Enerji Seviyelerindeki Silisyum Atomu	20
Çizelge-2. Silisyumun Kristal Özellikleri.....	23
Çizelge -3. Silisyumun Band Yapısı Özellikleri.....	23
Çizelge -4. Silisyumun Termik Özellikleri.....	24
Çizelge -5. Silisyumun Elektriksel Özellikleri.....	25
Çizelge -6. Silisyumun Mekanik Özellikleri.....	26
Çizelge -7. Düzlemler Arası Açılar.....	26
Çizelge -8. Borun Kristal Özellikleri.....	28
Çizelge -9. Borun Termal Özellikleri.....	29
Çizelge -10. Borun Elektriksel Özellikleri.....	30
Çizelge -11. Borun Doğal İzotopları.....	30
Çizelge -12. Spektroskopi Tipleri ve Enerji, Frekans, Dalgaboyu Değerleri.....	49
Çizelge -13. X ışını Difraksiyon Grafiği Sonuçları.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
E	Elektronun enerjisi
E_0	Serbest elektronun enerjisi
E_g	Enerji bant aralığı
E_F	Fermi enerjisi
k_B	Boltzman sabiti
\vec{v}	Hız vektörü
\vec{F}	Dış kuvvet
N^+	İyonize donör konsantrasyonu
N^-	İyonize akseptör konsantrasyonu
μ_d	Sürüklenme mobilitesi
μ_H	Hall mobilitesi
σ	İletkenlik
n_0	Elektron konsantrasyonu
N_a	Akseptör atomik konsantrasyonu
n	Birim hacim başına elektronların konsantrasyonları
p	Birim hacim başına deşiklerin konsantrasyonları
n_i	Saf taşıyıcı konsantrasyonları
E_a	Akseptör enerji seviyesi
ΔE_{av}	Akseptör iyonlaşma enerjisi
E_v	Valans enerji seviyesi
E_c	Boş enerji seviyesi
$\langle E \rangle$	Bir elektronun, T sıcaklığındaki ortalama enerjisi
D^*	Termik dengede difüzyon (yayılma)
Q^*	Difüzyonun aktivasyon enerjisi
A	Absorbans
T	Geçirgenlik (Transmittans)
I_0	Işık şiddeti

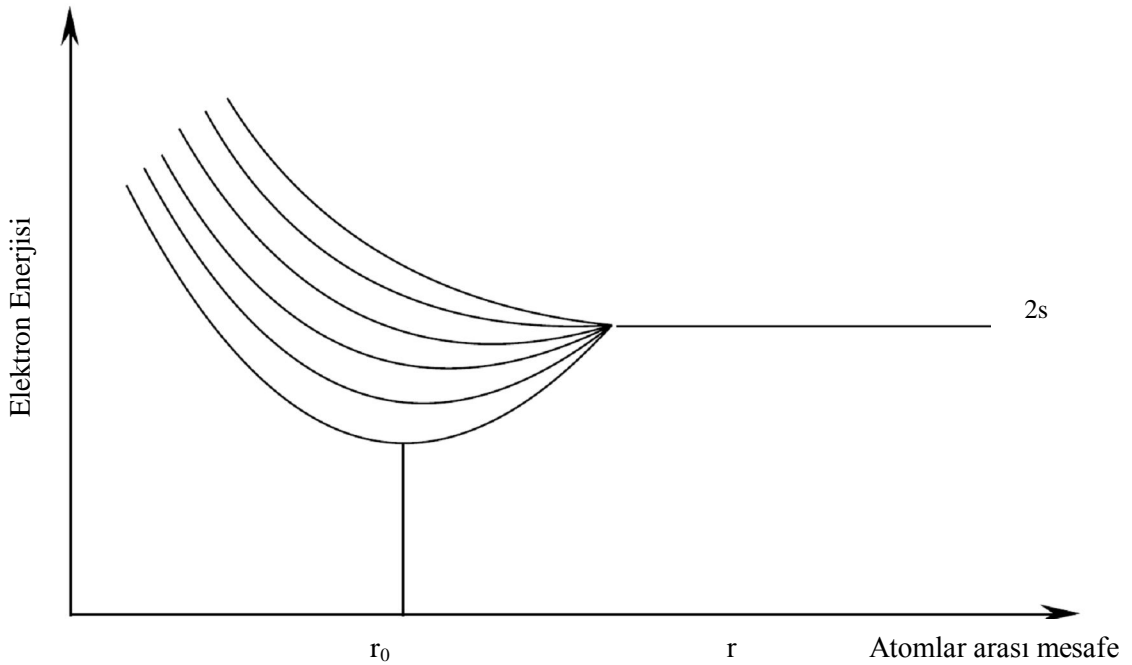
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
I_t	Numuneye geçen ışığın şiddeti
d	Düzlemler arası uzaklık
E_1	Absorpsiyondan önce molekülün enerji düzeyi
E_2	Absorpsiyon ile ulaşılan bir enerji düzeyi
a	Hücre uzunluğu
c	Eksen uzunlukları
UV	Ultraviyole

1.GİRİŞ

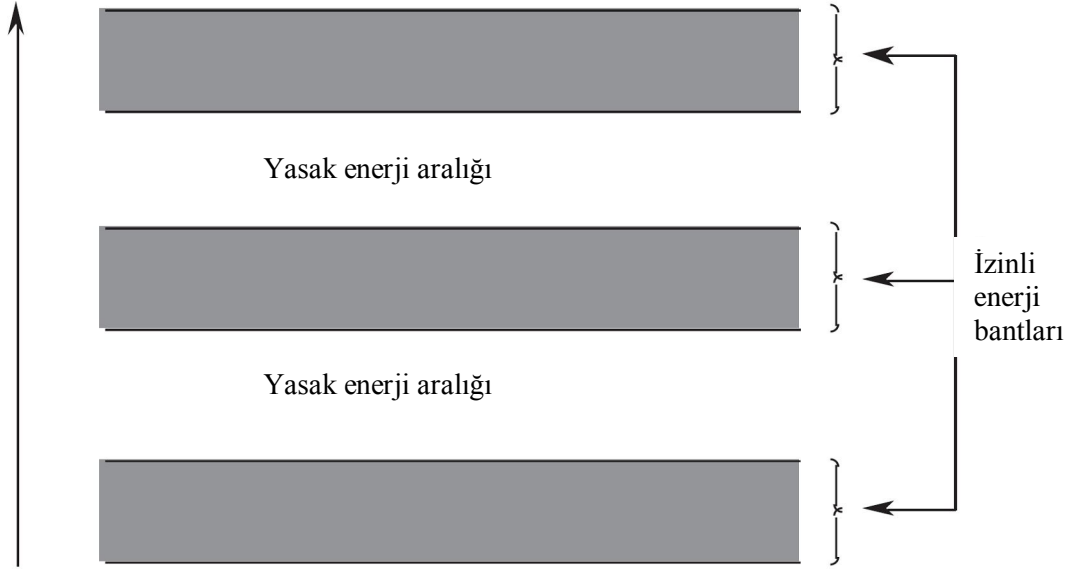
Özdeş atomlar birbirlerini etkilemeyecek kadar uzak mesafelerde ise, elektronik enerji düzeyleri birbirlerinin aynısı olur. Bu atomlar birbirlerine yaklaştırıldıklarında etkileşmeye başlarlar. Yani, atomlardaki elektronların yerleşmeleri için kullanılan Pauli dışarlama ilkesi etkisini göstermeye başlar. Bu ilkeye göre nasıl bir atomda aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz ise, katı içindeki elektronlardan da aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz.

Katı ne kadar büyük olursa olsun bu kural geçerlidir. Dolayısıyla, atomlar birbirlerine yeteri kadar yaklaştıklarında Pauli dışarlama ilkesine göre atomik enerji düzeylerinde farklılıklar, yani yarılmalar meydana gelecektir. Bu durum 2s seviyesi için aşağıda gösterilmiştir [1].



Şekil 1.1. Altı Atomdan Oluşan bir Katıda 2s Düzeyindeki Yarılmalar [1, 2].

Atomlar arası mesafenin $r = r_0$ olduğu değerde, Şekil 1.1, 2s enerji düzeylerinin alt ve üst sınırlarını sabitmiş gibi kabul ettiğimizde, bu sınırlar arasına katıya ilave edilecek her bir elektron için bir enerji çizgisi oluşur. Eşit aralıklı olarak çizilen bu oluşum enerji seviyeleri birbirlerine o kadar yaklaşır ki; artık çizgiler ayırt edemez hale gelir.



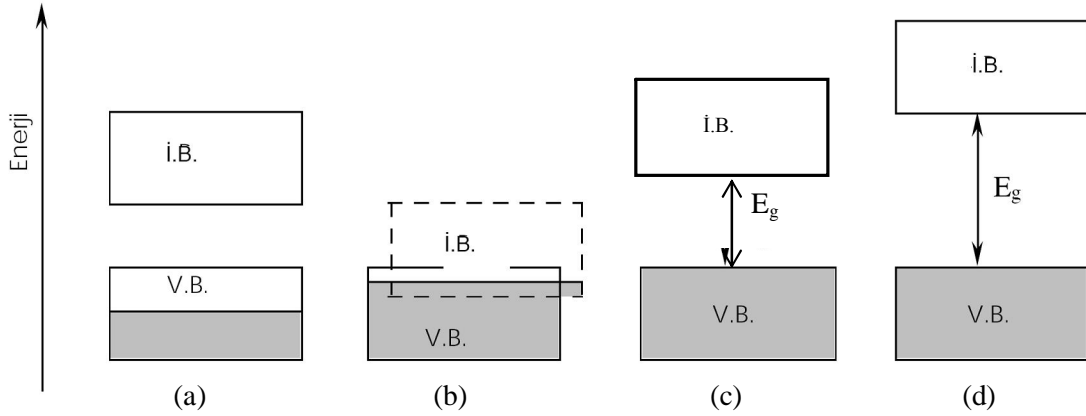
Şekil 1.2. Bir Katıda Elektronlar İçin İzinli ve Yasak Enerji Bölgeleri [1].

Bantlar elektronlarla doldurulurken, elektronlar, her bir enerji düzeyinde iki elektron bulunacak şekilde, bandın en altından itibaren yerleşmeye başlar. İç bantlar tamamen doludur. Atomların valans elektronları kimyasal olaylarda nasıl önemli rol oynuyorsa, katıların valans bandı da fiziksel olaylarda da önemli rol oynarlar. Bu bant katıya bağlı olarak kısmen dolu veya tamamen dolu olabilir (Şekil 1.2.). Silisyum (Si) atomlarından meydana gelmiş katıda, valans bandı tamamen doludur. Katılarda valans bandının yukarısında ve bazen de valans bandıyla kısmen örtüşen boş bir bant daha vardır. Elektronlar geldiklerinde yerleşebilecekleri enerji düzeyleri olan bu boş banta iletim bantı denir. Bu bant, elektriksel iletimde çok önemli rol oynamaktadır. Valans bandı ve iletim bandının değişik konumları Şekil 1.3.' de gösterilmiştir [1].

Yüklü parçacıklar elektrik yüklü pozitif veya negatif olan parçacıklardır. Bunlar, elektron, deşik ve iyonlardır. Uzayda, buldukları bir konumdan başka bir konuma hareket edebilen yüklü parçacıklara serbest yüklü parçacıklar denir. Bir potansiyel fark altında, bu parçacıkların hareketleri de bildiğimiz elektrik akımını meydana getirmektedir. Şekil 1.4'de çekirdekten uzaklıklarına göre enerji seviyeleri görülmektedir.

Katılarda yüklü parçacıkların (elektronların) hareket edebilmeleri için onların gidebilecekleri bir enerji düzeyinin boş olması gerekir. Başka bir deyişle; elektronlar boş bir enerji düzeyi varsa hareket edebilirler, aksi halde hareket edemezler. Buna göre, eğer bir bant dolu ise gerilim uygulansa bile elektronlar hareket edemeyecektir. Yani, dolu bir bantdaki

elektronlar akıma katkıda bulunamayacaklardır. Boş bantta da elektron olmadığı için akım da oluşmaz.



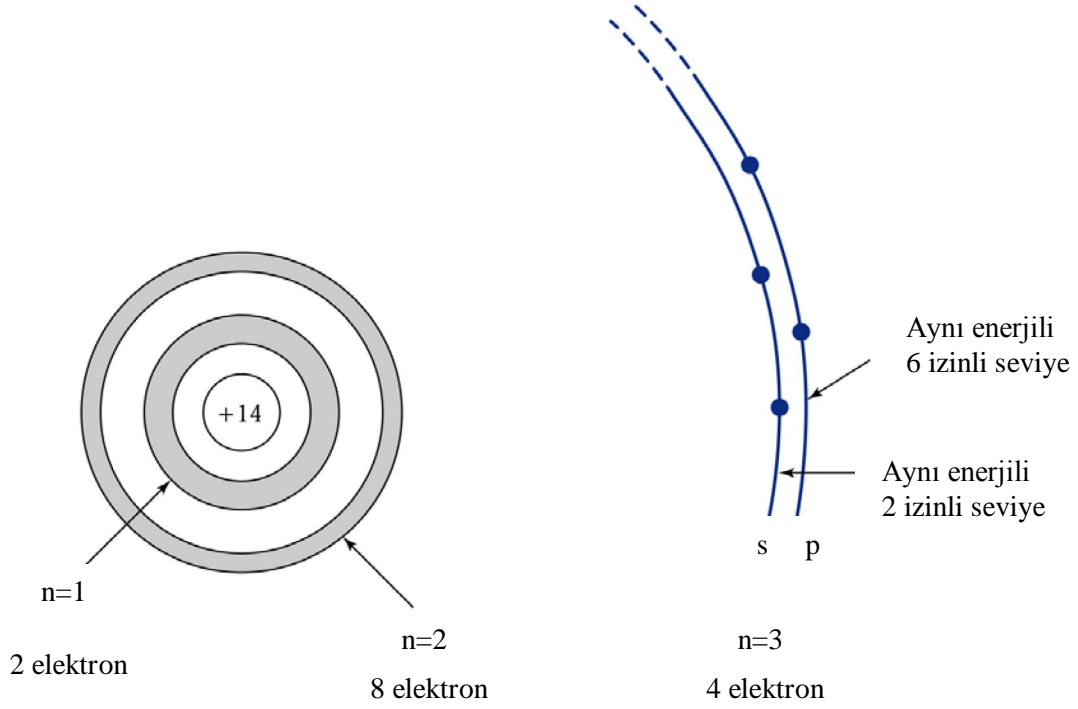
Şekil 1.3. T = 0K (Mutlak Sıfır) Sıcaklıkta İletim İle Valans Bantlarının Doluluk Durumları ve Enerji Eksenine Göre Konumları, (a) metal (b) yarı metal (c) yarıiletken (d) yalıtkanı ifade eder

Şekil 1.3.a'ya dikkat edilecek olursa bant dolu değildir ve elektronun gidebileceği bir enerji düzeyi bantta mevcuttur. Bu durumda elektronun hareket etmesine bir engel yoktur ve en küçük potansiyel farklarında bile, sıcaklık ne olursa olsun elektrik akımı ölçülebilir. Bu tür banta sahip olan katılar metallerdir, bilindiği gibi elektriği çok iyi iletirler.

Şekil 1.3.b görülen katılarda valans bandının tamamen dolu ve iletim bandının da tamamen boş olması gerekir. Ancak,elektronlar en düşük enerji düzeyinde bulunacaklarından kendi enerji düzeylerinden daha düşük enerjili olan boş enerji düzeylerine yerleşirler. Böyle bir yapıda da iletim bandının alt kısmını ile valans bandının üst kısmı örtüştüğünden, dolu olmasını beklediğimiz valans bandın üst kısmındaki elektronlar, boş olan iletim bandının alt kısımlarına geçerler. Bu durumda da elektronların hareket edebilmeleri mümkündür. Bunlar da elektriği iletirler ancak geçiş yapan elektron miktarının az olması sonucu, metallere kadar iyi iletmezler. Bunlar yarı metal olarak adlandırılırlar [3].

Şekil 1.3.c ve d şekillerinin arasındaki tek fark, iletim bandı ile valans bandı arasındaki E_g ile gösterilen yasak enerji aralığının birinde küçük, diğerinde büyük olmasıdır. E_g için kesin bir sınır olmamasına rağmen, E_g 'nin 3 eV'tan küçük değerlerine sahip katılara yarıiletken, bu değerden büyüklerine sahip olan katılara da yalıtkan adı verilmektedir. Her iki katı için de, valans bantlarının tamamen dolu ve iletim bantlarının da tamamen boş olması sonucu elektriği

iletmeyeceğini söyleyebiliriz. Bu yarıiletkenlerin mutlak sıfır sıcaklıktaki durumları için kullanılır. Oda sıcaklığında (300 K) durum biraz farklıdır. Ortamdan, E_g kadar enerjiyi temin



Şekil 1.4. Çekirdekten Uzaklıklarına Göre Enerji Seviyeleri [4]

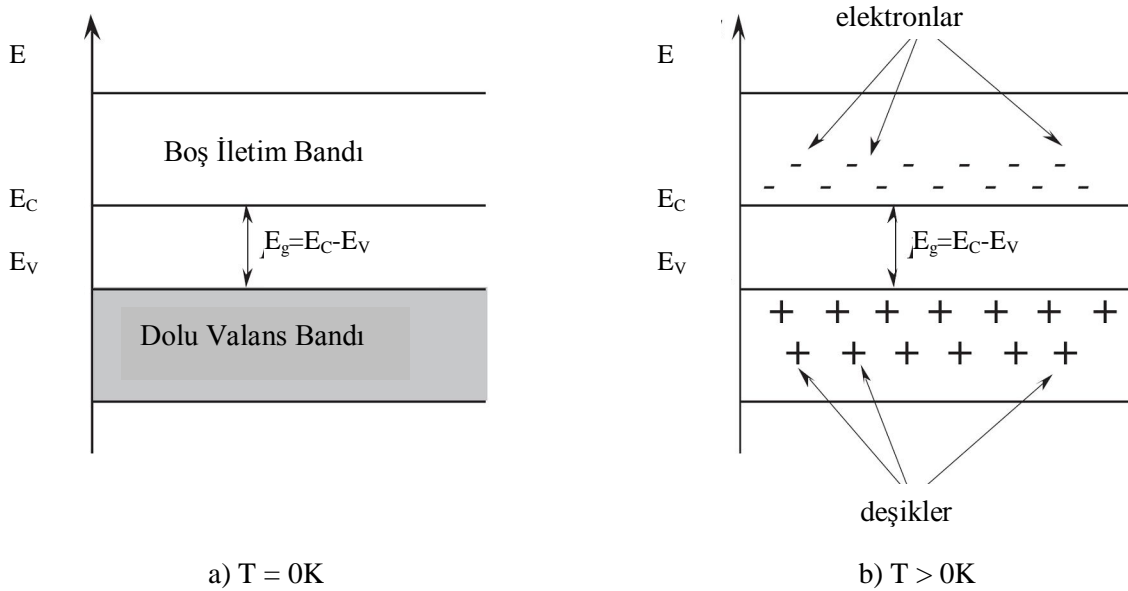
eden valans bandındaki bir kısım elektronlar iletim bandına geçebilirler. Bu durumda hem iletim bandında hem de valans bandında elektron hareketi gözlenir. Yarıiletkenlerde gözlenebilen bu elektron hareketini yalıtkanlarda gözlemek çok zordur [4].

2.YARIİLETKENLER

Yarıiletkenlerin en önemli özelliği, yasak enerji aralıklarının içlerine katılan uygun miktarlardaki atomlarla elektriksel iletkenliklerinin önemli ölçüde değiştirilebilmesidir [1].

2.1. Saf Yarıiletkenler

$T=0K$ ve $T>0K$ sıcaklıklarında yarıiletkenin enerji band diyagramını inceleyelim. Daha önce de bahsedildiği gibi, $T = 0K$ mutlak sıcaklığında yarıiletkende herhangi bir taşıyıcı hareketi gözlenmez. Ancak; sıcaklık yükseltildiğinde, yasak enerji aralığı kadar bir enerjiye sahip olan bir kısım elektron valans bandından iletim bandına geçer. Bu durumda iletim bandında ve valans bandında (boşalan enerji durumlarından dolayı) iletim gözlenmeye başlar. Doğal olarak iletme katkı, iletim bandındaki elektronlardan ve valans bandındaki boş durumlara geçen elektronlardan gelecektir. Valans bandındaki boş duruma geçen bir elektron, geldiği yerde bir değişik durum bırakacaktır. Tekrar bir başka boş duruma giderse, bu sefer en son olduğu yerde



Şekil 2.1. Saf Yarıiletkenin İletim ve Valans Bandı.

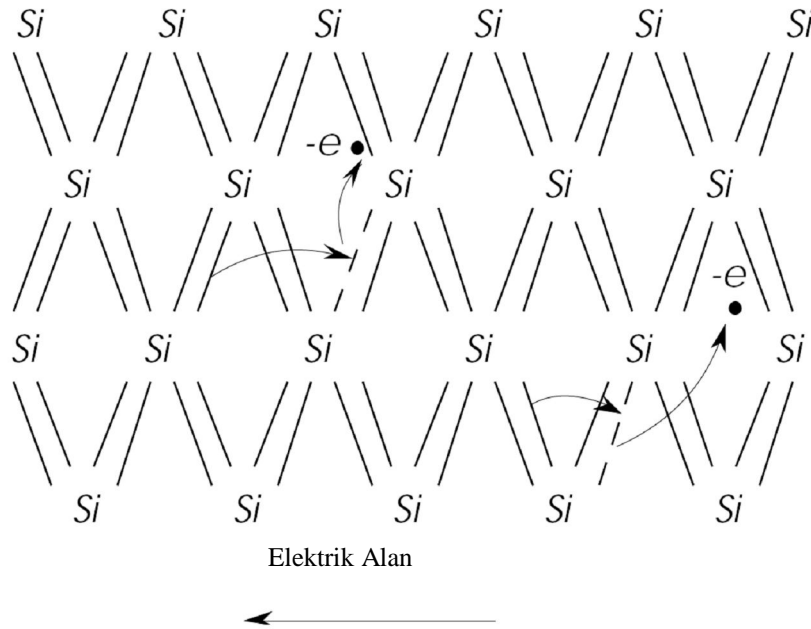
boş durum bırakmış olacaktır. Bu olay, Şekil 2.2' de elektronla boş durumun yer değiştirmesi gibi görülebilir. Elektronu görmezden gelip boş durumun hareketini takip edebiliriz. Bu, elektron hareketine zıt yönde hareket eden yükü ve kütlesi elektron kütlesi kadar olan bir parçacığın tanımlanması imkanını verir. Genel olarak, bu boş durumla ilgili kullanılan kelime, deşik, boşluk veya hol (hole) kelimeleridir. Burada deşik kelimesi kullanılacaktır. Yukarıdaki

açıklamalardan anlaşılacağı gibi, valans bandındaki deşik yoğunluğu ile iletim bandındaki elektron yoğunluğu birbirine eşit olmaktadır. Bu durumdaki yarıiletkenlere, saf yarıiletken denir [3].

Saf bir yarıiletkenin iletkenliği, serbest taşıyıcı sayısının düşük olmasından dolayı düşüktür. Sıcaklığın artmasıyla taşıyıcı yoğunluğu üstel artış gösterdiğinden, yarıiletkenlerin iletkenliklerindeki artış da üstel olmaktadır. Bu bakımdan sıcaklık artmasıyla da görülen azalma iletkenliğin artmasına engel olamamaktadır. Saf bir yarıiletken için iletkenlikten sorumlu taşıyıcıların çoğunluğu ya ısı olarak ya da elektromanyetik ışınım ile oluşturulur. Ayrıca elektrik alanla da oluşturulabilir.

Saf bir yarıiletken için,

$$n=p= n_i \quad (2.1)$$



Şekil 2.2. Si Kristalinde Elektron-Deşik Oluşumu ve Bunların Bir Elektrik Alanda Hareketleri

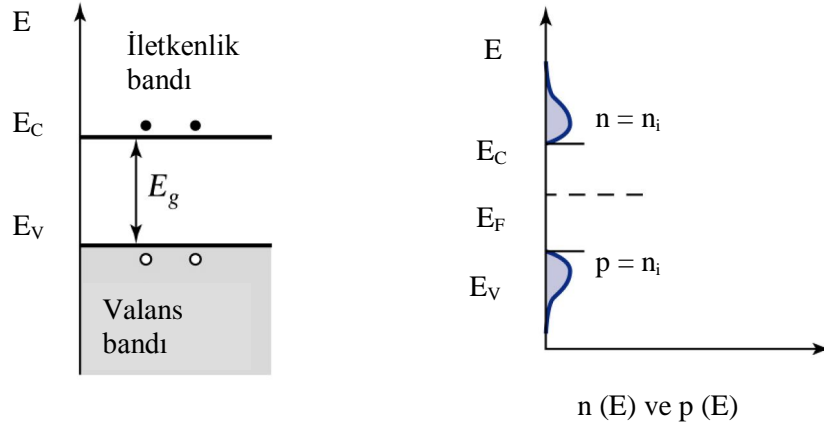
Burada n birim hacim başına elektron konsantrasyonu, p birim hacim başına deşiklerin konsantrasyonları, n_i incelenen yarıiletken için saf taşıyıcı konsantrasyonudur. Yarıiletkenler için kütle etki yasası;

$$n \cdot p = n_i^2 \quad (2.2)$$

olarak verilir. Saf yarıiletkenler için;

$$n = p \quad (2.3)$$

dir. Bu durum elektronun iletim bandına geçerken geride valans bandında bir deşik bırakmasından kaynaklanır. Bu sonuçla bir polar iletme sahip oluruz ve elektron sayısı deşik sayısına eşittir.



Şekil 2.3 a) Şematik bant diagramı b) Elektron ve deşik yoğunluğu [2]

n_i saf taşıyıcı konsantrasyonu yarıiletken materyale ve sıcaklığa bağlıdır. 300K'de silisyum saf taşıyıcı yoğunluğu, $1,4 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ değerine sahiptir. Açıkça, denklemin $n=p=n_i$ olmasından $n \cdot p = n_i^2$ olduğu görülmektedir. Bu denklem saf yarıiletkenler için geçerli olduğu kadar saf olmayan yarıiletkenler içinde geçerlidir [5].

Isısal dengede enerjisi E olan bir yörüngein dolu olma olasılığı (Fermi-Dirac Dağılım Fonksiyonu);

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.4)$$

eşitliği ile verilir. Burada; E_F Fermi enerjisi, k_B Boltzman sabiti, T sıcaklıktır.

2.2. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletim

Akım, yük taşıyıcılarının hızı anlamındadır. Yük taşıyıcılarının yoğunluk sayıları bilinirse, gerçek cihazlarda akan akım hesaplanabilir. Yarıiletken içerisinde yükleri hareket ettiren mekanizmalar sürüklenme ve difüzyondur [6].

Elektronlar ve deşikler uygulanan elektrik alanın etkisi altında hareket ederler. Çünkü alan yük taşıyıcıları üzerine bir kuvvet uygular:

$$\vec{F} = q\vec{E} \quad (2.6)$$

Bu hareketler bir I_d akımı ile sonuçlanır:

$$I_d = nqV_dA \quad (2.7)$$

I_d , sürüklenme akımı; n , birim hacim başına yük taşıyıcılarının sayısı; q , Taşıyıcıların yükü (elektron veya deşik); V_d , yük taşıyıcılarının sürüklenme hızı ve A ise yarıiletken kesitinin alanıdır. Birim elektrik alan başına sürüklenme hızının büyüklüğü olan mobilite ise;

$$\mu = \frac{V_d}{E} \quad (2.8)$$

ile ifade edilir. Mobilitenin birimi SI'da;

$$\mu = \left[\frac{m^2}{Vs} \right] \quad (2.9)$$

olarak kullanılır.

Mobilite; uygulanan elektrik alan altında yük taşıyıcılarının nasıl hareket ettiklerinin bir ölçüsüdür.

Elektriksel iletkenlik;

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p \quad (2.10)$$

n ve p elektron ve deşikler konsantrasyonu, μ_n ve μ_p de sırasıyla mobiliteleridir. Saf yarıiletkenlerde Eşitlik (2.1)'den $n = p = n_i$ olduğu için mobilite;

$$\sigma = ne(\mu_n + \mu_p) \quad (2.11)$$

şeklinde ifade edilir. n tipi yarıiletken için, $n \gg p$;

$$\sigma = ne\mu_n \quad (2.12)$$

p tipi yarıiletken için, $p \gg n$;

$$\sigma = pe\mu_p \quad (2.13)$$

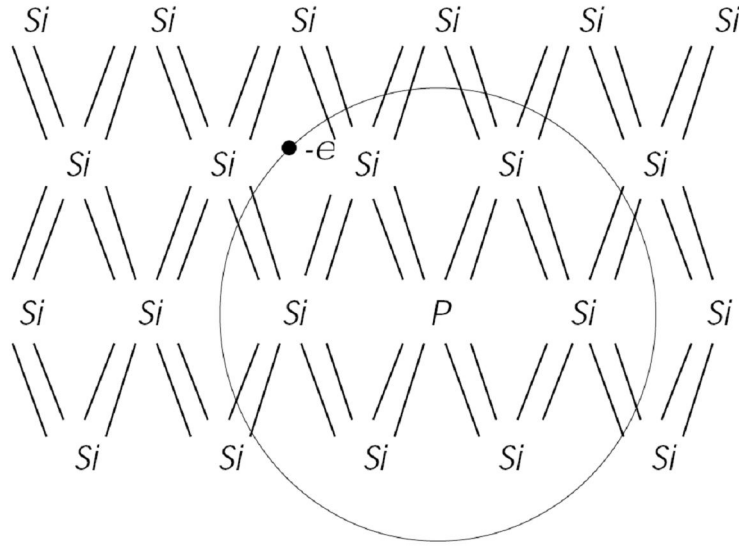
olur [6].

2.3. Katkılı Yarıiletkenler

2.3.1. n-Tipi Yarıiletkenler (Donörler)

Silisyum kristali, Si atomlarının birbiriyle kovalent bağ yaparak, her Si atomunun dört komşusu olacak şekilde oluşur. Silisyum kristalindeki bir Si atomunun yerine Periyodik Tablodaki V. grup elementlerinden, örneğin fosfor (P) atomu katkılıandığında, fosforun, beş dış kabuk elektronundan dördü kovalent bağda kullanılır ve beşinci elektron çok küçük bir enerjiyle (0,04 eV) fosfora bağlı kalır. Bu elektron bu kadarlık enerjiye sahip olduğunda iletim bandına geçer. Bu enerjinin, silisyumun enerji aralığı 1,1 eV değeri ile karşılaştırıldığında ne kadar küçük olduğu görülmektedir [7, 8, 9]. Fosforun bu şekilde beşinci elektronunu vermesi sonucu iletim bandında elektron artışı olurken, valans bantta ise deşik artışı olmayacaktır. Bu şekilde fosfor katkılanarak suretiyle yarıiletkendeki elektron yoğunluğu deşik yoğunluğuna göre daha büyük olmaktadır. Bu tür yarıiletkenlere n-tipi yarıiletken denir. Fosfor gibi ortama elektron veren atomlara da donör (verici) denir.

n-tipi yarıiletkenlerde katkı yoğunluğuna bağlı olarak iletkenlik yükselmektedir. Yani, benzer iki yarıiletken için donör katkı yoğunluğu fazla olanın iletkenliği yüksek olur [1].



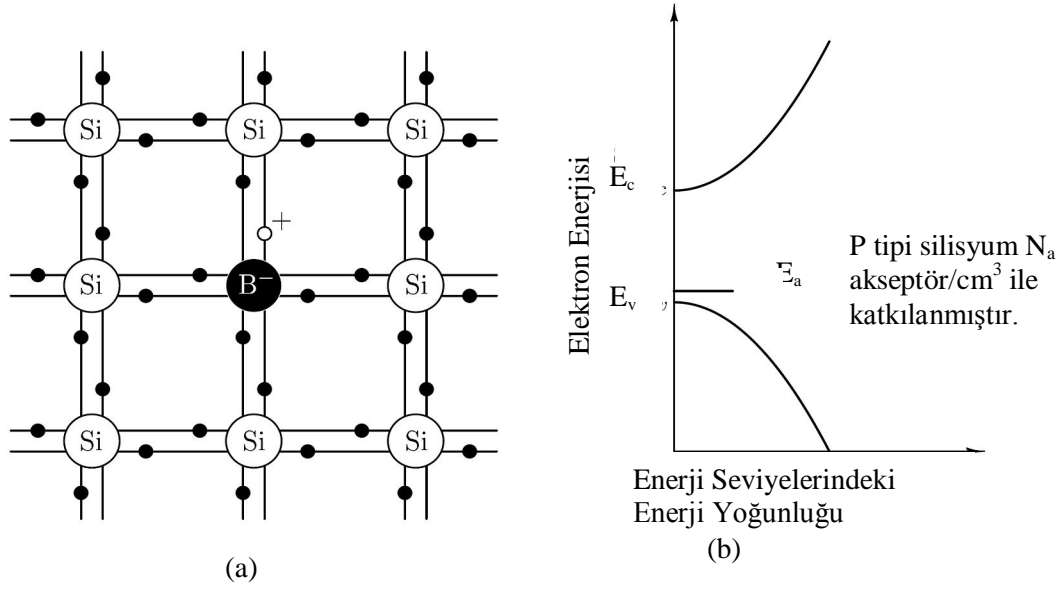
Şekil 2.4. Fosfor Katkılı Si Kristali

2.3.2. p-Tipi Yarıiletkenlik (Akseptörler)

Periyodik tablo III. grup elementlerinden Bor(B), İndium(In), Aliminyum(Al) ve Galyum(Ga) silisyum için sıkça kullanılan akseptörlerdir.

Silisyum kristalindeki bir Si atomunun yerine, Periyodik Tablo'nun III. grup elementlerinden Bor (B) (yaklaşık 100 milyonda 1 oranında) yerleştiğinde, borun üç dış elektronu olması sonucu, Si-B bağlarından birinde bir boş durum açıkta kalır [8]. Daha düşük bor konsantrasyonu katkılama işlemi için yeterli değildir [10]. Bu eksik elektron valans bandından yani Si-Si kovalent bağından bir elektron alınarak doldurulur ve bunun için gerekli enerji oldukça küçüktür (0,04 eV). Bu durumda Bor atomu elektron kabul edici anlamında akseptör adını alır (Şekil 2.5.). Bu şekilde valans bandında deşik oluşurken iletim bandına elektron çıkmaz. Böyle yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken adı verilir. Burada da iletkenlik katkı miktarına bağlı olarak artış gösterir.

Bor atomu ilk enerji seviyesi E_a , maksimum enerji bandı E_v , oda sıcaklığında kolaylıkla E_a durumuna geçer. Bu durumda kristal içinde serbest hareket edebilen pozitif yüklü bir boşluk oluşacaktır. Buradaki akseptör atomu Bor atomudur. Çünkü valans bandındaki bir elektron iyonize negatif $-q$ yükü haline gelmiştir.



Şekil 2.5. (a) Akseptör atomuyla katılanmış silisyum atomunun iki-boyutlu gösterimi, (b) Akseptör atomunun enerji seviyesi [11].

Silisyumda her yüzey akseptörü, valans bandına bir deşik olarak katkıda bulunur. Silisyum içindeki akseptör konsantrasyonu maksimum değeri $1,0 \times 10^{20}$ akseptör atomu/cm³ tür. Katkılama yöntemi konsantrasyon artışı sağlar. Bu Silisyum içindeki deşik konsantrasyonunu 10 kata kadar arttırabilir.

Bor katkılı bir silisyum kristalinin iki boyutlu ve sonuçtaki enerji durumu Şekil 2.5.'te gösterilmiştir. Genel olarak, eğer N_a konsantrasyonlu akseptör atomları bir silisyum kristaline katkılanırsa, bütün akseptör atomları T iyonize sıcaklığında olmayacaktır. Bu durumda akseptör atomları iki farklı gruba ayrılır: N_a^- (iyonize akseptör/cm³) ve N_a^0 (iyonize olmayan akseptör/cm³) öyle ise;

$$N_a = N_a^0 + N_a^- \quad (2.14)$$

olduğundan oda sıcaklığında karşı konulamaz çoğunlukta akseptörler iyonize olur [9].

$$N_a^-(300K) \approx N_a \quad (2.15)$$

Akseptörlerin silisyum sıcaklığı, bir elektronun azalan ortalama enerjisi muhtemel elektronun valans bandından bor atomlarının azalan enerji seviyelerine geçecektir. Öyle ise iyonize olmayan akseptörlerin N_a^0 düşük sıcaklıktaki konsantrasyonu artacak ve iyonize

akseptörler N_a^- azalacaktır. $t=0$ anında elektron valans bandının enerjisi 0, muhtemelen akseptörler iyonize olmamaktadır ve $N_a^- (0 K)=0$.

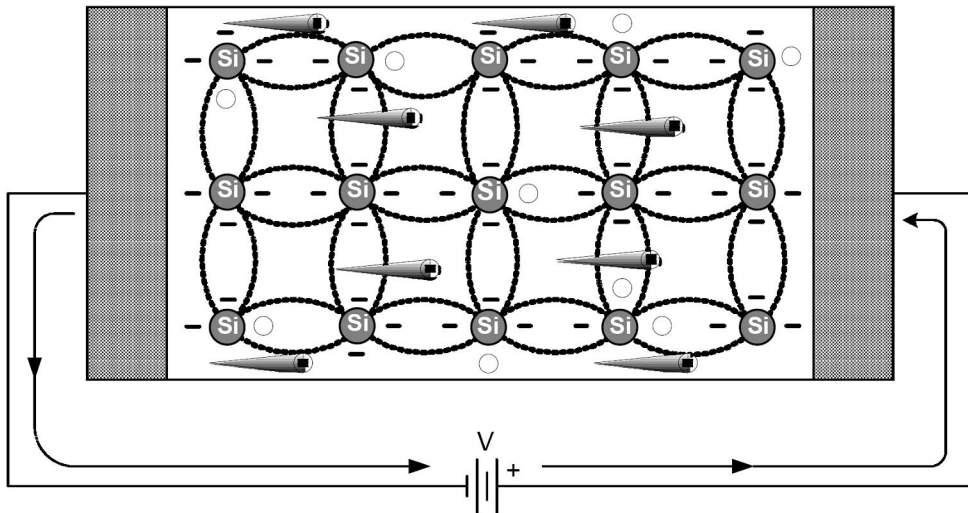
Akseptör iyonizasyon enerjisi şöyle tanımlanır:

$$\Delta E_{av} = E_a - E_v \quad (2.16)$$

Burada E_a akseptör enerji seviyesi ve E_v valans enerji seviyesidir. Deneysel sonuçlara göre silisyum içindeki akseptörlerin iyonizasyon enerjisi bor için 0.045eV dir [29,33].

Yarıiletkenlerin iletkenliklerinin en düşük olduğu durum onların saf özellik gösterdiklerinde görülür. n-tipi veya p-tipi bir yarıiletken saf yarıiletkene dönüştürülebilir. Örneğin n-tipi bir yarıiletken akseptörler ile katlanarak saf duruma, biraz daha katkılamakla ise p-tipine dönüştürülebilir. Aynı yarıiletkene donör katkılmaya devam edilirse tekrar saf ve tekrar n-tipi yapılabilir. Yarıiletken teknolojisinde bu işlem çok önemlidir. Çünkü entegre devrelerde devre elemanlarının büyük ve önemli bir kısmı bu şekilde yapılmaktadır. Yarıiletkenler için bir başka önemli nokta da, hangi tip özellik gösterirlerse gösterebilirler, verilen bir sıcaklıkta iletim bandındaki elektron yoğunluğu ile valans bandındaki boşluk yoğunluğunun çarpımı, n_i^2 'ye eşittir.

Saf silisyumun bir kısmına gerilim uygulandığında neler olduğu Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Şekilde iletkenlik bandındaki serbest elektronların negatif uçtan pozitif uca doğru gittikleri görülmektedir. Bu, serbest elektronların hareketinin oluşturduğu akımın bir türüdür. Buna elektron akımı denir.



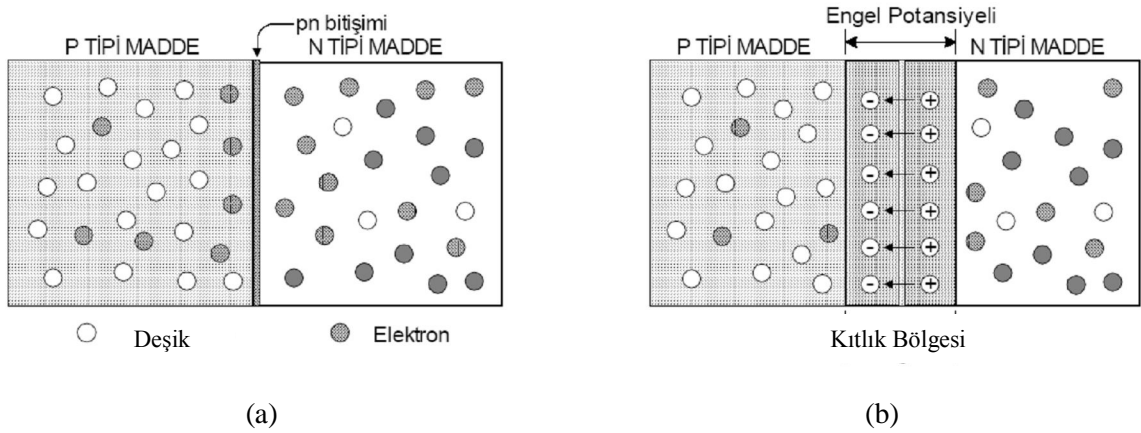
Şekil 2.6. Serbest elektronların uygulanan gerilim ile hareketleri [4].

2.3.3. p-n Eklemi

p tipi yarıiletkende elektron noksanlığı (deşik), n tipi yarıiletkende elektron fazlalığı meydana gelir. Elektron vedeşiklerin hareket yönleri birbirine zıttır.

p ve n tipi yarıiletkenler Şekil 2.7.'de görüldüğü gibi birleştirilsin. Birleşim olduğu anda n tipi yarıiletkendeki serbest elektronlar, p tipi yarıiletkende fazla olandeşikler ile birleşirler. p tipi yarıiletkenlerdeki fazladeşiklerin bir kısmı ise, n tipi yarıiletkene gelip elektronlarla birleşirler. Bu durumda p tipi yarıiletken net bir (-) yük, n tipi yarıiletken ise (+) yük kazanmış olur. Bu olay olurken p tipi yarıiletken (-) yüke sahip olduğundan n tipi yarıiletken elektronlarını iter. Aynı şekilde, n tipi yarıiletken (+) yüke sahip olduğundan p tipi yarıiletkendeşiklerini iter. Böylece p ve n tipi yarıiletkenler arasında daha fazla elektron vedeşik akmasını engellerler. Bu dağılım sonucunda p-n birleşiminin arasında potansiyel engeli denilen bir bölge (katman) oluşur. Bu durum Şekil 2.7.b'de verilmiştir. İletim dengesi sağlandığında katı, p-n birleşiminde iletim elektronu bulunmadığı noktaya kadar genişler.

Şekil 2.7.'de p-n birleşim bölgesinde pozitif ve negatif iyonlarla oluşturulan gerilim engeli görülmektedir. Oluşan bu gerilim engeli; 250 °C'de silisyum için potansiyel engel 0.7 V, germanyum için 0.3 V civarındadır. Bu gerilime diyot öngerilimi denir. Diyot öngerilimi ısıdan etkilenir. Örneğin sıcaklık miktarındaki her 10 °C'lik artış, diyot öngeriliminin yaklaşık 2.3mV azalmasına neden olur.



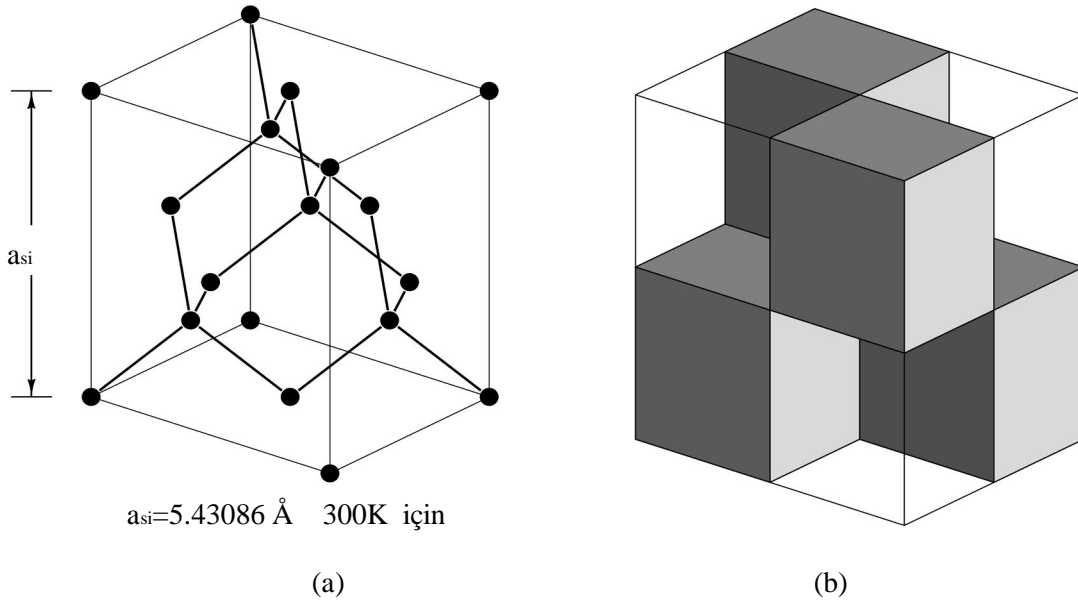
Şekil 2.7. p-n ekleminin denge iletimi [4].

Diyot öngerilimi çok önemlidir. Çünkü p-n eklemine dışarıdan uygulanan gerilimin oluşturacağı akım miktarının kararlı olmasını sağlar.

3. SİLİSYUM KRİSTALİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

3.1 Silisyum Kristalinin Hücre Yapısı

Silisyum, Si sembolüyle gösterilen, ametal karakterli bir elementtir. Yıldız ve meteorlarda da çok bulunan silisyum, dünya kabuğunun yüzde 27,6 sı gibi büyük bir kısmını meydana getirir. Bir silisyum levha içinde, silisyum bir tek-kristal durumunda bulunur. Atom numarası 14 olan silisyumun elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ şeklindedir [5]. Silisyumda bir kovalent kristal içinde her silisyum atomu 4 valans elektronunu en yakın dört komşu atomuyla paylaşır. Sonuç olarak, kristal yapısı tetrahedral yapıya sahiptir. Bir silisyum atomu her bir tetrahedronun ve çevresindeki dört en yakın komşu silisyum atomlarının merkezine yerleşmiştir. Oda sıcaklığında herhangi silisyum atomunun ve dört en yakın komşu atom arasındaki mesafe 2.3516 \AA 'dur [11, 5]. Silisyumun kristal yapısı elmas hücre yapısına benzer ve bir kristalin şekli de karbonu andırmaktadır. Silisyumun kristal yapısı Şekil 3.1.'de gösterilmektedir. Silisyumun tekrarlanan birim hücre görünümü Şekil 3.1.(a)'da x, y ve z yönlerinde gösterilmiştir. Silisyum tetrahedral, bütün birim hacmini doldurmaz. Fakat sadece Şekil 3.1. (b)'deki gibi küp yapılarını oluşturur.



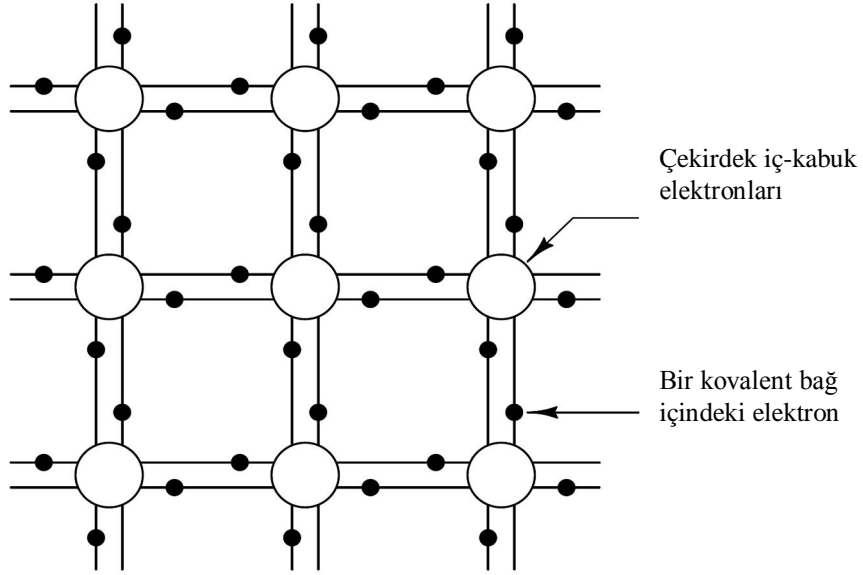
Şekil 3.1. (a) Silisyum birim hücre (elmas kristal yapılı), (b) Silisyum küp tetrahedral birim hücresi [11].

Si tek kristaller genelde, iki farklı metod ile elde edilir. Hareketli (değişken) bölge ve Czochralski metodu. Tek kristallerin olduğu yüksek saflık -hem p hem de n tipleri- sık sık hareketli bölge metodu ile elde edilir. Bu metod ile elde edilen Si tek kristallerinin öz direnci $1000 \Omega\text{cm}$ ' den daha az olmasını sağlar. Bu olayda, oksijen gibi safsızlıkların konsantrasyonu ve karbon, $5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ aşmaz. Bu olayda, oksijenin, bir safsızlık olarak erimiş evreden çekilen kristalle birleştirildiği gözlenir. Czochralski silisyumunda oksijen konsantrasyonu, bilinen katkı elementlerini etkiler [12]. O zamanda oksijen konsantrasyonu, 10^{17} - 10^{18} cm^{-3} aralığında artış gösterirken kristal öz direnci de yaklaşık, 10 - $20 \Omega\text{cm}$ 'ye kadar düşer [13].

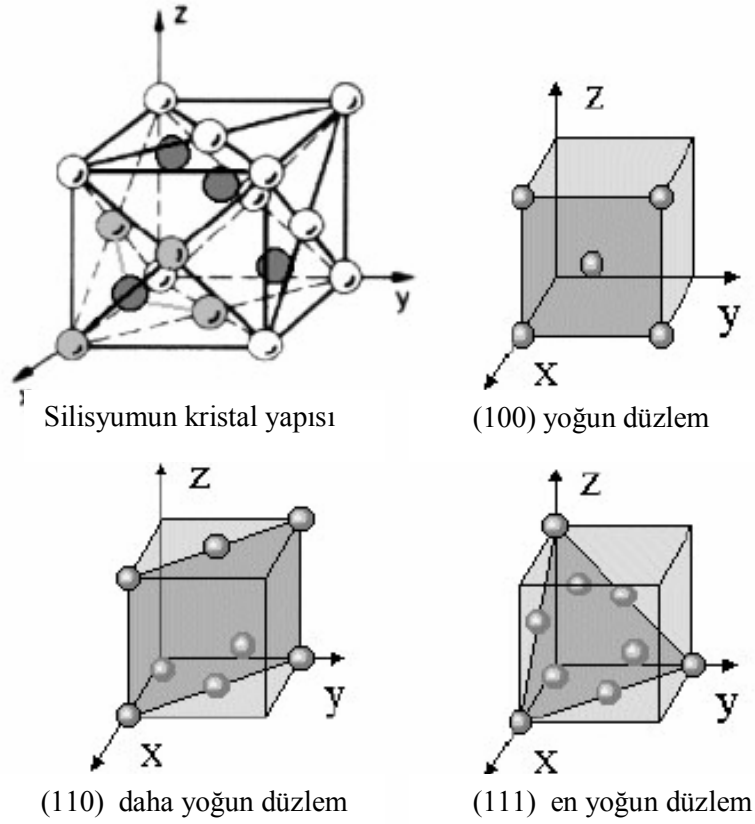
Kombinasyon içinde silisyum atomları ile elmas hücre yapısı düzeni ve sonuç olarak silisyum kristali içinde enerji minimumdur. Bu nedenle silisyum kristali oda sıcaklığında termal-kararlılık yapısındadır. Bunlardan yola çıkarak Silisyumun fiziksel özellikleri üç boyutlu (3D) Şekil 3.1 ve iki boyutlu (2D) olarak Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. İki boyutlu gösterimde silisyum kristalinin iyon çekirdeği ve valans elektronları, her silisyum arasında ve en yakın dört komşu arasında kovalent bağı bulunmaktadır. Her iyon çekirdeği, iç-kabuk elektronları tarafından çevrelenen bir çekirdekte oluşmaktadır. Böylece her silisyum kristali elektriksel olarak nötr, iyon çekirdeği $+4q$ yüküne sahip olmalı ki sonuç olarak çekirdekte $+14q$ ve $-10q$ iç-kabuk elektronlarından, dört elektron kovalent bağı dolduran toplam yükü $-4q$ olsun. q büyüklüğündeki bir elektronun yükü ($q=1.6 \times 10^{-19} \text{ c}$) dür. Temel q yükü pozitif olarak kabul edilir ve bir elektronun yükü $-q$ dür [11].

Silisyumda yüzey merkezli kübik hücredeki ikinci değişiklik ikinci hücre çeyrek bir hacim boyunca çıkarılarak köşegen olur. Silisyumun 4 valans elektronu $n=3$ enerji seviyesinde bulunmaktadır. Bir Silisyum kristalinde elmas yapıları kübik birim hücre içinde sp^3 valans orbitali bulunmaktadır [5].

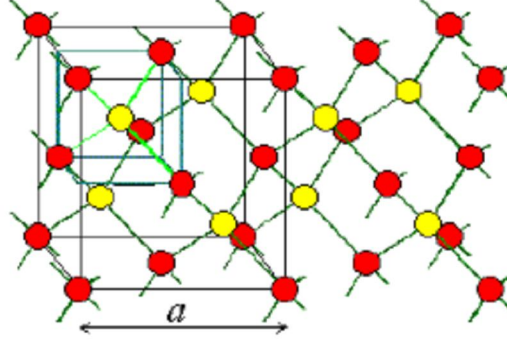
Silisyumda (111) yüzeyi en yüksek atom yoğunluğuna sahiptir. Silisyum atomlarının (111) yüzeyi 3 atomun altında bağlı, bir yüzey aşağıdadır ve atomlarının (100) ve (110) yüzeyleri iki atom altta ve iki yüzey üzerindedir [14].



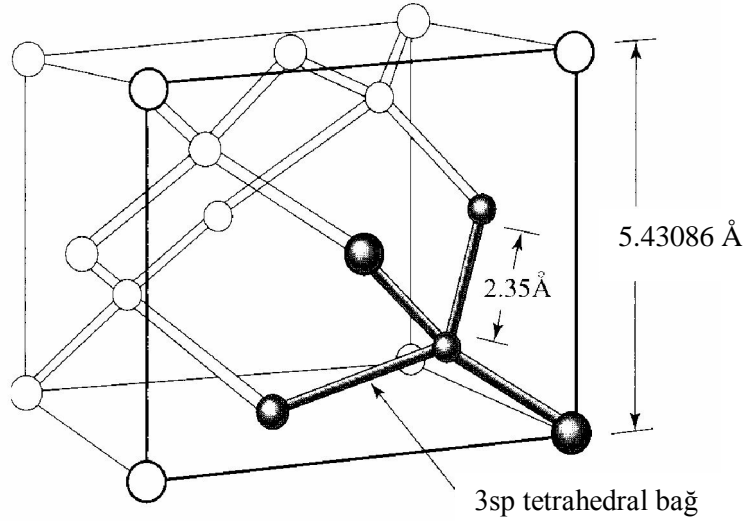
Şekil 3.2. Silisyum kristalinin iki boyutlu gösterimi [11].



Şekil 3.3. Silisyumun kristal yapısı ve çeşitli düzlemlerdeki atomik yoğunluk [15]



Şekil 3.4. Silisyumda bulunan iki yüzey merkezli kübik hücre [14]



Şekil 3.5. Silisyum kristali birim hücresinde tetrahedral bağlar [5]

Si(100) yüzeyi, bir ters kesme açısıyla sözde düz bir yüzeyin olduğu kusurdur, θ yaklaşık olarak 0° , (100) eksenine göre, kademeler ve yontulmuş elmas görünümü içerir [16]. Si-28, Si-29 ve Si-30 olmak üzere üç kararlı izotopu ve dört radyoaktif izotopu bilinmektedir. Kimyasal yönden aktif bir element değildir.

Kullanılma alanı olarak silisyumun elektrik sanayiinde önemi büyüktür. Saf silisyum, bor, galyum, fosfor ve arsenik ile doyurularak transistör, diyod ve diğer yarıiletkenlerin imalinde kullanılır.

3.2. İletkenlik Bandı, Valans Bandı ve Enerji Bant Aralığı

Silisyum içindeki elektronların özellikleri tanımlanır, Schrödinger denklemi bu elektronlar için çözülebilir. Bir kristal örgüde elektronların hareketine Schrodinger denkleminin uygulanması, katıhal fiziği çalışmalarının temel noktasıdır. Bu sonuçlar altında dejenere enerji seviyesi yüzünden silisyum kristali içindeki büyük numaralı silisyum atomları, her enerji seviyesi için silisyum içindeki elektronlarla birleşir. Bir silisyum atomu büyük numaralı yardımcı enerji seviyelerinden ayrılır. Bu durum az farklı enerji ile Pauli dışarlama ilkesine uyar, sadece iki elektronlu karşıt spinlerin elektron enerjisi ile dolu olabilir.

Bu sonuçlarla Schrödinger denkleminin çözümlerinden elde edilen silisyum kristali için elektron enerji seviyeleri Şekil 3.6' da gösterilmiştir. Bu şekilde görülen enerjiler Çizelge 2.de izole silisyum atomları enerji seviyeleri için verilmiştir ki, sonsuz uzayda bir hücrenin geniş atomlar arası uzaya sahip olduğu düşünülerek, ayrı daha fazla enerji seviyesi atomlar arası uzayda sonsuzdan a_2 ye sonra a_1 ve en sonunda a ya doğru azalacaktır. Örgü sabiti $a=5.43086 \text{ \AA}$ olduğu zaman silisyum kristali denge konfigürasyonuna ulaşır. Bu silisyum kristali büyük numaralı enerji seviyeleri diğer enerji seviyelerini örter. Bu enerji seviyeleri enerji menzili içindeki enerji bandları ve enerji band boşlukları denilen enerji seviyeleri olmaktadır.

Silisyum oda sıcaklığında atomik uzaklığı 2.3516 \AA dur. Enerji bandı ise $E=0$ 'a yakın, iletim bandını çağrıştırır. İletim bandı içindeki enerji seviyeleri $E= -4.05 \text{ eV}$ dan $E=0$ a enerji menziline sahiptir. $-5.17 \text{ eV} < E < -4.05 \text{ eV}$ arasında enerji seviyesi bulunmaz. Bu enerji bant aralığı silisyum enerji bant aralığı E_g , yi oluşturur ve bu değerler oda sıcaklığında $E_g(300K) = 1.124 \text{ eV}$ ' dur. Enerji bandı, enerji bant aralığının aşağısında valans bandını çağrıştırır. Bu enerji seviye menzili -17.17 eV dan -5.17 eV arasındadır. İletim bandındaki enerji düzeyleri E_c den daha aşağıda, valans bandı enerjisi ise E_v nin daha üzerindedir. Bu enerjiler arasındaki fark silisyum enerji bant aralığının oluşmasını sağlar.

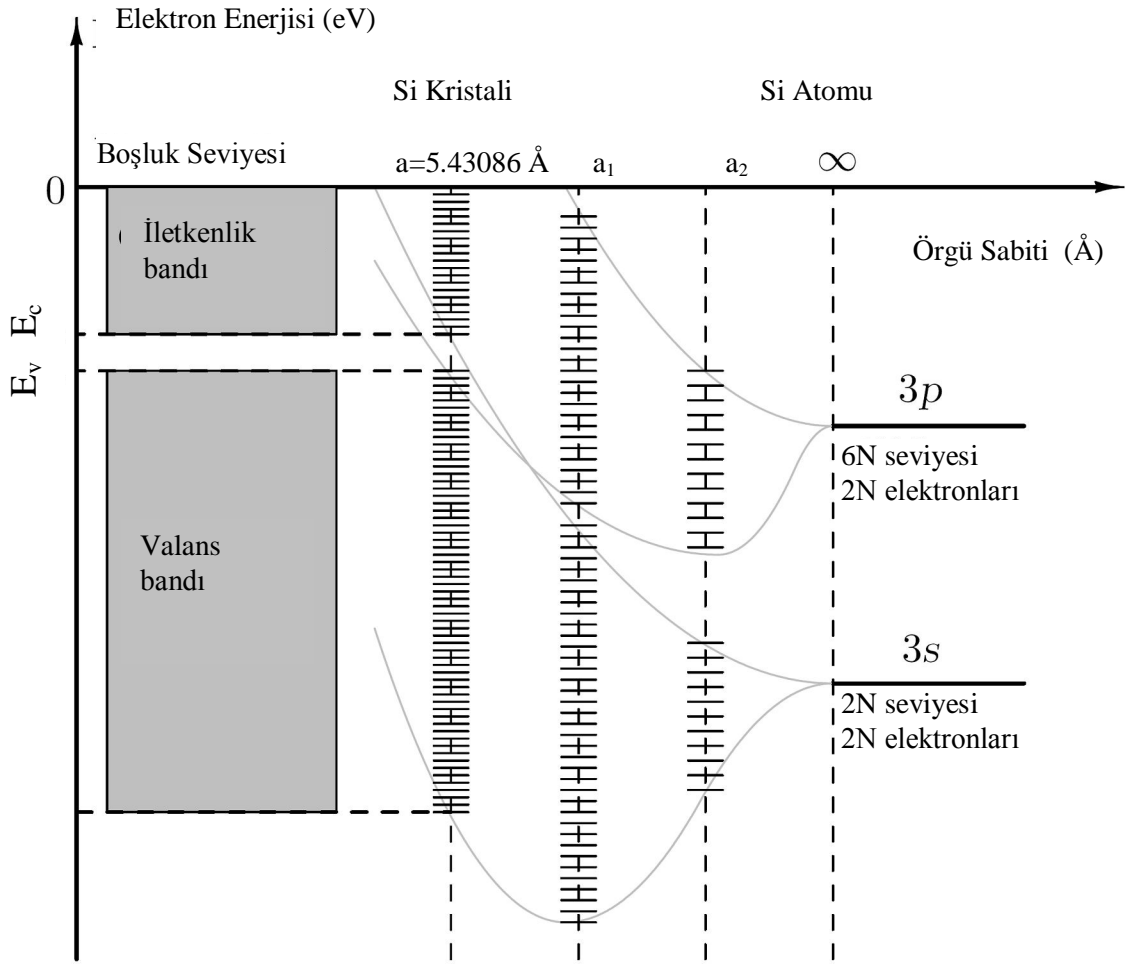
$$E_g = E_c - E_v \quad (3.1)$$

Bu enerji aralığı, Şekil 3.6' da iletkenlik ve valans bandına bağlı enerji-bant diyagramı olarak gösterilmiştir.

Pozitif y yönü için elektron enerji artışı ve negatif y yönündeki deşik artışına dikkat edilmelidir. Bu yük farkından oluşan elektrostatik potansiyel enerjiye bağlı parçacık yük kutbu

bulunur. y -eksenin pozitif yönünde enerji artış hareketleri olan bir elektron, y -ekseninin negatif yönünde enerji artış hareketleri olan bir deşik vardır.

Sıfır enerjisi atomdan uzak olan bir elektronun enerjisidir. Yani potansiyel enerji silisyum atomundan etkilenmemiştir [11]. Örgü sabitinin, silisyum atomik yarıçapına yaklaşan değerleri bir silisyum atomu için sonsuzdan azaltıldığı gibi, enerjinin seviye numarası yeterli miktardaki artışı belirtir ve yakın aralıklı enerji seviyelerinde grubun enerji bantlarını adlandırır.



Şekil 3.6. Elektron enerji seviye numarasına bağlı silisyum atomları arasındaki uzay

[2].

Çizelge 1. Silisyum atomundaki farklı enerji seviyeleri.

E1s (eV)	E2s (eV)	E2p (eV)	E3s (eV)	E3p (eV)
-1,823.61	-150.84	-108.21	-13.57	-6.53

3.3. T= 0 K deki Bir Silisyum Atomu

Silisyum 0 K' de mükemmel kristal yapıdadır. Her elektronun iç kabuk atomik seviyesi (1s, 2s, ve 2p) ya da valans-bant seviyeleri içindeki kovalent bağlarla doludur. İletim bandının dolu enerji seviyelerinde elektron yoktur. Eğer 0 K' de bir silisyum numunesine bir voltaj uygulanırsa, değerlik bandındaki enerji seviyelerini dolduran elektronlar, bir yalıtkanın elektrik özelliğini gösterir [11].

3.4. Oda Sıcaklığındaki Bir Silisyum Kristali

Eğer sıcaklık, oda sıcaklığına yükseltirse, bir silisyum kristalinin değerlik bandında enerji seviyelerini dolduran elektronlar, termik enerjiyi elde eder. Diğer elektronları ise kovalent bağ içine ve silisyum iyon çekirdeklerine dağılır. Eğer değerlik bandında bir enerji seviyesini işgal eden bir elektronun, oda sıcaklığında valans bandı yeterli enerjiyi elde ederse bu saçılmayla sonuçlanır. Daha sonra iletim bandı enerji seviyelerine geçiş yapabilir. Bir elektronun dolu enerji seviyesi E_v den E_c ye geçiş yapması için gerekli olan enerji E_g kadardır. Diğer bir anlatımla, bir elektronun valans bandından iletim bandına geçmesi için 1.123eV enerjiye ihtiyacı vardır.

Bir elektronun T sıcaklığındaki ortalama enerjisi;

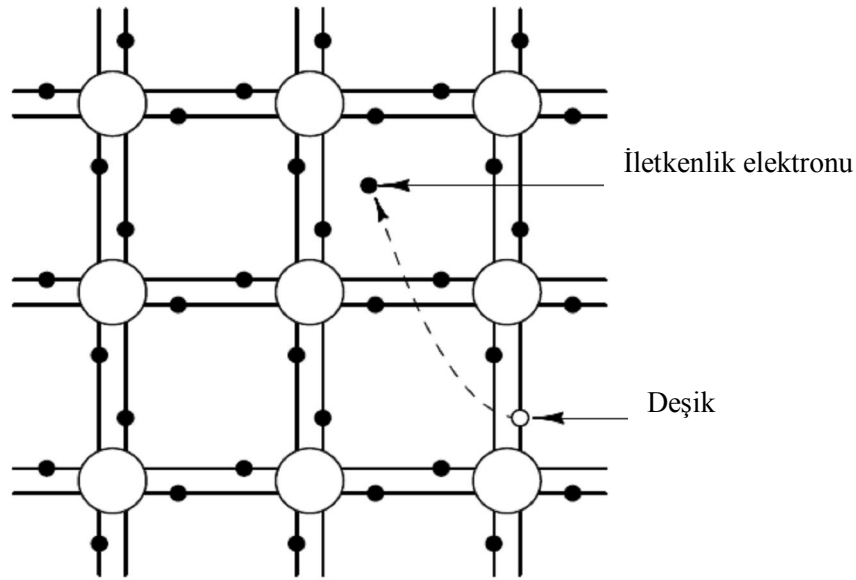
$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (3.2)$$

olarak verilir.

Burada k_B Boltzmann sabiti olup $k_B = 8.62 \cdot 10^{-5}$ eV/K dır. Oda sıcaklığında $T = 300$ K ve $k_B T = 0.025$ eV dur. Bir elektronun oda sıcaklığına uyumu için gerekli olan ortalama enerji Eşitlik 3.2'de verilmiş olup, burada $\langle E \rangle = 0.039$ eV dur. Buradan bir elektronun ortalama enerjisi hesaplanırsa geçiş için gerekli olan minimum enerji ihtiyacından daha düşük bir enerji ile valans bandından iletim bandına geçiş olur [11].

3.5. Bir Silisyum Kristalindeki Elektronlar ve Deşikler

Oda sıcaklığında elektronların dolu enerji seviyelerindeki küçük bir kesri kadarı, valans bandı enerji seviyesinden iletkenlik bandı enerji seviyesine geçer. Elektronlar iletkenlik bandındaki enerji seviyelerini doldurur ve silisyum kristali içinde serbestçe hareket ederler. Böylece bu elektronlara serbest elektronlar ya da iletkenlik elektronları denebilir.



Şekil 3.7. Valans bandının içindeki bir deşik ile meydana gelen serbest ya da iletkenlik elektronu [11].

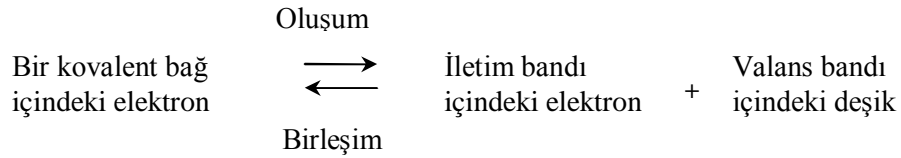
Valans bandı içindeki bir enerji seviyesi önceden bir elektronla doluyken şimdi dolu değildir. Geçişten önce, bu kovalent bağ yeri, elektriksel olarak nötrdür. İletim bandı enerji seviyesine bir elektron geçtiği zaman ve silisyum numunesine de bir voltaj uygulandığında kristal içinde serbest bir elektrik akımı oluşur. Bu geçişle silisyum numunesindeki yük korunmalıdır. $-q$ yüklü bir elektron önceden kristal içindeki nötral durumundan ayrıldığında bu ayrılmanın arkasından oluşan yükün yerine $+q$ yük boşluğu oluşur. Eğer silisyum numunesinde bir elektrik alanı var olursa, kovalent bağ dolu enerji seviyelerinin en yakınındaki elektronlar kolayca boş valans band enerji seviyesi deşiğine geçerler. Çünkü bu geçiş için gerekli olan enerji önemsiz sayılacak derecede küçüktür. Bu geçiş sonucunda kristal içindeki boşluklarda hareketlilik oluşur. Bu pozitif yük dolu olmayan seviyelerde ya da kristal üzerindeki hareketli deşik, ve bu pozitif yük hareketi ile böylece deşiklerde taşınan elektriksel bir akım üretir. Bu noktada iletim bandı içindeki elektronlar iletkenliği sağlar. Valans bandındaki elektronlar bir

diğer valans bandına geçiş yaparlar. Deşikler sadece valans bandında oluşur ve iletim sadece deşikler üzerinden gerçekleşir.

3.6. Oluşum ve Birleşim Elektron-Deşik Çifti

Valans bandındaki bir elektron tarafından, iletim bandında bir enerji durumuna geçişte yeterli termal enerjiyi elde ettiği süreç, termal üretim olarak adlandırılır. Bu üretimde, bir elektron iletkenlik bandına geçer ve valans bandında bir deşik bir elektron-deşik çifti oluşur. Elektron-deşik çiftlerinin oluşumuyla sonuçlanan başka süreçler vardır. Eğer yük numune üzerinde ve ışık enerjisi silisyum enerji band aralığından daha büyükse, elektron-deşik çifti oluşumu optikseldir. Bu yöntem optiksel oluşum olarak bilinir.

İletim bandında bir elektron, iletim ve değerlik bantları ve silisyum atomlarında elektronlarla saçılabilir. Böyle taneciklere enerjinin hepsini uygulamak ve böylece, iletim bandından daha aşağı bir enerji seviyesine hatta valans bandına geçiş yapabilirler. Olayda kaybolan enerji saçılma miktarına bağlıdır. Bunun sonucunda valans bandı enerji seviyeleri doludur. Önceki geçişte dolu değildir ve deşik bulunmalıdır. Bu ters süreç, elektron-deşik çifti rekombinasyonu, birleşim, ya da sadece rekombinasyon olarak adlandırılır. Silisyumda, kristaldeki iletimde bir elektrondan kaybolan enerji, fononlara veya ısıya dönüşür [11]. Oluşum yöntemi ve birleşme tersinir reaksiyon olarak düşünülebilir. Bu durum şu şekilde anlatılır.



Şekil 3.8. Oluşum ve Birleşim

Birleşim yönündeki reaksiyon, kristalden geçiş olduğunda enerji seviyesinden iletim bandına ve bir valans bandının içine elektron enerjisini absorbe eder. Tek üretimin, yer aldığı bir silisyum kristalinde konumlar, tek birleşmenin, yer aldığı onlardan daha aşağı bir sıcaklıkta olmak için beklenir.

Çizelge 2. Silisyumun Kristal Özellikleri [17, 18, 19, 20, 21, 22]

ÖZELLİK	DEĞER	BİRİM
yapı	kübik	
Atomik kütle	28.0855	
Hücre aralığı (a_0) (300K)	0.543086	nm
Yoğunluk (300K)	2.3290	g/cm ³
En yakın komşu uzaklığı 300K	0.235	nm
1 cm ³ içindeki atom numarası	$4.995 \cdot 10^{22}$	
İzotoplar	28 (92.23%) 29 (4.67%) 30 (3.10%)	
Elektron düzeni	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	
Bilinen iyonları	Si ⁴⁺ , Si ⁴⁻	
Kritik basınç	1450	atm
Kritik sıcaklık	4920	°C

Çizelge 3. Silisyumun Band Yapısı Özellikleri [17, 18, 19, 20, 21, 22]

ÖZELLİK	DEĞER	BİRİM
Dielektrik sabiti 300 K	11.9	
Etkin yoğunluk derecesi (iletim, N_c T=300 K)	2.8×10^{19}	cm ⁻³
Etkin yoğunluk derecesi (valans, N_v T=300 K)	1.04×10^{19}	cm ⁻³

Çizelge 3. Silisyumun Band Yapısı Özellikleri (devam) [17, 18, 19, 20, 21, 22]

Elektron ilgisi	133.6	kJ / mol
Enerji aralığı E_g , (300 K)	1.12	eV
Enerji aralığı E_g , (0 K)	1.17	eV
Minimum direkt enerji aralığı (300 K)	3.4	eV
Enerji aralığı(E_{TL})	4.2	eV
Debye uzunluğu	24	um
Taşıyıcı Konsantrasyonu	$1 \cdot 10^{10}$	cm^{-3}
Özdirenç	$3.2 \cdot 10^5$	$\Omega \cdot cm$

Çizelge 4 . Silisyumun Termik Özellikleri [23]

ÖZELLİK	DEĞER	BİRİM
Erime sıcaklığı	1683	K
Kaynama sıcaklığı	2628	K
Spesifik sıcaklık	0.7	J / (g °C)
Termal iletkenliği[300K]	148	W / (mK)
Termal yayılma	0.8	cm^2/s
Termal genleşme, doğrusal	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$^{\circ}C^{-1}$
Debye sıcaklığı	640	K
Sıcaklığa bağlı band aralığı	-2.3	eV/K
Isısal : füzyon/ buharlaşma/atomizasyon	39.6 / 383.3 / 452	kJ / mol

Çizelge 5. Silisyumun Elektriksel Özellikleri [17, 18, 19, 20, 21, 22]

ÖZELLİK	DEĞER	BİRİM
Bozulma alanı	$\approx 3 \cdot 10^5$	V/cm
Kırılma indeksi	3.42	
Elektron mobilitesi	≈ 1400	$\text{cm}^2 / (\text{V s})$
Boşluk Mobilitesi	≈ 450	$\text{cm}^2 / (\text{V s})$
Elektron difüzyon katsayısı	≈ 36	cm^2/s
Difüzyon boşluk katsayısı	≈ 12	cm^2/s
Elektron termal hızı	$2.3 \cdot 10^5$	m/s
Elektronegatiflik	1.8	Pauling
Boşluk termal hızı	$1.65 \cdot 10^5$	m/s
Optik fonon enerjisi	0.063	eV
Yoğunluk yüzey atomları	(100) 6.78 (110) 9.59 (111) 7.83	$10^{14}/\text{cm}^2$ $10^{14}/\text{cm}^2$ $10^{14}/\text{cm}^2$
İş fonksiyonu (esas)	4.15	eV
Çeşitli katkı maddeleriyle iyonizasyon enerjisi	Donörler Sb 0.039 P 0.045 As 0.054 Akseptörler B 0.045 Al 0.067 Ga 0.072 In 0.16	eV eV eV eV eV eV eV eV

Çizelge 6 . Silisyumun Mekanik Özellikleri [17, 18, 19, 20, 21, 22]

ÖZELLİK	DEĞER	BİRİM
Elastik kütle modülü	$9.8 \cdot 10^{11}$	dyn/cm ²
yoğunluk	2.329	g/cm ³
sertlik	7	Mohs ölçeği
Yüzey mikrosertliği	1150	kg/mm ²
Esneklik sabiti	$C_{11} = 16.60 \cdot 10^{11}$ $C_{12} = 6.40 \cdot 10^{11}$ $C_{44} = 7.96 \cdot 10^{11}$	dyn/cm ² dyn/cm ² dyn/cm ²

Çizelge 7. Düzlemler Arası Açılar [17, 18, 19, 20, 21, 22]

	(100)	(110)	(010)	(001)	(101)
(100)	0.00°	45.0°	90.0°	90.0°	45.0°
(011)	90.0°	60.0°	45.0°	45.0°	60.0°
(111)	54.7°	35.3°	54.7°	54.7°	35.3°
(211)	35.2°	30.0°	65.9°	65.9°	30.0°
(311)	25.2°	31.4°	72.4°	72.4°	31.4°
(511)	15.8°	35.2°	78.9°	78.9°	35.2°
(711)	11.4°	37.6°	81.9°	81.9°	37.6°

4. BOR KRİSTALİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

Bor, Periyodik Tabloda B simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 olan metalle ametal arası yarıiletken özelliğe sahip bir elementtir. Bor hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir.

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, endüstride birçok bor bileşiğinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır. Ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletir.

4.1. Bor Kristalinin Hücre Yapısı

Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir.

Borun saf elementi ilk kez 1808 yılında Fransız kimyager J.L. Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir. Boru saf olarak elde etmek zordur. % 95-98 safsızlıkta bor, borik asidin magnezyum ile indirgenmesinden amorf halde elde edilir. Safsızlığı baz ve asit ile yıkanarak filtre edilir. Elde edilen bor, oksit ve bor bulunduran bileşikler ihtiva eder ve küçük kristaller halinde koyu kahve renklidir. Bor, tungsten yüzeyinde bor oksidin hidrolizi ile elde edilir.

Bor, biri amorf ve altısı polikristal olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral yapılar en çok çalışılmış olan polikristallerdir. Alfa rombohedral yapısı 1200 °C' nin üzerinde bozulur ve 1500°C' de beta rombohedral yapı oluşur. Amorf yapı yaklaşık 1000 °C' nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral yapıya dönüşür.

Borun a-rombohedral yapısı en basit allotropik yapısıdır, ve az bozulmuş kübik sıkı paketlenmiş yapı hemen hemen düzenli ikosahedral B₁₂ içerir. Rombohedral birim hücre a=5.057 Å, c=58.06 Å sahiptir ve 12 adet B atomu içerir.

Termodinamik olarak borun en kararlı polikristali b-rombohedral modifikasyonu olup birim hücredeki 105 tane bor atomuyla en karmaşık yapıdır (a=10.145 Å, c=65.28 Å). Temel hücre merkezdeki ikozahedron B₁₂'nin ikozahedronlarla kuşatılarak oluştuğu düşünülebilir.

İlk olarak hazırlanmış polikristal bor, a-tetragonal bor olarak adlandırıldı ve birim hücrede (4B₁₂+2B) 50 bor atomuna sahip olduğu bulundu. Bununla beraber, yapılan son çalışmalar, bu fazın azot ve karbon yokluğunda oluşamayacağını ve hazırlama koşullarına bağlı olarak, B₅₀C₂ veya B₅₀N₂ formüllerine sahip oldukları görülmüştür.

Diğer polikristal borun kristal bileşiklerin yapısının özellikle b-tetragonal faz birim hücrede, 152 bor atomunun bulunması, yapıyı daha karmaşık hale getirmiştir.

Bor telleri, plastik ve metallerle kullanılır. Bunların mukavemetini artırır. ¹⁰B ısıya ait veya yavaş elektronları çok iyi absorblar ve nükleer kontrol çubuğu ve kılıf olarak kullanılır. Nötron detektörü olarak kullanıldığı gibi roket yapımında da istifade edilir.

Bor yanıcıdır, fakat tutuşma sıcaklığı yüksektir. Buna ilaveten yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 8. Borun Kristal Özellikleri [24, 25, 26]

ÖZELLİK	DEĞER	BİRİM
Kristal yapısı	Rombohedral	
Atomik Kütle	10.811	g/mol
Element numarası	5	
Standart tipi	Son derece sert	
Oksidasyon durumu	3	
Elektron konfigürasyonu	1s ² 2s ² 2p ¹	
Atomik yarıçap	85	pm
1. iyonizasyon potansiyeli	800.6	kJ/mol
2. iyonizasyon potansiyeli	2427.1	kJ/mol
3. iyonizasyon potansiyeli	3659.7	kJ/mol
4. iyonizasyon potansiyeli	25025.8	kJ/mol
5. iyonizasyon potansiyeli	32826.7	kJ/mol
Atomik hacim	8.298	cm ³ /mol
Atomik yarıçap	0.98	Å
Kovalent yarıçap	0.82	Å

Çizelge 8. Borun Kristal Özellikleri (devam) [24, 25, 26]

Nötron numarası	6	
Atomik kütle	10.81(5)	Amu
Yoğunluk (293 K) (kristal)	2.34	g/cm ³
Yoğunluk (amorfl)	2.37	g/cm ³
Atomik hacim	4.6	Cm ³ /mol
Enerji seviyeleri	2-3	
Sertlik	- Mohs: 9.3 - Vickers: 49000	MN m ⁻²
Belirleyici renk	Sarı-kahverengi	
Termal iletkenlik (300K)	27.0	W/mK
Asit/baz özelliği	asidik	

Çizelge 9. Borun Termal Özellikleri [24, 25, 26]

ÖZELLİK	DEĞER	BİRİM
Erime ısısı	50.2	kJ/mol
Buharlaşma ısısı	489.7	kJ/mol
Atomizasyon ısısı	573	kJ/mole
Spesifik ısı kapasitesi	1026	J/(kgK)
Spesifik ısı	1.02	J/gK
Erime sıcaklığı	2365	K
Kaynama sıcaklığı	4275	K
Buharlaşma entalpisi	489.70	kJ/mol
Atomizasyon entalpisi	573.21	kJ/mol
Erime entalpisi	50.20	kJ/mol
Erime ısısı	22.6	kJ/mol
Spesifik ısı kapasitesi (300K)	1.026	Jg ⁻¹ K ⁻¹

Çizelge 10. Borun Elektriksel Özellikleri [24, 25, 26]

ÖZELLİK	DEĞER	BİRİM
Elektron konfigürasyonu	[He]2s ² 2p ¹	
Elektron ilgisi	0.277	eV
1. iyonizasyon enerjisi	8.298	eV
2. iyonizasyon enerjisi	25.154	eV
3. iyonizasyon enerjisi	37.93	eV
polarizasyon	3,03.10 ⁻²⁴ cm ³	
Elektriksel iletkenlik	5.10 ⁻¹² -12 10 ⁻⁶	omg ⁻¹ cm ⁻¹
Elektriksel özdirenç	1.10 ⁻¹² -10 ⁻⁶	1/cm Ω
Elektriksel özdirenç	1.10 ⁻¹² -10 ⁻⁶	1/cm Ω
Elektronegatiflik	2.04	

Çizelge 11. Borun Doğal İzotopları [24, 25, 26]

İzotop	Doğal zenginliği	Atomik kütle	Yarı-ömür	Bozulma değeri
⁷ B	7.0299	4 x 10 ⁻²² s	p	
⁸ B	8.024607	0.770 s	β ⁺ , 2α	2+
⁹ B	9.013329	8 x 10 ⁻¹⁹ s	p 2α	3/2-
¹⁰ B	19.9(2)	10.012937	Stable	3+
¹¹ B	80.1(2)	11.009306	Stable	3/2-
¹² B	12.014352	0.0202 s	β ⁻ , β ⁻ α	1+
¹³ B	13.017780	0.0174 s	β ⁻ , β ⁻ n	3/2-
¹⁴ B	14.02540	14 ms	β ⁻	2-
¹⁵ B	15.03110	10.4 ms	β ⁻ , (n)	
¹⁷ B	17.0469	5.1 ms		
¹⁹ B	19.0637	β ⁻		

5. SİLİSYUMU BOR İLE AŞILAMA İŞLEMİ

İyon katkılama, silisyum aşılama için standart bir metottür. Aşılama, hedef alanında zarar yaratır, ve takiben bir sıcaklık davranışı, aşılama işlemini aktif hale getirmek için zorunludur. Bor aşılamanın ve termik soğutmanın, bor kümelerinin bir biçimine götürmek için bulunduğu iyondur. Bu olay eşzamanlı olguları kapsar. Ana gözlem, daha yüksek aşılama yerleştirilen bor profilinin, hareketsiz ve elektrik gücüyle hareketsiz olduğunda katkılanır. Bu, üç şekilde açıklanır: i) ilk çekirdek, ii) küme gelişimi, iii) son kararlı kümenin biçimi. İlk çekirdek, aşılama esnasında yer alır ve bor difüzyona başlamadan öncedir. Difüzyonun başladığı zaman, hiçbir yeni bor çekirdek merkezi gözlenmez.

Toplanan bor bölümü, (n, m) atomların sayısını ifade eder. B_nSi_m 'in kusurlarına dayanır. Kusurun asıl atomik yapısı bilinmez (n, m < 5). Daha büyük bor kümeleri kararsızdır veya onların biçimini engelleyen bir enerji engeline sahiptir.

Termik dengede difüzyon (yayılma) (D^*),

$$D^* = D_o^* \exp\left(\frac{-Q^*}{k_B T}\right) \quad (5.1)$$

Q^* , difüzyonun aktivasyon enerjisi, T sıcaklık ve k_B Boltzmann sabitidir. D_o^* , entropi katkılarından dayanır. Eğer difüzyon, birkaç mekanizma ile aracılık edilirse, toplam yayılma, bireysel bileşenlerin toplamıdır [27].

Q^* aktivasyon enerjisi şu şekilde yazılabilir.

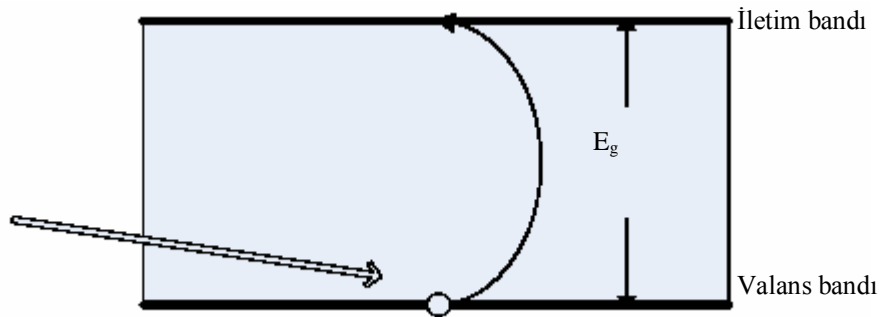
$$Q^* = H^m + H^f \quad (5.2)$$

H^f ve H^m sırasıyla oluşum ve yayılma entalpileridir. Eğer, sistemin sıfır basınçtan daha fazla olduğu farz edilirse, denklemde entalpinin, teorik olarak enerji değeri ile verildiği biçim bulunabilir.

6. BANT ARALIĞININ BULUNMASI

Elektronların, değerlik bandından iletim bandına uyarabildiği çeşitli yolların biri, foton emilmesi boyuncadır.

Bu davranış, giren bir fotonun, daha yüksek bir enerji düzeyine bir elektronu uyardığı izole atomlarda elektron uyarımına çok benzerdir. İzole atomlarda bu davranışın sadece, foton enerjisinin, elektron enerji düzeylerinin arasındaki farka tam olarak eşit olduğu zaman meydana geldiğini anlamak için önemlidir [28].



Şekil 6.1. İzole atomlarda foton emilimi [28].

Şekil 6.1’de gösterilen durum, izole atomlarda emilim olduğu zaman meydana gelir;

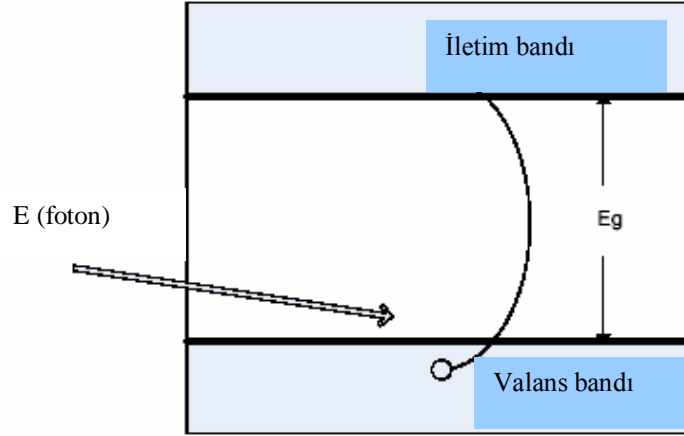
$$E_{\text{foton}} = \Delta E_{\text{izoleenerjiseviyesi}} \quad (6.1)$$

ΔE , izole enerji seviyesini ifade eder. Değerlik bandındaki bir elektron, iletim bandına gelen foton enerjisinin, eşit veya bant aralık enerjisinden daha büyük olduğu zaman uyarılabilir.

Eğer ;

$$E_{\text{foton}} \geq E_g \quad (6.2)$$

ise foton absorbe edilmiş olacaktır. Absorpsiyon Eşitlik (6.3)’den hesaplanabilir;



Şekil 6.2. Yarıiletkenlerde foton absorpsiyonu [28].

Eşitlik (6.3)'e dayanarak malzeme ile absorplanan ışığın dalga boyları için bir denklemi oluşturulabilir.

Bu, bir fotonun enerji denkleminde uygulanarak türetilebilir.

$$E_{\text{foton}} = \frac{hc}{\lambda} \quad (6.3)$$

$$\lambda \leq \frac{hc}{E_g} \quad (6.4)$$

Bu dalgaboyu malzeme ile malzeme tarafından absorplanacak uzun dalga boyu olarak tanımlanabilir. Eşitlik 6.3.'de küçük bir değişiklik yapılırsa;

$$\lambda_{\text{kesim}} = \frac{hc}{E_g} \quad (6.5)$$

elde edilir.

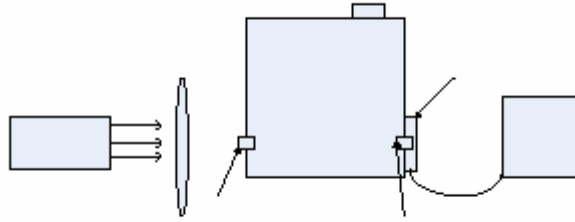
$$E_g \text{ (eV)} = \frac{1240 \text{ (eV nm)}}{\lambda_{\text{kesim}} \text{ (nm)}} \quad (6.6)$$

Malzeme boyunca hafif geçişi kararlaştırmak için bir monokromatör çalıştırılmalıdır. Birçok dalga boyuyla hafif bir kaynak, veya geniş bandı kullanmak, dalga boylarının geniş bir

değişikliği, monokromatörle süzülebilir. Monokromatörün çıkışında bir şiddetmetre şiddeti kaydeder. Bu oran sonra, yüzde geçiş hesaplamada kullanılabilir:

$$\%T = \left(\frac{I}{I_0} \right) \times 100\% \quad (6.7)$$

Burada, % T yüzde geçiş, I ışığın monokrometöre giriş şiddeti, I₀ ışığın monokromatörden çıkış şiddetidir.



Şekil 6.3. Deneysel düzenek [28]

Güç ölçümleri, monokromatör kadranında 10 nm adımlarında 800nm'den 1400 nm'ye veya 700-400 nm aralığında alınır. Bu veriler her ikisini gösterir ve girişi kapatan silisyum levha olmadan keser [3, 28].

7. SPEKTROSKOPİ VE ARAŞTIRMADA KULLANILAN YÖNTEMLER

Elektromanyetik ışımının madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalına spektroskop denir. Işımanın madde (atomlar veya moleküller) tarafından soğurulması ve soğurma (absorbsiyon) ve yayınma (emisyon) spektroskopileri olarak adlandırılır. Elektromanyetik ışımının organik moleküller tarafından soğurulması, moleküldeki atomların türüne, düzenlenmesine, moleküllerin şekline, büyüklüğüne bağlı olduğundan spektroskopik yöntemler, organik maddelerin yapılarının bulunması, tanınması, saflık kontrolü, v.b. gibi çok geniş bir alanda uygulanmaktadır. Bu bölümde elektromanyetik ışımının özellikleri hakkında çok kısa bilgi verildikten sonra moleküllerin ışımayı soğurmaları sonucu uyarılmaları ve bu özelliklerinin spektrometrelerde spektrum olarak kaydedilmeleri üzerinde durulacaktır [29].

7.1. Elektromanyetik Işımanın Dalga ve Parçacık Özelliği

Elektromanyetik ışımaya hakkında bilgiler özetlenirse, elektromanyetik ışımının hem dalga hem de parçacık yapısında olma özelliği vardır. Işık, elektromanyetik ışımının gözle görünür bölümüdür. Elektromanyetik dalgaların hepsi aynı hızda ışık hızı ile yayılır ve yayılma doğrultusunda birbirine dik düzlemler içinde elektriksel ve manyetik bileşenlerden oluşur. Spektroskopik çalışmalarda bir elektromanyetik dalganın, daha çok elektriksel bileşeni önemlidir.

Işımanın frekansı, ışık hızının dalga boyuna oranıdır. Elektromanyetik ışımaya türleri dalga boylarına veya frekanslarına göre sınıflanarak kozmik ışıklardan radyo dalgalarına kadar çok geniş bir aralığı kapsayan elektromanyetik tayf elde edilir.

Işımayı oluşturduğu ve ışık hızıyla hareket ettiği varsayılan parçacıklara foton denir. Işımanın parçacık özelliği, moleküllerin ışımayı soğurmalarının açıklanmasında çok yararlıdır. Bu özellik, ışımının enerjisi belli büyüklüklerden oluştuğu ve belli büyüklükler halinde alınıp verildiği şeklinde açıklanır. Bu büyüklüklere kuantum, ışımaya enerjisine kuantlanmış enerji denir. Fotonlar, kuantlanmış enerji taşıyan parçacıklardır. Her kuantumun (fotonun) enerjisi, Einstein-Planck bağıntısına göre;

$$E = h\nu \quad (7.1)$$

ile belirlenir; burada h, Planck sabitidir: $h = 6,62 \times 10^{-34}$ Js . Işıma hem ışımaya dalgaları ve hem de foton akımlarıdır. Işıma enerjisi sürekli değil, kesikli bir biçimde, kuantumlar halinde alınıp verilebilir. Einstein-Planck bağıntısı, bir ışın türünün enerjisinin yalnız frekansına (veya dalga

boyuna) bağılı olduğunu belirtir. Sonuçta bir ışımaya demetinin şiddeti birim zamandaki ve birim yüzeydeki foton sayısına bağılı olacağı halde foton başına enerjisi sabit frekansta sabittir. Işıma enerjisi tek bir fotonun enerjisi yerine, moleküller tarafından soğurulacağı göz önüne alınarak bir mol fotonun enerjisi olarak;

$$E_{\text{mol}} = N_A E \quad (7.2)$$

bağıntısıyla verilir [4, 29]. Burada N_A , Avagadro sayısıdır: $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

7.2. Moleküler Spektroskopi

Bir atoma karşın, tipik bir molekülde daha az enerji düzeyi vardır ve bu enerji düzeyleri arasındaki geçişler, yayınma spektrumu olarak değil, soğurma spektrumu olarak gözlenir. Elektromanyetik ışımının moleküller tarafından soğurulması, kuantum mekaniğine dayanır. Bir molekül, her enerji değerine değil, ancak bir seri kuantlanmış enerji değerine sahip olabilir. Örneğin, E_0 enerji düzeyindeki bir molekülün bulunabileceği daha yüksek bir diğer enerji düzeyi E_j olsun. Molekülün ışımaya soğurması için aşağıdaki koşullar gerçekleşmelidir:

(i) Işımanın enerjisi, molekülün enerji düzeyleri arasındaki farka tamamen eşit olmalı, ve molekül düşük enerji düzeyinde bulunmalıdır.

(ii) Işıma ile sağlanmış geçiş olasılığı sıfır olmamalıdır. Molekülün düşük ve yüksek enerji düzeylerine karşılık gelen enerjiler sırasıyla E_0 ve E_1 ise $E_0 \rightarrow E_1$ geçişi için soğurulacak ışımının enerjisi, $\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu$ olacağına göre, bu geçişi sadece ν frekanslı ışımaya türü sağlayacaktır. O halde molekül ν frekanslı ışımaya soğuracak, fakat frekansı bu değerden yüksek veya düşük olan ışımaya türlerini soğurmaz. Değiştirilen frekansa (veya dalga boyuna) karşı soğurma şiddeti kaydedilerek bir soğurma spektrumu elde edilebilir ve soğurmanın olduğu frekanslarda bir soğurma piki veya bandı gözlenir. E_1 düzeyine çıkan moleküllerin vakumda, diğer moleküllerden veya ışımaya dalgalarından yalıtılmışlarsa oldukları gibi kalabilirler. Fakat çoğunlukla yeniden ışımaya yayınlayarak E_0 düzeyine dönerler veya diğer moleküllerle çarpışarak ΔE enerjisini kinetik enerji halinde onlara aktarırlar. Sonucusu daha olasıdır. Enerji soğurulacağı için moleküllerin bir bölümünün sıcaklığı yükselir.

Organik spektroskopi, hangi tür organik moleküllerin hangi tür ışımaya soğuracakları sorusunu yanıtlar. Bu yolla, organik moleküllerin soğurdukları ışımaya türlerine soğurma şiddetlerine yani spektrumlarına bakılarak moleküllerin yapıları bulunabilir ve değişik ışımaya

türlerinin soğurma spektroskopilerinde kullanılması ile yapıya ilişkin değişik bilgiler örneğin, fonksiyonlu gruplar, protonların ve karbonların sayısı ve yerleri gibi özellikler elde edilebilir. Organik moleküllerin ışımayı nasıl soğurdukları konusunu açıklamak için, genel olarak, moleküllerin sahip olduğu enerji türleri ve her bir tür için enerji düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayacak ışın frekansları hakkında aşağıda bilgi verilmiştir [29].

7.2.1. Moleküllerin uyarılması (Moleküler geçişler)

Moleküller aşağıda açıklanacağı üzere üç türde ve N çekirdekten oluşmuşsa $3N$ serbestlik derecesine sahiptir.

Ötelenme: Her molekül için 3 çeşittir. Molekülün bütünüyle ağırlık merkezinin yer değiştirmesi hareketidir. Fakat ötelenme kuantum düzeylerinin enerjileri birbirine o kadar yakındır ki ışın ile sağlanmış geçişler gözlenmez.

Dönme: Çizgisel moleküller için 2, diğerleri için 3 çeşittir. Molekülün, bütünüyle ağırlık merkezi etrafında dönmesi hareketidir. Bu tür dönme, molekülün bir bölümünün bir tek bağ etrafında dönmesinden farklıdır. Dönme düzeyleri arasındaki geçişler, IR (kırmızı ötesi) ve mikro dalgalar ($400 \text{ cm}^{-1} - 1 \text{ cm}^{-1}$) bölgesinde bulunur.

Titreşme: N atomlu çizgisel moleküller için $3N-5$ (3 ötelenme, 2 dönme), diğerleri için $3N-6$ (3 ötelenme, 3 dönme) çeşittir. Molekülün kararlı durumları arasında gerilmesi veya iç bağları etrafında dönmesi hareketidir. Böylece bağ açıları ve uzunlukları değiştiğinden, titreşme kuantum düzeyleri arasında oldukça büyük potansiyel enerji farkları vardır: $1.2 - 12 \text{ kcal mol}^{-1}$. Titreşme düzeyleri arasındaki geçişler, kırmızı ötesi bölgesinde ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$) bulunur. IR (Kızıl ötesi) bölgesinde soğurmaların yeri, moleküldeki fonksiyonlu gruplar hakkında bilgi verir [29].

7.2.2. Moleküllerdeki Elektronların uyarılması (Elektronik geçişler)

Elektronlar da büyüklüğü elektronların çekirdekten uzaklığına bağlı olan çeşitli enerji düzeylerinde bulunurlar. Elektronik kuantum düzeyleri arasında çok büyük potansiyel enerji farkları vardır: $40-150 \text{ kcal mol}^{-1}$. Elektronik düzeyler arasındaki geçişler, $40-75 \text{ kcal mol}^{-1}$ aralığında, görünür bölgede ($400-800 \text{ nm}$) $75-150 \text{ kcal mol}^{-1}$ aralığında UV (mor _ötesi) bölgesinde ($200-400 \text{ nm}$) bulunur. Bu bölgede atomlarında, ortaklanmamış elektron çiftleri ve/veya atomlar arasında konjüge çift bağlar bulunan moleküller soğurma yapar. UV-VIS (Mor ötesi-Görünür bölge) spektroskopisi, molekülün yapısı hakkında ön bilgi varsa çok yararlıdır.

Mor ötesi-Görünür bölge ve kızıl ötesi spektrumlarında, her soğurma belli enerjili kuantum düzeyleri arasındaki geçişlere karşılık geldiğine göre, soğurma bantlarının keskin çizgiler (pikler) yerine neden geniş bantlar halinde olduğu sorulabilir. Bu soru iki bölümde yanıtlanır. Birincisi, düşük basınçlarda ve sıcaklıklarda gaz fazındaki spektrumlar tek tek çizgilerden değil, birbirine yakın çizgi gruplarından oluşur. Kızıl ötesi spektrumunda, her çizgi; en düşük titreşme düzeyine ait bir dönme düzeyinden bir sonraki yüksek titreşme düzeyine ait bir dönme düzeyine geçişe karşılık gelir. Mor ötesi spektrumunda ise, her çizgi en düşük elektronik düzeyin bir titreşme düzeyine ait dönme düzeyinden, bir sonraki yüksek elektronik düzeyin herhangi bir titreşme düzeyine ait dönme düzeyine karşılık gelir. Her geçişte, bir elektronik düzeye ait pek çok titreşme düzeyi ve bir titreşme düzeyine ait pek çok dönme düzeyi karşılık geldiğinden, soğurma spektrumunda birbirine çok yakın soğurma çizgilerinin oluşturduğu karışık kümeler görülür. Işık demetinin yolunda molekül hareketleri ve çarpışmaları, bütün soğurma çizgilerinin genişlemesine yol açar, ki sıvı ve katı fazda alınan spektrumlarda, bu birbirine çok yakın çizgi kümelerinin bir çeşit zarfı olan soğurma bantları veya dar ve kırmızı keskin bandlar durumunda soğurma ötesi pikleri elde edilir. Kızılötesi ve mikro dalgalar bölgesinde daha dar ve düzgün soğurma bantları elde etme olanağı vardır. Bu etkiler olmasa dahi, bir spektroskopik soğurma piki, belirsizlik ilkesinden dolayı, hiç bir zaman tamamen keskin olamaz [29].

7.2.3. Çekirdek spinlerinin uyarılması (Çekirdek spini geçişleri)

Spin kuantum sayısı sıfırdan büyük olan bazı çekirdekler (H^1 , C^{13} , N^{15} , F^{19} , P^{31}), güçlü bir manyetik alanda, radyo frekansı dalgaları ile uyarılırsa değişik türde bir soğurma spektrumu elde edilir. Çekirdekler için olanaklı spin düzeyleri kuantlanmıştır. Manyetik alan bunlar arasında küçük bir enerji farkı yaratır ve bu geçiş radyo frekansı dalgaları ile örneğin, 14 kG'luk bir manyetik alanda 1H ve ^{13}C çekirdekleri için sırasıyla 60 MHz'lik ve 15 MHz'lik dalgalar kullanılarak sağlanabilir. Elde edilen spektrum, çekirdeğin türü, sayısı ve kimyasal çevresi hakkında bilgi verir.

Sonuç olarak, elektromanyetik ışımının, madde tarafından soğurulması, moleküllerin kuantlanmış dönme, titreşme ve elektronik enerjilerini arttırır. Fakat enerji düzeylerinin uyarılması, yalnız gerekli frekansta ışımının soğurulmasıyla olur. Dolayısıyla, maddelerin hangi frekansta soğurma yaptıklarının bilinmesi, yapıları hakkında doğru ve kesin bilgi verir [29].

7.3. Spektroskopi Cihazları

Maddelerin spektroskopik analizi, soğurulan ışımının frekansının ve şiddetinin ölçülmesinden ibarettir. Bu ölçmenin yapıldığı bir cihaz aşağıdaki bölümlerden oluşur.

1. Elektromanyetik ışımaya kaynağı.
2. Işımanın şiddetinin kontrol edilmesi, ışımaya demeti elde edilmesi.
3. Işımanın dalga boyunun kontrol edilmesi. Monokromatik (tek dalga boyunda) ışımaya demeti oluşturulması.
4. Örnek hücresi.
5. Örnekten çıkan ışımının çeşitli dalga boylarında toplanması ve soğurma şiddetinin ölçülmesi.
6. Çeşitli dalga boylarında soğurmanın ve şiddetinin kaydedilmesi. Spektrum elde edilmesi.

Soğurma spektrumları kaydedilmesi için kullanılan cihazlara spektrofotometre (kısaca spektrometre) denir. Spektrofotometrelerde elektromanyetik ışımaya, elektronik cihazlarda elektriksel impulslara çevrilerek ölçülür ve spektrum özel kağıtlar üzerine kaydedilir. Spektrometreler, tek veya çift ışımaya (ışın) demetli olarak sınıflandırılabilir. Çift ışımaya demetli cihazlarda kaynaktan çıkan ışımaya iki demete ayrılarak, biri örnek çözeltisinin bulunduğu hücreden, diğeri örneğin çözücüsünden geçirilir. Sonra her ikisi, alıcıda toplanır ve toplam soğurma şiddetinden çözücünün soğurma şiddeti çıkarılarak örneğin soğurma şiddeti kaydedilir. Böylece, ışımaya kaynağından gelecek değişikliklerin etkisi yok edildiği gibi, örneğin analizi de bir işlem ile yapılmış olur. Spektrometreler hakkında ilgili bölümlerde ayrıntılı bilgi verilecektir [29].

7.4 Soğurma(Absorpsiyon) Spektroskopisinin Esasları

Absorbans spektroskopisi, analitik tekniğin, verilmiş bir dalga boyunda bir numune ile absorpladığı ışığın miktarını ölçme temeline dayanır. Spektroskopi, özel olarak elektromanyetik tayfin görünür ve UV kısımları, temel bilimlerinde geniş ölçüde kullanılan tekniklerdir.

Moleküller ile ışığın emilmesinin basit teorisi, E ışık enerjisinin dalga boyu λ ile arasındaki ilişki aşağıdaki gibi verilirse:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (7.3)$$

Burada c ışığın hızıdır ve h Planck sabiti; ışık, enerji ve frekansının arasındaki ilişkiyi ifade eden (veya onun bağdaşık dalga boyu) bir sabittir. E veya λ için özel durumun hesaplanmasında Eşitlik 7.3. kullanılabilir. Ayrıca, dalga boyu denklemden alındığında görülür ki, daha uzun dalga boylu ışık, daha az ve daha kısa dalga boylu enerjiyi taşır. Bu yüzden, takip eden tartışmanın, tanecikler olarak (Fotonlar) dalgalara ek olarak ışığın tanımlamasına karıştırılır.

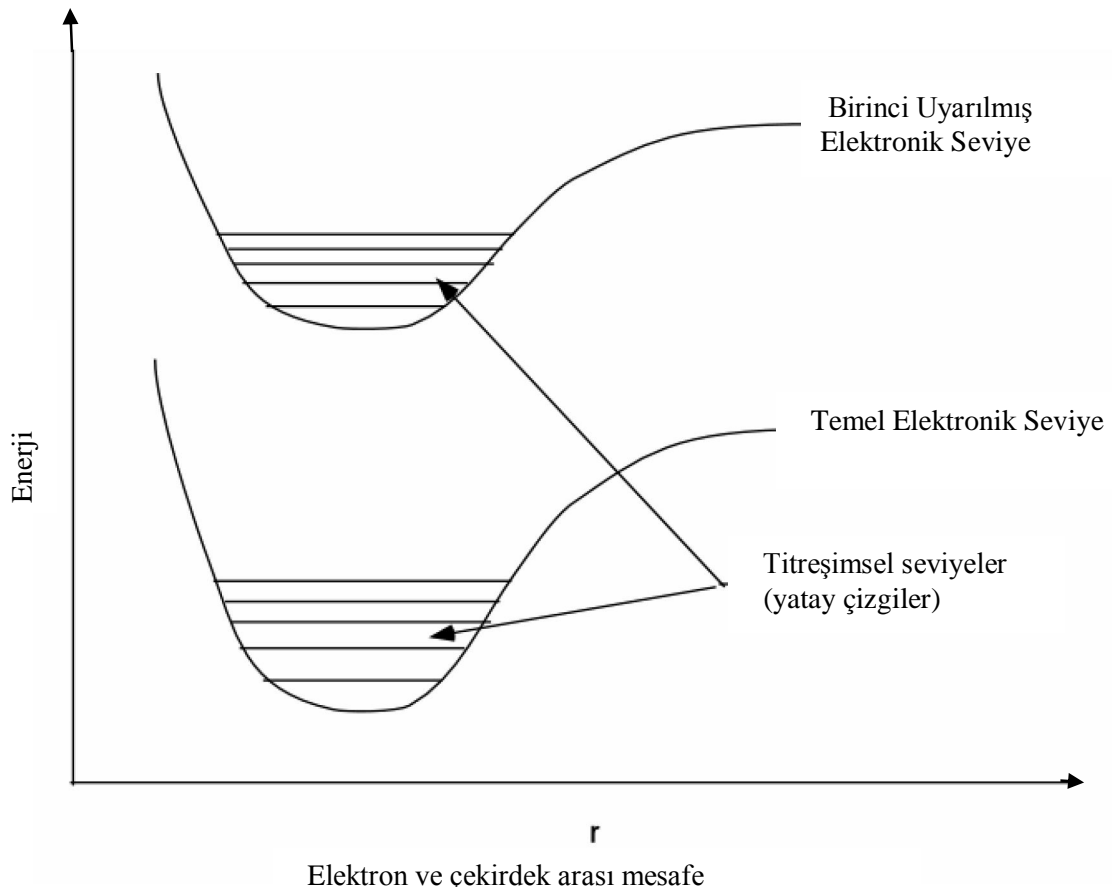
Işık molekül ile karşılaştığı zaman, ışık enerjisi molekül içine çekilebilir. Bir molekülün, ışığı içine çekme olasılığı, molekülün kimyasal yapısı, ışığın dalga boyu, fiziksel ve kimyasal çevre tarafından kararlaştırılır. Eğer ışık enerjisi, içine çekilirse, molekül, bir uyarılmış durumda denir. Bir molekülün uyarılmamış durumu, onun temel durumudur. Uyarılmış bir durumda bir molekülün, temel durumunda aynı molekülün olduğundan daha yüksek özgür enerjisi olduğu, enerji korunumu yasasından izlenir.

Enerji düzeyleri, grafikte bir enerji-düzy diyagramı ile tanımlanabilir. Enerji düzeylerinin arasında bir değişiklik, bir geçiş olayıdır. Şekil 7.2.'de geçişler, enerji-düzy diyagramında dikey oklar ile temsil edilir. Elektronik enerji düzeylerinin arasında bir geçiş, bir elektronun bir yörüngeden başka bir taneye hareket etme gerekliliğini enerji temsil eder. Enerjinin soğurulması, enerji düzeylerinin arasındaki farka eşittir. Bu, enerjiye karşılık gelen dalga boyu;

$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1} \quad (7.4)$$

E_1 soğurulmadan önce molekülün enerji düzeyi ve E_2 de soğurma ile ulaşılan bir enerji düzeyidir.

Bir elektronik düzeyden sonraki düzye geçiş, birçok yolla meydana gelebilir. Çünkü elektronik bir düzeyin içinde titreşim düzeylerinin arasındaki enerji farkları, elektronik düzeylerin arasında minimum enerji farkına göre küçüktür.



Şekil 7.1 Tipik enerji düzey diyagramı [30].

Her tepe noktasının, önemli genişliği zirvelerin arasında aralıkla kıyaslanabilir. Moleküllerin çoğu için, ilk temel durumu ve herhangi şekilde titreşim düzeyinin arasında geçişlere, uyarmalara karşılık gelen dalga boyları, morötesi ve görünür ışığın arasına düşer. Alçak-enerji geçişleri, tek elektronik bir düzeyin içinde titreşim düzeylerinin arasında mümkündür. Bu geçişler, kızılötesi bölgede radyasyon üretir.

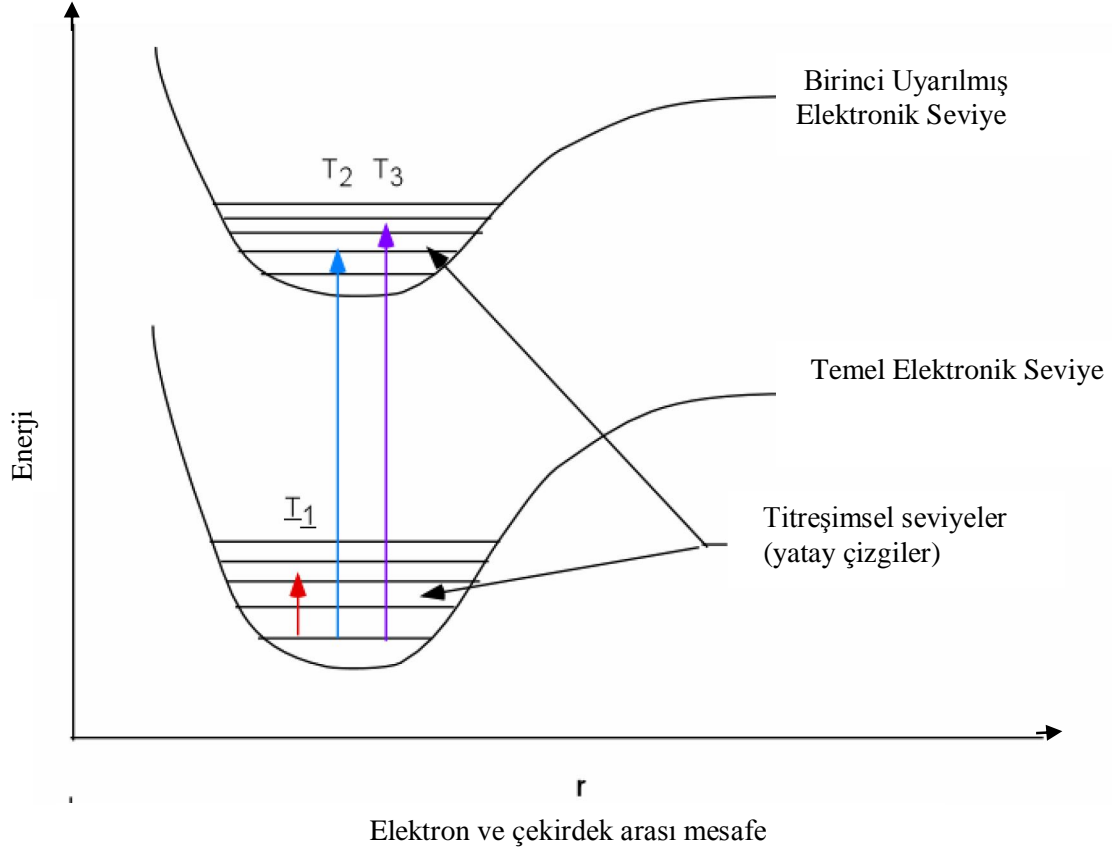
Şekil 7.2.'de, enerji düzey diyagramında özel enerji geçişlerinin arasındaki ilişki görülmektedir. Şekil 7.3'te absorbans tayfı verilmiştir.

7.4.1. Beer-Lambert Yasası

Nicel spektroskopinin esası, Beer-Lambert yasasıdır. Bu yasa Eşitlik 7.5. ile verilmiştir.

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I_T}{I_0} \right) \quad (7.5)$$

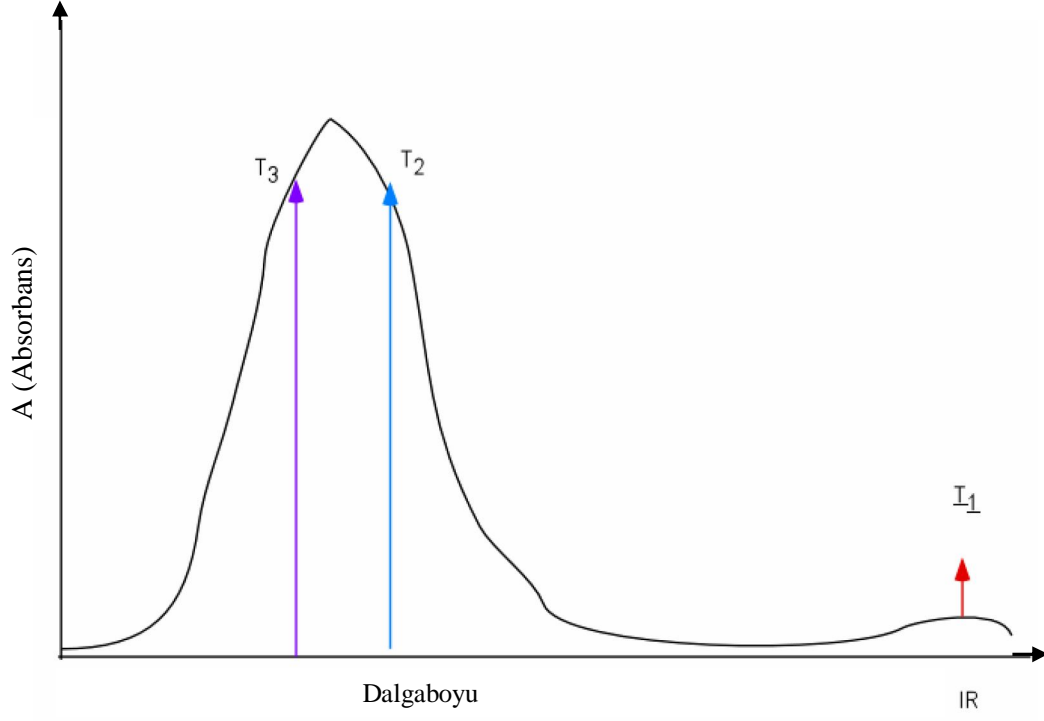
Burada A , bir değerin sonsuzluğun arasında herhangi bir değeri alabildiği absorbanstır.
 I_0 , ışık şiddetidir. I_t , numuneyi geçen ışığın şiddetidir.



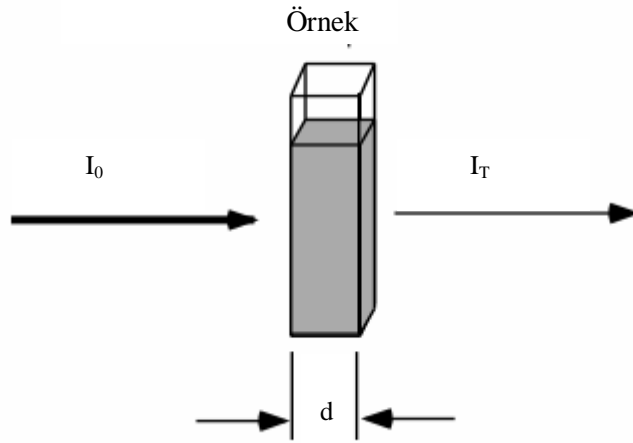
Şekil 7.2. Enerji düzey diyagramında özel enerji geçişleri arasındaki ilişki [30].

Absorbasyon spektroskopisi, absorban ölçümlerinin pratik uygulamaları, bir maddenin konsantrasyonunun kararlılığı, kesin kimyasal tepkilerin kinetik testi ve malzemelerin teşhisine izin verir.

Sonuç olarak, maddelerin çoğunun, karakteristik absorban tayfları vardır, ve o suretle tanımlanabilir [30].



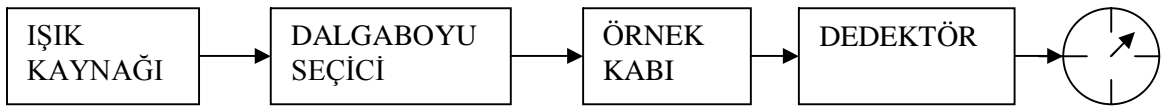
Şekil 7.3. Absorbans tayfi grafiği [30].



Şekil 7.4. Örnek kabına gelen ışınlar

7.5. UV ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi adı verilir. Bir spektrofotometre düzeneği Şekil 7.5.'de görüldüğü gibi başlıca, ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi ve dedektörden oluşur. Dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici veya bir galvanometre ile ölçülür.



Şekil 7.5. Bir spektrometrenin temel bileşenleri [18]

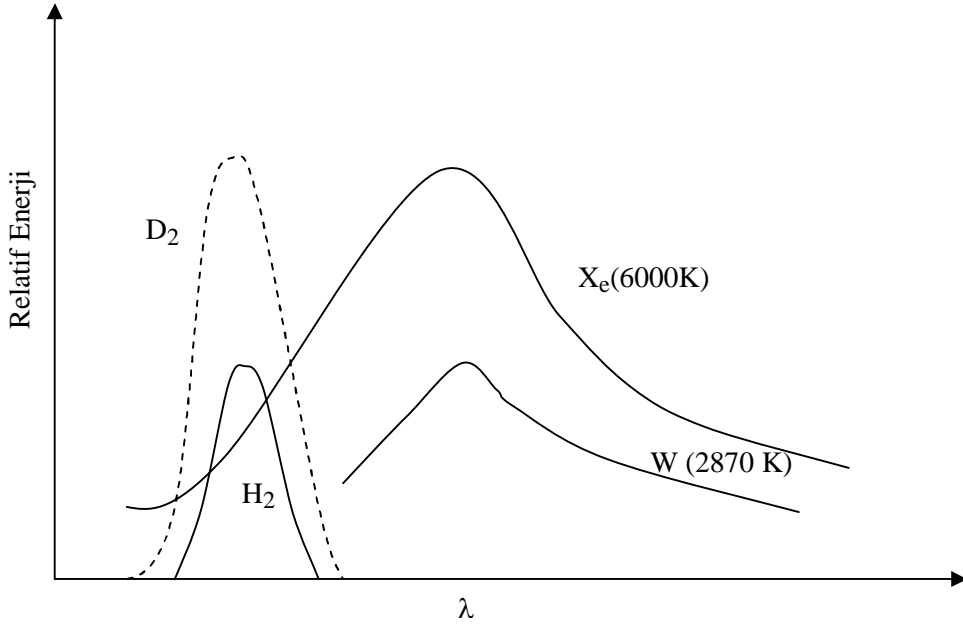
Bu ana bileşenlere ek olarak spektrofotometrelerde ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak, iki demete bölmek ve örnek üzerine belli bir şiddette göndermek amacıyla optik sistem (mercekler, aynalar, ışık bölücüleri) ile giriş ve çıkış aralıklarından oluşur. Örnek ise, kullanılan dalga boyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına konularak ışık yoluna yerleştirilir [31].

7.5.1 Işık Kaynakları

UV ve görünür bölgede D_2 , W, H_2 ve X_e gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Şekil 7.6.'da en yaygın olarak kullanılan bu dört lambanın yaydığı spektrumları görülmektedir.

Tungsten flaman lambası görünür ve yakın IR bölgede ışık yayar. Elektrik akımı ile ısıtılan tungstenden yayılan bu ışık, siyah cisim ışıması olup, 320 nm ile 3000 nm arasındaki bölgeyi kapsar. 3000 K'de çalışan bir tungsten lambasının yaydığı enerjinin ancak %15'i görünür bölgededir. Düşük basınçta (5 mmHg) H_2 veya D_2 gazı içeren bu lambalarda 40 voltluk doğru akım uygulanarak elektriksiz boşalım elde edilir. Bu lambalar, 180 nm ile 380 nm arasında ışık yayar. Daha pahalı ve daha uzun ömürlü olan D_2 lambasının yaydığı ışığın şiddeti H_2 lambasına göre çok daha fazladır. UV ve görünür bölgenin tümünde (150 nm-700 nm) kullanılacak bir başka şiddetli ve sürekli ışık kaynağı, Xe ark lambasıdır. Bundan başka cıva buhar lambası da her iki bölgede ışımaya yapabilen bir ışık kaynağıdır. Cıva buhar lambası, sürekli spektruma ek olarak kesikli hatlar da içerir. Ksenon ve cıva lambaları, daha çok luminesans spektroskopisi yönteminde ışık kaynağı olarak kullanılırlar. Kuartz 200-320 nm

arasındaki ultraviyole ışığı geçirdiğinden, bu bölgedeki ışıkla çalışabilmek için, lambaların pencereleri, mercekler, örnek kaplarının duvarları ve dedektörün giriş penceresi kuartzdan yapılır. 320-700 nm arasındaki bölgede ise, bu kısımların camdan yapılmış olması yeterlidir [31].



Şekil 7.6. D₂, W, H₂ ve Xe, lambalarının yaydıkları ışımın spektrumları [31]

7.5.2 Dedektörler

Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için, ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla spektrofotometrelerde kullanılan bileşene dedektör adı verilir. Bir dedektörün ışığa karşı duyarlı olması, ışık şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme, yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi istenir. Ultraviyole ve görünür bölgede kullanılabilen üç tür dedektör vardır. Fotovoltaik dedektörlerde ışık, Se veya Si gibi bir yarıiletken madde tarafından absorplandığında, iletkenlik bandına geçen elektronlar nedeniyle, bu yarıiletkenle temasta olan bir metal filmi (Ag) arasında bir gerilim farkı oluşur. PbS, CdSe ve CdS gibi yarıiletken maddelerle ise fotoiletken dedektörler yapılır. Bu tür dedektörlerde, ışık absorpsiyonu ile iletkenlik bandına çıkarılan elektronlar, ışık şiddeti ile orantılı bir elektrik akımı oluşturur. Fototüp adını alan ikinci tür dedektörlerde ise alkali metal oksit filmlerden yapılmış fotokatotlar üzerine düşen fotonlar bu yüzeyden elektron koparır ve elektronlar bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir. Foto çoğaltıcı tüp olarak

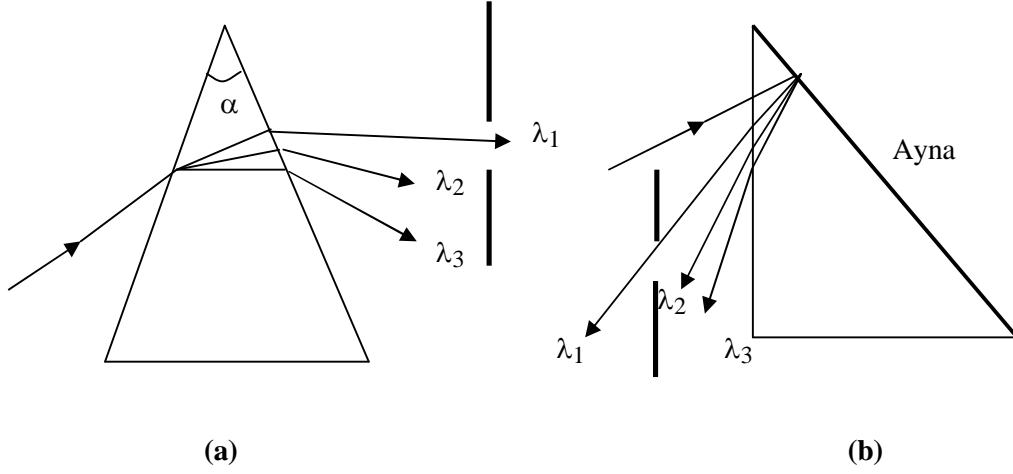
adlandırılan üçüncü tür dedektörlerde ise, fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar diyot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve diyoda çarpan her bir elektron, diyot yüzeyinden 3-5 elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

Bir absorpsiyon spektrumundaki değişmelerin sadece incelenen örneğin özelliği olduğundan emin olabilmek için, absorbans ölçümünün yapıldığı her dalga boyunda kaynaktan yayılan ışığın eşit şiddette ve dedektörün duyarlılığının her dalga boyunda aynı olması istenir. Bu yüzden kaynağın şiddetinin az olduğu ve dedektörün duyarlılığının düşük olduğu dalga boylarında ışığın geçtiği aralık geniş tutulur ve daha şiddetli ışık elde edilir. Ancak bu durumda, ışığın bant genişliği büyük olduğu için monokromatiklikten sapmalar olur. Günümüz elektronik teknolojisini kullanarak fotoçoğaltıcı dedektörlerle çok düşük şiddetteki ışımaya söz konusu olduğunda bile, fotonları tek tek saymak mümkündür. Foton sayma adını alan yöntem spektrofotometrik uygulamalarda giderek daha yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Daha hızlı bir dedektör türü, fotodiyot dizisidir. Fotodiyot dizisi ile birçok dalga boyu değerlerinde, aynı zamanda ve çok hızlı bir biçimde ölçüm yapmak mümkündür. Bu nedenle özellikle bilgisayarlı spektrometrelerde kullanılmaktadır. Fotodiyot dizisindeki her bir fotodiyot, farklı dalga boyundaki ışığın şiddetini ölçebilmektedir. Bu tür dedektörlerin kullanıldığı spektrometrelerde dalga boyu seçicisi, diğer uygulamalarda olduğu gibi ışık kaynağı ile örnek arasına değil, örnek ile dedektör arasına yerleştirilir. Bu tür bir optik yerleştirmede, ışık kaynağından gelen ışığın tümü birden örneğe gönderilerek duyarlık artırılmış olur [31].

7.5.3. Monokromatörler (Dalga Boyu Seçicileri)

Absorbansın ölçülmesi sırasında, ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışık seçilerek örneğe gönderilir. Polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneğe monokromatör adı verilir. Monokromatör olarak prizmalar veya optik ağ adını alan parçalar kullanılır. Şekil 7.7'de, Cornu ve Littrow türü prizmalarda, polikromatik ışıktan monokromatik ışığın elde edilişi görülmektedir.

Prizmalarda dalga boyunun seçilmesi, farklı dalga boylarındaki ışığın prizmaya girişte ve çıkışta farklı miktarlarda kırılması ilkesine dayanır. Prizma ışık kaynağına göre döndürülerek çeşitli dalga boyu değerlerine sahip ışığın bir aralıktan geçerek madde ile etkileşmesi sağlanır. Cornu tipi prizmalarda, prizma içinde kırılmaya uğrayan ışık, prizmanın öteki yüzünden çıkarak çeşitli dalga boylarına dağılır. Littrow prizmasında ise prizmanın bir yüzü Al ayna ile kaplıdır ve prizmaya giren ışık, aynı yüzden ve çeşitli dalga boylarına ayrılarak prizmayı terk eder [31].



Şekil 7.7. (a) Cornu ve (b) Littrow türü prizmalarda dalga boyu seçimi ($\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$) [31]

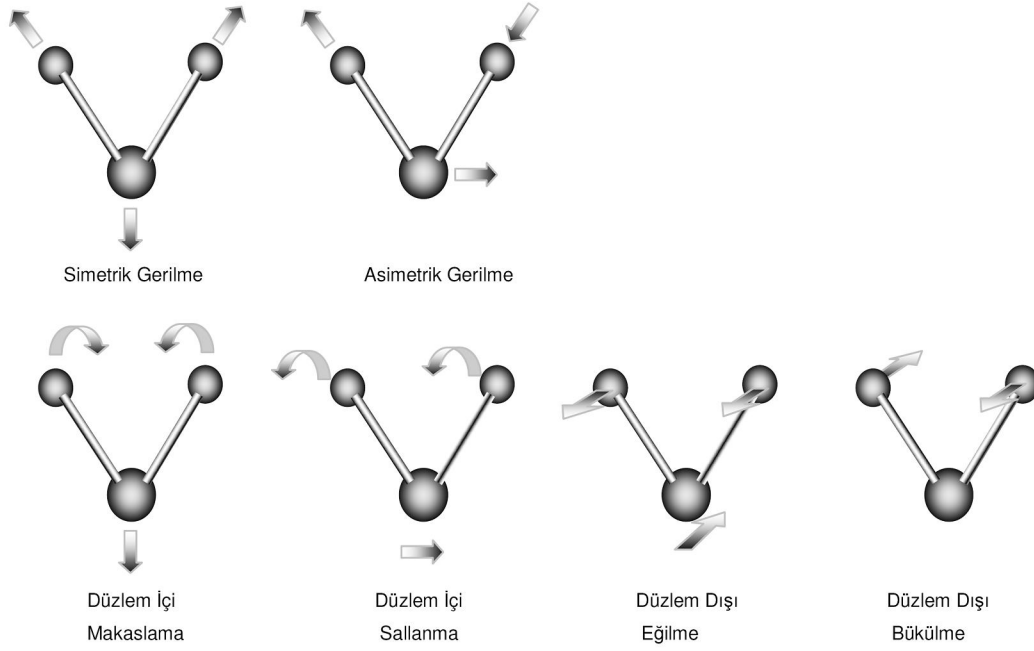
7.6. IR (Kızıl Ötesi) Spektroskopisi

IR spektroskopisi, moleküllerin titreşim kuantum düzeyleri arasındaki geçişleri inceler. Kızıl ötesi spektrumu ile, moleküldeki fonksiyonlu grupların bazıları belirtilir.

$E = h\nu$ eşitliği ışığın enerjisi ile frekansı arasındaki ilişkiyi verir. Işığın frekansı ile enerjisi arasında doğrudan bir ilişki vardır ve frekans arttıkça enerji artar. Bu ikisi arasındaki oran sabiti h Planck sabiti olarak bilinir.

Moleküller çeşitli enerji düzeylerinde bulunabilirler. Örneğin herhangi bir moleküldeki bağlar gerilebilir, bükülebilir, dönebilir ve elektronlar bir orbitalden diğerine geçebilir. Bağlar sadece belirli bir frekanslarda gerilebilir, bükülebilir ya da dönebilir. Elektronlar belirli enerji düzeyleri arasında geçiş yapabilir. IR spektrometresinde ışınlar moleküllerin titreşim ve dönme hareketi nedeniyle soğurulurlar.

Deneylerle, tanımlanan sıcaklık ve basınç gibi kritik parametrelerinin birleştirilmesi ile elde edilen karakterizasyon, Fourier kızılötesi spektroskopisinin (FTIR), numunede hidrojenin bir göstergesini vereceğini gösterir. Fourier kızılötesi spektroskopisi (FTIR), H ve silisyum-hidrojen bağlanma biçimlerinin içeriğini ölçer [31]. Bu teknikte örnekten gelen radyasyon Michelson girişimmetresine girer. Hareketli ayna sıfırdan taramaya geçer ve her konumda ekrandaki radyasyonun şiddeti kayıt edilir. Sonuç interferogram denilen aynanın konumuna bağlı olarak değişen ışık şiddetinden oluşan verilerdir. İnterferogram sinyal içindeki bütün dalgaboylarının bilgilerini içerir.



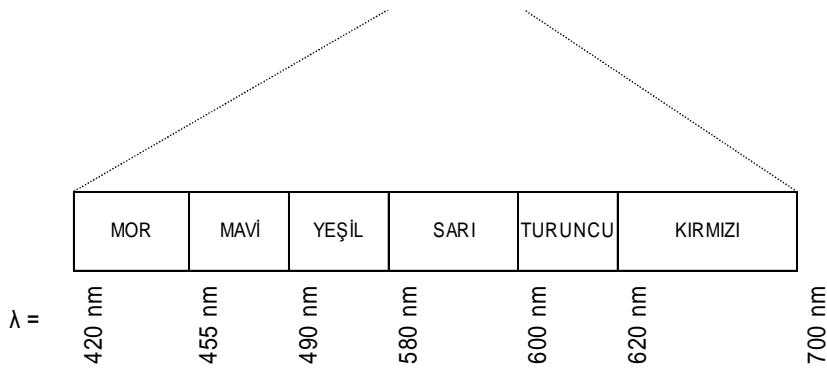
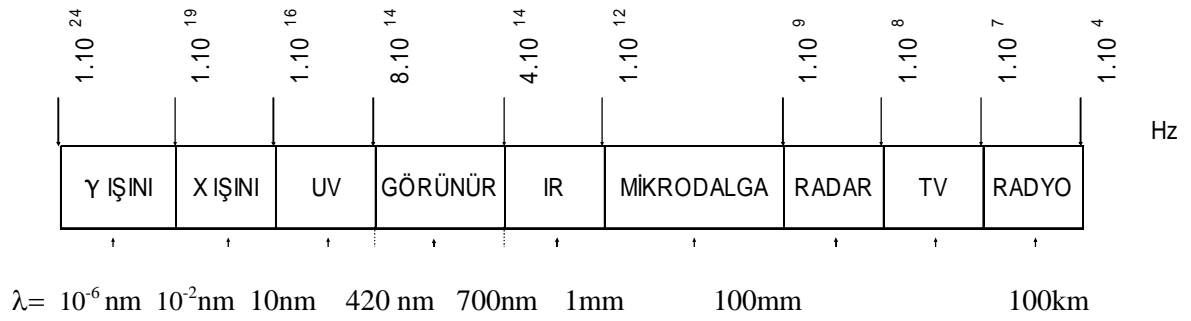
Şekil 7.8 Moleküllerde eğilme bükülme hareketleri

E_1 enerji düzeyine sahip bir molekül üzerine ışın gönderildiğinde ışın molekülden geçerek dedektöre ulaşır. Eğer ışın molekül tarafından soğurulmazsa kaynak tarafından yayılan ışın miktarı dedektöre ulaşan ışının miktarına eşit olacaktır.

Spektrum, dedektörde algılanan ve zaman içinde değişen ışın miktarının (enerji miktarının) grafiğe geçirilmesidir. Her geçiş türü farklı miktarda enerji gerektiren bir olaydır. Çizelge 12'de spektroskopi tipleri ve enerji, frekans, dalgaboyu değerleri verilmiştir [32].

Çizelge 12 . Spektroskopi Tipleri ve Frekans, Dalgaboyu Değerleri [32].

Spektroskopi Tipi	Işın Kaynağı	Frekans ν (hertz)	Dalgaboyu λ (nm)	Geçiş Tipi
XR	X ışını	$1 \cdot 10^{19}$ - $8 \cdot 10^{18}$	10^{-2} - 10	İç bant Değişikleri
IR	IR Işını	$4 \cdot 10^{14}$ - $1 \cdot 10^{12}$	700 - 10^6	Molekül Titreşiml eri
UV	Görünür ya da UV Işını	$1 \cdot 10^{16}$ - $8 \cdot 10^{14}$	10 - 420	Valans Değişikleri



Şekil 7.9. Elektromanyetik Işınlarda Sınıflandırılması [32]

7.6.1. IR de Örnek incelenmesi

Herhangi bir bileşimin IR spektrumu gaz, katı, sıvı ya da çözelti halinde ölçülebilir. Numune kuru olmalıdır. Aksi takdirde su 2.7 μm civarında absorpsiyon yapar. Bu pikler ya incelenen numunenin piklerini örtebilir ya da sıklıkla yanlış değerlendirmelere yol açabilir [10].

Katı bir numuneyi incelerken numune presle tablet haline getirilir. 1 mg numune 100-200 mg alkali halojen ile karıştırılır. Genelde KBr kullanılır ve bu karışım ince ince dövülür. Karışım nemin uzaklaşması için kurutulur ve yüksek sıcaklıkta basınç altında tutulur. Bu şekilde 1cm çapında 1 mm kalınlığında bir disk yapılır. KBr 2,5-15 μm arası absorpsiyon yapmaz [32].

Sıvı bir numuneyi incelerken doğrudan doğruya veya çözeltileri şeklinde uygulanabilir. Doğrudan doğruya alınacak örnek 0.005-0.01 mm kalınlık oluşturacak şekilde iki NaCl kristalleri arasına konur. Çözeltiler ise 0.1-1mm kalınlık oluşturacak şekilde NaCl kristalleri arasına konur. IR spektrumu için kullanılacak çözeltiler CCl_4 , CHCl_3 ve CS_2 gibi IR de az absorpsiyon yapan çözücülerdir [32].

7.6.2 IR Spektroskopisi Uygulama Alanları

7.6.2.1. Yapı Bulunması

IR spektrumu pek çok grup için karakteristik pikler verir. Böylece spektrumunu aldığımız maddede hangi karakteristik grupların olduğunu anlamamız, dolayısıyla maddenin yapısını anlamamız kolay olur. Ayrıca molekül yapısının değişmesi ile karakteristik grup piklerinin yerlerinin kayması da bizim için önemlidir [32].

7.6.2.2. Kalitatif Analiz

Kalitatif analiz; Beer-Lambert kanununa göre ve kalibrasyon eğrisi ile bulunabilir. Kalibrasyon eğrisi yöntemi diğerine göre daha duyarlı olsa da vakit alıcıdır. Önce konsantrasyonu alınacak maddenin birçok farklı konsantrasyonda çözeltileri hazırlanır ve bu maddenin karakteristik bir frekansta her bir konsantrasyon için gözlenen absorpsiyon konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilir. Konsantrasyonu bilinmeyen bir çözeltinin aynı koşullarda gösterdiği absorpsiyonun grafikteki karşılığı bize bu maddenin konsantrasyonunu verir [32].

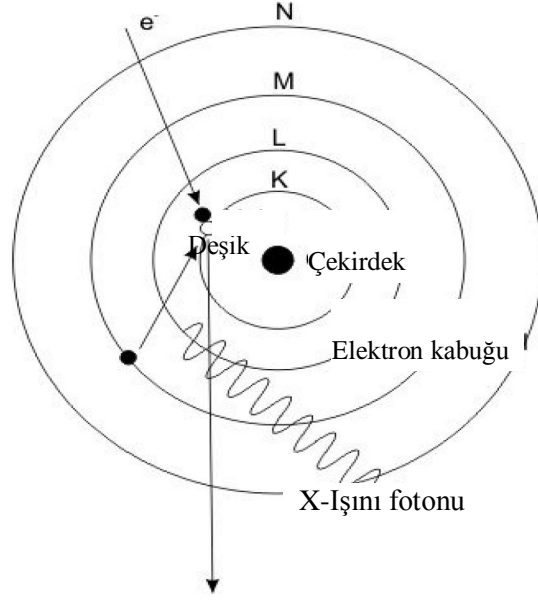
7.7. X-Işını Spektroskopisi

X-ışını spektroskopisi, bir atomdaki elektronların, o atoma özgün bir yapıya sahip kesikli enerji düzeylerine karşılık gelen farklı yörüngelerde bulunmasına dayanır. Elektronlar yörüngeler arasında, yani bir enerji düzeyinden diğerine geçiş yapabilir. Örneğin, bir elementin

atomu, x-ışınları etkisinde kaldığında, atomdaki elektronlardan birisi x-ışını fotonlarından birini soğurmak suretiyle, daha yüksek enerjili bir yörüngeye geçebilir veya hatta, serbest elektron haline geçerek iyonlaşabilir. Bunun gerçekleşmesi için, x-ışını frekansının uygun, yani her bir fotonunun taşıdığı enerji miktarının, elektronun geçiş öncesi ve sonrasındaki enerji düzeylerinin arasındaki fark eşit olması gerekir. Tam tersine, atomdaki elektronlardan birisi bulunduğu yörüngeden, daha düşük enerjili bir yörüngeye geçiş yaptığında, aradaki enerji farkına eşit miktarda enerji taşıyan bir foton yayar.

Belli bir elementin atomlarına, üzerlerine x-ışınları düşürmek suretiyle enerji veya yörünge sıçramaları yaptırıldığı düşünüldüğünde, dış yörüngelerin enerji düzeyleri birbirine daha yakın olduğundan, bu yörüngeler arasında elektron geçişini sağlayacak fotonun enerjisinin düşük, yani x-ışını frekansının, örneğin morötesi bölgesinde küçük olması gerekir. Bu türden, enerjisi düşük x-ışınlarının yumuşak olduğu söylenir. Halbuki, en iç yörüngeler arasında elektron geçişini sağlayacak olan fotonların daha yüksek enerjili, yani x-ışını frekansının daha yüksek olması gerekir ve böylece, 1keV düzeyinde enerjiye sahip fotonlardan oluşan x-ışınlarının sert olduğu söylenebilir. Kısacası, sert x-ışınları kullanıldığında atomun iç kabuk elektronları, yumuşak x-ışınları kullanıldığında da dış kabuk elektronları uyarılmış olur. Yörüngelerin enerji dizilimi elemente özgün olduğundan, eldeki bilinmeyen bir atomun, hangi frekanslardaki x-ışını fotonlarını soğurduğuna bakarak, hangi elemente ait olduğunu belirlemek mümkündür. Buna x-ışını soğurma spektroskopisi denir. Bu yöntemin bir bakıma tersini kullanıp, bilinmeyen bir atomdaki elektronların daha düşük enerjili yörüngelere düşerken yaydıkları fotonların enerjilerine bakarak, o atoma ait yörüngelerin enerji dizilimi, dolayısıyla da atomun hangi elemente ait olduğu belirlenebilir. Buna da x-ışını ışıma spektroskopisi denir [33].

İç kabuk yörüngeleri, çekirdeğe yakın olup, küçük bir hacim içerisindedir. Dolayısıyla, eğer incelenmekte olan atom bir molekülün parçası ise, iç kabuk elektronlarının yaptığı geçişlere bakarak, o atomun enerji düzeylerinin molekül yapısı içerisinde nasıl bir değişime uğramış olduğu anlaşılabilir. Halbuki dış kabuk elektronları, belki de diğer atomlarla paylaşılmakta olup, ait olduğu atom hakkında fazla bilgi veremeyebilir. Yani, bir atomun yapısı derinlemesine incelenmek istendiğinde, sert x-ışınları kullanılarak iç kabuk elektronları uyarılır. Eğer amaç sadece, atom halindeki bir örneğin hangi elemente ait olduğunu belirlemek ise; bu, örneğin yumuşak x-ışını frekanslarından hangilerini soğurduğuna bakarak, yani sadece dış kabuk elektronları uyarılarak başarılabilir [33]. Bir x-ışınının, atoma vurduğu zaman, aynı



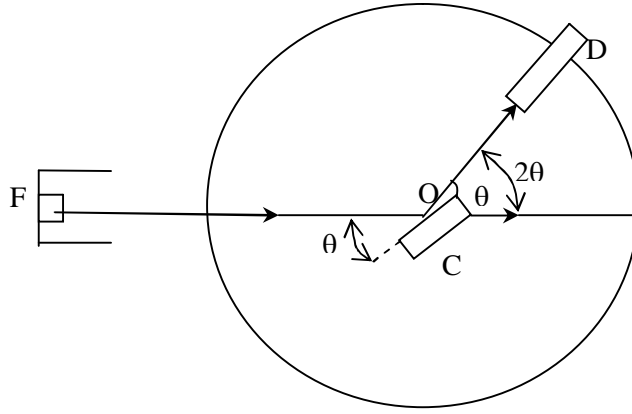
Şekil 7.10. Uyarılmış iç kabuk elektronları

frekansta gelen ışın olarak salınması için çekirdek etrafında elektronlar olmalıdır. Tek bir atom, boşlukta bütün yönlerde, x-ışınlarının olması beklenen bir ışını dağıtır. Ama atomların büyük bir sayısı, kusursuzca periyodik bir kafes dağıtımında görel olarak az yönde x-ışınlarını düzenler [31].

Aslında atomik soğurma spektroskopisiyle de çoklu analiz yapılabilir. Fakat, soğurulması amaçlanan x-ışınlarını üreten tüpler farklı farklı olup, herhangi biri, belli frekans aralığında x-ışınları üretir. Belli bir tüpün ürettiği frekans aralığı da çoğu zaman, yalnızca bir veya birkaç elementte elektron geçişleri uyarabilecek frekansları barındırır. Dolayısıyla, böyle bir tüp, bir veya birkaç elementin analizine yönelik olarak kullanılabilir. Halbuki Atomik Işıma Spektroskopisi'nde atomlar, elementlere özgün ışın tüpleri yerine, yüksek sıcaklıktaki bir alevin ısıyla uyarılarak ışımaya zorlanır. Böyle olunca, atomlardaki elektronlar olası geçişlerin hepsini zaten, farklı sıklıklarla da olsa yapmaktadır. Bu geçişlerin ürettiği fotonların frekanslarına bakıp, bunları, elementlerin enerji düzeylerini veren tablolarla kıyaslayarak, ışıyan malzeme örneğindeki atomların türleri ve sayısal oranları belirlenebilir.

DeneySEL bakımdan Bragg kanunundan iki bakımdan yararlanır. λ dalga boyu bilinen X ışını kullanarak θ açısını ölçüp, kristal içindeki muhtelif düzlemlerin d mesafesini tahmin edebiliriz. Buna strüktür tayini denir. Diğer taraftan d düzlemler arası mesafesi bilinen bir kristal kullanılır ve θ açısını ölçerek kullanılan radyasyonun λ dalgaboyunu tayin edebiliriz. Bu X ışınları spektroskopisidir [33].

x ışınları spektrometresinin esas kısımları Şekil 7.11’de gösterilmiştir. F tüpünden çıkan x ışınları, spektrometrenin O ekseninden geçen bir eksen etrafında dödürülerek gelen demete nazaran istenilen açıda konulabilen C kristali üzerine düşer. D bir iyonizasyon odası veya kırınımına uğramış x ışınlarının şiddetini ölçen herhangi bir sayıcıdır. Bu sayıcı da O etrafında dönebilir ve istenilen açısal duruma getirilebilir.



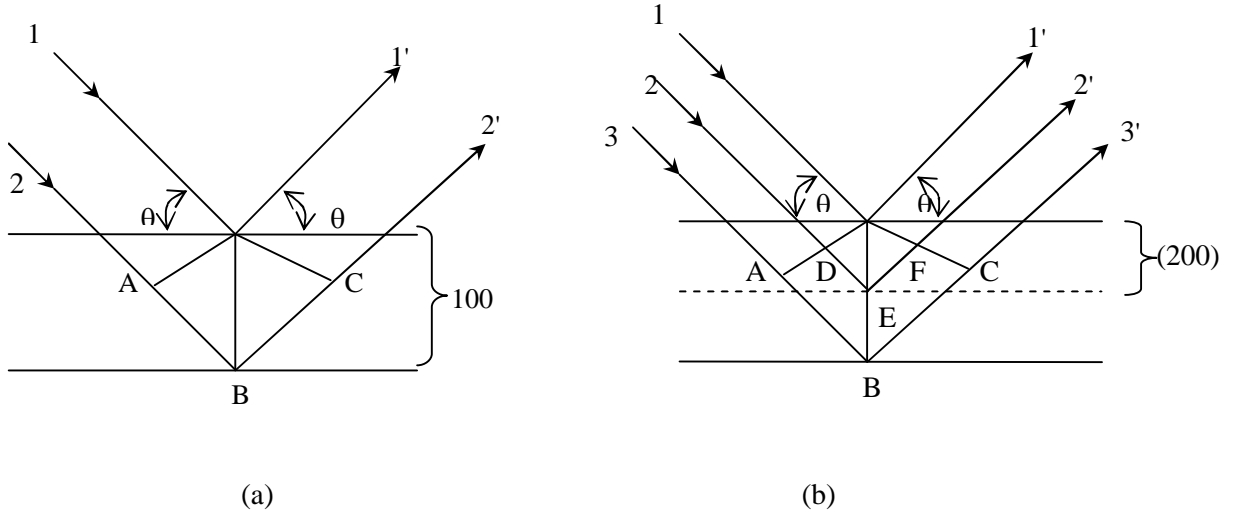
Şekil 7.11. x-ışını Spektrometresi [33]

Kristal şekilden de anlaşılacağı gibi, dış yüzü mesafeleri bilinen düzlemler takımına paralel olarak kesilir veya bölünebilen bir kristal ise bölünür. Kullanılırken kristale öyle bir görünüm verilir ki, yansıtıcı düzlemleri gelen demetle bir θ açısı yapar. D iyonizasyon odası bu açığa karşılık gelen 2θ durumuna konur. Sonra kırınım demetinin şiddeti ölçülür ve Bragg kanunundan dalga boyu hesaplanır. Bu işlem değişik θ açıları için tekrarlanır [33].

7.7.1. Kırınım Doğrultuları

Şekil 7.12’de (100) düzlemine θ_1 , θ_2 ve θ_3 gibi uygun açılarla gelen ışın düşünce $2\theta_1$, $2\theta_2$, $2\theta_3$ gibi muhtelif difraksiyon açıları elde edilmiştir. 1. 2. ve 3. dereceden yansımalar meydana gelmiştir. Fakat difraksiyon (110) düzlemlerinden (213) düzleminden ve diğer düzlemlerden de meydana gelebilir.

Bilinen şekilde herhangi bir düzlem takımı için difraksiyon açılarını önceden haber veren genel bir bağıntıya ihtiyaç vardır. Bu bağıntı Bragg kanunu ile kristale ait düzlem mesafeleri denklemini birleştirerek bulunur [33].



Şekil 7.12. (a) Birinci mertebeden (100) yansımasının ve **(b)** birinci mertebeden (200) yansımasının denkliği

Örneğin; kristal kübik ise;

(7.10)

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) \quad (7.11)$$

ve Eşitlik 7.11.'den d parametresi çekilirse,

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (7.12)$$

Eşitlik 7.12 özel bir λ dalga boyu gelen ışın için hücre uzunluğu a olan kübik bir kristalin (hkl) düzlemlerinde oluşacak difraksiyonların mümkün olan bütün Bragg açılarını verir. Örneğin (110) düzlemleri için Eşitlik 7.12.'den,

$$\sin^2 \theta_{110} = \frac{\lambda^2}{2a^2} \quad (7.13)$$

şekli ile ifade edilebilir. Eğer kristal tetragonal ve eksen uzunlukları a ve c ise genel eşitlik;

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (7.14)$$

ile verilir. Diğer kristal sistemleri içinde benzer denklemler elde edilebilir.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (7.15)$$

olur. Bu örnekler, dalgaboyu verilen bir ışın demetinin verilen bir kristal düzlemleri tarafından difraksiyona ait doğrultuların kristalin ait olduğu sistem ve parametreleri ile belirlediğini gösterir. Kısaca difraksiyon doğrultuları yalnız birim hücrenin şekli ve büyüklüğü ile verilir. Kırınım demetlerinin doğrultularını ölçerek bilinmeyen bir kristalin ancak birim hücresinin şeklini ve büyüklüğünü tayin edebiliriz.

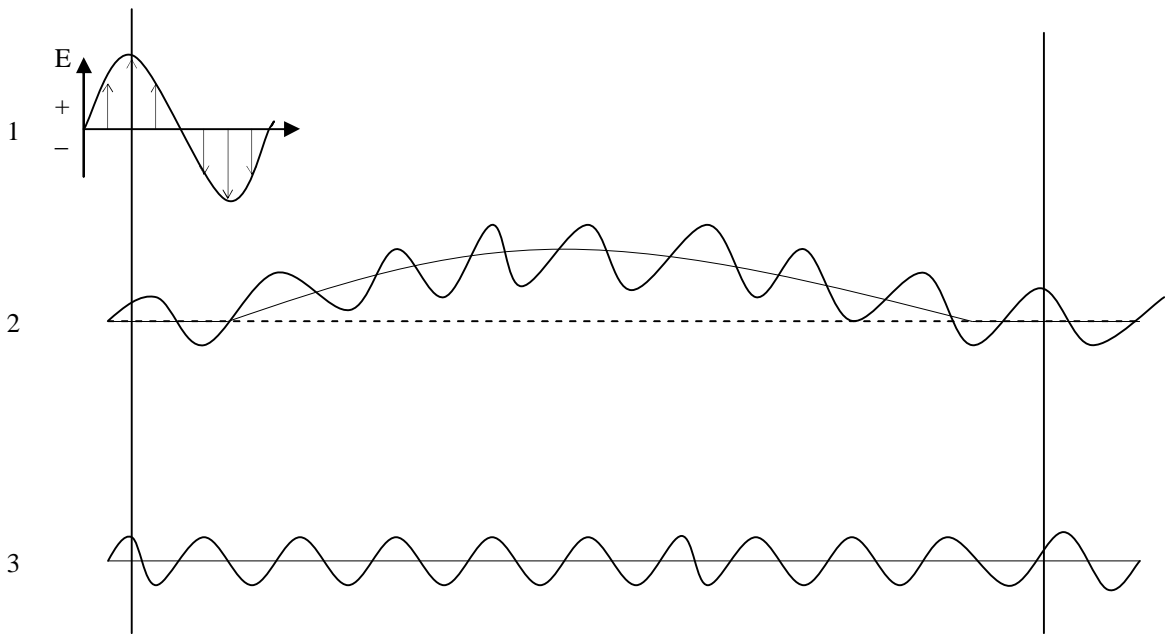
7.7.2 İdeal Olmayan Şartlar Altında Kırınım

Bragg kanunu bazı mükemmel şartlara dayanır; bir mükemmel kristal ve tam olarak monokromatik ışınımdan meydana gelmiş bir gelen ışın demeti düşünülür. Bu şartlar gerçekte hiçbir zaman mevcut değildir. Bu nedenle, ideal olmayan şartların kırınım üzerindeki etkileri bilinmelidir [33].

Özel olarak kırınım demetlerine karşılık gelen doğrular dışında diğer bütün doğrularda bozucu engelleme olması, hem kırınım teorisinin temeli olması hem de çok küçük kristallerin büyüklüklerini tahmin etmemiz için bir metoda sevkmesi bakımından önemlidir. Ancak sonsuz bir kristal gerçekte mükemmeldir ve sadece boyutların küçük olması, diğer bakımlardan mükemmel bir kristal olsa bile, bir kristal kusuru olarak düşünülebilir. Şekil7.12'deki θ açısı birinci ve ikinci düzlemlerden yansıyan ışınlar için yol farkı ancak çeyrek dalgaboyu olacak şekilde yansır. Bu ışınlar birbirlerini yok etmezler. Ancak Şekil 7.13.'de gördüğümüz gibi tamamen aynı fazda olan iki ışından oluşan demetin genliğinden daha küçük genlikli bir demet meydana getirirler. Kristal içindeki daha derin düzlemlerin katkısı sonucunda bozucu girişim meydana gelir. Kabul edilen şartlar altında ikinci ve üçüncü düzlemlerden saçılan ışınların faz farkı da çeyrek dalgaboyudur. Fakat bu birinci ve üçüncü düzlemlerden saçılan ışınların faz farkı tam olarak yarı dalgaboylu olduğu ve birbirini tamamen yok edeceği anlamına gelir. Aynı şekilde, bütün kristal içinde ikinci, üçüncü ve dördüncü, beşinci düzlemlerden saçılan ışınlar

tamamen zıt fazdadır. Sonuçta bozucu girişimdir ve kırınım demeti yoktur. O halde bozucu girişimde yapıcı girişim gibi atomların periyodik düzenlenişinin bir sonucudur.

Eğer birinci ve ikinci düzlemlerin saçtığı ışınların yol farkı tam dalga boyundan biraz farklı ise birinci düzlemin saçtığı ışınla zıt fazda ışın saçan düzlem kristal içinde daha derinde bulunacaktır. Kristal, bu düzlem mevcut olmayacak kadar küçük ise bütün saçılan ışınların birbirlerini tamamen yok etmesi mümkün olmayacaktır. O halde tolerans gösterilebilecek aynı fazda olmama ile kristalin büyüklüğü arasında bir bağıntı vardır.

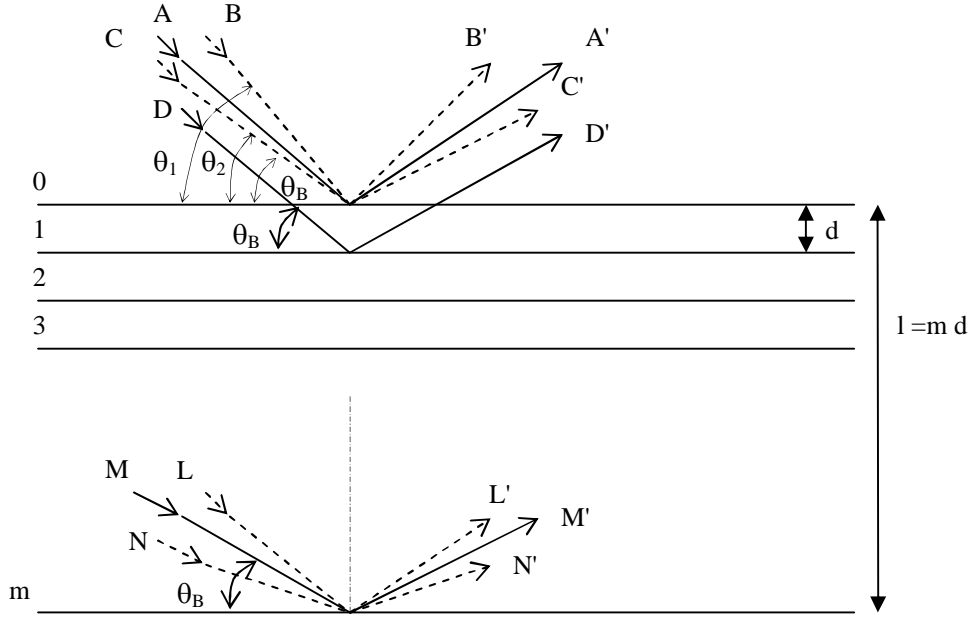


Şekil 7.13. Yol farkının faz üzerine tesiri [33].

Kristal özel bir yansıtıcı düzlem takımına dik doğrultuda ölçülen kalınlığa sahip olsun. (Şekil 7.14). Bu takımda $(m+1)$ düzlem bulunsun. θ Bragg açısına bir değişken gözüyle bakacak ve Bragg kanununu λ ve d nin gözönüne alınan özel değerleri için tanımlayan θ değeri θ_B ile gösterilirse;

$$\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (7.15)$$

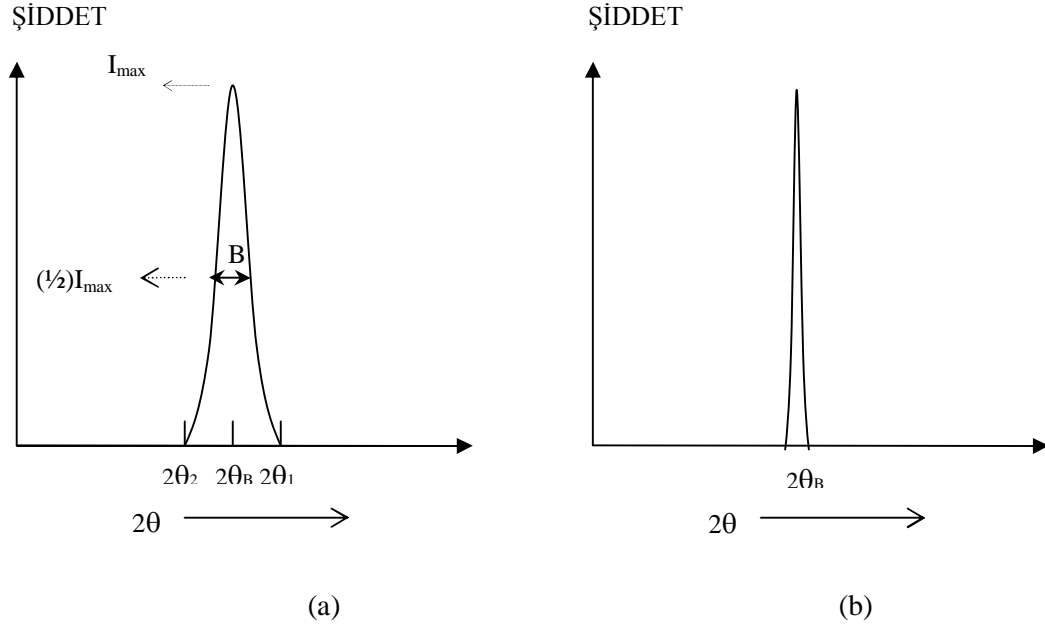
Şekil 7.14.'de A,D,.....M ışınları yansıyan düzlemlerle tam θ_B açısını yapmaktadır. Yüzeyin altındaki birinci düzlemden saçılan D' ışını ile A' ışını arasındaki faz farkı bir dalgaboyudur ve yüzeyin altında m. düzlemin saçtığı M' ışını ile A' ışını arasındaki faz farkı m dalga boyudur.



Şekil 7.14. Kristal büyüklüğünün difraksiyon üzerine etkisi [33]

Böylece $2\theta_B$ kırınım açısında A', D', \dots, M' ışınları tamamen aynı fazdadır ve maksimum genlikli bir kırınım demeti verirler. Fakat şiddet genliğin karesiyle orantılı olduğundan, şiddeti maksimum olan bir demettir.

θ_B den az farklı gelen Bragg ışınları göz önüne alınca bozucu girişimin tam olmadığını buluruz. Örneğin B ışını biraz farklı θ açısı yapıyor ve düzeyin altında m. düzlemden saçılan L' ışını ile yüzeyden saçılan B' ışını arasında $(m+1)$ dalgaboyu kadar faz farkı vardır. Bu, kristal içinde ortada yüzeyden saçılan B' ışını ile faz farkı yarım (gerçekte bir tam artı yarım) dalga boyu olan bir ışın yansıtan düzlem bulunduğunu ifade eder. Bu ışınlar birbirlerini yok ederler. Kristal içinde benzer düzlem çiftlerinden saçılan diğer ışınlar da birbirlerini yok ederler ve net sonuç kristalin üst yarısından saçılan ışınların alt yarısından saçılanları yok etmesi olur. Bu nedenle, $2\theta_1$ açısı için kırınım demetinin şiddeti sıfırdır. Çünkü θ_2 açısı yüzeyin altındaki m. düzlemden saçılan N' ışını ile yüzey düzleminde saçılan C' ışını arasındaki faz farkı $(m-1)$ dalga boyuna eşit olan açı olmak üzere, şiddet $2\theta_2$ açısında da sıfırdır. $2\theta_B$ açısı civarında, fakat $2\theta_1$ 'den büyük ve $2\theta_2$ 'den küçük olmayan açılarda şiddet sıfır değildir. Fakat 0 ile $2\theta_B$ açısına karşılık gelen kırınım demetinin şiddeti arasında bir değer alır. Bu nedenle kırınım şiddet eğrisinin 2θ ya göre değişimi tam Bragg açısında meydana gelen hipotetik kırınım halini



Şekil 7.15. Zerrelerin çok küçük olmasının kırınım eğrisine tesiri [33].

gösteren Şekil 7.15.a'daki gibidir. Kristalin kalınlığı azaldıkça Şekil 7.15.a'daki difraksiyon eğrisinin genişliği artar. B genişliği genellikle maksimum şiddetin yarısına eşit, şiddette radyan cinsinden ölçülür. B 'nin kaba bir ölçüsü olarak şiddetin sıfır olduğu iki uç değere karşılık gelen açıların yarısını alabiliriz, ya da bunun yerine;

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (7.16)$$

alınabilir. Bu iki açı için yol farkı denklemleri,

$$2t \sin\theta_1 = (m+1)\lambda \quad (7.17)$$

$$2t \sin\theta_2 = (m-1)\lambda \quad (7.18)$$

olur. Eşitlik (7.17)'den Eşitlik (7.18) çıkarılırsa,

$$t(\sin\theta_1 - \sin\theta_2) = \lambda \quad (7.19)$$

$$2t \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (7.20)$$

olur. Fakat θ_1 ve θ_2 nin her ikisi de yaklaşık θ_B ye eşit olduklarından;

$$\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_B \quad (7.21)$$

$$\text{Sin}\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) = \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \quad (7.22)$$

yazılabilir. Böylece,

$$2t\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)\text{Cos}\theta_B = \lambda \quad (7.23)$$

$$t = \frac{\lambda}{\text{Cos}\theta_B} \quad (7.24)$$

ile ifade edilir. Problemin daha doğru bir ispatı Scherrer formülü olarak bilinen,

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\text{Cos}\theta_B} \quad (7.25)$$

eşitliğini verir [33].

8. GENEL SONUÇLAR

Spektroskopik metodlar, hangi tür moleküllerin hangi tür ışımayı soğuracakları sorusunu yanıtlar. Bu yolla, araştırmada kullandığımız SiB yarıiletken bileşiğinin soğurduğu ışımaya türlerine, soğurma şiddetlerine, yani spektrumlarına bakılarak moleküllerin yapıları bulunabilir ve değişik ışımaya türlerinin soğurma spektroskopilerinde kullanılması ile yapıya ilişkin örneğin yasak enerji aralığı, absorbands, transmittans, yansıma, kırılma indisi v.b. optik özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu özelliklere dayanılarak, bu yarıiletken bileşiklerin uygulama alanı olan nanoteknoloji, güneş pilleri, transistör ve diyot gibi cihazlarda kullanılmaktadır.

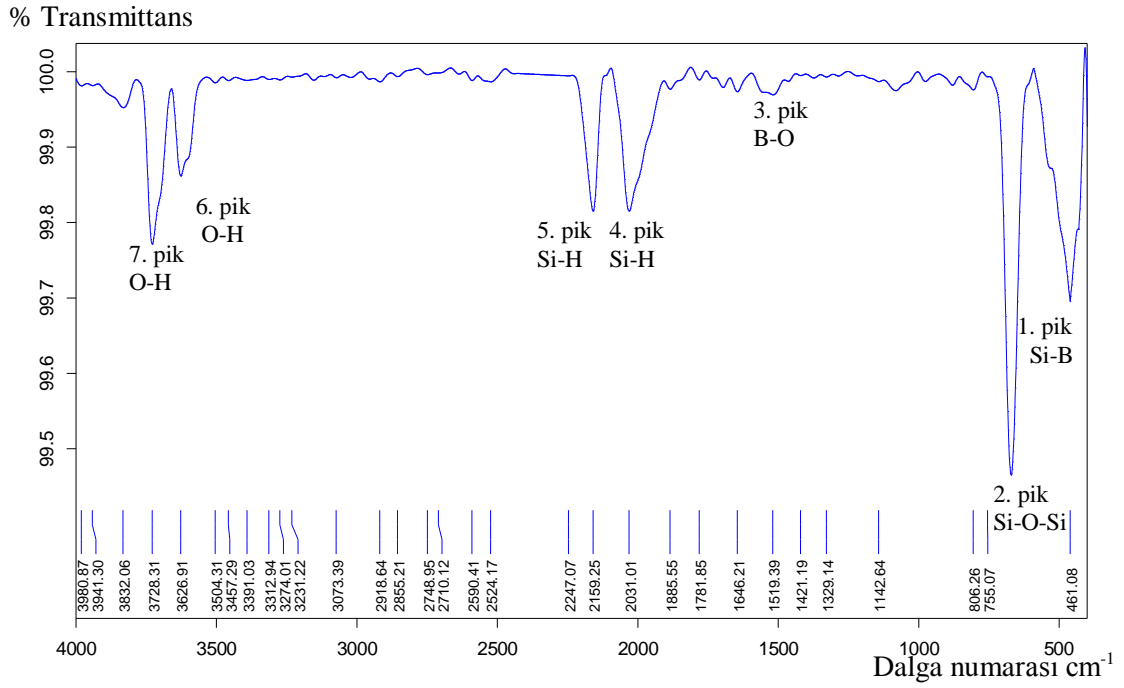
Silisyum doğada bol miktarda, silikat ve silisyum dioksit bileşikleri halinde bulunur. Silisyum dioksinin elektrik arkında redüklenmesi ile elde edilen silisyum saf olmaması nedeni ile silanli (SiH_4) bir bileşiğe dönüştürülür. Sıvı olan bu bileşik, kademeli distilasyon yöntemi ile ayrılır. Silisyum içeren kısım kendi başına ve ya hidrojen atmosferinde ısıtılarak saf silisyuma ulaşılır. Yalnız silisyum yarıiletkeni kimyasal saflığa ulaşmasına rağmen henüz elektronik eleman yapımı için yeterli saflıkta değildir. Bu nedenle fiziksel saflaştırma yöntemi kullanılır. Bu yöntem ile hala polikristal özelliğinde olan yarıiletken daha sonra tek kristal halinde büyütülür ve içine arzu edilen öz direnci sağlayacak safsızlık maddelerinin katkılanması gerekir. Yarıiletkenin ideal bir elektronik elemanı olarak kullanılması için de yüzeyinin çok temiz olması gerekir [34]. Bu nedenle çalışmada kullanılan silisyum bor yarıiletkeni Crys. Tec. firmasından fabrikasyon yöntemi ile bir yüzeyi parlatılmış olarak alınmıştır. Alınan bu SiB yarıiletkeni Czochralski metoduyla $1,73 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bor konsantrasyonu ile katkılanmıştır. Ayrıca (100) yüzey yönelimli ve 280 μm kalınlığına sahiptir.

8.1. Bor Katkılı Silisyumun FTIR Spektroskopisi

Yapılan çalışmalarda şimdiye kadar absorbands spektroskopisi metodlarından UV ve FTIR spektroskopisi yöntemlerinden faydalanılmıştır.

D.P.Ü. Fizik Bölümü laboratuvarında bulunan Bruker Optiks Vertex 80 FTIR spektroskopisi cihazı ile ölçümler alınmıştır. Ölçümler sırasında elde edilen grafikler Şekil 8.2’de görülmektedir.

300 K ‘de Bor Katkılı Silisyum bileşiği için IR spektroskopisi sonucunda 500 ve 4000 cm^{-1} dalga numarası aralığında Si-Si ve Si-B bağları görülmektedir.



Şekil 8.2. Bor Katkılı Silisyum İçin Dalgaboyu Transmittans Grafiği

Yukarıdaki grafikte sağdan sola doğru 1.pik Si-B bağlarını [35], 2. pik Si-O-Si bağlarını [36], 3. pik B-O bağlarını [36], 4. ve 5. pikler Si-H bağlarını [37, 38], 6 ve 7. pikler ise O-H [39] bağlarını göstermektedir.

8.2. Bor Katkılı Silisyumun X Işını Spektroskopisi

Czochralski metoduyla oluşturulmuş olan p-tipi SiB yarıiletken bileşiğinin Raman Spektrumu sonucunda keskin piki 520 cm^{-1} de bulunmuştur [34]. Bu sonuç p-tipi SiB yarıiletken bileşiğinin kristalize bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

λ dalga boyu bilinen x ışını kullanılarak θ açısını ölçüp, kırınım kanunlarından yararlanılarak, bor katkılı silisyum kristali için miller indisleri belirlenerek kristal yapısı hakkında bilgi edinildi.

Monokromatik ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b (cm) olan bir tüpte bulunan kristaldeki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Sadece moleküllerin o dalga boyundaki ışımaya absorplaması sonucu ortaya çıkan azalmayı veren Beer-Lambert eşitliği kullanılarak bor katkılı silisyum yarıiletkeninin geçirgenliği (transmittans) belirlenmiş olup, enerji denklemlerinden yararlanılarak taban durum enerji seviyeleri belirlenmiştir.

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (8.2)$$

D.P.Ü. Mühendislik Fakültesi laboratuvarlarında bulunan kullandığımız x ışını spektrometresi için $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ olarak alınır. Eşitlik 8.2'de ifade edilen kübik yapı eşitliği Çizelge 14' de görülen X ışını difraksiyon grafiği sonuçlarına uygulanırsa;

$$K_{\text{ort}} = 0.021863$$

$$K_{\text{ort}} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad a^2 = \frac{\lambda^2}{4 \cdot K_{\text{ort}}} = \frac{(1,54)^2}{4 \cdot 0,021863} = 27.11919$$

$$a = 5.2076 \text{ \AA} \text{ olarak bulunur.}$$

λ ve a sabit olduğu için $K = \lambda^2/4a^2 =$ sabit şeklinde tanımlanırsa her θ açılı saçılma öyle bir düzlemden olmalıdır ki, kübik yapı için $\sin^2\theta/(h^2+k^2+l^2)$ oranı aynı K sabitini vermelidir [40]. Bulunan K sabiti için Eşitlik 8.2. den en yakın $(h^2+k^2+l^2)$ değerleri hesaplanarak miller indisleri bulunur. X ışını spektroskopisi sonucu 5.2076 \AA olarak elde ettiğimiz bor katkılı silisyuma ait örgü sabitinin silisyuma ait olan 5.4308 \AA örgü sabiti değerine çok yakın olduğu görülmüştür. Bu durum bize kullandığımız p-tipi SiB yarıiletken bileşiğinin kristalize bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir.

Çizelge 14. X ışını Difraksiyon Grafiği Sonuçları [35, 36, 37,38, 39, 40, 41,42]

2θ	$\sin^2\theta$	hkl	$h^2+k^2+l^2$	$K = \frac{\lambda^2}{4a^2} = \frac{\sin^2\theta}{h^2 + k^2 + l^2}$
25.401	0.04833	110	2	0.024165
29.851	0.06633	111	3	0.02211
33.130	0.08128	200	4	0.02032
37.189	0.10167	210	5	0.020334
43.479	0.13716	211	6	0.02286
48.479	0.16855	220	8	0.02138

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Zor, M., 1991, Modern Fizik, Anadolu Üniversitesi Yayınları, 104 s.
- [2] Knipp, D., 2005, Introduction to Electronic Devices, Bremen International University Press, 77 p.
- [3] Çolakoğlu K., 1996, Fen ve Mühendislik için Fizik, Modern Fizik 3, Palme Yayıncılık, Ankara, 93 s.
- [4] Kaplan H., 2001, Analog Elektronik 1, Mersin Üniversitesi Yayınları, 28s.
- [5] Hasnain C., 2006, Introduction to Microelectronic Circuits, California Berkeley University Press, EE 40, 13 p.
- [6] Avenue C., 1982, Silicon Photodiodes Physics and Tecnology, UDT Sensors Inc., 3 p.
- [7] Trani F., 2004, Electronic and Optical Properties of Silicon Nanocrystals: a Tight Binding Study, Physical Review, 120 p.
- [8] Greacen C., 1991, How Photovoltaic Cells Work, Applied Physics Letters, 23, 37-39 p.
- [9] Frederiksen J. T., Melcher P. G., and Veje E., 1998, Electrical band-gap energy of porous silicon and the band offsets at the porous-silicon crystalline-silicon heterojunction measured versus sample temperature, Physical Review, 58, 12, 8021-8024 p.
- [10] Nominanda H., Kuo Y., 2003, Process and Material Properties of PECVD Boron-Doped Amorphous Silicon Film, Applied Physics Letters, 60 p.
- [11] Ece K., 2005, Basic Properties of Semiconductors, Metals, And Insulators, Physical Review, 3, 33 p.
- [12] Yuan Z., Mukai K., 2004, Effect of boron on the surface tension of molten silicon and its temperature coefficient, Journal of Colloid and Interface Science, 270, 140-145 p.
- [13] Kucytowski J., Wokulska K., 2005, Lattice parameter measurements of boron doped Si single crystals, Applied Physics Letters, 40, 424-428 p.
- [14] Sintef Electronics and Cybernetics, 2002, Production Process for Silicon Pressure Sensor, 34 p.
- [15] Chen T. P., Lei T. F., Lin H. C. and Chang C. Y., 1994, Low temperature growth of silicon-boron layer by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition, Applied Physics Letter, 64, 14, 1853-1855 p.
- [16] Mazzone A.M., Lamel C., Gobetti V., 2002, Effects of surface steps on oxygen and boron deposited on Si(1 0 0) studied quantum mechanically, Journal of Applied Physics., B97 , 201-210 p.
- [17] Yaws C. L., Dickens L., Lutwak R., and George H., 1981, Semiconductor Industry Silicon: Physical and Thermodynamic Properties, Applied Physics Letters, 6, 30 p.

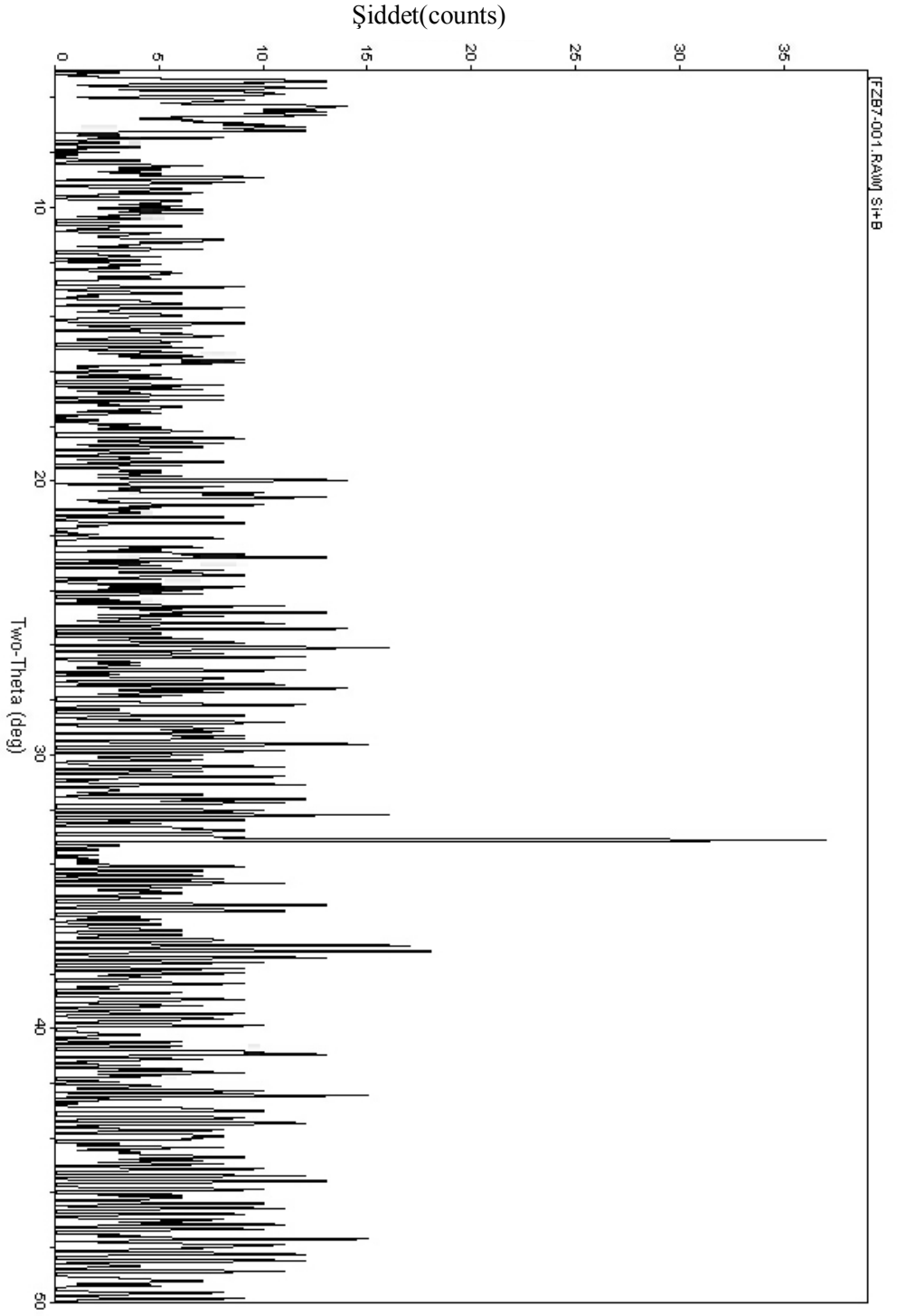
KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [18] Corbett J.W., McDonald R.S., and Watkins G.D., 1964, The Configuration and Diffusion of Isolated Oxygen in Silicon and Germanium, *Journal of Applied Phys.*, 25, 878p.
- [19] McSkimin H. J., 1953, Measurement of Elastic Constants at Low Temperatures by means of Ultrasonic Waves - Data for Silicon and Germanium Single Crystals, and for Fused Silica, *Journal of Applied Physics.*, 24, 988 p.
- [20] Thanailakis A., 1975, Contacts Between Simple Metals and Atomically Clean Silicon, *Journal of Applied Physics*, 8, 655 p.
- [21] Hannay N.B., 1959, Semiconductors ed., *Physical Review*, 5, 28 p.
- [22] Barber H.D., 1967, Effective Mass and Intrinsic Concentration in Silicon, *Solid-State Electron. Applied Physics Letters*, 10-1039 p.
- [23] Bates S. P., 2000, Silicon Wafer Processing Applied Materials, *Applied Physics Letters*, 15p.
- [24] W.L. Roper, 1992, Toxicological Profile for Boron and Compounds, *Applied Physics Letters*, 44p.
- [25] <http://library.thinkquest.org/12909/Boron.html>
- [26] <http://www.chemicool.com/elements/boron.html>
- [27] Hakala, M., 2001, Defect Complexes in Silicon: Electronic Structures and Positron Annihilation, *Physical Review*, 111, 38 p.
- [28] McCraw T., 2005, Determination of the Band Gap of Silicon by Optical Absorption Via Power Transmission as a Function of Wavelength, *Physical Review Letters.*, PH 360, 12, 7p.
- [29] Erdik, E., 1993, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Büro Kitabevi, 570 s.
- [30] Jeffery L., Coffey and John St., Spark Processing of Silicon Surfaces with a Tesla Coil: A Simple experiment for thin film formation in the materials chemistry laboratory, *Physical Review*, 23 p.
- [31] Kannan S., 2005, pecvd growth of Si_xGe_{1-x} films for high speed devices and mems, M.S. thesis, The University of Utah, 60-66 p.
- [32] Eren M.H., 1998, *Enstrümantel Analiz II*, Laboratuvar notları, 1, 3 s.
- [33] Cullity B.D., 1966, *X Işınlarnın Difraksiyonu*.(Çev. A. Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi matbaası, 509 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [34] Molinari M., Rinnert A., Vergnat M., 2000, Visible Photoluminescence in Amorphous SiN_x Thin Films Prepared by Reactive Evaporation, *Apply. Phys. Lett.* Vol. 77 No. 22. 3499-3501 p.
- 2
- [35] Porrini M., Pretto M.G., Scala R., Batunina A.V., Alt H.C, Wolf R. 2005, Measurement of Boron and Phosphorus Concentration in Silicon by Low-Temperature FTIR Spectroscopy, *Appl. Phys. A* 81, 1187–1190
- [36] Caroline M., Parler, James Ritter A., Michael Amiridis D., 2001, Infrared spectroscopic study of sol-gel derived mixed-metal oxides *Journal of Non-Crystalline Solids* 279 , 119-125
- [37] Heredia, A., Torres, A., Jaramillo, A., De la Hidalga, F. J., Zuniga, C., and Munguía A., 2002, Properties of Boron Doped Amorphous Silicon Films Obtained with a Low Frequency Plasma, *Applied Physics Letters*, 20, 60p.
- [38] Himcinschi C., 2002, Characterisation of Si–Si bonded wafers and low-k Silica xerogel Films by Means of Optical Spectroscopies, M.S. thesis, Chemnitz University, 16-47 p.
- [39] Osminkina L. A., Konstantinova E. A., K. S. Sharov., Kashkarov P. K, and V. Timoshenko Yu., 2004, The Role of Boron Impurity in the Activation of Free Charge Carriers in Layers of Porous Silicon during the Adsorption of Acceptor Molecules Original Russian Text Copyright Semiconductors, Vol. 39, No. 3, 2005, pp. 347–350.
- [40] Yıldız Ç., 1993, Mertensite Örgü parametrelerinin sıcaklıkla değişimi, M S. Tezi, Ankara Üniversitesi. 98 s.
- [41] Jordan J. L., 2000, Synchrotron X-ray scattering techniques for microelectronics related materials studies, *IBM Journal Res. Develop.*, 44, 4, 457-474 p.
- [42] Jadkar S.R., Jaydeep V. S., Takwale M.G., Musale D.V., Kshirsagar S.T., 2000, Synthesis of highly conductive boron-doped p-type hydrogenated microcrystalline silicon (lc-Si:H) by a hot-wire chemical vapor deposition (HWCVD) technique, *Journal of Applied Physics*, 64, 333-346 p.

EK



Dumlupınar University

2 θ

[JEOLAdministrator] <:1R0Wdara\FB6 > Monday, Feb 26, 2007 10:27a (MJDJAD03)

Şekil: Bor Katkılı Silisyumun X Işını Grafiği

