

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YARIİLETKEN IV-VI TABAKALI
BİLEŞİKLERDEN SnS ve SnSe'de
OPTİK BAND KENARI ÖLÇÜMLERİ

Haluk ŞAFAK
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
Konya, 1997

67374


SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

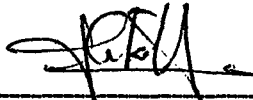
YARIİLETKEN IV-VI TABAKALI BİLEŞİKLERDEN SnS ve SnSe'de
OPTİK BAND KENARI ÖLÇÜMLERİ


Haluk ŞAFAK

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 30/05/1997 tarihinde aşağıdaki juri tarafından oybirliği/oyçokluğu
ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Mustafa MERDAN
(Danışman)


Prof. Dr. Ali KÖKÇE
(Üye)


Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL
(Üye)

ÖZET

Doktora Tezi

YARIİLETKEN IV-VI TABAKALI BİLEŞİKLERDEN SnS VE SnSe'DE OPTİK BAND KENARI ÖLÇÜMLERİ

Haluk ŞAFAK

Selçuk Üniversitesi
Fen-Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa MERDAN
1997, 107 Sayfa

Jüri: Prof. Dr. Mustafa MERDAN

Bu çalışma tabakalı bileşiklerden olan SnS ve SnSe yarıiletken malzemelerinde, özellikle temel band kenarı civarında optik özelliklerin nasıl değiştiğinin araştırılması amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla, tek kristal SnS ve SnSe yarıiletken malzemeleri üzerinde, yakın morötesi, görünür ve yakın kırmızıötesi spektral bölgeyi kapsayan soğurma ve yansıma ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Soğurma spektrumları ilk olarak standard yöntemlerle analiz edilmiş ve direkt ve indirekt geçiş enerjileri belirlenmeye çalışılmıştır. Daha sonra, özellikle indirekt geçiş enerjilerinin tayininde sıkça kullanılan diferansiyel yöntemi yardımı ile numunelerin indirekt geçiş enerjileri ve geçişe katılan fonon enerjileri belirlenmiştir. Yansıma ölçüm sonuçları ise, özellikle bulk numunelerin yansıma spektrumlarının değerlendirilmesinde yaygın biçimde kullanılan Kramers-Kronig yöntemi yardımı ile analiz edilmiş, bu amaçla elde edilen yansıma verileri bir bilgisayar programı yardımı ile sayısal integrasyona tabi tutularak sonuçta numunelere ait birçok temel optik parametre, kırılma indisi, dielektrik sabiti v.b. belirlenmiştir. Bunlara ek olarak, Kramers-Kronig dönüşümü sonucu bulunan kırılma indisi verileri üzerinde Wemple diDomenico dispersiyon analizi gerçekleştirilmiş ve numunelere ait dispersiyon parametreleri tayin edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar, her iki numune için de bulunan kırılma indisi ve ilgili diğer optik sabitlerin, kutuplanmış ışık ile bulunan sonuçlara genelde yakın olduğunu ortaya koymuştur. Belirlenen geçiş enerji değerleri farklı kutuplanma durumları ile elde edilen değerlere yakın veya bunların bir ortalaması şeklindedir. Wemple diDomenico dispersiyon analizi sonucu bulunan dispersiyon parametreleri ise genelde daha küçük çıkmıştır ki bu, kutuplanmamış ışık kullanıldığından beklenen bir durumdur.

Anahtar Kelimeler : Optik özellikler, ortorombik IV-VI bileşikleri, tabakalı maddeler, kırılma indisi, dielektrik sabiti, dispersiyon, Kramers-Kronig analizi.

ABSTRACT

PhD Thesis

OPTICAL BAND EDGE MEASUREMENTS ON SEMICONDUCTING IV-VI LAYERED COMPOUNDS, SnS AND SnSe

Haluk ŞAFAK

**Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics**

**Supervisor: Prof. Dr. Mustafa MERDAN
1997, 107 Sayfa**

Jury: Prof. Dr. Mustafa MERDAN

This study was performed to determine how optical properties of layered semiconducting compounds, SnS and SnSe, change at the fundamental band edge. For this purpose, on the single SnS and SnSe semiconducting materials, absorption and reflection measurements including near ultraviolet, visible and near infrared spectral regions were made. Firstly, absorption spectra were analyzed by means of standard methods and it was attempted to determine the direct and indirect transition energies. After this, by means of the differential method which has been frequently employed especially in determining of indirect transition energies, the indirect energies and fonon energies corresponding to these transitions were determined. Reflection data were studied by Kramers-Kronig transformation method which has been used quite widely in analysis of reflectance spectra of bulk materials. For this purpose, a computer programme was constructed to integrate numerically the reflection data and thus many basic optical parameters of these materials, e.g. refractive index, dielectric constant, were computed. In addition, by using the refractive index results determined by Kramers-Kronig transformation, Wemple diDomenico dispersion analysis was performed and related dispersion parameters were obtained.

The results obtained for both materials were shown that, refractive index and other related optical constants were generally near at the values of those obtained by using polarized light in other studies. Also, the transition energies determined in this study were either near any polarized value or might be assumed as an average of two different polarized values. The dispersion parameters that is obtained by Wemple diDomenico dispersion analysis were found smaller than the polarized values. This situation is expected because polarized light interacts with the materials more strongly than unpolarized light does.

Key Words : Optical properties, orthorombic IV-VI compounds, layered materials, refractive index, dielectric constant, dispersion, Kramers-Kronig analysis.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Doktora Tezi olarak sunulmuştur. Fizik gibi, deneysel çalışmanın oldukça zor ve pahalı yatırımlar gerektirdiği bir bilim dalında, doktora düzeyinde deneysel araştırmalar yapmanın güçlüğü herkesçe bilinmektedir. Tüm olumsuzluklara ve oldukça kısıtlı laboratuvar imkanlarına rağmen yapılabileceklerin en iyisi yapılmaya çalışılmıştır.

Çalışmada, Selçuk Üniversitesi Fizik Bölümündeki araştırma laboratuvar imkanları yanında, Süleyman Demirel Üniversitesinde mevcut spektrofotometreden de ölçümler için yararlanılmıştır.

Mevcut çalışmanın yürütülmesi ve tamamlanmasında, gerek geniş tecrübe ve bilgileri ile gerekse Süleyman Demirel Üniversitesindeki laboratuvar imkanlarını kullanmamda sağladığı kolaylıklar ile çok büyük katkıları bulunan, Danışmanım Prof. Dr. Mustafa MERDAN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca, gerekli bir takım hesaplamaların gerçekleştirilmesine yönelik bilgisayar programlarının oluşturulmasında ve çalıştırılmasında çok büyük yardımları olan Öğr. Grv. Ülfet ATAV'a ve gerek tezin kontrol ve yazımında, gerekse çeşitli öneri ve görüşleri ile tezin son halini almasında büyük katkıları olan Öğr. Grv. Ömer Faruk YÜKSEL'e teşekkürlerimi bildiririm.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
1. GİRİŞ	1
2. TABAKALI IV-VI BİLEŞİKLERİ	4
2.1. Kristal Yapı	4
2.2. Optik Özellikleri	11
2.3. Elektriksel Özellikleri	18
2.4. Metalürjik Özellikleri	21
3. YARIİLETKENLERDE OPTİK SOĞURMA SÜREÇLERİ	29
3.1. Temel Soğurma	30
3.1.1. Direkt geçişler	30
3.1.2. İndirekt geçişler	33
3.2. Serbest Taşıyıcı Soğurması	36
3.3. İntraband (Band-içi) Geçişler	39
3.4. Safsızlık Soğurması	41
3.5. Exciton Soğurması	44
3.6. Örgü Soğurması	47
3.7. Yansıma	50
4. DENEYSEL YÖNTEM	53
4.1. Optik Ölçümler	54
4.2. Spektrumların Alınması	56
4.3. Geçiş Enerjilerinin Tayini	58
4.4. Kramers-Kronig Analizi	64
4.5. Dispersiyon Analizi	69

5. SONUÇ VE TARTIŞMA	76
5.1. Geçiş Enerjileri	78
5.2. Kramers-Kronig Analizi Sonuçları	86
5.3. Dispersiyon Analizi	94
6. KAYNAKLAR	101
7. EK-A	105



1. GİRİŞ

Tabakalı maddeler bilim adamları tarafından uzun bir süreden beri bilinmektedir. Özellikle 19. yüzyılın sonlarına doğru bir tabakalı madde olan grafitin keşfedilmesi ve sanayide değişik amaçlarla yaygın kullanım alanı bulmasının ardından bu tür maddeler üzerindeki araştırmalar hızlanarak devam etmiştir. Ancak grafit dışında çok sayıda yeni tabakalı maddenin keşfi ve bunların ilginç fiziksel ve teknolojik özelliklerinin ortaya çıkarılması nisbeten yeni olup, yaklaşık 40-50 yıllık bir geçmişe sahiptir.

Tabakalı maddelerin en belirgin karakteristik özelliği, kristal yapısının özdeş tabakaların üst üste gelmesi ile oluşması ve bunun bir sonucu olan anizotropik bağlanma kuvvetlerine sahip olmasıdır. Tabaka içerisindeki ve tabakalar arasındaki bağlanma kuvvetleri birbirinden oldukça farklıdır.

Metaller ile halojen (I, Br, Cl,...) veya halkojen (S, Se, Te) elementleri arasında oluşan bileşiklerin birçoğu tabakalı yapı özelliği gösterir. M metal ve X halojen veya halkojen olmak üzere, tabakalı bileşikler MX (GeS, SnSe ,...), MX₂ (SnS₂ , MoS₂ ,...), MX₃ (FeCl₃ , BiI₃ ,...) ve MX₄ (NbI₄) şeklinde sınıflara ayırmak mümkündür. MX₅ ve MX₆ tipi yapıların da gözlendiği belirtilmekle birlikte bunlarla ilgili literatürdeki bilgi oldukça sınırlıdır (Merdan 1990).

MX₂ tipi tabakalı bileşikler katılar içerisinde önemli bir grup oluşturur ve elektriksel özellikleri bakımından çok geniş bir dağılım gösterirler. Periyodik tablonun IV. grup elementlerinin VI. grup elementlerle yaptığı bileşikler genelde yarıiletken, V. grup ile VI grup elementlerinin yaptığı bileşikler ise metal ve bazıları süperiletkendir. Örneğin SnS₂ , SnSe₂ ve MoS₂ yarıiletken, NbS₂ ve VSe₂ metal, NbS₂ 7 °K in altındaki sıcaklıklarda süperiletken ve HfS₂ yalıtkandır. Bu bileşikler teknolojide çok değişik uygulama alanlarına sahip olup bunlara örnek olarak, Lityum katkılı TiS₂ ve TiSe₂'nin pillerde katot maddesi olarak kullanılması (Merdan 1990), SnS₂ ve SnSe₂ nin düşük sıcaklıklarda negatif özdirenç göstermeleri ve elektronik aygıtlarda anahtar olarak kullanılmaları (Chun ve ark. 1974) ve MoS₂ , PbI₂ , TS₂ , CdI₂ gibi birçok

tabakalı malzemeden katı yağlayıcı madde olarak yararlanılması (Merdan 1982) verilebilir.

Bu çalışmada incelenen numunelerin ait olduğu MX tipi tabakalı bileşikler temel olarak iki grupta ele alınabilir: III-VI grup tabakalı bileşikler (GaS, GaSe, InSe) ve IV-VI grup tabakalı bileşikler (GeS, GeSe, SnS ve SnSe). Bu bileşiklerin tümü yarıiletkenlerdir (Eymard ve Otto 1977, Schmid ve Voitchovsky 1974, Elkorashy 1989, Valiukonis ve ark. 1983, Belenkii ve ark. 1981). Bunlardan III-VI grup bileşikler, diğerlerine göre üzerinde daha yoğun çalışma yapılan ve özellikleri nispeten daha iyi bilinen tabakalı yapılardır.

IV-VI grup tabakalı bileşikler birçok özellikleri bakımından birbirine benzer olup, tümü de ortorombik yapıdadır (Taniguchi ve ark. 1990). Albers ve ark. (1959,1960), SnS ve SnSe kristallerinin hazırlanması ve fiziksel özellikleri ile ilgili çalışmalarında, oda sıcaklığında SnS'nin 1,08, SnSe'nin ise 0,9 eV luk bir enerji band aralığına sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmalarda ayrıca, büyütülen SnS kristallerinin p-tipi ve taşıyıcı yoğunluğunun 10^{17} - 10^{18} cm⁻³ mertebesinde olduğu da ifade edilmiş, elektriksel ve optik özelliklerin sıcaklık değişimi incelenerek, mobilitenin sıcaklığa T^{-2} şeklinde bağlı olduğu ileri sürülmüştür. SnS ve SnSe ile ilgili ilk kapsamlı araştırmalardan birisi olan bu çalışmalardan sonra, söz konusu numuneler üzerindeki gerek deneysel gerekse teorik araştırmalar artarak devam etmiştir. Enerji band kenarı yakınında gerçekleştirilen optik soğurma ölçümleri bu iki malzemenin de indirekt enerji aralığına sahip olduğunu ve bu enerji aralığının temel kristal eksenlerine göre farklılık gösterdiğini ortaya koymuştur (Parenteau ve Carlone 1989, Lambros ve ark. 1973). Band aralığı enerjilerinde gözlenen bu anizotropi hemen hemen tüm fiziksel özelliklerde kendisini gösterir.

Tabakalı bileşiklerin optik özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla, soğurma ve geçirgenlik ölçümlerinin yanısıra yansıma ölçümleri de yaygın biçimde kullanılır. Bir katı maddeden yansıyan ışığın gerek doğrudan gerekse dolaylı olarak o maddenin birtakım optik parametrelerine bağlı olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla bu yansıma verilerinin uygun şekilde analizi, malzeme ile ilgili optik özelliklerin önemli bir kısmının ortaya çıkarılmasına imkan sağlar. Yansıma verilerinin analizinde en yaygın biçimde kullanılan yöntemlerin başında Kramers-Kronig dönüşümü gelmektedir

(Roessler 1965 ve 1966). Bu yöntem, kompleks biçimde ifade edilen optik parametrelerin (kırılma indisi, dielektrik sabiti,...) reel veya sanal kısımlarından herhangi birinin bilinmesi durumunda diğerinin birtakım sayısal integrasyon teknikleri yardımı ile hesaplanmasına dayanır ve hem morötesi bölge (Valiukonis ve ark. 1983), hem de kırmızıötesi ve uzak kırmızıötesi bölge (Chamberlain ve ark. 1976) için uygulanabilir. Bu yöntem dışında birtakım geometrik optik yöntemler, girişim yöntemi, prizma yöntemi ve eğri uydurma teknikleri de sıkça kullanılmaktadır (Moss 1968, Elkorashy 1986 ve 1989).

Tabakalı ortorombik bileşiklerin elektronik band yapısının belirlenmesine yönelik teorik çalışmalar, bu malzemelerin optik ve elektriksel özelliklerinin daha iyi anlaşılması ve yorumlanması açısından önemli bir yere sahiptir. IV-VI ortorombik bileşikleri için atomik psedopotansiyeller Ciucci ve ark. (1978) tarafından hesaplanmıştır. Elektronik band yapı hesaplamaları ise, SnS için Parke ve Srivastava (1980), SnSe içinse Car ve ark. (1978) tarafından gerçekleştirilmiştir.

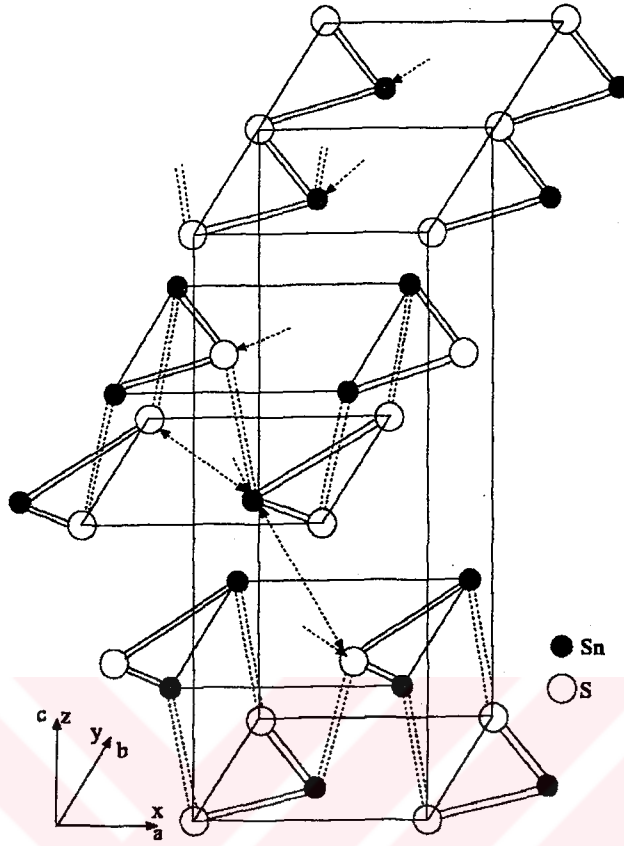
Tabakalı kristaller üzerinde yapılan optik ölçümlerim önemli bir kısmı, bu malzemelerin gösterdiği yüksek anizotropi nedeniyle, temel kristal eksenleri göz önüne alınarak, kutuplanmış ışık yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ise tabakalı SnS ve SnSe tek kristalleri üzerindeki optik ölçümler kutuplanmamış ışık ile ve sadece \bar{c} eksenine dik düzlem üzerinde (ki bu düzlem, tabakalı malzemelerin bir çoğunda tabakaların kolay ayrışma düzlemidir) gerçekleştirildi. Dolayısıyla bu çalışma ile daha çok, bu tip yapılarda, kutuplanmamış ışık altında optik özelliklerin nasıl değiştiğinin belirlenmesi ve bu konuda daha önce gerçekleştirilen az sayıdaki çalışmaya bir katkı sağlanması amaçlanmıştır.

2. TABAKALI IV-VI BİLEŞİKLERİ

IV-VI grubu bileşik yarıiletkenleri içerisinde en fazla ilgi toplayan ve üzerinde en yoğun çalışma yapılanları PbS, PbSe, PbTe, SnTe ve GeTe bileşikleridir. Bu bileşiklerin çeşitli optik sistemlerde detektör malzemesi olarak kullanılacaklarının anlaşılması, bunlara olan ilgiyi artırmış ve sonuçta gerek optik gerekse elektriksel özellikleri hakkında çok geniş bilgi birikiminin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Diğer taraftan, IV-VI grubu bileşik yarıiletkenlerin bir diğer sınıfını oluşturan SnS, SnSe, GeS ve GeSe, muhtemelen tek kristal olarak büyütülmelelerinin nisbeten daha zor olması nedeniyle, PbS ve eş grubu bileşiklere göre daha gözden uzak kalmış ve üzerlerinde daha az çalışma yapılmıştır. Ancak özellikle son 10-15 yıldır, gerek bu tabakalı yapıların tek kristal halinde büyütülmesi için değişik tekniklerin geliştirilmesi, gerekse bunların oldukça ilginç anizotropik özelliklerinin ortaya çıkarılması bu malzemelere olan ilgiyi artırmıştır. Bu çalışmada incelenen numuneler tek kristal SnS ve SnSe bileşikleri olduğundan daha çok bu malzemeler üzerinde durulacaktır. Ancak aynı kristal yapıya sahip GeS ve GeSe bileşiklerinin de birçok noktada SnS ve SnSe bileşikleriyle benzer mekanik, optik ve elektriksel özelliklere sahip olduğunun belirtilmesinde yarar vardır.

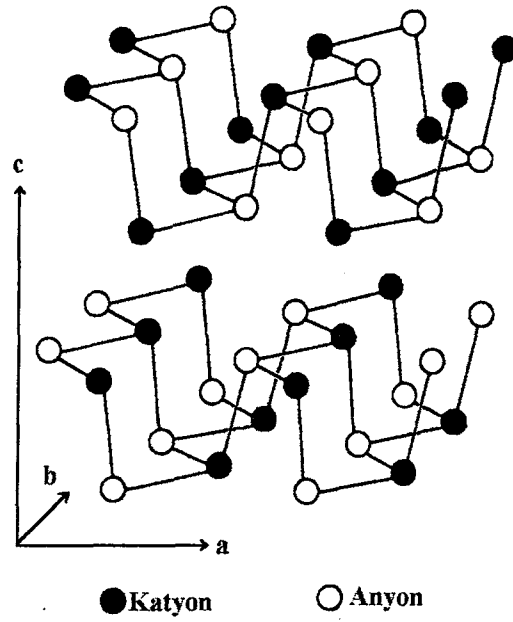
2.1. Kristal Yapısı

Tabakalı IV-VI bileşiklerinin tümü ortorombik kristal yapıda olup D_{2h}^{16} uzay grubuna aittirler. Örgü parametreleri SnS için, $a=4.33$, $b=3.98$ ve $c=11.18$ Å ve SnSe için $a=4.46$, $b=4.19$ ve $c=11.57$ Å dir (Chandrasekhar ve ark. 1976). Birim hücre dört molekül (8 atom) içerir ve bu atomlar, $\pm (u, 1/4, v)$ ve $\pm (1/2-u, 1/4, 1/2+v)$ konumlarına yerleşmişlerdir. Buradaki u ve v değerleri SnS için, $u(\text{Sn})=0,115$, $v(\text{Sn})=0,118$, $u(\text{S})=0,478$, $v(\text{S})=-0,150$ (Parke ve Srivastava 1980) ve SnSe için, $u(\text{Sn})=0,103$, $v(\text{Sn})=0,118$, $u(\text{Se})=0,479$ ve $v(\text{Se})=-0,145$ dir (Car ve ark. 1978). Bu bileşiklerin sahip olduğu ortorombik kristal yapı Şekil 2.1 de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Ortorombik IV-VI bileşiklerinin kristal yapısı (Kulibekov 1994).

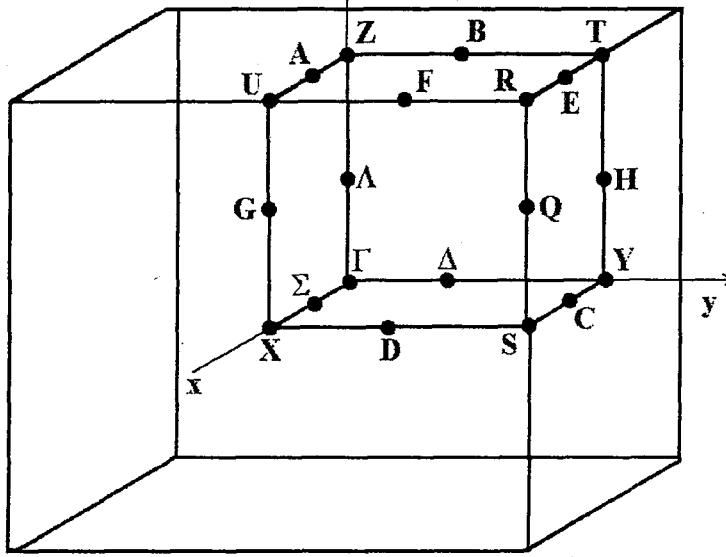
Kristal yapısı, Sn ve S (veya Se) atomlarından oluşan çift tabakaların üst üste gelmesi ile oluşur ve bu tabakalar \bar{c} eksenine diktir. Her birim hücrede bu şekilde iki komşu çift tabaka vardır. Her bir çift tabaka içerisinde yer alan her atom altı diğer tip komşu atom ile çevrelenmiş olup, bunların üçü en yakın, diğer üçü ise ikinci en yakın komşu atomlardır. En yakın komşu atomların bağ uzunlukları birbirine yaklaşık eşit olup $2,6 \text{ \AA}$ mertebesindedir. İkinci en yakın komşu atomların ikisi $3,27 \text{ \AA}$ uzaklıkta, diğeri ise $3,39 \text{ \AA}$ uzaklıktadır. Bu en son atom diğer çift tabaka içerisinde yer alır ve çift tabakalar arasındaki bağlanmayı sağlar. Tabaka içerisindeki bağlanma güçlü kovalent bağlanma olup, Şekil 2. 2 de de görüldüğü gibi \bar{b} eksenini boyunca zikzak şeklinde ilerler. Tabakalar arasındaki bağlanma ise daha zayıf Van der Waals tipi bağlanmadır.



Şekil 2.2. Ortotorombik bileşiklerde tabakaların bağlanma yapısı (Taniguchi ve ark. 1990).

SnS (ve SnSe) kristalleri için Brillouin bölgesi Şekil 2.3 te gösterilmiştir. Şekildeki x, y ve z doğrultuları sırası ile \vec{c} , \vec{b} ve \vec{a} eksenlerine karşılık gelmektedir.

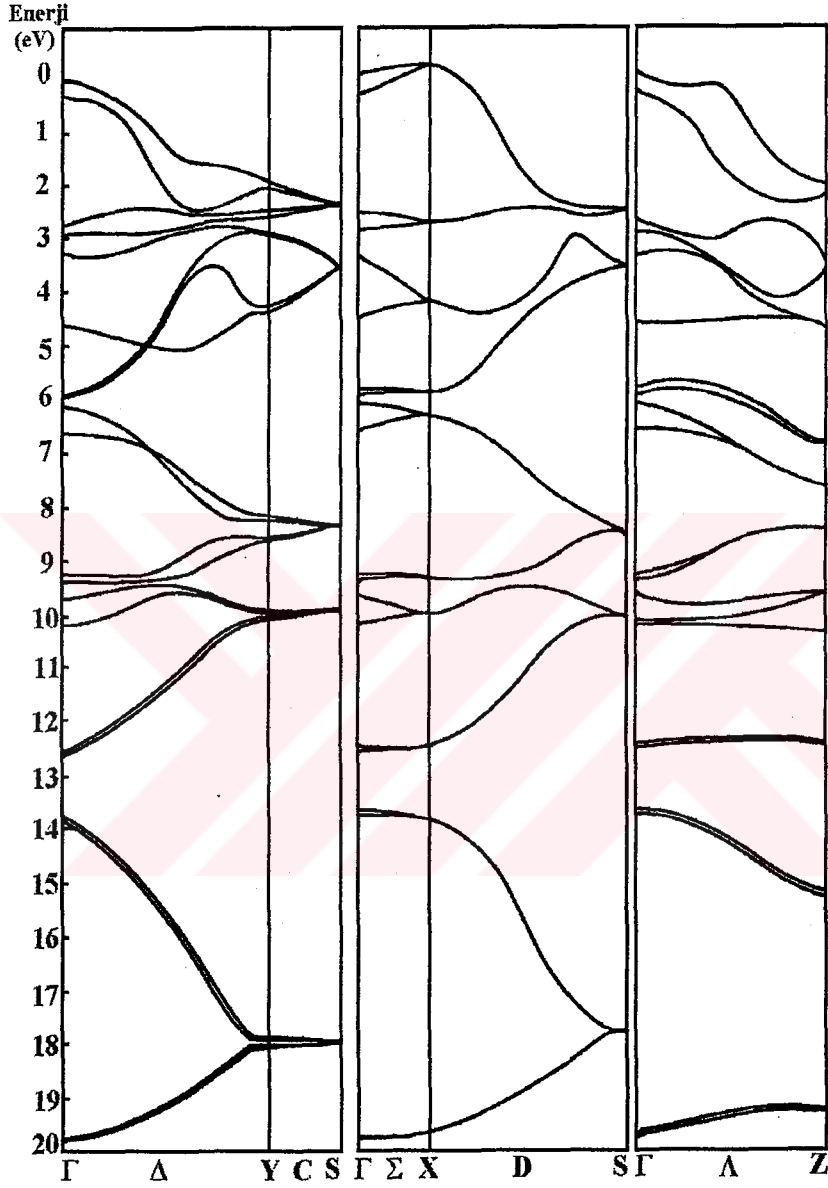
SnS kristal yapısında birim hücrede dört SnS molekülü bulunduğu göz önüne alınırsa, Sn atomunun dört valans elektronu ($5s^2 5p^2$) ve S atomunun altı valans elektronu ($3s^2 3p^4$), her birim hücre için toplam 40 valans elektronuna karşılık gelir ki bu da 20 işgal edilmiş band demektir (aynı durum SnSe için de geçerli olup, burada Se'nin $4s^2 4p^4$ valans elektronları söz konusudur). Eğer tabakalar arası bağlanma ihmal edilecek olursa, SnS (ve SnSe) kristali iki boyutlu bir yapı olarak göz önüne alınabilir ve bu durumda uzay grubu D_{2h}^{16} değil, C_{2v} olur. İki boyutlu tabaka simetrisi söz konusu olduğunda, enerji düzeyleri arasında önemli ölçüde yozlaşma ortaya çıkar. Bu yozlaşma, tabakalar arasındaki çiftlenimin işin içine katılması ile tamamen olmasa da önemli ölçüde ortadan kaybolmaktadır. Bu durumda, iki boyutlu tabakalı yapı için belirlenen modlar, kırmızıötesi aktif ve Raman aktif modlara ayrışır. Bu ayrışma yardımı ile, tabakalar arası ve tabaka içi kuvvetlerin oranı hakkında bir fikir edinmek mümkün olmaktadır (Chandrasekhar 1976).



Şekil 2.3. Ortorombik IV-VI bileşiklerin kristal yapısına ait Brillouin bölgesi.

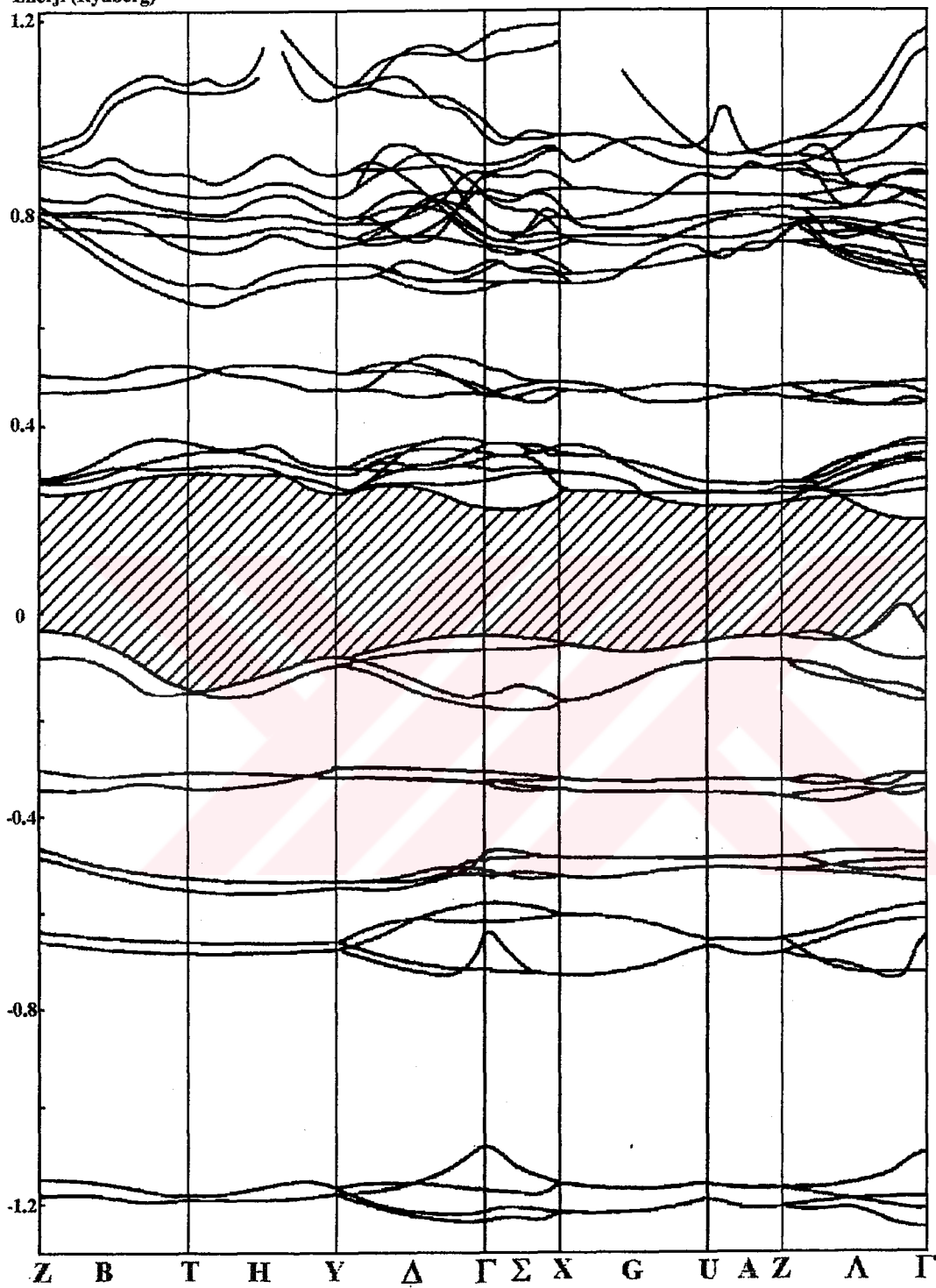
SnS kristalinin, Parke ve Srivastava tarafından (1980) teorik olarak hesaplanan valans band yapısı Şekil 2.4 te görülmektedir. Şekilde, Brillouin bölgesinin sadece ΓYCS , ΓXDS ve ΓZ kenarları boyunca hesaplanan band yapısı verilmiştir. Enerji değerleri valans band maksimumuna göre dir. Şekilde görüldüğü gibi, ΓXDS simetri çizgisi boyunca yüksek bir yozlaşma (dejenerelik) söz konusudur. Diğer taraftan, yukarıda da işaret edildiği gibi teorik olarak oluşması beklenen 20 işgal edilmiş band, özellikle $\Gamma \Delta Y$ ve $\Gamma \Delta Z$ simetri kenarları boyunca çok açık şekilde görülmektedir.

SnSe'nin elektronik band yapısı ise, Car ve ark. (1976) tarafından, Brillouin bölgesinin tüm simetri çizgileri boyunca hesaplanmıştır. Şekil 2.5. te gösterilen bu band yapısında, sadece valans değil, aynı zamanda iletim bandları da verilmiş olup, enerjiler Rydberg (13.6 eV) cinsindedir. Bu band yapısında hemen göze çarpan durum, SnS'de olduğu gibi, bazı simetri çizgileri boyunca ortaya çıkan yüksek yozlaşmadır. SnS'nin valans band yapısında ΓXDS simetri çizgisi boyunca gözlenen bu durum SnSe'de çok daha belirgin olup, özellikle SIR kenarı boyunca her bir bandın dört banddan oluştuğu çok yüksek bir yozlaşma söz konusudur. İşgal edilmiş 20 bandın tümünün görülebildiği simetri çizgisi ise sadece, (b) de verilen ZAF doğrultusudur ve diğer tüm doğrultularda az veya çok bir yozlaşma söz konusudur.

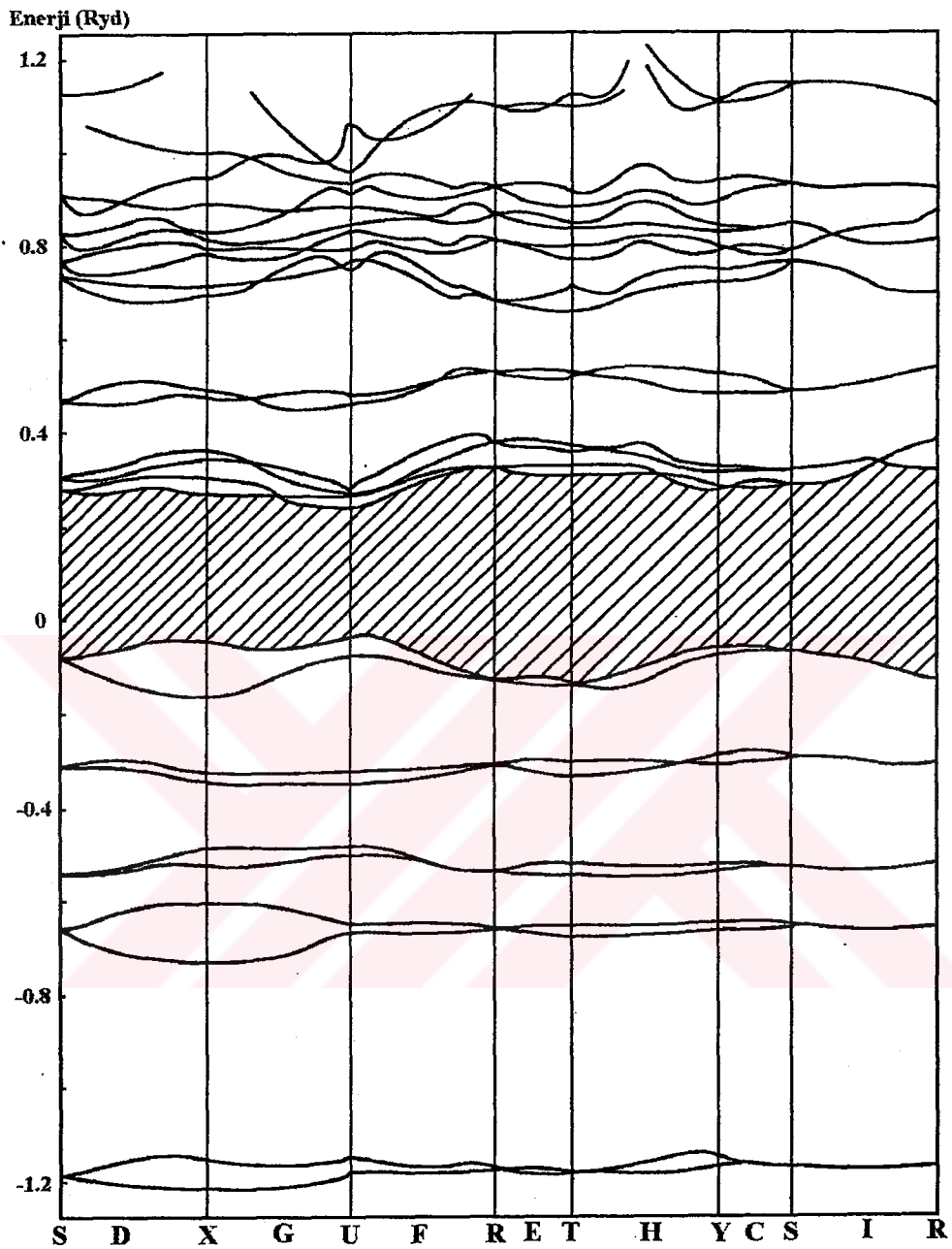


Şekil 2.4. SnS için valans band yapısı (Parke ve Srivastava 1980). Γ XDS simetri çizgisi boyunca görülen yüksek dejenerelik durumu dikkat çekicidir. Enerji eksenini aşağıya doğru ölçeklenmiştir.

Enerji (Rydberg)



(a)



(b)

Şekil 2.5. SnSe için elektronik band yapısı (Car ve ark. 1978). Enerjiler (a) B,H,Δ,Σ,C,A,Λ ve (b) D,G,F,E,H,C,I simetri çizgileri boyunca hesaplanmıştır. Enerji Rydberg birimindedir. SnS için gözlenen dejenerelik burada özellikle SIR simetri kenarı boyunca daha belirgindir.

2.2. Optik Özellikleri

SnS ve SnSe'nin her ikisi de indirekt band aralıklı yarıiletkenlerdir. Bu iki malzeme üzerinde, özellikle son yirmi yıl içerisinde, gerek optik band kenarı civarında, gerekse uzak kırmızı ötesi bölgede optik davranışlarının belirlenmesine yönelik çok sayıda çalışma yapılmış olup, bu çalışmalar genellikle kutuplanmış ışık kullanılarak temel kristal eksenlerinde gerçekleştirilmiştir.

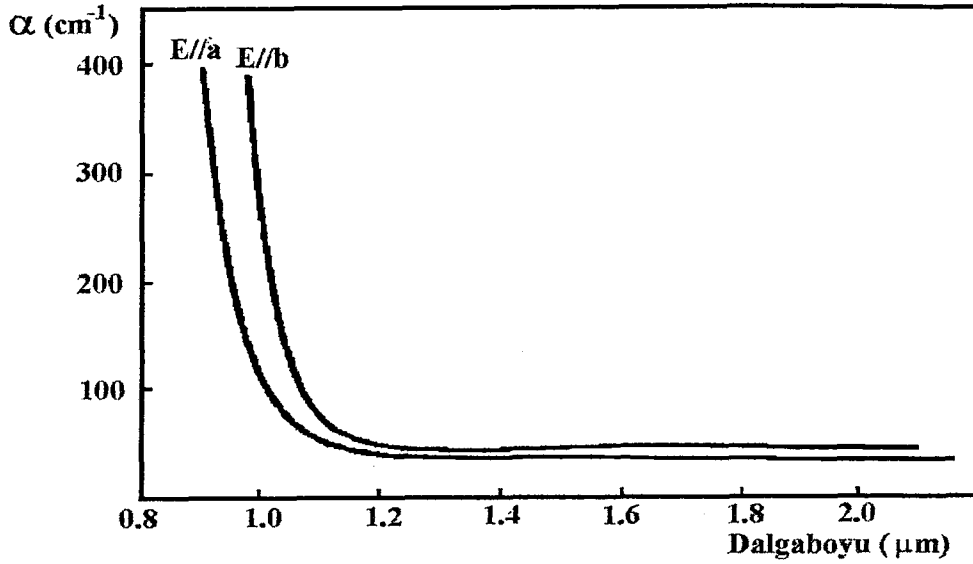
IV-VI tabakalı bileşiklerin soğurma spektrumlarının karakteristik özelliği, temel band kenarı civarında karmaşık bir spektral bağımlılık göstermesi ve farklı kutuplanma durumlarına göre anizotropik olmasıdır. Bu durum farklı optik soğurma süreçlerinin varlığına işaret eder (Valiukonis ve ark. 1986, Guseinova ve ark. 1985).

SnS ve SnSe nin optik soğurma spektrumları küçük enerjilerde, çok yavaş değişen uzun bir kuyruğa sahip olup bu kuyruk, bazı araştırmacılar tarafından, numune yüzeyindeki kusurlardan kaynaklanan yansıma kayıplarına (Parenteau ve Carlone 1989) veya malzemenin tabakalı yapısından kaynaklanan iç foton saçılmasına (Elkorashy 1988) bağlanmıştır. Malzemelerin soğurma kenarı indirekt geçişler tarafından oluşturulur, ancak band kenarı yakınında direkt geçişler de gözlenmiştir. Her iki malzemenin de indirekt band aralığı 1 ev mertebesinde olup, kutuplanmamış ışık ile gerçekleştirilen ilk optik soğurma deneylerinden (Albers ve ark. 1961), SnS'nin $E_g=1,08$ eV ve SnSe'nin $E_g=0,90$ eV civarında bir band aralığına sahip olduğu bilinmektedir. Bu malzemelerin tabakalı yapıda olması nedeniyle, birçok fiziksel özelliğinde olduğu gibi geçiş enerjilerinde de anizotropi söz konusudur. Dolayısı ile kutuplanmış ışıkla değişik kristal eksenlerinde gerçekleştirilen optik ölçümlerde farklı geçiş enerjileri bulunmuştur. Bu malzemelerin soğurma kenarını bir tek optik geçiş ile açıklamak mümkün değildir. İndirekt band aralıklı olmaları nedeniyle ilk optik geçişler her doğrultu için de izinli indirekt geçişlerdir. Bu temel indirekt geçişin yanında, buna yakın enerjilerde ikinci indirekt geçişler ve birtakım direkt geçişler de ışın içine girmektedir. Tüm bu geçişlerin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen optik ölçümler genelde uyum içerisinde olup, Çizelge 2.1 de bu sonuçlara ilişkin bazı örnekler verilmiştir. Şekil 2.6 da ise, SnS için oda sıcaklığında soğurma katsayısının spektral değişimini gösteren tipik bir eğri görülmektedir.

Çizelge 2.1. SnS ve SnSe için, değişik araştırmacılar tarafından bulunan indirekt ve direkt geçiş enerjileri. i=indirekt, d=direkt geçişlere, $a=E//\vec{a}$ ve $b=E//\vec{b}$ kutuplanmış ışıkla yapılan ölçümlere karşılık gelmektedir. Tüm ölçümler oda sıcaklığı değerleridir.

Malzeme	Enerji (eV)	Kutuplanma	Geçiş	Kaynak
SnS	1,076	a	i	(1)
	1,049	b	i	(1)
	1,296	b	d	(1)
	1,300	a	d	(2)
	1,300	b	d	(3)
	1,590	b	d	(2)
	1,600	a	d	(3)
	1,910	b	d	(2)
	2,355	a	d	(2)
	2,355	b	d	(2)
	2,820	a	d	(2)
	2,800	b	d	(2)
	3,560	b	d	(2)
	3,700	a	d	(2)
	4,150	a	d	(2)
	4,360	b	d	(2)
	4,410	a	d	(2)
4,640	b	d	(2)	
4,720	a	d	(2)	
SnSe	0,898	a	i	(1)
	0,903	b	i	(1)
	0,910	a	i	(4)
	1,010	a	i	(4)
	1,047	b	d	(1)
	1,050	b	d	(5)
	1,236	a	d	(4)
	1,238	a	d	(1)
	1,240	a	d	(5)
	1,380	a	d	(5)
	1,650	a	d	(5)
	1,870	a	d	(5)
	1,880	b	d	(5)
	2,210	b	d	(5)
	2,440	a	d	(5)
	2,510	b	d	(5)
	3,060	a	d	(5)
3,100	b	d	(5)	
3,550	b	d	(5)	
3,880	a	d	(5)	
3,910	b	d	(5)	

1-Parenteau ve Carlone 1989, 2-Lukes ve ark. 1983, 3-Valiukonis ve ark. 1986, 4-Lukes ve ark. 1986, 5-Valiukonis ve ark. 1984.



Şekil 2.6. SnS için oda sıcaklığında soğurma katsayısının dalgaboyu ile değişimi (Lambros ve ark. 1973).

SnS ve SnSe bileşiklerinde geçiş enerjileri, artan basınç ve sıcaklıkla lineer olarak azalır. Bu davranış hemen hemen tüm tabakalı ve moleküler kristallerde gözlenen ortak bir durumdur. Çizelge 2.2 de, her iki bileşik için elektronik geçişler üzerine sıcaklık ve basıncın etkisini tanımlayan sıcaklık ve basınç katsayıları verilmiştir.

Çizelge 2.2. SnS ve SnSe de elektronik geçişlerin sıcaklık ve basınç katsayıları.

Malzeme	Enerji(eV)	Kutuplanma	dE/dT (meV/K)	dE/dP (meV/kbar)	Kaynak
SnS	1,300	b	-1,3	(1)
	1,142	a	-4,05	(2)
	1,095	b	-4,37	(2)
	1,076	a	-0,24	-5,6	(3)
	1,600	a	-8,3	(3)
	1,049	b	-0,36	-6,0	(3)
	1,296	b	-0,56	-7,3	(3)
SnSe	0,948	a	-0,54	(4)
	0,902	b	-0,46	(4)
	0,898	a	-0,32	-5,2	(3)
	1,238	a	-0,43	-3,6	(3)
	0,903	b	-0,29	-8,9	(3)
	1,047	b	-0,43	-11,2	(3)
	0,932	a	-0,43	(5)
	1,010	a	-0,54	(5)

1-Valiukonis ve ark. 1986, 2-Lambros ve ark. 1973, 3-Parenteau ve Carlone 1989, 4-Elkorashy 1989, 5-Lukes ve ark. 1986.

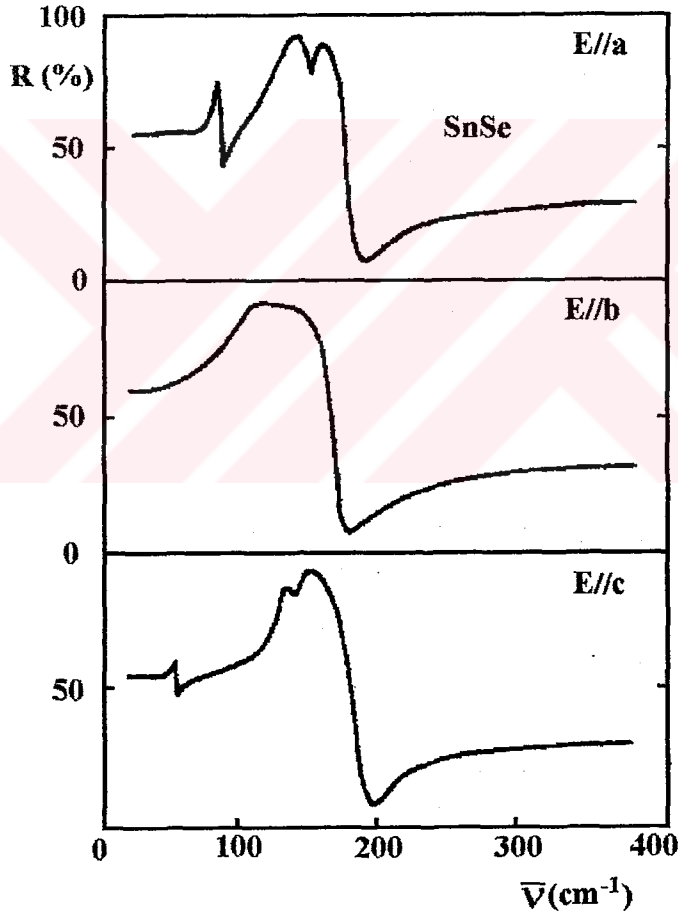
IV-VI tabakalı ortorombik bileşikler üzerinde gerçekleştirilen kırmızıötesi yansıma ve Raman saçılma deneyleri (Chamberlain ve ark. 1976, Chandrasekhar ve ark. 1977, Wiley ve ark. 1975, Siapakas ve ark. 1976), bu malzemelerdeki fonon frekanslarının ve dielektrik sabitlerin belirlenmesinde büyük öneme sahiptir. D_{2h} nokta grubuna ait olan bu tip yapılar için, grup teori analizlerinden elde edilen simetri türleri (fonon modları) ve seçim kuralları Çizelge 2.3 te verilmiştir. Eğer kristal iki boyutlu tabakalar şeklinde göz önüne alınır ve bu tabakalar arasındaki etkileşme ihmal edilirse, kristalin ait olduğu nokta grubu C_{2v} olacaktır ve bu nokta gruba ait simetri türleri çizelgenin ilk sütununda yer almaktadır. Tabakalar arası etkileşme için içine katıldığında bu simetri türlerinde yarılmalar meydana gelir ve kristalin ait olduğu nokta grubu D_{2h} olur. Bu nokta gruba ait türler ise ikinci sütunda görülmektedir.

Üç boyutlu D_{2h} nokta grubuna ilişkin faktör grup analizi, bu nokta grubu için üçü akustik, 21 i ise optik fonon modu olmak üzere 24 titreşim modu olması gerektiğini öngörür (birim hücrede 8 atom bulunduğu için, üç boyutta bu, 24 titreşim moduna karşılık gelir). 21 optik fonondan 2 si inaktif, 7 si infrared aktif ve 12 si Raman aktiftir. İnfrared aktif modlar malzemenin kırmızıötesi yansıma spektrumundan belirlenebilir.

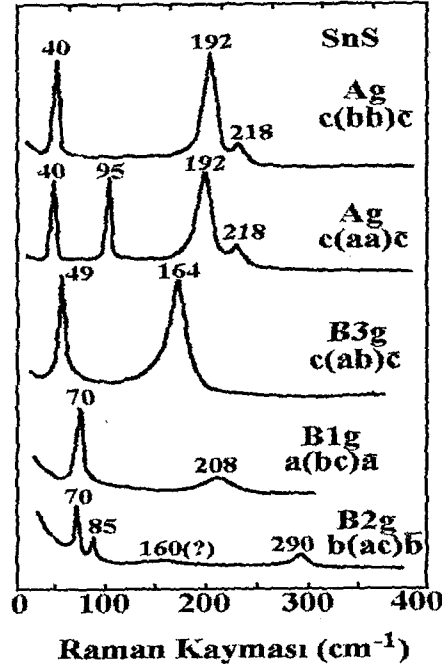
Çizelge 2.3. Tabakalı simetri grubu C_{2v} ve üç boyutlu nokta grubu D_{2h} için fonon modları ve bunlara karşılık gelen IR ve Raman seçim kuralları.

Tabaka Simetrisi	Kristal Simetrisi	Seçim Kuralları	
		İnfrared	Raman
$3A_1$	$3A_g$	(aa),(bb),(cc)
	$3B_{1u}$	E//a
$2A_2$	$2B_{1g}$	(bc)
	$2A_u$	İnaktif
$3B_1$	$3B_{2g}$	(ac)
	$3B_{3u}$	E//c
$1B_2$	$1B_{3g}$	(ab)
	$1B_{2u}$	E//b
$1A_1, 1B_1, 1B_2$ (Öteleme)	$1B_{3g}$	(ab)
	$1B_{2g}$	(ac)
	$1A_g$	(aa),(bb),(cc)
	$1B_{1u}, 1B_{2u}, 1B_{3u}$	Öteleme

Şekil 2.7 de SnSe için, Chandrasekhar ve ark. (1976) tarafından alınan yansıma spektrumları verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi her üç kutuplanma doğrultusu için yansıma eğrilerinde gözlenen pik sayısı, grup-teori analizlerinden elde edilen fonon mod sayısı ve seçim kuralları ile uyum içerisindedir. Raman aktif modlar ise değişik saçılma geometrilerinde alınan Raman spektrumlarından bulunur. Şekil 2.8 de, SnS için aynı araştırmacılar tarafından alınan Raman spektrumları verilmiş olup, gözlenen pik sayısı ile grup teori analizi sonuçları arasında yine aynı uyum görülmektedir.



Şekil 2.7. SnSe için oda sıcaklığı yansıma spektrumu.



Şekil 2.8. SnS için farklı saçılma geometrilerinde elde edilen, oda sıcaklığı Raman spektrumları. $x(yz)\bar{x}$ gösterimi sırasıyla, uyarıcı ışığın numuneye gelme doğrultusunu, gelen ve saçılan ışığın kutuplanma düzlemini ve saçılan ışığın doğrultusunu göstermektedir.

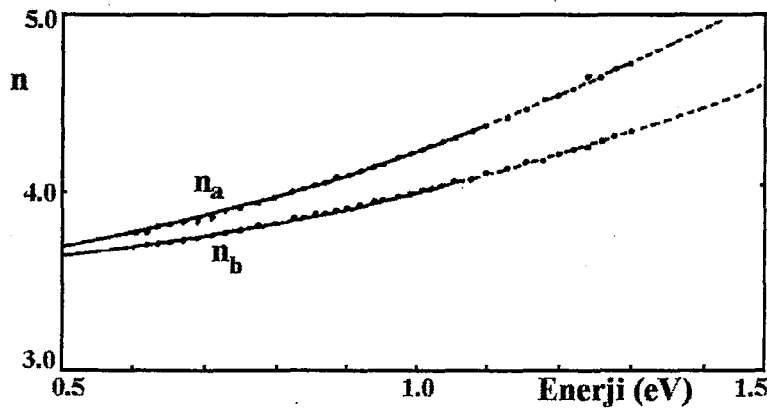
Kırmızıötesi yansıma ve Raman spektrumlarından elde edilen bir diğer önemli bilgi, tabaka içi ve tabakalar arası kuvvet sabitlerinin oranıdır. Çizelge 2.3 te ilk sütunda görülen tabaka öteleme modları (A_1 , B_1 ve B_2), tabakalar arası çiftlenimin göz önüne alınması (ve üç boyutlu kristal simetrisi durumuna geçilmesi) ile A_g , B_{2g} ve B_{3g} Raman aktif modlarına ve B_{1u} , B_{2u} ve B_{3u} infrared aktif modlarına ayrılmaktadır. Çizelgede görülen Raman-aktif ve infrared aktif dubletler arasındaki yarılmalar, tabakalar arası kuvvetlerin şiddetinin bir ölçüsüdür. Uygun bir dinamik model yardımı ile Raman ve infrared mod frekansları kullanılarak, tabaka içi ve tabakalar arası kuvvet sabitlerinin birbirine oranını bulmak mümkündür. Çizelge 2.4 te IV-VI ortorombik tabakalı bileşikleri için belirlenmiş kuvvet sabitleri oranları verilmektedir. Görüldüğü gibi farklı doğrultularda oldukça farklı kuvvet oranları söz konusudur.

SnS ve SnSe tek kristallerinde, geçirgenlik bölgesinde (band aralığından daha küçük enerjilerde) çift kırılma (birefringence) gözlenmiş olup, kırılma indisinin bu

bölgedeki değişimi doğrultuya göre farklılık gösterir. Şekil 2.9 da, SnS için iki farklı doğrultuda, Elkorashy (1988) tarafından gerçekleştirilen kırılma indisi ölçümleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi $n_a > n_b$ olup, bu iki kırılma indisi küçük enerjilere doğru gidildikçe birbirine yaklaşmaktadır. Elkorashy, bu iki eğrinin $E=0$ da, $n_o = 3.523$ değerinde buluştuklarını belirtmiştir. Aynı çift kırılma SnSe için de gözlenmiş olmakla birlikte bu malzeme için, kırılma indislerinin birbirine yakınsadığı görülmemiştir (Elkorashy 1989). GeS için gözlenen çift kırılma durumunda ise yakınsama yüksek enerjilere doğru gidildikçe gerçekleşmektedir (Elkorashy 1989).

Çizelge 2.4. IV-VI Ortorombik tabakalı bileşikler için tabaka içi / tabakalar arası kuvvet sabitleri oranları. k tabaka içi, g ise tabakalar arası kuvvet sabitlerini göstermektedir.

	$E//a$ (k/q)	$E//b$ (k/q)	$E//c$ (k/q)
GeS	29±4	13±2	14±2
GeSe	23±4	15±2	16±2
SnS	31±5	9±1	10±2
SnSe	21±4	7±1



Şekil 2.9. SnS için \vec{a} ve \vec{b} eksenlerinde kırılma indisinin spektral değişimi. Eğriden de görüldüğü gibi SnS de yüksek bir çift kırıcılık söz konusudur. Foton enerjisi arttıkça, farklı doğrultulardaki kırılma indisleri arasındaki fark büyümektedir.

2.3. Elektriksel Özellikleri

SnS ve SnSe tabakalı bileşiklerin elektriksel özellikleri, bu malzemelerin büyütüldükleri yöntemle (ve dolayısıyla tek kristal veya ince film olmasına) önemli ölçüde bağlı olduğu gibi, tabakalı bileşiklerin hemen tüm özelliklerinde gözlenen anizotropikliğe de sahiptir. Tek kristal SnS üzerinde Albers ve ark. (1960,1962) tarafından gerçekleştirilen elektriksel ölçümlerde, SnS'nin genellikle p-tipinde kristalleştiği ve taşıyıcı yoğunluğunun oda sıcaklığında 10^{17} - 10^{18} cm^{-3} mertebesinde olduğu belirtilmiştir. Bu tespit daha sonraki yıllarda gerçekleştirilen birçok çalışma ile doğrulanmış olup, p-tipinde kristalleşme (veya büyüme) eğilimi hem tek kristal SnSe de (Chun ve ark. 1974, Yu ve ark. 1981), hem de değişik yöntemlerle büyütülen ince film malzemelerde de (Subba ve Chaudhuri 1986, Quan 1984, Singh 1991, Singh ve Bedi 1990) gözlenmiştir. Bu eğilim, büyütme esnasında oluşan stokiyoimetriden sapma durumu ile ilişkili olup gelecek kesimde ele alınacaktır.

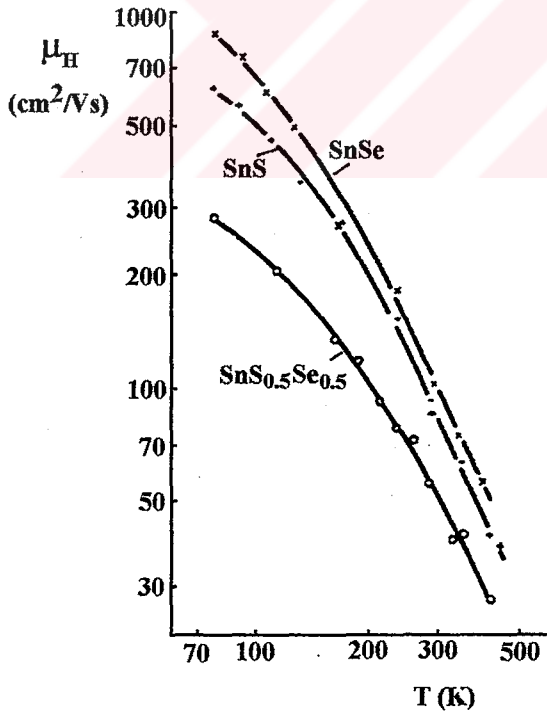
SnS ve SnSe tek kristallerinde deşik mobilitesinin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde, mobilitenin sıcaklığa ters orantılı şekilde bağlı olduğu ve sıcaklık arttıkça mobilitenin çok daha hızlı biçimde azaldığı görülmektedir. Albers ve ark.'nın (1962), SnS, SnSe ve karışık $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ kristalleri üzerinde gerçekleştirdikleri mobilite ölçümleri, Şekil 2.10 da verilmiş olup, araştırmacılar, 200 K in üzerindeki sıcaklıklarda, mobilitenin $T^{-2.2}$ şeklinde değiştiğini belirtmişlerdir. 200 K in altındaki sıcaklıklarda değişim nisbeten daha yavaştır. Benzer sonuçlar, Yu ve ark. (1981) tarafından, SnSe tek kristalleri için de ortaya konmuş olup bu araştırmacılar, mobilitenin $T < 130$ K için $T^{-1.3}$ ve $T > 130$ K için $T^{-2.25}$ biçiminde değiştiğini ifade etmişlerdir. Mobilitenin sıcaklıkla bu şekilde azalması, tüm sıcaklık bölgesinde ve özellikle yüksek sıcaklıklarda ($T > 130$ K) örgü saçılmasının baskın olduğunu gösterir. Düşük sıcaklıklardaki daha yavaş değişim ise, sıcaklık küçüldükçe örgü saçılmasının öneminin azaldığına ve daha çok safsızlık saçılmalarının önemli hale geldiğine işaret etmektedir.

Albers ve ark. (1962), \bar{c} eksenine dik deşik mobilitesinin oda sıcaklığı değerlerini, SnS için 90 ve SnSe için 115 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ olarak verdiler. Bu μ_{\perp} mobilite

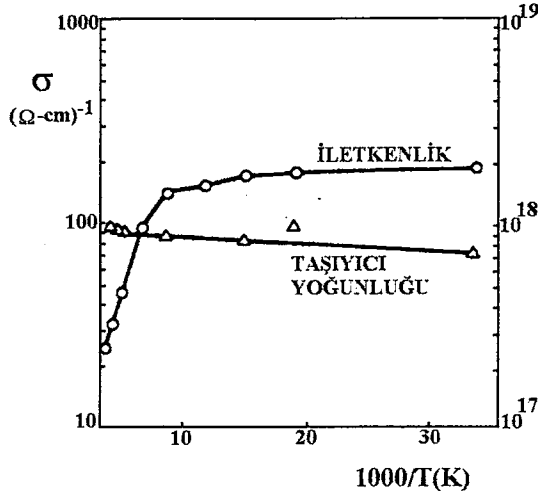
değeri altında \bar{a} ve \bar{b} eksenlerine paralel μ_a ve μ_b mobilitelerinin bir geometrik ortalaması olup, araştırmacılar μ_a ile μ_b arasında da yaklaşık %5 kadar bir fark olduğunu ($\mu_a > \mu_b$) ifade etmişlerdir. Diğer taraftan \bar{c} eksenine paralel mobilite değeri, $\mu_{//}$ ise her iki malzeme için de μ_{\perp} değerinin yaklaşık beşte biri kadardır.

μ_{\perp} ile $\mu_{//}$ arasındaki bu önemli fark, ilgili eksenlere karşılık gelen deşik etkin kütleleri arasındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Bilindiği gibi mobilite etkin kütleyle, $\mu_i = e\tau_i / m_i^*$ biçiminde bağlıdır. \bar{c} eksenine paralel etkin kütle $m_{//}^* \cong m_0$ iken, \bar{c} eksenine dik düzlem içerisinde deşik etkin kütlesi $m_{\perp}^* \cong 0.2m_0$ dir.

Tek kristal SnS ve SnSe de taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi oldukça yavaştır ve sıcaklık arttıkça çok az artar. Diğer taraftan iletkenlikte sıcaklığa $\exp(1/T)$ biçiminde bir bağlılık görülmektedir. Şekil 2.11 de, SnSe tek kristali için Yu ve ark. (1981) tarafından gerçekleştirilen taşıyıcı yoğunluğu ve iletkenlik ölçümleri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi taşıyıcı yoğunluğu tüm ölçüm aralığı boyunca çok az değişmektedir.



Şekil 2.10 SnS, SnSe ve SnS_{0.5}Se_{0.5} tek kristallerinde, \bar{c} eksenine dik deşik mobilitesinin (μ_{\perp}) sıcaklıkla değişimi (Albers ve ark. 1962).



Şekil 2.11 SnSe tek kristalinde taşıyıcı yoğunluğu ve iletkenliğin $1/T$ ile değişimi (Yu ve ark. 1981).

Bulk numunelerde görülen iletkenliğin sıcaklıkla bu şekilde üstel değişimi, değişik yöntemlerle büyütülen ince film malzemelerde de karşımıza çıkmaktadır. Quan (1984), buharlaştırma ile elde edilen SnSe ince filmler ve Singh ve Bedi (1990), hot-wall-epitaksi yöntemi ile büyütülen SnSe ince filmler üzerinde gerçekleştirdikleri elektriksel ölçümlerde, bu filmlerde öz direncin,

$$\rho = \rho_0 \exp(E_g / kT)$$

biçiminde değiştiğini belirtmişlerdir. Burada E_g , öz direnç aktivasyon enerjisi olarak adlandırılan bir sabit olup, her iki yöntemle büyütülen ince filmler için de 0,2 eV mertebesinde dir. Bu araştırmacılar aynı formdaki sıcaklıkla değişim ifadesinin, hem mobilite hem de taşıyıcı yoğunluğu için geçerli olduğunu ifade etmişlerdir.

Yarıiletkenler üzerinde gerçekleştirilen fotoiletkenlik ölçümleri, bu malzemelerdeki elektronik geçişlerin ve safsızlık düzeylerinin belirlenmesi, dolayısıyla elektronik band yapısının daha iyi anlaşılması açısından oldukça yararlıdır. Merdan tarafından (1977), p ve n tipi SnS tek kristalleri üzerinde gerçekleştirilen fotoiletkenlik ölçümlerinde, p-SnS için oda sıcaklığında, $1,13 \pm 0,02$ eV luk bir indirekt band enerjisi ve $1,43 \pm 0,02$ eV luk bir direkt band enerjisi belirlenmiş olup, bu değerler, optik

soğurma ölçümlerinden elde edilen değerler ile oldukça iyi bir uyum içindedir. n-SnS için de bu değerlere yakın sonuçlar bulunmuştur. Band aralığının altındaki enerjilerde gerçekleştirilen fotoiletkenlik ölçümlerinde de birtakım pikler gözlenmiş olup, bu pikler safsızlıklardan kaynaklanan geçişlere bağlanmıştır. (Bu safsızlıklar, kristal büyütme esnasında oluşan Sn boşlukları veya kontak işlemi sırasında kontak malzemesinin numuneye difüzyonundan kaynaklanan safsızlıklar olabilir.)

Katı maddeler üzerinde gerçekleştirilecek elektriksel ölçümler, optik ölçümlerin tersine, madde ile doğrudan teması ve genellikle bir elektriksel kontak işlemi gerektirir. Bu kantağın kendisi ise başlı başına ayrı bir fiziksel olaydır ve ölçüm sonuçları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Birçok durumda malzemeye gerçekleştirilecek kantağın omik olması (ihmal edilebilir bir dirence ve çok küçük bir gürültüye sahip olması, doğrultucu olmaması ve mekanik olarak güçlü olması v.b.) istenir. Bu şartları optimum düzeyde sağlayacak uygun bir kontak malzemesi bulmak ve bu malzemeyi ilgili maddeye istenilen biçimde kontak yapmak, özellikle yarıiletken malzemeler söz konusu olduğunda, oldukça önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Merdan (1977) bu amaçla, tek kristal SnS üzerine gerçekleştirilebilecek ideal kontak malzemelerini ve değişik yöntemleri araştırmış ve p-SnS için, vakum altında 250 °C de indiyum alaşım kantağın, n-SnS içinse aynı koşullarda kurşun alaşımli kantağın en iyi sonuç verdiğini belirtmiştir.

2.4. Metalürjik Özellikler

Tabakalı maddeler, genellikle \bar{c} eksenine dik tek veya çift katlı katmanların üst üste gelmesi ile oluşan ve tüm fiziksel özelliklerinde yüksek bir anizotropinin gözleendiği, iki ve üç-boyutlu malzeme kavramı arasında bir ara durum olarak nitelendirilebilecek yapılardır. Daha önce de belirtildiği gibi, tabaka içerisindeki atomlar arası bağlar sıkı bağ (kovalent veya iyonik), tabakalar arası bağlar ise genellikle van der Waals tipinde zayıf bağlardır.

Tabakalı maddelerin fiziksel özellikleri, temelde bu malzemelerin gösterdiği anizotropiye bağlı olmakla birlikte, gerek dislokasyonlar ve değişik kristal kusurları,

gerekse bileşen stokiyometrisindeki bozulmalar gibi faktörler de önemli etkilere sahiptir.

Şekil 2.12 (a) da, IV-VI bileşiklerinden SnSe kristalinin tabakalı yapısı görülmektedir. Fotoğraf, \bar{c} eksenine dik perspektiften çekilmiş olup, tabakaların yerleşimi oldukça düzgün ve açıktır. Şekilde görülen tabakaların kalınlığı 7-10 μm mertebesindedir (Merdan 1982). Şekil 2.12 (b) ise, aynı tabakalı yapının daha ayrıntılı olarak çekilmiş bir başka görüntüsüdür. Burada tabakalar daha net ve açık olarak görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 2.12 (a) SnSe kristalinde tabakalı yapının \bar{C} eksenine dik görünüşü, (b) aynı yapının başka bir görünüşü (Merdan 1982).

Bu tip bir tabaka yerleşimi yanında, bu *ince tabakalardan* birkaçının (genellikle 5-9 tanesinin) biraraya gelerek daha kalın tabakalar oluşturdukları da gözlenmiştir. Bu kalın tabakaların kalınlığı içerdikleri daha ince alt tabakaların sayısına bağlıdır. Çeşitli numuneler üzerinde yapılan ölçümlerde bu tabakaların kalınlığının 35-85 μm mertebesinde olduğu görülmüştür (Merdan 1982). Şekil 2.13 te SnSe kristalinde, 5-9 arası *ince tabaka* içeren daha kalın tabakalar görülmektedir.

Mükemmel bir periyodik örgüde, herhangi bir nedenle periyodikliğin bozulması, örgü kusuru veya kristal kusuru olarak bilinir. Düzenli yapılarda çok değişik türde kristal kusurları oluşabilir. Bunların bir kısmı kristal büyütme

aşamasında, diğer bir kısmı ise daha sonra, değişik bir takım dış etkenler sonucu meydana gelebilir. Kristal yapı üzerindeki etkileri bakımından bu kusurları sınıflara ayırmak mümkündür. Bunlar arasında, mükemmel bir periyodik kristalde en sık görülen kusurlar dislokasyon türü kusurlar, kayma ve çatlaklar ile ikiz teşekkülü olup, bunun yanında daha mikroskopik kusurlar olan örgü boşlukları veya fazlalık atomlar, yabancı atomlar, ara konum atomları gibi safsızlık türü kusurlar da görülebilir. Bu kusurların herbirinin kristalin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisi farklıdır.

Tabakalı bileşiklerde dislokasyon türü kusurlar oldukça yaygın biçimde görülmektedir. Bu tip dislokasyonlar, tek kristalin elde edilmesine kadar uygulanan işlemlerin hemen her aşamasında ortaya çıkabilir. Örneğin kristal büyütme esnasında, bileşenlerin stokiometrikliğinin sağlanamaması ve yabancı atomların arıtılmaması sonucu oluşabileceği gibi, Bridgman-Stoackberger yöntemiyle kristal büyütme işleminde, kristalleşme sırasında soğutma hızının büyük olması, büyütme tohumunda dislokasyonların mevcut olması, kristal büyütme ampullerinin iyi temizlenememesi gibi nedenlerden de kaynaklanabilir. Büyütme işlemi mükemmel olsa bile, elde edilen kristaller üzerine, homojen olmayan ısıtma ve soğutma işlemleri, parlatma, kesme ve uygun olmayan katkılama işlemlerinin uygulanması, kristalin dayanabileceğinden fazla mekanik dış kuvvetlerin etkisi altında bırakılması gibi etkenler de dislokasyonlara yol açabilmektedir.

SnS tek kristalleri üzerinde yapılan incelemeler, bu kristallerde, cm^2 de orta kısımlarda 8000, kenar bölgelerde ise 15000 civarında dislokasyonun mevcut olduğunu göstermiştir (Merdan 1982). Şekil 2.14 de, Bridgman-Stoackberger yöntemi ile büyütülmüş tipik bir SnS tek kristalinde oluşan bir takım çatlaklar ve dislokasyonlar görülmektedir.

Tabakalı bileşik kristallerinde sıkça görülen bir diğer kristal kusuru kayma ve ikiz oluşumdur. Kayma, kristal yapıya etki eden bir dış kuvvet sonucu, örgüde bazı tabakaların diğerlerine göre yer değiştirmesi şeklinde tanımlanabilir. Bu tip bir yer değiştirme genellikle örgüde, atomların birbirine nisbeten daha sıkı bağlı olduğu düzlemlerde gerçekleşir. Örneğin IV-VI tabakalı bileşiklerinde, \bar{c} eksenine dik tabakaların birbirleri üzerinde rahatça kaydıkları bilinmektedir. Şekil 2.15 de, SnS tek kristalinde bu tip bir kayma sonucu oluşan dislokasyonlar görülmektedir.



Şekil 2.13 SnSe kristalinde kalın tabakalar (Merdan 1982).



Şekil 2.14 SnS kristalinde dislokasyonlar ve çatlaklar (Merdan 1982).



Şekil 2.15 SnS kristalinde kayma ve dislokasyonlar (Merdan 1982).

Söz edilen diğer kristal kusuru, ikiz oluşumu ise, tabakaların birbirlerine göre hareketinin (ve kaymanın) nisbeten daha zor olduğu örgülerde daha sık görülmekle birlikte, zaman zaman SnS ve SnSe kristallerinde de gözlenmektedir. İkiz oluşumu, tabakaların birbiri üzerinde hareketinin ve kaymasının herhangi bir nedenle zorlaşması veya bu hareketin bir engelle karşılaşması durumunda, hareket eden düzlemlerin bir açı altında bükülmeleri olayıdır. Bu bükülme sonucu kristalin bir bölgesi, bir örgü düzlemine göre (lokal olarak) simetrik hale gelebilir. İkizler genellikle kristal büyütme esnasında oluşmakla birlikte, sonradan mekanik bir etki sonucu da meydana gelebilirler.

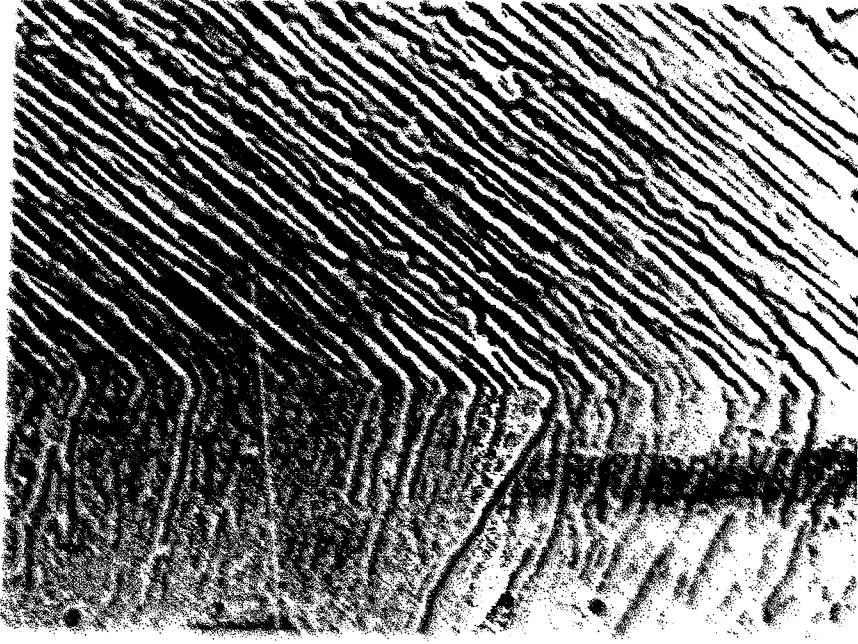
Şekil 2.16 da SnS kristalinde gözlenen tabaka dönüm bölgeleri ve 2.17 de bu dönüm bölgelerin bir kısmının büyütülmüş şekli görülmektedir. Her iki şekilde ve özellikle 2.17 de ikiz oluşumu oldukça açıktır. İkiz oluşumuna benzer bir diğer ilginç yapı basamaklı yapı olup, bu daha çok kristalin kenar kısımlarında gözlenir. Şekil 2.18 de, SnS tek kristalinde gözlenen basamaklı yapı görülmektedir.



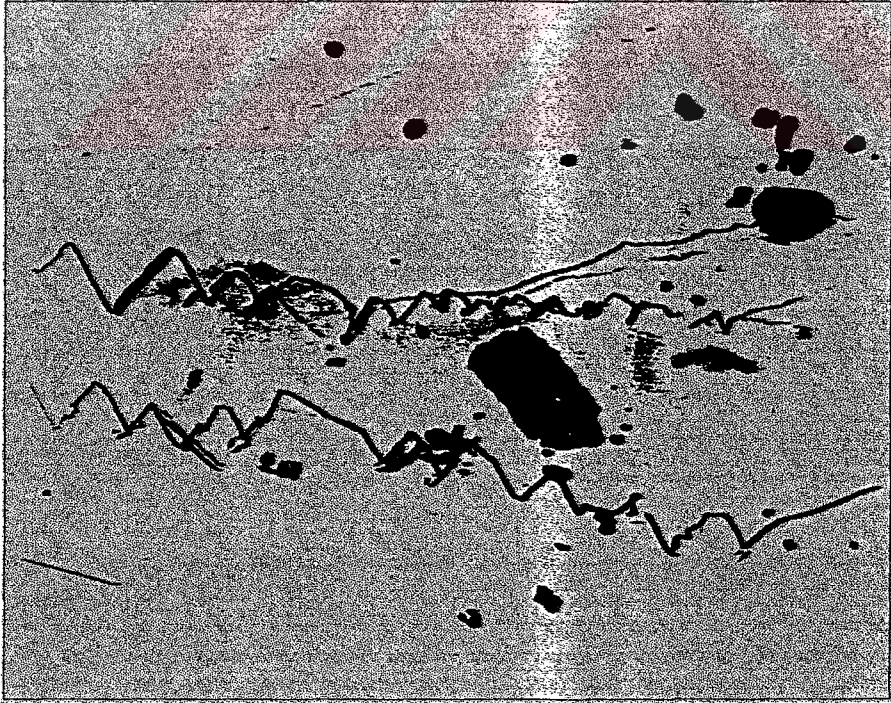
Şekil 2.16 SnS kristalinde tabaka dönüm bölgeleri (Merdan 1982).

Değişik yöntemlerle hazırlanan SnS tek kristallerinin genellikle p-tipinde büyüme eğiliminde olduklarına önceki kesimde işaret etmiştik. Bu eğilimin nedenleri üzerinde yapılan araştırmalar ve özellikle, Rau'nun (1966) SnS de, yüksek sıcaklıktaki atomik düzensizlik ile ilgili deneysel çalışmaları, bu kristallerde denge durumundaki muhtemel safsızlığın çift yüklü kalay (Sn) boşlukları olduğunu ortaya koymuştur. Bu Sn boşlukları, özellikle kristal büyütme esnasında meydana gelen stokiometri bozulmasının bir sonucudur. Büyütme işlemi başında, Sn ve S elementlerinin karışımı eğer çok iyi bir şekilde sağlanamaz ise, büyütme esnasında bir kısım Sn atomu reaksiyona girmeyerek periyodik örgüde boşluklar meydana getirir. Bu boşluklar ise bir çeşit akseptör olarak davranır ve SnS kristaline p-tipi özellik kazandırır.

Bütün bu yapısal kristal kusurlarının önemli bir bölümü, kristal büyütme işlemi esnasında oluşan kusurlardır. Ancak tek kristal büyütüldükten sonra, maruz kalacağı çeşitli mekanik ve fiziksel etkilerin de yapıda bir takım kusur ve dislokasyonlar oluşturabileceği açıktır.



Şekil 2.17 2.16 daki tabaka dönüm bölgelerinin büyütülmüş şekli. İkiz teşekkülü açıkça görülmektedir (Merdan 1982).



Şekil 2.18 SnS kristalinde basamaklı yapı (Merdan 1982).

3. YARIİLETKENLERDE OPTİK SOĞURMA SÜREÇLERİ

Yarıiletkenlerin band yapısının incelenmesinde en doğrudan ve belki de en basit yöntem, malzemenin soğurma spektrumunun ölçülmesidir. Bilindiği gibi soğurma süreci, herhangi bir madde üzerine düşen ışığın (elektromagnetik ışımının) bir kısmının, çeşitli mikroskobik olaylar sonucu madde tarafından alıkonulması olup, temelde gelen ışığın frekansına, ışığın içerisinde geçtiği maddeye ve madde içerisinde katettiği yola (yani malzemenin kalınlığına) bağlıdır. Ayrıca elektromagnetik ışımının bir yarıiletken içerisinde yayılma süreci, sıcaklık, basınç ve elektrik ve magnetik alanlar gibi bir takım dış etkenlere de bağlılık gösterir.

Bir madde içerisinde geçen elektromagnetik ışım, maddeyi oluşturan atomların elektronları ve örgü ile etkileşim içerisindedir. Soğurma sürecinin oluşması, ancak gelen ışımadaki fotonların madde içerisindeki elektronları buldukları düzeyden bir üst izinli enerji düzeyine uyarabilmeleri ile mümkündür. Çoğu zaman bu etkileşime örgü fononları da katkıda bulunur.

Birçok yarıiletken görünüş itibariyle metallere benzerdir. Bunun nedeni yüksek bir yansıtıcılığa sahip olmalarıdır. Görünür bölgede, metallere olduğu gibi, genellikle güçlü bir soğurma özelliği gösterirler. Birçok yarıiletkenin bu bölgedeki soğurma katsayısı 10^5 cm^{-1} mertebesinde dir.

Yarıiletkenlerde çok değişik soğurma süreçleri söz konusudur. Bu süreçler genellikle, gelen fotonun malzemede ne tür bir elektronik geçişe yol açtığı ve bu geçişe hangi parçacıkların veya etkileşimlerin katkıda bulunduğuna bağlı olarak birbirinden ayırt edilirler. En çok karşılaşılan soğurma süreçleri temel soğurma, serbest taşıyıcı soğurması ve band içi soğurmadır. Bu süreçler yanında, örgü soğurması, exciton soğurması ve safsızlık soğurması gibi başka süreçleri de söz konusudur. Her soğurma süreci, belirli bir enerji bölgesinde gerçekleşmesi ve malzemenin soğurma spektrumunda kendine özgü bir değişim oluşturması ile karakterize edilir. Ancak aynı enerji değerlerinde benzer etkiler oluşturacak şekilde farklı soğurma süreçlerinin meydana gelmesi de mümkündür.

3.1. Temel Soğurma

Temel soğurma, banddan banda geçişleri, yani valans banddaki bir elektronun, iletim bandına uyarılmasını sağlayan süreci ifade eder ve yarıiletkenlerin enerji aralığının belirlenmesinde oldukça önemlidir. Bu tür geçişler tek tip olmayıp, bir veya daha fazla fotonun ve ayrıca örgü titreşim kuantumları olan fononların işin içine girmesi ile değişik şekillerde gerçekleşebilir. Banddan banda geçişlerde eğer geçiş sadece foton uyarımı ile gerçekleşiyor ve fononlar işin içine girmiyorsa, bu tür geçişler *direkt* geçişler, diğer taraftan, geçişe fonon katkısı söz konusu ise *indirekt* geçişler olarak nitelendirilir. Bir yarıiletkende her iki tip geçiş de meydana gelebilir.

3.1.1. Direkt Geçişler

Bir yarıiletkenin en önemli karakteristiklerinden birisi bilindiği gibi enerji band aralığı, başka bir deyişle, $k=0$ da valans band maksimumu ile iletim band minimumu arasındaki enerji aralığıdır. İdeal bir yarıiletkende, $T=0$ da bu enerji aralığı içerisinde hiçbir izinli enerji düzeyinin olmadığı kabul edilir. Yarıiletken malzeme üzerine düşen foton, eğer bu enerji aralığına eşit veya daha büyük bir enerjiye sahip ise, valans banddaki bir elektronu uyararak iletim bandına çıkarabilir (Şekil 3.1). Bu soğurma sürecinde, elektronun uyarılmadan önceki momentumu P_1 , sonraki momentumu P_2 ve gelen fotonun momentumu $P_p = h/\lambda$ ise, momentumun korunumuna göre,

$$P_2 - P_1 = h/\lambda \quad (3.1)$$

olacaktır. Gelen fotonun momentumunun, hemen tüm spektral bölgede, elektronun momentumuna kıyasla çok çok küçük olduğu açıktır ve dolayısıyla

$$P_1 \cong P_2 \quad (3.2)$$

alınabilir. $\Delta P = 0$ şartını sağlayan bu tür geçişler *izinli direkt* geçiş olarak adlandırılır. İzinli direkt geçişlerde soğurma katsayısı valans band elektron yoğunluğuna, iletim

band boş durum yoğunluğuna ve geçiş olasılığına bağlıdır. Bu niceliklerin tümü, kuantum mekaniksel analizler yardımı ile türetilebilir. Ancak burada bu türetimlere fazla ayrıntılı olarak girmeksizin, bu tür geçişlerde soğurma katsayısının nasıl ifade edildiğini vermekle yetinelim. İzinli direkt geçişlerde soğurma katsayısı,

$$\alpha = \frac{\pi e^2 \hbar}{2ncm_0} f_{vc} J_{vc} \quad (3.3)$$

şeklinindedir. Burada n malzemenin kırılma indisi, f_{vc} geçiş olasılığını tanımlayan *geçişin osilatör şiddeti* ve J_{vc} valans banddaki elektron ve iletim bandındaki boş durum yoğunlukları için *birleşik durum yoğunluğudur*. f_{vc} niceliğinin izinli direkt geçişler için 1 civarında olduğu bilinmektedir (Seeger 1985).

Diğer taraftan $k=0$ da, malzemenin iletim ve valans band şekilleri için en basit durum olan küresel enerji yüzeyleri kabul edilirse, birleşik durum yoğunluğu için,

$$J_{vc} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_r}{\hbar^2} \right)^{3/2} (hv - E_g)^{1/2} \quad (3.4)$$

yazılabilir. Burada hv gelen foton enerjisi, m_r ise *indirgenmiş etkin kütle*, $m_r = (m_n^{-1} + m_p^{-1})^{-1}$ dir. Buna göre, $f_{vc}=1$ için soğurma katsayısı,

$$\alpha = \frac{e^2 \pi (2m_r)^{3/2}}{nch^2 m_0} (hv - E_g)^{1/2} \quad (3.5)$$

veya

$$\alpha(hv) = A(hv - E_g)^{1/2}$$

olarak bulunur. Burada hv ve E_g eV birimindedir. Eğer $n=4$, $m_r = m_0/2$ ve $hv - E_g = 10$ meV alınırsa, $\alpha \cong 0,6 \times 10^4$ cm⁻¹ civarında bulunur ki bu değer, yarıiletkenlerde temel soğurma kenarı civarında soğurma katsayısının gözlenen büyüklük mertebesindedir.

Bazı yarıiletken malzemelerde kuantum seçim kuralları, $k=0$ daki direk geçişlere izin vermez, ancak $k \neq 0$ daki geçişlere izin verir. Bu tip geçişler *yasak direkt*

geçiş olarak adlandırılır. Bu tip geçişlerde geçiş olasılığı daha önceki durumda olduğu gibi $f_{vc} \approx 1$ olmayıp $(h\nu - E_g)$ ile artar. Direkt geçişler için durum yoğunluğu da $(h\nu - E_g)^{1/2}$ ile arttığından, soğurma katsayısı,

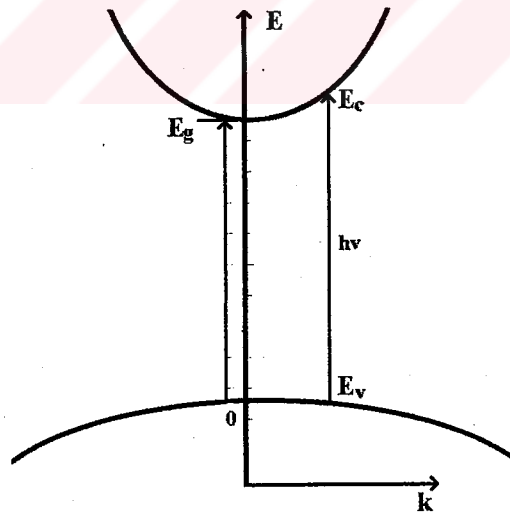
$$\alpha(h\nu) = A' \frac{(h\nu - E_g)^{3/2}}{h\nu} \quad (3.6)$$

şeklinde değişecektir. Burada A' sabiti,

$$A' = \frac{4 q^2 (m_r)^{5/2}}{3 n c h^2 m_0^2}$$

şeklinde verilir.

Yasak direkt geçişlerde soğurma katsayısı izinli direkt geçişlerden çok daha küçük olup, $n=4$ olan bir malzeme ve $h\nu - E_g = 10$ meV enerjili bir foton için, $m_e = m_h = m_0$ kabulü ile, $\alpha \approx 50 \text{ cm}^{-1}$ mertebesindedir.

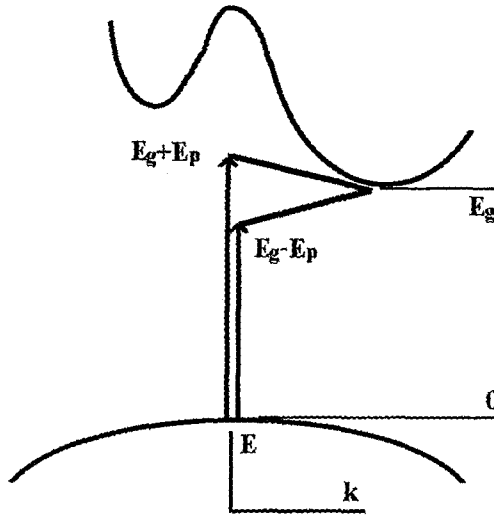


Şekil 3.1. Yarıiletkenlerde direkt geçişler.

3.1.2. İndirekt Geçişler

Bazı yarıiletken malzemelerde valans band maksimumu ile iletim band minimumu aynı k değerinde olmayıp farklı değerlerde olabilir. Bu tip malzemeler *indirekt band aralıklı* malzemeler olarak adlandırılır. Örneğin Si ve Ge bu tip yarıiletkenlerdendir. Böyle bir malzemede valans banddaki bir elektronun iletim bandına geçiş yapabilmesi enerjide olduğu kadar momentumda da bir değişim gerektirir. Foton momentumu ihmal edilebilecek kadar küçük olduğundan, geçiş sürecinde momentumun korunumu başka bir parçacığın işin içine girmesi ile sağlanmalıdır. Bu parçacık genellikle fonondur. Fononların işin içine girdiği bu tip geçişler *indirekt geçişler* olarak adlandırılır. Şekil 3.2 de indirekt geçişleri için şematik bir gösterim verilmiştir. İndirekt bir geçişin oluşabilmesi için gelen fotonun enerjisinin $h\nu = E_g \pm E_p$ olması gerekir. Görüldüğü gibi iki tip indirekt geçiş söz konusudur. Eğer;

$$h\nu \cong E_g - E_p \quad (3.7)$$



Şekil 3.2. Yarıiletkenlerde indirekt geçişler.

ise geçiş fonon soğurumu ile ve

$$h\nu \cong E_g + E_p \quad (3.8)$$

ise fonon yayınımları ile oluşur. Dolayısıyla bir indirekt geçişin oluşabilmesi için gerekli minimum enerji $E_g - E_p$ dir.

İndirekt geçişlerde soğurma katsayısı, başlangıç (valans) ve sonuç (iletim) bandı durum yoğunluklarına ve ayrıca fononlarla etkileşme olasılığına, yani bir anlamda fonon dağılım fonksiyonuna bağlıdır. Başlangıçta elektronun valans bandda E_v enerjili bir durumda olduğunu ve $h\nu$ enerjili bir foton soğurarak ve ayrıca E_p enerjili bir örgü titreşim fononunun da katkısı ile iletim bandında E_c enerjili bir düzeye uyarıldığını göz önüne alalım. Valans bandda E_v enerjili başlangıç durum yoğunluğu,

$$N(E_v) = \frac{1}{2\pi^2 h^3} (2m_h^*)^{3/2} |E_v|^{1/2} \quad (3.9)$$

ve iletim bandında fotonun çıkabileceği olası boş durum yoğunluğu,

$$N(E_c) = \frac{1}{2\pi^2 h^3} (2m_o^*)^{3/2} (h\nu - E_g + E_v \pm E_p)^{1/2} \quad (3.10)$$

olacaktır. Soğurma katsayısı, bu başlangıç ve sonuç durum yoğunlukları çarpımının, tüm olası izinli enerji düzeyleri üzerinden integrali ile orantılıdır. Bu orantılılıkta ayrıca, fonon yoğunluğunun da işin içine gireceği açıktır. Buna göre α ,

$$\alpha(h\nu) = BN_p \int_0^{-(h\nu - E_g \pm E_p)} |E_v|^{1/2} (h\nu - E_g + E_v \pm E_p)^{1/2} dE_v \quad (3.11)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada B bir sabit, N_p ise Bose-Einstein istatistiği ile verilen fonon dağılım fonksiyonudur;

$$N_p = \frac{1}{\exp(E_p / kT) - 1} \quad (3.12)$$

Yukarıdaki integralde üst sınırın negatif olması, valans band maksimumunun sıfır referans enerjisi olarak seçilmesinden kaynaklanan bir durumdur. İntegralin

alınarak düzenlenmesi ile iki farklı soğurma katsayısı elde edilir. Bunlardan birisi fonon soğurması süreci için soğurma katsayısı,

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{BN_p}{h\nu} (h\nu - E_g - E_p)^2 \quad (3.13)$$

ve diğeri fonon yayınına karşılık gelen soğurma katsayısıdır;

$$\alpha_o(h\nu) = \frac{B(1-N_p)}{h\nu} (h\nu - E_g + E_p)^2 \quad (3.14)$$

Denk.(3.14) teki en önemli farklılık, fonon yayını ile soğurma sürecinde fonon yayını olasılığının N_p ile değil, $1-N_p$ ile verilmesinin sonucudur. Buradaki B sabiti ise,

$$B = \frac{4 q^2 (m_r)^{3/2}}{3 nch^2 m_o^* m_h^*}$$

şeklinde verilir.

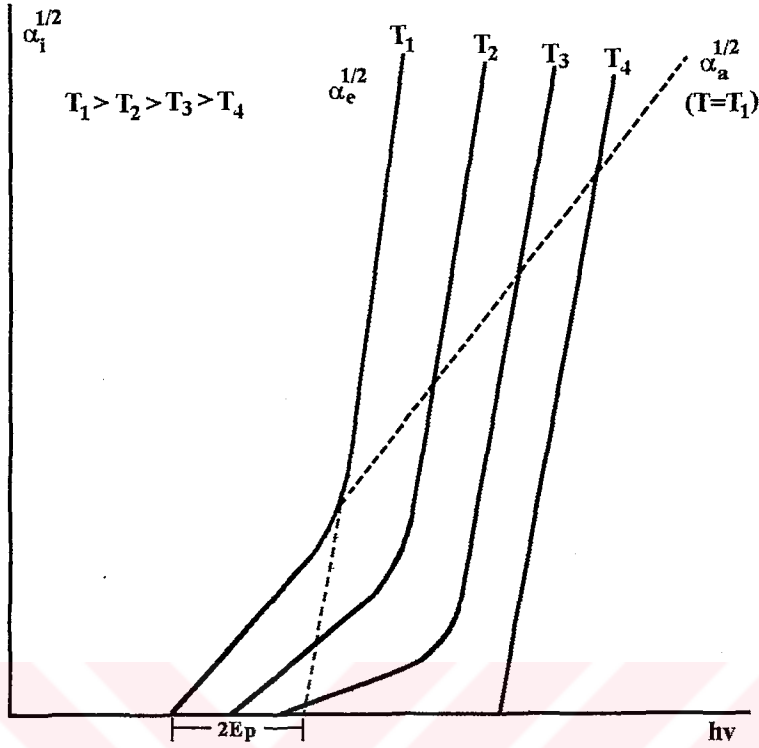
$h\nu > E_g + E_p$ için hem fonon soğurması hem de fonon yayını süreci mümkün olduğundan bu durumda soğurma katsayısı

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_o(h\nu) \quad (3.15)$$

olacaktır.

Direkt geçişler sıcaklığa çok daha zayıf bağlı iken indirekt geçişler, $N_p = N_p(T)$ olması nedeniyle sıcaklığa üstel bir bağımlılık gösterir (Şekil 3.3). Çok düşük sıcaklıklarda fonon yoğunluğu da çok küçük olacağından fonon soğurması ile oluşan soğurma süreci, $\alpha_a(h\nu)$ küçük olur. Ayrıca foton enerjisinin $E_g - E_p < h\nu < E_g + E_p$ aralığında, baskın olan süreç fonon soğurmasına dayalı süreçtir, çünkü gelen fotonun enerjisi fonon yayınına yetmemektedir.

Soğurma katsayısı deneysel olarak tayin edilebilir. İndirekt geçişler için soğurma katsayısı, $\alpha(h\nu)$ nın karekökünün $h\nu$ enerjisine göre grafiği çizilecek olursa, Şekil 3.3 te görüldüğü gibi, iki farklı eğime sahip iki lineer bölge içeren bir değişim gözlenir.



Şekil 3.3 İndirekt geçişlerin sıcaklık ve foton enerjisi ile değişimi....

Şekil 3.3 te görülen iki farklı bölge, fonon soğurma ve yayma süreçlerine karşılık gelmektedir. Bu lineer bölgelerin $h\nu$ ekseninin kestiği noktalar fonon soğurma süreci için $E_g - E_p$, yayma süreci içinse $E_g + E_p$ değerlerini verir. Dolayısıyla bu kesim noktaları yardımıyla indirekt geçişe katılan fonon enerjisi tahmin edilebilir.

3.2. Serbest Taşıyıcı Soğurması

Serbest Taşıyıcı ile, bir band içerisinde nisbeten serbestçe hareket edebilen ve çevresi ile rahatça etkileşebilen bir parçacık ifade edilmektedir. Bu iletim bandındaki bir elektron olabileceği gibi valans banddaki bir deşik de olabilir. Eğer gelen ışımadaki fotonların enerjisi banddan banda geçişler oluşturmaya yetecek kadar büyük değilse,

bir band içerisindeki serbest taşıyıcılar tarafından soğurulabilir ve bu taşıyıcıların aynı band içerisinde daha yüksek bir enerji düzeyine uyarılmalarına neden olabilirler. İletim bandı içerisindeki bir elektronun foton soğurarak aynı band içerisinde daha yüksek bir enerji düzeyine çıkması momentum değişimi gerektirir ve bu momentum ya kristal örgü fononları ya da iyonlaşmış safsızlıklardan saçılma yoluyla sağlanır. Dolayısıyla serbest taşıyıcı soğurması genelde saçılma süreçlerinin baskın olduğu bir soğurmadır. Bu saçılma süreçlerinin gerek yarı-klasik gerekse kuantum mekaniksel olarak incelenmesi değişik kaynaklarda ayrıntılı şekilde verilmiş olup, burada ele alınmayacaktır. Ancak kısaca, soğurma katsayısının foton dalgaboyuna nasıl bağlı olduğunun belirtilmesinde yarar vardır.

Bir metal içerisinde periyodik bir elektrik alanı tarafından harekete zorlanan bir elektronun salınımları, elektronun maruz kalacağı çeşitli çarpışmalar nedeniyle bir zayıflamaya (veya başka bir deyişle sönüme) uğrar ve bu zayıflama, periyodik alanın salınım dalgaboyunun karesi, λ^2 ile artar. Drude teorisi olarak bilinen bu teoriye göre, metalin elektriksel iletkenliği,

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad (3.16)$$

şeklinde dir. Burada ω salınım frekansı, τ durulma zamanı veya iki çarpışma arasında geçen ortalama süre ve σ_0 , düşük-frekans iletkenliği ya da dc iletkenliğidir. DC iletkenliği,

$$\sigma_0 = \frac{Nq^2\tau}{m_0} \quad (3.17)$$

şeklinde tanımlanır. Burada N taşıyıcı yoğunluğudur. Denk.(3.16) reel ve sanal kısımlarına ayrılırsa,

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2} + i \frac{\sigma_0\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.18)$$

bulunur. Diğer taraftan, soğurma katsayısının iletkenliğe,

$$\alpha = \frac{\sigma}{nc\epsilon_0} \quad (3.19)$$

şeklinde bağlı olduğu bilinmektedir. ϵ_0 boş uzayın geçirgenliği, c ışık hızı ve n malzemenin kırılma indisidir. Sonuçta soğurma katsayısı için,

$$\alpha = \left(\frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) / n c \epsilon_0 \quad (3.20)$$

veya $\omega^2 \tau^2 \gg 1$ koşulu için,

$$\alpha = \left(\frac{\sigma_0}{n c \epsilon_0 \omega^2 \tau^2} \right) \quad (3.21)$$

bulunur. σ_0 in ifadesi yerine konulup düzenlenirse,

$$\alpha(\lambda) = \frac{N q^2 \lambda^2}{4 \pi^2 m_0 n c \epsilon_0 \tau} \quad (3.22)$$

sonucu elde edilir.

Drude modelinin bir sonucu olan bu ifadeye göre metallerde soğurma katsayısı λ^2 ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Bu ifade kırmızıötesi bölgenin ortalarına kadar yarıiletkenler için de geçerlidir. Ancak dalgaboyu küçüldükçe (yani yüksek frekanslara doğru gidildikçe) soğurma katsayısının λ ya bağlılığı basitçe λ^2 kuvvet yasasına uymaz. Bu bölgelerde artık $\alpha(\lambda) \propto \lambda^p$ şeklinde değişir. Bu farklılığın en büyük nedeni, durulma süresi τ nun çeşitli saçılma süreçleri sonucu oldukça farklı değerler almasıdır. Örneğin akustik fonon saçılmasından kaynaklanan soğurma sürecinde $\alpha(\lambda) \propto \lambda^{1.5}$, optik fonon saçılmalarında $\alpha(\lambda) \propto \lambda^{2.5}$ ve iyonlaşmış safsızlık saçılmalarında, $\alpha(\lambda) \propto \lambda^3$ (veya safsızlık konsantrasyonuna bağlı olarak $\lambda^{3.5}$) şeklinde değişir. Genelde, herhangi bir soğurma sürecinde bu üç saçılma türü de işin içine girebileceğinden, net serbest taşıyıcı soğurması bu üç sürecin ağırlıklı bir toplamı şeklinde ifade edilebilir:

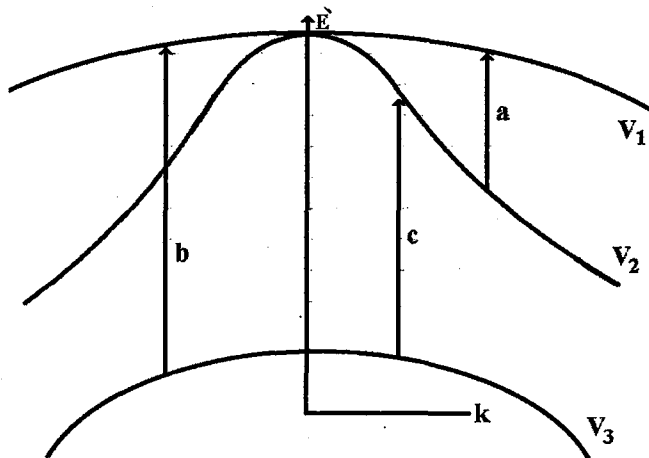
$$\alpha(\lambda) = A \lambda^{1.5} + B \lambda^{2.5} + C \lambda^{3.5} \quad (3.23)$$

Burada baskın olan saçılma modu safsızlık soğurulmasıdır, dolayısıyla serbest taşıyıcı soğurması taşıyıcı konsantrasyonuna oldukça güçlü bir bağlılık gösterecektir. Zaten yukarıdaki ifadeden de görüldüğü gibi bu tip soğurmalar, diğerlerinden daha büyük bir dalgaboyu bağımlılığına sahiptir. Serbest taşıyıcı soğurması genellikle monoton, yapısız (belirgin herhangi bir pikin gözlenmediği) ve düzgün bir spektral değişime sahiptir.

3.3. İntraband (Band içi) Geçişler.

Yarıiletkenlerde, serbest taşıyıcı soğurmasına benzer şekilde tek bir band içerisinde gerçekleşen bir diğer soğurma süreci, intraband (veya band içi) geçişlerdir. Birçok yarıiletkenin valans bandı birbirinden spin-orbit etkileşmeleri ile ayrılmış üç alt band içerir. p-tipi yarıiletkenlerde bu alt bantlardan en üstteki yoğun olarakdeşikler tarafından doldurulmuş olup ağır-deşik (heavy-hole) bandı olarak nitelendirilir. Onun hemen altında yer alan altbandda deşik yoğunluğu nisbeten daha az olup, bu altband hafif-deşik (light-hole) bandı olarak adlandırılır. Diğer altband bu iki altbanddan $k=0$ da belirgin bir enerji ile ayrılmıştır (split-off band). Bu tip bir valans band yapısı Şekil 3.4 gösterilmiş olup, şekilde ayrıca olası intraband geçişler de belirtilmiştir.

Şekilden de görüldüğü gibi bu tip bir valans bandda, üç tip intraband geçiş mümkündür: (a) Hafif deşik-bandı V_2 den ağır deşik bandı V_1 'e, (b) ayrık (split-off) band V_3 ten ağır deşik bandı V_1 'e ve (c) yine ayrık V_3 bandından hafif deşik bandı V_2 ye. $k=0$ da V_2 ile V_1 altbandları çakışır ve bu çakışma noktası ile V_3 altbandı arasında belirgin bir enerji aralığı ortaya çıkar. Bu enerji, yarıiletkenin spin-orbit yarıma enerjisi olarak adlandırılır. Çizelge 3.1 de seçilmiş bazı yarıiletken malzemeler için enerji band aralıkları ve Brillouin bölgesi merkezindeki spin-orbit yarıma enerjileri verilmiştir.



Şekil 3.4 Valans altband yapısı ve intraband geçişler.

Çizelge 3.1 Bazı seçilmiş yarıiletkenler ve spin-orbit yarıлма enerjileri

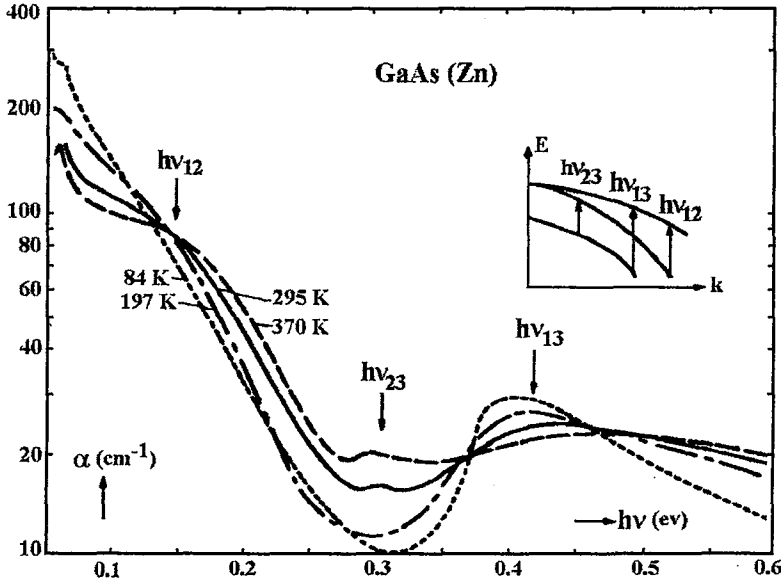
<i>Malzeme</i>	E_g (eV)	Δ_o (eV)
AIP	3,0	0,051
AlAs	2,2	0,29
AlSb	1,6	0,76
GaP	2,4	0,10
GaAs	1,53	0,33
GaSb	0,80	0,81
InP	1,34	0,18
InSb	0,25	0,89
InAs	0,45	0,41

Bu tip intraband geçişler, serbest taşıyıcı soğurmasında olduğu gibi, temel soğurma kenarının hemen altındaki enerjilerde ortaya çıkar ve serbest taşıyıcı soğurması düz ve ani bir yükselme ile kendini belli ederken, bu geçişler bir takım tümsekler veya nisbeten geniş soğurma bandları ile karakterize edilir. Enerji band aralığı spin-orbit yarıлма enerjisinden daha küçük veya yakın olan yarıiletkenlerde, ayırık (split-off) V_3 bandından V_1 ve V_2 bandlarına olan geçişler malzemenin temel soğurması tarafından maskelenebilir.

Intraband geçişlerde soğurma deşik yoğunluğu ile orantılıdır ve deşik yoğunluğu ve sıcaklık deşikçe, piklerin konum ve şiddetleri de deşikir. Örneğin katkılama arttıkça (deşik yoğunluğu arttıkça) malzemenin spin-orbit yarıлма enerjisi büyür ve V_3 - V_1 geçişi daha yüksek enerjilere doğru kayar.

n-tipi yarıiletkenlerde, valans banddaki bu intraband geçişler kaybolur ve bu sefer iletim bandındaki birtakım altbandlar arası geçişler önemli hale gelir. Burada da soğurma, altbandlardaki elektron yoğunluğu ile artar. Gerek valans gerekse iletim bandındaki intraband geçişler genellikle momentum korunumlu geçişler olmakla birlikte, aynı iletim altbandının farklı k minimumları arasında da birtakım indirekt intraband geçişler mümkündür.

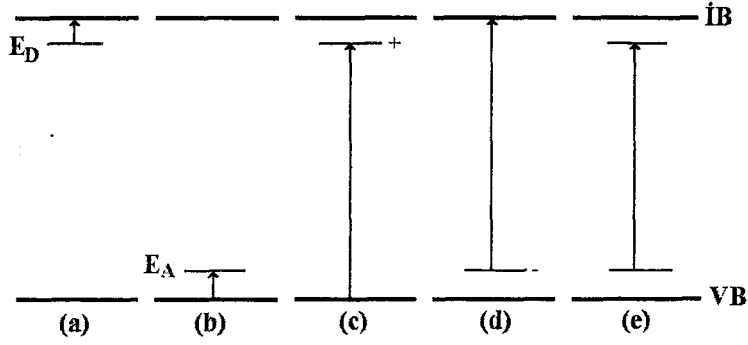
Şekil 3.5 te örnek olarak, p-tipi GaAs da, valans intraband geçişlerden kaynaklanan soğurma spektrumu verilmektedir. Şekilde ayrıca deşik sıcaklıklar için gerçekleştirilen ölçümler ve geçiş enerjilerinin konumları da belirtilmiştir.



Şekil 3.5 p-tipi GaAs da değişik sıcaklıklardaki valans intraband geçişler ve piklerin atanması. İçteki küçük şekilde, ağır deşik, hafif deşik ve split-off (ayrık) valans altbandları görülmektedir (Seeger 1985).

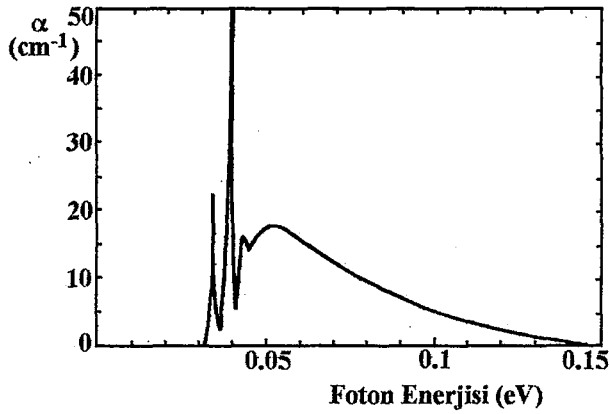
3.4. Safsızlık Soğurması

Bir yarıiletken malzeme içerisinde eğer birtakım safsızlıklar mevcut ise, bu safsızlıklardan kaynaklanan bir soğurma olması mümkündür. Malzeme içerisindeki safsızlıklar genellikle donör veya akseptör olarak davranır. Donörler iletim bandının hemen altında, akseptörler ise valans bandının hemen üzerinde belirli enerji düzeylerinde yer alırlar. Herhangi bir yarıiletken malzemede tek tip safsızlık (donör ya da akseptör) olabileceği gibi, farklı tipte safsızlıklar da (hem donör hem de akseptör) mevcut olabilir. İletim ve valans bandları ile bu safsızlık düzeyleri arasında değişik soğurma süreçleri söz konusudur. Bu soğurma süreçleri, safsızlık düzeylerinin iletim (veya valans) bandına göre bağlı enerjileri ile yoğunluklarına bağlıdır. Şekil 3.6 da, farklı safsızlık düzeyleri ile bandlar arasında oluşabilecek geçişler gösterilmiştir. Şekilde E_D donör, E_A ise akseptör düzeylerinin enerjisidir.



Şekil 3.6 Safsızlık düzeyleri ile bandlar arasında soğurucu geçişler. (a) Donor-iletim bandı, (b) valans band-akseptör, (c) valans band-donor, (d) akseptör-iletim bandı ve (e) akseptör-donor.

Donor ve akseptör düzeyleri genellikle iletim ve valans bandlarının çok yakınında yer alırlar. Gelen fotonun enerjisi eğer safsızlıkların iyonlaşma enerjileri E_D veya E_A ya eşitse donor düzeyindeki bir elektronu iletim bandına veya benzer şekilde valans banddaki bir elektronu akseptör düzeyine uyarabilir. Şekil 3.6 (a) ve (b) de gösterilen bu tip geçişler, safsızlıkların iyonlaşma enerjileri çok küçük olduğundan spektrumun uzak kırmızıötesi bölgesinde yer alırlar. Bu tip bir soğurmaya iyi bir örnek, Bor katkılı silisyumun soğurma spektrumu olup, Şekil 3.7 de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 Bor katkılı Si için safsızlık soğurma spektrumu (Burstein ve ark. 1956).

Şekilde görüldüğü gibi foton enerjisi donörün ilk uyarılma enerjisine ($n=1$) eşit oluncaya dek hiçbir soğurma oluşmamakta ve buna eşit enerjide ince bir pik ortaya çıkmaktadır. Daha sonra ikinci ve üçüncü uyarılmalara karşılık gelen pikler görülmektedir. Kuantum sayısı $n>4$ için uyarılmalara karşılık gelen soğurma pikleri geniş bir soğurma bandı içerisinde birleşmektedir.

Valans band ile iyonlaşmış bir donör (geçişin oluşabilmesi için donörün iyonlaşmış olması yani valans banddan gelen elektronu alabilecek boş durumun olması gerekir) ya da iyonlaşmış bir akseptör ile iletim bandı arasında oluşacak soğurma geçişleri $h\nu \geq E_g - E_A$ (veya E_D) şartını sağlayan foton enerjilerinde gerçekleşir. Bu tür geçişler (Şekil 3.6. (c) ve (d)), ilk iki tip geçişe kıyasla daha büyük enerjilerde ortaya çıkar ve çoğu zaman malzemenin temel soğurması tarafından maskelenirler. Spektral değişim temel soğurma ile aynı olup sadece safsızlığın iyonlaşma enerjisi kadar daha küçük enerjiye doğru kaymıştır. Dolayısıyla bu tip soğurma, keskin bir pikten çok, malzemenin temel soğurma kenarının hemen altında küçük bir omuz şeklinde kendini belli eder. Soğurma katsayısı iyonlaşmış safsızlık yoğunluğu ile orantılıdır. İyonlaşmış safsızlık yoğunluğu ise, akseptör için,

$$N_A^- = \frac{N_A}{(1/2) \exp[(E_A - E_F)/kT] + 1} \quad (3.24)$$

şeklinde sıcaklığın ve E_F Fermi enerjisinin bir fonksiyonudur. Benzer bir ifade iyonlaşmış donör yoğunluğu için de yazılabilir:

$$N_D^+ = \frac{N_D}{(1/2) \exp[(E_F - E_C)/kT] + 1} \quad (3.25)$$

Buna göre iyonlaşmış akseptörlerden iletim bandına soğurucu geçiş için,

$$\alpha(h\nu) = AN_A^- (h\nu - E_g + E_A)^{1/2} \quad (3.26)$$

ve valans banddan iyonlaşmış donör düzeyine geçiş için,

$$\alpha(h\nu) = BN_D^+ (h\nu - E_g + E_D)^{1/2} \quad (3.27)$$

olacaktır. Burada A ve B geçiş olasılıkları ile ilgili sabitler olup, kuantum mekaniksel analizler sonucu türetilebilir.

Şekil 3.6.(e) de gösterilen geçiş ise, diğerleri kadar sık karşılaşılan bir durum olmamakla birlikte, bir kristalde aynı anda hem donör hem de akseptör düzeylerinin mevcut olması halinde, akseptör düzeyinden donör düzeyine elektronik geçişe karşılık gelmektedir. Bu tür bir geçişin meydana gelebilmesi için akseptör düzeylerinin en azından kısmen dolu ve donör düzeylerinin en azından kısmen boş (yani iyonlaşmış) olması gerekir. Donör ile akseptör arasında bir tür Coulomb etkileşmesi söz konusu olabileceğinden geçiş oluşturabilecek foton enerjisi

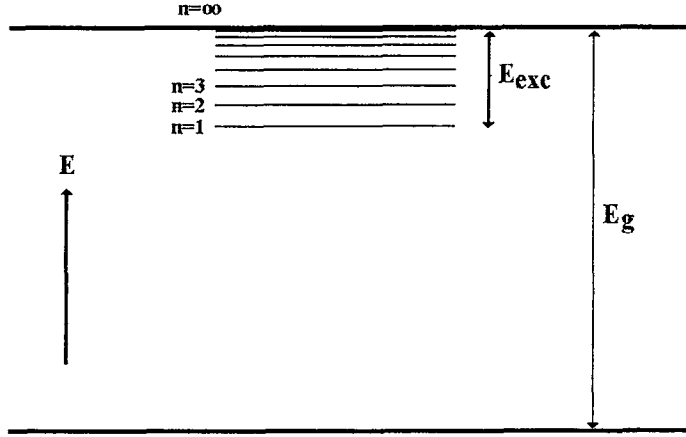
$$h\nu = E_g - (E_D + E_A) + E_{\text{Coulomb}}$$

koşulunu sağlamalıdır. Burada en düşük enerjili geçişler birbirine nisbeten daha uzak donör-akseptör çiftleri arasında gerçekleşir.

3.5. Exciton Soğurması

Bir fotonun yarıiletken malzeme içerisinde soğurulması ile oluşan elektron ve deşik çifti, şimdiye kadar ele alınan soğurma süreçlerinde birbirinden tamamen bağımsız parçacıklar şeklinde göz önüne alındı. Ancak bu tam olarak doğru değildir. Kusursuz bir kristal içerisinde hareket eden elektronlar birbirlerini iterler (aynı şey pozitif deşikler için de söz konusudur). Diğer taraftan elektron ve deşikler arasında, zıt yüklü olmalarından kaynaklanan bir Coulomb çekim etkileşmesi vardır. Elektronlar arasındaki karşılıklı etkileşme saçılma süreçlerine yol açar ve bu saçılmalar çok yüksek taşıyıcı yoğunluklarında oldukça önemlidir. Bir elektron ile bir deşik arasındaki çekim ise, serbest taşıyıcı yoğunluğunun aşırı yüksek olmadığı durumlarda ilginç etkilere sebep olur.

Kristal içerisindeki bir serbest elektron ile deşik, uygulanan bir elektrik alanı ile sanki tek bir parçacıkmiş gibi birlikte hareket edebilirler. Coulomb etkileşmeleri ile birbirine bağlı bu elektron ve deşik belirli enerji düzeylerine sahip bir sistem oluştururlar. Bir anlamda, kristal içerisindeki bir atomun bir uyarılma durumu olarak göz önüne alınabilecek bu sistem *exciton* olarak adlandırılır ve komşu atomlar arasında kuantum mekaniksel rezonans yoluyla iletilir.



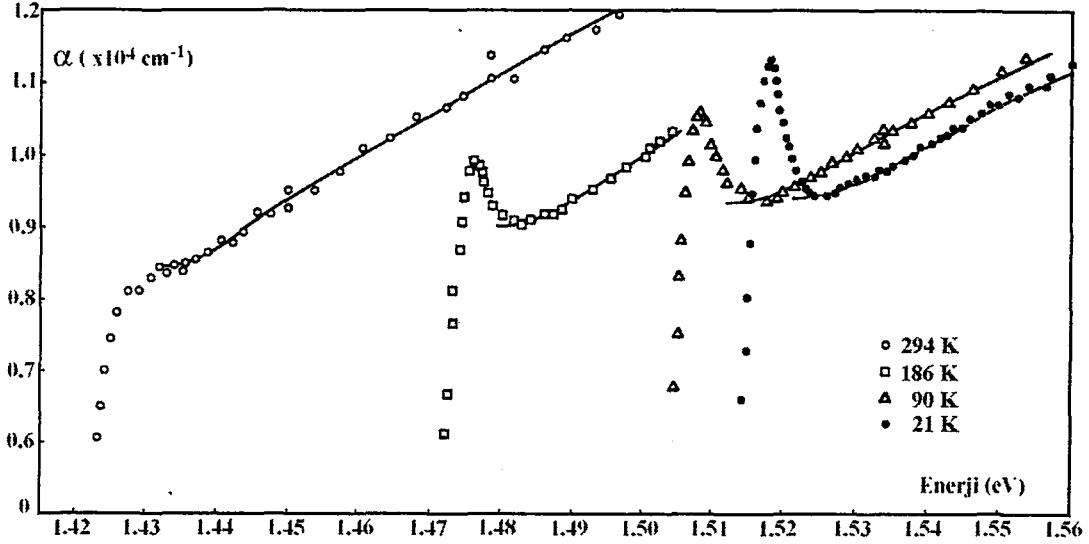
Şekil 3.8 Exciton enerji düzeyleri.

Excitonların bağlanma enerjisi,

$$E_{\text{exc}} = -\frac{m_r q^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.28)$$

şeklindedir. Burada ϵ dielektrik sabiti, n ise bir tamsayıdır. Farklı n değerleri için gittikçe birbirine yaklaşan bir dizi enerji düzeyi elde edilir ve $n=\infty$ daki exciton düzeyi iletim bandı dibine karşılık gelecektir. Şekil 3.8 de exciton enerji düzeyleri gösterilmiştir.

Excitonlar, temel soğurma durumunda olduğu gibi hem direkt hem de indirekt soğurma süreçleri ile oluşabilir. Direkt band aralıklı malzemelerde eğer gelen fotonun enerjisi, $h\nu = E_g - E_{\text{exc}}$ ise, bu foton valans bandındaki bir elektronu uygun exciton düzeyine uyararak, valans bandda bir deşik ve uyarılmış elektrondan oluşan bir exciton ortaya çıkarır. Bu excitonun bağlanma enerjisi gelen foton enerjisine bağlıdır. Hiçbir fononun işin içine girmediği bu direkt exciton soğurması, malzemenin temel soğurma kenarının daha altındaki enerjilerde, bir çizgi soğurma spektrumuna yol açar. Bu çizgi soğurma spektrumu sıcaklıkla genişleme eğilimindedir. Bu tip bir direkt exciton soğurmasına en iyi örnek GaAs da gözlenen soğurma olup, Şekil 3.9 da gösterilmiştir. Şekilde $n=1$ uyarılma durumuna karşılık gelen çizgi düşük sıcaklıklara gidildikçe daha belirgin şekilde ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3.9. GaAs da Exciton soğurması (Pankove 1971). Soğurma katsayısı sıcaklığa belirgin şekilde bağlı olup, sıcaklık arttıkça exciton piki ortadan kaybolmaktadır.

Eğer yarıiletken indirekt aralıklı bir malzeme ise, bu durumda exciton soğurması fonon katkılı, yani indirekt tür geçiş olacaktır. Momentum korunumu için gerekli olan bu fonon katkısı,

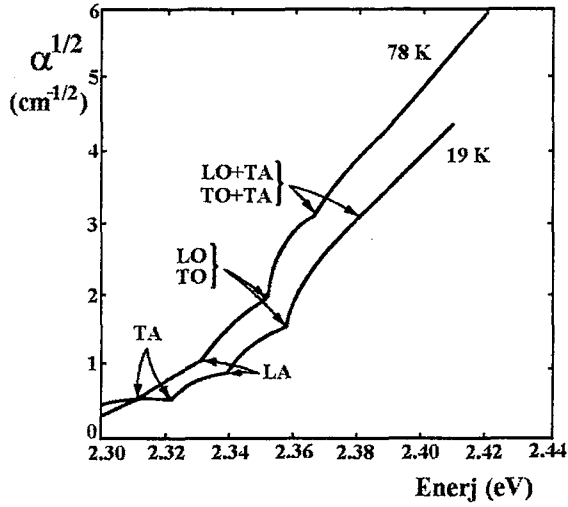
$$h\nu = E_g - E_{\text{exc}} - E_p$$

enerjili fotonlar için fonon soğurması ve

$$h\nu = E_g - E_{\text{exc}} + E_p$$

enerjili fotonlar için fonon yayınımlı şeklinde oluşur.

Geçiş sürecine birden fazla fonon katılabilir, değişik kombinasyonlar şeklinde soğurulabilir veya yayılabilir. Bu nedenle indirekt geçişli exciton soğurulmalarında, direkt geçişte olduğu gibi pik ve çizgi spektrumu yerine, temel soğurma kenarında çok sayıda basamak gözlenir. Bu tip bir soğurulmaya iyi bilinen bir örnek ise, indirekt band aralıklı bir yarıiletken olan GaP'in temel soğurma kenarıdır. Şekil 3.10 da, GaP için exciton soğurma spektrumu ve geçiş katkıda bulunan fonon bileşimleri gösterilmiştir. Geçişler fonon yayınımlı ile gerçekleşmektedir, çünkü düşük sıcaklıklarda fonon soğurması ihmal edilebilecek kadar düşüktür. Sıcaklık küçüldükçe basamakların keskinliği daha belirgin hale gelmektedir.



Şekil 3.10 GaP ın soğurma kenarında, fonon yayımı ile oluşan exciton soğurması (Gershenson ve ark. 1962).

Exciton soğurmasında soğurma katsayısı temel indirekt geçişlerdeki ile aynı forma sahip olup, E_{exc} exciton bağlanma enerjisi, E_p geçişe katkıda bulunan fonon enerjisi ve A bir sabit olmak üzere,

$$\alpha_{exc} = A(h\nu - E_{exc} \pm E_p)^{1/2} \quad (3.29)$$

şeklinde ifade edilebilir.

3.6. Örgü Soğurması

Yarıiletkenlerde, bandlararası ve band içi elektronik geçişler ve safsızlıklardan kaynaklanan soğurmaya ek olarak, gelen ışımının örgü titreşim kuantumları olan fononlarla etkileşmesi sonucunda da, kırmızıötesi bölgede bir takım soğurma süreçleri meydana gelir. Malzeme tarafından soğurulan foton, örgü titreşimlerini uyararak ek fononlar üretebilir.

Bilindiği gibi bir katı içerisindeki fononlar, dispersiyon bağıntısının iki farklı çözümüne karşılık gelen *akustik* ve *optik* fonon modları şeklinde iki ayrı grupta ele alınır. Akustik mod, kristal örgüde birim hücredeki atomların aynı doğrultuda hareket

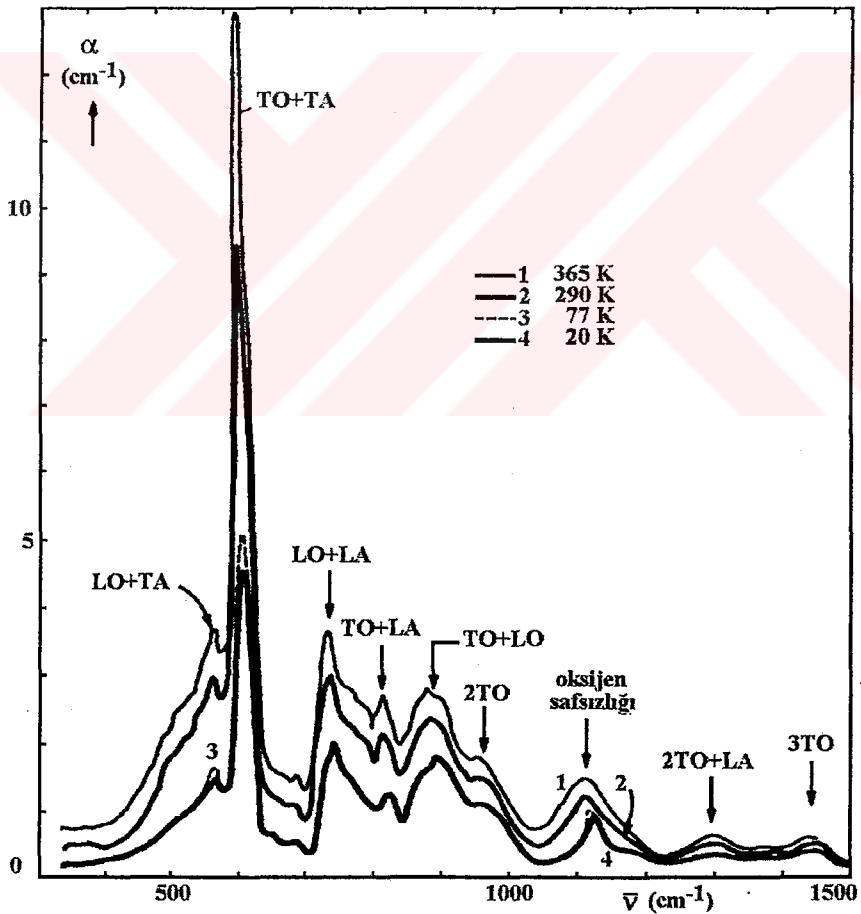
etmeleri sonucu oluşan titreşim hareketine, yani bir anlamda akustik (ses) dalgalarına karşılık gelirken, optik mod, özellikle farklı tip atomlara sahip kristallerde, birim hücredeki iki farklı atomun birbirine zıt doğrultularda hareketine karşılık gelir. Bu tip bir salınım hareketine optik mod denilmesinin nedeni, birim hücredeki iki farklı atomun (polar kristallerde olduğu gibi) zıt yüklü olması durumunda, bunların ters yönde hareket etmeleri ile güçlü bir dipol momentin oluşması ve bunun optik bölgede (kırmızıötesi) elektromagnetik dalgalar ile şiddetle rezonansa girmesidir. Bu modlar ayrıca, parçacıkların hareketinin titreşimin yayılma doğrultusuna paralel ve dik olması bakımından, sırasıyla *boyuna* ve *enine* modlar olarak da ayrılırlar.

Gelen fotonun momentumunun (h/λ) örgü fononlarının momentumuna (h/a , a =örgü parametresi) kıyasla çok küçük olacağı açıktır. Bu nedenle soğurma sürecinde momentumun korunabilmesi için genellikle iki veya daha fazla sayıda fononun üretilmesi gerekecektir.

Birleşik yarıiletkenlerde farklı türdeki atomlar arasındaki bağlanma bir dizi elektrik dipol oluşturur. Bu dipollerin elektromagnetik alandan enerji soğurabilmeleri ancak, gelen ışımının frekansının, dipolün titreşim moduna eşit olması ile mümkündür. Bu soğurma genellikle spektrumun uzak kırmızıötesi bölgesinde oluşur. Çünkü ancak bu bölgedeki fotonların enerjileri örgü titreşimleri ile karşılaştırılabilir mertebededir. Dolayısıyla birçok polar kristalde, $K(=2\pi/\lambda)\cong 0$ civarındaki dalgalarda güçlü bir soğurma gözlenir. Bu bölgede ($K\cong 0$) akustik modların enerjisi çok küçük olduğundan soğurma optik fonon modları ile gerçekleşir. Bu soğurmanın gerçekleştiği $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ frekansı, *restahlen frekansı* olarak adlandırılmaktadır. Hemen tüm polar kristallerde ve III-V bileşiklerinin hepsinde gözlenen bu soğurma, Si, Ge gibi homopolar kristallerde görülmez.

Si ve Ge gibi homopolar kristallerde restrahlen soğurması olmamakla birlikte, yine de daha zayıf ancak oldukça geniş bir spektral bölgeye yayılmış örgü soğurması gerçekleşir. Bu tip yarıiletkenlerde herhangi bir dipol oluşumu olmadığından gözlenen örgü soğurma spektrumu ikinci mertebeden bir sürecin sonucudur. Elektromagnetik ışıma yarıiletken içerisinde bir dipol oluşumuna yol açar ve daha sonra bu dipoller ışıma ile güçlü bir etkileşime girerek örgü soğurulmasına ve ek fonon oluşumuna neden olurlar.

Şekil 3.11 de Si için değişik sıcaklıklarda ölçülmüş örgü soğurma spektrumu verilmektedir. Şekilde ayrıca pik enerjilerinin fonon atamaları da belirtilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi örgü soğurmasında değişik fonon kombinasyonları için içine girmektedir. Bunların enerjileri, enine optik fononlar için 0,0598 eV, boyuna optik fononlar için 0,0513 eV, enine akustik fononlar için 0,0158 eV ve boyuna akustik fononlar içinse 0,0414 eV olarak belirtilmiştir. Sıcaklık azaldıkça örgü soğurması gittikçe zayıflamaktadır. Spektrumda 77 ve 20 K için ölçülen eğriler, hemen hemen tüm ölçüm aralığı boyunca çakışmakta, ancak bir iki noktada farklı değer almaları sayesinde birbirinden ayırt edilebilmektedir.



Şekil 3.11 Si için örgü soğurma spektrumu (Johnson 1959). (TO=0,0598 eV, LO=0,0513 eV, LA=0,0414 eV, TA=0,0158 eV.)

3.7. Yansıma

Bilindiği gibi bir madde, üzerine düşen ışığın bir kısmını soğururken belirli bir kesrini de geri yansıtacaktır. Malzemenin bu yansıtıcılığı, ışığın düştüğü yüzeyin kalitesine (pürüzsüz ve düz olmasına) bağlı olduğu gibi, temelde malzemenin birtakım karakteristik özelliklerine de bağlıdır. Herhangi bir maddenin yansıtıcılığı elektromagnetik teori yardımı ile bulunabilir. Ancak burada teorik ayrıntılara girmeksizin, yansımanın (veya yansıtıcılığın) ne tür optik parametrelere bağlı olduğuna kısaca değinilecektir.

Şekil 3.12 de bir katı yüzeyine gelen, yansıyan ve geçen ışık demetleri gösterilmiştir. Gelme ortamının kırılma indisi n_o , katının kırılma indisi n_1 ise, Snell bağıntısına göre,

$$\frac{n_o}{n_1} = \frac{\sin\theta_t}{\sin\theta_i} \quad (3.30)$$

olacaktır. Burada θ_i ve θ_t sırasıyla gelme ve kırılma açısıdır. Eğer ışık malzeme yüzeyine, şekilde gösterildiği gibi belirli bir açı altında geliyorsa, bu durumda ışığın elektrik alan vektörünün gelme düzlemine (gelen ışık ve yüzey normalinin oluşturduğu düzlem) paralel ve dik bileşenleri için iki farklı yansıma ifadesi söz konusudur ve bunlar, Fresnel denklemlerine göre,

$$r_{\perp} = \frac{n_o \cos\theta_i - n_1 \cos\theta_t}{n_o \cos\theta_i + n_1 \cos\theta_t} \quad (3.31)$$

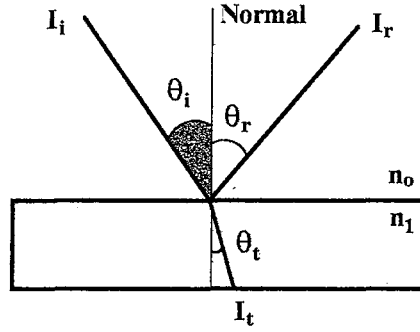
$$r_{\parallel} = \frac{n_1 \cos\theta_i - n_o \cos\theta_t}{n_o \cos\theta_t + n_1 \cos\theta_i} \quad (3.32)$$

şeklinde dir. Burada θ_t geçen ışığın yüzey normali ile yaptığı açı (kırılma açısı) dir.

Eğer gelme açısı sıfır ise (normal doğrultuda gelme), bu durumda Fresnel denklemlerine göre yansıma,

$$r = \frac{(n_1 - n_o)^2}{(n_1 + n_o)^2} \quad (3.33)$$

veya ortam soğurucu ise,



Şekil 3.12 Gelen, yansıyan ve geçen ışık.

$$r = \frac{(n_1 - n_0)^2 + k^2}{(n_1 + n_0)^2 + k^2} \quad (3.34)$$

olacaktır. k malzemenin sönüm katsayısıdır. Bilindiği gibi bir maddenin dielektrik sabiti kompleks bir nicelik olup,

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_r - i\epsilon_i \quad (3.35)$$

şeklinde verilir ve reel ve sanal kısımlar, o maddenin kırılma indisi ve sönüm katsayısına,

$$\epsilon_r = n^2 - k^2$$

ve

$$\epsilon_i = 2nk$$

(3.36)

biçiminde bağlıdır.

Diğer taraftan, malzeme içerisindeki atomların hareketini, ω_0 frekanslı ve γ sönümleme sabitli bir klasik harmonik osilatör hareketi şeklinde göz önüne almak mümkündür. Bu durumda, ω açısal frekanslı ve E_1 genlikli bir elektrik alanının (örneğin bir elektromagnetik ışımının) bu harmonik osilatörlerle etkileşmesi durumunda hareket denklemi,

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_o^2 x = qE_1 e^{i\omega t} \quad (3.37)$$

ve bunun çözümü

$$x = \frac{q E_1 \exp(i\omega t)}{m \omega_o^2 - \omega^2 + i\omega\gamma} \quad (3.38)$$

olacaktır. Birim hacimde N adet bu tip osilatör varsa, birim hacimdeki dipol moment

$$P = \frac{Nq^2 E_1 \exp(i\omega t)}{m \omega_o^2 - \omega^2 + i\omega\gamma} \quad (3.39)$$

olarak bulunur. Eğer,

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Nq^2}{m\epsilon_o}} \quad (3.40)$$

şeklinde bir *plazma açısal frekansı* tanımlanırsa

$$P = \frac{\omega_p^2}{\omega_o^2 - \omega^2 + i\omega\gamma} \epsilon_o E_1 \exp(i\omega t) \quad (3.41)$$

olur. Öte yandan kutuplanabilirlik ile E elektrik alanı birbirine

$$\vec{P} = \epsilon_o (\hat{\epsilon} - \epsilon_{opt}) \vec{E} \quad (3.42)$$

biçiminde bağlı olduğundan, malzemenin $\hat{\epsilon}$ kompleks dielektrik sabiti için,

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_r - i\epsilon_i = \epsilon_{opt} + \frac{\omega_p^2}{\omega_o^2 - \omega^2 + i\omega\gamma} \quad (3.43)$$

bulunur. Burada ϵ_{opt} malzemenin yüksek frekans dielektrik sabitidir. Buna göre dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları için

$$\epsilon_r = n^2 - k^2 = \epsilon_{opt} + \omega_p^2 \frac{\omega_o^2 - \omega^2}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad (3.44)$$

ve

$$\epsilon_i = 2nk = \omega_p^2 \frac{\omega\gamma}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad (3.45)$$

elde edilir.

4. DENEYSEL YÖNTEM

Bir malzemenin optik özellikleri genellikle spektroskopik yöntemlerle tayin edilir. Bu yöntemlerde malzemenin, uygun koşullarda, soğurma, geçirgenlik ve yansıma gibi optik uyarımlara verdiği tepkinin uyarıcı ışığın dalgaboyu ile (veya enerjisi ile) değişimi ölçülür ve bu değişimden o malzemeye ait birtakım temel optik parametreler belirlenir. Her optik ölçme yönteminin diğerlerine göre bazı üstünlükleri olabileceği gibi, birtakım eksiklikleri de söz konusu olabilir. Bu nedenle herhangi bir yöntemle belirlenen bir parametrenin, eğer mümkün ise diğer farklı yöntemlerle doğrulanması yararlı olacaktır. Bu amaçla çoğu zaman farklı birkaç ölçüm sonucu birarada değerlendirilerek yapılabilecek olası hatalar en aza indirilmeye çalışılır.

Geçirgen veya soğuruculuğu çok şiddetli olmayan malzemelerin optik özellikleri hem yansıma hem de geçirgenlik ölçümlerinden elde edilebilir. Ancak incelenen malzeme çok soğurucu bir ortam ise, en sağlıklı ölçümler yansıma ölçümleridir. Yansıma ölçüm yöntemleri temel olarak iki grupta ele alınabilir.

(a) Çıplak numunelerden yansıma ve

(b) Çıplak numuneden ve aynı zamanda geçirgen tabakalar ile kaplanmış numuneden yansıma.

(a) grubu yansıma ölçüm yönteminde malzemenin optik özelliklerinin belirlenmesinde en yaygın biçimde kullanılan analiz metodu, Kramers-Kronig dönüşümü olup ileride ayrıntılı şekilde ele alınacaktır. (b) grubu yansıma ölçümünde ise değişik analiz yöntemleri mevcut olup, bunlara örnek olarak, özellikle soğurucu maddelerin optik özelliklerinin tayini için geliştirilmiş Nagendra ve Thutupalli (1982) yöntemi verilebilir.

Bu çalışmada incelenen numuneler tek kristal SnS ve SnSe tabakalı bileşikleridir. Bridgman-Stoackberger yöntemi ile hazırlanmış olan numunelerin büyütme tekniğine ilişkin ayrıntılar başka çalışmalarda verilmiştir (Merdan 1977, 1982). Daha önce de belirtildiği gibi, tüm tabakalı bileşiklerin ortak özelliği olarak bu

tip malzemeler belirli düzlemler boyunca kolayca ayrışabilmektedir. Bu kolay ayrışma özelliğinden yararlanarak, SnS ve SnSe ingotlarından alınan numuneler, bir seloband yardımı ile \bar{c} eksenine dik (a-b) düzlemleri boyunca ayrılmış ve tüm optik ölçümler bu düzlemler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Yansıma ölçümleri, girişim etkilerini ortadan kaldırmak için daha kalın (0,5-1 mm) numuneler ile, soğurma ölçümleri ise olabildiğince ince numuneler ile (100-150 μm) yapılmıştır. Tüm ölçüm sonuçlarının analiz ve değerlendirmeleri bilgisayar ortamında gerçekleştirilmiştir. Kramers-Kronig yönteminin uygulanmasında, fazları hesaplamak için Fortran programlama dilinde bir bilgisayar programı yazılmış olup, bu program EK-A da verilmiştir.

4.1. Optik Ölçümler

Bir elektromagnetik dalganın herhangi bir madde ile etkileşmesi ve bu etkileşme sonucu gerek elektromagnetik dalgada, gerekse maddede meydana gelen değişimler, o madde hakkında oldukça temel birçok bilginin elde edilmesine imkan sağlar. Madde-ışın etkileşmesi oldukça karmaşık bir süreçtir ve maddenin temel özelliklerine olduğu kadar ışınanın enerji ve kutuplanma durumlarına da bağlıdır. Bu etkileşme süreçlerinin analizi temel olarak elektromagnetik teori ve optik biliminin konusunu teşkil eder.

Bir katı madde üzerine düşen ışık, kısmen madde tarafından soğurulurken, bir kısmı da yansımaya uğrar. Eğer madde yeterince ince ise veya üzerine düşen elektromagnetik ışıma karşı geçirgen ise, ışığın bir kısmı da maddeden geçecektir. Geçen ve yansıyan ışınların oranları geometrik optik ve Fresnel denklemleri yardımı ile bulunabilir. Fresnel denklemleri, değişik gelme açıları ve kutuplanma durumları için yansıma ve geçme (kırılma) kurallarını belirleyen bir dizi bağıntıdır. Birçok optik ölçümde, özellikle yansıma spektroskopisinde ışınanın madde yüzeyine dik olarak gönderilmesi tercih edilir. Bu sayede açığa bağlı birçok ifade olabildiğince sadeleşir ve gerek yansıma gerekse geçirgenlik ölçüm sonuçları basitçe gelme ve etkileşme ortamlarının kırılma indisleri cinsinden ifade edilebilir. Örneğin ışığın geldiği ortamın

kırılma indisi n_1 , etkileştiği maddenin kırılma indisi n_2 ise, yansıyan ışığın şiddetinin gelen ışığın şiddetine oranı olarak tanımlanan *yansıma (reflectance)*,

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (4.1)$$

şeklinde verilir. Benzer şekilde geçen ışığın şiddetinin gelen ışığın şiddetine oranı, yani *geçirgenlik (transmittance)*,

$$T = \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (4.2)$$

olacaktır. Eğer madde gelen ışık için soğurucu bir ortam ise soğurma etkilerinin ışın içine katılması gerekir. Soğurucu bir ortama giren ışığın, bu ortamda bir d mesafesi kadar yol katetmesi durumunda şiddetinin,

$$I_d = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (4.3)$$

olacağı bilinmektedir. Lambert kanunu olarak bilinen bu ifadede, α ortamın *soğurma katsayısı* olarak adlandırılır. Soğurma katsayısı malzemenin temel bir karakteristiği olup, madde üzerine düşen ışımının enerjisine bağlı olarak değişir. Buna göre geçirgenlik artık Denk.(4.2) ile değil, soğurma cinsinden ifade edilmesi gerekecektir. Bir malzemenin *soğurma'sı (absorbans)*, malzeme üzerine gelen ışığın şiddetinin (I_0) malzemedan geçen ışık şiddetine (I) oranının doğal logaritması olarak tanımlanır ve

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (4.4)$$

şeklinde ifade edilebilir. Buna göre geçirgenlik,

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-A) \quad (4.5)$$

veya

$$A = \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4.6)$$

biçiminde soğurma ile ilişkilidir. Soğurucu ortamdan yansıma durumunda (4.1) bağıntısı soğurma etkilerini temsil eden bir terim içerir ve

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \quad (4.7)$$

haline gelir. Burada k ,

$$k = \frac{\alpha}{4\pi} \lambda \quad (4.8)$$

biçiminde verilen ortamın *soğurma indisi* veya *sönümlenme sabiti* dir.

4.2. Spektrumların Alınması

Bu çalışmada, tek kristal SnS ve SnSe bileşiklerinin soğurma ve yansıma ölçümleri Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde bulunan, Jasco Model V-570 tipi UV/VIS/NIR spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Bu cihazda, soğurma ve yansıma ölçümleri için ayrı modüller kullanılmakta olup, soğurma için 190-2500 nm ve yansıma için 220-2200 nm aralığında ölçüm yapılabilmektedir. Aygıtın optik sisteminin blok diagramı ve şematik yapısı Şekil 4.1 de verilmiştir. Aygıt ışık kaynağı olarak morötesi bölge için (190-350 nm) bir döteryum boşalma tüpü ve Görünür bölge/Yakın kırmızıötesi bölge için (340-2500 nm) bir tungsten lambaya sahiptir. Işık kaynağından çıkan ışık, bir monokromatördeki kırımın ağı yardımı ile tek dalgaboylu hale getirilir ve bir ayırıcı (sektor) aynaya gönderilir. Ayırıcı ayna bu ışık demetini iki kısma ayırır ve birini ölçülecek numune üzerine, diğerini ise referans numunesine gönderir. Numune ve referanstan ayrılan ışık, Fotoçoğaltıcı tüp veya PbS fotoiletken pilden oluşan bir detektörde algılanarak numunenin optik uyarıma verdiği tepki bilgisayar yardımı ile değerlendirilir. Yansıma modülünde referans ayna olarak ön yüzü alüminyum kaplı düzlem ayna kullanılmıştır.

Ölçülecek olan numuneler, tek kristal halinde büyütülmüş SnS ve SnSe ingotlardan elde edilen, yaklaşık 0.5 cm^2 alanlı ve 1 mm kalınlıklı rastgele şekilli küçük parçalar halindedir. Numuneler spektrometreye yerleştirilmeden önce aseton ve saf su ile iyice temizlenerek bir süre kurumaya bırakılmıştır.

Daha sonra, soğurma ölçümleri için aygıtın kalibrasyonu yapılarak referans numune yuvasına, ışığın yolu üzerine bir parça seloband tutturulmuştur. Diğer taraftan temizlenen ve kurumaya bırakılan numunenin düz yüzeyine bir seloband yapıştırılıp çekilerek, bandın iç yüzeyinde oldukça pürüzsüz ve çok ince bir tabaka halinde elde edilen numune, spektrometrenin numune yuvasında ışık yolu üzerine tutturulmuştur. Daha sonra ölçüm bölgesi ve modu ayarlanarak ölçüm gerçekleştirilmiştir. Aynı ölçüm farklı numuneler ile birçok kez tekrarlanmıştır.

Yansıma ölçümlerinde, spektrometrenin soğurma ölçümlerinde kullanılan modülü yansıma modülü ile değiştirilmiş ve ilk önce, aluminyum kaplı düzlem ayna yardımı ile aygıtın kalibrasyonu yapılmıştır. Daha sonra, soğurma ölçümlerinde olduğu gibi, yaklaşık 1 cm² alana sahip bir numune yüzeyine seloband yapıştırılıp çekilmiş ve geride kalan yüzeyi ayna gibi pürüzsüz numune, ölçüm noktasının önüne, aluminyum kaplı düzlem ayna ise referans noktasına yerleştirilerek yansıma ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yansıma ölçümlerinde kullanılan numuneler soğurma ölçümünde kullanılanlar gibi çok ince bir tabaka halinde olmayıp çok daha kalındır (~1 mm). Bu şekilde elde edilen ölçüm sonuçları Kesim 5.1 de verilmiştir.

4.3. Geçiş Enerjilerinin Tayini

Bir katı maddede, elektromagnetik ışımayla etkileşme sonucu oluşan elektronik geçişlerin belirlenmesinde en doğrudan ve en basit yöntem, o maddenin soğurma spektrumunun ölçülmesidir. Soğurma spektrumu temelde malzemenin uyarılmaya karşı verdiği tepkiyi gösterir ve spektrumdaki her pik ya da soğurma katsayısında gözlenen her belirgin değişim, ilgili enerjideki elektromagnetik ışımaya ile malzeme arasında bir tür rezonansın meydana geldiğine işaret eder.

Bilindiği gibi soğurma katsayısının foton enerjisine bağımlılığı, temel soğurma kenarı ve civarında,

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (4.9)$$

şeklinde bir kuvvet yasasına uyar. Burada A bir sabit, E_g yasak enerji aralığı (band genişliği), n ise oluşan geçişin türüne göre farklı değerler alan bir parametredir. Örneğin “izinli direkt geçişler “ için $n=2$ ve $n=3/2$, “izinli indirekt geçişler” için $n=3$ tür. Burada A sabiti geçiş olasılığı matris elementi olup aslında enerjiye bağlıdır, ancak bu bağımlılık temel soğurma civarında $(h\nu - E_g)^n$ nin bağımlılığından çok daha zayıf olduğundan genellikle $A(h\nu)=\text{Sabit}$ kabul edilir. İndirekt geçişlerde Denk.(4.9) daki E_g teriminin, fonon enerjilerinin de işin içine gireceği bir etkin enerji band aralığı haline geleceği açıktır. Bu durum için,

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g \pm E_p)^n \quad (4.10)$$

yazılabilir.

Soğurma kenarının enerjiye bu şekilde bağımlılığı, gerek grafiksel analizler gerekse analitik hesaplamalar yardımı ile temel soğurma kenarı civarında oluşan geçişin türü ve enerjisinin belirlenebilmesinde birtakım kolaylıklar sağlamaktadır. Koshkin ve ark. (1969), Denk. (4.9) ve bu denklemin birinci ve ikinci türevlerini inceleyerek, bu türevlerde karşılaşılan tekilliklerin ne anlama geldiğini araştırdılar. Denk.(4.9) bu haliyle hiçbir tekillik içermemektedir. Bu ifadenin birinci türevi,

$$\frac{\partial\alpha(h\nu)}{\partial(h\nu)} = An(h\nu - E_g)^{n-1} \quad (4.11)$$

ve ikinci türevi,

$$\frac{\partial^2\alpha(h\nu)}{\partial(h\nu)^2} = An(n-1)(h\nu - E_g)^{n-2} \quad (4.12)$$

şeklindedir. Birinci türevi, $n=1/2$ için $h\nu=E_g$ noktasında ve ikinci türevi $n=1/2$ ve $n=3/2$ için $h\nu=E_g$ noktasında tekillikler içermektedir. Dolayısıyla $\partial\alpha(h\nu)/\partial(h\nu)$ nin $h\nu$ ye karşı grafiği çizilecek olursa, $h\nu=E_g$ noktasında keskin bir maksimum oluşması beklenir. Aynı şey $\partial^2\alpha(h\nu)/\partial(h\nu)^2$ nin $h\nu$ ye karşı değişimlerinde de söz konusudur. Koshkin ve ark. (1969), birinci türevde $n=1/2$ için $h\nu=E_g$ de oluşan tekilliğin izinli direkt geçişlere karşılık geldiğini belirtmişlerdir. İkinci türevdeki $n=1/2$ için gözlenen tekillik zaten birinci türevdeki ile aynı geçişe karşılık gelir. $n=3/2$ için $h\nu=E_g$ deki tekillik ise, bu tip bir tekillik birinci türevde mevcut olmadığından, bu

enerji değerinde bir yasak direkt geçişin varlığına işaret eder. İndirekt geçişler ($n=2$ veya 3) $\alpha(h\nu)$ nin herhangi bir mertebeli türevinde bu tip tekillikler oluşturmaz.

Soğurma ölçümlerinde elde edilen sonuçlar genellikle sayısal (data) veya grafiksel formda olduğundan, bu tip bir analizin yapılabilmesi için deney sonucunda bulunan soğurma katsayısı eğrisine uygun bir polinom ifadesinin uydurulması ve bu eğri üzerinde gerekli türevlerin alınarak, bu türev eğrilerinde oluşacak tekil noktaların belirlenmesi gerekmektedir. Birçok araştırmacı bu şekilde soğurma katsayısı fonksiyonunun türevlerinin grafikleri ile uğraşmak yerine, doğrudan soğurma katsayısı ve kuvvetlerinin grafikleri üzerinde yapılacak incelemenin de geçiş enerjilerini vereceğini belirtmişlerdir. Denk.(4.9) göz önüne alınırsa, $n=1/2$ için bu ifade,

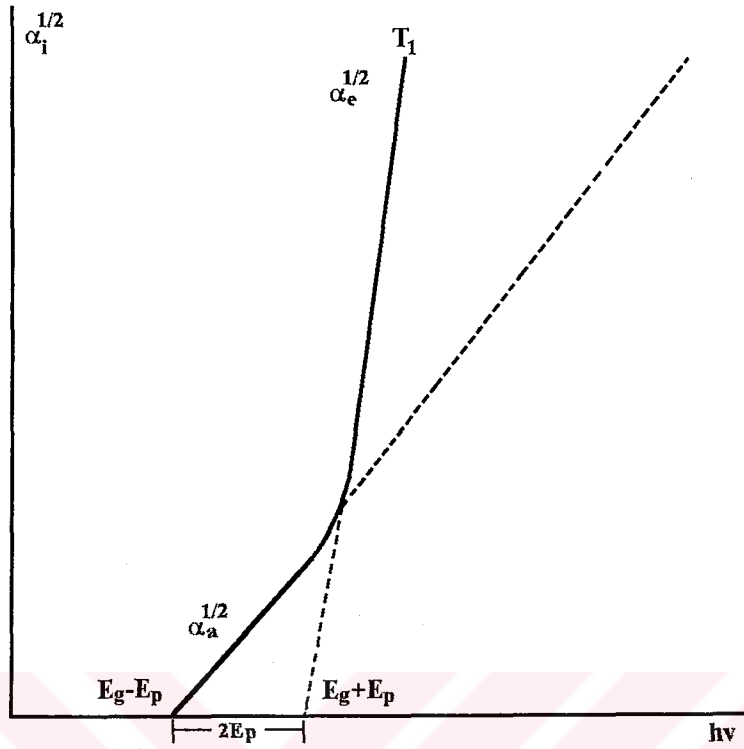
$$\alpha^2 = A^2(h\nu - E_g) \quad (4.13)$$

şeklinde yazılabilir. Eğer malzemenin soğurma katsayısının karesi $h\nu$ enerjisine göre grafiğe geçirilirse, $h\nu > E_g$ bölgesinde bir lineer kısım elde edilir ve bu lineer bölge $h\nu$ eksenine ekstrapole edilerek izinli direkt geçişin enerjisi tayin edilebilir. Eğer malzemede yasak direkt geçişler söz konusu ise aynı analizin $n=3/2$ için yapılması gerekmektedir.

Benzer bir inceleme indirekt geçişler için de gerçekleştirilebilir. Bilindiği gibi hem fonon soğurması hem de fonon yayımınının işin içine girdiği indirekt geçişlerde soğurma katsayısı,

$$\alpha = \frac{B}{h\nu} \left[N_p (h\nu - E_g + E_p)^2 + (1 + N_p)(h\nu - E_g - E_p)^2 \right] \quad (4.14)$$

şeklinde verilmekte idi. Burada B bir sabit ve N_p fonon dağılım fonksiyonudur [Denk.3.12]. Eğer $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ grafiği çizilecek olursa farklı eğimlere sahip iki lineer bölge içeren bir değişim elde edilir ve bu iki lineer bölgenin enerji eksenine ekstrapole edilmesi ile bulunan değerler, $E_g - E_p$ ve $E_g + E_p$ enerjilerine karşılık gelir. Şekil 4.2 de gösterilen tipik değişimde, eğimi daha büyük olan lineer bölge fonon soğurmasına diğer lineer kısım ise fonon yayımına karşılık gelir. Kesim noktalarından bulunan enerji değerleri farkı, soğurma sürecine katılan fonon enerjisinin iki katına eşittir. Ayrıca bu enerji değerlerinin tam orta kısmı indirekt geçiş enerjisi, E_g yi verecektir. Bu analiz yardımı ile hem E_p fonon enerjisi hem de E_g indirekt geçiş enerjisi belirlenebilir.



Şekil 4.2 İndirekt geçiş enerjisi ve E_p fonon enerjisinin belirlenmesi.

Eğer indirekt geçişte bir değilde iki fonon işin içine girmiş ise, grafiksel değişim bu şekilde basit olmaz ve bu durumda, Koshkin ve ark.'nın (1969) önerdiği diferansiyel yöntemi kullanmakta yarar vardır. Böyle bir durumda sayısal soğurma katsayısı verileri üzerinde $\partial(\alpha h\nu)^{1/2} / \partial(\alpha h\nu)$ diferansiyel işlemi gerçekleştirilir. Şekil 4.3 te örnek olarak, Lambros ve ark.'nın (1974) SnS için gerçekleştirdikleri grafiksel analiz gösterilmiştir. $\partial(\alpha h\nu)^{1/2} / \partial(\alpha h\nu)$ in enerjiye göre grafiği bir basamak fonksiyonu olup gözlenen dört basamağın enerjileri E_0 , E_1 , E_2 ve E_3 grafikteki süreksizlik noktalarına karşılık gelen enerjilerdir. Buna göre indirekt enerji aralığı bu enerjiler cinsinden,

$$E_g = \frac{E_0 + E_3}{2} \quad \text{veya} \quad E_g = \frac{E_1 + E_2}{2}$$

ve sürece katılan fonon enerjileri,

$$h\nu_1 = \frac{E_2 - E_1}{2}$$

ve

$$h\nu_2 = \frac{E_3 - E_0}{2}$$

olarak bulunabilir.

İki fononun işin içine girdiği indirekt soğurma süreçlerinde bu şekilde dört basamak enerjisinin elde edilebileceği, Denk.(4.14) ün göz önüne alınması ile de görülebilir. Eğer bu denklem iki fonon için düzenlenecek olursa,

$$\alpha = \sum_{i=1}^2 \frac{B}{h\nu} \left[N_p (h\nu - E_g + E_{pi})^2 + (1 + N_p)(h\nu - E_g - E_{pi})^2 \right]$$

ve buradan $(\alpha h\nu)^{1/2}$ çekilecek olursa,

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = \sum_{i=1}^2 \sqrt{B} \left[N_p (h\nu - E_g + E_{pi})^2 + (1 + N_p)(h\nu - E_g - E_{pi})^2 \right]^{1/2}$$

bulunur. Türev alınması sonucu,

$$\frac{\partial(\alpha h\nu)^{1/2}}{\partial h\nu} = \sqrt{B} \sum_{i=1}^2 \frac{\left[N_p (h\nu - E_g + E_{pi}) + (1 + N_p)(h\nu - E_g - E_{pi}) \right]}{\left[N_p (h\nu - E_g + E_{pi})^2 + (1 + N_p)(h\nu - E_g - E_{pi})^2 \right]^{1/2}}$$

elde edilir. Bu türev ifadesi E_{p1} ve E_{p2} fonon enerjilerinin soğurulma ve yayılmalarına karşılık gelen dört $h\nu$ enerjisinde, sabit bir değer almakta ve bu dört enerji, türev ifadesinin belirgin dönüm noktalarını oluşturmaktadır. Bu enerji değerleri sırasıyla birinci ve ikinci fononun soğurulması ve ardından ikinci ve birinci fononun yayılmasına karşılık gelen enerjiler olup,

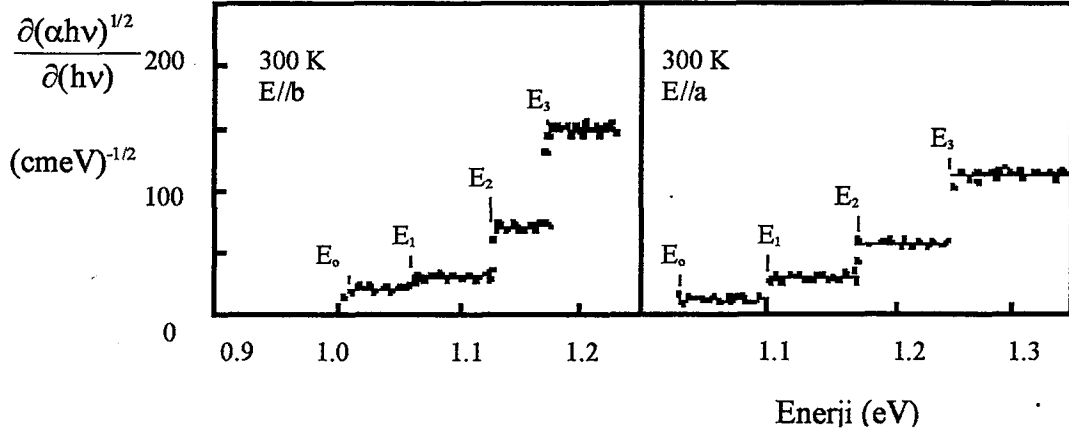
$$h\nu_0 = E_g - E_{p1}$$

$$h\nu_1 = E_g - E_{p2}$$

$$h\nu_2 = E_g + E_{p2}$$

$$h\nu_3 = E_g + E_{p1}$$

şeklinde tanımlanabilir. Buradan band aralığı ve fonon enerjileri için,



Şekil 4.3 SnS için $\frac{\partial(\alpha h\nu)^{1/2}}{\partial(h\nu)} \sim h\nu$. Görüldüğü gibi bu türev eğrisi bir basamak fonksiyonuna uymaktadır ve bu basamakların oluştuğu süreksizlik noktaları, indirekt enerji aralığı ve geçişe katkıda bulunan fonon enerjilerinin belirlendiği dört belirgin enerji değerine karşılık gelir.

$$E_g = \frac{h\nu_0 + h\nu_3}{2} = \frac{h\nu_1 + h\nu_2}{2}$$

ve

$$E_{p1} = \frac{h\nu_2 - h\nu_1}{2}$$

$$E_{p2} = \frac{h\nu_3 - h\nu_0}{2}$$

sonucu bulunur ki bu ifadeler, yukarıdaki enerji ifadeleri ile aynıdır.

$\frac{\partial(\alpha h\nu)^{1/2}}{\partial(\alpha h\nu)}$ in enerjiye göre grafiği her zaman bu şekilde basit bir basamak fonksiyonuna uymaz. Bazı durumlarda, özellikle deneysel soğurma katsayısı verilerinde söz konusu olabilecek küçük salınımlar, türev eğrisinde oldukça karmaşık ve belirsiz değişimlere neden olabilir. Bu gibi durumlarda soğurma katsayısı analizlerinde olduğu gibi $(\alpha h\nu)^{1/2}$ değerlerine bir polinom ifadesi uydurularak bunun türevlerine bakılır. Türev grafiğinde oluşan dönüm noktaları yardımı ile benzer şekilde geçiş enerjileri belirlenebilir.

4.4. Kramers-Kronig Analizi

Çok yüksek soğuruculuğa sahip malzemelerde, optik geçirgenlik ve soğurma ölçümleri gerçekleştirmek oldukça güçtür. Işıma, malzeme içerisinde çok kısa bir mesafe sonunda bile, optik aygıtlar tarafından algılanamayacak kadar zayıflar. Bu gibi durumlarda maddenin optik özelliklerinin belirlenmesi için farklı yöntemlere ihtiyaç duyulur.

Yansıma spektroskopisi bu yöntemlerden birisidir. Herhangi bir madde yüzeyinden yansıyan bir ışık, bilindiği gibi, bir faz değişimine uğrar. Yansıma ile oluşan bu faz değişiminin belirlenmesi yansıma spektroskopisinin temelini teşkil eder ve bu sayede malzemeye ait birçok temel optik parametrenin belirlenmesi mümkün hale gelir.

Kramers-Kronig dönüşümü temelinde, kompleks bir nicelikte reel ya da sanal kısımlardan herhangi birinin bilinmesi durumunda, diğerinin elde edilmesine imkan veren matematiksel bir yöntemdir. Bir integral dönüşümü olan bu yöntemde, örneğin bir kompleks nicelik,

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$$

şeklinde ise, reel ve sanal kısımlar birbirine,

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\chi''(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4.15)$$

ve

$$\chi''(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\chi'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4.16)$$

ifadeleri ile bağlıdır. Burada P integral için temel değeri (principal value) ifade etmektedir. Dolayısıyla reel (veya sanal) kısımlardan herhangi birisinin tüm ölçüm aralığında bilinmesi durumunda, diğeri integral işlemi yardımı ile bulunabilmektedir.

Kramers-Kronig dönüşümü (KKT) en fazla uygulama alanını yansıma spektroskopisinde bulmuştur ve gerek yansıma verilerinin değerlendirilmesinde

gerekse herhangi bir fiziksel niceliğin reel ve sanal kısımlarının birbirine dönüştürülmesinde çok yaygın biçimde kullanılmaktadır (Bardwell ve Dignam 1985, Ahrenkiel 1971, Tshmel ve Vettegren 1972, Verluer 1968, Kircheva ve Hadjichristov 1993).

Kramers-Kronig dönüşümü, hesaplamalarda birtakım kolaylıklar sağladığı için yaygın olarak numune yüzeyine dik gelme durumundaki yansıma ölçümlerine uygulanır. Ancak farklı gelme açıları ve değişik kutuplanma durumları için de aynı yöntem geçerlidir.

Fresnel denklemlerinden hatırlanacağı gibi, bir katı yüzeyine (yüzey normali ile) ϕ açısı yapacak şekilde gelen bir ışığın yüzeyden yansıma genlikleri, ışığın elektrik alan vektörü gelme düzlemine (gelen ışık ile yüzey normali ve yansıyan ışığın oluşturduğu düzlem) dik kutuplanmış ise,

$$\bar{r}_{\perp} = \frac{a - ib - \text{Cos}\phi}{a - ib + \text{Cos}\phi} \quad (4.17)$$

ve paralel kutuplanmış ise

$$\bar{r}_{//} = \frac{(a - ib - \text{Sin}\phi \tan \phi)}{(a - ib + \text{Sin}\phi \tan \phi)} \bar{r}_{\perp} \quad (4.18)$$

şeklindedir. Burada a ve b,

$$\begin{aligned} a^2 - b^2 &= n^2 - k^2 - \text{Sin}\phi \\ ab &= nk \end{aligned} \quad (4.19)$$

biçiminde malzemenin n kırılma indisi, k sönüm katsayısı ve ϕ gelme açısına bağlı parametrelerdir. Yansıma şiddetleri doğrudan kompleks yansıma genliklerinin karesi ile verildiğinden,

$$R_{\perp} = |\bar{r}_{\perp}|^2 = \frac{(a - \text{Cos}\phi)^2 + b^2}{(a + \text{Cos}\phi)^2 + b^2} \quad (4.20)$$

ve

$$R_{//} = |\bar{r}_{//}|^2 = R_{\perp} \left(\frac{(a - \text{Sin}\phi \tan \phi)^2 + b^2}{(a + \text{Sin}\phi \tan \phi)^2 + b^2} \right)^2 \quad (4.21)$$

olacaktır. Eğer dik gelme durumu söz konusu ise, ($\phi=0$) bu durumda dik ve paralel bileşenler birbirine eşit olacak ve

$$R = R_{\perp} = R_{\parallel} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (4.22)$$

elde edilecektir.

Diğer taraftan kompleks yansıma genliğinin

$$\bar{r} = \sqrt{R}e^{i\theta} \quad (4.23)$$

şeklinde R yansıma şiddeti (ölçülen yansıma değeri) ve θ yansımada oluşan faz değişimine bağlı olduğu bilinmektedir. Dik gelme durumu için \bar{r} nin aynı zamanda,

$$\bar{r} = \frac{n - ik}{n + ik} \quad (4.24)$$

şeklinde n veya k ya bağlı olduğu hatırlanırsa,

$$n = \frac{1 - R}{1 + R - 2\sqrt{R}\cos\theta} \quad (4.25)$$

$$k = \frac{-2\sqrt{R}\sin\theta}{1 + R - 2\sqrt{R}\cos\theta} \quad (4.26)$$

elde edilir. Görüldüğü gibi malzemenin kırılma indisi ve k sönüm katsayısı doğrudan R yansıma oranına ve θ faz değişimine bağlıdır. R deneysel olarak ölçülmektedir. θ ise R değerlerinin Kramers-Kronig dönüşümünden bulunabilir.

Denk.(4.23)ün logaritması alınır,

$$\ln(\bar{r}) = \ln(\sqrt{R}) + i\theta \quad (4.27)$$

bulunur. $\ln(\sqrt{R})$ kompleks niceliğin reel kısmı, θ ise sanal kısmıdır. Denk.(4.16)

KKT dönüşümü, Denk.(4.27) ye uygulanacak olursa,

$$\theta(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln[R(\omega')]^{1/2}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4.28)$$

elde edilir. Denk.(4.28) en yaygın biçimde kullanılan KKT formudur. Ölçülen R yansıma dataları bir bilgisayar yardımı ile sayısal olarak integre edilirse, bu yansıma değerlerine karşılık gelen θ faz değişimleri belirlenebilir. Faz değişimi ve yansımanın bilinmesi durumunda malzemenin kırılma indisi ve sönüm sabiti ve dolayısıyla,

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2 \quad (4.29)$$

$$\varepsilon_i = 2nk \quad (4.30)$$

şeklinde tanımlanan kompleks dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları hesaplanabilir.

Denk.(4.28) ile ifade edilen KKT analizinin gerçekleştirilmesinde karşılaşılan en önemli güçlük integrasyon sınırlarından kaynaklanmaktadır. Bilindiği gibi herhangi bir deneysel nicelik ancak belirli bir aralık içerisinde ölçülebilir. Bu ölçüm aralığı dışında fiziksel niceliğin değeri hakkında söylenebilecek herşey aslında tahmine dayalıdır. Elbette bu tahmin birtakım mantıklı fiziksel temellere dayanmak zorundadır.

Yansıma ölçümlerinin ω_a ile ω_b frekans aralığında gerçekleştirildiğini kabul edelim. Bu durumda Denk.(4.28)'i üç kısma ayırarak yazmak mümkündür:

$$\theta(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\omega_a} f(R, \omega') d\omega' + \frac{2\omega}{\pi} \int_{\omega_a}^{\omega_b} f(R, \omega') d\omega' + \frac{2\omega}{\pi} \int_{\omega_b}^{\infty} f(R, \omega') d\omega' \quad (4.31)$$

veya kısaca,

$$\theta(\omega) = I_1(\omega) + I_2(\omega) + I_3(\omega)$$

Burada $f(R, \omega')$

$$f(R, \omega') = \frac{\ln[R(\omega')]}{\omega'^2 - \omega^2}$$

şeklinde R ve ω' nün bir fonksiyonudur. Denk.(4.31)de I_1 ve I_3 ölçüm aralığının dışındaki integrallere karşılık gelir ve bunların hesaplanması için birtakım ekstrapolasyon yöntemlerine ihtiyaç vardır. I_2 ise elde edilen yansıma verileri kullanılarak birtakım sayısal integrasyon teknikleri yardımıyla, örneğin Simpson yöntemi ile hesaplanabilir. I_1 ve I_3 ün hesaplanması için değişik birtakım ekstrapolasyon fonksiyonları ortaya atılmıştır. Bunlar malzemenin bu bölgelerdeki

yansıma davranışı hakkındaki tahminlere dayanır. Eğer ölçüm aralığı malzemenin soğurma sisteminin tümünü veya çok önemli bir kısmını içeriyor ise ve bu aralık dışında herhangi bir önemli soğurma beklenmiyor ise bu durumda ölçüm aralığı dışında yansımanın fazlaca değişmeyeceği, yani $R(\omega) \cong \text{Sabit}$ olacağı kabul edilebilir. Sonuçta, faz değişimine I_1 ve I_3 integrallerinden gelen katkılar sabit bir yansıma fonksiyonunun seçimi ile kolaylıkla belirlenebilir. Diğer taraftan eğer ölçüm aralığı, spektral bölgenin kalanına kıyasla çok küçük ise, bu durumda sabit bir yansıma fonksiyonu seçilmesi birtakım hatalara yol açacaktır. Bu gibi durumlarda uygulanan yöntem, ölçüm aralığı dışında yansımanın monoton biçimde değiştiği ve I_2 integraline en önemli katkının ölçüm aralığı sınırlarının komşuluğundaki frekanslardan kaynaklandığını kabul etmektir. Roessler (1965, 1966), I_1 ve I_3 integrallerinden kaynaklanan katkıların sırasıyla,

$$I_1(\omega) = A \ell n \left| \frac{\omega_a + \omega}{\omega_a - \omega} \right| \quad (4.32)$$

ve

$$I_3(\omega) = B \ell n \left| \frac{\omega_b + \omega}{\omega_b - \omega} \right| \quad (4.33)$$

biçiminde verilebileceğini belirtmiştir. Burada A ve B, ω frekansından bağımsız sabitlerdir. Bu durumda Denk.(4.31),

$$\theta(\omega) = A \ell n \left| \frac{\omega_a + \omega}{\omega_a - \omega} \right| + \frac{2\omega}{\pi} \int_{\omega_a}^{\omega_b} f(R, \omega') d\omega' + B \ell n \left| \frac{\omega_b + \omega}{\omega_b - \omega} \right| \quad (4.34)$$

haline dönüşür. Buradaki A ve B sabitleri, malzemenin temel soğurma kenarının altındaki enerjilerde toplam $\theta(\omega)$ faz kaymasının sıfır olacağı göz önüne alınarak tayin edilebilir. Dolayısıyla (ω_a, ω_b) ölçüm aralığı içerisinde faz değişiminin sıfır olduğu herhangi iki ω_1 ve ω_2 frekansı mevcut ise,

$$A \ell n \left| \frac{\omega_a + \omega_1}{\omega_a - \omega_1} \right| + I_2(\omega_1) + B \ell n \left| \frac{\omega_b + \omega_1}{\omega_b - \omega_1} \right| = 0 \quad (4.35)$$

$$A \ell n \left| \frac{\omega_a + \omega_2}{\omega_a - \omega_2} \right| + I_2(\omega_2) + B \ell n \left| \frac{\omega_b + \omega_2}{\omega_b - \omega_2} \right| = 0 \quad (4.36)$$

yazılabilir. Burada $I_2(\omega_1)$ ve $I_2(\omega_2)$ sırasıyla, I_2 integralinin seçilen ω_1 ve ω_2 frekanslarına karşılık gelen değerleridir. Bu değerler, ω_a ve ω_b aralığında ölçülen yansıma verilerinin sayısal integrasyonu sonucu hesaplanmış değerler olduğundan, Denk.(4.35) ve (4.36) yardımıyla A ve B katsayılarını hesaplamak mümkündür. Bu katsayılar bir kez belirlendikten sonra, Denk.(4.35) yardımı ile (ω_a, ω_b) aralığı içerisindeki tüm ω frekanslarına karşılık gelen $\theta(\omega)$ faz değişimleri sayısal olarak hesaplanabilir. I_2 integrali sonucu bulunan faz değişimleri *düzeltilmemiş faz*, Denk.(4.34) ile bulunan en son faz sonuçları ise *düzeltilmiş faz* değerleri olarak adlandırılır.

En yaygın biçimde kullanılan, Roessler'in (1965) bu ekstrapolasyon yönteminden başka, değişik araştırmacılar tarafından farklı yöntemlerde önerilmiştir. Örneğin Tshmel ve Vettegren (1972), yansıma fonksiyonun $(0, \omega_a)$ aralığı için bir parabol, (ω_b, ∞) aralığı içinse bir hiperbol ile ifade edilebileceğini belirtmişlerdir. Diğer taraftan Verluer (1968), ölçüm aralığı dışındaki yansıma değişimlerini, osilatör uyarılma yöntemi ile belirlemiştir. Hangi ekstrapolasyon yöntemi uygulanırsa uygulansın elde edilen faz değişimlerinin kullanılan yöntem ve seçilen frekans değerlerine bağlı olacağı açıktır.

4.5. Dispersiyon Analizi (Wemple diDomenico Modeli).

Herhangi bir maddede kırılma indisinin (n) ve dolayısıyla dielektrik sabitinin (ϵ) foton enerjisiyle değiştiği bilinmektedir. Bu değişimin ne tür bir forma uyduğunu tanımlayan bağıntılar ise dispersiyon ifadeleri olarak bilinir. Katılarda dielektrik sabitine temel olarak dört tip katkı söz konusudur; (a) $E \gg E_g$ enerjilerindeki band-band geçişleri, (b) soğurma kenarı yakınındaki band-band geçişleri, (c) serbest taşıyıcı soğurması ve (d) optik fonon soğurması. Bu katılardan ilk ikisini göz önüne alan dispersiyon ifadeleri tek-osilatör Sellmeier bağıntısı, tümünü işin içine katan dispersiyon bağıntısı ise iki-rezonanslı (veya iki osilatörlü) Sellmeier denklemi olarak bilinir. Tek-osilatörlü dispersiyon bağıntısının yaygın biçimde kullanılan formu, Wemple ve

diDomenico'nun (1970, 1971) ortaya attığı sönümsüz tek osilatör dispersiyon modeline dayalı frekansa bağlı dielektrik katsayısı ifadesidir.

Wemple ve diDomenico modelinde dielektrik sabitinin dispersiyonuna sadece banddan banda geçişlerin katkısı göz önüne alınmış ve valans banddaki her bir elektronun bu tip bir geçişe katılabilecek osilatör şeklinde davrandığı kabul edilmiştir. Bu yaklaşımlar sonucu dielektrik sabitinin reel kısmının,

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \omega_p^2 \sum_n \frac{f_n}{\omega_n^2 - \omega^2} \quad (4.37)$$

biçiminde ifade edilebileceği belirtilmiştir. Burada ω_p , plazma açısal frekansı (Denk.3.40), f_n ise ω_n frekansındaki geçişlere ilişkin elektrik-dipol osilatör şiddetidir. Açıkça görüldüğü gibi bu ifadede herhangi bir sönüm parametresi yoktur (Denk.3.44). $\omega < \omega_n$ için bu ifadedeki osilatörler üzerinden toplam tek bir güçlü $f_1 / (\omega_1^2 - \omega^2)$ osilatörü içerisine dahil edilebilir ve kalan daha yüksek mertebeli terimler seriye açılarak

$$\sum_{n \neq 1} \frac{f_n}{\omega_n^2} (1 + \omega^2 / \omega_n^2) \quad (4.38)$$

yaklaştığı altında bir araya getirilirse,

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \omega_p^2 \left\{ \frac{f_1}{\omega_1^2 - \omega^2} + \sum_{n \neq 1} \frac{f_n}{\omega_n^2} (1 + \omega^2 / \omega_n^2) \right\} \quad (4.39)$$

bulunur. Wemple ve diDomenico (1970), Denk.(4.39) daki yüksek mertebeli terimlerin birinci güçlü rezonant osilatörüne dahil edilmesi ile, dielektrik sabiti için tek osilatör yaklaşımı altında,

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{F}{E_o^2 - (\hbar\omega)^2} \quad (4.40)$$

yazılabileceğini ifade etmişlerdir. Buradaki E_o ve F , tüm f_n osilatör şiddetleri ve ω_n osilatör frekanslarına bağlı birer parametredir. Modelde F parametresi, $F = E_d E_o$ şeklinde iki parametreye bağlanmış ve E_d *dispersiyon enerjisi*, E_o ise *tek osilatör enerjisi* olarak tanımlanmıştır. Sonuç olarak herhangi bir malzemenin dielektrik sabiti (veya kırılma indisi),

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = n^2(\omega) - 1 = \frac{E_d E_o}{E_o^2 - (\hbar\omega)^2} \quad (4.41)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Denk.(4.41) ile verilen dispersiyon bağıntısı, söz konusu araştırmacılar tarafından 100 den fazla katı ve sıvı malzeme için sınanmış ve uygun sonuçlar verdiği görülmüştür (Wemple ve diDomenico 1971).

Denk.(4.41) deki E_d , dispersiyon enerjisi, bandlararası optik geçişlerin şiddetinin bir ölçüsü olup, temelde birim hücredeki yük dağılımı ile, dolayısıyla kimyasal bağlanmayla yakın ilişkili bir niceliktir ve

$$E_d = \beta N_c Z_a N_o \quad (4.42)$$

şeklinde verilir. Burada N_o , anyon başına etkin valans elektron sayısı, Z_a anyon değeri, N_c en yakın komşu katyon koordinasyon sayısı ve β maddenin kimyasal bağlanmasına göre farklı değerler alan bir sayısal çarpandır. Bu çarpan, iyonik kristaller için (halidler ve çoğu oksitler) $\beta_i = 0,26 \pm 0,04 eV$ ve tetrahedral bağlı kristaller, elmas-tipi ve ZnS tipi yapılar gibi kovalent kristaller için $\beta_o = 0,37 \pm 0,05 eV$ değerindedir. Diğer malzemeler için bu ikisi arasında, malzemenin kimyasal yapısına göre belirli bir değere sahiptir. Denk.(4.41) deki E_o niceliği ise, banddan banda geçişlerin dielektrik sabitine katkısını tanımlamak amacıyla kullanılan sönümsüz tek bir osilatörün enerjisidir ve genellikle deneysel olarak belirlenir. Ancak bu osilatör enerjisinin çoğu malzeme için

$$E_o \cong 1,5 E_g$$

biçiminde değiştiği gözlenmiştir. Burada E_g malzemenin en küçük direkt band aralığıdır. Çizelge 4.1 de seçilmiş bazı maddeler için, Wemple ve diDomenico tarafından belirlenen E_o , E_d ve β dispersiyon parametreleri verilmiştir.

Denk.(4.41) in deneysel doğrulanması genellikle malzemenin kırılma indisinin dispersiyonu yardımı ile sağlanır. Bu ifadeyi,

$$\begin{aligned} \frac{1}{n^2 - 1} &= \frac{E_o^2 - (\hbar\omega)^2}{E_d E_o} \\ &= \frac{E_o}{E_d} - \frac{(\hbar\omega)^2}{E_d E_o} \end{aligned} \quad (4.43)$$

Çizelge 4.1 Seçilmiş bazı malzemeler için dispersiyon parametreleri.

Malzeme	E_o (eV)	E_d (eV)	β (eV)
Tek anyon içeren, magnetik olmayan kristaller			
LiF	17,1	14,9	0,31
NaF	15,0	11,3	0,24
KF	14,8	12,3	0,26
KCl	10,5	12,3	0,26
NaCl	10,3	13,6	0,28
CsCl	10,6	17,1	0,27
TlBr	5,3	21,7	0,27
CaF ₂	15,7	15,9	0,25
AgCl	7,4	22	0,20
CuCl	8,3	18,6	0,26
CdS	4,9	20,4	0,32
ZnS	6,15	25,2	0,39
ZnO	6,4	17,1	0,27
MgO	11,3	22	0,23
CaO	9,9	22,6	0,24
Al ₂ O ₃	13,4	27,5	0,29
TeO ₂	6,24	23,2	0,24
BaTiO ₃	5,63	24,0	0,25
MgAl ₂ O ₄	12,1	23,3	0,27
TiO ₂	5,24	25,7	0,27
ZnWO ₄	7,46	26,0	0,27
SiO ₂	13,6	18,3	0,29
CaWO ₄	9,15	23,3	0,36
SrMoO ₄	8,6	21,3	0,33
CdTe	4,13	25,7	0,40
GaAs	4,46	33,5	0,35
GaP	4,46	36,0	0,38
β -SiC	7,6	42	0,33
C	10,9	49,7	0,39
Si	4,0	44,4	0,35
Ge	2,7	41	0,32
Magnetik Kristaller			
EuO	2,46	9
EuS	4,0	14
EuSe	4,3	18
EuTe	4,3	21
Sıvılar			
H ₂ O	13,0	9,9
CS ₂	6,9	10,7
CCl ₄	11,2	11,2
C ₅ H ₁₂ (pentan)	10,6	8,3
C ₆ H ₆ (benzen)	8,9	10,5
C ₆ H ₅ OH (fenol)	8,6	11,1
CH ₃ OH (metil alkol)	12,5	9,3
C ₂ H ₅ OH (etil alkol)	10,5	10,7

şeklinde yazmak mümkündür. Dolayısıyla herhangi bir madde için $1/(n^2 - 1) \sim (\hbar\omega)^2$ grafiği çizilecek olursa, bir doğrusal değişim gözlenir ve bu doğrunun $1/(n^2 - 1)$ eksenini kestiği nokta E_o/E_d , eğimi ise $1/E_d E_o$ değerlerini verecektir. Bu iki grafiksel değer yardımı ile E_o ve E_d değerleri ve Denk.(4.40) ile de β parametresi elde edilebilir.

Çok uzun dalgalılarına gidildikçe örgü titreşimlerinin kırılma indisine negatif katkısından dolayı lineerlikten pozitif eğrilikli bir sapma gözlenir. Benzer şekilde kısa dalgalılarında da exciton soğurması nedeniyle negatif eğrilikli bir sapma ortaya çıkabilir. En büyük sapmalar, CdS de gözleendiği gibi, band kenarı altında güçlü exciton piklerinin varlığı durumunda görülür. Ancak buna rağmen, hemen hemen tüm malzemelerde, E_o ve E_d nin deneysel tayinine yetecek kadar geniş bir doğrusal bölge gözlenmektedir.

Banddan banda geçişlerin dispersiyona katkısı yanında, daha önce belirtildiği gibi, band-içi geçişlerin (serbest taşıyıcı soğurması) ve optik fonon geçişlerinin de katkısının belirlenmesi amacıyla iki-rezonanslı Sellmeier dispersiyon ifadesi kullanılabilir. Bu dispersiyon bağıntısı,

$$n^2(\omega) - 1 = \frac{E_d / E_o}{\left[1 - (\hbar\omega / E_o)^2\right]} - S \frac{(2\pi\hbar c)^2}{(\hbar\omega)^2} \quad (4.44)$$

biçimindedir (Herrmann ve ark. 1992). Bu ifadede eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim, Wemple ve diDomenico modelindeki sönümsüz tek osilatör dispersiyon terimidir ve valans band ile iletim bandı arasındaki bandlararası geçişlere karşılık gelir. İkinci terim ise, hem serbest taşıyıcı soğurması hem de fonon süreçlerini tanımlayan dispersiyon terimidir. Bu ifadedeki S niceliği,

$$S = S_{fe} + S_{iv} = \frac{\epsilon_\infty}{4\pi^2 c^2} \left[\frac{Nq^2}{\epsilon_o \epsilon_\infty m^*} + \left(1 + \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s}\right) \omega_{LO}^2 \right] \quad (4.45)$$

biçiminde verilir. S_{fe} , serbest taşıyıcı soğurması, S_{iv} ise örgü titreşim soğurması terimleridir. ϵ_∞ yüksek frekans dielektrik sabiti, ϵ_s statik (frekanstan bağımsız veya düşük frekans) dielektrik sabiti, m^* serbest taşıyıcı etkin kütlesi, N serbest taşıyıcı yoğunluğu, ω_{LO} ise boyuna optik örgü titreşim fononlarının frekansıdır. Köşeli

parantez içerisindeki ilk terim, $\omega_p^2 = Nq^2 / \epsilon_0 \epsilon_\infty m^*$ şeklinde serbest taşıyıcılar için plazma frekansı olarak adlandırılır. Denk.(4.45) ten görüldüğü gibi S_{fe} terimi N serbest taşıyıcı yoğunluğu ile değişmektedir. Dolayısıyla yarıiletkenlerde optik dielektrik sabitinin (ve dolayısıyla kırılma indisinin) sadece foton enerjisine değil aynı zamanda malzemenin katkı durumuna da bağlılık göstermesi beklenir.

Bu tip iki rezonanslı bir dispersiyon ifadesi kullanıldığında uygulanacak yöntem, elde edilen deneysel kırılma indisi sonuçlarının Denk.(4.44) biçiminde bir ifadeye uydurulması ve bu eğri uydurma sonucunda birtakım parametrelerin ampirik olarak elde edilmesidir.

Tek osilatör parametreleri E_0 ve E_d ile, dielektrik sabitinin sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$ spektrumu arasında basit bir ilişki kurmak mümkündür. Bilindiği gibi dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları birbirine,

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4.46)$$

şeklinde KKT dönüşümü ile bağlıdır. Bu ifade,

$$n^2(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega')}{\omega'} \frac{d\omega'}{1 - \omega^2/\omega'^2} \quad (4.47)$$

biçiminde de yazılabilir. Bu ifade ω^2 nin kuvvetlerine göre seriye açılırsa,

$$n^2(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega')}{\omega'} \left[1 + \frac{\omega^2}{\omega'^2} + \frac{\omega^4}{\omega'^4} + \frac{\omega^6}{\omega'^6} + \dots \right] d\omega'$$

veya \hbar ile çarpılıp düzenlenirse,

$$n^2(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \epsilon_2(\omega') \left[\frac{1}{\hbar\omega'} + \frac{\hbar^2\omega^2}{\hbar^3\omega'^3} + \frac{\hbar^4\omega^4}{\hbar^5\omega'^5} + \frac{\hbar^6\omega^6}{\hbar^7\omega'^7} + \dots \right] d(\hbar\omega') \quad (4.48)$$

elde edilir. Diğer taraftan Wemple ve diDomenico modelindeki dispersiyon ifadesine geri dönülecek olursa (Denk.4.41), bu ifade

$$n^2(\omega) - 1 = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (\hbar\omega)^2} = \frac{E_d}{E_0} \left(1 - \frac{(\hbar\omega)^2}{E_0^2} \right)^{-1} \quad (4.49)$$

biçiminde yeniden yazılabilir. Benzer şekilde E_0^2 nin kuvvet serisine açılacak olursa,

$$n^2(\omega) - 1 = \frac{E_d}{E_0} \left\{ 1 + \frac{(\hbar\omega)^2}{E_0^2} + \frac{(\hbar\omega)^4}{E_0^4} + \frac{(\hbar\omega)^6}{E_0^6} + \dots \right\} \quad (4.50)$$

elde edilir. Denk.(4.50) ile (4.48) birbirine eşit olup, aynı mertebeli terimler arasında bir karşılaştırma yapmak mümkündür. Bu karşılaştırma, $\varepsilon_2(\omega)$ spektrumundaki enerjiye bağımlılığı tanımlayan ve r inci moment için,

$$M_r = \frac{2}{\pi} \int \varepsilon_2(E) E^r dE \quad (4.51)$$

biçiminde ifade edilebilen moment integralleri yardımıyla gerçekleştirilebilir (Wemple ve diDomenico 1971). Karşılaştırma sonucu,

$$M_{-1} = \frac{E_d}{E_0} \quad (4.52)$$

$$M_{-3} = \frac{E_d}{E_0^3} \quad (4.53)$$

ve bu iki denklemden dispersiyon parametreleri,

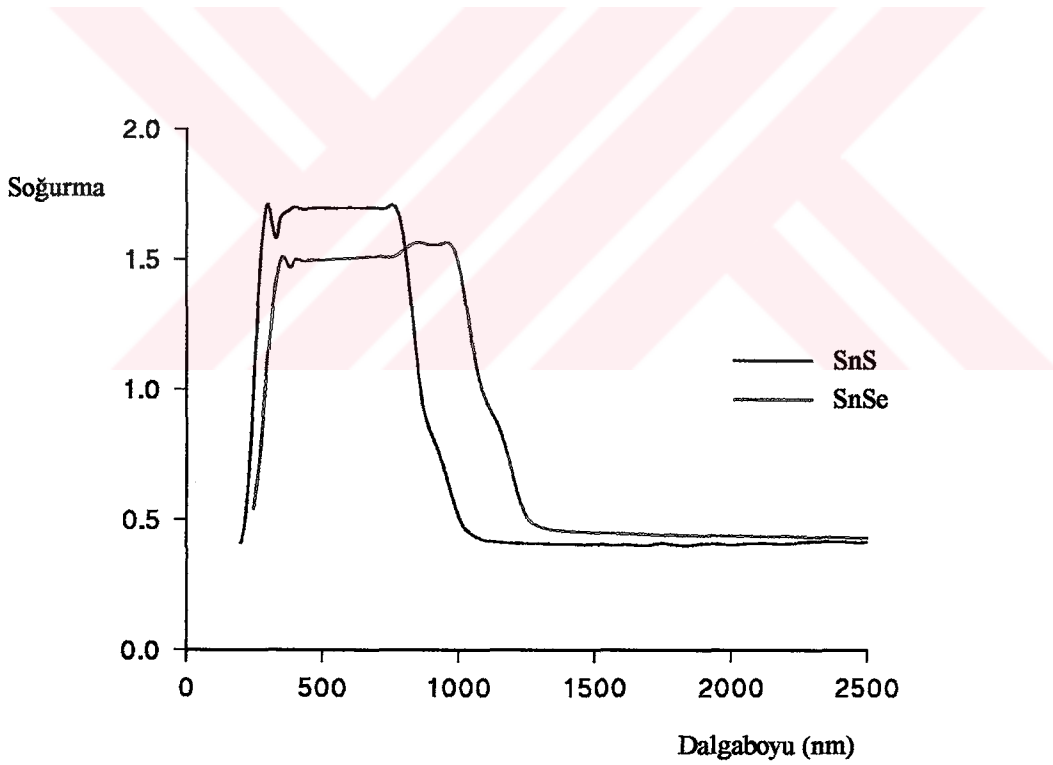
$$E_0^2 = \frac{M_{-1}}{M_{-3}} \quad (4.54)$$

$$E_d^2 = \frac{M_{-1}^3}{M_{-3}} \quad (4.55)$$

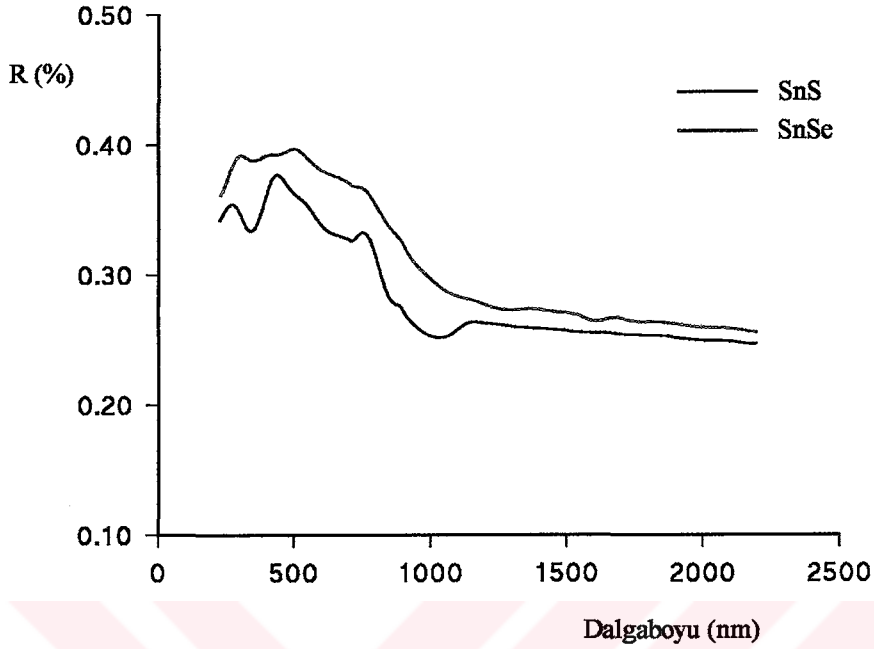
şeklinde moment integrallerine bağlı olarak elde edilebilir. Bu parametreleri daha yüksek mertebeli moment integrallerine bağlı olarak da ifade etmek mümkündür.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada incelenen numunelerin soğurma ve yansımaya spektrumları, Kesim 4.2 de belirtildiği şekilde, Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Fakültesindeki Jasco Model V-570 tipi UV/VIS/NIR spektrofotometre ile alınmış olup, her iki numune için elde edilen soğurma spektrumları Şekil 5.1 de, yansımaya spektrumları ise Şekil 5.2 de verilmiştir. Soğurma ölçümleri 200-2500 nm aralığında, yansımaya ölçümleri ise 220-2200 nm aralığında, 4 nm adımlar ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1 SnS ve SnSe için soğurma ölçüm sonuçları.



Şekil 5.2 SnS ve SnSe için yansıtma ölçüm sonuçları.

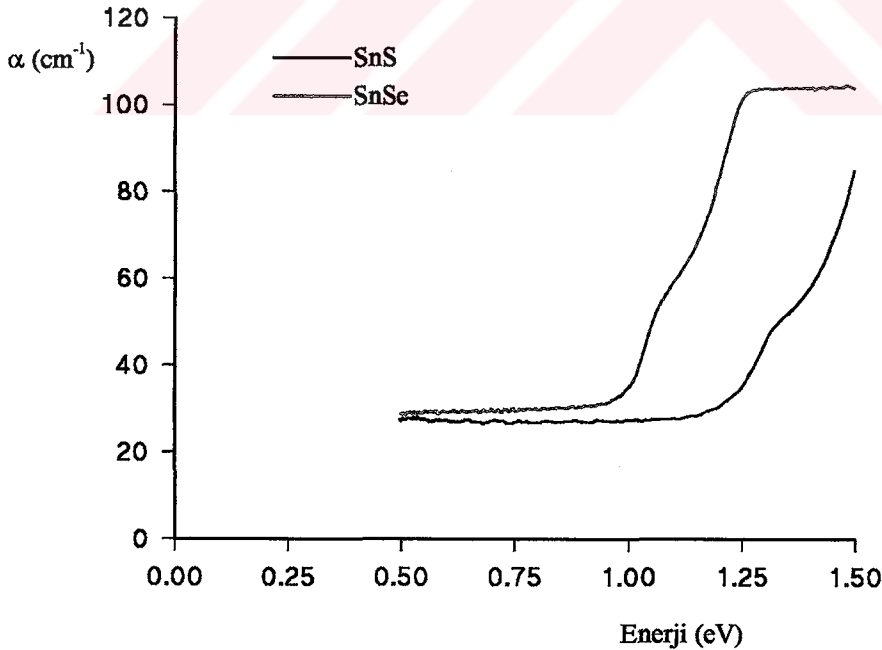
Şekil 5.1 den de görüldüğü gibi, her iki numune için de soğurma ölçümlerinde, optik band kenarının altından başlayan ve tüm ölçüm aralığı boyunca devam eden uzun bir kuyruk gözlenmiştir. Bir çeşit taban oluşturan bu kuyruk, Elkorashy (1986,1988) tarafından soğurmaya bandlararası geçiş dışındaki geçişlerin oluşturduğu bir katkı olarak değerlendirilmiş ve bandlararası geçişlere karşılık gelen soğurmanın elde edilmesinde bu kuyruğun toplam soğurmada çıkarılması gerektiği ifade edilmiştir. Soğurma spektrumlarında malzemelerin optik band kenarları oldukça belirgin biçimde görülmektedir. Her iki malzemede band kenarı çıkışında gözlenen küçük omuz şeklindeki şişkinlik ise safsızlık soğurmasından kaynaklanmaktadır.

Band kenarındaki ani yükselme dışında hem SnS hem de SnSe'nin soğurma spektrumları genellikle monoton ve yapısız bir değişim göstermektedir. Aynı durum az çok yansıtma spektrumlarında da söz konusudur ve yansıtma enerji ile monoton şekilde artmaktadır (Şekil 5.2).

Spektrumlarda gözlenen bir diğer ilgi çekici özellik, SnS ve SnSe için elde edilen ölçümlerin birbirine oldukça benzer oluşudur. Bu malzemeler izomorf (eş kristal yapıda) olduklarından bu benzerlik normal, hatta beklenen bir durumdur.

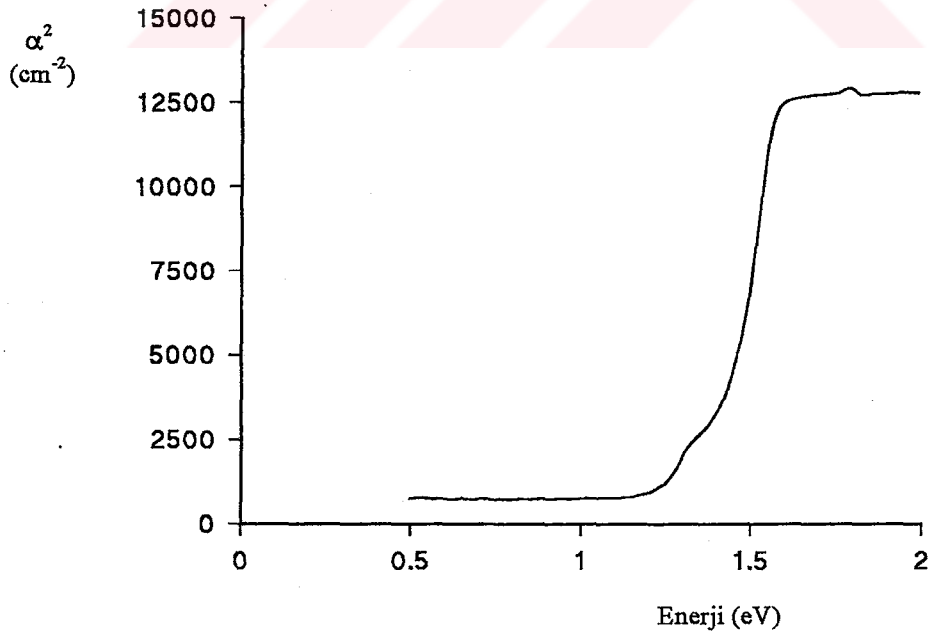
5.1. Geçiş Enerjileri

Hem SnS hem de SnSe'nin indirekt band aralıklı yarıiletken oldukları bilinmektedir. Dolayısıyla bu malzemelerde band kenarındaki ilk optik geçişin fonon destekli indirekt bir geçiş olması beklenir. Ancak indirekt geçişlere ek olarak, band kenarı yakınında direkt geçişler de söz konusudur. Şekil 5.3'de SnS ve SnSe için soğurma katsayısının enerjiyle değişimi verilmektedir. Temel elektronik geçişlerin birçoğu optik band kenarı civarında gerçekleştiğinden sadece bu bölgeyi içeren 0,5-1,5 eV aralığındaki değişim gösterilmiştir.

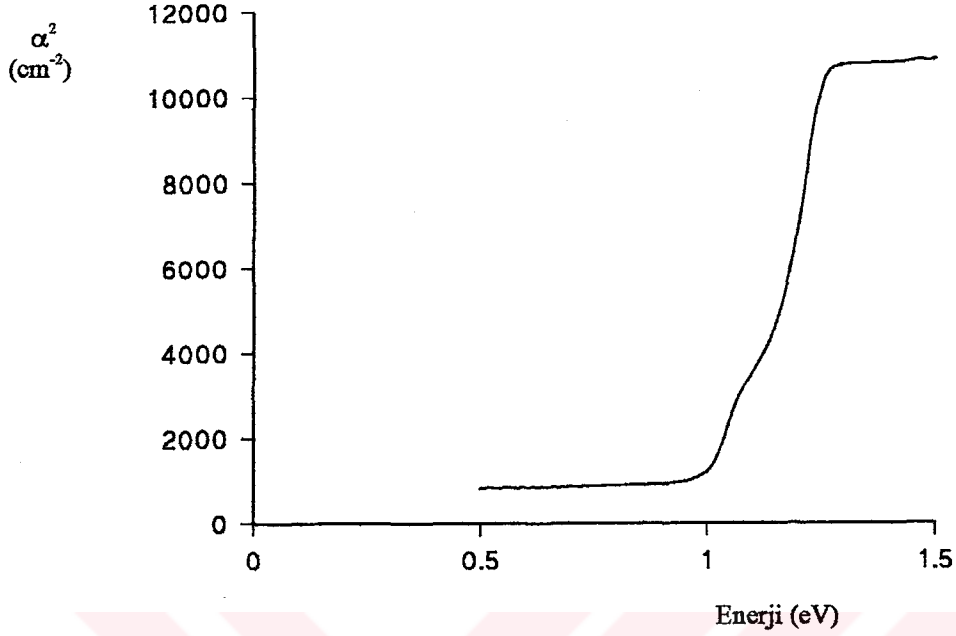


Şekil 5.3 SnS ve SnSe için soğurma katsayısının enerjiyle değişimi.

Direkt geçişlerin belirlenmesi amacıyla soğurma katsayısının karesi, α^2 nin enerjiyle değişimi hesaplanmış ve sonuçlar, SnS için Şekil 5.4'de, SnSe içinse Şekil 5.5'te ayrı ayrı verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi her iki numune için de soğurma kenarında belirgin bir lineer bölge vardır. Hatırlanacağı üzere, eğer bir malzemede direkt optik geçişler söz konusu ise, $\alpha^2 \sim hv$ grafiğinde bu şekilde bir lineer bölgenin oluşması beklenir. Dolayısıyla gerek SnS gerekse SnSe için band kenarı yakınında bir direkt geçişin oluştuğunu söylemek mümkündür ve bu geçişin enerjisi, lineer bölgelerin hv eksenine ekstrapole edilmesi ile bulunabilir. Bu şekilde hesaplanan direkt geçiş enerjileri, SnS için 1,40 eV ve SnSe için 1,09 eV dur. SnS için bulunan değer Çizelge 2.1 de verilen direkt geçiş enerjileri ile karşılaştırılacak olursa, Çizelgede Lukes ve ark. (1982) tarafından verilen \vec{a} kutuplanma doğrultusu için 1,30 ve \vec{b} kutuplanma doğrultusu için 1,59 eV luk enerjilerin bir ortalaması olduğu görülür ki bu çalışmada herhangi bir kutuplanma doğrultusuna göre ölçüm yapılmadığından bulunan değerlerin \vec{a} ve \vec{b} değerlerinin bir ortalaması olması son derece normaldir. SnSe için bulunan 1,09 eV değeri ise, yine Çizelge 2.1 deki Lukes ve ark.'nın (1986) \vec{b} doğrultusu için belirttikleri 1,05 değeri ile uyum içindedir.

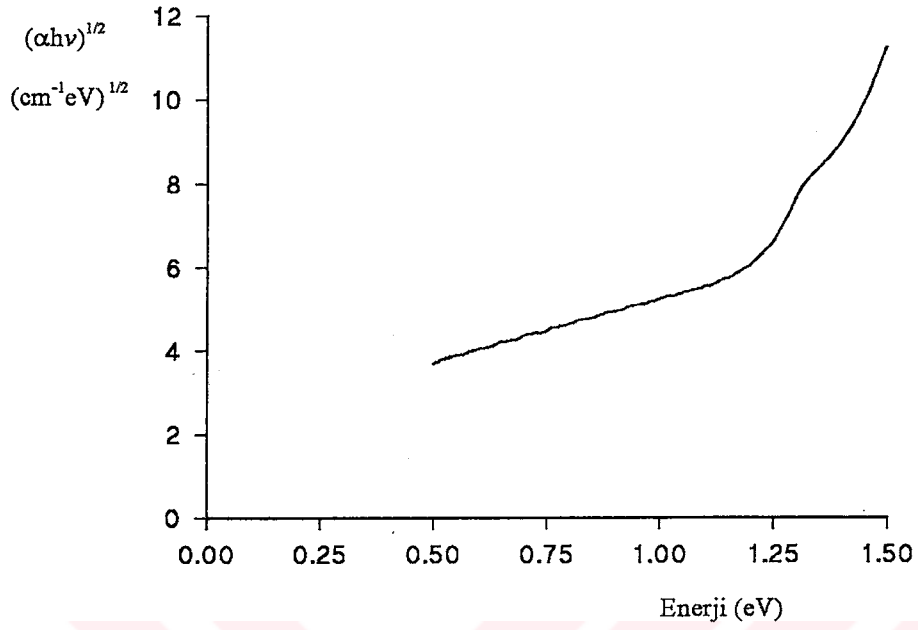


Şekil 5.4 SnS için soğurma katsayısının karesinin enerjiyle değişimi.

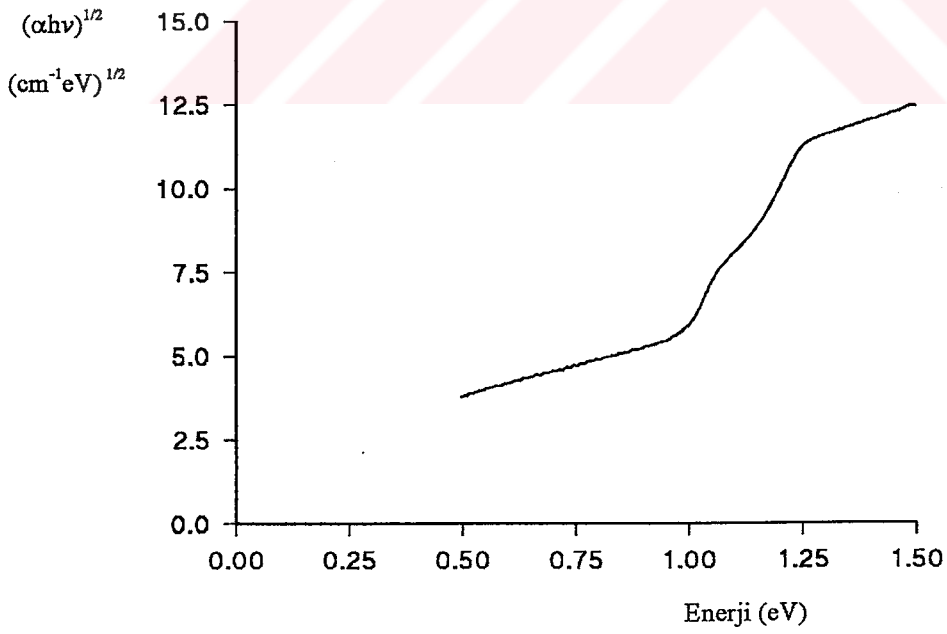


Şekil 5.5 SnSe için soğurma katsayısının karesinin enerjiyle değişimi.

İndirekt band aralıklı malzemeler olmaları nedeniyle SnS ve SnSe de indirekt geçişlerin ve fonon enerjilerinin belirlenmesi büyük bir öneme sahiptir. Bu amaçla ilk olarak deneysel soğurma katsayısı verileri yardımı ile, her iki numune için $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ grafikleri çizilmiştir. Şekil 5.6 da SnS ve 5.7 de SnSe için verilen bu değişimler incelenecek olursa, direkt geçişlerdeki gibi basitçe lineer bölgelerin enerji eksenine ekstrapole edilmesi ile geçiş enerjilerinin bulunamayacağı açıkça görülebilir. Herşeyden önce bu malzemelerde band kenarındaki indirekt geçişlerde en az iki fononun ışın içine girdiği bilinmektedir (Lambros ve ark. 1973, Elkorashy 1986). Bunun bilinmediği kabul edilse bile, normal tek fonon katkılı indirekt geçişlerde gözlenen değişimden (Şekil 4.2) oldukça farklı bir grafiksel yapı ortaya çıkmıştır ve bu malzemelerin soğurma spektrumunda gözlenen band kenarının altındaki uzun kuyruk, burada da oldukça geniş bir lineer bölgeye neden olmuştur. Tüm bu nedenlerden dolayı, Lambros ve ark.'nın (1976) deneysel verilerin grafiksel türevi yöntemini uygulamakta yarar olacağı düşünülmüştür.



Şekil 5.6 SnS için $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ grafiği.



Şekil 5.7 SnSe için $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ grafiği.

Bu amaçla Şekil 5.6 ve 5.7 de görülen deneysel $(\alpha hv)^{1/2}$ verileri üzerinde, $\partial(\alpha hv)^{1/2} / \partial(hv)$ türev işlemi gerçekleştirilmiş olup sonuçlar SnS için Şekil 5.8, SnSe içinse Şekil 5.9 da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi her iki numune için (özellikle SnS için) belirgin biçimde basamaklı bir yapı ortaya çıkmıştır. Bu basamak enerjileri ve bunlar yardımı ile

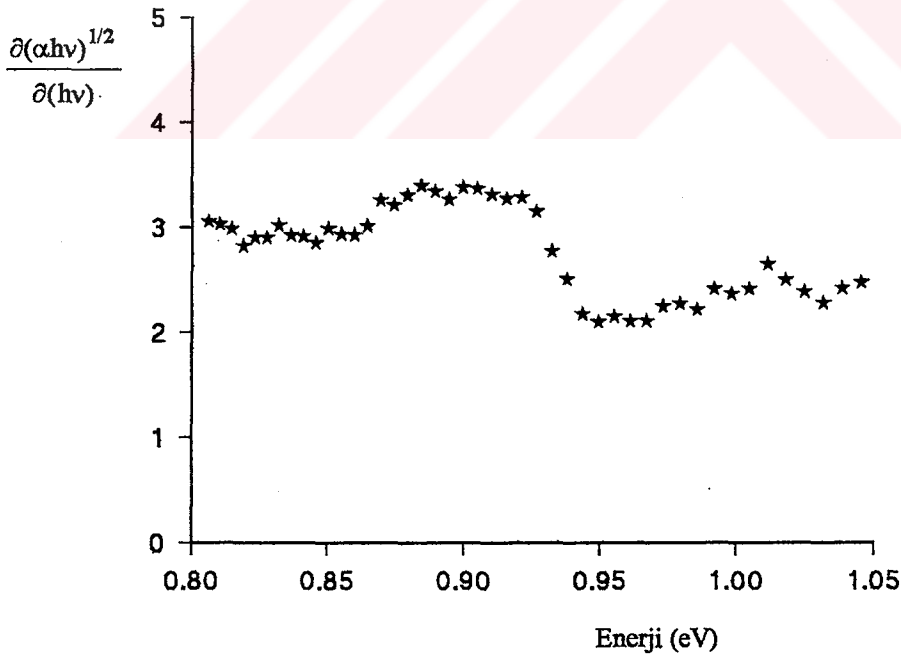
$$E_g = \frac{E_0 + E_3}{2} = \frac{E_1 + E_2}{2} \quad (5.1)$$

ve

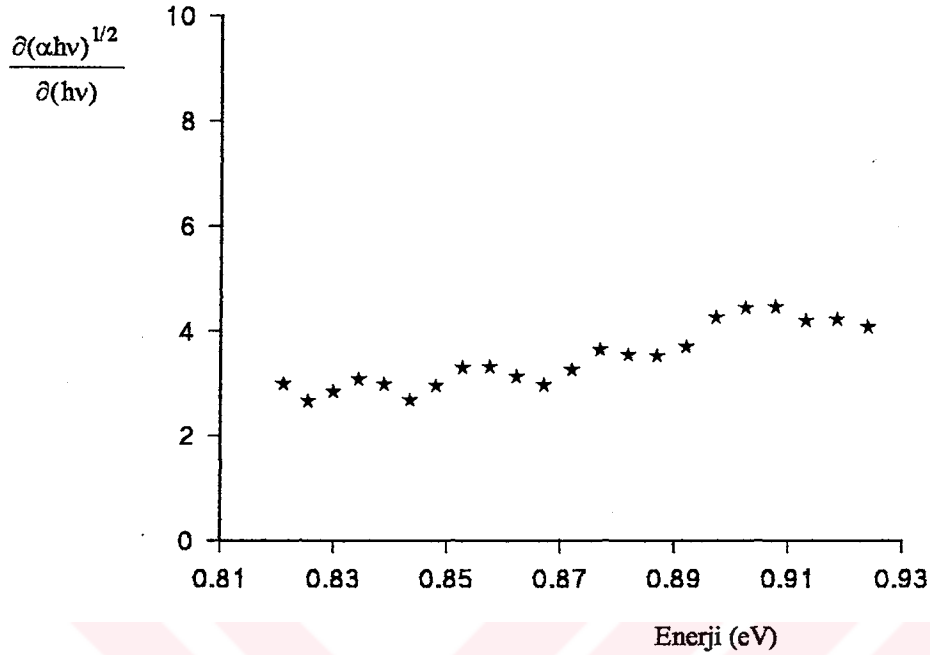
$$E_{p1} = \frac{E_2 - E_1}{2} \quad (5.2)$$

$$E_{p2} = \frac{E_3 - E_0}{2}$$

ifadelerinden bulunan $E_{g(ind)}$ indirekt band enerjisi ve E_{pi} fonon enerjileri Çizelge 5.1 de verilmektedir.

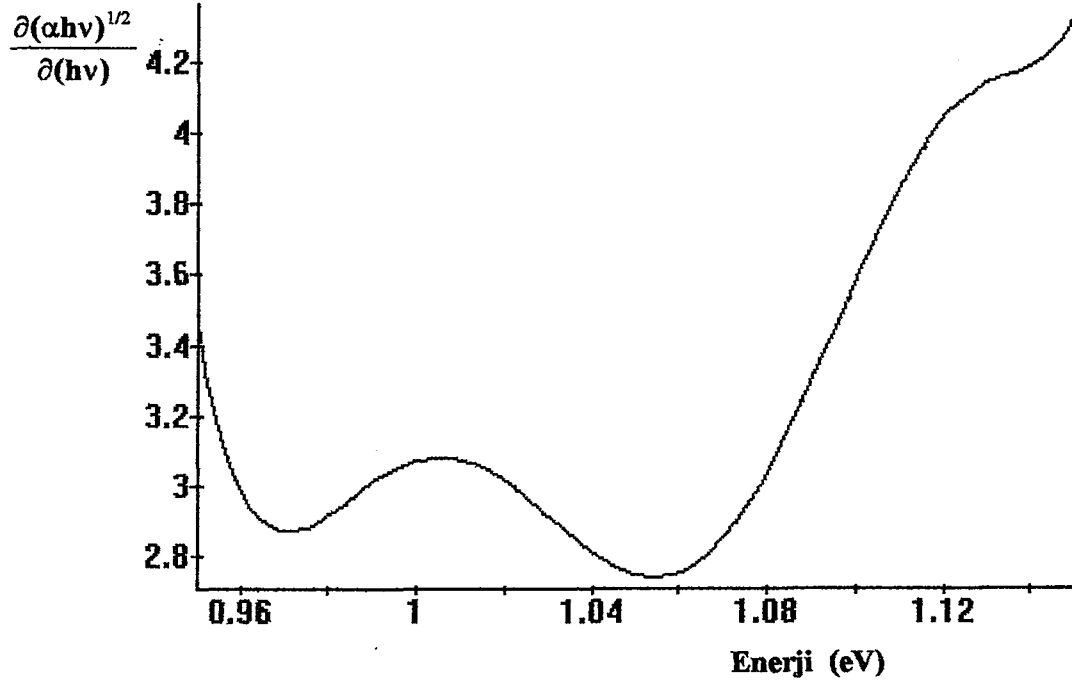


Şekil 5.8 SnS için $\partial(\alpha hv)^{1/2} / \partial(hv) \sim hv$ değişimi

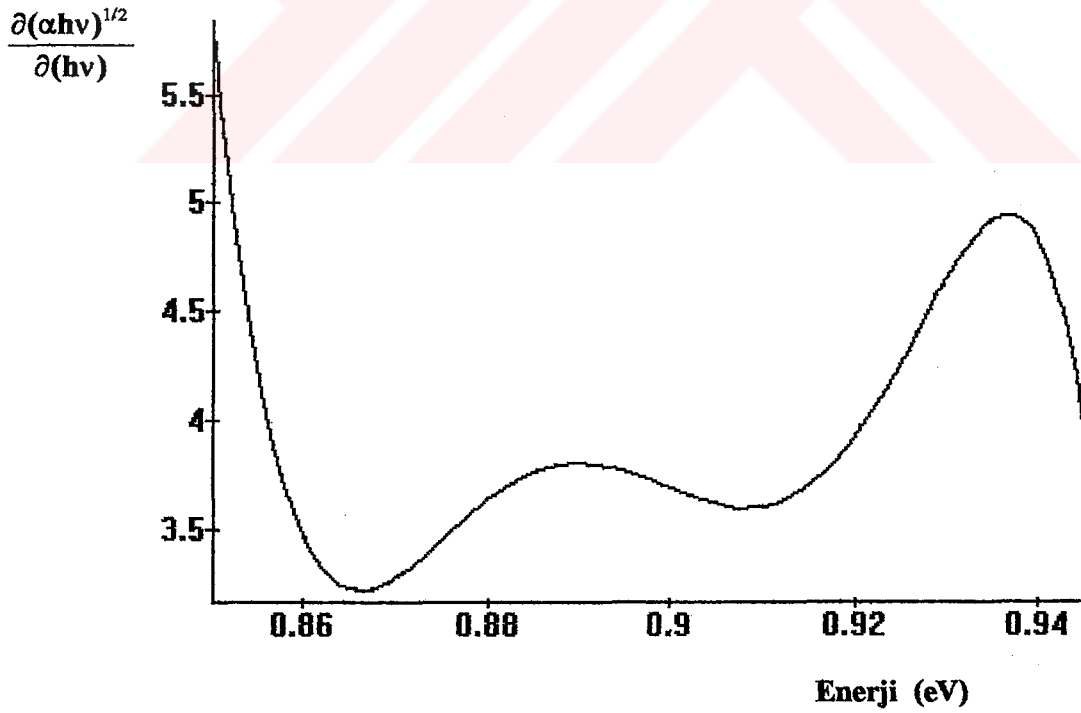


Şekil 5.9 SnSe için $\frac{\partial(\alpha hv)^{1/2}}{\partial(hv)} \sim hv$ değişimi

Doğrudan deneysel $(\alpha hv)^{1/2}$ verileri üzerinde gerçekleştirilen bu grafiksel türev işlemi yanında, söz konusu verilere bir eğri uydurulması ve ardından analitik türev işlemi sonucunda da söz konusu enerjileri belirlemek mümkündür. Bunun için ilk olarak, Şekil 5.6 ve 5.7 de verilen deneysel $(\alpha hv)^{1/2}$ verilerine yüksek mertebeli değişik polinomlar uydurulmaya çalışılmış ve her iki numune için de en iyi sonuç 17 inci dereceden bir polinom için elde edilmiştir. Daha sonra bu polinomların türevleri alınarak incelenen enerji aralığında grafiğe geçirilmişlerdir. Bu şekilde her iki numune için elde edilen türev eğrileri SnS için Şekil 5.10 da, SnSe içinse 5.11 de verilmektedir. Bulunan grafikler, deneysel verilerin doğrudan grafiksel türevleri sonucu elde edilen basamaklı yapıdan farklıdır. Ancak bu türev eğrilerde de basamaklı grafiklerdeki yükselme noktalarına benzer şekilde türev dönüm noktaları vardır ve bu dönüm noktalarından ilgili enerji değerleri belirlenebilir. Bu şekilde türev dönüm noktalarından bulunan enerji değerleri ve bunlara dayalı olarak elde edilen indirekt enerji aralığı ve fonon enerjileri Çizelge 5.1 de verilmiştir.



Şekil 5.10 SnS için $(\alpha h\nu)^{1/2}$ verilerine uydurulan polinomun enerjiye göre türevi.



Şekil 5.11 SnSe için $(\alpha h\nu)^{1/2}$ verilerine uydurulan polinomun enerjiye göre türevi.

Çizelge 5.1 I. Deneysel verilerin doğrudan grafiksel türevi ile bulunan enerji değerleri ve II. Deneysel sonuçlara bir eğri uydurularak, bu eğrinin türevinden bulunan enerji değerleri. Tüm enerjiler eV birimindedir.

	I	II	I	II
	SnS		SnSe	
E_0	0,866	0,970	0,843	0,866
E_1	0,930	1,006	0,867	0,889
E_2	0,989	1,054	0,892	0,908
E_3	1,047	1,126	0,924	0,936
E_g	0,958	1,039	0,882	0,900
E_{p1}	0,090	0,077	0,040	0,035
E_{p2}	0,029	0,024	0,012	0,010

Çizelge 5.1 de yukarıda açıklanan her iki yöntemle de elde edilmiş enerji değerleri verilmektedir. SnSe için bulunan indirekt band aralığı enerjileri, Elkorashy'nin (1986,1989) belirttiği değerler ile uyum içindedir. Elkorashy (1989), SnSe için \vec{a} doğrultusunda 0,949 eV, \vec{b} doğrultusunda ise 0,900 eV değerleri belirtmiştir. Burada II. yöntemle bulunan değer, \vec{b} için verilen değer aynısıdır. Ayrıca ilk yöntemle bulunan 0,882 değeri ise, Çizelge 2.1 de de görüldüğü gibi, Parenteau ve Carlone'nin (1989) SnSe için \vec{a} doğrultusunda belirttikleri 0,898 değerine oldukça yakındır. Yine SnSe için bulunan fonon enerjileri, Elkorashy (1986, 1989) tarafından \vec{a} doğrultusu için 54 ve 20 meV ve \vec{b} için 45 ve 22 meV olarak belirtilen değerlere göre daha küçük bulunmuştur. Bunun en olası nedeni, buradaki ölçümlerin kutuplanmamış ışık ile gerçekleştirilmiş olmasıdır. Kutuplanmış ışık örgü titreşimleri ile çok daha güçlü rezonansa gireceğinden, sürece katılan fonon enerjilerinin daha büyük olması normaldir.

SnS için bulunan değerlerde de benzer bir uyum söz konusudur. Lambros ve ark. (1973) SnS için, \vec{a} ve \vec{b} doğrultularında sırasıyla 1,142 ve 1,095 eV luk indirekt band aralıkları ortaya atmışlardır. Bunlardan \vec{b} için olanı, Çizelge 5.1 deki II. yöntemle bulunan değere oldukça yakındır. Ayrıca çizelgedeki bu 1,039 eV luk değer, Parenteau ve Carlone'nin (1989) \vec{a} ve \vec{b} için belittikleri 1,076 eV ve 1,049 eV değerlerinin her ikisi ile de uyum içindedir. Fonon enerjileri içinse yukarıdaki tartışma

burada da geçerli olup, bulunan değerler literatürdeki fonon enerjilerinden genellikle daha küçüktür. Örneğin Lambros ve ark.'nın (1973) \bar{a} ve \bar{b} için belirttikleri 33 (veya 38) ve 82 (veya 113) meV civarındaki fonon enerjileri ile karşılaştırıldığında, özellikle birinci yöntemle bulunan enerjilerin biraz daha iyi uyum sağladıkları, ancak ikinci yöntemle bulunan enerjilerin küçük olduğu görülmektedir.

5.2. Kramers-Kronig Analizi Sonuçları

Katı numunelerin yansıma spektrumlarının analizinde yaygın biçimde kullanılan Kramers-Kronig dönüşümü, her iki numunenin yansıma spektrumlarına uygulanmış ve oldukça uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu amaçla ilk olarak numunelerin yansıma dataları, bir bilgisayar yardımı ile ve

$$\theta(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_{\omega_a}^{\omega_b} \frac{\ln[R(\omega')]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (5.3)$$

dönüşüm ifadesi kullanılarak sayısal integrasyona tabi tutulmuş, bu integral işlemi sonucunda her dalgaboyu değeri için yansımada oluşan $\theta(\omega)$ faz değişimleri hesaplanmıştır. Ancak, Kesim 4.4'de de anlatıldığı gibi, bu faz değişimleri düzeltilmemiş faz değişimleri olarak bilinir. Çünkü teoride faz dönüşüm integrali sıfır ile sonsuz arasında verilmekle birlikte, burada bulunan fazlar ancak ölçüm sınırları arasındaki değerler için hesaplanmıştır. Dolayısıyla bu fazların bir düzeltmeye tabi tutulması, yani ekstrapolasyon işlemi gerekmektedir. Düzeltilmemiş faz değişimleri SnS için Şekil 5.12'de, SnSe içinse Şekil 5.13'te verilmiştir.

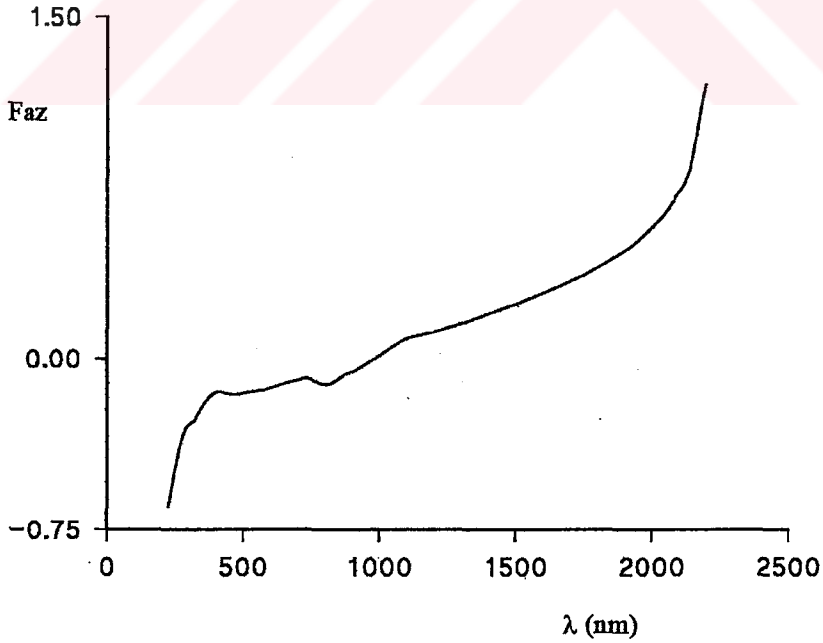
Ekstrapolasyon işlemi için değişik yöntemler kullanmak mümkündür. Ancak burada, Kramers-Kronig dönüşümlerinde yaygın biçimde kullanılan ve Kesim 4.4'de ayrıntılı şekilde anlatılmış olan, Roessler'in (1965,1966) ekstrapolasyon yönteminden yararlanılmıştır. Bu yöntem temelde, ölçüm aralığının dışındaki her iki bölge için, ω_a ve ω_b ölçüm sınırları olmak üzere,

$$A \ln \left| \frac{\omega_a + \omega}{\omega_a - \omega} \right|$$

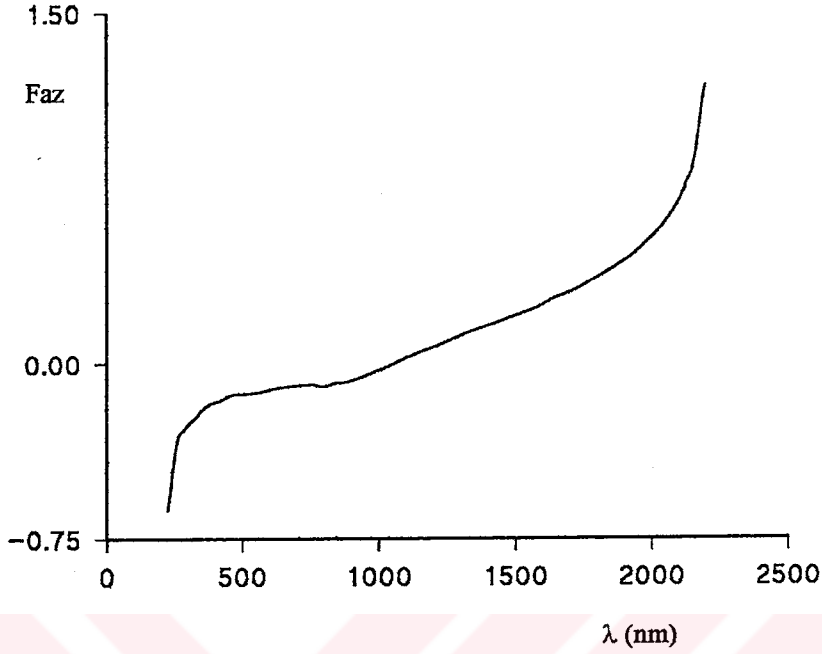
ve

$$B \ln \left| \frac{\omega_b + \omega}{\omega_b - \omega} \right|$$

şeklinde logaritmik bir ekstrapolasyon fonksiyonu kullanımına dayanır. Buradaki A ve B sabitleri ise, seçilen herhangi iki özel ω değeri için oluşturulan iki lineer denklemin çözümünden elde edilir. Toplam faz değişiminin sıfır olmasını sağlama dışında bu frekans çiftinin seçimi için herhangi bir başka teorik sınırlama yoktur. Yani seçilen bu dalgaboyu değerlerinde yansıma ile oluşan toplam faz değişimi (Denk. 4.31) sıfır olmalıdır. Bu şartın ise, prensip olarak malzemelerin soğurma kenarının altındaki enerjilerde sağlanacağı açıktır (Roessler 1965, Tshmel ve Vettegren 1972, Bardwell ve Dignam 1985). Çünkü bu bölge genel olarak soğurmanın minimum veya sıfır olduğu enerjilere karşılık gelmektedir. Ayrıca bu bölgede yansıma spektrumları incelenecek olursa enerjiyle fazla değişmediği (yani yaklaşık sabit olduğu) görülür ki bu, yansıma ile oluşan faz değişimlerinin çok küçük veya sıfır olduğunun bir göstergesidir.



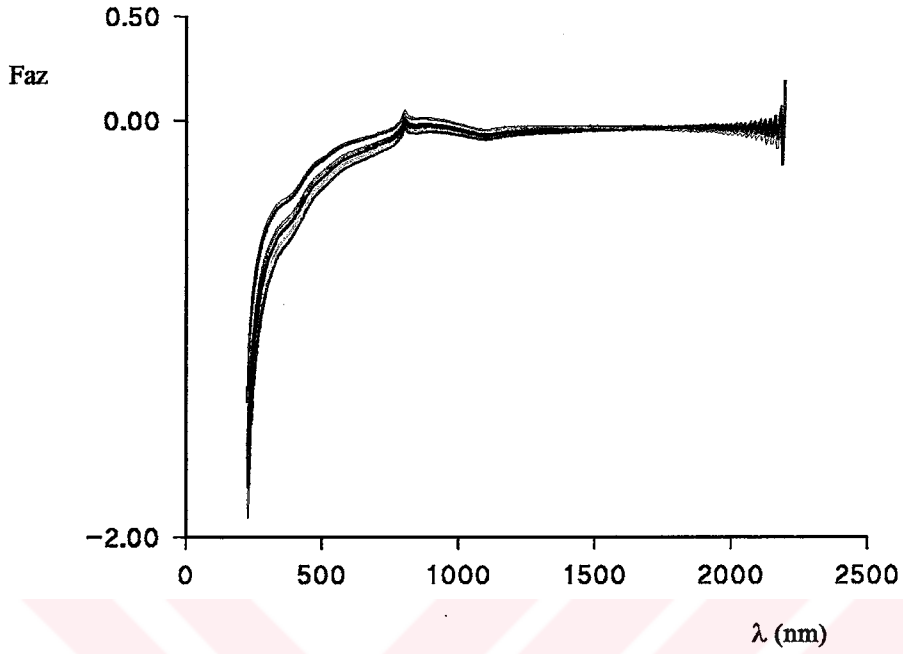
Şekil 5.12 SnS için düzeltilmemiş faz değişimi



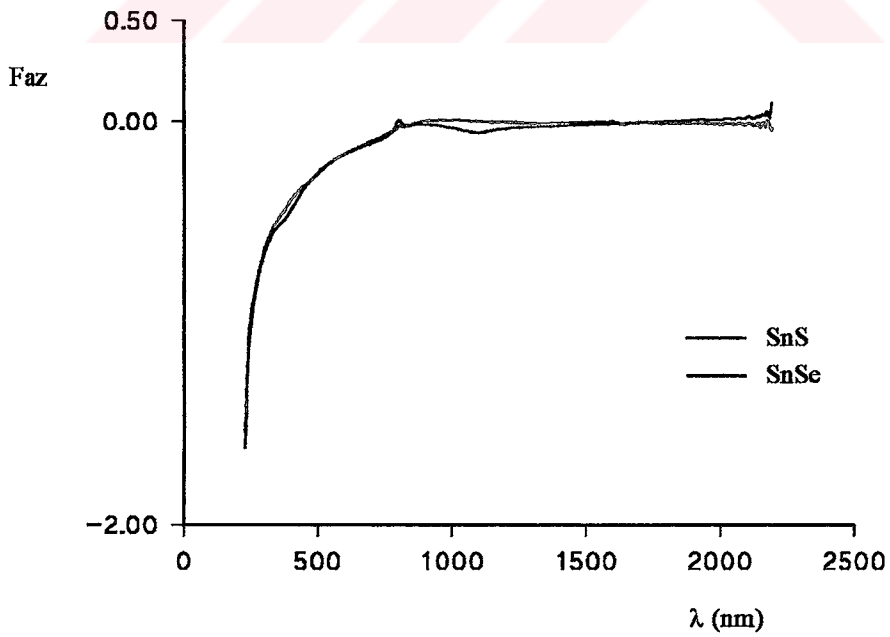
Şekil 5.13 SnSe için düzeltilmemiş faz değişimi

Burada gerek SnS gerekse SnSe için çok değişik dalgaboyu (frekans) çiftleri seçilmiş ve Kramers-Kronig analizi için test edilmiştir. Bu seçilen dalgaboyu çiftleri birbirine ve ölçüm sınırlarına çok yakın olmadığı sürece, elde edilen düzeltilmiş fazların birbirinden çok fazla farklı olmadığı ve hatta birçok dalgaboyu çifti için oldukça benzer faz değişimlerinin ortaya çıktığı görülmüştür. Şekil 5.14 te, örnek olarak SnSe için değişik dalgaboyu çiftlerinin seçimi ile bulunan düzeltilmiş faz grafikleri verilmektedir. Görüldüğü gibi grafiklerin birçoğu temelde aynı biçime ve çok yakın değerlere sahiptir.

Hesaplamalarda kullanılacak düzeltilmiş fazların elde edilmesinde, SnS için $\lambda_1=1600$ nm ve $\lambda_2=2100$ nm çifti seçilmiş ve hesaplamalarda bu çift kullanılmıştır. SnSe içinse daha farklı bir dalgaboyu çifti, $\lambda_1=1740$ nm ve $\lambda_2=1800$ nm seçilmiştir. Şekil 5.15 de SnS ve SnSe numuneleri için, belirtilen dalgaboyu çiftlerinin seçimi ile bulunan düzeltilmiş faz değişimleri verilmektedir.



Şekil 5.14 SnSe için değişik dalgaboyu çiftleri ile bulunan düzeltilmiş fazlar. Siyah eğri 2100,1800, kırmızı 1900,1600, sarı 2000,1600, yeşil 1800,1700, açık mavi 2160,1600 ve koyu mavi 2000,1800 nm dalgaboylarına karşılık gelmektedir.



Şekil 5.15 SnS ve SnSe için KKT analizinde kullanılan düzeltilmiş faz sonuçları

Düzeltilmiş faz değişimlerinin elde edilmesi Kramers-Kronig analizinin en önemli safhası olup, bu fazlar bir kez bulunduktan sonra bunlara bağlı olarak birçok optik parametre kolaylıkla elde edilebilmektedir. Örneğin, malzemelerin temel optik parametrelerinden olan kırılma indisi n ve sönüm katsayısı (veya soğurma indisi) k , Fresnel denklemlerinin bir sonucu olarak bu $\theta(\omega)$ faz değişimleri cinsinden,

$$n = \frac{1 - R}{1 + R - 2\sqrt{R}\cos\theta} \quad (5.4)$$

$$k = \frac{-2\sqrt{R}\sin\theta}{1 + R - 2\sqrt{R}\cos\theta} \quad (5.5)$$

şeklinde ifade edilebilmektedir. Diğer taraftan kompleks bir nicelik olan $\hat{\epsilon}$ dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının,

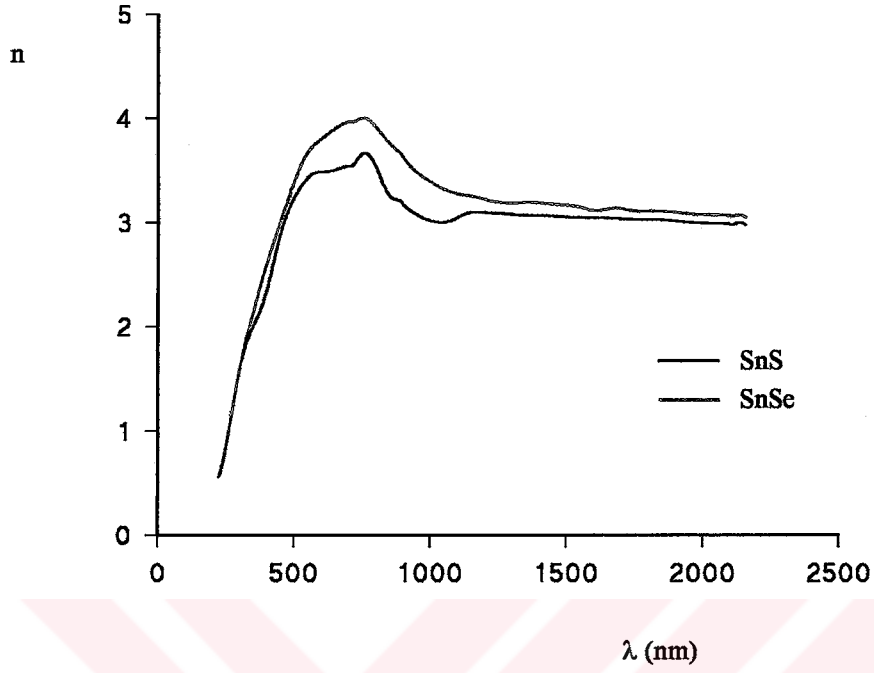
$$\epsilon_r = n^2 - k^2 \quad (5.6)$$

$$\epsilon_i = 2nk \quad (5.7)$$

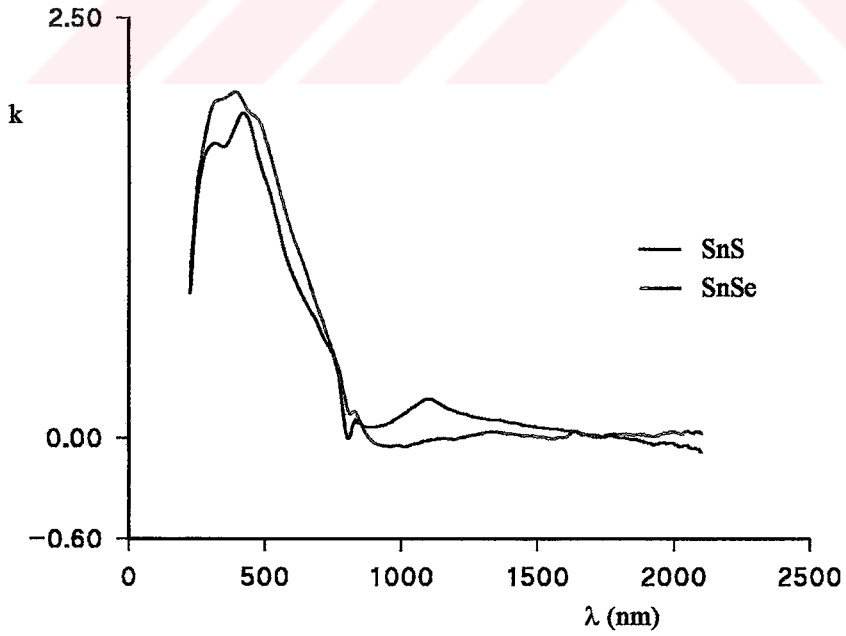
biçiminde n ve k ya bağlı olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla $\theta(\omega)$ faz değişimlerinin bulunması, n , k , ϵ_r ve ϵ_i niceliklerinin hesaplanmasına imkan sağlamaktadır.

Şekil 5.16 ve 5.17 de, Şekil 5.15 deki düzeltilmiş faz değişimlerine dayalı olarak hesaplanan, her iki numune için sırasıyla n kırılma indisi ve k sönüm katsayısı değişimleri görülmektedir. Şekil 5.18 ve 5.19 da ise, yine her iki numune için, n ve k değerleri yardımı ile bulunan ϵ_r ve ϵ_i niceliklerinin enerjiyle değişimi verilmektedir.

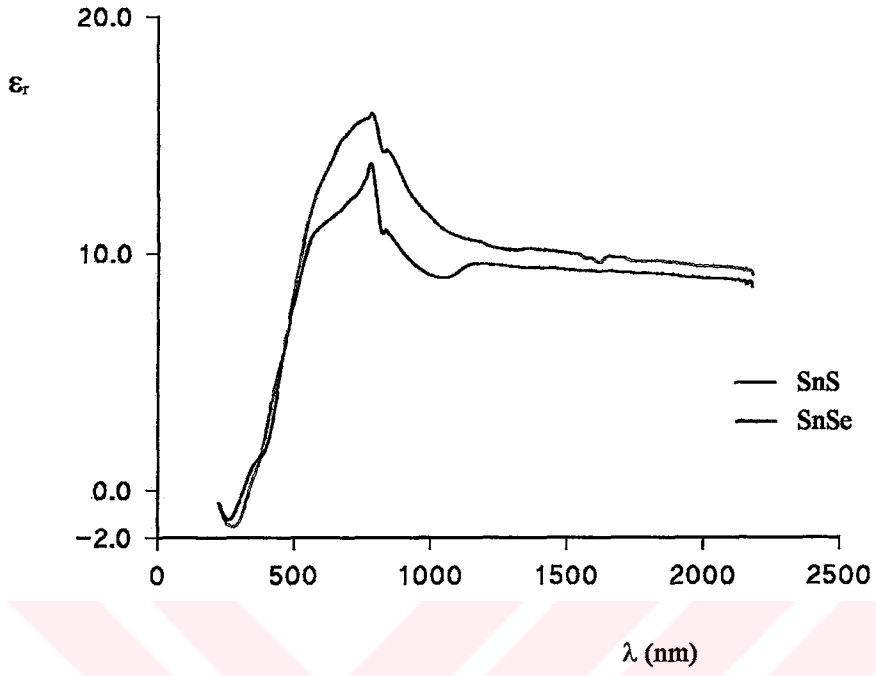
Elde edilen kırılma indisi sonuçları, her iki numune için de n değerinin band aralığı yakınına dek enerjiyle yavaş ve monoton biçimde arttığını, 750 nm civarında bir maksimuma ulaştığını ve daha sonra hızla düşmeye başladığını göstermektedir. Ölçüm aralığının büyük bir bölümünde, yani yaklaşık 1200-2500 nm aralığında (yakın kırmızıötesi bölgede) söz konusu malzemelerin kırılma indisinin yaklaşık sabit ve $n \approx 3$ olduğunu söylemek mümkündür. Kırılma indisindeki esas değişim 220-1200 nm arasındadır ki bu aralık söz konusu malzemelerde temel elektronik geçişlerin çoğunun gerçekleştiği bölgedir. Band kenarı yakınında (750-1200 nm arası) gözlenen düzgün artış, malzemelerdeki soğurma başlangıcının da bir göstergesi olup, gerek Elkorashy (1989), gerekse Lambros ve ark.'nın (1973) sonuçları ile büyük bir uyum içindedir.



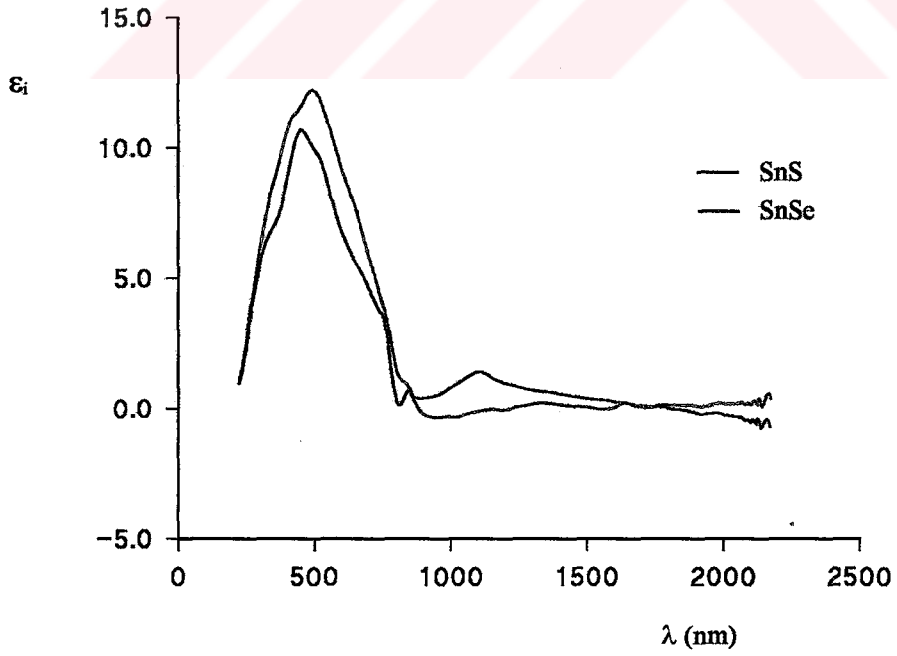
Şekil 5.16 SnS ve SnSe için kırılma indisinin dalgaboyu ile değişimi.



Şekil 5.17 SnS ve SnSe için sönüm katsayısının dalgaboyu ile değişimi.



Şekil 5.18 SnS ve SnSe için dielektrik sabitinin reel kısmının dalgaboyu ile değişimi.



Şekil 5.19 SnS ve SnSe için dielektrik sabitinin sanal kısmının dalgaboyu ile değişimi.

Sönüm katsayısındaki değişme kırılma indisindekiinden biraz daha farklıdır. SnS için k değeri yüksek dalgalarda çok küçük değerlerde olup, dalga boyu azaldıkça yavaş şekilde artmakta ve 1110 nm (1,115 eV) de küçük bir pik yapmaktadır. Bu pikin bir elektronik geçiş karşılık gelmesi muhtemel olup, bulunan değer, Lambros ve ark.'nın (1973) \bar{a} için verdikleri 1,142 eV luk indirekt band aralığına yakındır. Eğri daha sonra tekrar azalmakta, 830 nm (1,48 eV) civarında küçük bir pik daha yaparak, hızla yükselişe geçmektedir. SnS için bulunan k eğrisi maksimuma 425 nm (2,915 eV) civarında ulaşmaktadır. Bu maksimum değer güçlü bir soğurmaya karşılık gelir ve Valiukonis ve ark. (1984) tarafından belirtilen \bar{a} doğrultusundaki 3,06 eV luk direkt geçiş ile ilişkili olduğu tahmin edilmektedir. 320 nm (3,878 eV) de küçük bir omuz şeklinde pik yapan eğri daha sonra hızla düşmektedir. Bu son enerji değeri de yine aynı araştırmacılar tarafından \bar{a} için belirtilen 3,880 eV luk geçişe oldukça yakındır.

SnSe için bulunan k eğrisi biçim olarak SnS için bulunana çok benzerdir. Ancak SnS de 1,115 eV da gözlenen pik burada görülmemektedir. Diğer taraftan 1350 nm (0,920 eV) civarında görülen belirsiz küçük yükselmenin, bir indirekt geçiş karşılık gelmesi kuvvetle muhtemeldir. Eğri, SnS'nin k eğrisi ile aynı noktada yükselmeye başlamakta, ancak 395 nm (3,14 eV) de maksimum değere ulaşmaktadır. Bu ise, Valiukonis ve ark.'nın (1984) \bar{b} için 3,10 eV luk direkt geçiş değerine oldukça yakın bir değerdir.

Malzemelerin ϵ_i spektrumları da elektronik geçişlerin belirlenmesinde oldukça yararlı araçlardır. Her iki numune için elde edilen ϵ_i eğrileri incelenecek olursa, bunların malzemelerin k eğrilerine oldukça benzedikleri görülür. ϵ_i eğrilerinde gözlenen pikler, SnS için 1,115, 1,462 ve 2,753 eV, SnSe içinse 0,919, 1,462 ve 2,505 eV dur. SnS deki 1,115 eV luk pikin (aynı pik k spektrumunda da vardır) yukarıda da belirtildiği gibi bir indirekt geçiş karşılık gelmesi çok kuvvetle muhtemeldir, çünkü bu değer literatürde verilen indirekt enerji aralıklarına (Çizelge 2.1) ve ayrıca soğurma ölçümlerinden bulunan değerlere (Çizelge 5.1) çok yakındır. Aynı şey SnSe için de söylenebilir ve SnSe'nin ϵ_i spektrumunda 1350 nm (0,919 eV) deki pik malzemenin indirekt soğurma band enerjisidir. Yükselme başlamadan hemen

önce, her iki numune için de gözlenen 850 nm (1,462 eV) deki küçük pikler ise, başka bir direkt geçişe işaret etmektedir, ancak bu enerjiye yakın literatürde herhangi bir değer belirtilmemiştir. Muhtemelen bu geçiş, kutuplanmış ışık ile yapılan ölçümlerde görülmeyen veya farklı enerji değerlerinde görülen bir direkt geçiş olabilir. ϵ_1 spektrumlarının maksimumları olan SnS için 2,753 eV ve SnSe için 2,505 eV ise, her ikisi de \vec{b} doğrultusundaki direkt geçiş enerjilerine yakın değerlerdir (Çizelge 5.1). Her iki numune için soğurma ve dielektrik spektrumlarından belirlenen geçiş enerjileri Çizelge 5.2 de verilmiştir.

Çizelge 5.2 SnS ve SnSe için soğurma ve dielektrik spektrumlarından tayin edilen geçiş enerjileri.

Malzeme	Geçiş Enerjisi (eV)
SnS	1,039
	1,115
	1,462
	1,480
	2,753
	2,915
	3,878
SnSe	0,900
	0,919
	0,920
	1,462
	2,505
	3,140

5.3. Dispersiyon Analizi

Birçok maddenin elektronik uyarılma spektrumlarının analizinde yaygın biçimde kullanılan ve katılar için olduğu kadar, birçok sıvı için de oldukça uyumlu sonuçlar veren Wemple ve diDomenico'nun (1969,1970) tek osilatör dispersiyon modeli, her iki numunenin Kramers-Kronig analizinden elde edilen kırılma indisi sonuçlarına uygulanmıştır. Daha önce de belirtildiği gibi bu modelde herhangi bir malzemenin dielektrik sabiti, dolayısıyla kırılma indisi,

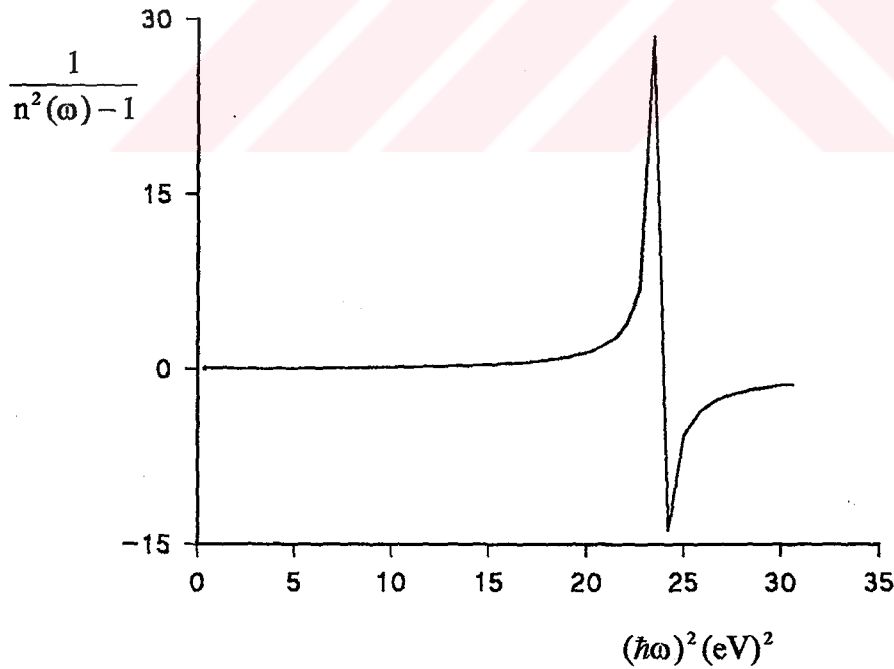
$$\epsilon_1(\omega) - 1 = n^2(\omega) - 1 = \frac{E_d E_o}{E_o^2 - (\hbar\omega)^2} \quad (5.8)$$

şeklinde bir takım dispersiyon parametrelerine bağlı olarak ifade edilmektedir. Bu ifadenin,

$$\frac{1}{n^2(\omega) - 1} = \frac{E_o}{E_d} - \frac{(\hbar\omega)^2}{E_d E_o} \quad (5.9)$$

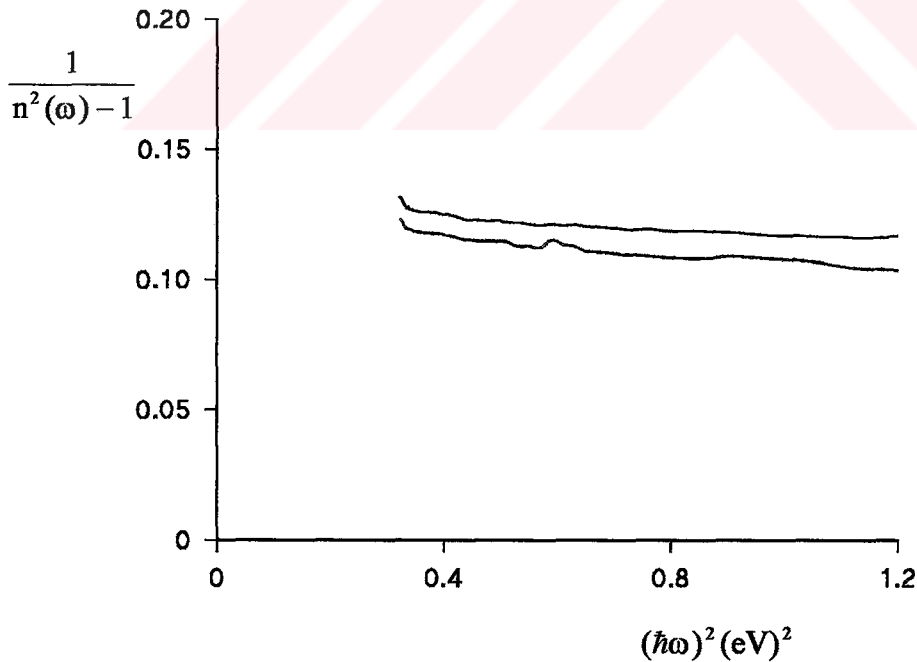
biçiminde de yazılabileceği açıktır (Denk.4.43). Dolayısıyla eğer herhangi bir madde için $1/(n^2(\omega) - 1) \sim (\hbar\omega)^2$ grafiği çizilecek olursa, bir doğru elde edilmesi beklenir ve bu doğrunun düşey $1/(n^2(\omega) - 1)$ eksenini kestiği nokta E_o / E_d , eğimi ise $1/E_o E_d$ büyüklüklerini verecektir. Gerçekten de her iki numune için kırılma indisi dataları bu şekilde grafiğe geçirildiğinde, hemen hemen tüm ölçüm aralığında lineer bir değişim elde edilmiştir.

Şekil 5.20 de örnek olarak SnSe için elde edilen $1/(n^2(\omega) - 1) \sim (\hbar\omega)^2$ grafiği verilmektedir. Grafikteki tekillik kırılma indisinin $n \approx 1$ değerlerine karşılık gelmektedir. SnS için çok benzer bir değişim elde edildiğinden burada verilmemiştir.



Şekil 5.20 SnSe için $1/(n^2(\omega) - 1) \sim (\hbar\omega)^2$ grafiği.

Şekil 5.20 de verilen grafikteki doğrunun $1/(n^2(\omega)-1)$ eksenini kestiği noktanın ve eğiminin belirlenmesi güç olduğundan, ayrıca Wemple ve diDomenico modelindeki söz konusu dispersiyon ifadesi daha çok band kenarına kadar olan temel uyarılma spektrumu için kullanıldığından ve band kenarından çok büyük enerjiler için bu ifadenin kullanılması, oluşan büyük sapmalar nedeniyle uygun olmadığından grafik, daha küçük bir enerji aralığı ve her iki numune için Şekil 5.21 de tekrar çizilmiştir. Şekilde artık gerek eğimi gerekse düşey eksen kestiği nokta çok daha kolay belirlenebilecek bir doğru görülmektedir. Şekil 5.21 den bulunan E_0 ve E_d dispersiyon parametreleri ve bunlara bağlı olarak hesaplanan M_{-1} ve M_{-3} moment integral değerleri (Denk. 4.52 ve 4.53), Çizelge 5.3 de verilmiştir. Çizelgede ayrıca, Elkorashy (1989) tarafından \bar{a} ve \bar{b} doğrultuları için hesaplanmış dispersiyon parametreleri de karşılaştırma amacıyla verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi bu çalışmada elde edilen dispersiyon parametreleri Elkorashy tarafından \bar{b} için bulunan değerlere daha yakındır.



Şekil 5.21 SnS ve SnSe için $1/(n^2(\omega)-1) \sim (\hbar\omega)^2$ grafiği. Siyah eğri SnS ve kırmızı eğri SnSe'ye aittir.

Çizelge 5.3 SnS ve SnSe için, Şekil 5.21'den bulunan dispersiyon parametreleri. Çizelgede ayrıca Elkorashy (1989) tarafından hesaplanmış dispersiyon parametreleri de verilmektedir.

	SnS			SnSe		
	Elkorashy (1989)		Bu Çalışma	Elkorashy (1989)		Bu Çalışma
	\bar{a}	\bar{b}		\bar{a}	\bar{b}	
E_o (eV)	1,96	2,25	3,00	2,48	2,10	2,68
E_d (eV)	24,03	26,75	23,01	35,00	21,13	21,70
M_{-1}	12,23	11,88	7,65	14,08	10,10	8,08
M_{-3} (eV ³)	3,17	2,35	0,84	2,28	2,30	1,12

Burada E_d parametresinin özel bir önemi vardır. Çünkü bu parametre, banddan banda geçişlerin şiddetinin bir ölçüsü olup, malzemeye ilişkin bir takım temel kimyasal büyüklüklere bağlı olarak,

$$E_d = \beta N_o Z_a N_c \quad (5.10)$$

biçiminde ifade edilebilmektedir. Burada β , Kesim 4.5'de anlatıldığı gibi malzemenin kimyasal bağlanma türüne göre değişen bir sayısal büyüklük, N_o etkin valans elektron sayısı, Z_a anyon değerliliği ve N_c en yakın komşu katyon koordinasyon sayısıdır. SnS ve SnSe tabakalı bileşikleri için $N_o = 4+6=10$ ve $Z_a = 2$ dir. N_o ise, eğer tabakalı yapı göz önüne alınacak olursa 3, tabakalı yapı değilse birim hücre olarak orthorombik örgü göz önüne alınacak olursa 6 dir. Yani bu bileşiklerde N_o için bir belirsizlik söz konusudur (Elkorashy 1989). Çizelge 5.3 deki E_d parametresinin ve $N_o = 4+6=10$, $Z_a = 2$ değerlerinin kullanılması ile SnS için, $N_c = 3$ ve $N_c = 6$ olası koordinasyon sayılarına karşılık bulunan β değerleri sırasıyla $\beta = 0,47$ eV ve $\beta = 0,23$ eV dir. Aynı değerler SnSe için sırasıyla $\beta = 0,37$ eV ve $\beta = 0,18$ eV olarak bulunmuştur. β nin iyonik ve kovalent değerleri, $\beta_i = 0,26 \pm 0,04$ eV ve $\beta_c = 0,37 \pm 0,05$ eV göz önüne alınır ve bu değerler β için sınır değerleri olarak kabul edilecek olursa, bulunan β değerleri, SnS ve SnSe'de kimyasal bağlanmanın kesin niteliği hakkında birşey söylemeyi güçleştirmektedir. Ancak SnS ve SnSe nin farklı koordinasyon sayılarına sahip olabildikleri kabulü ile, SnS için $N_c = 6$ koordinasyon sayısı ve daha çok iyonik

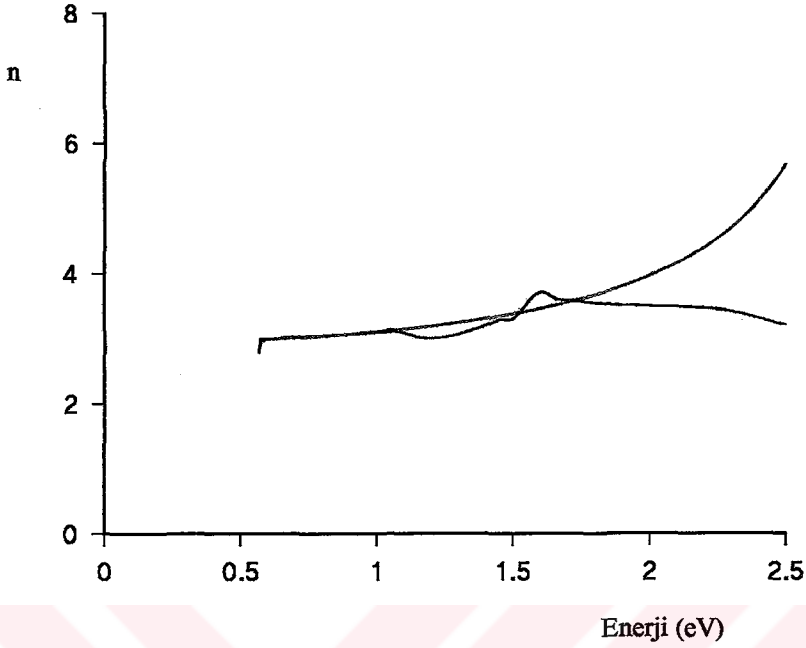
bağlanma, SnSe içinse $N_c=3$ koordinasyon sayısı ve kovalent bağlanmanın daha muhtemel olduğu sonucunu ortaya atmak mümkündür. Fakat bu malzemeler eş kristal yapıda olduklarından koordinasyon sayılarının farklı olması çok mümkün görülmemektedir. Bu durumda en iyi tahminle bu malzemelerde kimyasal bağlanmanın kısmen iyonik kısmen kovalent olduğunu söylemek yanlış olmayacaktır.

Wemple ve diDomenico modelinin band aralığının çok üzerindeki enerjilerde gerçekten de geçerliliğini sürdürmediğini daha iyi anlamak için, bulunan dispersiyon parametreleri yardımı ile bir sınama yapılmasında yarar vardır. Söz konusu modelde kırılma indisi, E_o ve E_d dispersiyon parametreleri cinsinden,

$$n = \left\{ 1 + \frac{E_o E_d}{E_o^2 - (\hbar\omega)^2} \right\}^{1/2} \quad (5.11)$$

biçiminde verilmekte idi. Dolayısıyla bu parametreler kullanılarak enerjiye göre çizilecek yukarıdaki fonksiyonun, deneysel kırılma indisi dataları ile uyumlu olması beklenir. Ancak, Şekil 5.22 te de görüldüğü gibi, band aralığı yakınındaki bir enerjiye kadar iyi bir uyum söz konusu iken, daha sonra iki grafik arasındaki uyum ortadan kaybolmakta ve model eğri hızla sapmaktadır. Yüksek enerjilerde artık iki grafik arasında herhangi bir uyumdan söz etmek mümkün değildir. Bu nedenle Wemple ve diDomenico tek osilatör dispersiyon modelinin bu çalışmada elde edilen deneysel sonuçlara, band kenarı civarına kadar olan enerjiler için iyi bir uyum gösterdiği ve bu aralıkta malzemelerin (SnS ve SnSe) optik davranışının modellenmesinde rahatlıkla kullanılabilceği söylenebilir.

Yukarıda geçiş enerjileri ifade edilirken genellikle farklı çalışmalarda \bar{a} ve \bar{b} kutuplanma durumları için elde edilen geçiş enerjileri ile karşılaştırmalar yapılmıştır. Bu tür karşılaştırmaların sadece enerji değerlerinin benzerliğine dikkat çekmeyi amaçladığını, birebir bir eşleştirmenin mümkün olmadığını belirtmekte yarar vardır. Çünkü bilindiği gibi kutuplanmış ışık ile belirli bir doğrultuda ölçüm yapıldığında, bir takım teorik hesaplamalara (örneğin grup teori analizlerine) dayalı olarak elektronik geçişlerin hangi enerji değerlerinde oluşacağı hakkında bazı tahmin ve beklentiler zaten mevcuttur ve bulunan sonuçların bu beklentilere dayalı olarak yorumlanmaları nisbeten daha kolaydır.



Şekil 5.22 SnS için Çizelge 5.2 deki dispersiyon parametreleri ve Denk.(5.11) yardımı ile elde edilen model eğri (kırmızı) ve deneysel kırılma indisi sonuçlarının (siyah) karşılaştırılması. 1 eV un üzerine kadar mükemmel ve yaklaşık 1.7 eV a kadar iyi bir uyum söz konusu iken, daha sonra bu uyum giderek kaybolmaktadır.

Özellikle yüksek anizotropi gösteren numunelerde bu teorik öngörüler oldukça önem kazanır. Ancak, bu çalışmada olduğu gibi ölçümler kutuplanmamış ışık ile gerçekleştirildiğinde, elektronik geçişlerin aynı kesinlikle hangi enerji değerlerinde meydana gelebileceğine ilişkin benzer tahminler ortaya atmak daha güçleşmektedir. Herşeyden önce (\vec{c} eksenine dik düzlem üzerinde gerçekleştirilmiş olması dışında) belirli bir seçilmiş doğrultu söz konusu değildir ve ayrıca gönderilen ışık kutuplu olmadığından (ki bu, zamanla gelişigüzel şekilde değişen bir kutuplanma durumuna karşılık gelir), madde ile elektromagnetik ışınım arasındaki etkileşimin de an be an değiştiği çok daha karmaşık bir durum söz konusudur. Malzeme üzerine düştüğü anda ışınımın ne tür bir kutuplanma durumunda olduğunu, dolayısıyla hangi simetri eksenleri ile ne ölçüde rezonansa girdiğini belirlemek mümkün değildir.

Bütün bunlara rağmen kutuplanmış ışık durumunda olduğu gibi geçiş enerjileri profilinin kutuplanmamış ışıkla yapılan ölçümlerde de ana hatlarıyla geçerli olduğunu söylemek mümkündür. Kutuplanmamış ışık ile yapılan ölçümlerde bulunan sonuçların, \bar{a} ve \bar{b} için bulunan değerlerin bir çeşit ortalaması olarak göz önüne alınması fazla bir hataya yol açmayacaktır. Böyle bir ortalama görüşü, Albers ve ark. (1960) tarafından elektriksel ölçümler için de ileri sürülmüştür. Aritmetik bir ortalama olmamakla birlikte optik enerjiler için bu ortalama, kutuplanmamış ışık için bulunan geçiş enerjisinin, aynı geçişe karşılık gelen \bar{a} ve \bar{b} değerleri arasında bir değere sahip olacağı şeklinde yorumlanabilir. Zaten bulunan birçok geçiş enerjisi ya \bar{a} veya \bar{b} değerlerine oldukça yakın ya da bu ikisi arasında bir enerji değerine sahiptir.

SnS ve SnSe gibi anizotropik malzemelerde optik geçişler genellikle kutuplanmış ışık ile gerçekleştirildiğinden, kutuplanmamış ışık ile yapılan ölçüm sonuçlarının daha iyi anlaşılması ancak bu tip çalışmaların çoğalmasına bağlıdır. Bu tip numuneler üzerinde değişik kutuplanma durumları ve ayrıca kutuplanmamış ışık ile yapılan ölçüm sonuçlarının birarada kapsamlı bir değerlendirmeye tabi tutulmasının, söz konusu malzemelerin optik davranışının çok daha ayrıntılı olarak anlaşılmasında büyük öneme sahip olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle mevcut çalışmanın söz konusu amaca yönelik önceki çalışmalara bir katkı ve bundan sonra yapılacak olan araştırmalara da bir kaynak olmasını ümit etmekteyiz.

KAYNAKLAR

- Ahrenkiel, R.K. 1971. Modified Kramers-Kronig analysis of optical spectra. *Journal of the Optical Society of America* 61: 1651-1655.
- Albers, W., Haas, C., van der Maesen, F. 1960. The preparation and the electrical and optical properties of SnS crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 15: 306-310.
- Albers, W., Haas, C., Ober, H., Schodder, G.R., Wasscher, J.D. 1962. Preparation and properties of mixed crystals $\text{SnS}_{(1-x)}\text{Se}_x$ crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 23: 215-219.
- Bardwell, J.A., Dignam, M.J. 1985. Extensions of the Kramers-Kronig transformation that cover a wide range of practical spectroscopic applications. *Journal of the Chemical Physics* 83: 5468-5478.
- Belenkii, G.L., Salaev, E.Y., Suleimanov, R.A., Mirzoev, E.I. 1981. The influence of pressure on the electronic spectrum of layered crystals. *Physica Status Solidi A* 63: 97-101.
- Burstein, E., Picus, G.S., Sclar, N. 1956. *Proceedings of the Photoconductivity Conference*, p 353, Wiley, Atlantic City.
- Car, R., Ciucci, G., Quartapelle, L. 1978. Electronic band structure of SnSe. *Physica Status Solidi B* 86: 471-478.
- Chamberlain, J.M., Nikolic, P.M., Merdan, M., Mihailovic, P. 1976. Far-infrared optical properties of SnS. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 9: L637-642.
- Chamberlain, J.M., Merdan, M. 1977. Infrared photoconductivity in p-SnS. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 10: L571-L574.
- Chandrasekhar, H.R., Humpreys, R.G., Zwicky U., Cardona, M. 1977. Infrared and Raman spectra of the IV-VI compound SnS and SnSe. *Physical Review B* 15: 2177-2183.
- Chun, D., Walser, R.M., Bené, R.W., Courtney, T.H. 1974. Polarity-dependent memory switching in devices with SnSe and SnSe₂ crystals. *Applied Physics Letters* 24: 479-481.
- Ciucci, G., Guarnieri, A., Masserini, G.L., Quartapelle, L. 1979. Atomic pseudopotentials for orthorombic IV-VI compounds. *Solid State Communications* 29: 75-80.
- Elkorashy, A.M. 1986. Optical absorption in tin monoselenide single crystal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 47: 497-500.
- Elkorashy, A.M. 1989. Optical constants of germanium sulfide single crystal by interference method. *Physica B* 159: 171-180.
- Elkorashy, A.M. 1989. Optical constants of tin monosulphide single crystals in the transparency region. *Semiconductor Science and Technology* 4: 382-387

- Elkorashy, A.M. 1989. Temperature dependence of the optical energy gap in tin monoselenide single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 50: 893-898.
- Elkorashy, A.M. 1990. Optical constants of tin selenide single crystals by interference method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 51: 289-296.
- Eymard, R., Otto, A. 1972. Optical and electron-loss spectroscopy of GeS, GeSe, SnS and SnSe single crystals. *Physical Review B* 16: 1616-1623.
- Gershenson, M., Thomas, D.G., Dietz, R.E. 1962. *Proceedings of the International Conference on Semiconductor Physics*, p 752, Institute of Physics and Physical Society, London.
- Guseinova, D.A., Krivaite, G.Z., Mamedov, M.M. 1985. Absorption spectra of SnSe near the direct edge. *Soviet Physics Semiconductors* 19(8): 923-925.
- Herrmann, K.H., Melzer, V., Müller, U. 1993. Interband and intraband contributions to refractive index and dispersion in narrow-gap semiconductors. *Infrared Physics* 34: 117-136.
- Hervé, P., Vandamme, L.K.J. 1994. General relation between refractive index and energy gap in semiconductors. *Infrared Physics and Technology* 35: 609-615.
- Kircheva, P.P., Hadjichristov, G.B. 1994. Kramers-Kronig relations in FWM spectroscopy. *Journal of Physics B* 27: 3781-3793.
- Koshkin, V.M., Karas', V.R., Gal'chinskii, L.P. 1970. A method for the analysis of the optical absorption edge of semiconductors and application to the absorption in In_2Te_3 . *Soviet Physics Semiconductors* 3: 1186-1187.
- Kulibekov, A. 1995. The properties of A^4B^6 orthorhombic crystals. *Turkish Journal of Physics* 19: 865-874.
- Lambros, A.P., Geraleas, D., Economou, N.A. 1974. Optical absorption edge in SnS. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 35: 537-541.
- Lukes, F., Humlicek, J., Schmidt, E. 1983. Electroreflectance and thermorefectance spectra of SnS. *Solid State Communications* 45: 445-448.
- Lukes, F., Schmidt, E., Humlicek, J., Dub, P., Kosek, F. 1986. Absorption edge of SnSe. *Physica Status Solidi B* 137: 569-579.
- Merdan, M. 1977. Optical and Electrical Studies on Crystalline Tin Sulphide. Ph. D. Thesis, University of Nottingham, United Kingdom.
- Merdan, M. 1982. Tabakalı SnS ve SnSe Kristallerinin Büyütülmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doçentlik Tezi, ODTÜ Gaziantep Mühendislik Fakültesi, Gaziantep.
- Merdan, M. 1990. Tabakalı maddelerin optik özellikleri. *Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*. Ayrı basım. 207-242.
- Moss, T.S., Hawkins, T.D.F., Burrell, G.J. 1968. Use of plasma edge reflection measurements in the study of semiconductors. *Journal of Physics C* 1:1435-1446.
- Moss, T.S. 1985. Relations between the refractive index and energy gap of semiconductors. *Physica Status Solidi B* 131: 415-427.
- Nagendra, C.L., Thutupalli, G.K.M. 1982. Reflectance method for determination of optical properties of absorbing materials. *Journal of Physics D* 15: 1153-1164.

- Pankove, J.J. 1971. *Optical Properties in Semiconductors*, pp 34-83, Prentice Hall, New Jersey.
- Parenteau, M., Carlone, C. 1990. Influence of temperature and pressure on the electronic transitions in SnS and SnSe semiconductors. *Physical Review B* 41: 5227-5234.
- Parke, A.W., Srivastava, G.P. 1980. The electronic band structure of SnS. *Physica Status Solidi B* 101: K31-35.
- Quan, D.T. 1984. Electrical properties and optical absorption of SnSe films. *Physica Status Solidi A* 86: 421-426.
- Rau, H. 1966. High temperature equilibrium of atomic disorder in SnS. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 27: 761-769.
- Roessler, D.M. 1965. Kramers-Kronig analysis of reflection data. *British Journal of Applied Physics* 16: 1119-1123.
- Roessler, D.M. 1965. Kramers-Kronig analysis of non-normal incidence reflection. *British Journal of Applied Physics* 16: 1359-1366.
- Roessler, D.M. 1966. Kramers-Kronig analysis of reflectance data. III. Approximations, with reference to sodium iodide. *British Journal of Applied Physics* 17: 1313-1317.
- Schmid, P., Voitchovsky, J.P. 1974. Electron-Lattice interaction in Gallium Selenide. *Physica Status Solidi B* 65: 249-254.
- Seeger, K. 1985. *Semiconductor Physics. An Introduction*, 3rd ed. Cardona, M. (ed.), pp 302-382, Springer-Verlag, Berlin.
- Siapakas, D.I., Kyriakos, D.S., Economou, N.A. 1976. Polar optical phonons and dielectric dispersion of GeSe crystals. *Solid State Communications* 19: 765-769.
- Singh, J.P., Bedi, R.K. 1990. Tin selenide films grown by hot wall epitaxy. *Journal of Applied Physics* 68: 2776-2779.
- Singh, J.P. 1991. Transport and optical properties of hot-wall-grown tin selenide films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronic* 2: 105-108.
- Subba Rao, T. Chaudhuri, A.K. 1986. Study of long-period relaxation in photoconduction in SnSe films. *Journal of Physics D* 19: 861-865.
- Taniguchi, M., Johnson, R.L., Ghijsen, J., Cardona, M. 1990. Core excitons and conduction-band structures in orthorhombic GeS, GeSe, SnS, and SnSe single crystals. *Physical Review B* 42: 3634-3643.
- Tshmel, A.E., Vettegren, V.I. 1973. Determination of optical constants from ATR spectra by the Kramers-Kronig method. *Spectrochimica Acta* 29A: 1681-1686.
- Valiukonis, G., Gashimzade, F.M., Guseinova, D.A., Krivaité, G., Kulibekov, A.M., Orudzhev, G.S., Šileika, A. 1983. Reflectance and thermorefectance spectra and energy band structure of GeSe crystals. *Physica Status Solidi B* 117: 81-92.
- Valiukonis, G., Gashimzade, F.M., Guseinova, D.A., Krivate, G., Mamedov, M.M., Šileika, A. 1984. Electroreflectance and thermorefectance spectra of SnSe Crystals. *Physica Status Solidi B* 122: 623-627.
- Valiukonis, G., Guseinova, D.A., Krivaité, G., Šileika, A. 1986. Optical spectra and energy band structure of layer-type A^{IV}B^{VI} compounds. *Physica Status Solidi B* 135: 299-307.

- Verleur, H.W. 1968. Determination of optical constants from reflectance or transmittance measurements on bulk crystals or thin films. *Journal of the Optical Society of America* 58: 1356-1364.
- Wemple, S.H., DiDomenico, M. 1970. Theory of the elasto-optic effect in nonmetallic crystals. *Physical Review B* 1: 193-202.
- Wemple, S.H., DiDomenico, M. 1971. Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials. *Physical Review B* 3: 1338-1351.
- Wiley, J.D., Buckel, W.J., Schmidt, R.L. 1976. Infrared reflectivity and Raman scattering in GeS. *Physical Review B* 13: 2489-2496.
- Yu, J.G., Yue, A.S., Stafsudd, O.M. 1981. Growth and electronic properties of the SnSe semiconductor. *Journal of Crystal Growth* 54: 248-252.



EK-A KKT ANALİZİNDE KULLANILAN BİLGİSAYAR PROGRAMI

```

implicit real*8 (a-h,o-z)
character*40 name
common/ref/nref, ref(10000),olam(10000)
call loadr
write(*,*)'Faz kayması sonuçlarının kaydedileceği'
write(*,*)'kütüğün adını giriniz'
write(*,*)
read(*,*)name
open(9,file=name, status='new')
write(*,*)'İntegral bölgesinin alt ve üst sınırlarını giriniz'
write(*,*)'(nm birimlerinde)'
read(*,*)wb,ws
write(*,*)'Adım aralığını giriniz'
write(*,*)'(nm birimlerinde)'
read(*,*)dw
write(*,*)'Rezonans frekansının taranacağı adım'
write(*,*)'genişliğini (nm birimlerinde) giriniz'
read(*,*)delwo
pi=4.*datan(1.0d0)
c=3.e17
n=(ws-wb)/dw
w1=c/ws
w2=c/wb
dw=(w2-w1)/n
do 30 wr=wb+delwo,ws-delwo,delwo
wo=c/wr
nstep1=(wo-w1)/(2*dw)
nstep1= nstep1*2+1
dw1=(wo-w1)/nstep1
fi1=0
funim1=func(w1,wo)
do 10 i=1,nstep1-2,2
wi=w1+i*dw1
wip1=w1+(i+1)*dw1
funi=func(wi,wo)
funip1=func(wip1,wo)

```

```

fi1=fi1+(funim1+4*funi+funip1)/3
funim1=funip1
10  continue
nstep2= (w2-wo)/(2*dw)
nstep2= nstep2*2+1
dw2=(w2-wo)/nstep2
fi2=0
wim1=w0+dw
funim1=func(wim1,wo)
do 20 i=2,nstep2-1,2
wi=wo+i*dw2
wip1=wo+(i+1)*dw2
funi=func(wi,wo)
funip1=func(wip1,wo)
fi2=fi2+(funim1+4*funi+funip1)/3.
funim1=funip1
20  continue
fi=fi1*dw1+fi2*dw2
fi=2.*fi*wo/pi
write(9,*)wr,fi
30  continue
end
real*8 function func(x,xo)
a=r(x)
a=sqrt(a)
a=log(a)
func=a/(x*x-xo*xo)
return
end
real*8 function r(y)
implicit real*8 (a-h,o-z)
common/ref/nref, ref(10000),olam(10000)
c=3.e17/y
if(c.lt.olam(1).or.c.gt.olam(nref)) then
write(*,*)'Verilen dalgaboyu için '
write(*,*)'yansıma verisi tabloda yok'
stop
end if
do 10 i=1,nref

```

```

        if(c.ge.olam(i).and.c.le.olam(i+1)) goto 15
10      continue
        write(*,*)'Verilen dalgaboyu için '
        write(*,*)'yansıma verisi tabloda yok'
        stop
15      r=ref(i)+(ref(i+1)-ref(i))/(olam(i+1)-olam(i))*(c-olam(i))
        return
        end
        subroutine loadr
        implicit real*8 (a-h,o-z)
        character*40 name
        common/ref/nref, ref(10000),olam(10000)
        write(*,*)'Yansıma verilerinin bulunduğu'
        write(*,*)'kütüğün adını giriniz'
        write(*,*)
        read(*,*)name
        open(7,file=name, status='old')
        i=0
1      read(7,*,end=10)oli,refi
        i=i+1
        olam(i)=oli
        ref(i)=refi
        goto 1
10     nrefi=i
        return
        end

```