

**YARIİLETKEN YAPILARDA BOYUNA OPTİK
FONON-PLASMON ÇİFTLENİM YÖNTEMİ İLE
ETKİN KÜTLE TAYİNİ**

Ayşe İNCE
Yüksek Lisans Tezi

Fizik AnaBilim Dalı
Eylül – 2013

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ayşe İNCE'nin “Yarıiletken Yapılarda Boyuna Optik Fonon-Plasmon Çiftlenim Yöntemi ile Etkin Kütle Tayini” başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 12/09/2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<u>Adı-Soyadı</u>	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Murat TANIŞLI	
Üye	: Prof. Dr. Engin TIRAŞ	
Üye	: Prof. Dr. İbrahim KANI	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YARIİLETKEN YAPILARDA BOYUNA OPTİK FONON-PLASMON ÇİFTLENİM YÖNTEMİ İLE ETKİN KÜTLE TAYİNİ

Ayşe İNCE

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat TANIŞLI

2013, 64 sayfa

Bu çalışmada, Raman ve Infrared spektroskopilerinden faydalanılarak, yarıiletken yapılarda boyuna optik fonon-plasmon çiftlenim metodu (LOPCM) ile etkin kütle tayini yapılırken kullanılabilecek en temel modeller üzerinde durulmuştur. Titreşim spektroskopisi ayrıntılı bir şekilde incelendikten sonra fonon, plazmon, boyuna optik fonon-plazmon çiftlenimi (LOPC), etkin kütle ve etkin kütle tayininde kullanılan modellerden bahsedildi. Son olarak da, InGaAsN bileşiklerinin etkin kütle hesabında kullanılan deneysel ve teorik yöntemler birleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Raman Spektroskopisi, Infrared Spektroskopisi, Etkin Kütle, Boyuna Optik Fonon-Plazmon Çiftlenimi, Drude Modeli, Lindhard Mermin, Modeli, Hidrodinamik (HD) Model, Genişletilmiş Hidrodinamik (EHD) Model

ABSTRACT

Master of Science Thesis

**IN SEMICONDUCTOR STRUCTURES,
DETERMINATION OF THE EFFECTIVE MASS WITH LONGITUDINAL
OPTICPHONON-PLASMONCOUPLED MODE**

Ayşe İNCE

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Physics Program

Supervisor: Prof. Dr. Murat TANIŞLI

2013, 64 pages

In this thesis, in semiconductor structures, effective mass is determined with Longitudinal-Optic-Phonon-Plasmon-Coupled (LOPC) Mode benefit from Raman and Infrared Spectroscopy. In this process, the most basic models for the determination of effective mass were focused on. After researching of the vibration spectroscopy, phonon, plasmon, longitudinal optic phonon-plasmon coupled (LOPC), effective mass and models for the determination of effective mass were mentioned. After all, in experimental and theoretical methods for calculation of effective mass of InGaAsN compounds were combined.

Keywords: Raman Spectroscopy, Infrared Spectroscopy, Effective Mass, Longitudinal Optic Phonon-Plasmon Coupled (LOPC), Drude Model, Lindhard-Mermin Model, Hydrodynamical (HD) Model, Extendedn Hydrodynamical (EHD) Model

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam, bana rehber olan tez danışmanım Prof.Dr. Murat TANIŞLI'ya,

Yüksek lisans tezimin deneysel kısmında bana etmiş olduğu yardımlardan ve göstermiş olduğu sabırdan dolayı Prof.Dr. Engin TIRAŞ'a,

Çalışmam süresince her türlü destek ve yardımlarını esirgemeyen eşim Arş.Gör. H.Harun ARKAZ'a ve beni bugünlere getiren aileme,

İhtiyaç duyduğum her zaman yanımda olan arkadaşım Halil EŞGİN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayşe İNCE

Eylül 2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. SPEKTROSKOPİ	1
1.1. Elektromanyetik Işıma	2
1.2. Madde-Işın Etkileşmesi	4
1.2.1. Işının geçmesi ve kırılması.....	4
1.2.2. Işının dispersiyonu	7
1.2.3. Işının yansıması	8
1.2.4. Işının saçılması (dağılması (scattering))	8
1.2.5. Raman saçılması	9
1.2.6. Işımanın absorpsiyonu ve emisyonu	9
2. TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ	11
2.1. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi	11
2.1.1. Molekül titreşimleri.....	14
2.1.2. Gerilme titreşimlerinin mekanik modeli	16
2.1.3. Harmonik bir osilatörün potansiyel enerjisi	17
2.1.4. Titreşim frekansı	18

2.1.5. Titreşimlerde kuantum olayı	20
2.1.6. IR aktiflik şartı	22
2.1.7. IR spektroskopisinin deneysel teknikleri	25
2.2. Raman Spektroskopisi	26
2.2.1. Raman aktiflik şartı.....	29
2.2.2. Raman spektroskopisinin deneysel teknikleri.....	33
2.3. IR Spektroskopisi ile Raman Spektroskopisinin Karşılaştırılması	35
2.4. Bir Molekülün Raman ve Infrared Spektrumları	39
3. ETKİN KÜTLE.....	41
3.1. İlkel Örgü Hücresi	45
3.2. Fonon.....	46
3.3. Plazmon	47
3.4. Boyuna Optik Fonon-Plazmon Çiftlenimi	48
4. BAŞLICA TEORİK MODEL VE TEORİLER	50
4.1. Drude Modeli	50
4.2. Lindhard-Mermin Modeli (LM).....	53
4.3. Hidrodinamik Model (HD) ve Genişletilmiş Hidrodinamik (EHD - Extended Hydrodynamical) Model	55
5.DENEYSEL VE TEORİK ETKİN KÜTLE HESAPLARININ KARŞILAŞTIRILMASI	57
KAYNAKLAR	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1.Elektromanyetik spektrum	3
1.2. Elektromanyetik ışımanın dalga özelliği.....	3
1.3. Monokromatik bir ışının madde içinden geçmesi esnasında dalga boyunda meydana gelen değişiklik özelliği.....	5
1.4. Işının vakumdan bir ortama geçerken kırılması.....	6
1.5. Dispersiyonun dalga boyuna bağımlılığı. 1) AB ve EF aralıkları normal dispersiyon,	
2) BC ve DE aralıkları anormal dispersiyon	7
2.1. Molekül titreşim türleri	15
2.2. Basit harmonik hareket türleri.....	16
2.3.Potansiyel enerji diyagramı; harmonik osilatör	17
2.4. IR spektrometresinin şematik diyagramı	25
2.5. CCl_4 'ün Raman spektrumu. Şiddetli çizgiler (405 436 nm) lazer ışınlarına aittir. Zayıf çizgiler Stokes ve daha zayıf noktalı çizgiler ise anti-Stokes çizgileridir	27
2.6. CCl_4 'ün dalga boyu 436 nm olan bir lazerle alınan Raman spektrumu.....	28
2.7. (a) Stokes, Anti-Stokes ve Rayleigh çizgilerine sebep olan etkileşme (b) Teorik spektrumlar	30
2.8. Kutuplanabilirlik ile atomlar arası mesafenin tipik bir değişimi	32
2.9. Raman spektrometresinin şematik diyagramı	34
2.10. Raman spektrumları için tipik bir optik sistem	36
2.11. Raman ve Infrared spektrumlarının mukayesesi	40
3.1. Serbest elektron için E ve k arasındaki parabolik değişim	42
3.2. İletkenlik bandı ve parabolik yaklaşım	44
3.3. İlkel örgü hücresi.....	46
5.1. Dört farklı etkin kütle değeri için Raman spektrumu	58
5.2. İnce ve kalın çizgiler sırasıyla deneysel Raman spektrumu ve deneysel veriye göre ayarlanmış en iyi uyan denkleme ait grafik	59

5.3. $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ için $m^* = 0,06 m_0$ etkin kütle değerinde LOPC modunun LO, TO, L_+ ve L_- kollarını göstermekte	60
5.4. $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ için $m^* = 0,09 m_0$ etkin kütle değerinde LOPC modunun LO, TO, L_+ ve L_- kollarını göstermekte	60
5.5. InGaAsN/GaAs tekli kuantum kuyu için elde edilen Raman saçılma spektrumu.....	61
5.6. InGaAsN/GaAsN tekli kuantum kuyu örneklerinin bir serisi için plazmon frekansının fonksiyonu olarak L_+ modunun grafiği	62
5.7. $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ için değişen taşıyıcı yoğunluğu değerlerinde Raman spektrumu.....	62
5.8. Taşıyıcı yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak L_+ kolunun maksimum frekansı (ω_m).....	63
5.9. $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ için değişen fonon anharmonik sönümleme katsayı değerlerinde Raman spektrumu.....	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Spektral bölgelere denk gelen spektroskopiler ve bu spektral bölgelerin frekansları.....	1
1.2. Işının maddeyle etkileşmesi sonucu meydana gelen başlıca olaylar	4
2.1. IR ve Raman spektroskopilerinin karşılaştırılması	38

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Hz	Hertz
h	Planck sabiti
ν	Frekans
E	Enerji
c	Işık hızı
λ	Dalga boyu
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
n_i	Kırılma indisi
P_i	Işın demetindeki yansıma
δ	Açı bükülme titreşimleri
γ	Düzlem dışı açı bükülmesi
τ	Burulma titreşimleri
F	Kuvvet
k	Kuvvet sabiti
y	Kütlenin bulunduğu konum
dE	Enerjideki değişim
m	Kütle
a	İvme

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
t	Zaman
μ	İndirgenmiş kütle
ΔE	Kuantum halleri arasındaki enerji farkı
σ	Absorpsiyon pikinin dalga sayısı
μ	Dipol moment
Ψ	Dalga fonksiyonu
$\Delta \nu$	Raman kaymaları
ε	Elektrik alan
α	Kutuplanabilirlik
r	Atomlar arasındaki mesafe
$\overset{o}{A}$	Angström
m^*	Etkin kütle
$\hbar$	$\hbar$ Planck sabitinin 2π 'ye oranı
p	Momentum
k	Dalga vektörü
e	Elektron yükünün büyüklüğü
N_e	Taşıyıcı konsantrasyonu
$\varepsilon(\omega)$	Dielektrik fonksiyonu
ε_∞	Yüksek frekans dielektrik sabiti
χ_e	Serbest taşıyıcı katkısı

χ_i	Hassasiyete polar örgü katkısı
ω	Saçılan ışığın frekansı
Γ	Fonon anharmonik sönümlleme katsayısı
ω_{TO}	Enine optik fonon frekansı
ω_{LO}	Boyuna optik fonon frekansı
γ_p	Serbest yük taşıyıcılarının çarpışma frekansı
μ_H	Hall mobilitesi
ω_p	Plazma frekansı
C	Faust-Henry katsayısı
χ_e^0	Lindhard elektrik hassasiyeti
$f(E_F, T)$	Fermi dağılım fonksiyonu
k_F	Fermi dalga vektörü
$I(\omega)$	Raman saçılmasının şiddeti
$F(q)$	Yukawa-tipi safsızlık potansiyel ağırlık fonksiyonu
q_{TF}	Thomas Fermi kontrol dalga vektörü
P	Elektron gazının basıncı
$\langle v^2 \rangle$	Hızın ortalama karesi
k_B	Boltzman sabiti

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
ESR	Elektron Spin Rezonans
IR	Infrared
UV	Mor Ötesi
CGS	Santimetre, Gram, Saniye kelimelerinin baş harflerinden oluşan metrik birim sistemi (Centimeter, Gram, Second)
NIR	Yakın Infrared Bölge
MIR	Orta Infrared Bölge
FIR	Uzak Infrared Bölge
GB	Görünür Bölge
LA	Boyuna Akustik
LO	Boyuna Optik
TA	Enine Akustik
TO	Enine Optik
LOPCMs	Boyuna Optik Fonon-Plazmon Çiftlenim Modları
DP	Deformasyon Potansiyeli
EO	Elektro-Optik

1. SPEKTROSKOPİ

Elektromanyetik dalga ile madde etkileşmesini inceleyen çok geniş bir bilim dalıdır. Bir örnekteki atom, molekül ya da iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve değerlendirilmesi şeklinde de sınıflandırılmaktadır.

En geniş tanımıyla spektroskopi, yüklü ve yüksüz taneciklerle maddenin etkileşmesi sonucu meydana gelen olayların incelenmesine denir.[1]

Çizelge 1.1. Spektral bölgelere denk gelen spektroskopiler ve bu spektral bölgelerin frekansları

<u>SPEKTRAL BÖLGELER</u>	<u>SPEKTROSKOPİ ADI</u>	<u>FREKANS ARALIĞI (Hz)</u>
Radio Dalgaları	NMR (Nükleer Manyetik Rezonans); çekirdek-spin etkileşimleri	10^6 - 10^8
Mikrodalga	ESR (Elektron Spin Rezonans); moleküler dönme	10^{10} - 10^{12}
Kızıl Ötesi (IR)	IR; moleküler titreşim/moleküler dönme	10^{12} - 10^{14}
Mor Ötesi	UV; dış yörüngedeki elektronların elektronik geçişi	10^{14} - 10^{16}
X-Işınları	X-Işınları spektroskopisi; iç yörüngedeki elektronların elektronik geçişi	10^{16} - 10^{19}
γ -Işınları	Çekirdek içi değişimler	10^{19} - 10^{22}

1.1 Elektromanyetik Işıma

Elektromanyetik ışıma yayılma eksenine ve birbirlerine dik açılarda olan aynı fazda yayılan sinüs salınımları şeklinde elektrik ve manyetik alanların varlığı ile tanımlanır. Bir ışının maddeyle ilişkisi, bu iki alan vasıtasıyla olur.

Elektromanyetik ışımanın dalga ve tanecik olarak davrandığı ispatlanmıştır. Elektromanyetik ışımanın frekans, periyot, dalga boyu, hız, kırınım ve genlik gibi özellikleri klasik sinüs dalgası modeliyle incelenebilir. Ancak ışın enerjisinin absorpsiyonu ve emisyonu ile ilgili olayların açıklanmasında dalga modeli başarılı olmamıştır. Bunun için tanecik modeli geliştirilmiştir. Bu modelde elektromanyetik ışın, enerjileri frekansıyla orantılı olan ve foton adı verilen parçacıklar veya enerji paketlerinden oluşmuş olarak görülür.[2]

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1.1)$$

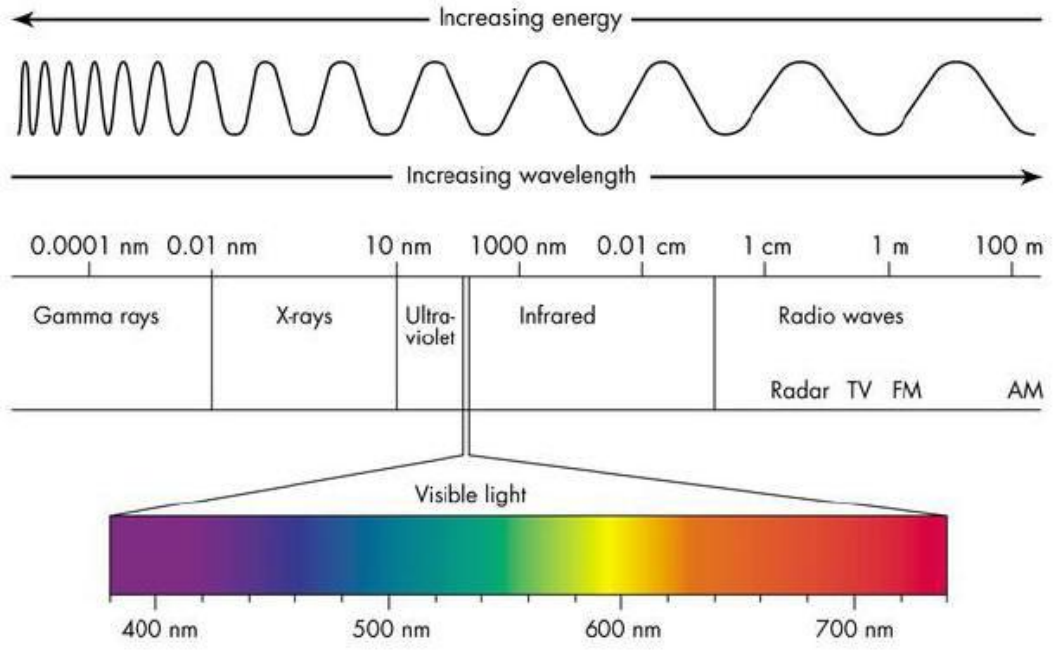
Denklemden yer alan ν ; ölçülen frekanstır. Burada amaç; sistemin, sahip olduğu doğal frekans sonucu titreşirken dışarıdan yollanan frekansa eşit olması, yani rezonans durumuna getirilmesidir. Rezonans durumunda (kararlı durum) maksimum enerji aktarımı vardır. (Giriş gücü = Çıkış gücü)

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1.2)$$

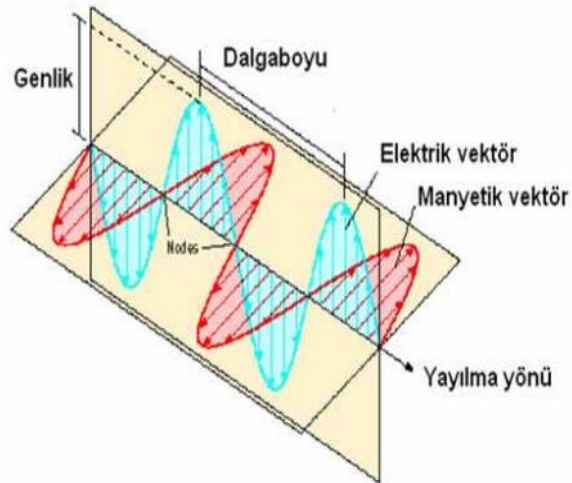
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (1.3)$$

$\bar{\nu}$, dalga sayısının sembolü olup CGS birim sisteminde birimi $[cm^{-1}]$ 'dir.

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1.4)$$



Şekil 1.1. Elektromanyetik Spektrum

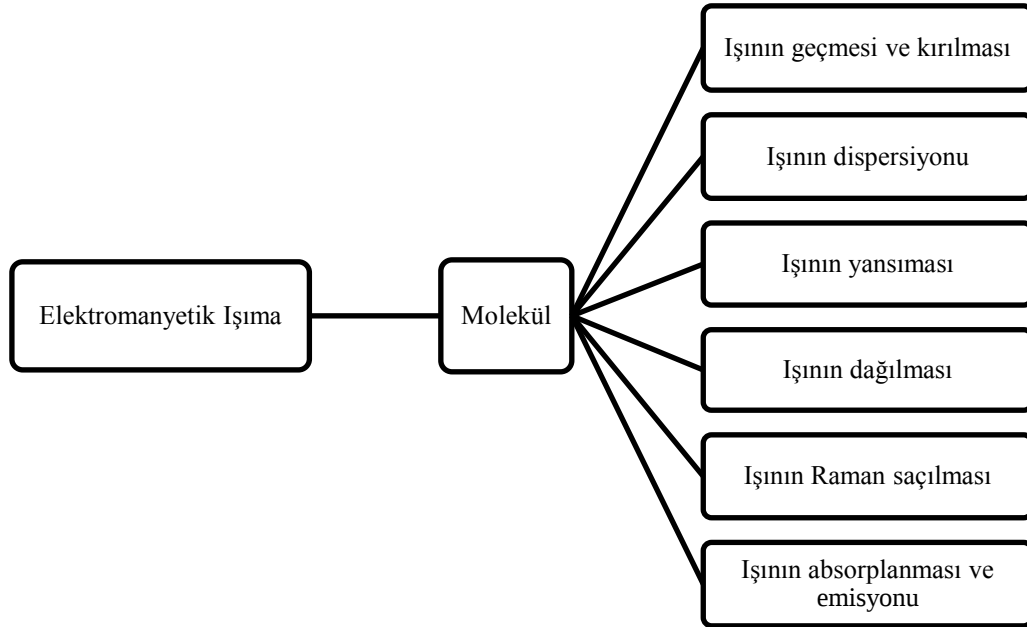


Şekil 1.2. Elektromanyetik Işımanın Dalga Özelliği

1.2 Madde-Işın Etkileşmesi

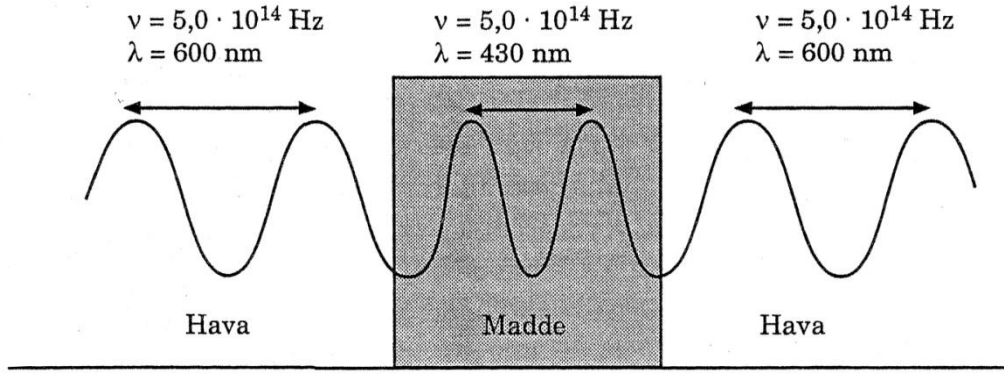
Vakumdanşeffaf bir maddeortamına giren ışın, maddenin atom veya molekülleri ile etkileşir. Etkileşme ışının elektriksel alanı ile maddenin bağ elektronları arasında olur ve maddenin yapısına bağlı olarak değişir.

Çizelge 1.2. Işının maddeyle etkileşmesi sonucu meydana gelen başlıca olaylar



1.2.1 Işının geçmesi ve kırılması

Işın şeffaf maddelerden geçer. Bu geçme esnasında, madde içindeki hızı, vakumdaki hızına göre düşer. Düşüklük derecesi maddenin türüyle değiştiği gibi konsantrasyonuyla da değişir. Işının madde içindeki hızının değişmesi madde içinden geçerken dalga boyunun küçülmesinden ileri gelir. Buna karşılık frekansı sabit kalır,



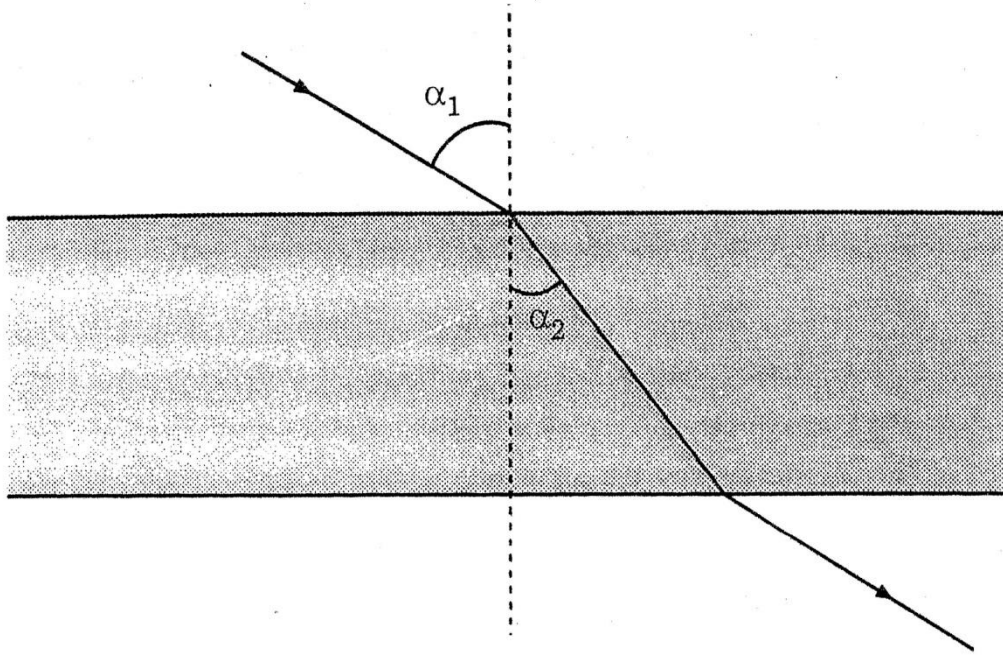
Şekil 1.3. Monokromatik bir ışının madde içinden geçmesi esnasında dalga boyundameydana gelen değişiklik

Işınla madde arasındaki etkileşmenin derecesi, maddenin kırma indisi ile verilir. Etkileşme ne kadar fazla ise, ışının hızı o kadar az ve dolayısıyla kırma indisi o kadar büyük olur. Bu gerçek,

$$n_i = \frac{c}{c_i} \quad (1.5)$$

bağıntısıyla verilir. Bağıntıdaki n_i maddenin veya geçirgenin kırma indisi, c_i söz konusu ışının madde içindeki hızı, c ise ışının vakumdaki hızıdır (her ışının vakumdaki hızı sabit olup $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ 'dir).

Vakumdan madde içine giren ışının hızının azalması, yolundan sapması şeklinde görülür. Başka bir deyişle, vakumdan su ortamına giren ışın kırılır, Şekil 1.4. Çoğu kez vakum yerine hava alınabilir. O halde, havadan suya giren bir ışın yolundan sapar (ışın kırılır).



Şekil 1.4. Işının vakumdan bir ortama geçerken kırılması

Bir maddenin veya ortamın kırma indisi yukarıda verilen şekilden yararlanarak denel olarak bulunabilir. Basit bir düzeneikle α_1 ve α_2 açıları ölçülebilir. Bunların sinüsleri arasında (Snell kanunu),

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (1.6)$$

şeklinde bir bağıntı vardır. c_1 ışının havadaki, c_2 sudaki hızları, n_1 havanın kırma indisi, n_2 suyun kırma indisidir. Işının madde içindeki hızını ölçmek yerine, madde içindeki kırılma açısı ölçülür ve kırma indisi denel olarak bulunur.

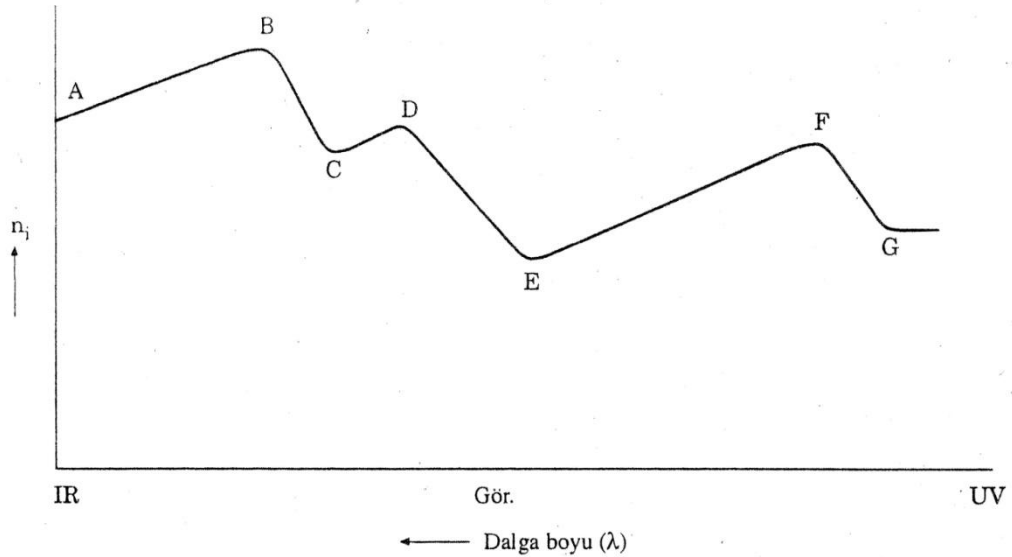
Genel olarak söylemek gerekirse, bir maddenin kırma indisi ile o maddedeki ışının hızının çarpımı sabit olup ışının vakumdaki hızına eşittir.

$$n_i \cdot c_i = c \quad (1.7)$$

Ancak kırma indisi kullanılan ışının dalga boyuna da bağlıdır. Bu nedenle bir maddenin kırma indisi sodyumun sarı ışığıyla ölçülür. Başka bir deyişle, bir maddenin kırma indisi sabit bir sayıdır.[3]

1.2.2 Işının dispersiyonu

Bir maddenin kırma indisi içinden geçen ışının dalga boyuna bağlı olarak değişir. Değişme bazı dalga boyları aralığında hafif ve muntazam bir yükselme gösterirken, bazı dalga boyları aralığında keskin düşmeler veya yükselmeler gösterir (Şekil 1.5). Bazı dalga boyları aralığında görülen hafif ve muntazam kırma indisi yükselmesine normal dispersiyon, bazı dalga boyları arasında görülen keskin kırma indisi düşme ve yükselmelerine de anormal dispersiyon denir. Normal dispersiyon aralıklarında, maddenin kırma indisi dalga boyunun düşmesiyle yükselirken, anormal dispersiyon aralıklarında, dalga boyunun düşmesiyle genellikle düşer. Anormal dispersiyon aralıkları absorpsiyon bölgeleridir. Normal dispersiyon gösteren maddeler mercek yapımında, anormal dispersiyon gösteren maddeler de prizma yapımında kullanılır. Ancak böyle maddelerin mercek ve prizma yapımında kullanılabilmesi için bunların yukarıda verilen özelliklerini kullanacakları dalga boyu aralıklarında göstermeleri gerekir, Şekil 1.5. Şekilde görülen AB ve EF dalga boyu aralıkları normal dispersiyonu, BC, CD ve DE dalga boyu aralıklarıysa, anormal dispersiyonu gösterir.[3]



Şekil 1.5. Dispersiyonun dalga boyuna bağımlılığı. 1) AB ve EF aralıkları normal dispersiyon, 2) BC ve DE aralıkları anormal dispersiyon

1.2.3 Işının yansımaları

Işın bir ortamdan başka bir ortama geçerken yansır. Yansımayı iki faktör artırır.

- 1) Gelen ışının normalle yaptığı açı
- 2) Işının içinden geçtiği ortamların kırma indisleri arasındaki fark.

Havadan dik olarak cama geçen, başka bir deyişle normalle arasındaki açı 0° olan bir ışın demeti yaklaşık %4 yansır. Yansıma 60° ye kadar yavaş, ondan sonra hızla artar ve 90° de (cam yüzeyine paralel gelmede) %100 olur.

Ortamların kırma indisleri n_2 (cam) ve n_1 (hava) olduğuna göre, dik olarak cama geçen ışın demetindeki yansıma (P_y),

$$\frac{P_y}{P_o} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (1.8)$$

bağıntısıyla verilir. P_y yansıyan ışın demetinin, P_o ise gelen ışın demetinin şiddetidir. [3]

1.2.4 Işının saçılması (dağılması (scattering))

Işın madde içinden geçerken madde tarafından çok kısa bir süre tutulur. Tutulma sonucu maddenin atom veya moleküllerinde polarizlenmeler meydana gelir (yük dağılımlarında geçici değişimler). Madde tarafından tutulan ışın geri salınır. Bu salınma şu şekillerde olur.

- 1) Madde taneciklerinin çapları, söz konusu ışının dalga boyundan küçükse, tutulan ışının çok büyük bir yüzdesi ilk yönünde olmak üzere geri verilir. Pek az bir yüzdesi de saçılır. Buna *Rayleigh saçılması* denir. Rayleigh saçılması ışıktan ışına değişir. Dalga boyu daha küçük olan ışınlar daha çok saçılır. Bu nedenledir ki gökyüzü mavi görünür. Atom veya

moleküllerinin boyları genellikle üzerlerine düşen ışınların dalga boylarından çok küçük olduğundan, Rayleigh saçılması atom veya moleküller tarafından meydana getirilir.

- 2) Madde tanecikleri koloidal büyüklükte olunca, ışının dağılması artar ve gözle görülür hale gelir. İçinde koloidal büyüklükte parçacıkları olan bir çözelti üzerine beyaz ışın demeti gönderilip, çözeltiye yandan bakılırsa, çıplak gözle bile birtakım parıldamalar görülür. Buna *Tyndall olayı* denir. Tyndall olayından çok yararlanır. [3]

1.2.5 Raman saçılması

Işının Raman saçılması öteki saçılmalardan farklıdır. Raman saçılmasında maddeden geçen ışının frekansından farklı frekanslarda ışınlar meydana gelir. Bu dağılma da kuvantalıdır ve birtakım frekans değişimleri olur. Bu değişimler *Raman spektroskopisi* bölümünde ayrıntılı olarak ele alınacaktır. [3]

1.2.6 Işımanın absorpsiyonu ve emisyonu

Çeşitli dalga boylarında ışın içeren bir demet, saydam veya şeffaf bir ortamdan geçirilirse, içinden bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Buna ışının absorplanması denir. [2]Belli bir potansiyel enerji düzeyinde bulunan atomlar $h\nu$ enerjili ışını absorpladıklarında dış elektronları belirli enerji düzeylerine geçiş yaparlar. Temel düzeydeki bir atomun ışık absorplayarak veya yüksek enerjili elektron, iyon veya moleküllerle çarpışarak yüksek enerjili uyarılmış düzeylere ulaşmasına ait geçişler atomun absorpsiyon spektrumunu oluşturur. Atomun yüksek enerjili düzeylerden dahadüşükenerjilidüzeyleregeçişlerindendolayiemisyon spektrumu gözlenir.

Moleküller de atomlarda olduğu gibi uygun enerjili fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonlarıabsorplayarak uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış

moleküller, bu kararsız durumdan fazlaenerjilerini yayarak kurtulurlar ve böylece moleküler emisyon gözlenmiş olur.

Bir atomun veya molekülün uyarılması için gerekli enerji elektromanyetik spektrumun UV- Görünür Bölgesi'ne karşılık gelir.

Bir molekül UV-görünür fotonunu absorpladığı zaman, elektronik enerjisiyle beraber dönme ve titreşim enerjisi de değişebilir. Bu nedenle moleküler spektrum, atomik spektrum gibi basit olmayıp (keskin değil), hem karmaşık hem de geniş bantlar şeklindedir. [1]

2. TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

Titreşim spektroskopisi, maddenin Infrared ışınlarını absorplaması veya saçması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Homo nükleer moleküller (N_2 , O_2 ve Cl_2 gibi) hariç bütün moleküller Infrared ışınlarını absorplar ve Infrared spektrumu verirken homo nükleer moleküller de Raman'da sinyal verirler.

Titreşim spektroskopisinde ışınlar dalga boylarıyla değil, dalga sayılarıyla belirlenir. Titreşim spektroskopisi organik bileşiklerin tanınmasında kullanılır. Optik izomerler dışında hiçbir bileşiğin titreşim spektrumu birbirinin eşdeğeri değildir. Titreşim spektroskopisi ile nicel analiz de yapılabilir. Fakat genellikle daha uygun ve daha keskin bir nicel analiz yöntemi bulunabileceğinden nicel uygulamalar nitel olanlara göre daha önemsizdir.[4]

2.1 Kızılötesi (IR) Spektroskopisi

Moleküllerin IR ışığını ($0,78 - 1000 \mu m$ dalga boylu veya $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. Moleküler maddeler için Infrared absorpsiyon, emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişmelerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir.

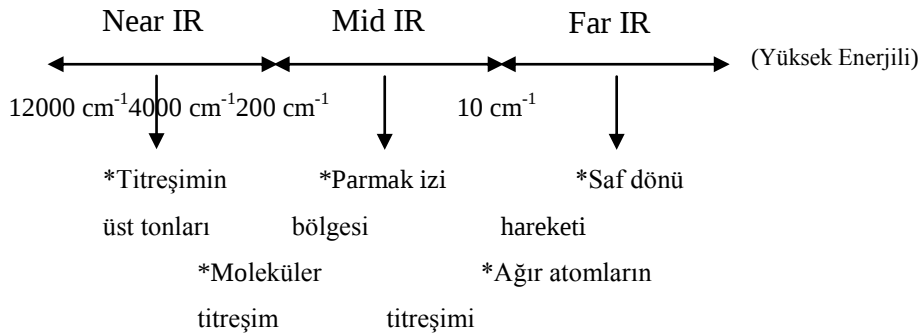
IR ışınlarının dalga boyları $1000 - 300.000 \text{ nm}$ olmasına rağmen IR spektroskopisinde genellikle dalga boyları 2500 ile 25.000 nm arasındaki ışıklardan yararlanılır. Yukarıda da belirtildiği gibi IR spektroskopisinde ışınlar dalga boylarıyla değil, dalga sayılarıyla verildiğinden bu aralık dalga sayısı cinsinden $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ 'e karşılık gelir.[4]

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içinde olduklarından, molekülün öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açıların periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleridir.

Bu titreşimlerde atom veya atom grupları birbirlerine yaklaştıklarında elektronları birbirlerini iterler, böylece titreşim hareketi doğar. Bu titreşimler gerilme ve eğilme hareketlerini oluşturur. [1]

Moleküller üzerlerine düşen elektromanyetik enerjiyi absorplar. Bu arada bağın gerilmesi sonucu atomlar birbirine yaklaşır veya uzaklaşır. Eğer atom sayısı ikiden fazla ise bağlar arasındaki açı değişir. Moleküldeki bağlar, açılar ve kütleler (atomlar) farklı olduğu için her birinin titreşim enerjisi de farklıdır. Daha doğrusu, molekül üzerine düşen elektromanyetik ışınların uygun frekansta olanları molekül tarafından absorplanır.

Hem cihaz hem uygulama açısından IR spektroskopisi üç bölgeye ayrılır:



En çok kullanılan IR bölgesi ise, 2500nm-25000nm dalga boyu aralığına karşılık gelen 400 - 4000 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelir.

Titreşimlerde ilk dalga boyu, *temel ton*; tam katları şeklinde gelen diğerleri ise, *harmonikler*dir.

Yakın-IR (NIR) bölge

Bu bölge su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonlar, tarım, gıda, petrol ve kimya endüstri ürünlerindeki yağların rutin, kantitatif tayinlerinde kullanılır.

Yakın IR bölgesinde kullanılan cihazda geçirgenliği fazla olduğu için kuvars pencerele tungsten-halojen lambalar ışın kaynağı olarak kullanılır.

Orta-IR (MIR) bölge

Spektral bölgesi kalitatif organik analiz ve absorpsiyon spektrumuna dayalı yapı tayininde kullanılmasına karşılık günümüzde hem emisyon hem de absorpsiyon spektroskopisiyle numunelerin kantitatif analizlerinde kullanılmaktadır. Mikroskobik yüzey çalışmalarında azaltılmış toplam yansıma ve difüz yansıma ile katıların analizinde de kullanılmaktadır.

Ayrıca gelen ve saçılan ışın arasındaki dalga boyu farkı orta-IR bölgeye düşer.

Uzak-IR (FIR) bölge

Uzak-IR bölgesi özellikle inorganik çalışmalarda faydalıdır. Çünkü bu bölgede, genel olarak 600cm^{-1} den daha düşük frekanslarda absorpsiyon yapan metal atomları ile organik ve inorganik ligandlar arasındaki bağların esneme ve bükülme titreşimleri gözlenir.

FIR, moleküllerin dönme hareketleriyle ilgilidir. Deneysel zorluklar yüzünden kimyasal spektroskopide kullanılır. [5]

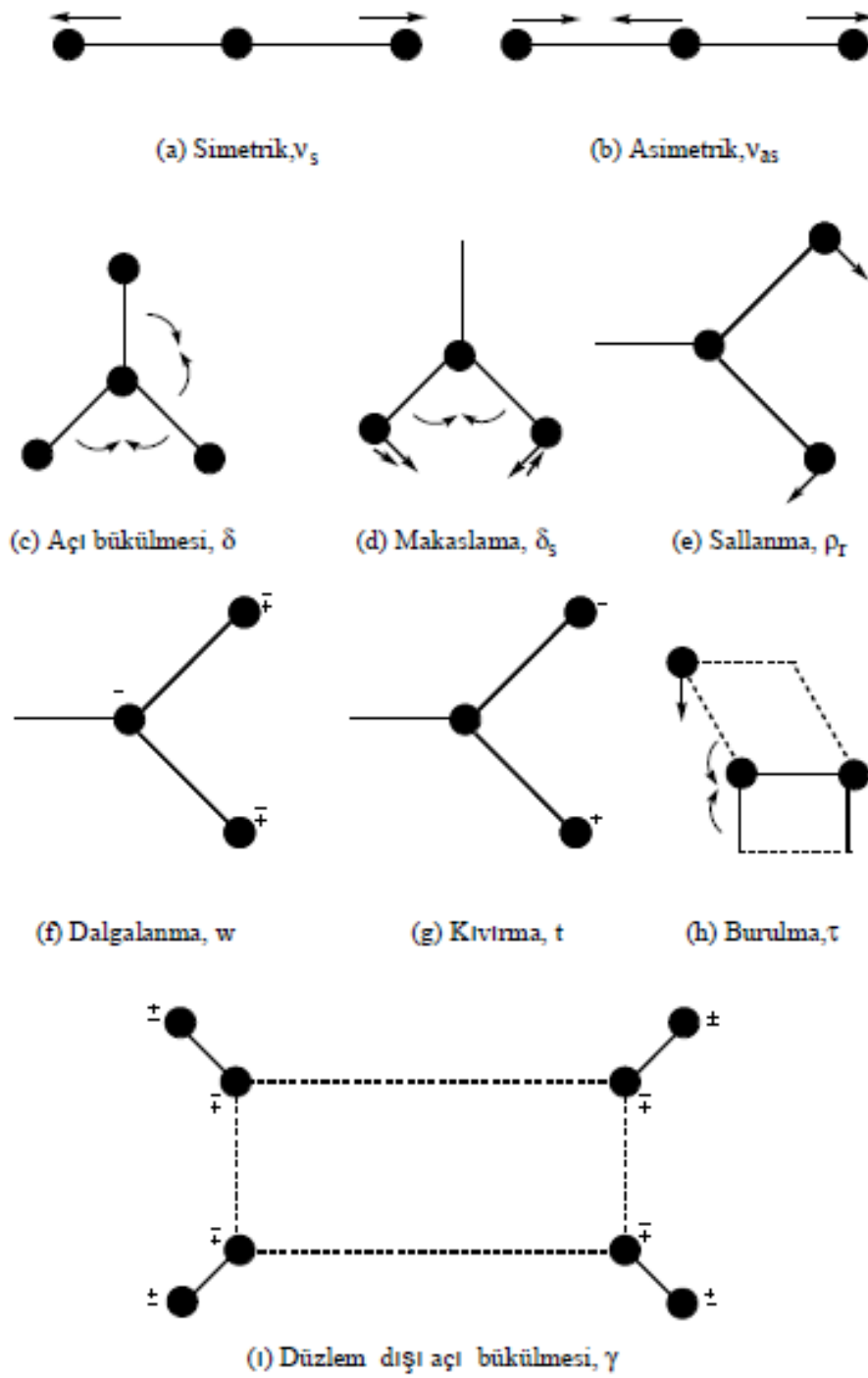
Near IR (NIR): Harmonikler
Mid IR (MIR): Moleküler Titreşim Ağları
Far IR (FIR): Ağır Atom

2.1.1 Molekül titreşimleri

Bir molekülün yapabileceği titreşim sayısı o molekülü oluşturan atomların sayısına bağlıdır. Atom sayısı N olan bir molekül $3N$ serbestlik derecesine sahiptir. Molekülün toplam hareket serbestliğinden üç tanesi x , y , z eksenleri boyunca ötelenme hareketini belirler. Diğer üç tanesi de molekülün x , y , z eksenleri etrafındaki dönme hareketini belirler. Doğrusal moleküllerde ise molekül eksen etrafındaki dönme molekülün tümünün yer değiştirmesi açısından bir anlam taşımayacağından sadece diğer iki eksen etrafındaki dönmeler alınır. Dolayısıyla açılı bir molekül $(3N-6)$ tane, doğrusal bir molekül ise $(3N-5)$ tane çeşitli türde titreşim hareketine sahiptir. Şekil 2.1 ile verilen çok atomlu moleküllerin titreşim hareketleri gerilme, açılı bükülme, düzlem dışı açılı bükülme ve burulma titreşimleri olarak dört grupta incelenebilir.

Gerilme titreşimleri bağın eksen doğrultusunda periyodik uzama ve kısılma hareketine neden olan titreşimlerdir. Bu tür titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez. Bağ gerilmesi ν ile gösterilir. Bu titreşimler simetrik ve asimetrik gerilme olarak ikiye ayrılır. Simetrik gerilme (ν_s) moleküldeki tüm bağların uzaması ve kısılması hareketidir. Asimetrik gerilme ise moleküldeki bağların bir veya birkaçının uzarken diğerinin kısılma hareketi yapması olup ν_{as} ile gösterilir.

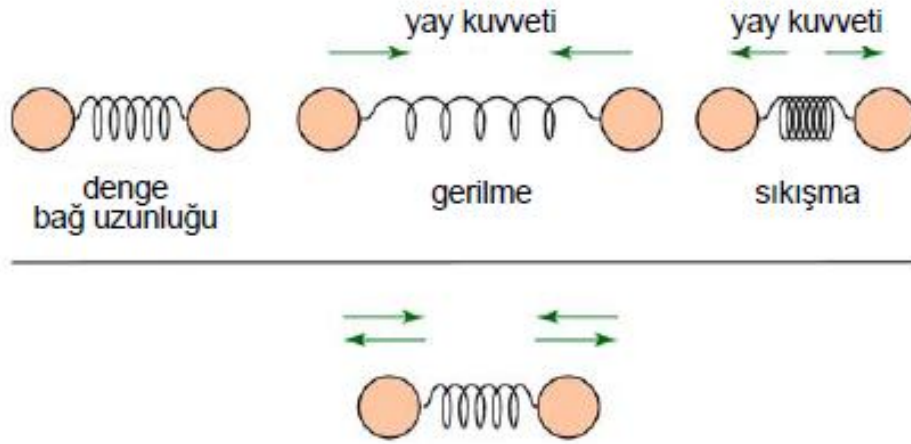
Açılı bükülme titreşimleri iki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşimlerdir ve δ ile gösterilir. Molekül grupları için açılı bükülmesinin makaslama, sallanma, dalgalanma ve kıvrırma gibi özel şekilleri vardır. Düzlem dışı açılı bükülmesi bir düzleme (genellikle en yüksek simetriye sahip düzlem) dik doğrultudaki açı değişimine neden olan titreşimlerdir. Atomların hareketi ile bir düzlem yok edilmiş olur. Bu titreşim hareketi γ ile gösterilir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye titreşimi adını alır. Burulma titreşimleri ise iki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açıyı deforme edecek şekilde değişimine neden olan titreşimlerdir ve τ ile gösterilir.[6]



Şekil 2.1. Molekül titreşim türleri

2.1.2 Gerilme titreşimlerinin mekanik modeli

İki kütlenin bir yay aracılığı ile birleştirilmesiyle yapılan mekanik bir modelle atomik gerilme titreşiminin özellikleri incelenebilir. Kütlelerden birinin yay eksenini boyunca hareket ettirilmesi bir titreşim yaratır; buna *basit harmonik hareket* denir.[7]



Şekil 2.2. Basit harmonik hareket

Sabit bir yere bağlanan bir yayın ucundaki kütle yay eksenini doğrultusunda uygulanan bir kuvvetle denge konumundan y kadar uzaklaştırılsın; kütlenin ilk konumuna gelmesi için gerekli karşı kuvvet (F), y ile orantılıdır (Hook kanunu).

$$F = -k \cdot y \quad (2.1)$$

F , geri çeken kuvvet, k kuvvet sabitidir (kuvvet sabiti yayın sertliğine bağlıdır). Formüldeki negatif işaret kuvvetin geri çekme kuvveti olduğunu gösterir.[7]

2.1.3 Harmonik bir osilatörün potansiyel enerjisi

Kütlenin ve yayın potansiyel enerjisi, kütle denge konumunda olduğunda sıfır kabul edilebilir. Yay sıkıştırılır veya gerilirse sistemin potansiyel enerjisi artar; artış, kütleyi hareket ettirmek için gerekli işe eşittir. Örneğin, kütle bulunduğu y konumundan $(y + dy)$ konumuna hareket ettirildiğinde yapılan iş ve bu nedenle E potansiyel enerjisindeki dE değişimi,

$$dE = -F \cdot dy \quad (2.2)$$

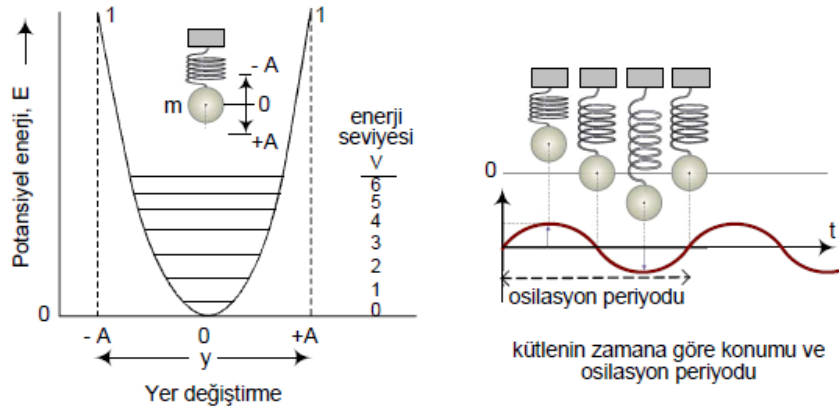
Denklem (2.1) ve (2.2) birleştirilir ve denge konumu $y = 0$ ile y arasında integral alınır potansiyel enerji ifadesi elde edilir.

$$dE = k \cdot y \cdot dy \quad (2.3)$$

$$\int_0^E dE = k \int_0^y y \cdot dy \quad (2.4)$$

$$E = \frac{1}{2} k \cdot y^2 \quad (2.5)$$

Basit bir harmonik osilasyonun yukarıdaki denklemden çıkarılan potansiyel enerji eğrisi aşağıda verilmiştir. Eğriden görüldüğü gibi, yay en yüksek kapasitesine kadar sıkıştırıldığında ($-A$), veya gerildiğinde ($+A$) potansiyel enerji maksimumdur, aradaki değerlerde denge konumunda sıfır olacak şekilde parabolik olarak azalır.



Şekil 2.3. Potansiyel enerji diyagramı; harmonik osilatör

2.1.4 Titreşim frekansı

Kütlenin, zamanın (t) fonksiyonu olarak hareketi aşağıdaki gibi çıkarılabilir. Newton kanununa göre,

$$F = m \cdot a \quad (2.6)$$

m kütle, a ivmedir. İvme, uzaklığın zamana göre ikinci türevidir.

$$a = \frac{d^2 y}{dt^2} \quad (2.7)$$

$F = m \cdot a$ eşitliğinde F yerine (2.1)'deki ifade konulur,

$$m \cdot a = \frac{d^2 y}{dt^2} = -k \cdot y \quad (2.8)$$

Bu denklemin çözümlerinden biri aşağıdaki ifadeyi verir,

$$y = A \cdot \sin\left(\sqrt{\frac{k}{m}} \cdot t\right) \quad (2.9)$$

Burada A, titreşim büyüklüğüdür, sabittir, ve y'nin en yüksek değerine eşittir.

Bu eşitlik, $y = A \cdot \sin(2\pi \nu t)$ ile tarif edilen sinüzoidal fonksiyonla aynıdır. İki eşitliğin birleştirilmesiyle aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\sqrt{\frac{k}{m}} \cdot t = 2\pi \nu t \quad (2.10)$$

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.11)$$

ν_m , mekanik osilatörün *doğal frekansı*dır. Doğal frekans yayın kuvvet sabiti ve yaya bağlanan malzemenin kütlesine bağımlı, fakat sisteme verilen enerjiden bağımsızdır; enerjideki değişiklik sadece titreşimin büyüklüğünü(A) değiştirir.

Elde edilen eşitlikler, bir yay ile birbirlerine bağlanmış m_1 ve m_2 kütlelerinin oluşturduğu sistemin davranışlarını açıklayacak şekle

dönüştürülebilir. Burada, tek m kütesinin yerini indirgenmiş kütle (μ) alır. İndirgenmiş kütle aşağıdaki gibi tarif edilir.

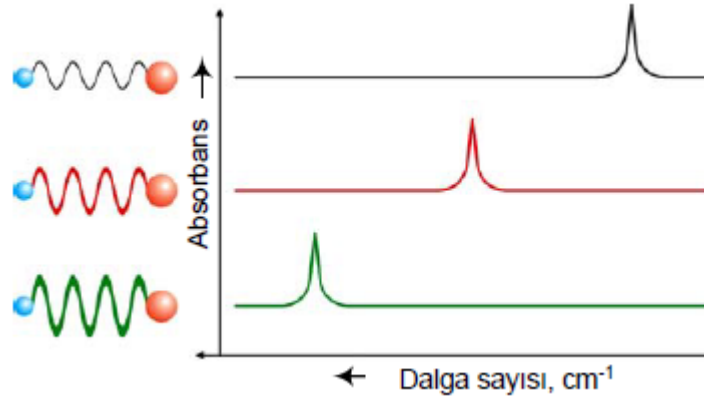
$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.12)$$

böyle bir sistem için titreşim frekansı ifadesi bulunur,

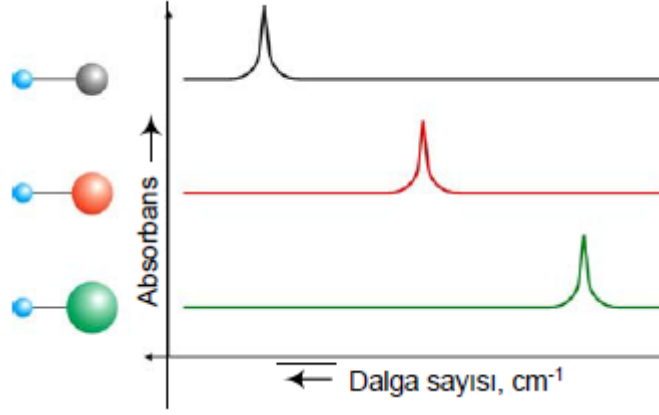
$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}} \quad (2.13)$$

Bir moleküler titreşimin, yukarıda tarif edilen mekanik modele benzediği kabul edilebilir. Bu nedenle de moleküler titreşim frekansı, m_1 ve m_2 yerine iki atomun kütleleri konularak ν_m eşitliğinden hesaplanabilir; k kimyasal bağın kuvvet sabitidir. Bu eşitlikten anlaşılacağı gibi:

1. Kuvvet sabiti k büyüdüğünde, titreşim frekansı da (cm^{-1} birimiyle) büyür; şekilde, farklı kuvvet sabitleri için üç absorpsiyon piki görülmektedir.



2. Titreşen atomik kütlelerin büyümesiyle titreşim frekansı (cm^{-1} birimiyle) küçülür; şekilde, farklı kütleler için üç absorpsiyon piki görülmektedir.[7]



2.1.5 Titreşimlerde kuantum olayı

Harmonik osilatörler

Normal mekanik denklemler atomik boyutlardaki taneciklerin davranışlarını tam olarak açıklayamaz. Örneğin, moleküler titreşim enerjilerinin kuantize (belirli miktarlarda olmak) yapısı bu denklemlerde tanımlanmamıştır. Kuantum mekaniğinin dalga denklemlerinin geliştirilmesi için de basit harmonik osilatör kavramından hareket edilebilir. Bu denklemlerin potansiyel enerjiye göre çözümüyle,

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.14)$$

eşitliği elde edilir. Burada ν , *titreşim kuantum sayısı*dır ve sıfır dahil tam sayılarla ifade edilir. Buna göre, kuantum mekaniği, normal mekaniğin tersine, bir vibratörden çıkan titreşimlerden sadece bazı belirli enerjileri kabul eder.

$\sqrt{k/\mu} \cdot 2\pi$ terimi mekanik ve kuantum eşitliklerinin her ikisinde de bulunur. Yukarıdaki denklemlerden aşağıdaki ifade elde edilir. ν_m , mekanik modelin titreşim frekansdır.

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \cdot \nu_m \quad (2.15)$$

Titreşim enerji seviyelerindeki geçişlerin ışın ile yapıldığını ve bu ışının enerjisinin de titreşim kuantum halleri arasındaki ΔE enerji farkına eşit olduğunu varsayalım (tabii aynı zamanda titreşimin dipolde dalgalanmaya neden olduğu da kabul ediliyor). Bu fark (ΔE), ν 'nün tam sayılar olması nedeniyle, birbirini takip eden herhangi iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkına eşittir; yani,

$$\Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.16)$$

Oda sıcaklığında moleküller temel halde ($\nu = 0$) bulunurlar, dolayısıyla,

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_m \quad (2.17)$$

yazılabilir. Birinci uyarılmış hale ($\nu = 1$) geçmek için gerekli enerji

$$E_1 = \frac{3}{2} h\nu_m \quad (2.18)$$

Bu enerjiyi verilebilecek ışının enerjisi de

$$E_{ışın} = \left(\frac{3}{2} h\nu_m - \frac{1}{2} h\nu_m \right) = h\nu_m \quad (2.19)$$

olmalıdır. Bu değişikliği yapabilecek ışının frekansı ν , bağın klasik titreşim frekansına (ν_m) eşit olmalıdır. Bu durumda

$$E_{ışın} = h\nu = \Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.20)$$

veya,

$$\nu = \nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.21)$$

ışın dalga sayısı birimi ile tanımlanırsa,

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{(m_1 \cdot m_2)}} \quad (2.22)$$

Burada σ (cm^{-1}), bir absorpsiyon pikinin dalga sayısı, $k(\text{din/cm})$ ışığın kuvvet sabiti, c (cm/s) ışık hızı ve m_1 (g) ve m_2 (g), 1 ve 2 atomlarının kütleleridir.

Çeşitli kimyasal bağların kuvvet sabitleri bu eşitlik ve Infrared ölçmelerle bulunabilir. Tek bağların pek çoğu için k değeri $3 \times 10^5 - 8 \times 10^5$ din/cm aralığındadır; hesaplarda ortalama olarak 5×10^5 değeri kullanılır. Eşitlik, çeşitli bağ tipleri için temel absorpsiyon piklerinin dalga sayılarını hesaplamada kullanılır (temel absorpsiyon piki, temel halden birinci uyarılmış hale geçiş nedeniyle oluşan piktir). Aşağıda böyle bir hesaplama örneği verilmiştir.[7]

Seçim kuralları

Enerji seviyesi 1'den 2'ye veya 2'den 3'e bir geçiş için gerekli olan enerji miktarları, $0 \rightarrow 1$ geçişi için gerekenle aynıdır. Ayrıca kuantum teorisine göre bir geçişin olabilmesi için titreşim kuantum sayısı değişikliklerin 1 olması gerekir; buradan çok bilinen seçim kuralı halleri, $\Delta v = \pm 1$ bulunur. Titreşim seviyeleri eşit olarak dağıldığından, bir geçiş için sadece bir pik elde edilir. [7]

2.1.6IR aktiflik şartı

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

IR ışınını absorplayabilmesi için bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül

etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur. Örneğin, HCl gibi bir molekülün etrafındaki yük dağılımı, klorun hidrojeninden daha çok elektron yoğunluğuna sahip olması nedeniyle, simetrik değildir. Bu nedenle hidrojen klorürün belli bir dipol momenti vardır ($\mu = 1.6 \times 10^{-19} C \cdot 1.27 \times 10^{-10} m = 2.03 \times 10^{-29} C \cdot m = 6.08 D$, Deneyisel olarak $1.03 D$) ve bu moleküle *polar molekül* denir. *Dipol moment*, yük merkezleri arasındaki uzaklık ve yük farkının büyüklüğündeki farka bağlıdır. Hidrojen klorür molekülü titreşirken, dipol momentinde bir değişme olur ve ışının elektrik alanı ile etkileşebilecek bir alan meydana gelir. Işının frekansı molekülün doğal titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin genliğinde bir değişme meydana getiren net bir enerji alışverişi gerçekleşir; bu da ışının absorpsiyonu demektir. Benzer şekilde, asimetrik moleküllerin ağırlık merkezi etrafında dönmesi, ışınla etkileşebilen periyodik bir dipol değişimi meydana getirir. Polar bağlar genellikle IR aktiftir. O_2 ve Cl_2 gibi homonükleer türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişme olmaz; bu nedenle böyle bileşikler Infrared bölgede absorpsiyon yapmazlar. Bu tip birkaç bileşik hariç, diğer bütün moleküler türler Infrared ışınını absorplarlar. Bu nedenle dipol moment içermeyen bileşikler IR bölgede absorpsiyon yapmazlar.[8]

Aynı şekilde titreşen malzemelerin dalga fonksiyonu[5]:

$$\mu_{mn} = \int \Psi_n^* \cdot \mu \cdot \Psi_m \cdot d\tau \quad (2.23)$$

Denklemdaki Ψ_n^* , düşük titreşimlerdeki dalga fonksiyonu; Ψ_m , yüksek titreşimlerdeki dalga fonksiyonu; μ ise elektriksel dipol momenttir. Sadece dönme hareketi için μ bir sabittir. Titreşim hareketi için ise durum daha farklıdır. Başlangıçta, molekül sabit dipol momente sahipse μ , bağ uzunluğu değişiminin bir sonucu olarak değişir. Bu yüzden, titreşen molekülün dipol moment:

$$\mu(r) = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_{r_0} q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2} \right)_{r_0} q^2 + \dots \quad (2.24)$$

Yukarıdaki denklemde μ_0 , sabit elektriksel dipol momenttir ve $q = r - r_0$ 'dır. r_0 da denge durumundaki bağ uzunluğudur.

Denklem (2.24)'ü ilk iki terim haricindekileri ihmal ederk, (2.23)'te yerine yazarsak,

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \cdot \left(\mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_{r_0} q \right) \cdot \Psi_m \cdot d\tau \quad (2.25)$$

$$\mu_{nm} = \mu_0 \int \Psi_n^* \cdot \Psi_m \cdot d\tau + \int \Psi_n^* \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_{r_0} q \cdot \Psi_m \cdot d\tau \quad (2.26)$$

Denklem (2.26)'da $\int \Psi_n^* \cdot \Psi_m \cdot d\tau$ ifadesi, aynı düzeyler arası geçiş olamayacağından dolayı sıfırdır. Bu durumda ikinci terimdeki $\frac{\partial \mu}{\partial r}$ ifadesinin de sıfırdan farklı olması gerekiyor.

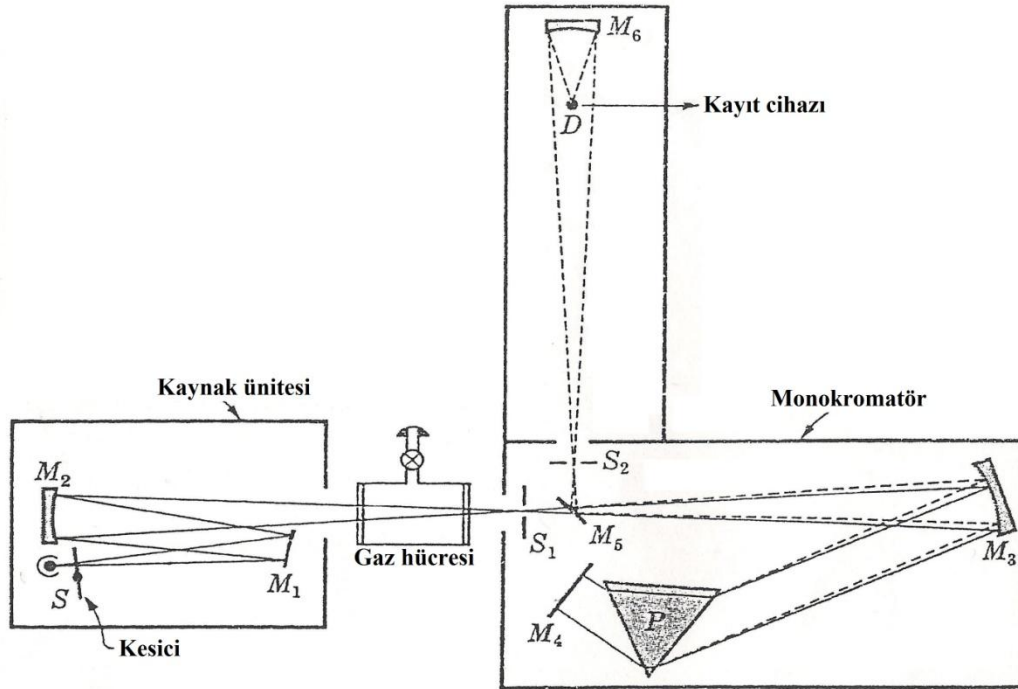
$$\frac{\partial \mu}{\partial r} \neq 0 \quad (2.27)$$

Bu da, IR aktiflik şartıdır.

Bir maddenin IR spektrumunda pik verebilmesi için değişen dipol momentin yanında, enerji seviyesi uyarılmasının $\Delta n = \pm 1$ seçicilik kuralına da uyması gerekir.

2.1.7 IR spektroskopisinin deneysel teknikleri

Şekil 2.4, IR spektrometresinin şematik diyagramını göstermektedir. Kaynak genellikle bir Nernst oksididir (elektriksel olarak ısıtılmış nadir toprak oksitleri). Ani ışıma monokromatik olmadığından dolayı, monokromatör detektörün yarıkları boyunca spektrumun sadece dar bölgelerinden geçebilsin diye, sürekli yayılmaya gereksinim duyar. Yayılımı sağlayan genellikle bir prizma ya da kafestir. Bir ısılcıft, detektör olarak kullanılır.



Şekil 2.4. IR spektrometresinin şematik diyagramı

Bileşikler genellikle gaz ya da sıvı fazda bulunurlar. Çözünürlük, dönel ince yapılara genişleyen moleküler çarpışmalardan dolayı, ikinci seferde daha kötüdür.[5]

2.2 Raman Spektroskopisi

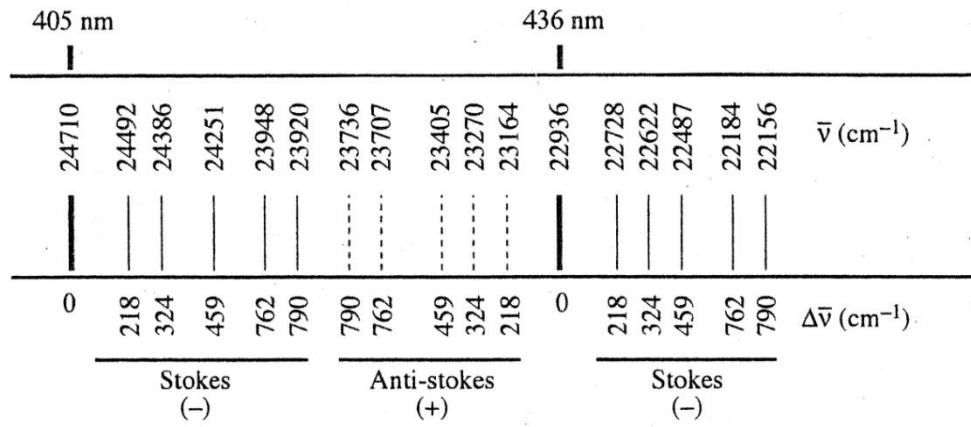
Dalga boyu belli bir monokromatik ışın demeti şeffaf bir ortamdan geçerken, demetin bir kısmı ortamda bulunan molekül veya iyonlar tarafından uzayın her tarafına saçılır (dağıtılır). Saçılan bu ışınlar arasında az da olsa, dalga boyları ortamdan geçen monokromatik ışının dalga boyundan farklı (büyük ve küçük) olan ışınlar da bulunur. Böyle ışınların varlığı ilk defa 1923 yılında Smekal adında bir bilim adamı tarafından gözetlenmiş, ancak üzerinde pek durulmamıştır.

Bundan beş yıl sonra Hint asıllı Amerikalı fizikçi C.V. Raman, bu konu üzerine eğilmiş ve yaptığı eşsiz çalışmalar sonucunda, ortam tarafından etrafa saçılan ışınların dalga boylarının ortamda bulunan maddeye bağlı olarak değiştiğini bulmuştur.[3] Hintli fizikçi C.V. Raman bazı moleküller tarafından saçılan az miktardaki ışının dalga boyunun gelen demetin dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki kaymaların saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına göre değiştiğini keşfetmiş (1928); buluşu ve sistematik açıklamalarıyla 1931’de Nobel fizik ödülünü kazanmıştır.[9]

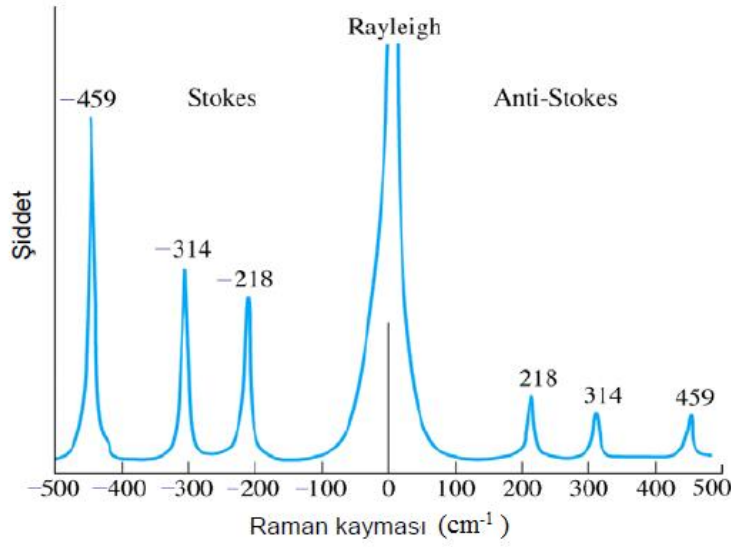
Raman spektroskopisinde, zamanımızda, ışın kaynağı olarak Infrared veya görünür alan monokromatik ışın kaynakları kullanılmaktadır. Madde güçlü bir monokromatik ışın kaynağı (lazer) tarafından ışınlanmakta, maddeden saçılan ışınlar, kaynaktan madde üzerine gönderilen monokromatik ışın demetine dike çok yakın bir açıdan, bir spektrometreyle incelenmektedir. İncelenen ışınlar, ışınlamada kullanılan ve adına Rayleigh ışını da denen ışınlar, Raman ışınlarıdır. Raman ışınlarının şiddeti, genel olarak ışın kaynağı şiddetinin %0.001 mertebesinde dir.

Maddeyi ışınlamada kullanılan ışına, uyarıcı ışın da denir. Rayleigh ışının dalga sayısı ile, bir Raman ışınının dalga sayısı arasında belirli bir frekans farkı vardır. Bu farka *Raman kayması* denir.[3] Bu farklar bir madde için karakteristiktir. Raman ışınları çok olduğundan Raman kaymaları da çoktur. Işın esas enteresan yanı Raman kaymalarının artı ve eksi olmasıdır. Başka bir deyişle

bir Raman kayması, örneğin 218 ise, bunun işareti $\pm$ dir. Bir Raman dalga sayısı, Rayleigh dalga sayısından 218 dalga sayısı ($\bar{\nu}$) büyükse, bir başka Raman sayısı, Rayleigh dalga sayısından 218 dalga sayısı küçüktür. Artı işareti taşıyan Raman kaymasının meydana gelmesine neden olan Raman ışınının dalga sayısı, Rayleigh ışınının dalga sayısında 218 dalga sayısı daha büyük, eksi işaretliyse benzer şekilde 218 dalga sayısı daha küçüktür. İşareti eksi olan Raman kaymalarına *Stokes kaymaları* da denir ve Raman spektroskopisinde daha çok bu adla anılır. İşareti artı olan Raman kaymalarına da *anti-Stokes kaymaları* denir. Stokes ve anti-Stokes kaymaları Şekil 2.5'te verilmiştir (her çizgi spektrumda bir piktir). Şekilde Stokes çizgileri devamlı, anti-Stokes çizgileri kesikli olarak gösterilmiştir. Devamlı çizgiler, şiddetli, kesikli çizgiler ise, zayıf pikleri gösterirler. Rayleigh pikiyse bunlarla mukayese edilemeyecek kadar şiddetlidir (yüzbin katı gibi), Şekil 2.6.[3]



Şekil 2.5. CCl_4 'ün Raman spektrumu. Şiddetli çizgiler (405 436 nm) lazer ışınlarına aittir. Zayıf çizgiler Stokes ve daha zayıf noktalı çizgiler ise anti-Stokes çizgileridir. Stokes çizgisinin dalga sayısı Rayleigh çizgisinin dalga sayısından daha küçüktür ve eksi olarak gösterilir.



Şekil 2.6. CCl_4 'ün dalga boyu 436 nm olan bir lazerle alınan Raman spektrumu. Spektrumun sadece bir kısmı verilmiştir.

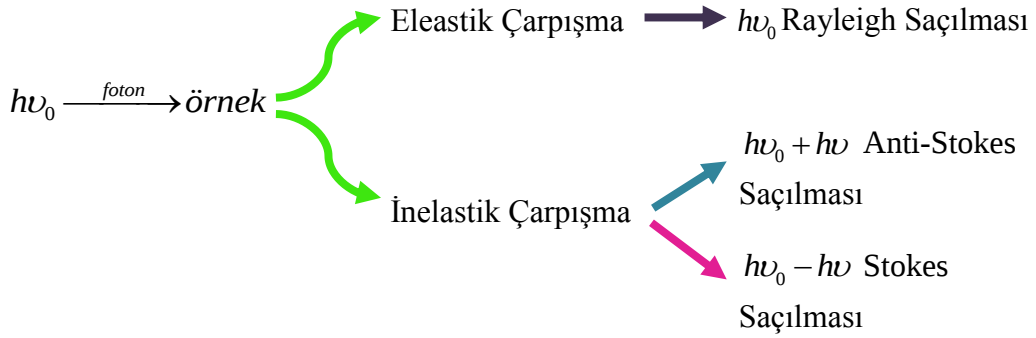
Buna göre bir maddenin Raman spektrumunda üç tür pik görülür. Bunlar:

- 1) Rayleigh ışın piki, 2) Stokes ışın piki, 3) anti-Stokes ışın pikidir.

Anti-Stokes ışını için, uyarıcı ışın fotonu molekülden enerji alır ve daha küçük dalga boylu ışın haline gelir. Ancak, bu dönüşmenin ihtimali çok azdır. Bu nedenle, tek fotonun enerjisi büyük olmasına rağmen, anti-Stokes pikleri çok zayıftır. Çünkü fotonların (ışınların) sayısı azdır.

Raman kaymaları kaynağın veya uyarıcı ışının (lazer ışınının, cıva lâmbası ışınının) dalga sayısına değil, üzerine çalışılan maddeye (numuneye) bağlıdır. Yukarıda üzerinde çalışılan madde CCl_4 idi ve bu madde dalga sayısı 22936 cm^{-1} veya dalga boyu 436 nm olan bir ışın demetiyle uyarılmıştı (ışınlanmıştı). Bu ışın demetiyle değil de, bir başka dalga sayısında veya dalga boyunda bir ışın demetiyle uyarılmış olsaydı (örneğin 405 nm, 24710 cm^{-1}), gene aynı Raman kaymaları ($\Delta\nu$) elde edilirdi. Raman spektroskopisinin temelinde işte bu gerçek yatar. Stokes ve anti-Stokes pikleri bir madde için parmak izi gibidir.[3]

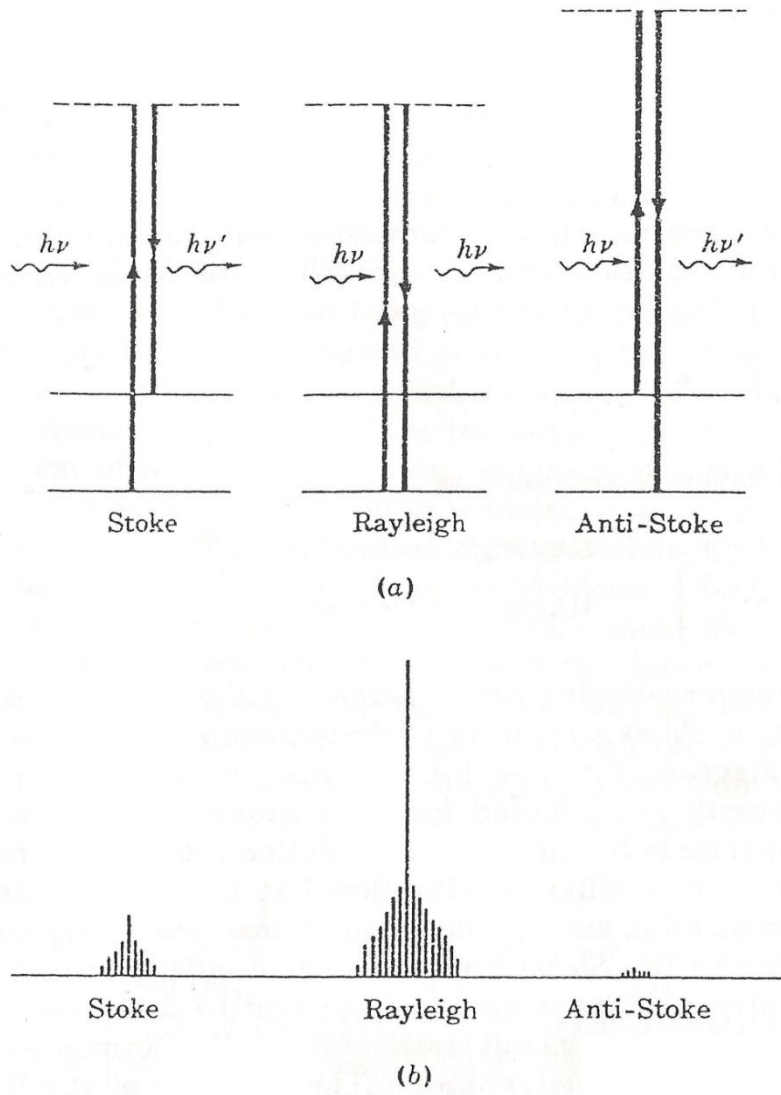
Diğer bir anlatış biçimiyle, bir madde, elektromanyetik dalga ile ışınlendiğinde madde ile ışın arasında esnek ve esnek olmayan çarpışma meydana gelir. Esnek çarpışmalar sonucu ışın demeti madde tarafından etrafa dağıtılır. Buna *Rayleigh saçılması* denir ve enerji alışverişi olmaz. Başka bir deyişle; moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisi, madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına *Rayleigh saçılması* denir.



2.2.1 Raman aktiflik şartı

Tamamen doğru olmamasına rağmen, klasik teori Raman etkisinin iyi bir fiziksel resmini verir. Bir molekül salınımlı bir elektrik alana (ε) bağlı olduğunda,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin 2\pi\nu t \quad (2.28)$$



Şekil 2.7.(a) Stokes, Anti-Stokes ve Rayleigh çizgilerine sebep olan etkileşme(b) Teorik spektrumlar

İndüklenen salınımlı dipol moment μ , elektrik alanın şiddeti ile orantılıdır. Bu orantının sabiti *kutuplanabilirlik* olarak adlandırılır. Yani,

$$\mu \propto \varepsilon$$

ya da

$$\mu = \alpha \cdot \varepsilon \quad (2.29)$$

Şunu da belirtelim ki, α sadece orantı sabiti değildir. Eğer bir molekül elektronik olarak izotropik değil ise, indüklenmiş dipolün büyüklüğü, elektrik alan bileşeni boyunca farklı olacaktır. Bu yüzden α bir tensör niceliğidir.

$$\begin{aligned}\mu_x &= \alpha_{xx}\mathcal{E}_x + \alpha_{xy}\mathcal{E}_y + \alpha_{xz}\mathcal{E}_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx}\mathcal{E}_x + \alpha_{yy}\mathcal{E}_y + \alpha_{yz}\mathcal{E}_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx}\mathcal{E}_x + \alpha_{zy}\mathcal{E}_y + \alpha_{zz}\mathcal{E}_z\end{aligned}\tag{2.30}$$

yazabiliriz. Burada,

$$\mathcal{E}^2 = \mathcal{E}_x^2 + \mathcal{E}_y^2 + \mathcal{E}_z^2\tag{2.31}$$

olur. Denklem (2.30)'daki a_{ij} elemanlarının fiziksel önemi; j yönünde salınan elektrik alan bileşenine bakarak, i alt indisi indüklenen dipol momentin yönünü gösterir. Kutuplanabilirlik tensörü simetriktir, yani $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ 'dir. Bu durumda, $i \neq j$ olduğunda bütün a_{ij} ler sıfır olsun diye, sistemi, asal eksenler sistemine dönüştürmek mümkündür.

$$\begin{aligned}\mu_{x'} &= \alpha_{x'x'}\mathcal{E}_{x'} \\ \mu_{y'} &= \alpha_{y'y'}\mathcal{E}_{y'} \\ \mu_{z'} &= \alpha_{z'z'}\mathcal{E}_{z'}\end{aligned}\tag{2.32}$$

Burada üsler, yeni koordinat sistemini gösterir. Eğer orijinden $1/\sqrt{\alpha}$ ile orantılı bir büyüklükte herhangi bir yönde çizgi çizersek, o zaman çizgiyi oluşturan noktaların kümesi, asal eksenleri x', y' ve z' olan kutuplanabilirlik elipsoid olarak bilinen bir yüzey oluşturacaktır. Elipsoidin denklemi şu şekilde verilir:

$$\alpha_{x'x'} \cdot x'^2 + \alpha_{y'y'} \cdot y'^2 + \alpha_{z'z'} \cdot z'^2 = 1\tag{2.33}$$

Eğer $\alpha_{x'x'} = \alpha_{y'y'} = \alpha_{z'z'}$ ise, molekülün izotropik olduğu söylenir.

Dönme ve titreşim hareketleri, molekülün elektronik katkısını sürekli değiştirdiğinden dolayı, kutuplanabilirlik bir seri olarak yazılabilir:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{r_0} Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_{r_0} Q^2 + \dots \quad (2.34)$$

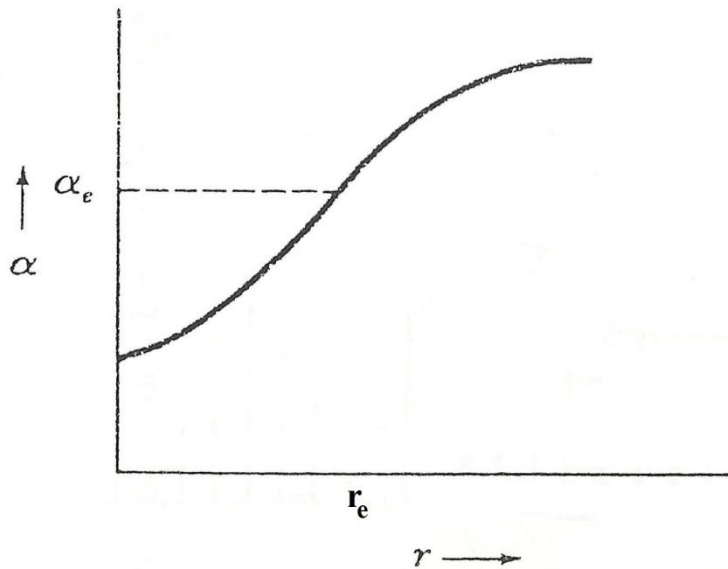
Buradaki α_0 , molekülün denge durumundaki kutuplanabilirliğidir ve $Q = r - r_0$ dır. Bu eşitlikteki r ise, bir sabit olarak verilen atomlar arasındaki mesafedir. Şekil 2.8, α 'nın r 'ye göre tipik değişimini göstermektedir.

Eğer molekül ν_0 frekansı ile titreşiyorsa, o zaman Q 'nun kendisi, zamanın bir fonksiyonu olmak zorundadır. Basit harmonik hareketi göz önüne alarak şunu yazabiliriz:

$$Q = Q_0 \sin 2\pi\nu_0 t \quad (2.35)$$

İlk iki terim hariç, tüm terimleri ihmal ederek şunu elde edebiliriz:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{r_0} Q_0 \cdot \sin 2\pi\nu_0 t \quad (2.36)$$



Şekil 2.8. Kutuplanabilirlik ile atomlar arası mesafenin tipik bir değişimi

İndüklenen dipol moment;

$$\begin{aligned}\mu &= \varepsilon_0 \alpha_0 \sin 2\pi \nu t + \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{r_0} Q_0 \sin 2\pi \nu t \\ \mu &= \varepsilon_0 \alpha_0 \sin 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \varepsilon_0 Q_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{r_0} \\ &\quad \cdot [\cos 2\pi (\nu - \nu_0) t - \cos 2\pi (\nu + \nu_0) t]\end{aligned}\tag{2.37}$$

Denklem (2.37)'de ki ilk terim olan “ $\varepsilon_0 \alpha_0 \sin 2\pi \nu t$ ” Rayleigh saçılmasını, “ $\cos 2\pi (\nu - \nu_0) t$ ” Stokes saçılmasını ve son olarak “ $\cos 2\pi (\nu + \nu_0) t$ ” terimi de Anti-Stokes saçılmasını verir. Böylece,

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0\tag{2.38}$$

Raman saçılmasının aktiflik şartı sağlanmış olur.

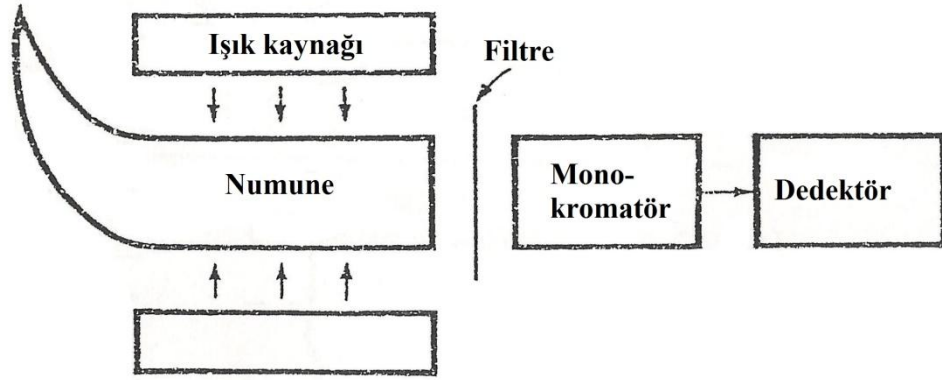
Klasik teori ν (Rayleigh saçılması) ve $\nu \pm \nu_0$ (Raman saçılması) frekanslarına sahip, salınan dipolü doğru bir şekilde öngörür. Rayleigh çizgisinin yoğunluğu α_0 ile orantılıdır ve tüm Raman çizgileri de, $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{r_0}$ ile orantılıdır. Bu, Stokes çizgilerinin Anti-Stokes çizgilerinden çok daha fazla olduğu durumlarda doğru değildir.[5]

2.2.2 Raman spektroskopisinin deneysel teknikleri

IR'nin aksine, Raman deneyinin algılama sistemi, ani ışımayla dik açıdır. Şekil (2.9) Raman spektrometresinin şematik bir diyagramını göstermektedir.

Uyarıcı kaynak genellikle, 4358 Å 'daki mavi çizgisi saçılma deneyi için çok kullanışlı olan bir cıva buharlı tüptür. Detektör de, fotoğrafik plaka ya da bir fotoçoğaltıcıdır. Hücrenin boynuz şekli hücrenin gerisinden gelen kaynağın direk

yansımalarını azaltır. 1966'dan önce, Raman spektroskopisi rutin analitik işlemlerde kullanılmazdı. Bunun sebebi, saçılan ışığın yoğunluğu çok zayıftı, spektrumun bir kaydını almak alışılmadık derecede çok saat ve hatta günler alıyordu. Ancak, lazerlerin uyarma kaynağı olarak kullanılması ile birlikte, Raman'ın kullanım alanı oldukça genişledi.



Şekil 2.9.Raman spektrometresinin şematik diyagramı

2.3 IR Spektroskopisi ile Raman Spektroskopisinin Karşılaştırılması

Raman spektroskopisi, Infrared spektroskopisi gibi titreşim enerjisi üzerine kurulmuştur. Gelen ışının dalga boyuyla madde tarafından dağıtılan ışının dalga boyu arasındaki farklar orta-Infrared bölgesinde görülen dalga boylarının aynısıdır. Bu bakımdan ve daha sonra görülecek bazı özellikler bakımından, bu iki spektroskopi metodu arasında benzerlikler vardır. Ancak, bu iki spektroskopi metodunun dayandığı temel olaylar birbirinden çok farklıdır. Buna rağmen, bunlar birbirini tamamlayan iki ayrı bilim dalıdır.[3] Bazı sorunların çözümünde IR yöntem, bazıları içinse Raman yöntemi avantajlıdır.

Raman, IR'nin tamamlayıcısı olup IR'de gözlenmeyen zayıf titreşimler burada gözlenir. Ayrıca kullanılan malzeme açısından sınırlama olmayışı, UV, görünür ve yakın IR ışınların kullanılabilmesi, optik olarak ölçüm kolaylığının olması, sulu ortamda rahatlıkla çalışılabilmesi, dipol moment değişimine gerek duyulmaksızın yani simetrik gerilmelerin Raman aktif olması gibi IR'ye göre bir takım avantajları vardır. [4]

1. Örnek hazırlama teknikleri

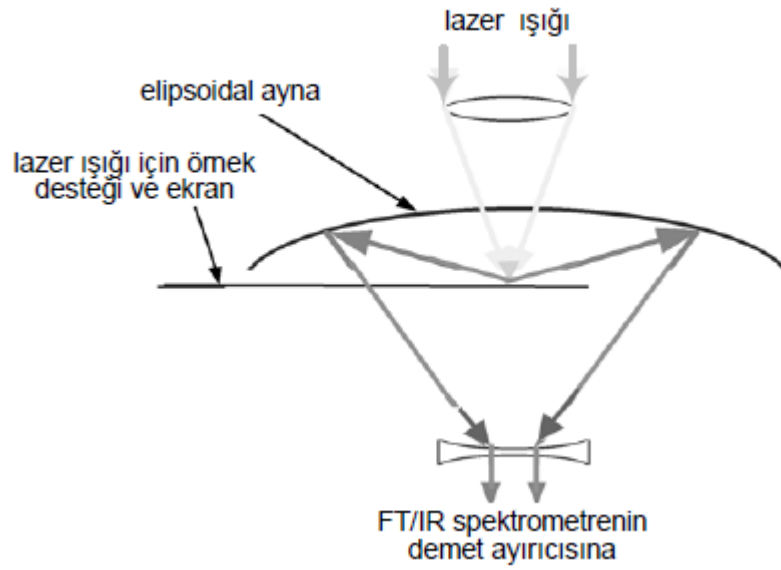
Örnek hazırlama yöntemi bakımında Raman spektroskopisi, IR spektroskopisinden daha avantajlıdır; Raman spektroskopisinde cam hücreler kullanılabilir, oysa IR spektroskopisinde kolay kırılabilen ve havadan etkilenecek bozulan kristal halidlerin kullanılma zorunluluğu vardır.

Raman spektroskopisinde, çözünürlüğü sınırlı olan maddeler ince toz halinde ezilir ve bir tarafı açık bir çukurluk içine konularak analiz edilebilir. Polimerler ise herhangi bir ön işlem yapılmadan doğrudan analize alınabilir; oysa bu tip örneklerin IR çalışmalarında polimerin analizden önce film veya kalıp halinde standart bir şekilde hazırlanması gerekir.

Kolloidal veya asılı tanecikler içeren sıvı örnekler lazer ışınına saçarak Raman etkisinin gözlenmesini engellerler. Bu tip çözeltilerin Raman spektrumunun alınmasından önce katı maddelerden temizlenmesi gerekir.[9]

2. Optik sistemler

Raman spektrofotometreler, cam veya kuvarz optik sistemler kullanıldığından fazla karmaşık değildir. Orta- ve uzak-Infrared bölge ($4000\text{-}25\text{ cm}^{-1}$) boyunca tek bir optik sistem kullanılır; tersine aynı aralığı kapsayan Infrared çalışmalarda birkaç tane ızgaraya gereksinim vardır. Raman cihazının ızgarası ise IR cihazınınkinden çok daha kaliteli olmak zorundadır, çünkü ızgaranın yapısı spektrumları önemli derecede etkiler.[9]



Şekil 2.10. Raman spektrumları için tipik bir optik sistem

3. Detektörler

Raman cihazlarda fotoçoğaltıcı detektörler kullanılır. Bunların sinyal/gürültü oranı, Infrared cihazlarda kullanılan ısı detektörlere göre daha avantajlıdır.

4. Çözünürlük

Aynı kalitedeki Raman ve Infrared spektrofotometrelerin çözünürlükleri hemen hemen aynıdır ($\sim 0.2\text{ cm}^{-1}$).[9]

5. Su bandları

İki yöntemdeki önemli bir diğer farklılık da suyun durumudur; suyun Raman ışını ile saçılması çok zayıf, IR absorpsiyonu ise çok kuvvetlidir. Bu özellik Raman çalışmalarda sulu çözeltilerin kullanılmasına olanak verir. Özellikle biyolojik sistemlerde, organik maddelerde ve suyla kirlenme sorunlarında Raman yöntemi avantajlıdır. [9]

Infrared spektroskopisinde zararlı olan su buharı, Raman spektroskopisinde zararlı değildir. Hatta Raman spektroskopisinde su çözücü olarak bile kullanılır. [3]

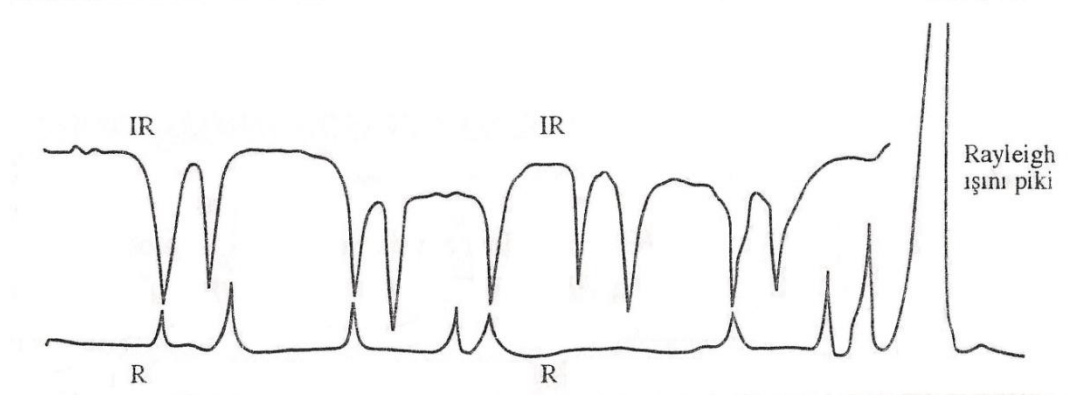
Aşağıdaki tabloda bir titreşim spektroskopisi olan IR ve Raman'ın karşılaştırılması yapılmıştır.[4]

Çizelge 2.1. IR ve Raman spektroskopilerinin karşılaştırılması

<i>KARŞILAŞTIRMA PARAMETRESİ</i>	<i>IR SPEKTROSKOPİSİ</i>	<i>RAMAN SPEKTROSKOPİSİ</i>
<u>Titreşim Uyarma Kaynağı</u>	Tüm dalga boylarında ışık kullanılıyor.	Tek dalga boylu ışık kullanılıyor.
<u>Ölçüm Tekniği</u>	Soğurma var.	Saçılma var.
<u>Ölçüm Aralığı</u>	NIR, MIR, FIR var.	Tek detektör yeterli.
<u>Su Bandları</u>	Çok kuvvetlidir.	Çok kuvvetli değildir.
<u>Bir Titreşimi Aktive Etme Koşulu</u>	Dipol moment değişimi gerekir.	Kutuplanabilirlik değişimi gerekir.
<u>Kullanım Alanı</u>	Rutin analiz, gaz analizi...	Sulu çözeltilerin, tek kristallerin, polimerlerin incelenmesi...

2.4. Bir Molekölün Raman ve Infrared Spektrumları

Bir molekülde bulunan bağların Raman kaymalarının enerjisi, aynı molekülün Infrared absorpsiyonlarının enerjilerine eşit olduğu zaman, molekülün Raman ve Infrared pikleri çakışır. Bunun için molekül bağlarının hem Raman hem de Infrared aktif olmaları gerekir. Şekil 2.11’de bir molekülün bu iki metotla alınan spektrumları verilmiştir. Şekilden kolayca görüldüğü gibi bir molekülün hem Raman aktif hem de Infrared aktif bağlarının $\Delta\nu$ değerleriyle, ν değerleri çakışmaktadır. Ancak çakışan piklerin alanları birbirinden çok farklıdır. Ayrıca bir spektrumda görülen piklerin bazıları, öteki spektrumda görülmemektedir. Her iki spektrum da titreşim üzerine kurulmuş olmasına rağmen, görülen farklılıklar, cereyan eden olayların farklı olmalarından ileri gelir. Infrared spektroskopisinde absorpsiyonun meydana gelebilmesi için molekülün dipol momentinde bir değişimin olması gerekir. Bağın dipol momentinin değişme frekansı, üzerine düşen ışının frekansına eşit olduğu zaman, ışın absorplanır ve molekül uyarılmış hale gelir. Absorpsiyon, molekülün dipol momentinin değişmesine bağlı olduğu halde, Raman saçılması molekülde bir bağ etrafındaki elektron yoğunluğunun çok kısa sürelerle çarpılmasına (çarpık hale gelmesine) bağlıdır. Bağ etrafındaki elektron yoğunluğunun çok kısa sürelerle çarpılması esnasında emisyon olur (molekül ışın yayar) ve molekül temel haline geri döner. Böyle bir çarpılma esnasında molekül geçici olarak dipollük de kazanabilir (kutuplaşır). Bu dipollük molekülün temel hale geçmesiyle (relâksasyon) kaybolur. Meydana geliş mekanizmalarının böyle farklı olması nedeniyle bir molekülün (bağın) Raman aktifliği, Infrared aktifliğinden farklı olabilir.[3]



Şekil 2.11. Raman ve Infrared spektrumlarının mukayesesi (Şekil bir fikir vermek üzere çizilmiştir.)

3. ETKİN KÜTLE (m^*)

Örgüdeki elektronun hareketi serbest uzaydaki hareketinden farklı olacaktır. Dış kuvvetlere ek olarak kristal içinde, elektronlar, protonlar veya yüklü iyonlar yüzünden iç kuvvetler oluşacaktır ve bu iç kuvvetler örgüdeki elektronların hareketini etkileyecektir. Toplam kuvvet;

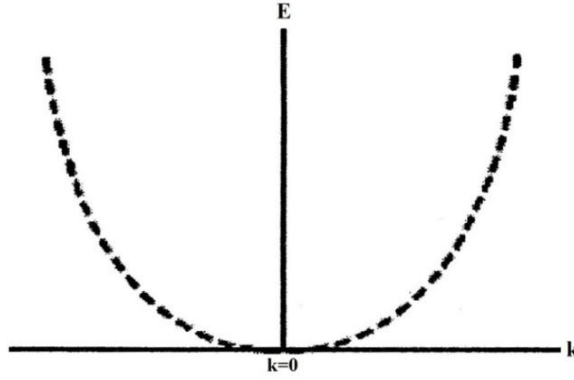
$$F_{toplam} = F_{dış} + F_{iç} = ma \quad (3.1)$$

şeklindedir. Burada F_{toplam} , $F_{dış}$, $F_{iç}$ sırasıyla kristaldeki parçacığa etkiyen toplam kuvvet, dış kuvvet ve iç kuvvettir. “ a ” parçacığın ivmesi ve “ m ” ise parçacığın durgun kütlesidir. İç kuvvetlerin tamamını göz önüne almak zor olduğundan, eşitliği şöyle yazacağız;

$$F_{dış} = m^* a \quad (3.2)$$

İvme doğrudan dış kuvvetle ilişkilidir. Burada m^* parçacığın etkin kütlesidir ve bu nicelik, parçacığın kütlesi ve iç kuvvetlerin etkisinin bir sonucudur.

Etkin kütle düşüncesine bir örnekleme yapmak için, cam bir bilyenin su dolu kaptaki hareketi ile yağ dolu bir kaptaki hareketi arasındaki farkı göz önüne alacağız. Genelde, suda bilye yağa göre daha hızlı olarak aşağı doğru hareket eder. Bu örnekteki dış kuvvet çekim kuvvetidir ve iç kuvvetler sıvının viskozitesi ile ilgilidir. Bu iki durumdaki bilyenin hareketi farklı olduğundan, bilyenin kütlesi suda yağdan farklı olarak algılanacaktır.[10]



Şekil 3.1. Serbest elektron için E ve k arasındaki parabolik değişim

Bir kristaldeki elektronun etkin kütlelerini $E-k$ diyagramı ile de ilişkilendirebiliriz. $E-k$ diyagramı Şekil 3.1'deki gibi olan bir serbest elektron durumunu göz önüne alarak işe başlayacağız.[10]

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.3)$$

$$(p = \hbar k)$$

Serbest elektronlar için $E = (\hbar^2/2m)k^2$ enerji-dalga vektörü bağıntısına bakarsak, k^2 'nin katsayısının $E(k)$ eğrisinin eğrilik yarıçapını belirlediğini görürüz. Başka bir yorumda, $1/m$ kütle tersinin eğrilik yarıçapını belirlediği söylenebilir. Bir banttaki elektronlar için, bölge sınırındaki enerji aralığı yakınında eğrilik yarıçapı çok büyük değerler alabilir; dalga denkleminin bölge sınırındaki çözümlerinden bunu görmek mümkündür. Enerji aralığı E_g , sınırdaki serbest elektron enerjisi λ 'dan küçük ise, eğrilik yarıçapı λ/E_g çarpılmış olarak artar ve ters kütle de aynı çarpan kadar artar.[11]

Yukarıdaki (3.3) eşitliğine göre, enerji ve momentum birbirleriyle ilişkilidir, burada “ m ” elektronun kütlesidir. Bu eşitliğin “ k ”ya göre türevi alınır;

$$\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m} = \frac{\hbar p}{m} \quad (3.4)$$

bağlantısını elde ederiz. Momentum ve hız ilişkisinden,

$$\frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{p}{m} = v \quad (3.5)$$

şeklinde yazılabilir. Burada v parçacığın hızıdır. E 'nin k 'ya göre birinci türevi parçacığın hızıyla ilişkilidir. Eğer E 'nin k 'ya göre ikinci türevi alınır;

$$\frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m} \quad (3.6)$$

elde edilir. Son eşitliği de şu şekilde yazabiliriz:

$$\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{1}{m} \quad (3.7)$$

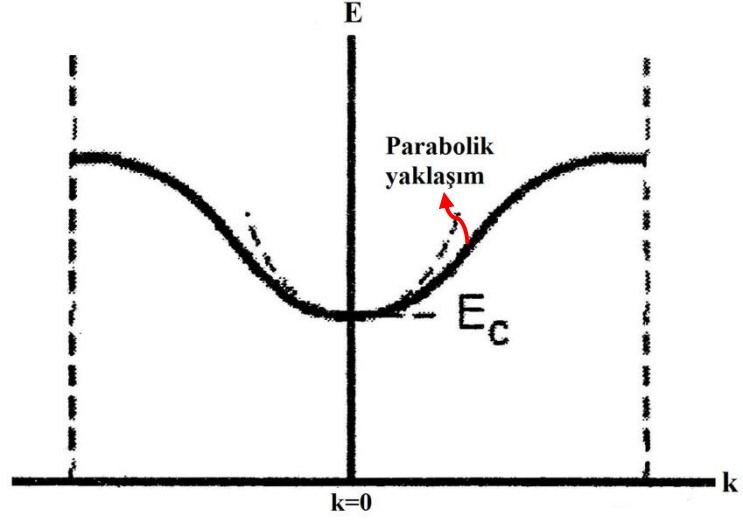
E 'nin k 'ya göre 2. türevi parçacığın kütlesi ile ters orantılıdır. Serbest elektron durumunda, kütle sabittir, bu yüzden 2. türev fonksiyonu bir sabittir. Şekil 3.1'den de dikkat etmemiz gerekir ki, $d^2 E/dk^2$ pozitif bir niceliktir ve bundan dolayı elektronun kütlesi de pozitif bir nicelik olacaktır.[10] Etkin kütle, serbest elektronun kütlesinden daha küçükse, kristalin ağırlığı azalmaz veya Newton'un ikinci yasası tüm kristal için geçerliliğini yitirmez. [11] Eğer serbest elektrona bir dış elektrik alan uygularsak ve Newton'un temel hareket denklemini göz önüne alırsak;[10]

$$F = ma = -e\varepsilon \quad (3.8)$$

denklemini yazılabilir. Burada “ a ” ivme, “ ε ” uygulanan elektrik alan ve “ e ” elektronik yükün büyüklüğüdür. İvmeyi yalnız bırakırsak;

$$a = -\frac{e\varepsilon}{m} \quad (3.9)$$

bağıntısını elde ederiz. Serbest elektronun hareketi, negatif yük yüzünden uygulanan elektrik alanla zıt yöndedir.



Şekil 3.2. İletkenlik bandı ve parabolik yaklaşım

Şimdi sonuçları izinli enerji bandının dibindeki elektrona uygulayabiliriz. Şekil 3.2'deki izinli enerji bantlarını göz önüne alalım. Bu enerji bandının dibine yakın enerji, serbest bir parçacığı gibi yaklaşık bir paraboldür. Buradan;

$$E - E_c = C_1 k^2 \quad (3.10)$$

yazılabilir. E_c enerjisi, bandın tabanındaki enerjidir. $E > E_c$ olduğunda C_1 parametresi pozitif bir niceliktir. Yukarıdaki denklemin k 'ya göre 2. türevi alınırsa;

$$\frac{d^2 E}{dk^2} = 2C_1 \quad (3.11)$$

denklemini elde edilir. Bu denklemin her iki tarafını $\frac{1}{\hbar^2}$ ile çarparsak;[10]

$$\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{1}{\hbar^2} 2C_1 \quad (3.12)$$

denklemini elde ederiz. (3.7). ve (3.12). eşitlikleri karşılaştırarak, $\hbar^2/2C_1$ terimini parçacığın kütlesine eşitleyebiliriz. Bu durumda;

$$\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{2C_1}{\hbar^2} = \frac{1}{m^*} \quad (3.13)$$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)} \quad (3.14)$$

olur. Burada m^* etkin küttedir. $C_1 > 0$ olduğunda $m^* > 0$ olacaktır.[10]

Etkin kütle kuantum mekaniksel eşitliklerle, klasik kuvvet denklemlerini ilişkilendiren bir parametredir. Eğer kuantum kuvvetler ve mekaniksel özellikler etkin kütle içerisinde dikkate alınırsa, bu durumda iletkenlik bandının tabanındaki elektron, klasik bir parçacık olarak düşünülebilir ve hareketi Newton mekaniği tarafından modellenenebilir. İzinli enerji bandının dibindeki elektrona bir elektrik alan uygularsak, ivme;

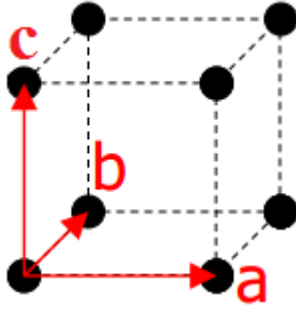
$$a = -\frac{e\mathcal{E}}{m_n^*} \quad (3.15)$$

şeklinde yazılabilir. m_n^* elektronun etkin küttedir. Elektronun etkin küttesi iletkenlik bandının dibine yaklaştıkça bir sabittir.

Fonon-Plasmon açıklamalarına geçmeden önce ilkel örgü hücresi, iki atomlu örgü ve akustik-optik kolları incelemekte fayda var.

3.1 İlkel Örgü Hücresi

İlkel hücre, kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı dolduran paralelkenar prizma şeklindeki minimum hacimdeki hücredir. Daha basit bir tanımla, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ilkel eksenleriyle tanımlanan paralelkenar prizmaya *ilkel hücre* denir.



Şekil 3.3. İlkel örgü hücresi

Hücre bazında iki atom bulunduran kristallere bakacak olursak, örneğin; ilkel hücrede iki atom bulunan NaCl veya elmas yapısını ele alalım. Verilen bir yöndeki titreşim kipinde $\omega(K)$ bağıntısı, biri akustik diğeri optik denilen, iki dala ayrılır. Boyuna akustik (LA) veya enine akustik (TA), boyuna optik (LO) veya enine optik (TO) titreşim kipleri oluşur.

İlkel hücrede p tane atom varsa dispersiyon bağıntısı, 3 tanesi akustik ve (p-3) tanesi optik olmak üzere 3p dala ayrılır. Örneğin, ilkel hücrede iki atom içeren Ge ve KBr 6 dala sahiptirler: bir LA, bir LO, iki TA ve iki TO.[11]

3.2 Fonon

Düzgün bir katı malzemedeki atomların düzenli örgüsünü düşünürsek, oradaki enerjinin, bu atomların titreşimiyle ilişkili olmasını beklersiniz. Ancak atomlar birbirlerine bağlarla bağlıdır, bu yüzden de onlar bağımsız bir şekilde titreşemezler. Titreşimler, malzeme boyunca ilerleyen ortak modların şeklini alırlar. Böylece ilerleyen örgü titreşimleri, ses dalgaları gibi düşünülebilir ve onların ilerleme hızı, bir malzemedeki sesin hızına eşittir.

İki atomlu moleküller gibi moleküllerin titreşim enerjileri kuantizedir ve kuantum harmonik salıncı gibi davranır. Kuantum harmonik salıncılar $\Delta E = h\nu$ ’

ye eşit enerji seviyelerine sahiptir. Bu yüzden salımcılar, $h\nu$ enerjisinin sadece belirli birimlerindeki enerjileri kabul edebilir ya da kaybedebilir.

Periyodik katılardaki titreşim enerjisinin davranışına kanıt; ortak titreşim modları, enerjinin sadece belirli miktarını kabul edebilir ve bunlar fonon olarak adlandırılan enerji kuantumlarıdır. Elektromanyetik enerjinin fotonları gibi, fononlar da Bose-Einstein istatistiğine uyarlar. [12]

Kısacası, örgü titreşimlerinin enerjisi kuantumlanmış bir büyüklüktür. Enerji kuantumu, elektromanyetik dalgalarındaki foton ile benzetilerek, fonon adıyla bilinir. Kristallerdeki elastik dalgalar fononlardan oluşur.[11] Kısaca fonon, kristal titreşimin kuantum birimidir.

3.3 Plazmon

Katkılı bir yarıiletken, serbest taşıyıcıların, eşit ve zıt yüklerin tek çeşit zemine gömülü bir gaz gibi davrandığı düşünülebilir. Buna *plazma* denilir. n-tipi bir malzemede bu plazma, elektronlardan oluşurken; p-tipi malzemelerde hollerden oluşur. Bu plazmanın kuantize olmuş salımcısı, yani, yük yoğunluğundaki dalgalanma da *plazmon* adını alır. Plazmonlar kendiliğinden, boyuna optik fononlarla çiftlenim yapabilen boyuna elektrik alan üretebilir ki buradaki boyuna optik fononlar da boyuna elektrik alanla etkileşim halindedir.[13]

Bir metalde plazma salınımı, iletkenlik elektron gazının boyuna uyarılmasıdır. Plazma salınımı kuantumuna *plazmon* adı verilir. İnce metal bir film içinden bir elektron geçtiğinde veya bu filmde bir elektron veya foton saçıldığında bir plazmon uyarılabilir. Elektronun yükü, plazma salınımlarının oluşturduğu elektrik alan dalgalanmasıyla çiftlenim yapar. Yansıyan veya geçen elektron, plazmon enerjisinin tam katları kadar bir enerji kaybına uğrar.

3.4. Boyuna Optik Fonon-Plazmon Çiftlenimi

Polar yarıiletkenlerdeki serbest taşıyıcıların (plazmon) yük yoğunluğu dalgalanması, boyuna optik fononların boyuna elektrik alanına bağlıdır, bu da boyuna optik fonon-plazmon çiftlenim modlarına (LOPCMs) sebep olmaktadır. Bu modlar fonon plazmon karakterlerinin karışımına sahiptir ve onların uyarılması, yüzey modlarının uyarılmasında yer alan mekanizmanın katkısı ile meydana gelir. Bariz olan temel etkisinden ayrı olarak, boyuna optik fonon-plazmon çiftlenim modları ile Raman saçılması; duyarlı, temassız ve tahribatsız bir teknik olarak ortaya çıkmıştır. Bu teknik, polar yarıiletkenlerdeki yük yoğunluğunun belirlenmesine izin verir.

Serbest taşıyıcıların hassasiyetine ilişkin doğruluğunun farklı seviyesiyle farklı modeller mevcuttur. En kolay model, plazma salınımının klasik bir tanımından ortaya çıkan Drude modelidir. Bu model, dalga vektör dispersiyonunu, iletim bandının parabol olmayışını ve sıcaklık etkilerini hesaba katmaz. Hidrodinamik model dalga vektör dispersiyonunu içerir fakat parabol olmayışı yine hesaba katmaz. Bunun yanında her iki model de klasiktir ve bu yüzden tek parçacık yöntemini ihmal ederler.

Lindhard hassasiyeti, ortak uyarılmaların dispersiyonunu, serbest taşıyıcıların istatistiklerini ve parabol olmama etkilerini içerir. Lindhard hassasiyeti, katkılı ve fotonla uyarılmış yarıiletkenler için geçerli olan taşıyıcıların etkili Bohr yarıçapından çok daha küçük olan serbest taşıyıcılar arasındaki ortalama mesafede geçerli olan gelişigüzel-faz yaklaşımından (RPA (Random Phase Approximation)) elde edilir. Fenomenolojik sönümlenme, Mermin'in tanımını içerebilir. Güçlü bir Landau-sönümlenme bölgesinde, Lindhard-Mermin modeli, boyuna optik fonon-plazmon çiftlenim modları çalışmalarına çok uygundur.

Boyuna optik fonon plazmon çiftlenim modları davranışı, Hon ve Faust tarafından geliştirilen dielektrik modeller ve serbest taşıyıcı hassasiyetinin Lindhard-Mermin tanımını kullanarak çok iyi bir şekilde açıklanabilir.

Ayrıca boyuna optik fonon plazmon çiftlenimi modlarının incelenmesi, eğer taşıyıcı konsantrasyonu N_e , bağımsız olarak biliniyorsa, boyuna optik fonon plazmon modlarının frekansı yüksek ölçüde elektronun etkin kütlesi m_e^* 'ye bağlı olduğundan, çalışmadaki bileşiklerin iletim bandı dağılımını optik olarak araştırmada da kullanılabilir. [14]

4. BAŞLICA TEORİK MODEL ve TEORİLER

Boyuna optik fonon (LO) enerjilerinin elde edilmesinde temelde üç farklı yaygın deneysel teknik kullanılır. Bunlar; Raman veya kızılötesi ölçümler, sıcaklığa bağlı Hall mobilitesi ölçümleri ve sıcak elektron güç kaybı analizleridir. Bu yöntemlerden ilkinde LO enerjisi doğrudan elde edilirken son ikisinde ölçümler kuramsal hesaplamalarda elde edilen ifadeler kullanılarak dolaylı yoldan hesaplanır.

Raman saçılması, kristali karakterize edebilecek basit bir teknik olduğu gibi aynı zamanda, boyuna optik fonon-plazmon çiftleniminden (LOPC) elektronun etkin kütlelerinin belirlenmesinde de kullanılabilir.

Yarıiletkenlerdeki ışığın saçılması hakkında pek çok çalışma yayınlanmıştır ve boyuna optik fonon-plazmon çiftlenimlerinin analizi için pek çok farklı model geliştirilmiştir.

4.1 Drude Modeli

Drude model, elektronların ya da hollerin davranışları ile malzemenin elektrik ve optik özelliklerini birleştirir. [15]

Drude modeli ve Hidrodinamik teori, genellikle boyuna optik fonon-plazmon çiftleri aracılığıyla Raman saçılmasının analizinden elektronun etkin kütlesini elde etmekte kullanılır. [16]

Hall etkisi genellikle ohmik kontakların üretiminde gereksinim duyulan yarıiletkenlerde taşıyıcı konsantrasyonunu ölçmek için kullanılan bir methodtur. Fakat polar yarıiletken malzemelerdeki taşıyıcı konsantrasyonunu belirlemek için ohmik kontağa ihtiyaç duymayan Raman saçılmasını kullanmak mümkündür. Bunun sebebi, boyuna elektrik alan boyunca serbest taşıyıcıların plazmonlarının,

boyuna optik fononlarla etkileşime geçebilmeleri ve boyuna optik fonon-plazmon çifti modu halini alabilmeleridir. [17]

Plazmonlarla ilgili uyarılmalarda, Raman saçılmalarının çizgi şekillerini göstermek için ilk olarak dielektrik fonksiyonuna bakmalıyız: [16]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + 4\pi(\chi_i + \chi_e) \quad (4.1)$$

Buradaki ilk terim, yüksek frekans dielektrik sabitidir. χ_e serbest taşıyıcı katkısı, χ_i ise hassasiyete polar örgü katkısıdır ve şu şekilde tanımlanır:[16]

$$\chi_i(\omega) = \frac{\varepsilon_{\infty}}{4\pi} \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad (4.2)$$

Buradaki ω saçılan ışığın frekansı, Γ ise fonon anharmonik sönümleme katsayısıdır. Enine ve boyuna optik fonon frekansları sırasıyla, ω_{TO} ve ω_{LO} 'dur ve numuneden numuneye değişim göstermektedir. [17]

LOPCM analizinde yük yoğunluğu değerlendirmesi, büyük ölçüde elektrik hassasiyetine serbest taşıyıcı katkısını hesaba katan modele bağlıdır. Elektrik hassasiyetini hesaplama için en basit yaklaşım da Drude modeliyle verilmektedir. Drude modeli, elektronlar için klasik dinamik denklemden üretilir ve N_e yoğunluğundaki bir elektron gazının elektrik hassasiyeti için çok iyi bilinen şu ifadeye ulaştırır: [18]

$$\chi_e(\omega) = -\frac{\varepsilon_{\infty}}{4\pi} \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_p)} \quad (4.3)$$

Bu denklemdeki $\gamma_p (= e/\mu_H m^*)$ serbest yük taşıyıcılarının çarpışma frekansıdır ki bu eşitlikteki μ_H Hall mobilitesi, e elektron yükü, m^* elektronun etkin kütlesi, $\omega_p = 4\pi N_e e^2 / \varepsilon_{\infty} m^*$ plazma frekansı, buradaki N_e de elektron yoğunluğudur. Drude modelinde, deformasyon potansiyel ve elektrooptik mekanizması altındaki Raman saçılmasının şiddeti şu şekilde verilir:[16]

$$I(\omega) \propto \text{Im} \left\{ -\frac{1}{\varepsilon(q, \omega)} \left[\frac{\varepsilon_\infty}{4\pi} + 2 \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2} C \chi_i - \left(\frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2} C \right)^2 \chi_i \left[1 + \frac{4\pi}{\varepsilon_\infty} \chi_e \right] \right] \right\} \quad (4.4)$$

Buradaki $C = -2$ 'dir ve Faust-Henry katsayısı olarak bilinir.[16]

Boyuna optik fonon - plazmon çiftlenim modu, L_+ ve L_- olmak üzere iki kola ayrılır. Bu iki kol yaklaşık olarak $\Gamma = \gamma = 0$ ve denklem (4.1)'in $\varepsilon(\omega) = 0$ için çözümüyle elde edilir: [17]

$$L_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\omega_{LO}^2 + \omega_p^2) \pm \sqrt{(\omega_{LO}^2 + \omega_p^2)^2 - 4\omega_{TO}^2 \omega_p^2} \right]^{1/2} \quad (4.5)$$

Ancak Drude modeli ne plazmonların uzaysal dağılımını ne detaşıyıcı hızlarının termal katkısını içerir. Dahası, elektron etkin kütlesi sabit farz edilir ki bu, dar enerji bantlı malzemeler için geçerli bir varsayım değildir. Bu yüzden Drude modeli sadece serbest taşıyıcı yoğunluğunun kabaca tahmininde kullanılmalıdır ve bazı durumlarda da yük yoğunluk değerlerinde %30'a varan hata paylarına sebep olabilir.[18]

4.2 Lindhard-Mermin Modeli

Lindhard-Mermin yaklaşımında, dalga vektörü q ve frekansın bir fonksiyonu olan χ_e terimi şu şekilde tanımlanır:

$$\chi_e(q, \omega) = -\frac{\varepsilon_\infty}{4\pi} \frac{(1 + i\Gamma_e/\omega) [\chi_e^0(q, \omega + i\Gamma_e)]}{1 + (1 + i\Gamma_e/\omega) [\chi_e^0(q, \omega + i\Gamma_e)/\chi_e^0(q, 0)]} \quad (4.6)$$

Buradaki Γ_e serbest taşıyıcıların sönümleme katsayısı, χ_e^0 da aşağıdaki gibi ifade edilen sıcaklığa bağlı Lindhard elektrik hassasiyetidir.

$$\chi_e^0(q, \omega) = \frac{e^2}{2\pi^2 q^2 \varepsilon_0} \int f(E_F, T) \frac{E(q+k) - E(k)}{[E(q+k) - E(k)]^2 - (\hbar\omega)^2} d^3k \quad (4.7)$$

$E(k)$ iletim bandının enerji dağılımı, $f(E_F, T)$ de aşağıda gösterilen E_F Fermi enerjisiyle birlikte, elektron gazı için Fermi dağılım fonksiyonudur.

$$E_F = \frac{\hbar^2 (k_F)^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 N_e)^{2/3} \quad (4.8)$$

Fermi enerjisinin formülünde yer alan $k_F = (3\pi^2 N_e)^{1/3}$ Fermi dalga vektörü, N_e ise elektron yoğunluğudur. Raman şiddetinin türevinde, her bir saçılma mekanizma katkısının birbirinden bağımsız olduğunu farz edelim. Deformasyon potansiyeli izinli elektro-optik ($DP + EO$) ile ilişkilidir, yük yoğunluğu akışı (CDF) ve yasaklı Frochlich (IIF) mekanizmaları geniş ölçüde bu hesaplamalarda kullanılır. Raman saçılması şiddetinin denklemi:

$$I(\omega) = \int_0^{q_{\max}} q^2 F(q) S(\omega) \text{Im} \left\{ -\frac{1}{\varepsilon(q, \omega)} \right\} dq \quad (4.9)$$

Bu denklemdeki $F(q)$ Yukawa-tipi safsızlık potansiyel ağırlık fonksiyonudur:

$$F(q) = \left(\frac{4\pi}{q^2 + q_{TF}^2} \right)^2 \quad (4.10)$$

Buradaki q_{TF} de Thomas Fermi kontrol dalga vektörüdür,

$$q_{TF}^2 = \left(\frac{6\pi N_e e^2}{E_F \epsilon_\infty} \right)^2 \quad (4.11)$$

$I(\omega)$ integrali yavaşça yakınsar ve kullanılan $q_{\max}$ dalga vektör limitine hassastır. $S(\omega)$ fonksiyonu saçılma mekanizmasına bağlıdır. Deformasyon potansiyeli izinli elektro-optik ($DP + EO$) saçılma mekanizmasıyla ilişkilidir. $S(\omega)$ fonksiyonu,

$$\begin{aligned} S(\omega) = & 1 + 2C \frac{\omega_{TO}^2}{\Delta} \left[\omega_p^2 \gamma_p (\omega_{TO}^2 - \omega^2) + \omega^2 \Gamma (\omega_p^2 - \gamma_p^2 - \omega^2) \right] \\ & + C^2 \frac{\omega_{TO}^4}{\Delta (\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)} \left\{ \omega_p^2 \left[\gamma_p (\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2) + \Gamma (\omega_p^2 - 2\omega^2) \right] + \omega^2 \Gamma (\omega^2 + \gamma_p^2) \right\} \end{aligned} \quad (4.12)$$

$S(\omega)$ fonksiyonundaki Δ terimi şu şekilde ifade edilir:

$$\Delta = \omega_p^2 \gamma_p \left[(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2 \right] + \omega^2 \Gamma (\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2) (\omega^2 + \gamma_p^2) \quad (4.13)$$

Yük yoğunluk akış mekanizması (CDF) için, $S(\omega)$ fonksiyonu şu şekilde ifade edilir:[16]

$$S(\omega) = q^2 \left[\frac{\omega_p^2}{\Delta} \gamma_p (\omega_L^2 - \omega^2)^2 + \omega_p^4 \Gamma^2 (\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)^2 + \gamma_p \Gamma^2 \omega^2 \omega_p^2 \right] \quad (4.14)$$

4.3 Hidrodinamik (HD) Model ve Genişletilmiş Hidrodinamik (EHD - Extended Hydrodynamical) Model

Hidrodinamik model, karmaşıklığın farklı dereceleriyle birlikte III-V grubu yarıiletkenlere Raman spektrumu ile serbest taşıyıcı yoğunluğunu elde etmek için başarıyla uygulanabilmektedir.[19]

Hidrodinamik model de, Drude modeli gibi klasik bir modeldir ve bu modelde $-(1/N_e)\nabla P$ 'den (P ; elektron gazının basıncı) kuvvetin bir formu vardır, bu da elektronların dinamik denkleminde eklenir.[18]

Bu modelde, elektron gazındaki basıncın gradyentinden meydana gelen kuvveti dikkate alan elektronun dinamik denkleminde bir ek terim düşünülmelidir.[20] Kinetik teoriden, hidrostatik basınç, elektron hızının ortalama karesiyle ilişkilidir $p = N_e m^* \langle v^2 \rangle / 3$ ve bu yüzden hidrostatik kuvvet terimi yoğunluk gradyentiyle orantılıdır.[18] Basınç gradyentleri, hızın ortalama karesini $\langle v^2 \rangle$ içeren kinetik teori bağıntısı $(p = N_e m^* \langle v^2 \rangle / 3)$ boyunca yoğunluk gradyentiyle ilişkili olabilir. Basınç terimi, uzaysal dağılımı verir ve q 'ya bağlı elektrik hassasiyeti şu hale gelir:[20]

$$\chi_e(q, \omega) = -\frac{\epsilon_\infty}{4\pi} \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \langle v^2 \rangle q^2 + i\omega\Gamma_e} \quad (4.15)$$

Hızın ortalama karesi, $F_{3/2}, F_{1/2}$ Fermi integrallerindeki terimlerin elde edilmesinde kullanılabilir,

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m^*} \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} \quad (4.16)$$

Denklemden $\eta = E_F / k_B T$ 'ye eşittir.

Oda sıcaklığında, taşıyıcı yoğunluklarının 10^{18} cm^{-3} , ten çok daha yüksek olduğu durum için hızın ortalama karesi dejenere limitine $\langle v^2 \rangle \approx (3/5)v_F^2$ yaklaşır, aksine düşük yoğunluklar için de klasik limit $\langle v^2 \rangle \approx 3k_B T/m^*$ daha iyi bir yaklaşım sağlar.[20]

Parabol olmamayı ve termal dağılım etkilerini HD modeline eklemek için $\vec{k} \cdot \vec{p}$ teorisinden hesaplanan taşıyıcı yoğunluğuna bağlı optik etkin kütleyi ve serbest taşıyıcıların termal hızları üzerinden ortalama almayı düşünmeliyiz. Bu çerçevede, optik etkin kütle şu şekilde ifade edilebilir:[18]

$$\frac{1}{m_{opt}^*} = \frac{1}{m_0^*} \left[1 + 5\alpha \frac{k_B T}{E_0} \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} \right] \quad (4.17)$$

Bu denklemdeki α parabol olmama sabiti, E_0 yasak enerji aralığı, m_0^* ise bant sınırındaki elektronun etkin kütlesidir. Benzer şekilde elektronun yoğunluğu, parabol olmayan bir bantta Fermi enerjisine bağlı olarak şu şekilde yazılabilir:

$$N_e = 2 \left(\frac{k_B T m_0^*}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\eta) \left[1 - \frac{15}{4} \alpha \frac{k_B T}{E_0} \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} \right] \quad (4.18)$$

Denklem (4.17)'yi ve (4.18)'i, denklem (4.15)'te yerine koyarsak Genişletilmiş Hidrodinamik Modeli'n serbest taşıyıcılar için hassasiyetini elde etmiş oluruz:

$$\chi_e^{EHD}(\eta) = -\frac{e^2 N_0}{m_0^*} F_{1/2}(\eta) \left[1 + \frac{5}{12} \frac{\alpha m_0^*}{E_0} \langle v^2 \rangle \right] \frac{1}{\omega^2 - \langle v^2 \rangle q^2 + i\omega \Gamma_e} \quad (4.19)$$

Denklem (4.19)'daki $N_0 = 2 \left(k_B T m_0^* / 2\pi \hbar^2 \right)^{3/2}$ 'dir.

Fermi integrali $F_{1/2}(\eta)$ ve $F_{3/2}(\eta)/F_{1/2}(\eta)$ oranını değerlendirelim. Fermi integralinin $\eta \geq 2.7$ için, nümerik hesaplamasından kaçınmak için Sommerfeld açılımını kullanırız:

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \eta^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{\eta^2} + \frac{7\pi^4}{640} \frac{1}{\eta^4} \right] \quad (4.20)$$

ve

$$\frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} = \frac{2}{5} \eta \left[1 + \frac{\pi^2}{2} \frac{1}{\eta^2} - \frac{11\pi^4}{120} \frac{1}{\eta^4} \right] \quad (4.21)$$

Burada verim, sırasıyla, %0.08 ve %1.4'ten daha küçük hatalara sahip olabilir.

$-2.4 < \eta < 2.7$ bölgesi için, Chebyshev polinomları ile $F_{1/2}(\eta)$ ve

$F_{3/2}(\eta)/F_{1/2}(\eta)$ yaklaşımlarını yaparız.

5. DENEYSEL ve TEORİK ETKİN KÜTLE HESAPLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Bu kısımda oda sıcaklığında, *Metal Organic Vapour Phase Epitaxy* (MOVPE) tekniği ile büyütülen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ numunesinin titreşim özellikleri Raman ve IR spektroskopisi yönteminde kuramsal modellerin uyumu ile incelenmiştir. İncelenen bileşiğin hacimli (bulk) olması göz önünde bulundurularak Drude modeli kullanılarak elde edilmiştir.

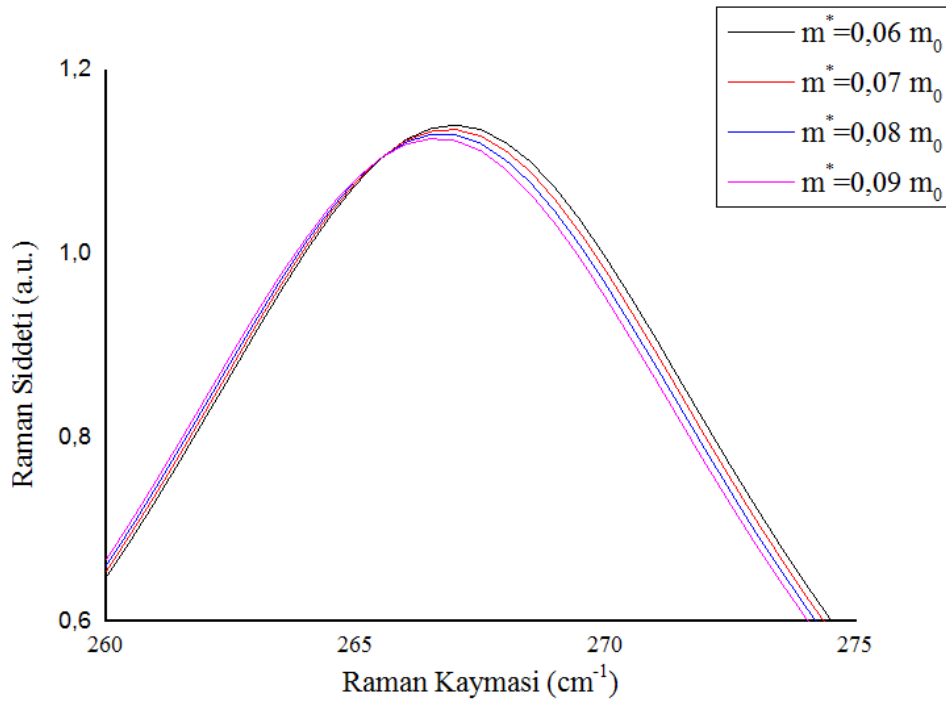
$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ alaşımı ilk olarak 1995 yılında Kondow ve arkadaşları tarafından InGaAsP bileşiğine alternatif olarak öne sürülmüştür. O zamandan sonra, çeşitli optoelektronik cihazlardaki potansiyel uygulamalarından dolayı pek çok araştırma ve geliştirmelere konu olmuştur. GaInAs'taki azotun küçük bir miktarının birleşimi, sonuç malzemenin optik özelliklerini büyük ölçüde değiştirir.

Elektronun etkin kütlesi optoelektronik cihazların dizaynı için bilimsel, teknolojik ve önemli bir parametre olmasına rağmen, elektronun etkin kütlesi hakkında hala tartışmalar mevcuttur.

Raman saçılması, kristalin kalitesini karakterize etmede yıkıcı olmayan bir tekniktir. Ayrıca optik-fonon-plazmon-çiftlenim modu ölçümlerindeki Raman saçılması Drude, Hidrodinamik ve Lindhard-Mermin modelleri kullanılarak genellikle III-N, III-V, III-V-N yarıiletkenlerinin etkin kütlelerini ve taşıyıcı yoğunluklarını belirlemede kullanılabilir. Teorik yaklaşımdaki ışık saçılma mekanizması önemli rol oynamaktadır. [21]

Drude modeline göre yaptığımız hesaplamalarda kullandığımız eşitliklerde kullandığımız sabit parametreler aşağıdaki gibidir;

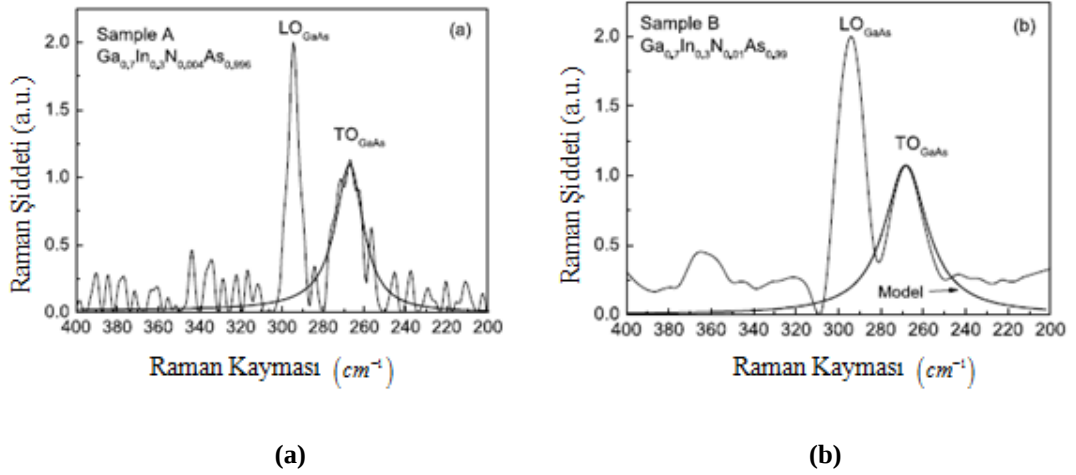
Enine optik fonon frekansı	$\omega_{TO} = 268 \text{ cm}^{-1}$
Boyuna optik fonon frekansı	$\omega_{LO} = 291 \text{ cm}^{-1}$
Faust-Henry katsayısı	$C = 0,4$
Yüksek frekans dielektrik sabiti	$\epsilon_{\infty} = 11,11$
Hall mobilitesi	$\mu_H = 1400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Plazma frekansı	$\omega_p = 1234 \text{ cm}^{-1}$
Serbest yük taşıyıcılarının çarpışma frekansı	$\gamma = 5 \text{ cm}^{-1}$



Şekil 5.1. Dört farklı etkin kütle değeri için Raman spektrumu

Drude eşitliklerinde ilk olarak etkin kütle değişken olarak alındı ve dört farklı etkin kütle değeri için Raman spektrumu elde edildi (Şekil 5.1). $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ için etkin kütle $0,06 m_0$, $0,07 m_0$, $0,08 m_0$ ve $0,09 m_0$ değerlerinde değiştirilirken kullanılan taşıyıcı yoğunluğu $N_e = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, fonon anharmonik sönümlleme katsayısı $\Gamma = 16 \text{ cm}^{-1}$ 'dir.

$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ için elde edilen veriler ile literatürde yapılmış olan Raman spektrumuna ait verilerin [21] uyduğu Şekil 5.2 (a) ve (b)'de gösterilmiştir.



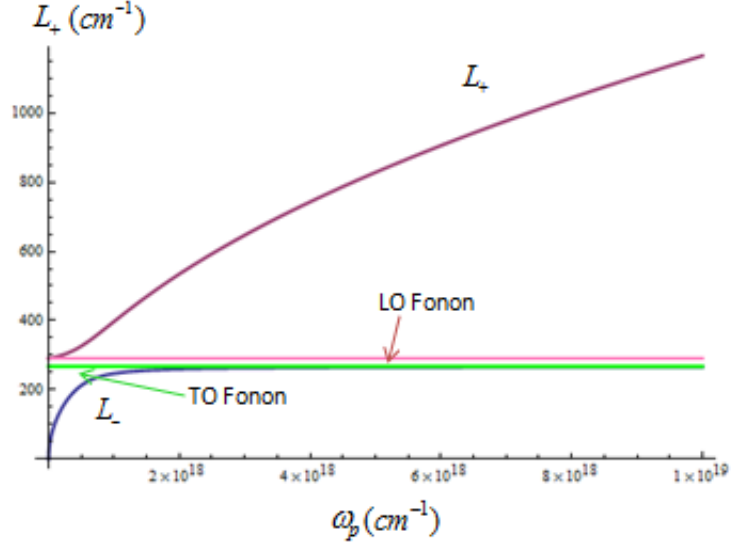
Şekil 5.2. İnce ve kalın çizgiler sırasıyla deneysel Raman spektrumu ve deneysel veriye göre ayarlanmış en iyi uyan denkleme ait grafik

Boyuna elektromanyetik rezonans, dielektrik fonksiyonun tersinin imajiner kısmının (örneğin $-\text{Im}(1/\epsilon)$) pikinden elde edilebilir. Mikroskobik seviyede, bu nicelik bir taşıyıcının çok parçacıklı sistemle etkileşerek kaybettiği enerjiyi gösterir. Uyarılmamış örnekte, LO fonon frekansında tek bir maksimum, yani tek bir pik vardır. Bu pik, kristal örgüdeki izole edilmiş yük taşıyıcısı ve LO fononlarıyla polar-optik saçılmayı temsil eder. LO fonon piki, plazma uyarıldıktan hemen sonra yok olur. Farklı frekans değerlerinde bir tane baskın ve bir tane de zayıf pik meydana gelir. Bunlar LOPC rezonansının yüksek ve alçak kollarıdır; sırasıyla L_+ ve L_- ile gösterilir. [22]

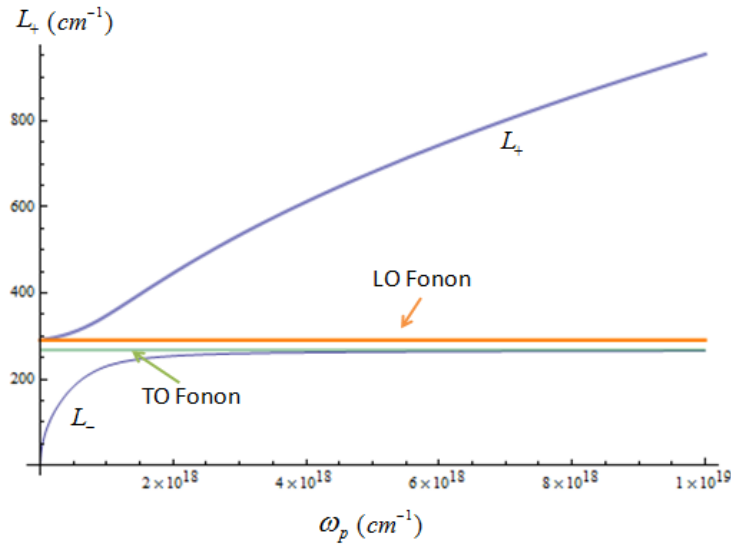
Farklı etkin kütle değerleri için elde ettiğimiz L_+ ve L_- modları

$$L_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\omega_{LO}^2 + \omega_p^2) \pm \sqrt{(\omega_{LO}^2 + \omega_p^2)^2 - 4\omega_{TO}^2\omega_p^2} \right]^{1/2} \quad (5.1)$$

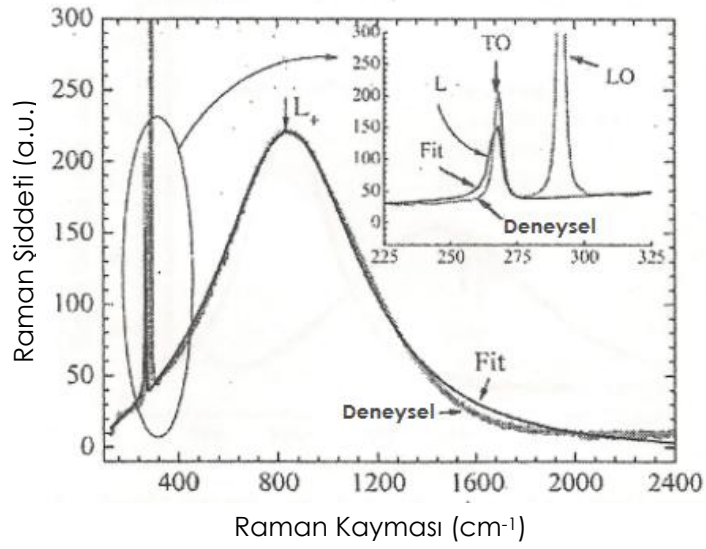
eşitlikleriyle elde edilmiştir. Bu eşitlikler için, aynı giriş parametreleriyle elde edilen grafikler ise Şekil 5.3 ve 5.4'te gösterilmektedir.



Şekil 5.3. $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ için $m^* = 0,06m_0$ etkin kütle değerinde LOPC modunun LO, TO, L_+ ve L_- kollarını göstermekte



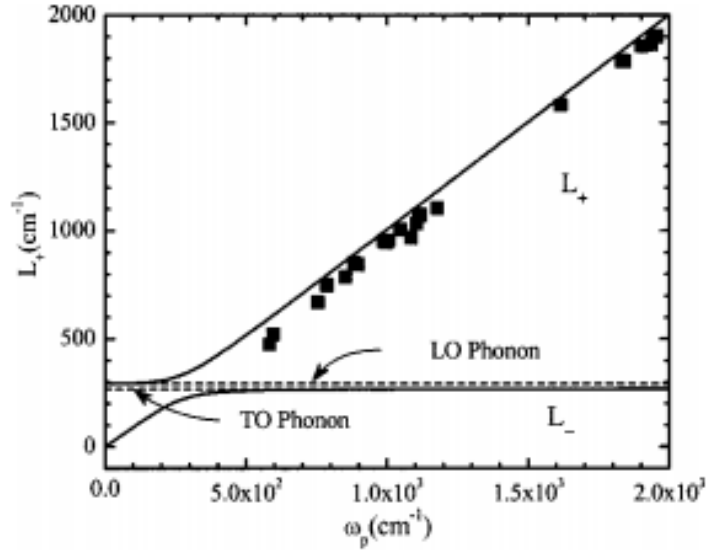
Şekil 5.4. $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ için $m^* = 0,09m_0$ etkin kütle değerinde LOPC modunun LO, TO, L_+ ve L_- kollarını göstermekte



Şekil 5.5. InGaAsN/GaAs tekli kuantum kuyu için elde edilen Raman saçılma spektrumu. Spektrum LOPC modunun LO, TO ve L₊ kollarını göstermekte.

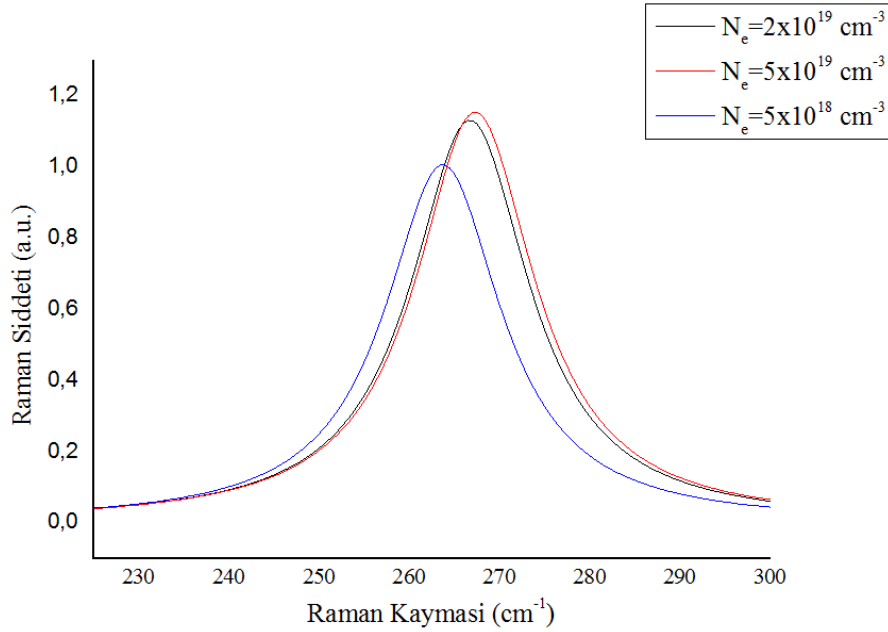
Benzer çalışma, aşağıdaki giriş parametreleri ve Drude modeli kullanılarak *metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE)* metodu ile GaAs üzerine büyütülen InGaAsN/GaAs tekli kuantum kuyularda yapılmıştır. (Şekil 5.5) [17]

Enine optik fonon frekansı	$\omega_{TO} = 268 \text{ cm}^{-1}$
Boyuna optik fonon frekansı	$\omega_{LO} = 291 \text{ cm}^{-1}$
Taşıyıcı yoğunluğu	$N_e = 3,9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Etkin kütle	$m^* = 0,067 m_0$
Plazma frekansı	$\omega_p = 2054 \text{ cm}^{-1}$
Serbest yük taşıyıcılarının çarpışma frekansı	$\gamma = 1549 \text{ cm}^{-1}$

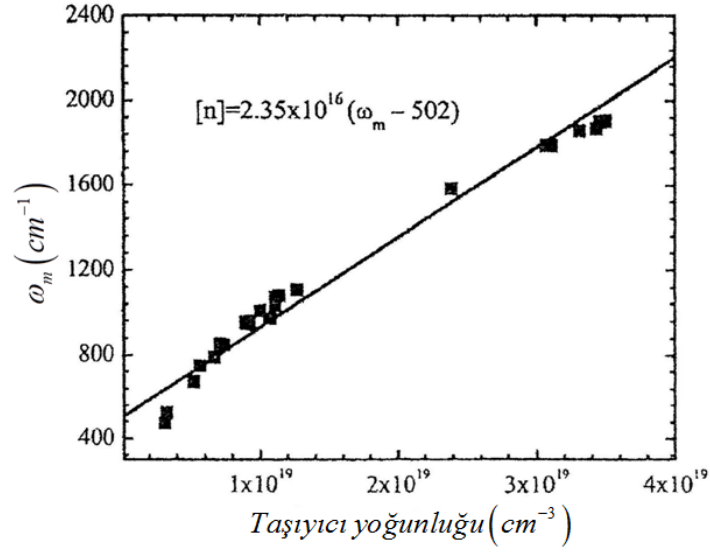


Şekil 5.6. InGaAsN/GaAsN tekli kuantum kuyu örneklerinin bir serisi için plazmon frekansının fonksiyonu olarak L_+ modunun grafiği (Siyah kareler)

Literatürden alınan bu dörtlü bileşik örneğine ait plazmon frekansının fonksiyonu olarak L_+ modunun grafiği de Şekil 5.6'da gösterildiği gibidir. Tarafımızdan yapılan çalışma ile literatür çalışması karşılaştırıldığında çok benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 5.7. $Ga_{1-x}In_xN_yAs_{1-y}$ için değişen taşıyıcı yoğunluğu değerlerinde Raman spektrumu

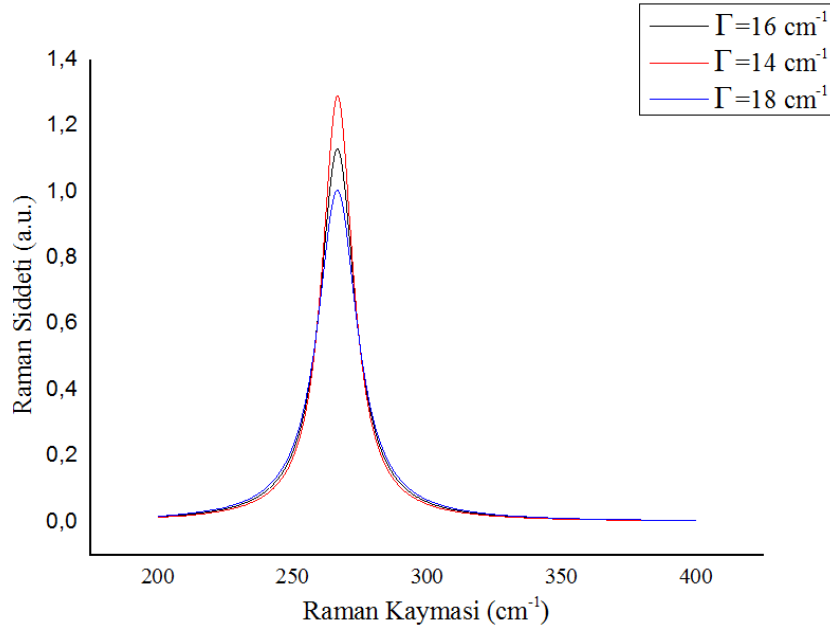


Şekil 5.8. Taşıyıcıyoğunluğunun bir fonksiyonu olarak L_+ kolunun maksimum frekansı (ω_m)

Şekil 5.7’de $Ga_{1-x}In_xN_yAs_{1-y}$ için yapılan üç farklı taşıyıcı yoğunluğu değerindeki (5×10^{18} , 2×10^{19} ve $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) spektruma bakıldığında, taşıyıcı yoğunluğunun artırılmasıyla Raman şiddetinin de arttığı görülüyor.

InGaAsN/GaAs tekli kuantum kuyudaki taşıyıcı konsantrasyonu üzerinde çalışan bir çalışmada taşıyıcı yoğunluğunun L_+ kolunun maksimum frekansına grafiği Şekil 5.8’de gösterilmiştir. [17]

$Ga_{1-x}In_xN_yAs_{1-y}$ için tüm verileri sabit tutup sadece fonon anharmonik sönümlenme katsayısını 14,16 ve 18 cm^{-1} değerlerine değiştirdiğimizde, fonon anharmonik sönümlenme katsayısı ile ters orantılı olarak spektrum genişliğinin değişimi gözlemlendi.



Şekil 5.9. $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ için değişen fonon anharmonik sönümlenme katsayı değerlerinde Raman spektrumu

Üç farklı parametrenin değişken olarak alındığı bu çalışmada $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ için elektron etkin kütlesi Raman spektrumu yöntemiyle belirlendi. Drude modeline dayandırılan Raman spektrumu sayesinde literatürde yer alan benzer çalışmalara yakın sonuçlar elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Yaman, M., *Enstrumental Analiz Ders Notları*.<http://kimya.bilecik.edu.tr/Dosya/Arsiv/Ders%20Notlar%C4%B1%20ve%20Sorular%C4%B1/Enstrumental%20Analiz/Enstrumental%20Analiz%20Ders%20Notlar%C4%B1-2.pdf>
- [2] Anonim, *Fen Ve Mühendislik Bilimleri İçin Enstrümental Analiz*, 2010.<http://kimya.bilecik.edu.tr/Dosya/Arsiv/Ders%20Notlar%C4%B1%20ve%20Sorular%C4%B1/Enstrumental%20Analiz/Enstrumental%20Analiz%20Ders%20Notlar%C4%B1-1.pdf>
- [3] Gündüz, T., "Madde-Işın Etkileşmesi," "Raman Spektroskopisi," "Bir Molekülün Raman ve Infrared Spektrumları," *Instrumental Analiz*, Gazi Kitabevi, Ankara, 74-79, 84, 401-404, 407-408, 2002.
- [4] Apal, M., *Titreşim Spektroskopisi (Infrared + Raman)*.<http://www.belgeler.com/blg/eil/titresim-spektroskopisi-infrared-raman>
- [5] Chang, R., "Origin of Infrared Transitions," "Experimental Techniques of IR Spectroscopy," "Classical Theory of Light Scattering," "Experimental Techniques of Raman Spectroscopy," *Basic Principles of Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, A.B.D., 149-152, 161-164, 1971.
- [6] Alver, Ö., *Gadolonyum İçerikli Polimer Yapı Sentezi ve Spin-Örgü Durulma Sürelerinin Olası Kontrast Ajan Kullanımına Yönelik İncelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2005.
- [7] Beşergil, B., *IR Absorbsiyon Spektroskopisi Teorisi*.http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR_1.pdf
- [8] Anonim, *IR (Kızıl Ötesi) Spektroskopisi*.<http://www.belgeler.com/blg/29lz/ir-spektroskopisi>
- [9] Beşergil, B., *Raman Spektroskopisi*.http://www.bayar.edu.tr/besergil/raman_spektroskopisi.pdf
- [10] Neamen, D.A., "Elektronun Etkin Kütlesi," *Yarıiletken Fiziğine Giriş*, Aktif Yayınevi, Ankara, 107-111, 2007.

- [11] Kittel, C., "İlkel Örgü Hücresi," "İki Atomlu Örgü," "Elastik Dalgaların Kuantalanması," *Katıhal Fiziğine Giriş*, Güven Kitap Yayın Dağıtım, İstanbul, 4, 67, 70, 1996.
- [12] Schroeder, D.V., *An Introduction to Thermal Physics*, Addison Wesley Longman, Boston, A.B.D., 1999.
- [13] Hayes, J.M., *Raman Scattering in GaN, AlN and AlGaN: Basic Material Properties, Processing and Devices*, Doktora Tezi, University of Bristol, Faculty of Science, İngiltere, 2002.
- [14] Ibáñez, J., Cusco, R., Alarcón-Lladó, E., Artús, L., Patanè, A., Fowler, D., Eaves, L., Uesugi, K. ve Suemune, I., "Electron Effective Mass and Mobility in Heavily Doped n-GaAsN Probed by Raman Scattering," *Journal of Applied Physics*, **103**, 103528, 2008.
- [15] Hertel, P., *The Drude Model*, 2011.
<http://www.home.uni-osnabrueck.de/phertel/aps/drude.pdf>
- [16] Tıraş, E., Tanışlı, M., Balkan, N., Ardalı, Ş., Ajagunna, A.O., Iliopoulos, E. ve Georgakilas, A., Determination of the Carrier Density Dependent Electron Effective Mass in InN Using Infrared and Raman Spectra, *Phys. Stat. Sol. B*, **249**, 1235-1240, 2012.
- [17] Grandt, P.A., Griffith, A.E., Manasreh, O.M., Determination of the Carrier Concentration in InGaAsN/GaAs Single Quantum Wells Using Raman Scattering, *Applied Physics Letters*, **85**, 21, 2004.
- [18] Ibáñez, J., Cuscó, R. ve Artús, L., Raman Scattering Determination of Free Charge Density Using a Modified Hydrodynamical Model, *Phys. Stat. Sol. B*, **223**, 715, 2001.
- [19] Cuscó, R., Alarcón-Lladó, E., Ibáñez, J., Yamaguchi, T., Nanishi, Y. ve Artús, L., Raman Scattering Study of Background Electron Density in InN: a Hydrodynamical Approach to the LO-Phonon-Plasmon Coupled Modes, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 415801, 2009.
- [20] Artús, L., Cuscó, R. ve Ibáñez, J., Raman Scattering by LO Phonon-Plasmon Coupled Modes in n-type InP, *Physical Review B*, **60**, 8, 1999.

- [21] Tıraş, E., Ardalı, Ş., Contactless Electron Effective Mass Determination in GaInNAs/GaAs Quantum Wells, *The European Physical Journal B*, **86**, 2, 2013.
- [22] Kübler, C., *Femtosecond Terahertz Studies of Many-body Correlations: From Ultrafast Phonon-Plasmon Dynamics To an Insulator-Metal Transition*, Doktora Tezi, Universität Konstanz, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion Fachbereich Physik, 2007.